

Monografia de Graduação

OTIMIZAÇÃO DO FLUXO DE ÓLEOS PARAFÍNICOS

Ranieri Gabriel Ferreira Soares

Natal, agosto de 2009

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	06
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	09
2.1. Depósitos Parafínicos	09
2.2 Métodos de Remoção e Prevenção	09
2.3 Mecanismos de Deposição	10
2.4 Difusão	10
2.5 Molhabilidade	13
2.6 Microemulsões	15
3. METODOLOGIA	17
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	21
5. CONCLUSÕES	30
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	32

1. INTRODUÇÃO

A crescente demanda mundial e conseqüente procura por petróleo obrigam as exploradoras a irem cada vez mais fundo nos oceanos em busca de petróleo, na exploração offshore. Além disso, os atuais poços ficam maduros e o óleo produzido por eles eleva o seu teor de parafinas.

Nas tubulações que transportam o petróleo por terra, assim como as que trazem o óleo das reservas oceânicas, o óleo é exposto a temperaturas baixas e altas pressões. Tais condições de operação favorecem o aparecimento de cristais de parafinas, pois essas condições perturbam o equilíbrio termodinâmico em que o óleo se encontra. Esses cristais são um dos principais responsáveis pela formação de depósitos que obstruem a tubulação. Esses depósitos são formados de, além de parafina, alguns compostos inorgânicos, como resíduo de corrosão e areia. Eles representam um oneroso problema à empresa exploradora.

Para Burger et al (1981), os mecanismos de deposição parafínica são: difusão molecular, difusão Browniana, dispersão por cisalhamento, e atuação da força da gravidade. A difusão molecular tem sido aceita como o mecanismo dominante da deposição, e incluída na vasta maioria dos modelos apresentados na literatura aberta (por exemplo, Ribeiro et al,1997, Fusi, 2003). Daí, a necessidade de se estudar a difusão da parafina.



Figura 1: Linha parcialmente bloqueada por deposição de parafina.

Para a retirada de tais depósitos, propõe-se a utilização de microemulsões, que, em uma definição mais ampla, são dispersões de água e óleo estabilizadas por um tensoativo e por um cotensoativo. São sistemas transparentes, termodinamicamente estáveis e apresentam partículas de tamanho da ordem nanométrica. Elas requerem a adição de quantidades elevadas de tensoativos para estabilizar a grande área interfacial criada pelos nanoglóbulos, ou micelas, e a adição de cotensoativos para garantir uma viscosidade adequada (Cunha et al, 2001).

As microemulsões são únicas, apesar de algumas possuírem os mesmos constituintes, pois de acordo com a composição e temperatura, elas se comportam de maneiras diferentes, por exemplo: uma microemulsão contendo LCO, sabão base, butanol e água pode possuir micela direta (óleo em água) ou

inversa (água em óleo), dependendo da composição. Elas também dependem dos seus constituintes e de suas propriedades.

Algumas delas possuem alto poder solubilizante quando comparada ao seu respectivo solvente, devido à capacidade de suas micelas de encapsularem a parafina, assim como devido à presença de um tensoativo, que possui afinidade por ambas as fases, a aproximação da microemulsão na parafina é facilitado pela baixa tensão superficial e grande área de contato de fases.

Para se conhecer o comportamento de tais compostos frente aos depósitos parafínicos, é necessário estudar a sua molhabilidade nos mesmos, de modo a ser possível tanto a correção quanto a prevenção do problema.

Molhabilidade é usualmente definida como uma tendência do fluido se espalhar ou aderir sobre a superfície sólida na presença de outro fluido, sendo os dois fluidos, por exemplo, óleo e água (Craig, 1971).

Uma das maneiras de se mensurar a molhabilidade de uma superfície por um composto é através das medidas do ângulo de contato, pois elas refletem a afinidade relativa entre a superfície sólida e as duas fases fluidas, porém, segundo Whyman e Bormashenko, 2008, as medidas acuradas de ângulo de contato não são simples de serem feitas e requerem complicados processamentos matemáticos computadorizados.

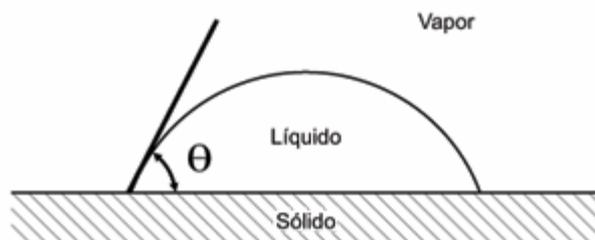


Figura 2: Esquema de ângulo de contato, representado por θ

É possível relacionar as tensões interfaciais dos compostos e o ângulo de contato através das equações de Young.

A difusão é importante para esse trabalho, pois é através dela que se quantifica o fenômeno de solubilização da parafina tanto pelos solventes quanto pelas microemulsões em sistema estático. Alguns modelos matemáticos são necessários para tal quantificação, são eles: o embasamento matemático teórico, as leis de Fick e a comparação com a literatura através da aplicação de correlações empíricas, como a de Wilke. Utilizam-se tais equações no intuito de se calcular o coeficiente de difusão da parafina nos compostos em questão, e assim obter um parâmetro de comparação.

Conhecendo-se as molhabilidades, ângulos de contato e tensões interfaciais, junto com os dados de difusão já obtidos anteriormente e os coeficientes de difusão, é possível eleger, entre os compostos estudados, o melhor de ponto de vista de afinidade com a parafina, e, conseqüentemente, o melhor a ser aplicado em campo. Dessa maneira, possibilita-se a diminuição dos custos de produção e

os riscos operacionais diminuindo-se a quantidade de solvente utilizado no intuito de retirar os depósitos parafínicos.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Depósitos parafínicos

Em química, dá-se o nome de parafina (do latim *parum*=pouca e *affinis*=afinidade), aos hidrocarbonetos saturados de cadeia acíclica, normal ou ramificada. Na indústria do petróleo este termo é utilizado de forma mais genérica, representando o depósito formado por parafinas, asfaltenos, resinas, água, areia, sais e sulfetos. Na caracterização de um petróleo, o teor de parafinas está relacionado com a presença de frações mais pesadas (C_{18+}) que precipitam a uma determinada temperatura. Estas frações podem ser constituídas de cadeias acíclicas (parafinas) ou cíclicas (naftênicas e aromáticas) (Vaitsman et al, 1997).

A deposição de cera durante a produção e transporte de óleos brutos consiste predominantemente de n-parafinas com pequenas quantidades de parafinas de cadeia ramificadas, parafinas cíclicas e aromáticas. O número de diferentes componentes e os tipos de ceras encontrados nos depósitos parafínicos dependem das características do óleo bruto (Jorda, 1966).

O fenômeno de formação de depósitos parafínicos é comum na indústria de petróleo e estão associados ao equilíbrio de fases dos compostos hidrocarbônicos e às condições fluidodinâmicas de escoamento, respectivamente. O aparecimento de uma fase sólida no petróleo e a subsequente deposição de parafina se manifesta devido à quebra deste equilíbrio, provocada pelo resfriamento do petróleo e/ou o desprendimento das frações mais leves, originalmente dissolvidas neste petróleo (Mello et al, 2006).

2.2. Métodos de remoção e prevenção

Baldotto, em 2004, levantou a importância do estudo das condições operacionais responsáveis pela precipitação da parafina, devido ao aumento de energia e, conseqüentemente, de custos operacionais decorrentes da precipitação.

Para Gentili et al, 2004, a precipitação da parafina ocorre por três mecanismos: o primeiro é o termodinâmico, que diz que a precipitação é decorrente da perturbação do equilíbrio em que se encontra o óleo. O segundo é o da estrutura molecular, que afirma que a forma linear da cadeia da parafina, assim como seu alto peso molecular, provocam a sua precipitação. E finalmente o terceiro, o fluido-dinâmico, ele explica que o regime turbulento provoca uma difusão molecular e uma dispersão cisalhante, favorecendo uma maior troca térmica e, conseqüentemente, a saída de parafina de solução; e o regime laminar que provoca o ancoramento e aderência nas paredes e, ainda, alinham esses cristais favorecendo a deposição da parafina. Estudos mostraram que a estrutura molecular dos diferentes tipos

de parafina influencia mais acentuadamente na cristalização que os demais efeitos (Musse e Quintela, 2004).

As fases da cristalização são: nucleação, onde o primeiro núcleo aparece; o segundo estágio, onde a massa produzida sai de solução; e o último onde ocorre agregação dos cristais produzidos, formando cristais maiores. Portanto, para evitar o problema da obstrução de tubulações e poços, deve-se agir em pelo menos uma dessas fases, e, dependendo em qual fase o problema é atacado, o método se classifica em corretivo, preditivo ou preventivo. Porque a obstrução da tubulação pode ocorrer tanto pelo crescimento dos cristais de parafina, diretamente sobre as paredes da tubulação, quanto pelo crescimento e aglomeração de cristais dispersos no meio líquido, até atingirem um volume crítico.

2.3. Mecanismos de deposição

O mecanismo de deposição predominante dependerá da quantidade e da qualidade da parafina presente no petróleo, da presença e do tipo de emulsão e das condições de temperatura e cisalhamento impostas na tubulação (Oliveira e Carvalho, 1998).

Os mecanismos de deposição parafínica em oleodutos são: difusão molecular, dispersão por cisalhamento, movimento browniano e gravidade (Azevedo e Teixeira, 2003). Esses mecanismos são a força motriz para o transporte de parafinas dissolvidas ou precipitadas do seio do fluido para as paredes do tubo.

No transporte da parafina em dutos há um gradiente radial de concentração no óleo proveniente do gradiente de temperatura, provocando a difusão das parafinas do óleo mais quente para o mais frio onde há menor concentração. Segundo Mendes et al. (1997), a difusão molecular é o principal mecanismo.

2.4. Difusão

A difusão molecular é o um fenômeno de transporte de matéria em que um soluto é transportado devido aos movimentos das moléculas de um fluido. Estes movimentos fazem com que, do ponto de vista macroscópico, seja transportado soluto das zonas de concentração mais elevada para as zonas de concentração mais baixa.

O processo de difusão fundamenta-se em aspectos relacionados com soluto e solvente, temperatura, pressão, potencial químico, etc.

Como Einstein destacou, o coeficiente de difusão e a viscosidade estão intimamente relacionados, pois tanto a difusão quanto a viscosidade são conseqüências do movimento aleatório das

partículas que estão em colisão permanente com os átomos vizinhos. Uma relação simples entre os coeficientes D e γ pode ser encontrada para certas situações físicas.

A quantidade M de material que passa através de uma secção de área unitária, S , (um corte transversal de um cilindro, em cm^2) por unidade de tempo é o fluxo, I_x , equação (1).

$$I_x = \frac{dM}{S \cdot dx} \quad (1)$$

O fluxo por sua vez, é proporcional ao gradiente de concentração, dC/dx (equação 2):

$$I_x = -D \frac{dc}{dx} \quad (2)$$

Onde D corresponde ao coeficiente de difusão em cm^2/s , C é a concentração em g/cm^3 (ou moles), e x a distância em cm do movimento perpendicular a superfície da barreira.

O sinal negativo da equação significa que a difusão ocorre na direção de diminuição da concentração do difusante.

A equação 2 é conhecida como a primeira lei de Fick. Esta lei estabelece que o fluxo de matéria é proporcional à diminuição da concentração (dc) e inversamente proporcional à distância (dx).

A primeira lei de Fick relaciona o fluxo de material com o gradiente de concentração, descreve o processo de difusão sob condições de *estado estacionário*, ou seja, o gradiente de concentração, dC/dx , não varia com o tempo. No entanto, na maioria dos métodos experimentais utilizados para estudar a difusão, tem-se interesse na variação da concentração com o tempo e a distância. Neste caso, a 1ª lei pode ser convertida em uma equação diferencial parcial de 2ª ordem.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (3)$$

A segunda Lei de Fick (equação 3) representa a velocidade de alteração da concentração de soluto em função do tempo e o deslocamento, ou seja, dois fatores importantes na determinação do coeficiente de difusão de qualquer soluto em diferentes sistemas.

O maior problema na determinação do coeficiente de difusão de qualquer soluto em líquidos é ter a certeza de que o movimento randômico molecular é somente por difusão e não devido ao movimento de um determinado volume de líquido (por exemplo, convecção).

A dispersão por cisalhamento ocorre devido à movimentação dos pequenos cristais contidos no fluxo em direção do escoamento.

As colisões das moléculas termicamente agitadas levam ao movimento desordenado dos cristais suspensos que causa o transporte em rede, o movimento Browniano, na direção da menor concentração.

A deposição por gravidade é normalmente negligenciada, pois, para sua determinação, é preciso, que o fluido esteja em repouso, que o diâmetro da tubulação não seja grande e que o tamanho das partículas interfira na gravidade.

A correlação de Wilke para o cálculo de coeficiente de difusão em líquidos, baseada em seus resultados, é a seguinte:

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{\psi_B M_B^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}} \quad (4)$$

onde $V_A^{0.6}$ é o volume molar do soluto A em $\text{cm}^3 \text{g mol}^{-1}$ no estado líquido em seu ponto de normal de ebulição, μ é a viscosidade da solução em centipoise, ψ_B é um "parâmetro de associação" para o solvente B, e T é a temperatura absoluta em K. Esta equação é aplicável apenas para soluções diluídas de solutos não dissociados; para tal, soluções são boas entre $\pm 10\%$. Existe uma necessidade urgente para medições experimentais, tanto para seu próprio valor tanto para o desenvolvimento de futuras teorias.

O coeficiente de difusão é um o parâmetro chave a fim predizer problemas de deposição da parafina. Muito poucos dados experimentais estão disponíveis para a difusividade da parafina no óleo. A maioria dos dados da literatura é estimada por interpolação de dados experimentais obtidos por testes de laço e são afetadas então por uma incerteza visível. No fato este parâmetro coleta a incerteza inteira do teste e a situação paradoxical é que as extremidades do parâmetro da chave são afetadas pelo erro a ser usadas como um parâmetro base em modelos "preditivos" Corraera, S.; Andrei, M. & Carniani, C., 2003.

Corraera S. et al, 2007 mostraram como obter a difusividade e a solubilidade da cera em óleos crus, utilizando uma haste fria com agitação. Apresentaram um modelo matemático em que as quantidades físicas supostas eram independentes do espaço de modo que o transporte de massa ocorra em camadas de limite relativamente finas. A comparação com resultados de laboratório mostraram que os valores de difusividade da cera obtidos nas simulações estão em conformidade com dados de experiências de campo.

Corraera, S.; Andrei, M. & Carniani, C., 2003 descreveram um procedimento experimental para determinar o coeficiente total de difusividade das ceras no óleo; a vantagem principal desta técnica é que permite a medida direta da difusividade no óleo. Além de ser uma técnica muito simples e direta. Os resultados obtidos foram usados para dar introspecção no processo de deposição; concluíram que, contrário a intuição a difusividade depende da temperatura e é provável que os modelos não compositivos disponíveis estejam estruturalmente incorretos.

2.5 Molhabilidade

Segundo Luz et al. (2008), a superfície de um sistema tem sempre um excesso de energia comparado ao seu interior e os átomos superficiais têm energia mais alta que os internos que estão rodeados de vizinhos. A energia de superfície γ é definida como um aumento da energia livre no sistema ΔG por unidade de nova área superficial criada dA , ou seja, é o trabalho reversível dwr requerido para aumentar a superfície por unidade de área, e pode ser descrita pela seguinte equação:

$$dwr = -\Delta G = \gamma \cdot dA \quad (5)$$

dessa equação, após algumas operações algébricas, é possível, de acordo com a figura 3, chegar à equação:

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \quad (6)$$

Baseado na figura 3, em equilíbrio, é possível ainda chegar a uma outra equação que relaciona as tensões interfaciais ao ângulo de contato:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} = -\gamma_{LV} \cos \theta \quad (7)$$

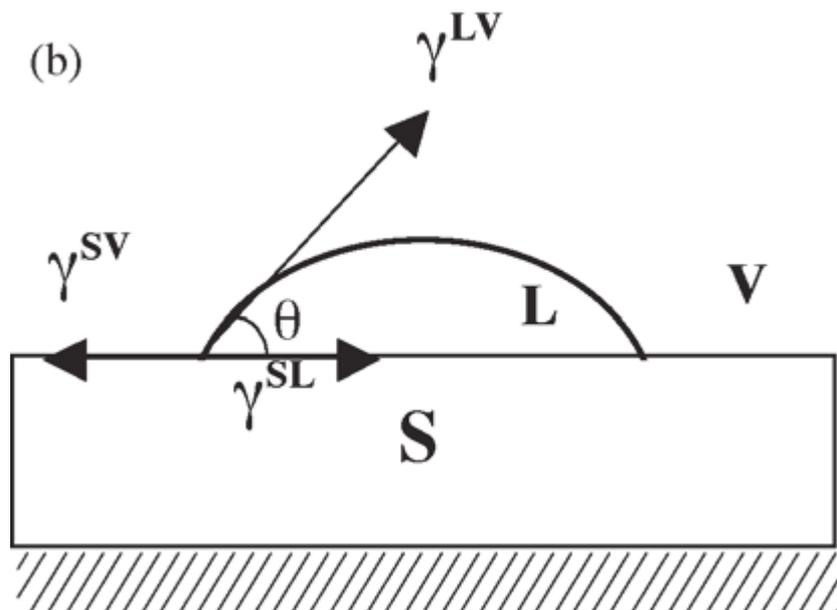


Figura 3: esquema de tensões interfaciais.

Após um rearranjo dessas três equações, chega-se à Equação de Young:

$$\Delta G = wA = \gamma LV (1 + \cos \theta) \quad (8)$$

onde wA é o trabalho de adesão, que, para Luz et al. (2008), é um parâmetro que está relacionado com o nível de interação entre as superfícies em contato e ΔG é a mudança na energia livre de Gibbs do sistema e θ é o ângulo de contato que representa a molhabilidade de uma superfície sólida por um líquido.

A partir dessas equações, Luz et al. (2008) retiraram algumas conclusões: se wA for positivo, a energia livre de Gibbs diminuirá à medida que a interface sólido líquido aumentar e o líquido se espalhará espontaneamente; se wA for igual a zero a configuração será estável (equilíbrio), sem variação da área da interface sólido-líquido; e se wA for menor que zero, o líquido contrai e diminui a área sólido-líquido.

Além disso, Shaw (1992) afirma que quando $\theta > 90^\circ$, não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido; quando $\theta < 90^\circ$, há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente; quando $\theta \approx 0^\circ$, o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total.

Ocorrem dois tipos de molhamento de superfícies sólidas por líquidos, são eles: o molhamento físico em que não há nem reação nem transporte de massa na interface sendo puramente física e reversível a força atrativa para o molhamento; e o molhamento químico cuja reação química é a força motriz para a diminuição da tensão interfacial e aumento da molhabilidade. Mas nesse caso, para Luz et al. (2008), a Equação de Young deve ser corrigida para a seguinte equação:

$$\gamma^{SV} - \left(\gamma^{SL} + \frac{-dG_r}{dAdt} \right) = \gamma^{LV} \cos \theta \quad (9)$$

Nakae et al. (1998) mostraram, através de modelos matemáticos e de medidas de ângulo de contato, que a molhabilidade é influenciada pela rugosidade da superfície.

Na literatura corrente, os substratos preparados para o teste de molhabilidade devem ser lisos, planos, horizontais, quimicamente homogêneos e inertes a atmosfera utilizada. A presença de poros pode afetar a medida de ângulo de contato, assim como o volume da gota, pois a gravidade também pode interferir no espalhamento da gota.

Para sistemas reativos durante o teste de molhabilidade pode ocorrer a reação química entre o substrato sólido e o líquido. Alguns efeitos são observados a partir da reação entre os materiais e eles podem ser definidos como: dissolução do substrato para dentro da gota, que afeta o molhamento e

pode diminuir o valor do ângulo de contato; formação de produtos de reação interfaciais, que possuem diferentes propriedades comparadas ao substrato inicial e que podem proporcionar um aumento no espalhamento do líquido sobre o sólido (Luz et al, 2008).

Diferentes atmosferas de ensaio podem acarretar diferentes medidas de ângulo de contato, pois, podem reagir com o substrato ou com o líquido, assim como facilitar a evaporação deste e a sublimação daquele.

O comportamento de formação do líquido e do espalhamento do mesmo sobre a superfície do sólido sofre mudanças drásticas com a variação do tempo e da temperatura. Em altas temperaturas e tempos prolongados pode-se observar a variação do formato da gota líquida principalmente devido a infiltração do líquido nos poros do substrato e/ou também pela evaporação do material, que resulta na obtenção de valores de θ distintos de uma situação em equilíbrio. Em temperaturas elevadas há uma crescente diminuição da viscosidade do líquido formado, proporcionando um aumento na velocidade de espalhamento deste sobre o sólido.

Para uma melhor avaliação do comportamento da molhabilidade é necessário o uso de equipamentos que possibilitem o acompanhamento de todo o processo que se inicia com a formação do líquido, com posterior deformação da gota até a etapa em que pode ocorrer a evaporação do líquido com o passar do tempo. Neste último ponto é possível verificar que o diâmetro da gota permanece constante, mas há uma variação visível de sua altura e do pseudo-ângulo formado (Luz et al. 2008).

Outro fator importante para essa análise é a temperatura, uma vez que cada componente se comporta de diferentes maneiras em diferentes temperaturas, por exemplo: pode haver dilatação da superfície, maior evaporação do líquido, aceleração ou retardamento na reação, aumento ou diminuição da pressão de ensaio, que por si só já é um fator a ser analisado.

2.6. Microemulsões

As microemulsões foram observadas primeiramente por Hoar e Schulman em 1943, ao verificarem a formação de sistemas transparentes formados espontaneamente quando água e óleo eram misturados em quantidades relativamente grandes de tensoativo iônico misturado a um álcool de cadeia média, ou cotensoativo. Entretanto, o termo microemulsão só foi introduzido por Schulman, Stoeckenius e Prince em 1959 (Schwuger, Stickdorn e Schomäcker, 1995).

Também podem ser definidas como líquidos multicomponentes que possuem grande estabilidade, baixa viscosidade e geralmente são opticamente transparentes e isotópicos (Clause *et al.*,1987; Scriven 1982; Prince 1977).

Possuindo alta capacidade de solubilizar uma grande quantidade de compostos hidrofílicos ou lipofílicos e uma grande área interfacial, as microemulsões atuam como catalisadores, aumentando a eficácia das reações químicas (Polizeli *et al.*, 2006).

Atwood e Florence (1983) comentam que as microemulsões representam um estado intermediário entre as soluções micelares e as soluções verdadeiras, de forma que tais sistemas são diferenciados das emulsões por sua transparência e, fundamentalmente, pelo fato de representarem soluções simples com fases termodinamicamente estáveis.

As microemulsões permitem uma grande diversidade estrutural em função da sua composição. Schulman e Montague propuseram, em 1958, um modelo estrutural para microemulsões ricas em óleo ou água. Segundo este modelo, as microemulsões são constituídas de micro gotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200nm. Estas apresentam uma camada molecular de moléculas anfifílicas envolvendo-as como uma membrana.

As principais características da microemulsão estão relacionadas com a sua baixa tensão interfacial, grande estabilidade e seu alto poder de solubilização de substâncias tanto aquosas quanto oleosas (Barros Neto, 1996).

A formação da microemulsão é constituída por dois fatores. O primeiro consiste no aumento da área de contato entre a fase dispersa e contínua, isto é devido ao fato da formação de um grande número de gotículas de diâmetro muito menor que uma emulsão. O outro fator é o abaixamento da tensão interfacial devido a presença do tensoativo e do cotensoativo na interface das gotículas (Barros Neto, 1996).

3. METODOLOGIA

- **Reagentes**

Os reagentes utilizados são todos de pureza analítica, exceto os óleos vegetais (origem regional) e o sebo bovino, utilizados como precursores dos tensoativos iônicos nos diagramas pseudoternários.

1. Amostras de parafina bruta denominada RLAM 140/145-1, cedidas pela RLAM (Refinaria Landulpho Alves – Petrobrás-Bahia), no qual se tem garantia de ser uma parafina com alto teor de pureza ($\approx 100\%$). A temperatura de fusão da parafina utilizada é de 60°C;

2. Solventes: aguarrás, N-parafina, nafta-petroquímica, hexano, LCO (*light cycle oil*) e o diesel, também cedidos pela RLAM - Petrobrás - Bahia;

3. Cotensoativos: N-butanol - PA Vetec; Álcool isoamílico - PA Vetec.

4. Os tensoativos iônicos utilizados são os seguintes: Óleo de Coco Saponificado (OCS) - *Cocos nucifera*; e Sabão Base (SB) – sebo bovino.

- **Experimento de ângulo de contato**

O equipamento utilizado para as análises de difusão foi o DSA (Figura 3) que possui uma agulha anexada a uma seringa que goteja um volume controlado do composto sobre a superfície sólida. O software do equipamento (DAS III) calcula o ângulo de contato através do processamento de modelos matemáticos, dentre eles o de Young, usando parâmetros obtidos pelas imagens de uma câmera de alta resolução embutida no mesmo.

A superfície sólida foi preparada fundindo-se a parafina e então a pondo entre duas placas de vidro. De modo que, quando resfriada e retirada uma das placas de vidro, a superfície superior da parafina fique espelhada.

As composições das microemulsões encontram-se na tabela a seguir:

Microemulsões	COMPOSIÇÃO			
	ISO	SB	diesel	água
Diesel 1	40,0	20,0	10,0	30,0
	33,3	16,7	20,0	30,0
Diesel 2	30,0	15,0	25,0	30,0
	16,6	8,3	5,0	70,0
Nafta	26,7	13,3	20,0	40,0
	26,7	13,3	20,0	40,0
hexano 1	20,0	10,0	40,0	30,0
	20,0	10,0	40,0	30,0
hexano 2	30,0	15,0	15,0	40,0
	30,0	15,0	15,0	40,0
LCO 1	26,7	13,3	30,0	30,0
	26,7	13,3	30,0	30,0
LCO 2	26,7	13,3	30,0	30,0
	26,7	13,3	30,0	30,0

Assim que a gota é colocada sobre a superfície, o cronômetro é zerado e o ângulo de contato é medido, com o passar do tempo o ângulo é medido novamente e o tempo é anotado de modo a se obter uma tabela com as medida de ângulo e seu tempo correspondente, para, então, obter-se uma curva.



Figura 4: DSA

- **Experimento de difusão**

O equipamento utilizado para as análises de difusão foi o tensiômetro K100 (Figura 2) que possui um suporte para um corpo de prova cuneiforme que é preenchido por parafina, com uma massa controlada. Esse corpo de prova é imerso, à temperatura ambiente, na solução de volume controlado.

Para relacionar a quantidade de parafina posta no corpo de prova com a quantidade de solvente em que ele é imerso, foram utilizadas as curvas de saturação, ou curvas de TIAC da parafina (Santana, 2005). Desse modo, é possível garantir um ambiente favorável à difusão: com concentração inferior àquela da TIAC.

O equipamento mede a massa de parafina que se difundiu para a solução por diferença de massa em função do tempo. O experimento tem a finalidade de quantificar a parafina que saiu do corpo de prova para a solução, ou seja, quando o equilíbrio é atingido.

COMPOSIÇÃO (%)				
Microemulsões	cotensoativo	tensoativo	solvente	água
diesel 1	40,0	20,0	10,0	30,0
diesel 2	43,3	21,7	5,0	30,0
N-parafina	30,0	15,0	25,0	30,0
Nafta	36,7	18,3	5,0	40,0
Hexano	26,7	13,3	5,0	55,0
LCO	23,3	11,7	5,0	60,0



Figura 5: Tensiômetro

- **Cálculo do coeficiente de difusão**

Para o cálculo do coeficiente de difusividade, foram utilizados os dados experimentais de difusão da parafina em solventes e microemulsões (Gomes et al, 2008). Utilizando a Lei de Fick ou equação de fluxo, com o gradiente temporal de massa de parafina difundida para o fluido e com dados de equilíbrio, é possível calcular o coeficiente de difusividade.

O comportamento temporal da massa difundida foi considerado como sendo linear. Para cada solvente e microemulsão foi obtida uma função específica a qual foi convertida para fração mássica por tempo para possibilitar a aplicação da Lei de Fick (equação 2), facilitando a sua análise dimensional. O cálculo da fração mássica foi feito com base em 25 gramas do fluido inicialmente. A parafina passa para o meio no decorrer do tempo na medida em que a sua massa diminui a do fluido aumenta.

A concentração de saturação ou concentração de equilíbrio foi retirada da curva da TIAC (Gomes et al, 2005) e é um parâmetro da equação de fluxo. No caso das microemulsões, a concentração de saturação utilizada foi calculada como função da concentração de equilíbrio do solvente presente na sua composição, ou seja, ela é o produto da fração mássica do solvente na microemulsão pela concentração de saturação do mesmo.

A derivada da fração mássica pelo tempo da equação de Fick foi calculada numericamente pelo método de Euler, ponto a ponto, assim como a derivada do próprio coeficiente. O resultado final corresponde à média desses pontos.

Os dados utilizados foram medidos em um intervalo de 3000 segundos, alguns no início do experimento e outros em pontos intermediários, dependendo do intervalo que mais se aproxima do comportamento linear. Como todos os cálculos foram feitos em fração mássica (adimensional) e tempo (segundo), a análise dimensional revela que a unidade dos coeficientes é s^{-1} .

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Aquelas microemulsões que possuem micela direta, como já esperado, obtiveram os melhores resultados de difusão, como será mostrado mais a seguir.

A Figura 6 ilustra as curvas de difusão dos solventes: diesel, N-parafina, nafta-petroquímica, hexano e LCO, obtidas, utilizando o Tensiômetro K100.

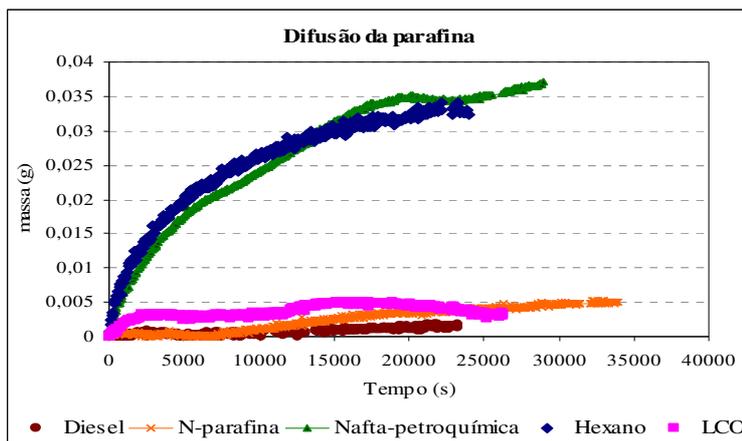


Figura 6: Difusão nos solventes: diesel, LCO, N-parafina, nafta-petroquímica e hexano.

De acordo com a Figura 3 dos solventes utilizados, hexano e a nafta-petroquímica apresentaram os melhores resultados, provavelmente devido à baixa densidade desses solventes (0,672 e 0,717g/ml, respectivamente).

Para a remoção da parafina depositada, microemulsões foram utilizadas para avaliar a difusão e reduzir o consumo desses solventes, assim como o risco operacional.

A Figura 7 mostra a difusão da parafina no solvente diesel com relação aos sistemas microemulsionados com o mesmo solvente.

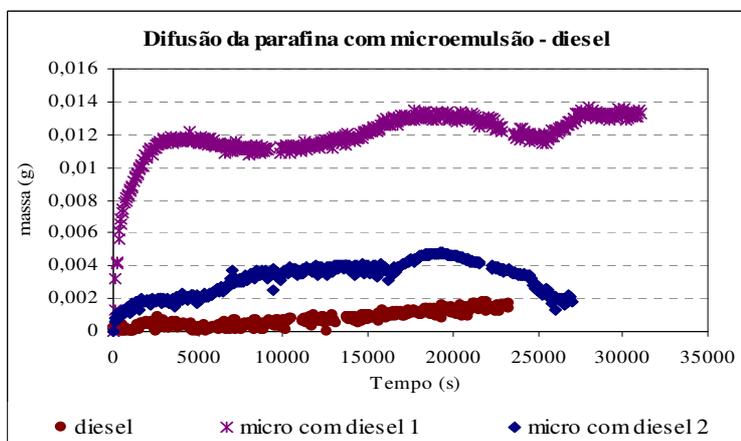


Figura 7: Curva de difusão da parafina em diesel e da microemulsão a base do mesmo solvente.

As microemulsões cujo solvente é o diesel solubilizaram a parafina mais rapidamente do que o próprio solvente, principalmente aquelas que possuem o menor teor de solvente, como na microemulsão de número um. Isso, provavelmente, ocorre devido à melhor interação da micela direta com a parafina.

Esse fato é muito interessante para o estudo, visto que essa é uma das maneiras alternativas de tratar os depósitos a qual mostrou-se melhor tanto na capacidade de solubilização quanto na quantidade de solvente, porém avaliações mais detalhadas precisam ser realizadas.

A Figura 8 mostra a difusão da parafina no solvente N-parafina com relação ao sistema microemulsionado com o mesmo solvente.

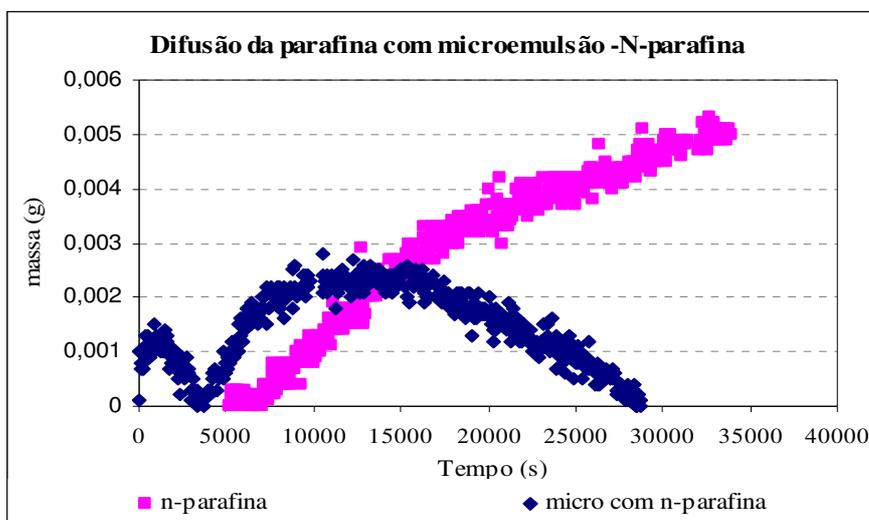


Figura 8: Curva de difusão da parafina em N-parafina e da microemulsão a base do mesmo solvente.

Ao avaliar a Figura 8, verifica-se que ocorre inicialmente uma redução mássica da parafina, provavelmente devido à sua absorção do meio pelas micelas diretas, em seguida ocorre a difusão. De tal modo que para maximizar o desempenho, é necessário atuar no ponto ótimo de cada solvente.

A Figura 9 mostra a difusão da parafina no solvente nafta-petroquímica com relação aos sistemas microemulsionados com o mesmo solvente.

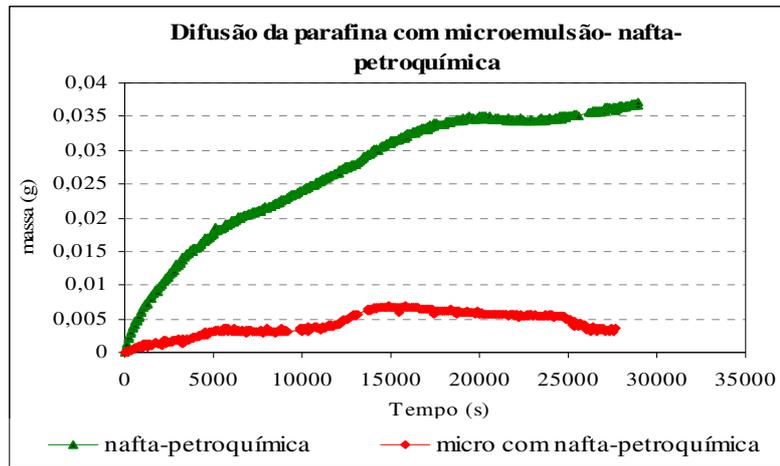


Figura 9: Curva de difusão da parafina em N-parafina e da microemulsão a base do mesmo solvente.

Percebe-se no gráfico acima que ocorre um melhor resultado utilizando-se a nafta pura, logo outros sistemas microemulsionados devem ser testados.

A Figura 10 mostra a difusão da parafina no solvente hexano com relação aos sistemas microemulsionados com o mesmo solvente.

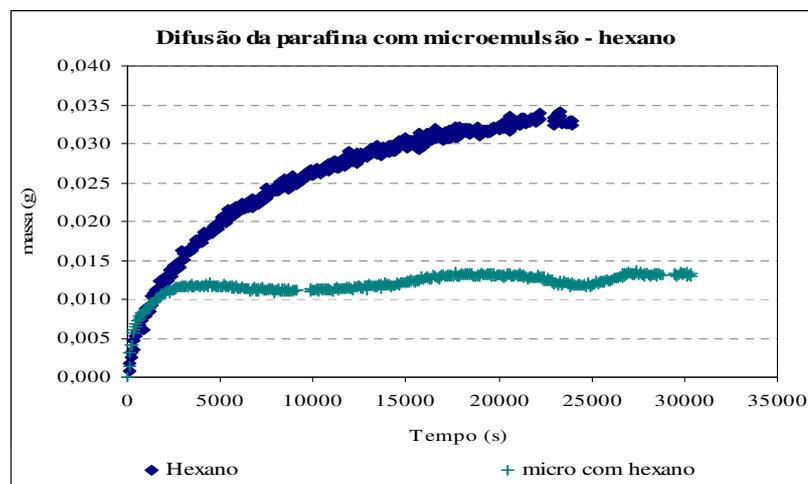


Figura 10: Curva de difusão da parafina em nafta-petroquímica e da microemulsão a base do mesmo solvente.

A Figura 10 mostra que a difusão da parafina ocorre mais rapidamente com o hexano puro, assim como o ocorrido com a nafta.

A Figura 11 mostra a difusão da parafina no solvente LCO com relação aos sistemas microemulsionados com o mesmo solvente.

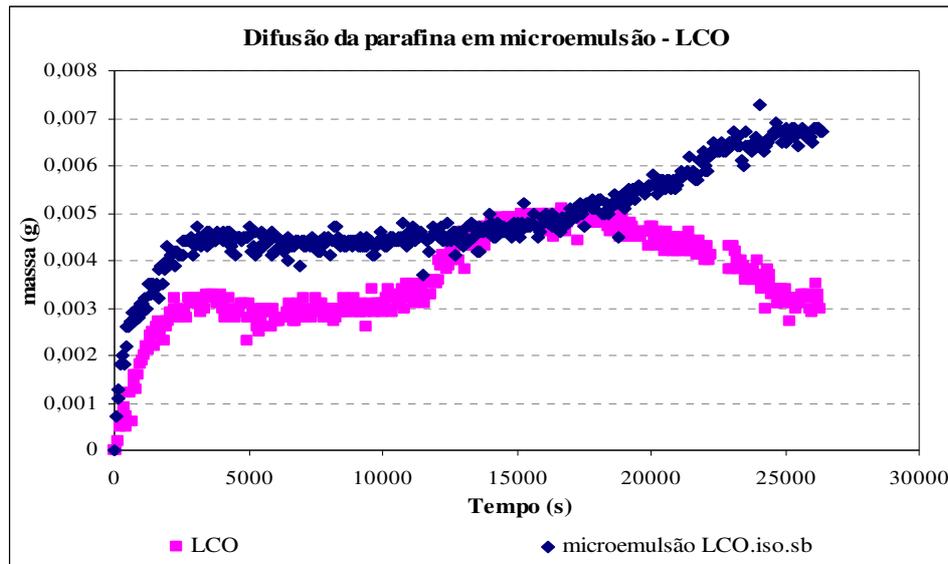


Figura 11: Curva de difusão da parafina em LCO e da microemulsão a base do mesmo solvente.

A Figura 11 mostra que a difusão da microemulsão cujo solvente é o LCO obteve uma maior capacidade de solubilizar a parafina do que o solvente puro, como ocorreu com o diesel, citado anteriormente.

- Análises de coeficiente de difusão.

A Tabela a seguir mostra os cálculos do coeficiente de difusão realizados para os solventes e as microemulsões estudadas.

Solventes	k regressão (s ⁻¹)	R2	Ajuste	função da regressão	Xeq	Δt(s)
Hexano	2,41E-06	0,9454	linear	y = 4E-06x + 0,0033	0,062	0-3000
Diesel	1,07E-07	0,3276	linear	y = 1E-07x - 0,0007	0,037	15500-18500
LCO	6,59E-07	0,8841	linear	y = 1E-06x + 0,0005	0,061	0-3000
Nafta	1,96E-06	0,9838	linear	y = 4E-06x + 0,0021	0,082	0-3000
N-Parafina	2,70E-07	0,6213	linear	y = 3E-07x - 0,0022	0,044	10000-13000
Microemulsões	k regressão (s ⁻¹)	R2	Ajuste	função da regressão	Xeq	Δt(s)
ME1	1,80E-06	0,8843	linear	y = 5E-07x - 0,0019	0,011	4000-7000
ME2	3,65E-05	0,7958	linear	y = 3E-06x + 0,0049	0,004	0-3000

ME3	9,07E-06	0,723	linear	$y = 4E-07x + 0,0009$	0,002	0-3000
ME4	6,67E-06	0,6655	linear	$y = 5E-07x + 0,0009$	0,003	0-3000
ME5	4,95E-06	0,8817	linear	$y = 5E-07x + 0,0003$	0,004	0-3000

Os coeficientes de difusão ($k_{\text{regressão}}$) foram calculados ponto a ponto, utilizando o programa Excel, porém devido à consideração inicial de haver uma relação linear da fração mássica de parafina com o tempo, todos os pontos foram muito próximos a sua média, diferindo menos de meio por cento da média. Isso mostra que a condição de linearidade imposta se aproxima da realidade, apesar de haver algumas equações com baixos coeficientes de ajuste.

Os solventes utilizados nas microemulsões foram: N-parafina, diesel (microemulsões 2 e 3), hexano e nafta, respectivamente.

Avaliando a tabela anterior verificou-se que quando se compara a microemulsão ao seu solvente, percebe-se um aumento no seu coeficiente de difusão. A microemulsão que contém nafta em sua composição obteve o resultado menos favorável dentre as demais, porém ainda apresenta um coeficiente quase três vezes melhor que seu respectivo solvente. Porém, a nafta por si só já possui um bom coeficiente de difusão quando comparado aos outros solventes, o que deve ser levado em conta quando a análise econômica for realizada. O mesmo ocorreu com o hexano, que mesmo quando puro já possui um bom coeficiente de difusão comparado aos outros solventes, e isso ocasiona uma pequena diferença entre ele e sua microemulsão.

As demais microemulsões são visivelmente melhores que seus solventes quanto ao coeficiente de difusão calculado, pois a microemulsão dois cujo solvente é o diesel possui um coeficiente 420 vezes maior que o próprio solvente, mostrando a eficácia das microemulsões quanto à transferência de massa. E ainda, a microemulsão três (diesel) também mostrou que o coeficiente é 84 vezes mais propenso à transferência de massa do que o próprio solvente.

- Análises de ângulo de contato.

Todas as curvas de ângulo de contato com o tempo se revelaram decrescente, devido à adsorção do tensoativo na superfície e conseqüente aumento da molhabilidade da mesma em relação à microemulsão, assim como a absorção da parafina pelo solvente, no caso dos solventes puros.

Algumas curvas contêm erros devido à alta volatilidade de seus compostos, como exemplo, podem-se citar algumas microemulsões de nafta e hexano. As curvas desses solventes puros não foram feitas também devido a essa mesma dificuldade.

Comparando-se os solventes puros LCO, diesel e N-parafina, a N-parafina é a que possuem a maior taxa de queda, após quatorze minutos o ângulo de contato se mantém constante, quando os outros só alcançam a constância após 43 minutos.

Como se pode observar no gráfico abaixo, a N-parafina apresentou a melhor molhabilidade, seguido pelo diesel e, então, a LCO.

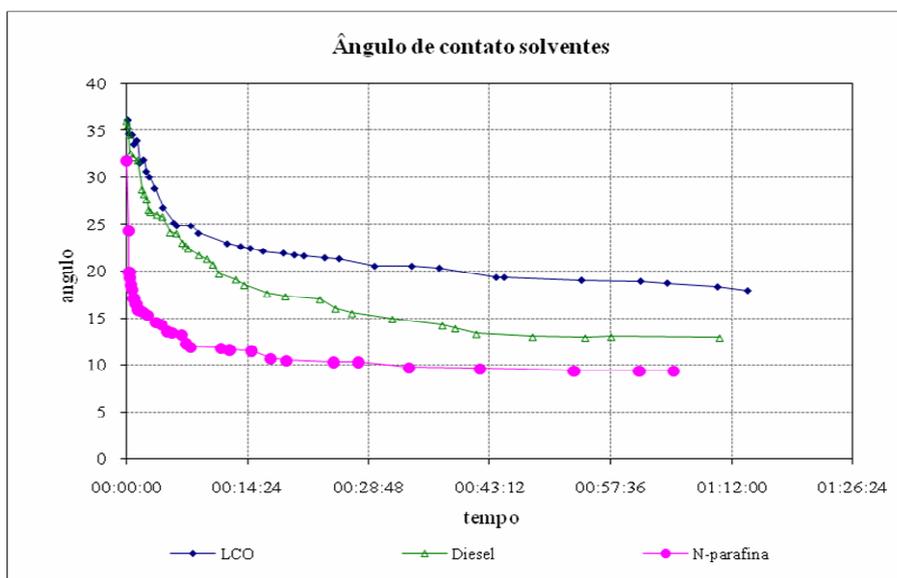


Figura 12: Ângulo de contato dos solventes puros com o tempo.

As microemulsões, em geral, possuem melhor molhabilidade em relação aos seus respectivos solventes, devido à presença de tensoativo que diminui a tensão interfacial líquido-solvente.

Como se pode ver no gráfico abaixo, a molhabilidade das microemulsões de LCO é muito mais alta que o próprio solvente.

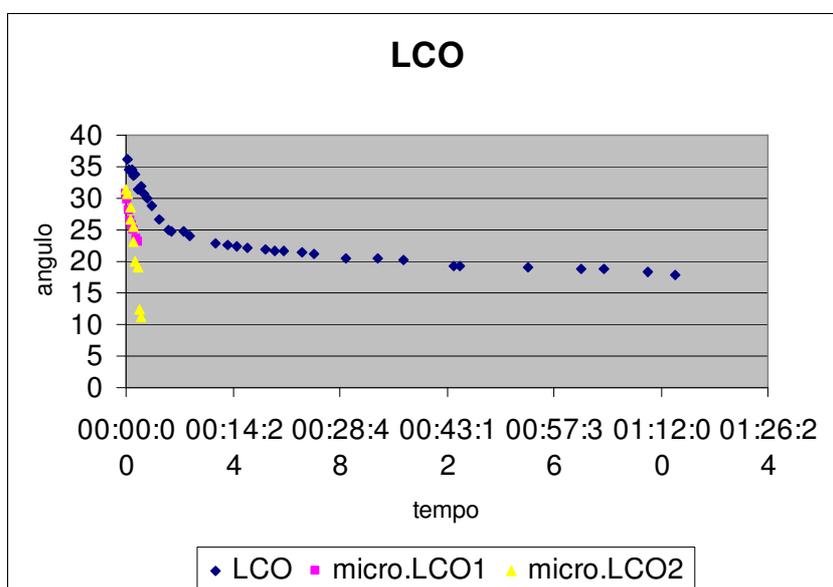


Figura 13: Curva de ângulo de contato pelo tempo do LCO e de suas microemulsões.

O mesmo não ocorreu com o solvente diesel, que apresentou resultados semelhantes aos daqueles da microemulsão 1. Como se vê no gráfico, as curvas são semelhantes. Porém a micro 2 apresentou resultado significativamente superior, explicitando a importância da composição da microemulsão quando o ângulo de contato é o parâmetro em questão.

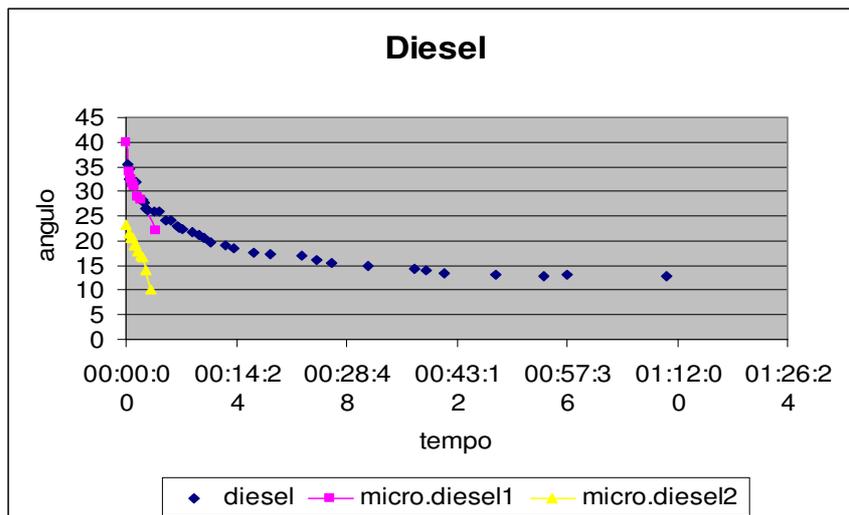


Figura 14: Curva de ângulo de contato pelo tempo do Diesel e de suas microemulsões.

Com a N-parafina pura, apesar de já se ter obtido bons resultados, foi possível melhorá-los ainda mais com as suas microemulsões, que, assim como seu solvente, dentre as outras, obtiveram um dos melhores resultados.

A microemulsão 1 de N-parafina em quatro minutos e meio obteve um ângulo de contato de 4°, o que bastante baixo quando comparado a outros compostos usados atualmente.

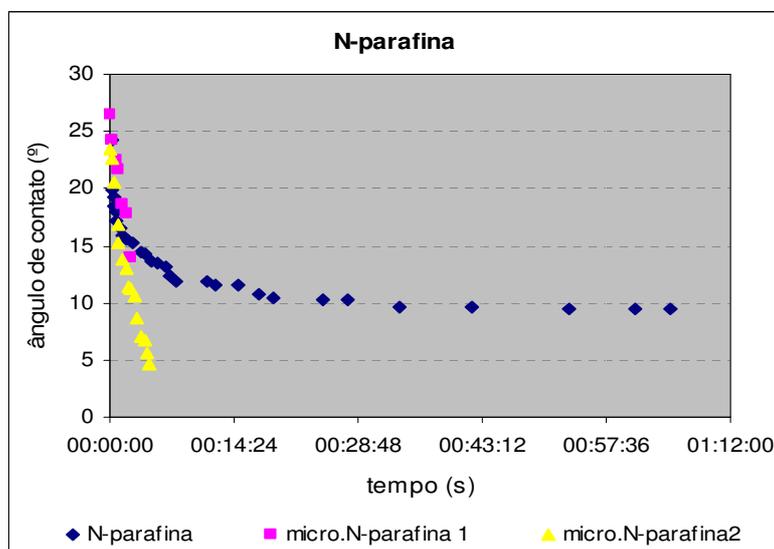


Figura 15: Curva de ângulo de contato pelo tempo da N-parafina e de suas microemulsões.

Já que a curva da nafta não foi feita, não é possível compará-la com a sua microemulsão, porém a própria microemulsão já possui valores baixos de ângulos de contato comparados às outras microemulsões. A micro de nafta obteve o melhor resultado dentre todos os compostos analisados. Porém devem ser levados em conta na sua aplicação em campo os riscos operacionais devido à sua toxicidade e volatilidade.

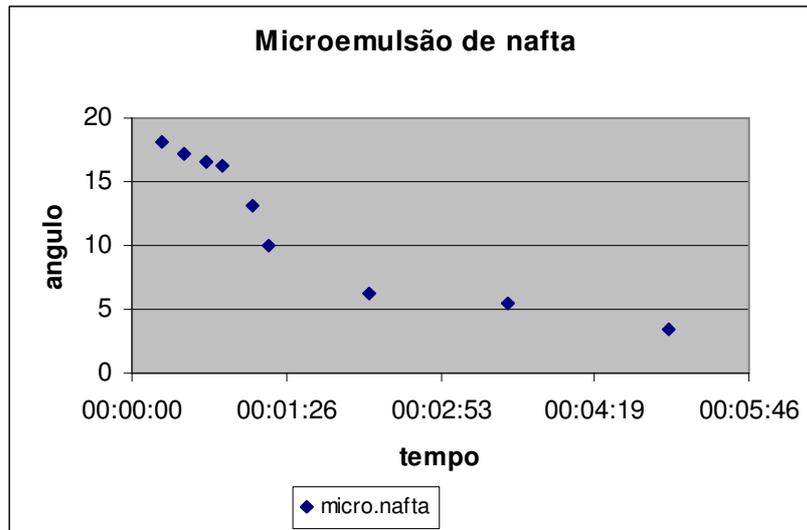


Figura 16: Curva de ângulo de contato pelo tempo da microemulsão de nafta.

Assim como ocorreu com a nafta, não foi possível comparar o hexano puro com suas microemulsões. A micro 2 de hexano merece destaque em relação ao ângulo de contato inicial, menor que 20°. Porém, também devido à sua alta volatilidade, não foi possível estender a análise por mais tempo, impossibilitando maiores conclusões.

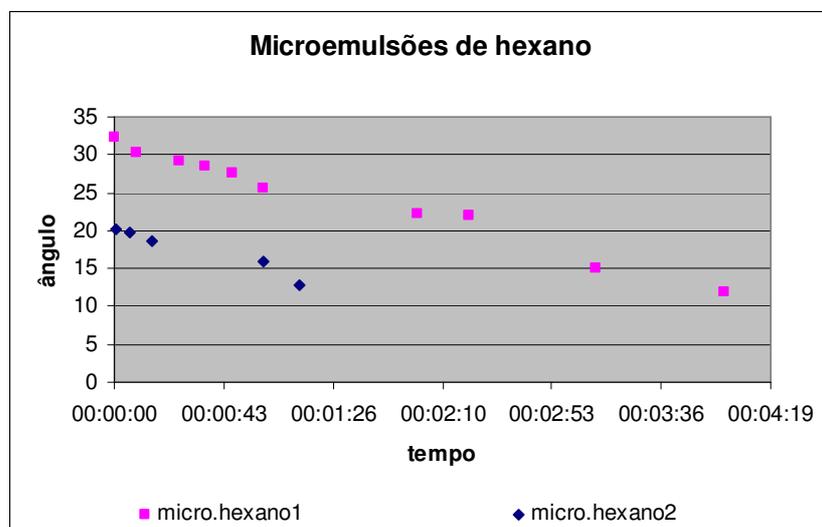


Figura 17: Curva de ângulo de contato pelo tempo das microemulsões de hexano.

Em um comparativo de todas as microemulsões, fica clara, do ponto de vista solubilizante, a grande vantagem da utilização das microemulsões no lugar dos solventes puros. Principalmente quando se utiliza micros de nafta ou n-parafina, que obtiveram os melhores resultados, como se pode ver no gráfico a seguir.

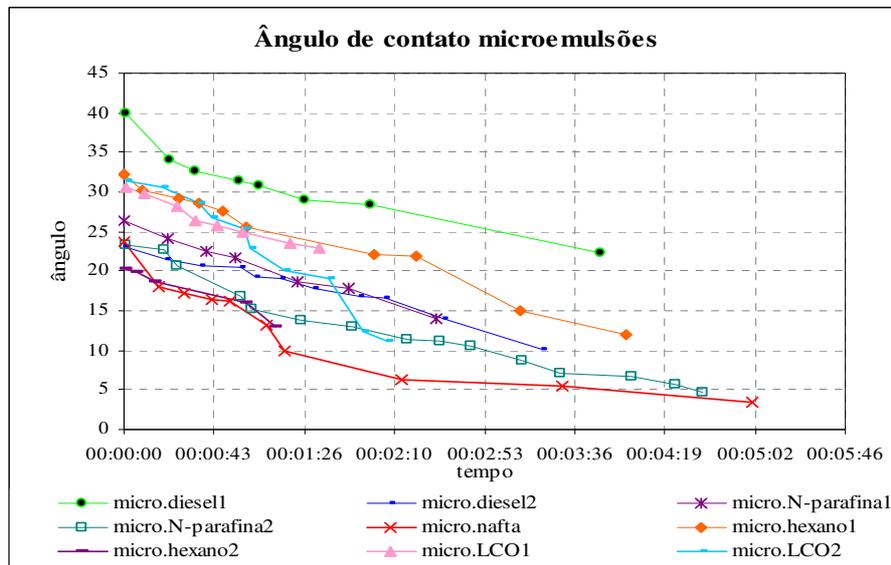


Figura 18: Curva de ângulo de contato pelo tempo de todas as microemulsões.

5. CONCLUSÕES

As complicações que ocorrem no transporte de óleos parafínicos, ocasionados por perturbações no equilíbrio termodinâmico, trazem onerosos problemas às empresas exploradoras. Devido à problemática operacional e os elevados custos envolvidos, deve-se investir em pesquisas que abordem a cristalização da parafina como o principal problema.

Para a redução da quantidade de solvente e a melhor solubilização da parafina por encapsulamento, é indicado o uso de micelas diretas, água em óleo;

A análise da difusão da parafina em solventes puros indicou que os solventes nafta-petroquímica e hexano merecem destaque na aplicação em sistema estático;

Mesmo com uma quantidade reduzida de solvente, as microemulsões obtiveram bons resultados de difusão, principalmente as de hexano e diesel;

Nas análises de ângulo de contato, em geral, as microemulsões obtiveram melhores resultados quando comparadas aos seus respectivos solventes.

A N-parafina mostrou-se como o melhor solvente quando utilizada pura; sua microemulsão também obteve um dos melhores resultados, merecendo destaque.

A composição das microemulsões é extremamente importante, pois é através delas que se pode saber o tipo de micela daquela microemulsão. Como visto no caso do diesel.

A microemulsão que obteve o melhor resultado quanto à molhabilidade foi a de nafta, provavelmente devido à sua baixa densidade, que é um parâmetro importante para o fenômeno de transferência de massa.

A análise da difusão da parafina em solventes puros indicou que os solventes nafta-petroquímica e hexano merecem destaque na aplicação em sistema estático;

Mesmo com uma quantidade reduzida de solvente, as microemulsões obtiveram bons resultados de difusão, principalmente as de hexano e diesel;

Por microemulsões possuírem o solvente apenas como um dos seus constituintes, isso representa tanto uma economia para a empresa, como uma diminuição no risco operacional, visto que a atual técnica utilizada é o aquecimento de solvente puro.

Baseado no cálculo dos coeficientes de difusão das microemulsões, estas se apresentaram melhores quanto à transferência de massa do que os solventes puros.

Esse comportamento é proveniente da presença do tensoativo em sua composição, o que provoca uma diminuição na tensão interfacial do fluido com a parafina, conseqüentemente, reduz a resistência da camada fluida. Além disso, a presença de micelas inversas, que englobam o solvente em meio aquoso, provoca o encapsulamento da parafina, facilitando a sua difusão por entre o seio do

fluido, de acordo com o movimento browniano, aumentando significativamente a superfície de contato onde ocorre a transferência de massa.

Uma análise econômica da sua aplicação mostra-se necessária para julgar a sua viabilidade. Assim como um sistema piloto para avaliar a eficiência do projeto.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BALDOTTO, H.A. Precipitação de Parafinas em Sistemas de Produção e Escoamento de Petróleo – Uma Revisão. *Revista Brasileira de Engenharia Química*, Dez., 2004.

BROWN, T.S.; NIESEN, V.G.; ERICKSON, D.D.1993, Measurement and Prediction of the Kinetics of Paraffin Deposition, **68th Annual Tech Conf & Exhib of the SPE**, Houston, Oct, 1993.

BURGER, E.D., PERKINS T.K., STRIEGLER, J. H. Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline. *Journal of Petroleum Technology*. p. 1075-1086, June, 1981.

DANTAS, T. N. C., SANTANNA, V. C., DANTAS NETO, A. A. Fluidos de fraturamento hidráulico: realidade e perspectivas. *Revista Técnica de Energia, Petróleo e Gás Natural*. v.1, n.1, p. 67-73, 2002.

JORDA, R. M., “Paraffin Deposition and Prevention in Oil Wells”, *SPE*, dec., 1966. Em LA SALLES, W. F. L. “*Sistemas Microemulsionados para solubilização de depósitos parafínicos*”. 2000, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LEIROZ, A.T., AZEVEDO, L.F.A. Paraffin Deposition in Stagnant Fluid Layer Inside a Cavity Subjected to Temperature Gradient. **10th BRAZILIAN CONGRESS OF THERMAL SCIENCES AND ENGENIER. ENCIT 2004**. RJ, Brazil, Nov, 2003.

MITTAL, L.K. *Handbook of microemulsion science and technology*. New Yok: Promod Kumar, p.1-13, 1999.

MUSSE, A. P. S., QUINTELLA, C. M. Estudo de dutos poliméricos (PP E PEAD) para inibição de depósitos parafínicos: estático (ângulo de contato) e com fluxo (despolarização da fluorescência do petróleo). *Boletim técnico. Petrobras*, Rio de Janeiro, v. 47, n.1, p. 39 – 48, jan./mar., 2004.

OLIVEIRA, R. C. G., CARVALHO, C. H. M. Influência do tipo de emulsão sobre o escoamento e o processo de deposição orgânica de petróleos. *Boletim técnico. Petrobrás*. Rio de Janeiro, v. 41, n.3/4, p. 153-159, jul./dez. 1998.

SANTANA, E. A. *Avaliação da Temperatura de Cristalização da Parafina em Sistemas: Parafina, Solvente e Tensoativo*. 2005. 118p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

WINSOR, P.A. Hidrotody, solubilization, and related emulsification processes. *J. Chem. Trans. FaradaySoc.*, London, v.44, n.1, p.376-398, 1948.

MELLO, S. C. et al. *Calorimetria Exploratória Diferencial na Seleção de Solventes para Remoção de Depósitos Parafínicos*. 2006. Disponível em: <http://abrateg.com.br/cbrateg5/trabalhos/254D.pdf>. Acesso em: 13/07/2008.

FIALHO, S. L. et al. *Microemulsões como Veículo de Drogas para Administração Ocular Tópica*. 2005. Disponível em: http://www.abonet.com.br/abo/663/atc663_01.htm. Acesso em: 13/07/2008.

GONZÁLES, G., ROCHA, N.O., VAITSMAN, D.S. *Efeito do Campo Magnético na Precipitação de Parafinas*. 1997. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40421998000100002&lng=in&nrm=iso&tlng=in . Acesso em: 13/07/2008.

BIRD, B. R.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. *Transport Phenomena*. Nova York, John Wiley & Sons, 1960.

SILVA, A. C. M. da. *Microemulsões Aplicadas ao Tratamento de Óleos Isolantes*. 2006. 227p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BELTRAME, L. T. C. *Sistemas Microemulsionados Aplicados à Remoção da Cor de Efluentes Têxteis*. 2006. 184p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

PAULINO, L. C. *Estudo de Sistemas Microemulsionados Utilizando Água do Mar na Recuperação Avançada de Petróleo*. 2007. 98p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. *Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários*. 2008. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/jcis>. Acesso em: 12/12/2008

WHYMAN, G; BORMASHENKO, E. *Oblate spheroid model for calculation of the shape and contact angles of heavy droplets*. 2008. Disponível em: <http://www.elsevier.com/locate/jcis>. Acesso em: 12/12/2008

SILVA, R. C. R. *Alteração da Molhabilidade de Superfícies Internas de Tubulações Utilizadas no Transporte de Óleos Pesados Via Core-Flow*. 2003. Dissertação de mestrado apresentada à Subcomissão de Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo (FEM e IG), como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

CORRERA S.; FASANO A.; FUSI L. & PRIMICERIO M. *Modelling wax diffusion in crude oils: The cold finger device*. Applied mathematical modelling. v. 31, n^o10, pp. 2286-2298, 2007.

CORRERA S.; ANDREI M. & CARNIANI C. *Wax diffusivity: Is it a physical property or a pivotable parameter?* Petroleum science and technology. vol. 21, n^o9-10, pp. 1539-1554, 2003.