

EFEITO DO CORTE DE ÁGUA NA TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO EM EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO PARAFINICO

¹Matheus De Souza Cunha, matheus.cunha.94@edu.ufes.br

¹Édson José Soares, edson.soares@ufes.br

¹LABREO, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), Av. Fernando Ferrari, 514, Goiabeiras, Vitória - ES, 29075-910.

Resumo. A formação de cristais de parafina em óleos produzidos a baixas temperaturas constitui um dos principais desafios de flow assurance na indústria do petróleo. Em condições típicas de produção offshore, o resfriamento do fluido até aproximadamente 4 °C favorece a precipitação de parafinas, que se organizam em uma rede tridimensional capaz de conferir comportamento viscoplástico ao óleo, gerando uma tensão mínima necessária para reinício do escoamento, conhecida como tensão limite de escoamento (TLE). Além disso, é comum que o óleo se encontre na forma de emulsão água em óleo, o que adiciona complexidade ao fenômeno de gelificação. Assim, compreender como a fração de água influencia a TLE de sistemas parafinicos é essencial para o correto dimensionamento das pressões de reinício e para a otimização operacional. O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito de diferentes cortes de água nos valores de TLE em óleos parafinicos. As emulsões foram preparadas pela dissolução de parafina em óleo mineral leve com adição de surfactante, sendo posteriormente dispersas em um homogeneizador tipo Turrax para obtenção das emulsões. As medidas de TLE foram realizadas em um reômetro rotacional Haake Mars 60 da Thermo Scientific. Os resultados preliminares indicam que a adição de água promove uma redução monotônica na TLE do óleo parafínico, ou seja, quanto maior o corte de água, menor o valor medido. Observou-se ainda que o aumento da concentração de parafina atenua essa queda, e em teores próximos a 10 % de parafina, a adição de 1 % de água resultou em uma queda tímida do valor de TLE. Esses resultados sugerem que a água pode atuar como inibidora da rede cristalina, promovendo sua descontinuidade e consequentemente menores valores de TLE.

Palavras-chave: Tensão limite de escoamento. Emulsão. Óleo parafínico.

1. INTRODUÇÃO

Durante o transporte e produção de petróleo parafínico em regiões de águas profundas, o escoamento dos fluidos ocorre sob condições severas de pressão e temperatura. Quando o processo é interrompido, o fluido em repouso nas linhas pode atingir temperaturas menores à temperatura de início de aparecimento de cristais de parafina (TIAC), uma vez que a temperatura no leito do oceano é próxima a valores de 4° C. Nessas condições, as parafinas dissolvidas no óleo precipitam e formam uma rede cristalina tridimensional que confere caráter viscoplástico ao sistema.

Do ponto de vista reológico, os óleos parafinicos gelificados e suas emulsões podem ser classificados como materiais viscoplásticos, ou seja, sistemas que apresentam comportamento intermediário entre sólidos e fluidos. Diferentemente dos líquidos newtonianos, cuja viscosidade é constante e independente da taxa de deformação, os materiais viscoplásticos possuem uma estrutura interna organizada capaz de suportar tensões aplicadas sem que ocorra deformação. Essa estrutura confere ao material um caráter elástico inicial, no qual a deformação é reversível até certo limite. Quando a tensão aplicada ultrapassa um valor crítico, denominado tensão limite de escoamento (TLE), as ligações que mantêm a estrutura coesa se rompem parcial ou totalmente, permitindo o início do escoamento. A partir desse ponto, o material passa a se comportar como um fluido viscoso. O conhecimento preciso da TLE é, portanto, essencial para o dimensionamento de pressões de reinício e para o desenvolvimento de estratégias de *flow assurance* que garantam a segurança e a continuidade da produção.

Outro aspecto relevante é que, durante o escoamento, o óleo geralmente se encontra na forma de emulsões água em óleo (A/O), em razão da presença de compostos polares naturalmente presentes no petróleo. Esses componentes conhecidos como SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) atuam como tensoativos naturais, possuindo grupos hidrofóbicos e hidrofílicos capazes de se orientar na interface entre a água e o óleo. A presença desses tensoativos estabiliza a fase dispersa de água, favorecendo a formação de emulsões estáveis. Além disso, sob condições de escoamento turbulento e devido aos acidentes ao longo da linha, a dispersão da água é intensificada, gerando emulsões que persistem mesmo após o fluido ser submetido ao resfriamento. A presença de emulsão no sistema pode acarretar num aumento de viscosidade do fluido e afetar o valor da TLE medida.

Estudos anteriores apresentam resultados contrastantes a respeito do efeito da água sobre a TLE de sistemas parafinicos. Enquanto Vargas et al. (2018) e Visintin et al (2008) observaram aumento da TLE em emulsões com óleo parafínico, atribuindo o comportamento à formação de uma rede cristalina mais conectada onde cristais de parafina interagem com as gotas de água produzindo uma rede mais resistente, Oh e Deo (2011) reportaram o efeito oposto,

notando diminuição da TLE a 4° C em emulsões produzidas com óleo mineral leve, o que sugere que a água pode interromper a continuidade da rede cristalina. Essa divergência pode estar relacionada, entre outros fatores, à quantidade de parafina presente nos sistemas estudados. Segundo Oh e Deo, a baixa concentração de cera utilizada por eles poderia não ter sido suficiente para formar uma rede contínua comparável àquelas observadas em trabalhos com teores mais elevados de parafina, como os de Visintin et. al. (2008) e Paso et. al. (2009).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito simultâneo da fração de água e da concentração de parafina sobre os valores de TLE em emulsões água em óleo parafínico, buscando compreender se a presença de água atua como inibidora ou promotora da rede cristalina. Para isso, foram preparadas emulsões com diferentes teores de água e de parafina, permitindo comparar os comportamentos reológicos e investigar os mecanismos associados à formação e ruptura da estrutura cristalina do óleo gelificado.

2. METODOLOGIA

As amostras foram preparadas conforme o procedimento descrito a seguir. Inicialmente, adicionou-se 3,3 % em massa de Span 80 (Sigma-Aldrich) ao óleo mineral leve (Sigma-Aldrich). Esse valor de concentração de surfactante, superior ao utilizado por Melhorim et al. (2023), foi adotado com o objetivo de minimizar os efeitos de separação de fases e garantir a estabilidade das emulsões formadas. A mistura foi homogeneizada em agitador magnético a 500 rpm por 5 minutos, assegurando completa dispersão do surfactante no óleo.

Em seguida, foi incorporada uma determinada fração mássica de parafina (Sigma-Aldrich) à mistura óleo + surfactante. A amostra resultante foi então mantida em estufa a 60 °C por 24 horas, temperatura superior à faixa de temperatura de início de aparecimento de cristais (TIAC) da parafina utilizada, que varia entre 53 e 58 °C. Esse procedimento teve como finalidade garantir a dissolução completa da parafina e eliminar eventuais históricos térmicos e de cisalhamento das amostras.

Para a preparação das emulsões, uma massa conhecida de água destilada a 60 °C foi adicionada à mistura de óleo, parafina e surfactante. A emulsificação foi realizada utilizando um Ultra-Turrax T25 (IKA) operando a 10.000 rpm por 3 minutos, assegurando a obtenção de emulsões estáveis e homogêneas. Imediatamente após o preparo, as amostras foram direcionadas para os ensaios reológicos.

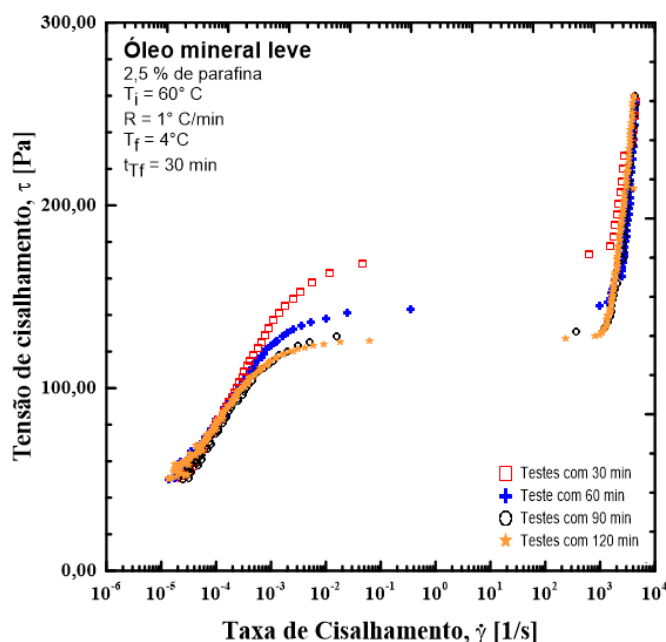
Os testes de tensão foram conduzidos em um reômetro rotacional Haake Mars 60 (Thermo Scientific), equipado com célula Peltier para controle temperatura. Utilizou-se uma geometria de placas paralelas ranhuradas de 60 mm de diâmetro a fim de minimizar os efeitos de deslizamento nas medições. Durante os ensaios, a tensão foi aplicada de forma crescente no intervalo de 0,1 a 4700 Pa, com duração máxima de 2 horas para cada amostra.

3. RESULTADOS

O primeiro conjunto de testes teve como objetivo avaliar o efeito do tempo total de ensaio na determinação da tensão limite de escoamento (TLE) para o óleo mineral leve contendo 2,5 % em massa de parafina. Os experimentos foram realizados a partir de rampas de tensão com diferentes tempos totais de duração, tempos de 30, 60, 90 e 120 minutos, de modo a verificar a influência do tempo de aplicação da tensão sobre a resposta do fluido.

Como mostrado na Figura 1, observa-se que o comportamento reológico do sistema apresenta dependência com o tempo do teste. Tempos de ensaio mais curtos, como 30 min, resultaram em valores de tensão superiores, quando comparado a tempos maiores. Esse comportamento está associado à inércia do equipamento e à ausência de tempo suficiente para que o fluido atinja o estado estacionário em cada ponto de medição. Quando o reômetro aumenta a tensão rapidamente, o material pode não responder de forma totalmente relaxada, levando à superestimação da TLE.

Figura 1 – TLE para diferentes tempos de teste



Fonte: Produção do próprio autor

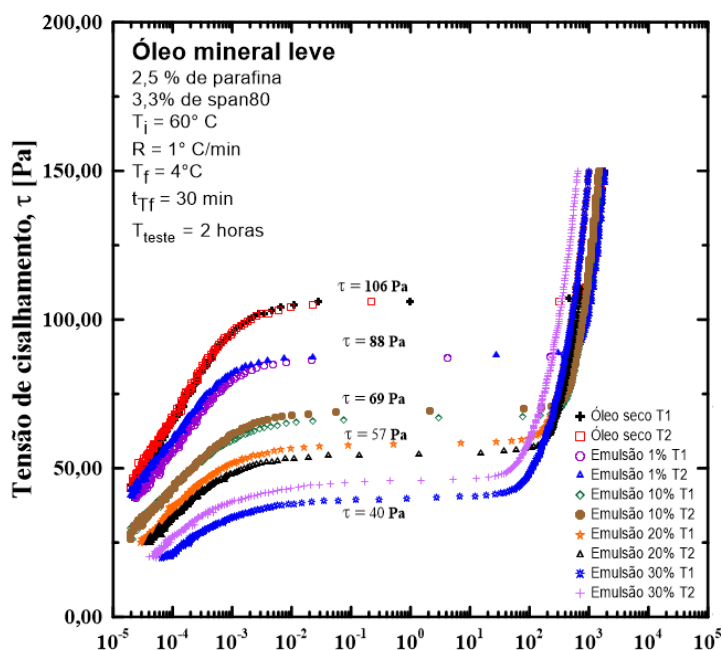
Além disso, por se tratar de um material potencialmente tixotrópico, é esperado que o tempo de aplicação da tensão influencie a estrutura interna da amostra. A tixotropia é caracterizada pela redução gradual da viscosidade aparente com o tempo sob cisalhamento constante, causada pela quebra progressiva da microestrutura. Assim, intervalos curtos de medição podem não capturar o equilíbrio entre destruição e reconstrução da rede cristalina, resultando em leituras inconsistentes.

Os resultados indicam que, para tempos de 90 e 120 min, as curvas de tensão versus taxa de cisalhamento tornam-se praticamente coincidentes, sugerindo que o sistema atingiu uma condição de medição estável e reproduzível. Dessa forma, o tempo total de 120 min foi adotado como padrão para os ensaios subsequentes, por representar um compromisso adequado entre precisão e duração experimental. Esse tempo mostrou-se suficiente para mitigar os efeitos combinados da tixotropia e da inércia do reômetro, garantindo que cada ponto da curva fosse obtido em condições de regime estacionário.

Após a definição do tempo ideal de ensaio, avaliou-se o efeito da fração volumétrica de água na tensão limite de escoamento (TLE) das emulsões preparadas com óleo mineral leve contendo 2,5 % em massa de parafina. As amostras foram mantidas inicialmente a 60°C por 10 minutos a fim de eliminar possíveis históricos térmicos e de cisalhamento. Em seguida, foram resfriadas até 4°C a uma taxa controlada de 1°C/min , permanecendo a essa temperatura por 30 minutos, garantindo tempo suficiente para a precipitação e estabilização dos cristais de parafina.

Os testes reológicos foram conduzidos sob rampa de tensão crescente entre 0,1 e 4700 Pa, com duração total de 2 horas, condição previamente estabelecida como ideal para eliminar efeitos de inércia e tixotropia. As curvas de tensão versus taxa de cisalhamento, apresentadas na Figura 2, mostram claramente que o aumento da fração de água nas emulsões resulta em uma redução progressiva e monotônica da TLE.

Figura 2 – TLE para diferentes valores de corte de água



Fonte: Produção do próprio autor

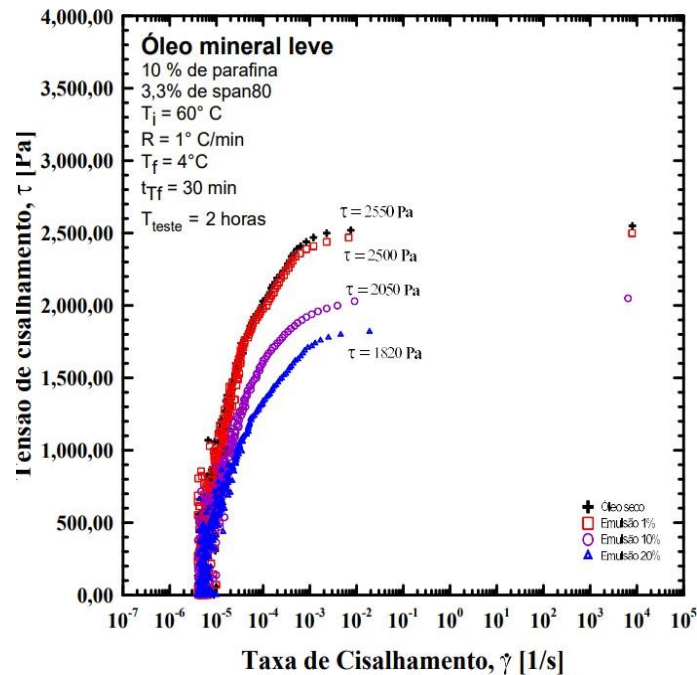
O óleo sem adição de água apresentou a maior resistência ao escoamento ($\tau \approx 106\text{ Pa}$), enquanto a emulsão contendo 30 % de água apresentou uma TLE de aproximadamente 40 Pa, correspondendo a uma redução de cerca de 62 %. Essa tendência indica que a presença de água interfere significativamente na formação e na continuidade da rede cristalina de parafina.

A inserção de gotas de água dispersas pode atuar como pontos de descontinuidade na estrutura tridimensional formada pelos cristais, interrompendo a conectividade da rede e reduzindo a tensão necessária para iniciar o escoamento. Esse comportamento sugere que, sob as condições estudadas, a água exerce um papel inibidor da percolação da rede cristalina, promovendo uma menor rigidez estrutural do sistema.

Com o intuito de avaliar a influência do teor de parafina sobre a descontinuidade observada nas emulsões, repetiram-se os testes reológicos com amostras contendo 10 % em massa de parafina, mantendo-se o mesmo protocolo experimental adotado anteriormente. O objetivo foi investigar se o aumento da quantidade de fase sólida no sistema poderia mitigar a redução da TLE observada com a adição de água.

Os resultados, apresentados na Figura 3, demonstram que o aumento do teor de parafina eleva substancialmente os valores absolutos de tensão limite, refletindo uma rede cristalina mais densa e interconectada. O óleo mineral apresentou TLE de aproximadamente 2550 Pa, enquanto as emulsões de 1 %, 10 % e 20 % de água exibiram valores de 2500, 2050 e 1820 Pa, respectivamente. Embora ainda se observe uma tendência de redução da TLE com o aumento da fração de água, a magnitude dessa redução é significativamente menor em comparação com o sistema contendo apenas 2,5 % de parafina.

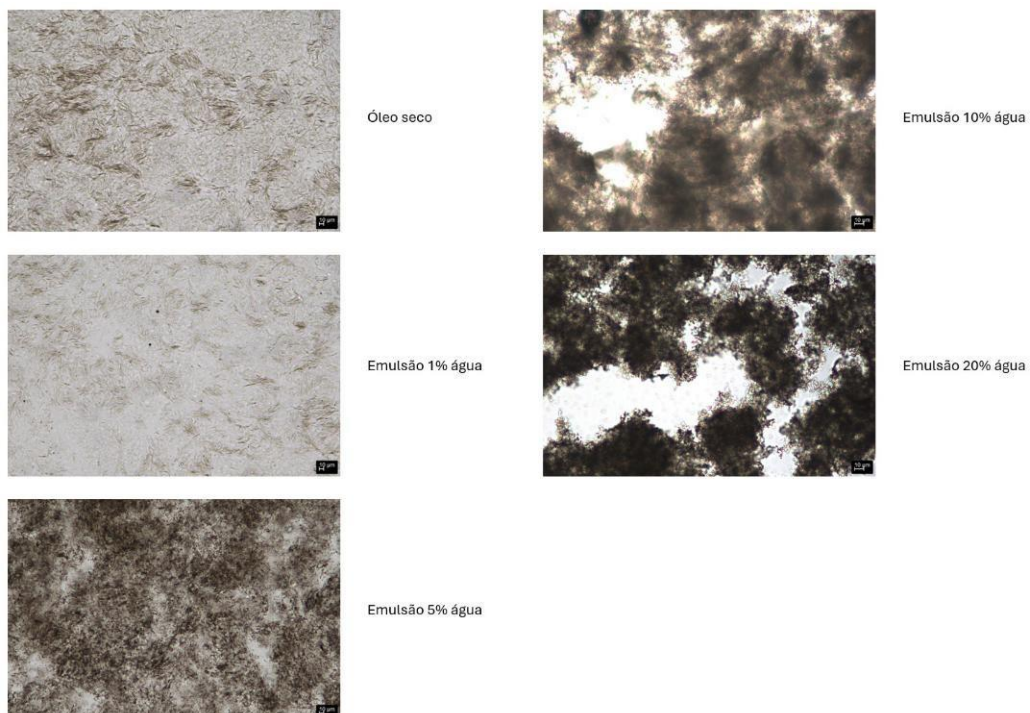
Figura 3 – TLE para diferentes valores de corte de água com 10% de parafina



Fonte: Produção do próprio autor

Esse resultado sugere que, em concentrações mais elevadas, a rede cristalina formada pelos cristais de parafina possui conectividade suficiente para resistir à fragmentação causada pela fase aquosa. A estrutura torna-se mais robusta, reduzindo a influência das descontinuidades introduzidas pelas gotas de água. Essa hipótese é corroborada pelas imagens de microscopia apresentadas na Figura 4, nas quais se observa que, para o óleo mineral e para a emulsão contendo 1 % de água, há uma rede contínua e bem definida de cristais de parafina. À medida que a fração de água aumenta, surgem aglomerados heterogêneos e regiões claras que indicam dispersão irregular da fase aquosa e descontinuidade estrutural, fenômeno compatível com a redução gradual da TLE observada.

Figura 4 – Microscopia para diferentes valores de corte de água com 10% de parafina



Fonte: Produção do próprio autor.

4. CONCLUSÃO

O presente estudo investigou o efeito da fração de água e da concentração de parafina na tensão limite de escoamento (TLE) de emulsões água em óleo mineral leve, com o objetivo de compreender os mecanismos físicos associados à formação e ruptura da rede cristalina de parafinas sob condições semelhantes às encontradas na produção de petróleo em ambientes submarinos.

Avaliou-se o efeito da adição de água sobre a TLE em sistemas contendo 2,5 % em massa de parafina, observando-se uma redução monotônica de até 62 % à medida que o corte de água aumentava até 30 %. Esse comportamento pode estar atribuído à ação inibidora da fase aquosa sobre a rede cristalina, que passa a apresentar descontinuidades estruturais devido à presença de gotas de água dispersas. A água, portanto, pode atuar como um elemento de ruptura parcial da rede tridimensional de cristais, reduzindo a coesão interna do sistema.

Quando a concentração de parafina foi elevada para 10 % em massa, a tendência de queda da TLE com o aumento da fração de água manteve-se, porém com intensidade muito menor. As micrografias corroboram esse resultado, mostrando que a rede cristalina se mantém mais contínua com 1 % de água no sistema, porém com a adição de água, descontinuidades continuam surgindo na rede estrutural do fluido.

5. REFERÊNCIAS

- VARGAS, G. G.; SOARES, E. J.; THOMPSON, R. L.; SANDOVAL, G. A. B.; ANDRADE, R. M.; CAMPOS, F. B.; TEIXEIRA, A. Emulsion effects on the yield stress of gelled waxy crude oils. **Fuel**, v. 222, p. 444–456, 2018.
- VISINTIN, R. F. G.; LOCKHART, T. P.; LAPASIN, R.; D'ANTONA, P. Structure of waxy crude oil emulsions gels. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 149, n. 1-3, p. 34–39, 2008.
- OH, K.; DEO, M. D. Yield behavior of gelled waxy oil in water-in-oil emulsion at temperatures below ice formation. **Fuel**, v. 90, n. 6, p. 2113–2117, 2011.
- PASO K; SILSET A; SØRLAND G; GONÇALVES M DE AL; SJÖBLOM J. Characterization of the formation flowability and resolution of Brazilian crude oil emulsion. **Energy Fuels** 2009;23:471–80.
- MELHORIM, G.R; SANDOVAL, G.A.B; SOARES, E.J; SIQUEIRA, R. N; TEIXEIRA, A; VALIM, L. Viscosity behavior and amount of gas consumed during hydrate formation: Influence of different parameters. **Geoenery Science and Engineering**, v. 233, p.212522, 2023.

6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal do Espírito Santo pela infraestrutura disponibilizada para a realização dos ensaios no Laboratório de Reologia (LABREO/UFES). Agradecem também ao Dr. Edson José Soares, pela orientação contínua, pelas discussões técnicas e pelas contribuições essenciais ao desenvolvimento desta pesquisa.

Manifestam reconhecimento à secretaria do Programa de Pós-Graduação, pelo suporte prestado nas atividades administrativas relacionadas ao curso, e aos colegas de laboratório, cuja colaboração e ambiente de trabalho contribuíram significativamente para o progresso do estudo. Por fim, agradecem à CAPES pela concessão da bolsa, que possibilitou a dedicação ao programa, e ao LabTecMec-UFES pelo apoio financeiro ao evento.

7. RESPONSABILIDADE PELAS INFORMAÇÕES

Os autores são os únicos responsáveis pelas informações incluídas neste trabalho.