



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
ESCOLA POLITÉCNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

ISVI RAQUEL DE FIGUEIRÊDO SOUZA

MODELAGEM DA PERDA DE CARGA EM ESCOAMENTO
DE ÓLEOS PARAFÍNICOS

SALVADOR – BA

2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
ISVI RAQUEL DE FIGUEIRÊDO SOUZA

MODELAGEM DA PERDA DE CARGA EM ESCOAMENTO
DE ÓLEOS PARAFÍNICOS

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Mário Nelson de Góis.

Co-Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos.

SALVADOR – BA

2018

“Não fui eu que ordenei a você? Seja forte e corajoso! Não se apavore nem desanime, pois o Senhor, o seu Deus, estará com você por onde você andar”.

Josué 1:9

“Há muitas pessoas que precisam, admiram e torcem por você. É importante que você sempre se lembre de que ser feliz não é ter um céu sem tempestades, caminhos sem acidentes, trabalhos sem fadigas, relacionamentos sem decepções. Ser feliz é encontrar força no perdão, esperança nas batalhas, segurança no palco do medo, amor nos desencontros.”

Augusto Cury

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me ajudar durante toda a caminhada para chegar até aqui.

Aos meus pais, Antônio Carlos e Eliane, e irmãos, Tércio e Sísera, pelo amor, companheirismo, conselhos e suporte que contribuíram para o que sou hoje.

Aos professores Dr. Luiz Mário Nelson de Góis e Dr. Luiz Carlos Lobato dos Santos pela orientação e co-orientação sempre acessíveis e prestativos.

Ao professor Msc. Marcos Fábio pelo incentivo e estímulo para que eu iniciasse este curso.

Ao Doutorando Murilo Alcântara pela ajuda e esclarecimentos iniciais necessários à pesquisa.

À CAPES pelo incentivo financeiro à pesquisa.

RESUMO

A deposição de parafinas é um dos principais problemas para a garantia do escoamento de petróleo, que ocorre com frequência durante a produção do óleo parafínico, limitando o fluxo de petróleo e aumentando a perda de carga. Além disso, pode gerar danos aos equipamentos de produção, proporcionar operação em condições de elevado risco e, até mesmo, parada completa de produção, impactando em menor lucratividade. Esta pesquisa propõe o desenvolvimento de dois modelos para o cálculo da perda de carga em escoamento monofásico de óleos parafínicos em linhas horizontais. Foram utilizados dados experimentais de óleos parafínicos de poços de petróleo considerando diferentes condições de vazão, temperatura e BSW (*Basic Sediments and Water*). Os resultados mostraram boa adequação dos modelos propostos aos dados experimentais, com coeficientes de adequação (R^2) acima de 0,97. Experimentos com maior teor de BSW e menor temperatura ambiente sofreram maior impacto na perda de carga, sendo bem representado pelos modelos propostos.

Palavras-chave: garantia de escoamento, óleos parafínicos, fluido não-Newtoniano, fluido Newtoniano.

ABSTRACT

Wax deposition is one of the main problems for petroleum flow assurance, which often occurs during the paraffinic oil production, leading to the flux limitation and the pressure drop increase. In addition, it can cause damages to production equipment, provide high-risk operation, and even complete shutdown of production, impacting lower profitability. This research proposes to develop two models for the pressure drop calculation in single-phase flow of paraffinic oils in horizontal lines. Experimental data of paraffin oils from oil wells considering different flow, temperature and BSW conditions were used. The results showed good adequacy of the proposed models to the experimental data, with adequacy coefficients (R^2) above 0.97. Experiments with higher BSW content and lower ambient temperature had a greater impact on the pressure drop, being well represented by the proposed models.

Keywords: flow assurance, paraffinic oils, non-Newtonian fluid, Newtonian fluid.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Deposição de parafinas e outros sólidos na parede interna da tubulação.....	16
Figura 2 – Deposição de parafinas por difusão molecular.....	21
Figura 3 – Deposição de parafinas por dispersão por cisalhamento.....	23
Figura 4 – Seção longitudinal do tubo com parafina depositada.....	38
Figura 5 – Determinação da TIAC por Microcalorimetria.....	41
Figura 6 – Curva de viscosidade em diferentes valores de BSW.....	42
Figura 7 – Representação esquemática da unidade experimental de Tarantino (2013)	44
Figura 8 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 1.....	53
Figura 9 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 2.....	54
Figura 10 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 3.....	54
Figura 11 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 4.....	55
Figura 12 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 5.....	56
Figura 13 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 6.....	57
Figura 14 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 7.....	57
Figura 15 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 8.....	58

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Teor de SARA do óleo parafínico.....	42
Tabela 2 – Variáveis dos experimentos.....	43
Tabela 3 – Massa específica.....	43
Tabela 4 – Parâmetros de ajuste dos Modelos 1 e 2 (M1 e M2).....	52
Tabela 5 – Coeficientes de determinação.....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AIE – Agência Internacional de Energia

A/O – Emulsão água em óleo

A/O/A – Emulsão múltipla água em óleo dispersa em água

BSW – Basic Sediments and Water – Percentual de sedimentos e água em uma determinada mistura

EXP – Experimento

M1 – Modelo 1

M2 – Modelo 2

NCC – Número de Carbono Crítico

O/A – Emulsão óleo em água

O/A/O – Emulsão múltipla óleo em água dispersa em óleo

$T_{\text{saída},i}$ – Temperatura de saída

TIAC – Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

$T_{\text{média}}$ – Temperatura média

$T_{\text{saída},\text{min}}$ – Temperatura mínima do fluido de saída da tubulação durante um experimento

$V_{\text{cera arrastada}}$ – Volume de cera arrastada

V_{parafina} – Volume da parafina

LISTA DE SÍMBOLOS

R^2 – Coeficiente de determinação

L – Comprimento da tubulação

L^* – Comprimento da tubulação adimensional

D – Diâmetro da tubulação

ΔP – Diferença de pressão

ΔP^* – Diferença de pressão adimensional

ΔT – Diferença de temperatura

δ – Espessura do depósito

δ^* – Espessura adimensional do depósito

n - Índice de comportamento do escoamento

k - Índice de consistência do fluido

ρ - Massa específica

R_{ef} – Raio interno efetivo

Re – Número de Reynolds

\mathcal{E} - Rugosidade equivalente da parede do tubo

$\dot{\gamma}$ - Taxa de cisalhamento

T_t – Temperatura de transição

τ - Tensão de cisalhamento

τ_0 - Tensão de cisalhamento inicial

f - Fator de atrito de Darcy

$f(T)$ - Fator preditor do fenômeno de parafinação

$f(T)'$ – Fator preditor da deposição de parafinas

$f(T)''$ – Fator preditor do arraste de parafina

Q – Vazão do fluido

v – Velocidade média

μ – Viscosidade do fluido

A, B, C, E, Ct e C' – Parâmetros de ajuste do modelo

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1 Parafinas.....	16
2.2 Propriedades dos Óleos Parafínicos.....	18
2.2.1 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC).....	18
2.2.2 Propriedades reológicas.....	18
2.3 Mecanismos de Transporte e Deposição Parafínica.....	20
2.3.1 Difusão Molecular.....	20
2.3.2 Difusão Browniana.....	22
2.3.3 Sedimentação Gravitacional.....	22
2.3.4 Dispersão por Cisalhamento.....	23
2.4 Efeitos dos Fatores Operacionais na Deposição de Cera.....	24
2.4.1 Efeito da Temperatura de Entrada do Óleo.....	25
2.4.2 Efeito da Temperatura da Parede.....	25
2.4.3 Efeito do ΔT constante.....	26
2.4.4 Efeito da Vazão de Óleo.....	27
2.4.5 Efeito do Conteúdo da Cera.....	28
2.4.6 Efeito da Duração da Deposição.....	28
2.4.7 Efeito dos Hidratos Gasosos e Asfaltenos.....	28
2.4.8 Efeito do Envelhecimento e endurecimento do depósito.....	29
2.4.9 Efeito do Teor de Água.....	30
2.5 Classificação dos Fluidos.....	33
2.5.1 Fluidos Newtonianos.....	33
2.5.2 Fluidos Não Newtonianos.....	33
2.5.2.1 Modelo de Fluido de Potência.....	34
2.5.2.2 Modelo de Plásticos de Bingham.....	35
2.5.2.3 Modelo de Herschel-Bulkley.....	35
2.6 Alternativas Utilizadas no Combate e Controle da Precipitação de Ceras.....	36
2.7 Perda de Carga no Escoamento de Petróleo.....	37
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	41

3.1 Modelo de Perda de Carga Considerando Fluido Newtoniano (1).....	45
3.2 Modelo de Perda de Carga Considerando Fluido Não-Newtoniano (2).....	49
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5. CONCLUSÕES.....	60
REFERÊNCIAS.....	61

1. INTRODUÇÃO

De acordo com a *International Energy Agency* (IEA), no seu cenário base *World Energy Outlook* (2016), até 2040 haverá um aumento de 30% da demanda energética mundial. Apesar do crescimento quanto ao consumo do óleo diminuir durante esse período de previsão, irá alcançar os 103 milhões de barris diários em 2040.

O estado da Bahia, na região do recôncavo, foi o precursor da produção de petróleo em escala comercial. Em março deste ano, a Bacia do Recôncavo produziu com 83 campos produtores (ANP, 2018). A maior parte da produção baiana consta de petróleo parafínico, exigindo maior atenção quanto à garantia de escoamento, no que diz respeito à deposição de parafina nas paredes da tubulação, deposição essa também chamada de cera.

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos e contaminantes, que muitas vezes tem a água associada a sua produção. Os hidrocarbonetos formam uma mistura de constituintes saturados (parafinas, iso-parafinas e naftênicos), aromáticos, resinas e asfaltenos. Iniciando a produção, a chegada dos hidrocarbonetos às instalações na superfície depende de fatores associados à garantia de escoamento, que visam a melhoria na vazão e recuperação do petróleo (FERREIRA; CARDOSO, 2011).

No reservatório, onde a temperatura varia de 70-150°C e a pressão está normalmente acima de 2000 psi, as moléculas de parafina estão dissolvidas no petróleo bruto. Quando começa a escoar, tende a perder temperatura para a vizinhança, atingindo a temperatura do início do aparecimento de cristais (TIAC) e desencadeando a deposição de parafinas na parede da tubulação mais fria. Esse é um dos principais problemas para a garantia de escoamento, principalmente para a produção marítima (pela menor temperatura no fundo do mar), pois limita o fluxo de petróleo, levando ao aumento da perda de carga no oleoduto por fricção, aumento do consumo de energia, mau funcionamento de equipamentos e redução do diâmetro interno efetivo da tubulação (AUM *et al*, 2016; CHALA, SULAIMAN, JAAPER-JAAFER; 2018).

A precipitação de parafinas e outros sólidos nos dutos impacta em menor lucratividade na ordem de milhares de dólares por ano, levando também à menor eficiência no tratamento primário do petróleo e menor segurança ambiental. Por isso, é importante estudar o fenômeno de deposição de parafina de modo a operar os sistemas de escoamento de petróleo de forma segura e econômica (XIE;XING, 2017).

De acordo com Thomas (2004), a precipitação de parafina gera altos gastos anuais com manutenção de instrumentos e energia, impactando também na etapa de separação em superfície. As placas coalescedoras na seção líquida e os extratos de névoa na seção gasosa são suscetíveis a obstruções por parafina.

Segundo Pauly, Daridon e Coutinho (2004), a precipitação de sólidos pode gerar grandes danos a equipamentos, proporcionar operação em condições de elevado risco e, até mesmo, parada completa de produção. Esse fenômeno já vem sendo estudado, sendo as parafinas, os asfaltenos, os hidratos e a areia, os principais responsáveis pelo entupimento.

Existem sistemas propensos a formação simultânea de cera e hidratos gasosos, a exemplo do escoamento de óleos voláteis e condensados de gás. Mahabadian *et al.* (2016), estudaram as interações entre a cera e os hidratos, revelando uma sinergia entre a precipitação de ambos. A formação de hidratos aumenta a precipitação da parafina, alterando a sua composição, devido ao fato de aumentar a temperatura de fusão da parafina. A formação das ceras também aumentam sinergicamente a precipitação de hidratos, embora em uma menor extensão.

Os asfaltenos são impurezas do petróleo, com alta relação carbono/hidrogênio, contendo enxofre, oxigênio e nitrogênio e tendem a se concentrar em frações mais pesadas dispersos na forma coloidal. Lei, Han e Zhang (2016) estudaram o efeito do grau de dispersão dos asfaltenos na deposição de parafina em condições estáticas e mostraram que quando dispersos, os asfaltenos podem suprimir o processo de precipitação de cera, enquanto que quando agregados promovem a maior precipitação de parafina.

Assim como os estudos citados acima, vários outros pesquisadores estudam a precipitação de parafina com o intuito de compreender os fatores envolvidos, características e o impacto desse fenômeno no escoamento, produção e processamento do petróleo, tornando os processos mais seguros e econômicos.

Apesar da perda de carga ser uma consequência bastante evidenciada pelos pesquisadores, pouco se tem estudado o impacto da precipitação de parafina na queda de pressão. Assim, a presente pesquisa visa estudar a precipitação de parafina através de uma abordagem alternativa, tendo como objetivo principal desenvolver modelos empíricos para predição do escoamento de emulsão água/óleo de petróleo parafínico, prevendo a variação da pressão em escoamento monofásico horizontal.

Propõe-se dois modelos para prever a perda de carga em escoamento permanente de óleo em tubo horizontal com efeito da deposição de parafina, estes modelos são baseados nas equações de perda de carga em tubo horizontal de Darcy-Weisbach (modelo 1) e escoamento laminar para um fluido de potência (modelo 2) em conjunto com o modelo de deposição de parafina na parede interna do tubo proposto por Alcântara (2015). Além disso, parâmetros são incluídos em ambos os modelos e ajustados aos dados experimentais de Tarantino (2013).

Como objetivos específicos tem-se:

- Desenvolver um modelo baseado na Equação de Darcy-Weisbach para escoamento laminar e turbulento, newtoniano e estacionário;
- Considerar o fluido como não-newtoniano.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Desde que o petróleo começou a tomar grande importância no cenário político-econômico mundial, intensificaram-se os estudos em relação à deposição de materiais orgânicos e inorgânicos (areia, argilas e resíduos de corrosão) nas tubulações e equipamentos envolvidos na sua produção. As parafinas são os mais relevantes compostos orgânicos depositados na parede interna da tubulação, além dos asfaltenos e resinas, como pode ser visto na Figura 1. Nesta seção, serão apresentados os principais aspectos dos estudos realizados até o momento, quanto às características da parafina, as causas e consequências de sua deposição e os mecanismos envolvidos nesse processo.

Figura 1 – Deposição de parafinas e outros sólidos na parede interna da tubulação



Fonte: Mansoori (2009).

2.1 Parafinas

De acordo com Thomas (2004), as parafinas são hidrocarbonetos saturados, nos quais ligações simples interligam os átomos de carbono e hidrogênio, formando assim, cadeias lineares, ramificadas, cíclicas, interligadas ou não. As parafinas de menor peso molecular

compõem, principalmente, o gás natural, enquanto que aquelas de médio e alto peso são encontradas na fase líquida do petróleo. O tamanho da cadeia molecular impacta na temperatura de cristalização, sendo uma relação diretamente proporcional, ou seja, quanto maior a cadeia (maior quantidade de carbonos) maior a temperatura de cristalização (FARAYOLA; ADEBOYE; ADEKOMAYA, 2010).

No decorrer do trajeto do óleo, desde o reservatório até as unidades de separação em superfície, ocorrem alterações de temperatura devido à troca térmica entre o fluido e o meio, podendo levar a uma queda de temperatura do fluido para níveis menores que a Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC) e assim gerando a precipitação de compostos parafínicos.

De acordo com Gomes (2009) e Tarantino (2013), as parafinas podem ser divididas em dois grandes grupos, sendo um deles formado pelas macrocristalinas e outro pelas microcristalinas. As parafinas microcristalinas possuem números de carbono acima de 40 e podem ser de cadeia ramificada. Quando se solidificam, se aglomeram formando uma estrutura amorfa. Já as macrocristalinas, possuem número de carbono de 18 a 30. Por serem de cadeia curta, apresentam cristais bem definidos, visíveis a olho nu, com aspecto de agulhas.

O equilíbrio termodinâmico entre as fases está diretamente ligado à cristalização das parafinas. Na maioria das vezes, a despressurização e o resfriamento comuns no processo de produção do petróleo são os principais fatores que interrompem o equilíbrio. Segundo Gomes (2009), o fenômeno de precipitação da parafina pode ser desencadeado pela ação de três mecanismos:

- Efeito Termodinâmico: precipitação e deposição dos cristais que saem da solução devido à redução da temperatura e pressão;
- Efeito da Estrutura Molecular: parafinas de cadeia linear e alto peso molecular facilitam sua agregação;
- Efeito Fluido-Dinâmico: regime turbulento causa uma difusão molecular e uma dispersão cisalhante, favorecendo a troca térmica e, por consequência, a saída da parafina de solução. Por sua vez, o regime laminar provoca o ancoramento e a aderência nas paredes, alinhando os cristais e favorecendo a deposição da parafina.

2.2 Propriedades dos Óleos Parafínicos

Cada petróleo possui uma quantidade relativa de cada componente de hidrocarbonetos, que permite sua classificação de acordo com a predominância desses compostos, que dá ao petróleo características próprias. Os óleos parafínicos possuem uma quantidade relativa de hidrocarbonetos parafínicos maior do que a de aromáticos e naftênicos, o que traz diferenças significativas em suas condições reológicas.

2.2.1 Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC)

Denomina-se como a temperatura na qual os primeiros cristais de parafina começam a serem formados. Pode ser verificada pelos métodos de microscopia ótica, espalhamento de luz (NIR), calorimetria (DSC), microbalança de quartzo (QCM) e reologia. De acordo com Ferreira e Cardoso (2011), a temperatura do fluido durante todo o escoamento deve ser mantida acima da TIAC com uma margem de segurança de 3°C, no caso do óleo ser considerado propenso à deposição de parafinas.

Segundo Saraceno (2007), a cristalização ocorre em três etapas:

Nucleação: formação de pequenas partículas de material cristalizado a partir dos quais irão crescer os primeiros cristais de parafina;

Crescimento: transporte de massa da solução para os núcleos formados na nucleação;

Aglomerção: cristais em crescimento se aglomeram, originando cristais de maiores dimensões.

2.2.2 Propriedades reológicas

De acordo com Ferreira e Cardoso (2011), o ponto de fluidez, a força gel e a viscosidade aparente são as propriedades reológicas a serem avaliadas nos óleos parafínicos. Sendo:

Ponto de Fluidez: é a temperatura na qual um fluido para de escoar devido à formação de cristais de parafina e gel. Quanto mais a temperatura do escoamento cai e se afasta da TIAC, mais se aproxima do ponto de fluidez. Essa propriedade é diretamente proporcional à composição da parafina, ou seja, quanto maior a composição mais alto será o ponto de fluidez.

Força Gel: a força gel de um óleo parafínico pode ser afetada pelo tipo e composição das parafinas, taxa de resfriamento, menor temperatura do sistema, tempo de envelhecimento e histórico térmico e de cisalhamento. O óleo cru possui características gelificantes e alta viscosidade aparente, fazendo com que seu escoamento abaixo do ponto de fluidez se torne praticamente impossível.

Viscosidade Aparente: medida em uma temperatura constante e a uma dada taxa de cisalhamento, a viscosidade aparente de um fluido é inversamente proporcional à temperatura e à taxa de cisalhamento, principalmente quando se aproxima do ponto de fluidez. Esta pode ser afetada pela composição de parafinas precipitada, taxa de resfriamento, histórico de temperaturas e taxa e histórico de cisalhamento. Pedersen e Rønningsen (2000), apresentaram dados de viscosidade para 18 óleos brutos diferentes do Mar do Norte, acima e abaixo da TIAC. Nas condições em que esses óleos continham partículas de parafina precipitadas, observou-se um comportamento reológico não-newtoniano que pode ser classificado como pseudo-plástico ou plástico de Bingham. Para uma taxa de cisalhamento de 100 s^{-1} , foram observadas altas viscosidades, como 1770 mPa.s, a uma temperatura de 2°C . Enquanto que a viscosidade do mesmo óleo a 30°C foi de apenas 20 mPa.s.

Sabe-se que a temperatura é um fator relevante a ser considerado, pois acima da TIAC, o óleo possui comportamento muito próximo a um líquido newtoniano, enquanto que abaixo da TIAC, quanto menor for a temperatura, mais próximo de não-newtoniano será o comportamento do fluido.

O comportamento não-newtoniano pode dar origem a altas quedas de pressão e causar problemas em relação a paradas do escoamento, pois o óleo pode gelificar completamente e desenvolver uma força de gel significativa, capaz de interromper o fluxo e exigindo altas pressões para o retorno do seu escoamento (PEDERSEN; RØNNINGSEN, 2003).

Quando apenas a parede da tubulação está abaixo da TIAC, ocorre a deposição de uma camada de moléculas de parafina que pode crescer ao longo do tempo, diminuindo o fluxo devido à redução da área de escoamento. Isto traz bastante problemas para as condutas em ambientes de águas profundas, pois, mesmo em climas relativamente quentes, a temperatura da água será da ordem de 5°C (AZEVEDO; TEIXEIRA, 2003).

2.3 Mecanismos de Transporte e Deposição Parafínica

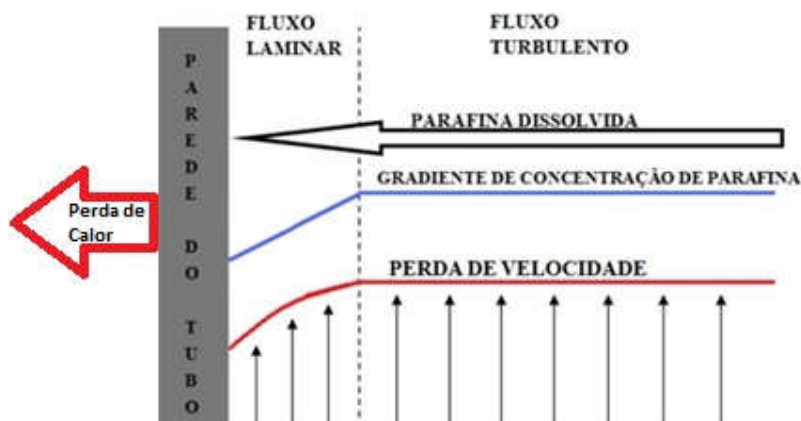
Estudos como os de Azevedo e Teixeira (2003) e Aiyejina *et al.* (2011) relatam revisões acerca da formação de ceras em tubulações de escoamento de petróleo. A modelagem da deposição da cera requer a compreensão dos mecanismos responsáveis pelo seu transporte do centro de massa do fluido até as paredes do tubo. Quando o óleo está escoando no regime laminar, o transporte transversal da cera para a parede será determinado pelos perfis de velocidade, temperatura e concentração estabelecidos pelo fluxo.

No regime turbulento, as difusividades turbulentas de momento (viscosidades cinemáticas), a concentração das espécies químicas e a temperatura provavelmente levarão a uma distribuição uniforme dos perfis de velocidade, temperatura e concentração na seção transversal do tubo. Assim, o transporte da parafina precipitada será controlado pelos gradientes predominantes na sub-camada laminar próxima à parede. Os mecanismos prováveis para a deposição de cera foram identificados por Burger, Perkins e Striegler (1981) como difusão molecular, movimento browniano, dispersão de cisalhamento e sedimentação por gravidade.

2.3.1 Difusão Molecular

De acordo com Burger, Perkins e Striegler (1981), este é o mecanismo que mais contribui para o transporte e deposição da parafina. Aiyejina *et al.* (2011) afirmam que para o fluxo de óleo cru em regime turbulento, a viscosidade cinemática, a concentração de espécies químicas e a temperatura levam a perfis de distribuição uniformes de velocidade, concentração e temperatura, o que pode ser visualizado na Figura 2.

Figura 2 – Deposição de parafinas por difusão molecular



Fonte: Adaptada de Gomes (2009).

Em tubulações *offshore*, que estão expostas a uma temperatura menor que a TIAC, existe um gradiente radial de temperatura, o qual causa uma precipitação de parafina nas regiões mais frias, ou seja, mais próximas à parede da tubulação. Esse gradiente de temperatura leva a um gradiente de concentração, devido ao fato de a solubilidade ser diretamente proporcional à temperatura. Logo, ao passo que a temperatura diminui em direção à parede da tubulação, a solubilidade da parafina também cai, reduzindo a concentração de parafina na fase líquida próximo à parede do tubo (Temperatura < TIAC).

Para Bordalo e Oliveira (2007), ocorre um desequilíbrio na concentração de material na fase líquida, entre a região central e a periférica. Este gradiente de concentração promoverá uma difusão de moléculas, transportando mais parafinas “pesadas” para a parede do duto. A tendência é de uma contínua aglutinação de parafinas na superfície interna do duto, constantemente alimentada pelo transporte convectivo de massa no escoamento longitudinal, gerando o crescimento da camada de depósito.

O processo de difusão molecular será contínuo até que não haja gradiente de temperatura entre o centro de escoamento e o meio externo. Assim, a deposição de parafinas na parede da tubulação começa a diminuir até cessar quando não houver mais diferença de temperatura, mesmo que a temperatura do óleo ainda esteja abaixo da TIAC (BIMURATKUZY; SAGINDYKOV, 2016).

2.3.2 Difusão Browniana

Alguns pontos do escoamento do óleo podem apresentar temperaturas mais baixas do que a TIAC, fazendo com que os cristais de cera se precipitem e fiquem em suspensão. Estes cristais colidirão com moléculas de óleo em agitação térmica, originando um movimento irregular e ondulante dos cristais, o movimento Browniano, na direção de menor concentração (próximo à parede do tubo). A concentração de cristais sólidos no líquido na parede é mínima, quase zero, pois os cristais estão presos na camada sólida imóvel da parede, permitindo o gradiente de concentração em sua direção, e assim, a difusão Browniana (AZEVEDO; TEIXEIRA, 2003).

O que diferencia a difusão Browniana da difusão molecular é que na primeira o deslocamento das partículas não seria promovido pelo gradiente de temperatura radial no tubulação (como acontece na segunda), mas sim pela contínua colisão mútua entre as partículas sólidas em suspensão. Na literatura, costumam relatar que a difusão Browniana afeta pouco a deposição de cera nas paredes internas do tubo (BURGER; PERKINS; STRIEGLER, 1981; RIBEIRO; MENDES; BRAGA, 1997).

2.3.3 Sedimentação Gravitacional

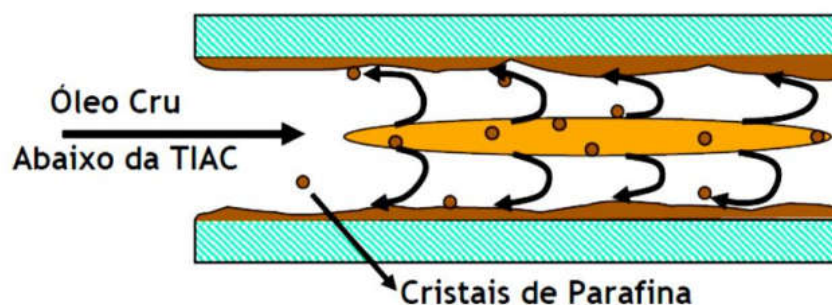
Segundo Bordalo e Oliveira (2007), esse mecanismo é normalmente negligenciado, pois sua determinação exigiria que o fluido estivesse em repouso, que o diâmetro da tubulação não fosse muito grande, e que as partículas em suspensão fossem grandes o suficiente para sofrerem os efeitos da gravidade, já que existiria uma diferença de densidade significativa em relação ao fluido no qual elas estivessem imersas. Burguer, Perkins e Striegler (1981) realizaram pesquisas em dutos horizontais e verticais, com o mesmo óleo e mesmas condições, e observaram que a variação da quantidade de parafina depositada foi insignificante.

2.3.4 Dispersão por Cisalhamento

Quando os cristais de parafina estão suspensos no óleo que escoar dentro da tubulação, eles são transportados com a mesma velocidade média e direção do óleo. No escoamento laminar (próximo à parede do tubo), a viscosidade produz um perfil de velocidade com velocidade máxima no centro do duto (tensão cisalhante é nula) e velocidade nula nas paredes do tubo (tensão cisalhante é máxima).

Entre esses dois pontos bem definidos do perfil, as partículas sólidas em suspensão ganham uma velocidade angular, devido ao gradiente de velocidade entre as camadas. Assim como na difusão Browniana, quando existem muitas partículas em colisão, pode resultar em um deslocamento lateral destas de encontro às paredes. Nesta teoria não é preciso um fluxo de calor entre a tubulação e o ambiente para que ocorra este mecanismo de deposição, que pode ser visto na Figura 3 (BORDALO; OLIVEIRA, 2007; CONTI, 2013).

Figura 3 – Deposição de parafinas por dispersão por cisalhamento



Fonte: Soares (2017).

Fasano, Fusi e Corra (2004) afirmam que para temperaturas muito inferiores à TIAC e fluxos moderados de calor, o processo dominante é a dispersão por cisalhamento, enquanto que para temperaturas mais próximas à TIAC o processo dominante é a difusão molecular. Uma forma de analisar o impacto da dispersão por cisalhamento na deposição de parafinas é minimizar os outros efeitos e analisar este fenômeno quase isoladamente.

Azevedo e Teixeira (2003) afirmam, a partir da literatura, que a dispersão por cisalhamento não contribui para a deposição, porque evidências experimentais mostram que

não há deposição de parafina na ausência de um gradiente de temperatura. Nesses estudos, misturas de óleo e cera foram bombeadas em tubulações, com temperatura de entrada abaixo da TIAC. A parede da tubulação ou foi mantida isolada ou mantida à mesma temperatura do fluido escoado, garantindo assim que não haveria fluxo de calor entre eles, criando uma condição de fluxo de calor zero.

Nessa condição não ocorre difusão molecular, já que a mesma depende da existência de um gradiente térmico, tornando a dispersão por cisalhamento um mecanismo de deposição provável. Porém, as pesquisas mostraram que não ocorreu deposição de parafinas nas paredes da tubulação, revelando influência irrelevante deste mecanismo neste fenômeno. Entretanto, a dispersão por cisalhamento torna-se relevante como mecanismo de remoção do depósito.

De acordo com Bimuratkuzy e Sagindykov (2016), a dispersão por cisalhamento está ligada à deposição de parafinas devido à rugosidade da parede fria da tubulação e por forças intermoleculares. Em escoamentos laminares, este mecanismo trará poucas interferências na deposição de parafinas, ocorrendo o contrário em escoamentos turbulentos.

Segundo Guozhong e Gang (2010), o mecanismo de dispersão por cisalhamento será relevante a depender da relação tensão de cisalhamento e a força de adesão das parafinas à camada depositada na parede. Assim, se essa relação for maior ou igual a 1 não haverá aumento de deposição, pois a força de adesão não consegue superar a força de cisalhamento, fazendo com que as partículas de parafina continuem no fluido e não consigam se depositar.

2.4 Efeitos dos Fatores Operacionais na Deposição de Cera

A deposição de cera é um problema altamente complexo devido à alta variedade nas propriedades de diferentes tipos de petróleo bruto. Vários fatores podem contribuir para a deposição de cera em tubulações, a exemplo da composição do petróleo bruto, temperatura, vazão, velocidade e tempo de residência.

2.4.1 Efeito da Temperatura de Entrada do Óleo

Alguns estudos revelam a temperatura de entrada do óleo como uma importante variável no fenômeno de deposição da parafina, a exemplo de Valinejad e Nasar (2013), que a consideraram como o segundo mais importante fator para o aumento da quantidade de cera acumulada na parede da tubulação, atrás somente do fator do gradiente de temperatura. Nesse estudo, a temperatura do fluido refrigerante (temperatura da parede) foi mantida constante (abaixo da TIAC) enquanto a temperatura do óleo era elevada (acima da TIAC), revelando que ao passo que esta última aumentava, a massa de cera depositada diminuía.

Tal fato também foi observado no estudo de Adeyanju e Oyekunle (2013), justificado pelo fato de que como a temperatura de entrada está acima da TIAC, não existem moléculas precipitando no óleo, resultando na redução de deposição da cera com o aumento da temperatura de entrada. Além disso, sob as condições fixas de temperatura da parede, a maior temperatura do óleo gerará uma temperatura mais alta na interface depósito-líquido, o que pode aumentar a solubilidade das moléculas de cera, levando em última instância a menores quantidades de depósitos.

Já Wang et al. (2015) mantiveram a temperatura da parede constante (abaixo da TIAC), e temperaturas de entrada variando tanto abaixo quanto acima da TIAC. Os pesquisadores observaram que ao passo que a temperatura de entrada aumentava, a quantidade de depósito também aumentava para ambas as situações de temperatura de entrada, justificado pelo aumento da força motriz do gradiente de temperatura, que levaria ao aumento da taxa de deposição. Para Adeyanju e Oyekunle (2013), somente no caso em que a temperatura de entrada está abaixo da TIAC é que se justifica o aumento da deposição de cera pelo aumento da temperatura do óleo.

2.4.2 Efeito da Temperatura da Parede

Em aplicações reais, a temperatura ambiente da tubulação muda com a variação das estações e com o período do dia, e *offshore* as variações são ainda maiores. Portanto, a temperatura da parede da tubulação também varia de

forma concomitante. Assim, vem sendo estudada a interferência dessa variável no fenômeno da deposição da parafina.

De acordo com Wang *et al.* (2015), mantendo-se a temperatura do óleo constante e variando a temperatura da parede foi observado que ao passo que a temperatura da parede aumenta, a taxa de deposição de cera diminui devido à redução do gradiente de temperatura e pelo fato de a força de adesão entre o depósito e a parede da tubulação para altas temperaturas de parede ser tão baixa que o depósito é erodido da parede devido ao efeito de cisalhamento.

Porém, Adeyanju e Oyekunle (2013) fixaram a temperatura do óleo (maior que a TIAC) e variaram a temperatura da parede em valores menores que a TIAC. Neste estudo, ao passo que a temperatura da parede aumentava, também aumentava a espessura do depósito, sendo justificado pelo fato de que com o aumento da temperatura, a viscosidade do óleo na interface líquido-depósito diminui continuamente, levando a uma menor força de arraste, aumentando assim a quantidade de cera depositada.

Tanto o gradiente de temperatura radial como o gradiente de concentração em relação à temperatura aumentará à medida que a temperatura do líquido de refrigeração de entrada diminui sob as mesmas condições de temperatura do óleo, o que terá um efeito positivo na deposição de cera. No entanto, aumentar a viscosidade do óleo na interface de depósito de líquido causada pela diminuição da temperatura da parede diminuirá o coeficiente de difusão molecular, o que terá um efeito negativo na deposição de cera. Assim, a deposição aumentar ou não irá depender do fator predominante no processo (ADEYANJU; OYEKUNLE, 2013).

2.4.3 Efeito do ΔT constante

Para Valinejad e Nasar (2013), a diferença de temperatura entre o óleo e a parede da tubulação apresentou-se como o principal parâmetro para o processo de deposição da cera. Seus resultados indicaram que a redução do gradiente de temperatura sempre produz uma menor deposição, sendo a massa depositada maior para valores mais baixos de temperatura do óleo e da temperatura da parede.

Segundo Singh *et al.* (2000), os depósitos precipitados durante a taxa de resfriamento mais elevadas são compostos por parafinas, tanto de alto, quanto de baixo número de carbonos. Esta mistura de parafinas de diferentes números de carbonos torna o precipitado pouco

consistente, facilitando a sua remoção por arraste. Os precipitados formados durante a taxa de resfriamento mais baixa são compostos, sem ser predominante, por parafinas de elevado número de carbono, garantindo ao precipitado maior dureza e rigidez. Não apenas a taxa de resfriamento, mas também a própria temperatura influencia diretamente o depósito formado.

Segundo Wang *et al.* (2015) os depósitos formados em menores temperaturas são compostos por hidrocarbonetos de baixos números de carbonos. Quando as temperaturas da parede e do óleo são altas, há menor adesão dos hidrocarbonetos pesados à parede, podendo ser desprendido mais facilmente.

2.4.4 Efeito da Vazão de Óleo

Dos experimentos realizados por Valinejad e Nasar (2013), foi observado que um aumento da vazão de óleo resulta em menor deposição de cera. Segundo Wang *et al.* (2015), tal fato não pode ser explicado pelo modelo de difusão molecular e sim pela dispersão por cisalhamento. O depósito de cera produzido tende a conter muito mais ceras com menor número de carbono. No entanto, essas ceras com menor número de carbono são facilmente removidas pelo arraste. Como resultado, uma taxa de fluxo maior contribui para uma menor taxa de deposição de cera.

Segundo Adeyanju e Oyekunle (2013), à medida que a velocidade aumenta do regime de fluxo laminar para o regime de fluxo turbulento, o efeito da separação por cisalhamento torna-se dominante, com a espessura do depósito aumentando quando o gradiente de temperatura radial é dominante (isto é, durante o regime de fluxo laminar) e a espessura do depósito diminui quando a separação por cisalhamento é dominante (durante o regime de fluxo turbulento). A cera que deposita a uma taxa de fluxo mais elevada é mais difícil e mais compacta a julgar pelo aumento da densidade da cera depositada durante o regime de fluxo turbulento. Em outras palavras, apenas os cristais de cera e o agrupamento de cristais capazes de se firmarem na superfície, com boa coesão entre eles não serão removidos da superfície de depósito. Para os autores, não é o regime de fluxo, mas a velocidade do fluido que é responsável pelo desgaste por cisalhamento.

2.4.5 Efeito do Conteúdo da Cera

Valinejad e Nasar (2013) consideraram o conteúdo da cera como terceiro principal motivo para deposição de parafina, onde quanto mais parafina maior a quantidade de depósito. Adeyanju e Oyekunle (2013) observaram em seu estudo que o aumento no teor de parafina no óleo resultou em um depósito de maior espessura, justificando-se pelo fato de a quantidade de cristais de cera disponível para difusão em direção à parede do tubo ser maior, aumentando assim, a deposição de cera pelo aumento dos mecanismos de dispersão por cisalhamento e sedimentação gravitacional.

2.4.6 Efeito da Duração da Deposição

Valinejad e Nasar (2013) consideraram o tempo de residência como o quarto principal motivo para deposição de parafina. Foram analisados tempos de residência de 1, 3 e 5 horas, sendo revelado que ocorre um aumento explícito na quantidade de depósito com o aumento do tempo. Seus resultados ainda revelaram que essa tendência é maior na primeira hora de escoamento, onde a maior parte da parafina foi depositada, existindo somente um pequeno aumento durante a terceira e quinta horas avaliadas.

2.4.7 Efeito dos Hidratos Gasosos e Asfaltenos

Mahabadian et al. (2016) estudaram os efeitos mútuos entre hidratos e as parafinas quando escoam juntos na tubulação. As baixas temperaturas influenciam tanto na formação do depósito de parafina quanto na formação dos hidratos gasosos. A formação de hidratos pode aumentar significativamente a temperatura de fusão da cera, especialmente em pressões mais altas e, na presença de maiores proporções de frações leves e água na alimentação geral.

Além disso, um aumento significativo na precipitação de cera, bem como uma mudança considerável na composição de cera, devido à formação de hidratos podem ser observados, já que a formação de hidratos resulta no consumo de hidrocarbonetos leves e reduz a capacidade

da fase de hidrocarbonetos líquidos de dissolver sólidos pesados. As ceras também podem aumentar a precipitação de hidratos, embora de forma limitada.

Alcazar-Vara, Garcia-Martinez e Buenrostro-Gonzales (2012) observaram que a presença de asfaltenos do óleo parafínico pode contribuir, mesmo que em pequenas proporções, na queda da TIAC e da temperatura de fusão. Para eles, as moléculas de asfaltenos inibem o processo de nucleação por interferirem na interação intermolecular das parafinas. Já em relação à viscosidade, verificaram que quanto mais asfaltenos aromáticos menor será a viscosidade do sistema, pois o núcleo aromático dos asfaltenos interfere nas moléculas de parafina e inibe o crescimento do núcleo cristalino deixando-o menos estável.

Lei, Han e Zhang (2016) analisaram os efeitos do grau de dispersão dos asfaltenos na deposição de parafina, observando que quanto menor a molécula de asfaleno e quanto mais disperso ele estiver, maior será a taxa de deposição de parafina. As moléculas de asfaleno não se mostraram como obstáculos espaciais para a deposição de parafina. De acordo com Rogel *et al.* (2016), quando parafinas começam a se depositar, parte dos asfaltenos também se depositam com a cera, principalmente os menos solúveis.

2.4.8 Efeito do Envelhecimento e endurecimento do depósito

Nos últimos anos, pesquisadores encontraram que os componentes depositados na parede da tubulação mudam com o tempo, fenômeno chamado de envelhecimento do depósito. Durante o processo de envelhecimento, os componentes de parafina pesada difundem para dentro da camada do depósito, enquanto a parafina leve difunde para fora da camada de depósito, de modo que a mesma endureça com o tempo e se torne mais difícil de remover. Os componentes de n-parafina mais pesados difundidos para fora do depósito definem o chamado número de carbono crítico (NCC) (QUAN *et al.*, 2015).

Valinejad e Nasar (2013) verificaram o fenômeno de contra-difusão, moléculas acima do NCC difundem para dentro do depósito e abaixo do NCC para fora do depósito, ao passo que o tempo de escoamento aumentava. Com isso, o depósito fica enriquecido com parafinas de alto peso molecular, aumentando a TIAC do depósito, pois a mesma está relacionada diretamente com o número de carbonos dos componentes.

De acordo com Quan *et al.* (2015), ajustes na temperatura de entrada do óleo podem controlar a deposição de cera nas paredes da tubulação. Temperaturas de entrada mais baixas promovem o depósito com menos componentes com alto número de carbono, reduzindo assim, a dureza do depósito. Já ao manter a temperatura do óleo constante e aumentar a temperatura da parede, o número de componentes com alto número de carbonos também aumenta, levando assim, à maior dureza do depósito.

2.4.9 Efeito do Teor de Água

Durante a produção do petróleo não é incomum a presença de água, o que resulta em água produzida em condições de superfície. Esta pode ser proveniente do próprio reservatório de petróleo, que ocorre devido a um influxo de água, ou pode ser resultado de processos de estimulação do poço, quando não mais possui energia interna suficiente para produção, como é o caso do processo de injeção de água do meio externo para dentro do reservatório.

A presença de água no óleo possibilita o início do processo de emulsificação, ou seja, formação de emulsões, que nada mais são que sistemas onde uma fase líquida imiscível está dispersa como partículas (fase dispersa) em outra fase imiscível (fase contínua). Existem três tipos de emulsões, sendo água em óleo (A/O) quando a água está dispersa em óleo (fase contínua), óleo em água (O/A) quando o óleo está disperso em água (fase contínua) e múltipla, quando A/O ou O/A estão dispersas em outra fase imiscível, podendo ser a própria água ou óleo (A/O/A ou O/A/O) (WONG; LIM; DOL, 2015).

Em linhas gerais, as emulsões A/O são geradas quando o BSW (Basic Sediments and Water) está abaixo da faixa entre 60% e 80%, a depender do tipo de óleo, enquanto que acima dessa faixa formam-se as emulsões O/A. Dentro da faixa entre 60% e 80% costuma estar o ponto de inversão de fase (PESSOA, 2014).

As emulsões A/O são comumente chamadas de “mousse de chocolate” e possuem características e propriedades diferentes. De acordo com Fingas e Fieldhouse (2003), emulsões A/O mais estáveis possuem de 70% a 80% de água, expandindo seu volume em torno de duas a cinco vezes do original, aumentando sua densidade de 0,8g/ml para 1,03g/ml e viscosidade na ordem de 1000mPa.s, alterando a característica de líquido para um material semi-sólido pesado.

As emulsões água em óleo podem ser classificadas, quanto à estabilidade, de três formas: estáveis, mesoestáveis e instáveis, que diferenciam-se pelo aspecto visual e pelas características reológicas. Emulsões estáveis são semi-sólidas e avermelhadas e, na maior parte das vezes, aumentam sua viscosidade aparente devido ao aumento de sua elasticidade, creditada à forte interface viscoelástica causada pelas moléculas de asfaltenos, devido ao aumento do alinhamento das moléculas de asfaltenos na interface óleo-água. Apresentam teor médio de água de cerca de 70%-80% no dia da formação, permanecendo assim por pelo menos uma semana. A viscosidade após a formação mede 400 vezes mais que o óleo original, e uma semana depois a viscosidade sobe para 850 vezes (FINGAS, 2014).

Emulsões mesoestáveis podem ser vermelhas ou pretas e possuem características entre as estáveis e as instáveis. Suspeita-se que essas emulsões ou não possuem estabilizantes suficientes para garantir a estabilidade ou possuem muitas substâncias desestabilizantes, a exemplo de alguns aromáticos. As mesoestáveis podem ser desfeitas, formando camadas de óleo e emulsões estáveis. Em condições de laboratório, costumam se separar em menos de três dias. Apresentam teor médio de água entre 60%-65% no primeiro dia de formação e menos de 30% uma semana depois. A viscosidade depois da formação da emulsão aumenta menos que no caso das emulsões estáveis (FINGAS, 2014).

Já as emulsões instáveis apresentam a cor do óleo que lhe deu origem e se degradam rapidamente após agitação, separando a água do óleo em algumas horas. A quantidade de água após a formação da emulsão não é significativa. Sua viscosidade aumenta pouco em relação ao do óleo inicialmente, não chegando a aumentar em 20 vezes (FINGAS; FIELDHOUSE, 2003; FINGAS, 2014).

O conteúdo de água não é um indicador de estabilidade em si, porém sabe-se que emulsões estáveis possuem mais de 70% (em massa) de água, enquanto que as instáveis geralmente contêm menos de 50% de água. A quantidade de água na emulsão após uma semana é mais confiável do que o teor inicial, já que as emulsões menos estáveis se degradam rapidamente (FINGAS;FIELDHOUSE, 2003).

A estabilidade das emulsões A/O é descrita como a resistência das gotas de água à coalescência, ou seja, as partículas de água não se unem para formar gotas maiores com facilidade. Em linhas gerais, os fatores que alteram ou determinam a estabilidade de uma emulsão é o percentual em massa de asfaltenos e resinas, o percentual em massa dos

componentes aromáticos voláteis e o tempo em que a emulsão permanece após ser formada (WONG; LIM; DOL, 2015).

Zaki, Schoriing e Rahimian (2000) estudaram os efeitos das resinas e asfaltenos na estabilidade das emulsões água em óleo parafínico, e concluíram que o aumento na concentração de asfaltenos causam um aumento na estabilidade das emulsões. As resinas interagem com as parafinas e levam a uma maior agregação dos asfaltenos. Estes, em forma de agregados sólidos, formam núcleos onde ocorre a acumulação de cristalitos de parafina (cera). Como o asfaleno é polar, permanece na interface água/óleo, fazendo com que a nucleação dos cristalitos de parafina na interface acrescente espessura à película interfacial, aumentando a estabilidade da emulsão. A presença de resinas sozinha não estabiliza a emulsão, exigindo a presença dos asfaltenos.

Farah *et al.* (2005) realizaram um estudo do efeito da fração volumétrica da fase dispersa, temperaturas e taxa de cisalhamento na viscosidade das emulsões A/O, e mostraram que emulsões A/O apresentaram comportamento newtoniano em altas temperaturas e altas frações volumétricas de água (máximo de 40% neste estudo). Em temperaturas abaixo da TIAC, as emulsões A/O apresentaram comportamento de fluido não newtoniano (fluido de Bingham) em todas as taxas de cisalhamento medidas (10s^{-1} a 80s^{-1}).

De acordo com Oliveira *et al.* (2010), a presença de água emulsionada, principalmente acima de 50%, aumenta efetivamente o ponto de fluidez e a viscosidade do óleo, impactando assim em uma maior perda de carga, principalmente em fluxos multifásicos *offshore*. Segundo Pessoa (2014), esse aumento chega até um determinado valor de BSW, quando a viscosidade cai para bem próximo a da água, justamente no ponto de inversão quando a emulsão muda de A/O para O/A.

Tarantino (2013) estudou emulsões A/O de óleos parafínicos com BSW entre 5% e 35%, concluindo que devido ao baixo teor de água, o ponto de fluidez das amostras não se alterou e não houve diferença significativa da perda de carga relacionada diretamente a esta variável na faixa de trabalho estudada. Bordalo e Oliveira (2007) verificaram em seu estudo que o escoamento bifásico água-óleo possibilita menor perda de carga, pelo fato da fase água dificultar a deposição de parafinas na parede da tubulação por ela molhada.

2.5 Classificação dos Fluidos

Os fluidos podem ser classificados, quanto às suas características reológicas, como Newtonianos e Não-Newtonianos.

2.5.1 Fluidos Newtonianos

Para os fluidos newtonianos, o comportamento do escoamento é independente do tempo, ou seja, existe uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento. A viscosidade é influenciada pela temperatura e composição do fluido, e independe da tensão de cisalhamento. O principal modelo para fluidos newtonianos baseia-se na Equação 1:

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1)$$

onde τ é a tensão de cisalhamento, μ a viscosidade e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento.

Além disso, os fluidos newtonianos não possuem comportamento elástico e nem dependência de suas propriedades em relação ao tempo. São exemplos desse tipo de fluido, a água, o ar, a gasolina e o leite.

2.5.2 Fluidos Não Newtonianos

A principal característica dos fluidos não newtonianos é a não linearidade da taxa de cisalhamento, ou seja, a viscosidade varia de acordo com a taxa de cisalhamento, não sendo constante. Podem ser divididos em viscoelásticos, dependentes do tempo e não dependentes do tempo.

Os fluidos viscoelásticos possuem propriedades elásticas dos sólidos e viscosas dos fluidos, a exemplo dos fluidos biológicos. Aqueles dependentes do tempo podem ser classificados em tixotrópicos e reopéticos, não possuindo propriedades elásticas. Quando

submetidos a uma taxa de cisalhamento fixa, a viscosidade aparente dos tixotrópicos diminuem com o tempo, enquanto que os reopéticos demonstram comportamento inverso da viscosidade aparente.

Fluidos não newtonianos independentes do tempo são classificados em pseudoplásticos e dilatantes a depender da forma como a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento. Os pseudoplásticos caracterizam-se pela queda da viscosidade aparente ao passo que a taxa de cisalhamento aumenta ao longo do escoamento, já os dilatantes revelam um comportamento oposto quanto à viscosidade, ou seja, esta aumenta com o incremento da taxa de cisalhamento.

2.5.2.1 Modelo de Fluido de Potência

Conhecido também como equação de Ostwald-de-Waele, o modelo de Fluido de Potência parte da ideia de que a viscosidade é função da taxa de cisalhamento, sendo representado pela Equação 2:

$$\tau = k \left(\dot{\gamma} \right)^n \quad (2)$$

onde k e n são parâmetros de caracterização do fluido, que se referem ao índice de consistência e o comportamento do escoamento, respectivamente. Este modelo destina-se ao estudo dos pseudoplásticos e dilatantes, onde n assume valores maiores que 1 para dilatantes e menores que 1 para pseudoplásticos. Caso assuma o valor unitário, o fluido será considerado como newtoniano.

Oliveira et al. (2010) analisaram emulsões A/O e perceberam que aquelas que apresentavam teor de água maior do que 50%, possuíam comportamento de um fluido pseudoplástico depois que atingiam a TIAC, utilizando assim, o modelo de Fluido de Potência para sua caracterização.

2.5.2.2 Modelo de Plásticos de Bingham

Os plásticos de Bingham diferenciam-se dos fluidos newtonianos por precisarem vencer uma tensão inicial acima de uma tensão limite de escoamento para começarem a fluir, pois abaixo da tensão limite apresentam comportamento de um sólido. O modelo segue a Equação 3:

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma} \quad (3)$$

onde τ_0 é a tensão de cisalhamento inicial.

Farah *et al.* (2005) realizaram um estudo sobre a viscosidade das emulsões A/O, e mostraram que, em temperaturas abaixo da TIAC, apresentaram comportamento de fluido não newtoniano do tipo fluido de Bingham em todas as taxas de cisalhamento medidas (10s^{-1} a 80s^{-1}).

2.5.2.3 Modelo de Herschel-Bulkley

Descreve o comportamento dos fluidos não dependentes do tempo (pseudoplásticos e dilatantes) que possuem tensão limite. Foi desenvolvido após o modelo de Bingham, sendo acrescentado o parâmetro n , que quando este assume o valor 1, torna-se idêntico ao seu modelo de origem.

$$\tau = \tau_0 + k \left(\dot{\gamma} \right)^n \quad (4)$$

Haj-Shafiei, Ghoshi e Rousseau (2013) realizaram uma análise reológica de emulsões A/O de óleos parafínicos e utilizaram o modelo de Herschel-Bulkley para quantificar a tensão

de cisalhamento inicial da emulsão. Verificaram que a tensão de cisalhamento aumentava ao passo que se elevava a fração de água em emulsões recém formadas. Com o envelhecimento da emulsão, a tensão de cisalhamento se mostrava maior nas amostras com menor teor de água, devido ao contínuo processo de cristalização das parafinas.

2.6 Alternativas Utilizadas no Combate e Controle da Precipitação de Parafinas

A deposição de parafinas causa graves problemas operacionais nos campos de petróleo levando à queda de produção, avarias em equipamentos e parada de produção. Assim, é importante a implementação de medidas de mitigação do depósito e de remoção quando o mesmo já estiver se instalado.

Uma das primeiras formas de mitigação é baseada nos estudos de Coberly (1942, *apud* Al-Yaari, 2011), conhecida como “Cold Flow”. Uma pasta sólida é formada na primeira seção do tubo, transportada de forma estável sem deposição sólida adicional. Na saída do processo, o óleo está na mesma temperatura externa à tubulação e todas as ceras potenciais foram precipitadas. Esse mecanismo baseia-se no fato de escoar o óleo parafínico abaixo da TIAC para que as moléculas de parafina se precipitem e sejam transportadas, reduzindo a possibilidade de deposição na parede da tubulação.

Para isso, pode ser realizado o isolamento da linha para que haja a menor perda possível de calor para o ambiente externo. O principal tipo de duto utilizado é o duto em duto, o seja, um tubo de aço dentro de outro, o qual permite o uso de uma maior variedade de materiais isolantes, a depender da localização, lâmina d’água e propriedades do fluido a ser carregado.

Outra maneira classificada como mitigadora é a injeção de inibidores químicos no poço ou na árvore de natal antes da cristalização das parafinas. Os modificadores de cristais são compostos poliméricos solúveis somente em óleo, devendo ser injetados acima da TIAC, podendo atuar também como redutores do ponto de fluidez, reduzindo a temperatura do ponto de gelificação e da viscosidade do óleo em baixas temperaturas.

Os surfactantes, ou dispersantes, também inibem o crescimento da taxa de deposição, porém sua ação é prevenir a aglomeração de parafinas e reduzir as forças de aderência às paredes dos dutos a partir do processo de encapsulamento das parafinas. Devem ser usados com cautela, pois podem causar problemas de separação no processamento primário e dificuldades

no bombeamento por serem, em geral, muito viscosos em temperatura ambiente. Além disso, ainda podem ser incompatíveis com outros químicos, a exemplo do metanol, utilizado para inibição termodinâmica de hidratos (FERREIRA; CARDOSO, 2011).

Como não se pode impedir totalmente a deposição de parafina, existem mecanismos destinados a remover a cera depositada na parede das tubulações. A remoção mecânica por passagem de PIGs é um dos mais conhecidos métodos de remoção, onde são utilizados raspadores para remover eficazmente a parafina. Indica-se que a remoção mecânica seja utilizada associada a outros mecanismos de remoção, de forma frequente, visto que o depósito tende a envelhecer/endurecer com o decorrer do tempo.

Aditivos químicos aromáticos, como o solvente xileno, removem ou enfraquecem os depósitos parafínicos. São, em geral, destinados ao apoio em casos de remediação de situações complexas devido à preocupação com armazenagem e manuseio quanto aos riscos de segurança e saúde. O óleo produzido também pode ser aquecido pela circulação de um fluido quente, podendo este ser vapor, água do mar ou óleo diesel (FERREIRA; CARDOSO, 2011).

O tratamento com ondas ultrassônicas é um método relativamente novo, ainda em estudo, aplicado em poços e tubulações. O aparelho gera uma frequência ultrassônica capaz de quebrar as moléculas de parafina e prevenir sua deposição (TOWLER; CHEJARA; MOKHATAB, 2007).

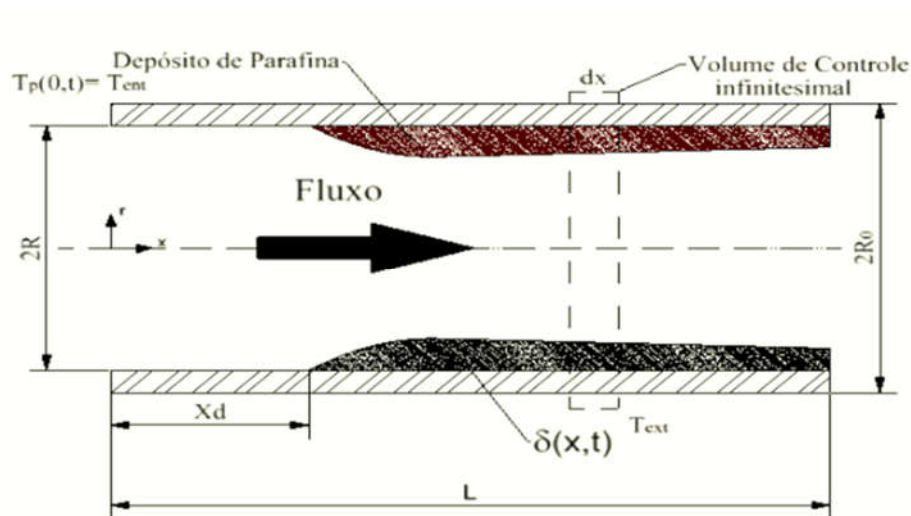
2.7 Perda de Carga no Escoamento de Petróleo Parafínico

Para o estudo da perda de carga em escoamento de fluidos incompressíveis e newtonianos em regime permanente, costuma-se observar o uso dos modelos de Hagen-Poiseuille e Darcy-Weisbach. Escoamentos de petróleo são mais complexos e exigem modelos que mais se adequem a suas peculiaridades, a exemplo de fluxos multifásicos e com alta viscosidade, principalmente, quando se trata de escoamentos de óleos parafínicos. Muito se tem estudado acerca dos mecanismos de deposição de parafina em oleodutos, a exemplo dos trabalhos de Burger, Perkins e Striegler (1981), Creek *et al.* (1999), Huang *et al.* (2011) e Wang *et al.* (2015), porém existem poucos estudos sobre a perda de carga nesse tipo de escoamento.

Na Figura 4 está representado um esquema de deposição de parafina em tubo circular, que possui espessura (δ) variando com a posição axial (x) e com o tempo (t). Quando o óleo

entra na linha de produção de raio interno (R), externo (R_0) e comprimento (L), com temperatura de entrada $T_p(0,t)=T_{ent}$, e atinge a TIAC, em um comprimento crítico (x_d), a parafina começa a se precipitar, fazendo com que a tubulação se divida em uma região quente ($0 \leq x < x_d$) e outra região fria ($x_d \leq x \leq L$) onde ocorre a deposição da parafina.

Figura 4 – Seção longitudinal do tubo com parafina depositada.



Fonte: Porto e Lima (2017).

Ribeiro, Mendes e Braga (1997), desenvolveram um modelo para predição da perda de carga a partir do cálculo prévio da espessura do depósito, tomando como base o balanço de energia e a equação do momento. O modelo obtido a partir da equação do momento e das considerações feitas pelos autores é visto na Equação 5:

$$\frac{dP}{dx} = -f \frac{\rho Q^2}{4\pi^2 (R - \delta)^5} \quad (5)$$

onde f é o fator de atrito, ρ é a massa específica do fluido, R é o raio interno da tubulação, δ é a espessura do depósito e Q é a vazão.

Este estudo apresentou bons resultados apesar da falta de uma precisão ótima aos dados experimentais de perda de carga, provavelmente por desconsiderar os efeitos do arraste e pelo modelo de espessura do depósito não ajustar-se muito bem aos dados experimentais.

Bordalo e Oliveira (2007) compararam o comportamento da perda de carga de escoamentos de óleos parafínicos em regimes monofásico e bifásico água-óleo horizontal, percebendo-se que no caso de escoamento monofásico ocorre a deposição de parafinas nas paredes da tubulação, aumentando progressivamente a perda de carga. Já para o escoamento bifásico, a presença da água possibilitou o desenvolvimento do padrão bifásico estratificado, onde a fase água escoava abaixo da fase de óleo, o que possibilitou que não ocorresse deposição de parafina na parede da tubulação molhada pela água e deposição na face molhada pelo óleo, diminuindo a perda de carga. Quanto ao escoamento bifásico, estuda-se o padrão anular água-óleo como melhor alternativa para escoar óleos parafínicos, pelo fato da fase de água molhar toda a parede interna da tubulação, enquanto o óleo escoava no centro, impedindo a deposição da parafina.

Alcântara (2015), desenvolveu um modelo de perda de carga em escoamentos de óleos parafínicos baseado na Lei de Poiseuille, adicionando parcelas que descrevessem a deposição de parafinas, a partir do conhecimento do efeito isolante térmico (CABANILLAS, 2006) que ocorre devido ao aumento da camada de depósito formada. Assim, o modelo foi destinado somente ao escoamento laminar, já que a lei de Poiseuille limita-se ao estudo da perda de carga em escoamento permanente, newtoniano e laminar. Uma forma de ampliar as possibilidades do estudo seria utilizar a equação de Darcy-Weisbach, que é destinada a escoamentos tanto laminar quanto turbulento.

Em 2017, Porto e Lima estudaram o escoamento transiente de óleo parafínico em um sistema bidimensional baseado no estudo de Ribeiro, Mendes e Braga (1997), também observando o efeito isolante térmico da camada de parafina depositada a partir da diferença de temperatura entre o ambiente externo e o fluido interno. A Equação 6, a seguir, mostra o modelo adimensional da perda de carga desenvolvido pelos autores:

$$\Delta P^* = \frac{\text{Re}}{64L^*} \int_0^{L^*} \frac{f}{(1-\delta^*)^5} dx^* \quad (6)$$

onde ΔP^* é a perda de carga adimensional, Re é o número de Reynolds, L^* é o comprimento adimensional e δ^* é a espessura adimensional.

Os autores verificaram que o parâmetro adimensional da solubilidade, desenvolvido por eles, foi relevante na determinação da perda de carga, pois quanto maior a solubilidade adimensional maior a espessura do depósito, o que aumenta a queda da pressão do escoamento.

Van Der Gueest et al. (2018) fizeram experimentos com temperaturas próximas à TIAC de um óleo com 12% em peso de parafinas pesadas, e observaram um aumento no tempo de início de deposição das parafinas. Com isso, em alguns experimentos, a perda de carga só começou a ser observada 24 horas após o início do escoamento. Para os autores, neste momento, o mecanismo de deposição por difusão molecular não consegue explicar sozinho tal fenômeno. Assim, é necessário o conhecimento dos outros mecanismos de deposição e do comportamento não newtoniano do fluido para a compreensão desse intervalo.

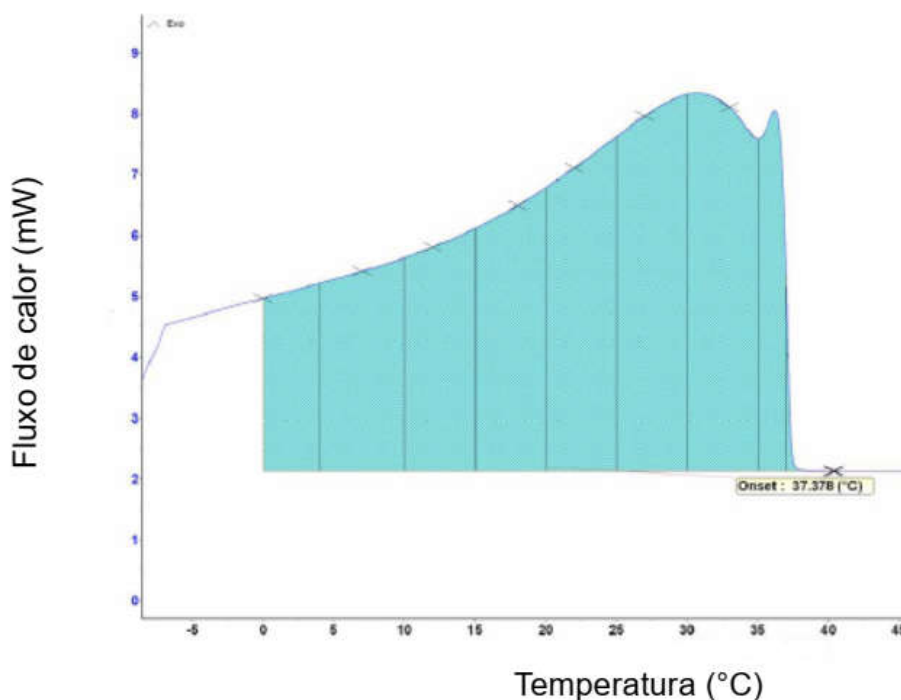
Assim, o conhecimento do que pode afetar a perda de carga no escoamento de óleos parafínicos está intimamente relacionado com o que pode afetar a espessura do depósito. Condições operacionais que aumentam a deposição de parafinas, como a redução da temperatura de entrada do óleo, a redução da vazão, elevado conteúdo de parafinas no óleo e alto tempo de residência, acabam gerando maior perda de carga.

Na literatura, a maior parte dos modelos está baseada na deposição de parafinas a partir da difusão molecular, por ser considerada como o principal mecanismo de deposição. O modelo de Alcântara (2015) veio como modelo alternativo, ao não utilizar o modelo de difusão molecular para a predição da formação de depósitos de parafina.

3. METODOLOGIA

O dados experimentais utilizados neste estudo foram extraídos dos experimentos realizados por Tarantino (2013). O autor fez experimentos para caracterização do óleo parafínico e das emulsões A/O (água em óleo), determinando a TIAC e a viscosidade por calorimetria e pelo viscosímetro *Brookfield*, respectivamente. A TIAC foi determinada pelo único pico exotérmico que se inicia a uma temperatura aproximada de 37,5°C, representando a liberação de calor ocorrida pela cristalização das espécies parafínicas, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Determinação da TIAC por Microcalorimetria

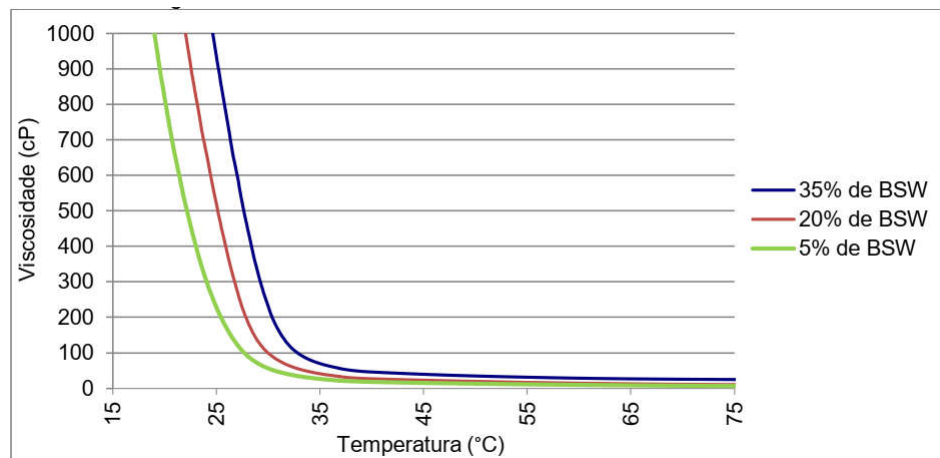


Fonte: Tarantino (2013).

A viscosidade foi analisada a partir de uma rampa linear com taxa de resfriamento de 0,5°C/min, entre 80°C a 15°C, e taxa de cisalhamento de 100s⁻¹ (PE-4CC-00512-D) (Figura 6). Tarantino (2013) analisou a viscosidade de emulsões com diferentes valores de BSW de 5%,

20% e 35%, conforme mostra a Figura 6, porém para este estudo foram utilizados os dados de BSW de 5% e 35%.

Figura 6 – Curva de Viscosidade em Diferentes Valores de BSW



Fonte: Tarantino (2013).

O teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos foi determinado a partir da análise do teor de SARA do óleo parafínico apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 – Teor de SARA do Óleo Parafínico

	PARAFÍNICO (%)
Saturados	68,7
Aromáticos	15
Resinas	15,2
Asfaltenos	1,1

Fonte: Adaptada de Tarantino (2013).

Tarantino (2013) realizou experimentos com emulsões A/O (água em óleo) de petróleo parafínico de diferentes valores de BSW em uma unidade adaptada para realizar o escoamento com controle de vazão (Q) e temperatura (T). Esta unidade foi o *WAX LOOP* 208 da PSL *Systemtechnik* com banho criostático modelo P2-C50 com software de controle, aquisição e análise de dados WL_Control. Os oito experimentos foram preparados como mostra a Tabela 2:

Tabela 2 – Variáveis dos Experimentos

Experimento	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4	EXP 5	EXP 6	EXP 7	EXP 8
BSW (%)	5	5	5	5	35	35	35	35
Vazão (mL/min)	150	150	200	200	150	150	200	200
Temp. Banho (°C)	20	25	20	25	20	25	20	25

Fonte: Tarantino (2013).

A determinação da massa específica das oito emulsões utilizadas nos experimentos foi realizada e pode ser visualizada na Tabela 3:

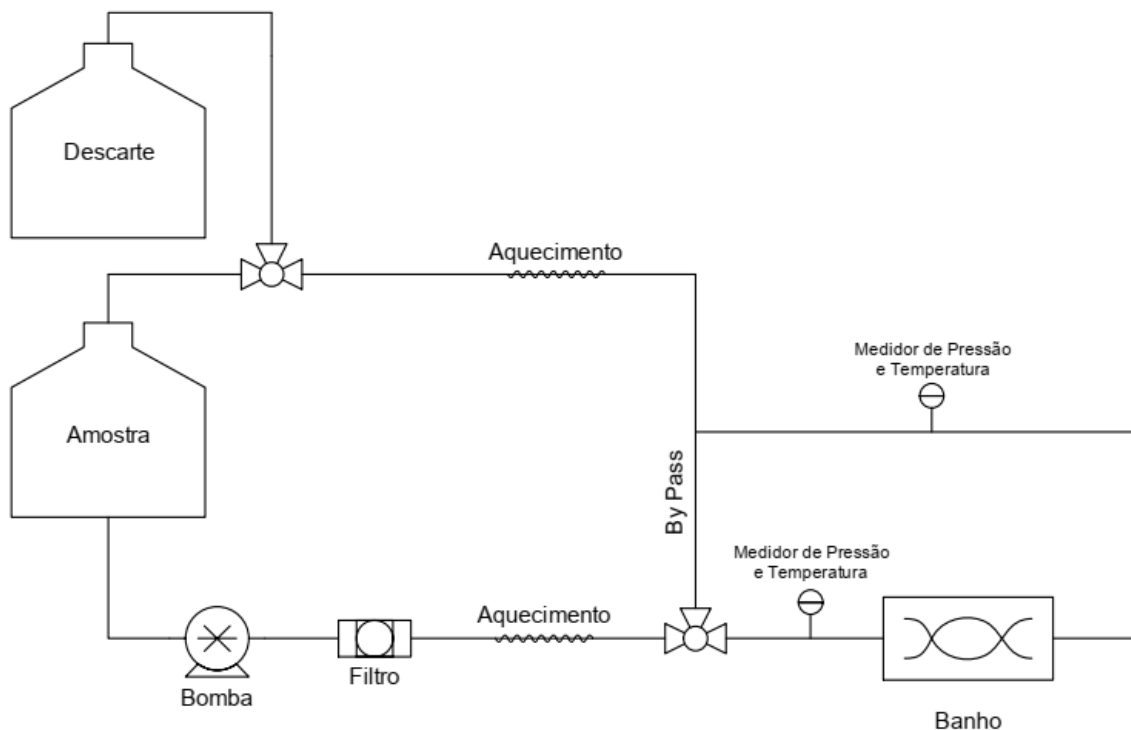
Tabela 3 – Massa Específica

Teor de Água (%)	Massa Específica (g/cm³)
5	0,8548
5	0,8548
5	0,8548
5	0,8548
35	0,9001
35	0,9164
35	0,9075
35	0,9186

Fonte: Adaptada de Tarantino (2013).

As pressões de entrada e saída foram continuamente registradas em um diagrama de tempo de ensaio, gerando dados para o diferencial de pressão. Um esquema da unidade experimental pode ser visualizada na Figura 7:

Figura 7 – Representação Esquemática da Unidade Experimental de Tarantino (2013)



Fonte: Tarantino (2013).

O fluido entra a uma temperatura de 55°C, passando pela tubulação imersa em um banho térmico. Logo após é destinado a um tanque de armazenamento e reaquecido até a temperatura de 55°C antes de passar novamente pelo banho. O tubo de teste é de aço inox de 3mm de diâmetro e 2m de comprimento. O controle de temperatura do óleo no vaso de aquecimento é realizada a partir de uma placa de aquecimento de forma manual, já o controle de temperatura do óleo que passa pela tubulação é feito a partir do sistema ligado a um banho aquecido.

A vazão do óleo é controlada a partir de uma bomba dosadora e as pressões de saída e entrada da linha são medidas através de manômetros manuais. Entretanto, foi utilizado um diferencial de pressão de 8 bar como limite de segurança.

Como o controle de temperatura de entrada foi realizada de forma manual, ocorreram erros operacionais oriundos das oscilações desta temperatura. Com o intuito de reduzir esses erros foi realizado o ajuste de curvas através da regressão polinomial de ordem maior do que dois para a temperatura de saída e a média aritmética dos dados de temperatura de entrada.

3.1 Modelo de Perda de Carga Considerando Fluido Newtoniano (1)

O modelo desenvolvido por Alcântara (2015) possui como base a Lei de Poiseuille ou Equação de Hagen-Poiseuille (Equação 7). Esta equação foi desenvolvida para escoamentos laminares e incompressíveis, fornecendo bons resultados para escoamentos com pouco atrito.

$$\Delta P = C \frac{\mu Q L}{\pi D^4} \quad (7)$$

Onde ΔP é a variação de pressão, Q é a vazão, μ é a viscosidade do fluido, L é comprimento da tubulação e D é o diâmetro externo da tubulação. A constante C diferencia-se a depender do sistema de unidades estudado. Para o modelo de Alcântara foi calculado novo valor da constante C ajustada aos dados de cada experimento.

Com o intuito de considerar as perdas por atrito, neste estudo foi substituída a Equação de Hagen-Poiseuille pela Equação de Darcy-Weisbach modificada por uma constante de ajuste C , considerando fluxo completamente desenvolvido, fluido incompressível e escoamento em estado estacionário sem variação de cota (Equação 8).

$$\Delta P = C f \frac{L \rho v^2}{2D} \quad (8)$$

Onde v é a velocidade média.

Em regime laminar, o fator de fricção é independente da rugosidade relativa e dependente unicamente do número de Reynolds. Sendo expresso pela equação a seguir:

$$f = \frac{64}{\text{Re}} \quad (9)$$

Para escoamentos turbulentos, o fator de atrito pode ser dado pela equação de Colebrooke-White, que é função da rugosidade (ε) e do diâmetro (D) da tubulação:

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \log \left(\frac{\varepsilon}{3,7D} + \frac{2,51}{\text{Re} \sqrt{f}} \right) \quad (10)$$

Com o Número de Reynolds:

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (11)$$

Assim, a Equação de Darcy-Weisbach permite ao modelo calcular a perda de carga em escoamentos turbulentos e laminares, ao contrário da Equação de Hagen-Poiseuille. Mesmo estendendo-se aos escoamentos turbulentos, a Equação de Darcy-Weisbach sozinha (assim como a Lei de Poiseuille) não consegue prever a deposição de parafinas e suas consequências. Logo, precisa-se de outras parcelas capazes de estudar os fenômenos de precipitação, deposição e arraste de parafinas.

Alcântara (2015) estimou o efeito da deposição das parafinas baseando-se no efeito isolante térmico causado por esses compostos ao precipitarem e se depositarem. As parafinas que se depositam primeiro são as de cadeia longa, podendo-se afirmar que o precipitado é composto por baixos condutores térmicos presentes no óleo, já que quanto maior o número de carbonos, maior será o calor específico do composto, e assim, menor condutividade térmica.

A partir da observação do comportamento da perda de carga e da temperatura de saída dos experimentos, Alcântara (2015) notou a existência de uma mudança comportamental da perda de carga quando a temperatura de saída do fluido tende a ficar constante. Assim, foi desenvolvido um modelo de dois períodos que caracterizasse o comportamento da perda de carga até o ponto da temperatura de transição (T_t), e depois deste ponto, quando a temperatura de saída tende a permanecer constante, e muda o comportamento da perda de carga.

Considera-se que todo o aumento de temperatura do fluido durante o experimento, seja resultado da formação da camada isolante de parafina na parede interna da tubulação, reduzindo a perda de calor do fluido para o ambiente, contribuindo para o aumento da temperatura do fluido. A formação da camada de precipitado leva ao aumento da perda de carga devido, principalmente, à redução progressiva do diâmetro efetivo interno da tubulação e ao aumento da rugosidade das paredes do sistema.

Logo, o modelo desenvolvido quantifica a perda de carga ocasionada pela precipitação de parafinas através do efeito isolante térmico que a mesma provoca.

Ao substituir a equação base do modelo de Alcântara (2015) pela equação de Darcy-Weisbach modificada, tem-se o **Modelo 1** dado pela Equação 10 que foi utilizada neste estudo:

$$\Delta P = Cf \frac{L\rho v^2}{2D} + B \sum_{t=200}^{t=t_i} \exp[Af(T)] + E \sum_{t=t_i}^{t_i} [f(T)'_i - f(T)''_i] \quad (12)$$

O termo $f(T)$ (Equação 13) foi utilizado como preditor do fenômeno da parafinação na perda de carga.

$$f(T)_i = \frac{1}{T_{saída,min}} - \frac{1}{T_{saída,i}} \quad (13)$$

onde $T_{saída,i}$ é a temperatura do óleo na saída da unidade experimental, e o termo $T_{saída,min}$ é a menor temperatura de saída observada durante todo o experimento.

Neste modelo, considera-se que a precipitação de parafinas na parede interna da tubulação ocorra de forma constante durante o escoamento. Portanto, a quantidade de parafinas em um determinado tempo deve ser função do somatório de toda parafina precipitada, desde o início do escoamento até um dado instante de tempo.

Observa-se um aumento menos acentuado da perda de carga atrelado ao comportamento constante da temperatura. O comportamento constante da temperatura pode ser explicado a partir da hipótese de que há um equilíbrio entre o depósito e o arraste de parafinas, tornando a espessura da camada do precipitado quase constante. Assim, o aumento da perda de carga não pode ser explicado somente pela redução da área disponível para o escoamento do fluido, e sim pelo aumento da viscosidade do fluido, causado pelo aumento do teor de parafinas sólidas em seu meio.

Com o objetivo de caracterizar o comportamento deste segundo período dos experimentos, foi desenvolvido o segundo período com os fatores $f(T)'$ e $f(T)''$. O fator $f(T)'$ foi estimado através da diferença entre a temperatura média do fluido ($T_{média}$) e a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) como pode ser observado na Equação 14. Este termo foi desenvolvido para quantificar o impacto da deposição de parafinas na perda de carga do escoamento. Sabe-se que quanto menor a temperatura, mais parafinas se depositam, portanto este fator deve aumentar quanto menor for a temperatura do fluido.

$$f(T)'_i = \frac{1}{T_{média} - TIAC} \quad (14)$$

Durante todo o experimento, ocorre o arraste das partículas depositadas na parede da tubulação. Quanto maior a quantidade de parafina depositada nas paredes internas, menor será o diâmetro interno efetivo. Esta redução de diâmetro provoca um aumento na velocidade do fluido, visto que a sua vazão é constante durante todos os experimentos. Assim, maior será a força de arraste exercida pelo fluido nas partículas.

O termo utilizado para estudo do arraste de parafina durante o escoamento foi desenvolvido como:

$$f(T)''_i = \frac{V_{cera\ arrastada}}{C_t} \quad (15)$$

onde C_t é uma constante de ajuste e $V_{cera\ arrastada}$ é o volume de cera arrastada durante o escoamento (Equação 16).

$$V_{cera, arrastada} = \frac{C' Q^2}{(R_{ef}^2 - \frac{V_{parafina}}{\pi L})} \quad (16)$$

onde C' é uma constante de ajuste e R_{ef} é o raio interno efetivo da tubulação.

Quanto ao volume da parafina ($V_{parafina}$), foi considerado diretamente proporcional ao fator $f(T)$ devido à falta de parâmetros e alta complexidade, aplicando-se a Equação 17 para este estudo:

$$V_{parafina} = \sum_{t=t_i}^{t_i} f(T) \cdot C_t \quad (17)$$

3.2 Modelo de Perda de Carga Considerando Fluido Não-Newtoniano (2)

O modelo empírico mais simples para estudo de fluidos não-newtonianos envolve a observação da viscosidade a partir da Equação de Ostwald-de-Waele (Modelo de Fluido de Potência), Equação 2 mostrada na seção 2.5.2.1.

Considerando escoamento laminar de um Fluido de Potência e incompressível em um tubo circular, a equação da vazão volumétrica pode ser obtida a partir da integração da distribuição de velocidade, resultando na Equação 18:

$$Q = \frac{\pi R^3}{\left(\frac{1}{n}\right) + 3} \left(\frac{(P_0 - P_L)R}{2kL} \right)^{1/n} \quad (18)$$

onde P_0 é a pressão de entrada e P_L é a pressão de saída.

Rearranjando a Equação 18, temos a equação base para o **Modelo 2** destinado ao cálculo da perda de carga:

$$\Delta P = \frac{2kL}{R} \left[\frac{Q \left(\frac{1}{n} + 3 \right)}{R^3 \pi} \right]^n \quad (19)$$

Os parâmetros k e n caracterizam o fluido e se referem ao índice de consistência e o comportamento do escoamento, respectivamente. Devido à dificuldade de encontrar valores de k e n de óleos parafínicos nas condições de escoamento deste estudo, foram utilizados os parâmetros de 0,67% Carboximetilcelulose (CMC) em água, sendo $k=3,04 \cdot 10^{-6} \text{ bar} \cdot \text{s}^n$ e $n=0,716$ (BIRD; STEWART; LIGHTFOOT, 2004).

Assim, o **Modelo 2** mantém os fatores que avaliam a precipitação, deposição e arraste de parafinas, alterando somente a equação base para o Fluido de Potência ajustada aos dados experimentais pela constante C , sendo dado por:

$$\Delta P = C \frac{2kL}{R} \left[\frac{Q \left(\frac{1}{n} + 3 \right)}{R^3 \pi} \right]^n + B \sum_{i=200}^{i=t_i} \exp[Af(T)] + E \sum_{i=t_i}^{i=t_i} [f(T)'_i - f(T)''_i] \quad (20)$$

Os modelos 1 e 2 foram simulados no *Microsoft Excel*[®], utilizando a ferramenta *Solver* para determinação dos parâmetros A , B , C , E , Ct e C' , necessários ao ajuste dos modelos aos dados experimentais. Como o controle da temperatura de entrada, no experimento, foi feita de forma manual, percebeu-se a ocorrência de oscilações nesta variável. A fim de minimizar os erros operacionais foi realizada a regressão polinomial dos dados de temperatura de saída, a partir de função própria do Excel.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Devido às condições de segurança operacional, os experimentos foram finalizados quando atingiram a diferença de pressão de 8 bar ou 6 horas de tempo de escoamento. Os dados de início dos escoamentos, até 200 s, foram excluídos devido ao período inicial de estabilização da unidade experimental. As constantes de ajuste foram determinadas para ambos os modelos e podem ser visualizadas na Tabela 4:

Tabela 4 – Parâmetros de Ajuste dos Modelos 1 e 2 (M1 e M2)

Parâmetros		EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4	EXP 5	EXP 6	EXP 7	EXP 8
<i>C</i>	M1	1,505	0,996	2,283	1,17	8,072	5,016	3,504	3,776
	M2	0,528	0,357	0,769	0,430	2,858	1,668	1,962	1,328
<i>A</i>	M1	453,73	615,74	378,50	487,95	853,59	355,84	389,17	268,66
	M2	458,59	620,22	393,01	486,43	944,96	366,04	419,81	397,76
<i>B</i>	M1	0,014	0,002	0,007	0,0005	0,005	0,005	0,003	0,007
	M2	0,014	0,001	0,006	0,0006	0,005	0,005	0,003	0,006
<i>C_t</i> (10 ⁻⁸)	M1		2,5	20	0,5				10
	M2		2,5	20	0,5				10
<i>C'</i> (10 ⁻³)	M1		5,15	10,2	0,0118				13,9
	M2		5,16	10,1	0,0483				0,0384
<i>E</i>	M1		0,332	0,067	0,006				0,268
	M2		0,332	0,066	0,006				0,073

Fonte: Autor (2018).

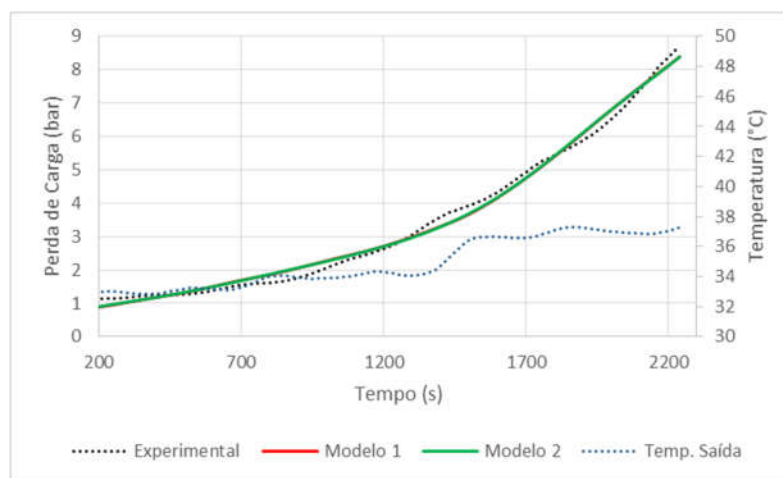
Aos experimentos 1, 5, 6 e 7 foi aplicada somente a primeira parte dos modelos (dois primeiros termos), enquanto que aos experimentos 2, 3, 4 e 8 foram aplicadas as duas partes dos modelos (três termos completos). Em todos os experimentos, percebe-se que, inicialmente, o crescimento da temperatura de saída é acompanhado por um crescimento exponencial da perda de carga, conforme Figuras 8 à 15. Este fato é justificado pelo fato de no início do escoamento, as parafinas se depositam rapidamente formando uma camada isolante que dificulta a troca térmica para a vizinhança, elevando a temperatura do óleo (PORTO, LIMA; 2017).

O aumento da temperatura do óleo faz com que haja o incremento na deposição de parafina pelo fato de aumentar o gradiente térmico e, por consequência, o gradiente de concentração, este último considerado como força motriz para o deslocamento das parafinas (WANG et al; 2015). Sendo assim, pode-se justificar o aumento exponencial da perda de carga na fase inicial dos escoamentos.

Nos experimentos 2, 3 e 4, a temperatura de saída permanece aproximadamente constante, levando a um comportamento mais linear da perda de carga. No experimento 1 não se visualiza o segundo comportamento, pois atingiu rapidamente a pressão de segurança do equipamento.

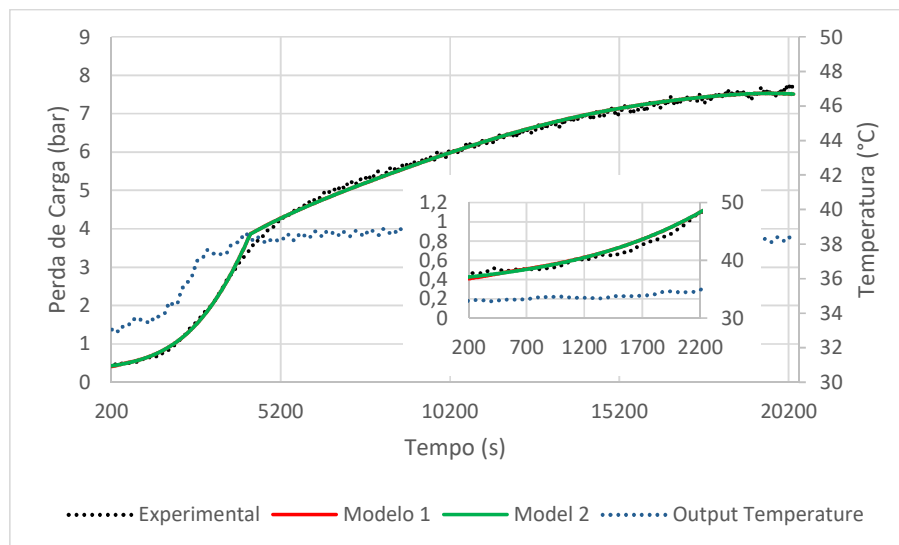
Os resultados da perda de carga com os Modelos 1 e 2 dos experimentos com 5% de BSW podem ser visualizados nas Figuras de 8 a 11:

Figura 8 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 1



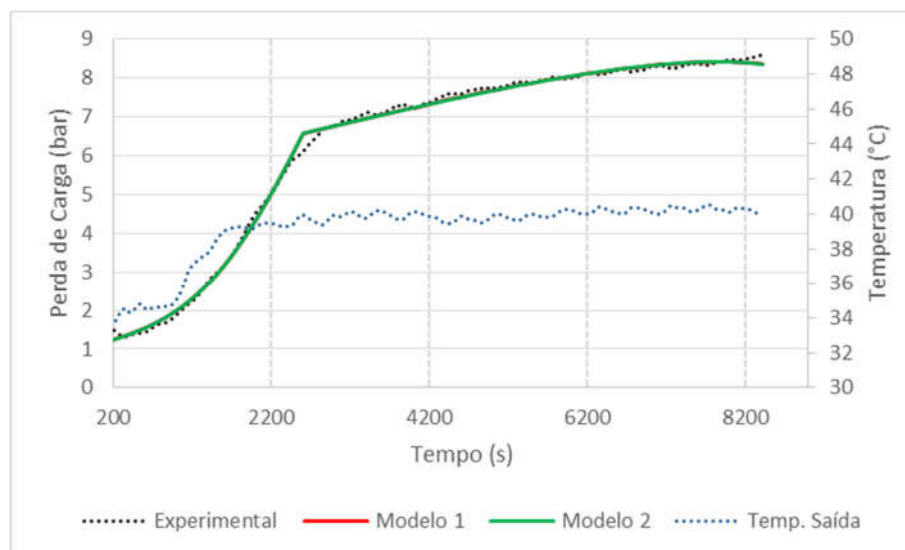
Fonte: Autor (2018).

Figura 9 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 2



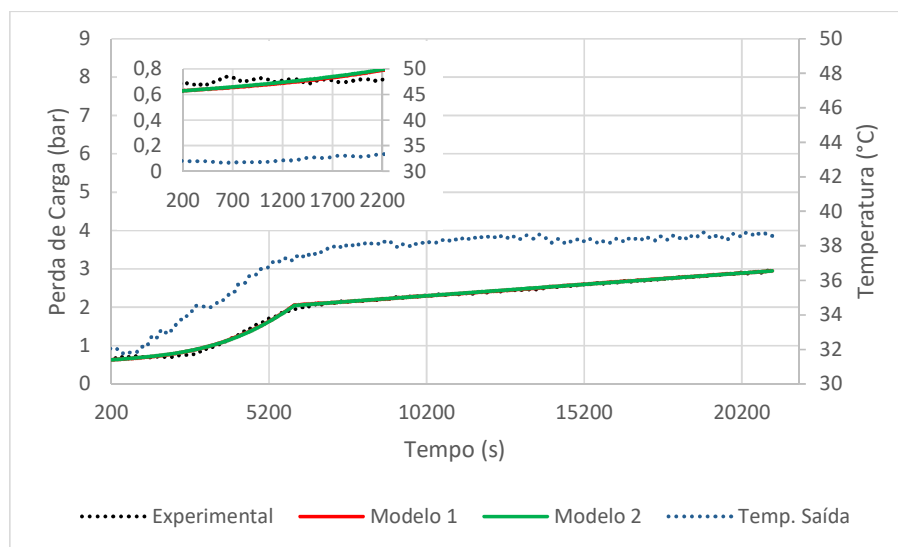
Fonte: Autor (2018).

Figura 10 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 3



Fonte: Autor (2018).

Figura 11 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 4



Fonte: Autor (2018).

Ao comparar os experimentos com BSW de 5%, percebeu-se que no tempo $t=2200s$, o experimento 1 atingiu a pressão máxima permitida, enquanto que os outros experimentos apresentaram valores de perda de carga até 5 bar. De acordo com Wang *et al.* (2015) e Quan *et al.* (2015), quanto maior for a temperatura da parede da tubulação, menor será a deposição da parafina por reduzir o gradiente de temperatura, que é considerada como a maior força motriz para o deslocamento das parafinas até a parede do tubo. Assim, diminuindo o processo de deposição, reduz-se a perda de carga.

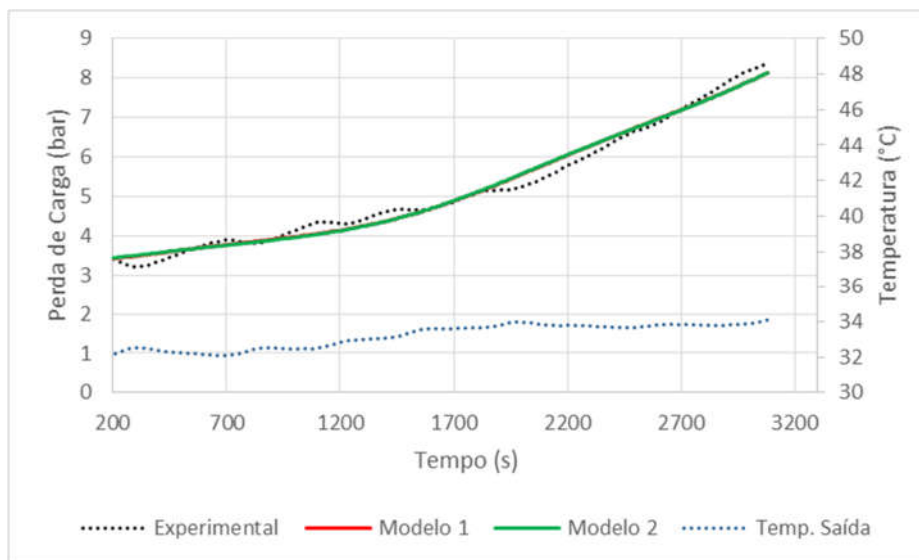
Quanto à vazão, estudos de Valinejad e Nasar (2013) e Wang *et al.* (2015) verificaram em seus estudos que o aumento da vazão contribui para a redução da deposição das parafinas pelo fato de aumentar o arraste de parafinas do depósito, diminuindo sua espessura. Assim, a perda de carga se torna menos acentuada com o aumento da vazão.

Percebe-se que os experimentos 2 e 4, ambos com maior temperatura de parede ($25^{\circ}C$), apresentaram para o tempo $t=2200s$, valores de perda de carga de 1,09 bar e 0,72 bar, respectivamente. Enquanto que os experimentos 1 e 3, com menor temperatura de banho ($20^{\circ}C$), apresentaram perda de carga de 8,37 bar e 5,02 bar, respectivamente.

Para as faixas de vazão estudadas, não se pode dizer que é uma variável dominante para determinação da perda de carga, já que o experimento 1, com menor vazão de 150 ml/min, apresentou a maior perda de carga dentre os 4 experimentos apresentados acima. Em contrapartida, em concordância com Wang *et al.* (2015), a temperatura da parede mostrou-se uma variável determinante, já que os experimentos 2 e 4 demonstraram menores valores de perda de carga.

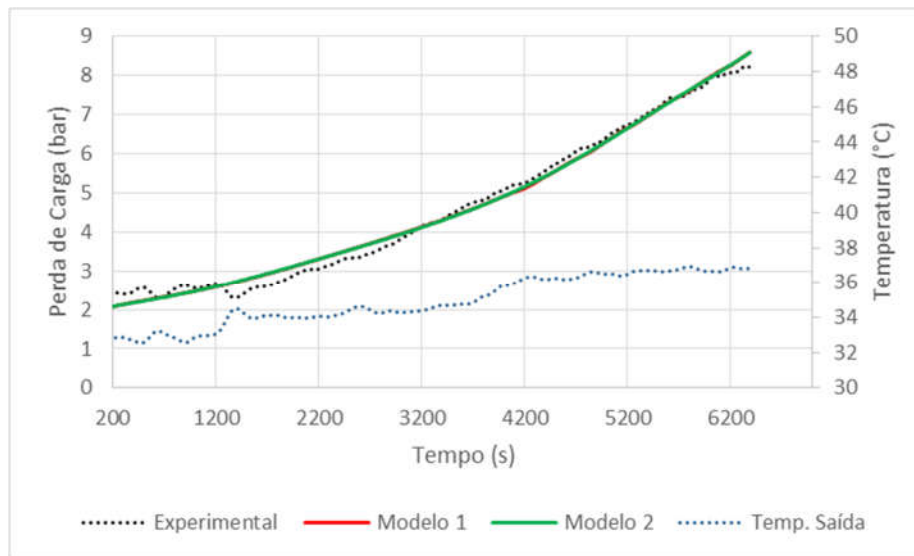
Os experimentos de 1 a 4, obtiveram menor perda de carga no início do escoamento comparado com os quatro últimos experimentos com maior BSW (35%), como pode ser visto nas Figuras de 12 a 15.

Figura 12 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 5



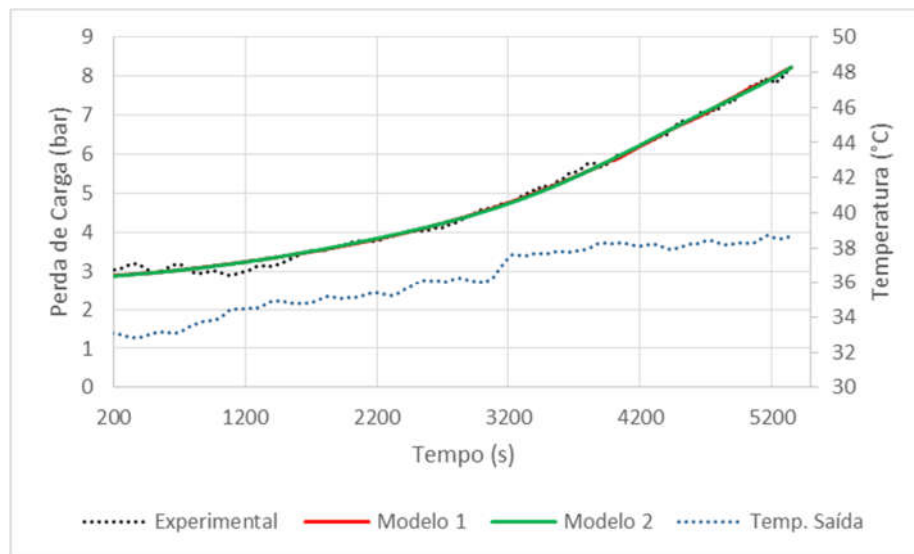
Fonte: Autor (2018).

Figura 13 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 6

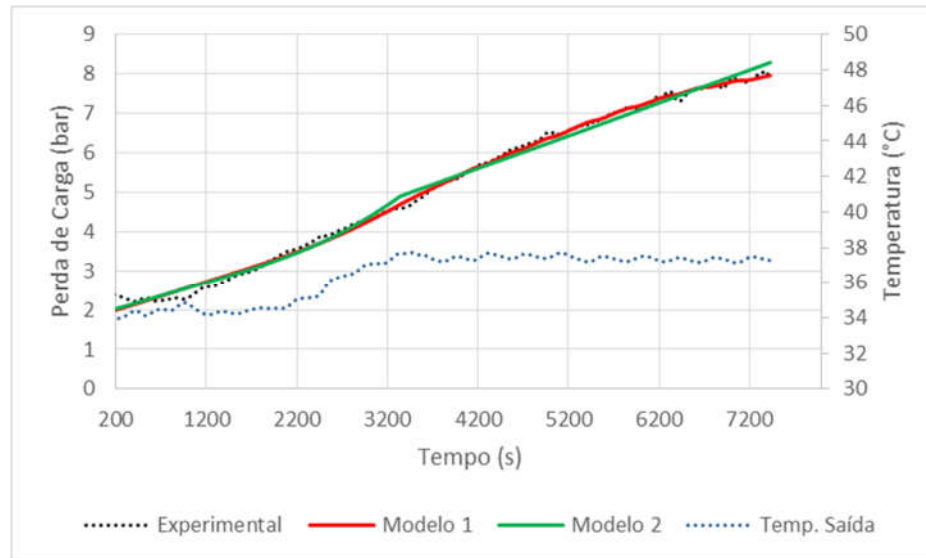


Fonte: Autor (2018).

Figura 14 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 7



Fonte: Autor (2018).

Figura 15 – Aplicação dos Modelos 1 e 2 ao EXP 8

Fonte: Autor (2018).

Em concordância com Oliveira *et al.* (2010), os experimentos de 5 a 8, de maior BSW, apresentaram maior perda de carga iniciais, possivelmente pelo fato da presença de emulsões água/óleo com maior teor de água aumentar a viscosidade fluido, aumentando assim a perda de carga por atrito. Com exceção do experimento 1, todos os experimentos com maior BSW atingiram a pressão de segurança mais rápido que os anteriores.

A Tabela 5 mostra a comparação dos coeficientes de determinação entre os modelos 1 e 2 e o de Alcântara (2015).

Tabela 5 – Coeficientes de Determinação

R^2	EXP 1	EXP 2	EXP 3	EXP 4	EXP 5	EXP 6	EXP 7	EXP 8
Modelo 1	0,993	0,992	0,988	0,988	0,985	0,990	0,995	0,985
Modelo 2	0,993	0,999	0,998	0,987	0,984	0,990	0,995	0,972
(ALCÂNTARA, 2015)	0,996	0,999	0,998	0,998	0,992	0,991	0,983	0,998

Fonte: Autor (2018).

Como visto nas Figuras de 8 a 15 e na Tabela 5, percebe-se uma boa adequação dos Modelos 1 e 2 aos dados experimentais. Assim como o modelo de Alcântara (2015), os modelos avaliados neste estudo tiveram dificuldade em representar o início do comportamento da perda de carga dos experimentos com BSW de 35%, possivelmente pelo fato de a perda de carga não alterar significativamente nos momentos iniciais.

O Modelo 1 apresentou valores adequados de coeficientes de determinação, revelando boa adequação do uso da equação de Darcy-Weisbach modificada pela constante C . Apesar deste estudo ter utilizado somente dados de escoamentos laminares, este modelo pode ser aplicado a escoamentos turbulentos, ao utilizar o fator de fricção específico, ampliando assim as possibilidades de aplicação quando comparado com o modelo de Alcântara (2015).

O Modelo 2 apresentou um comportamento linear para o segundo período do experimento 8, resultando no menor coeficiente de determinação (0,972). Zheng *et al.* (2017) estudaram o fenômeno de deposição de parafinas considerando características de fluido newtoniano do tipo *Herschel-Bulkley*, avaliando também a perda de carga. Os autores perceberam que tanto a abordagem newtoniana quanto a não newtoniana subestimaram a perda de carga, porém a não newtoniana obteve respostas mais aproximadas em relação aos dados de campo simulados por eles.

O modelo de Ribeiro, Mendes e Braga (1997) para perda de carga não apresentou valores de coeficiente de determinação que pudessem ser comparados com os resultados deste estudo. Apesar de bons resultados, não conseguiu prever precisamente os dados experimentais. Porto e Lima (2017) também não apresentaram dados de validação do modelo que pudessem ser comparados.

5. CONCLUSÕES

Para melhor compreensão de como o escoamento de óleos parafínicos pode prejudicar a garantia de escoamento foi realizada uma revisão acerca dos principais mecanismos de deposição de parafinas, fatores operacionais que podem contribuir ou mitigar o aumento da camada de depósito e algumas técnicas de combate e controle de precipitação das parafinas.

De acordo com a literatura, quando o óleo parafínico atinge sua temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) tende a adquirir o comportamento de fluidos não newtonianos, porém muitos estudos assumem a simplificação de considerar fluido newtoniano depois de atingida tal temperatura. Assim, foi feito um levantamento dos principais modelos de fluidos não newtoniano para consideração neste estudo.

Os modelos utilizados neste trabalho mostraram-se eficazes em demonstrar a perda de carga em escoamento de óleos parafínicos, considerando os principais fenômenos de precipitação, deposição e arraste de partículas de parafina. Os resultados da aplicação do modelo de dois períodos com a equação de Darcy-Weisbach corrigida apresentaram valores elevados de coeficientes de determinação (R^2), sendo o menor deles no valor de 0,986. Os resultados da aplicação do modelo de dois períodos com a Lei da Potência também apresentaram valores elevados de coeficientes de determinação (R^2), sendo o menor deles no valor de 0,975.

Os resultados indicam que o modelo de dois períodos consegue prever melhor os dados experimentais mais longos e de menor teor de água. Comparando-se com o modelo de Alcântara (2015), mostraram-se capazes em ampliar sua aplicação para escoamentos turbulentos e não newtonianos, respectivamente. Entretanto, indica-se a utilização de parâmetros específicos de óleos parafínicos para aplicação do modelo não newtoniano.

Sugere-se, então, que os modelos sejam aplicados em dados de campo para avaliação em condições reais, observando o comportamento da perda de carga fora da escala experimental, além de aprimorar os modelos considerando escoamento de fluido não newtoniano e turbulento juntos.

REFERÊNCIAS

ADEYANJU, O.A; OYEKUNLE, L.O. **Experimental Study of Wax Deposition in a Single Phase Sub-cooled Oil Pipelines**. 37th Annual SPE International Conference, Nigeria, 2013.

AIYEJINA, A; CHAKRABARTI, D.P; PILGRIM, A; SASTRY, M.K.S. Wax formation in oil pipelines: A critical review. **International Journal of Multiphase Flow**, v.37, p.671-694, 2011.

ALCÂNTARA, M.L. **Desenvolvimento de um modelo para a perda de carga em escoamento de óleos parafínicos**. 2015. 101 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2015.

ALCAZAR-VARA, L. A; GARCIA-MARTINEZ, J. A; BUENROSTRO-GONZALEZ, E. Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems. **Fuel**, v.93, p.200-212, 2012.

AL-YAARI, M. **Paraffin wax deposition: Mitigation and removal techniques**. Annual SPE International Conference, Arábia Saudita, 2011.

AZEVEDO, L.F.A.; TEIXEIRA, A.M. A critical Review of the Modeling of Wax Deposition Mechanisms. **Journal of Petroleum Science and Technology**, n. 3 e 4, v. 21, p. 393-408, 2003

ANP. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim da produção de petróleo e gás natural**, n.91, mar, 2018.

AUM, Y.K.P.G; AUM, P.T.P; FONSECA, J.L.C; BARROS NETO, E.L; DANTAS NETO, A.A; DANTAS, T.N.C. Analysis of deposition from paraffin-solvent mixtures under turbulent flow. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v.10, n.1, p.009-021, 2016.

BIMURATKUZY, K; SAGINDYKOV, B. The review of flow assurance solutions with respect to wax and asphaltene. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v.2, n.10, p.116-134, 2016.

BIRD, R. B; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N. **Fenômenos de transporte**. 2 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2004.

BORDALO, S.N; OLIVEIRA, R.C. **Escoamento bifásico óleo-água com precipitação de parafinas em dutos submarinos de produção de petróleo**. 4º PDPETRO, 2007.

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, 1981.

CABANILLAS, J.L.P. **Deposição de Parafina em Escoamento Laminar na Presença de Cristais em Suspensão**. 2006. 128 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica). Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

CHALA, G.T; SULAIMAN, S.A; JAPPER-JAAFAR, A. Flow start-up and transportation of waxy crude oil in pipelines - A review. **Journal of Non Newtonian Fluid**, v.251, p.69-87.

COBERLY, C.J. **Method for preventing wax deposits in tubing**. U.S. Patente 2303823, Dezembro 1, 1942.

CONTI, H.C. **Garantia de fluxo: Deposição de parafinas**. 2013. 50 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo). Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2013.

CREEK, J.L; LUND, H.J; BRILL, J.P; VOLK, M. Wax deposition in single phase flow. **Fluid Phase Equilibria**, v. 158, p. 801 a 811, 1999.

FASANO, A; FUSI, L; CORRERA, S. Mathematical models for waxy crude oil. **Meccanica**, v.39, p. 441-482, 2004.

FARAH, M.A; OLIVEIRA, R.C; CALDAS, J.N; RAJAGOPAL, K. Viscosity of waer-in-oil emulsions: Variations with temperature and water volume fraction. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.48, p.169-184, 2005.

FARAYOLA, K.K.; ADEBOYE, Y.B.; ADEKOMAYA, O.A. **Thermodynamics predictions of wax precipitation using the Patel-Teja equation of state.** 34th Annual SPE International Conference, Nigeria, 2010.

FERREIRA, C.D.A; CARDOSO, L.F. **Estudo da garantia de escoamento em um campo de óleo pesado em lâmina d'água rasa.** 2011. 109 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Petróleo). Escola Politécnica, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

FINGAS, M.F. Water-in-oil mulsions: Formation and prediction. **Journal of Petroleum Science Research (JPSR)**, v.3, p. 38-49, 2014.

FINGAS, M.F; FIELDHOUSE, B. Studies of the formation process of water-in-oil emulsions. **Marine Pollution Bulletin**, v.47, p.369-396, 2003.

GOMES, E.A.S. **Estudo da cristalização de parafinas em sistemas solventes/tensoativos/água.** 2009. 221 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

GUOZHONG, Z; GANG, L. Study on the wax deposition of waxy crude in pipelines and its application. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.70, p. 1-9, 2010.

HAIJ-SHAFIEL, S; GHOSH, S; ROUSSEAU, D. Kinetic stability and rheology of wax-stabilized water-in-oil emulsions at different water cuts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 410, p. 11–20, 2013.

HUANG, Z; LEE, H.S; SENRA, M; FOGLER, H.S. A fundamental modelo of wax deposition in subsea oil pipelines. **AIChE Journal**, v. 57, p. 2955-2964, 2011.

IEA. International Energy Agency. **World Energy Outlook**, 2016.

LEI, Y; HAN, S; ZHANG, J. Effect of the dispersion degree of asphaltene on wax deposition in crude oil under static conditions. **Fuel Processing Technology**, v. 146, p.20-28, 2016.

MAHABADIAN, M.A; CHAPOY, A; BURGASS, A; TOHIDI, B. Mutual effects of paraffin waxes and clathrate hydrates: A multiphase integrated thermodynamic model and experimental measurements. **Fluid Phase Equilibria**, v. 427, p. 438–459, 2016.

MANSOORI, G.A. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. **Int. J. Oil, Gas and Coal Technology**, v.2, n.2, p. 141-167, 2009.

OLIVEIRA, M.C.K; CARVALHO, R.M; CARVALHO, A.B; COUTO, B.C; FARIA, F.R.D; CARDOSO, F.L.P. Waxy crude oil emulsion gel: Impact on flow assurance. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2287-2293, 2010.

PAULY, J; DARIDON, J; COUTINHO, J.A.P. Solid deposition as a function of temperature in the n-C₁₀₊ (nC₂₄-nC₂₅-nC₂₆) system. **Fluid Phase Equilibria**, v.224, p. 237-244, 2004.

PEDERSEN, K.S.; RØNNINGSEN, H.P. Effect of Precipitated Wax on Viscosity-A Model for Predicting Non-Newtonian Viscosity of Crude Oils. **Energy & Fuels**, v.14, p. 43-51, 2000.

PEDERSEN, K.S.; RØNNINGSEN, H.P. Influence of Wax Inhibitors on Wax Appearance Temperature, Pour Point, and Viscosity of Waxy Crude Oils **Energy & Fuels**, v.17, p. 321-328, 2003.

PESSOA, J.H.B. **Estudo da viscosidade aparente em sistemas óleo e água visando o escoamento em oleodutos**. 2014. 46 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2014.

PORTO, T.R.N; LIMA, A.G.B. Escoamento transiente de óleo parafínico em duto de seção circular: Modelagem e simulação. **Holos**, v.1, p. 155-173, 2017.

QUAN, Q; GONG, J; WANG, W; GAO, G. Study on the aging and critical carbon number of wax deposition with temperature for crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 130, p. 1-5, 2015.

RIBEIRO, F.S.; MENDES, P.R.S.; BRAGA, S.L. Obstruction of pipelines due to paraffin deposition during the flow of crude oils. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, v.40, n.18, p. 4319-4328, 1997.

ROGEL, E; OVALLES, C; VIEN, J; MOIER, M. Asphaltene characterization of paraffinic crude oil. **Fuel**, v. 178, p.71-76, 2016.

SARACENO, A.S.P. **Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru**. 2007. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SINGH, P; VENKATESAN, R; FOGLER, H.S; NAGARAJAN, N. Formation and aging of incipient thin film wax–oil gels. **AIChE J**, v.46, p. 1059-1074, 2000.

SOARES, L.L.O. **Determinação do início da deposição de parafina em dutos de produção e transporte de petróleo utilizando sensor multipontos de temperatura (smp)**. 2017. 112 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Industrial). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2017.

TARANTINO, G.B. **Estudo e avaliação do escoamento de petróleo parafínico**. 2013. 75 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2013.

THOMAS, J.E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**. Interciência: Rio de Janeiro, 2004.

TOWLER, B.F; CHEJARA, A.K; MOKHATAB, S. **Experimental investigations of ultrasonic waves effects on wax deposition during crude-oil production**. Annual SPE International Conference, USA, 2007.

VALINEJAD, R; NAZAR, A.R.S. An experimental design approach for investigating the effects of operating factors on the wax deposition in pipelines. **Fuel**, v.106, p.843-850, 2013.

VAN DER GEEST, C; GUERSONI, V.C.B; MERINO-GARCIA, D; BANNWART, A.C. Wax Deposition experiment with highly paraffinic crude oil in laminar single-phase flow unpredictable by molecular diffusion mechanism. **Energy Fuels**, v. 32, p.3406-3419, 2018.

WANG, W.; HUANG, Q.; WANG, C.; LI, S.; QU, W.; ZHAO, J.; HE, M., Effect of operating conditions on wax deposition in a laboratory flow loop characterized with DSC technique. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v.119(1), p.471-485, 2015.

WONG, S.F; LIM, J.S; DOL, S.S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.135, p. 498-504, 2015.

XIE, Y; XING, Y.A prediction method for the wax deposition rate based on a radial baiss function neural network. **Petroleum**, v.3, p.237-241, 2017.

ZAKI, N; SCHORIING, P; RAHIMIAN, I. Effect of asphaltene and resins on the stability of water-in-waxy oil emulsions. **Petroleum Science and Technology**, v.18, p. 945-963, 2000.

ZHENG, S; SAIDOUN, M; PALERMO, T; MATEEN, K; FOGLER, H.S. Wax Deposition Modeling with Considerations of Non-Newtonian Characteristics: Application on Field-Scale Pipeline. **Energy&Fuels**, v.31, p.5011-5023, 2017.