

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Avaliação Experimental dos Efeitos da
Pressão e da Presença de Gases na Deposição
de Parafinas de um Petróleo do Pré-sal
Brasileiro

Marcelo Tai Júnior

Itajubá, 8 de janeiro de 2026

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA**

Marcelo Tai Júnior

**Avaliação Experimental dos Efeitos da
Pressão e da Presença de Gases na Deposição
de Parafinas de um Petróleo do Pré-sal
Brasileiro**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para obtenção do Título de Doutor em Ciências em Engenharia Mecânica.

**Área de Concentração: Térmica, Fluidos e Máquinas
de Fluxo**

Orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora

Coorientador: Dr. Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira

8 de janeiro de 2026

Itajubá

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ - UNIFEI
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA MECÂNICA

Avaliação Experimental dos Efeitos da
Pressão e da Presença de Gases na Deposição
de Parafinas de um Petróleo do Pré-sal
Brasileiro

Marcelo Tai Júnior

Tese submetida para banca examinadora em 19 de
setembro de 2025, conferindo ao autor o título de
Doutor em Ciências em Engenharia Mecânica .

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora
Dr. Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira
Prof. Dr. Sebastião Simões da Cunha
Prof. Dr. Flávio Dias Mayer
Prof. Dr. Rogério José da Silva
Prof. Dr. Silvio Vieira de Melo

**Itajubá
2025**

Marcelo Tai Júnior

Avaliação Experimental dos Efeitos da Pressão e da Presença de Gases na
Deposição de Parafinas de um Petróleo do Pré-sal Brasileiro/ Marcelo Tai Júnior.
– Itajubá, 8 de janeiro de 2026-
184 p. : il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora

Coorientador: Dr. Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira

Tese (Doutorado)

Universidade Federal de Itajubá - UNIFEI

Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, 8 de janeiro de 2026.

1. Garantia de Escoamento. 2. Parafinas. I. Electo Eduardo Silva Lora. II.
Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira. III. Universidade Federal de Itajubá. IV.
Centro Tecnológico para o Pré-sal Brasileiro.

CDU 07:181:009.3

Dedicatória

Ao meu amado paizão, Marcelo Tai, engenheiro nato, que lutou incansavelmente, mesmo diante das adversidades da vida, para proporcionar aos filhos muito do que não teve acesso, dadas as circunstâncias sociais e financeiras que enfrentou.

Gostaria que estivesse aqui conosco, mas a vida é isso. Como sempre falava: “As coisas acontecem quando têm que acontecer.” Tenho a infinita gratidão por sua existência e por aprender muitíssimo com você.

Agradecimentos

Registro minha sincera gratidão ao professor Marcos Aurélio, pela atenção, ensinamentos, incentivo e por viabilizar o uso do projeto em que atuo profissionalmente para o desenvolvimento desta tese.

Ao Roberto Carlos, pela paciência, generosidade e por compartilhar seu rico conhecimento em forma de discussões e conversas, principalmente sobre garantia de escoamento e outras áreas do setor de óleo e gás. Seu apoio técnico e mentoria foi fundamental para o desenvolvimento deste trabalho. Também ao professor Barca, professor Pirani e professor Sebastião pelos *insights* e discussões pertinentes.

Às colegas Érika e Thais, pela amizade e parceria ao longo dos experimentos, especialmente nas inúmeras análises realizadas no microcalorímetro, além das discussões técnicas sempre produtivas.

A toda a equipe técnica do CTPB e do NUSEC, em especial aos que estiveram diretamente envolvidos na concepção, montagem e execução dos testes no *loop*: Adi, Fagner, Leandro, Daniel, Elias, Fernando, Jonatas, Carvalho, Alexandre, Passos, André, Isac e Jader. A nossa dedicação, inclusive em madrugadas e feriados, foi essencial para que o projeto e, conseqüentemente, este trabalho pudessem ser realizados. Agradeço também ao Eduardo, Bruno Fonseca, Bruno Almeida e Túlio pelo suporte nas diversas etapas do projeto e deste trabalho.

À UNIFEI e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, pelo ensino de qualidade. Ao meu orientador, professor Electo, pelo aceite em acompanhar este estudo.

À Petrobras e à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, pelo suporte financeiro e parceria no projeto de pesquisa e inovação que tornou este trabalho possível.

E, por fim, mas não menos importante, à minha família e amigos. À minha mãe, minha irmã, minha madrinha, Alice, Ana Beatriz, meus sobrinhos Miguel e Rafael, e meu primo Rauan pelos incentivos e palavras de encorajamento. Um agradecimento especial à Athena, pelo suporte emocional, carinho e compreensão ao longo desta jornada, com diversas falas motivacionais e incentivos que foram essenciais para que eu seguisse em frente.

*"We can only see a short distance ahead,
but we can see plenty there that needs to be done."
(Alan Turing)*

Resumo

A crescente demanda global por energia e por combustíveis fósseis destaca o desafio de equilibrar eficiência energética com preocupações ambientais. O petróleo, além de ser uma fonte primária de energia, desempenha um papel crucial na produção de insumos industriais. O investimento global em sistemas de produção em águas profundas tem aumentado, apresentando desafios significativos devido às condições extremas envolvidas, como altas pressões e baixas temperaturas. A descoberta de reservas em mares profundos e ultraprofundos trouxe desafios tecnológicos, como longos tie-backs e altas relação de gás e óleo, especialmente na exploração do pré-sal brasileiro. A produção nessas condições enfrenta o problema da formação de depósitos indesejáveis, principalmente de parafinas, que podem comprometer a eficiência e segurança operacional. Este estudo, desenvolvido como parte de um projeto de PD&I em parceria entre a UNIFEI e a Petrobras, visa caracterizar, analisar e propor soluções para a deposição de parafinas durante a produção de petróleo e a reinjeção de gases em poços de águas profundas. Utilizando ensaios experimentais, buscou-se entender os mecanismos de formação desses depósitos com petróleo do pré-sal brasileiro e desenvolver técnicas de limpeza via solventes químicos. Foram desenvolvidos dois bancos (*loop*) de deposição: um de alta vazão e baixa pressão, e outro de baixa vazão e alta pressão. Esses ensaios foram executados para investigar qualitativamente os mecanismos de deposição de um petróleo do pré-sal. Além dos resultados de deposição em *loop*, também foram realizadas análises de microcalorimetria com diferentes gases e em pressões de até 200 barg, para entender com mais detalhes os efeitos da pressão e de gases (N₂, CO₂, Gás Natural) na temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC). Os resultados dos testes no *loop* de baixa pressão indicaram a tendência de deposição, tanto em condição monofásica como para bifásica, indicando que o gás presente no sistema pode alterar o tipo do depósito formado. Já para o *loop* de alta pressão, foram observadas diferenças nos depósitos formados na presença de N₂ e de CO₂. Para as análises de microcalorimetria, foi verificada que a injeção de N₂ aumenta a TIAC, enquanto a injeção de Gás Natural, de forma oposta, reduz a TIAC. No caso da injeção de CO₂, foram observados intervalos de pressão onde ocorre incremento da TIAC e outros onde ocorre sua estabilização. Esse comportamento também foi observado sobre a temperatura de cristalização de segundo evento.

Palavras-chaves: Deposição de Parafinas. Pré-sal. Garantia de Escoamento.

Abstract

The growing global demand for energy and fossil fuels highlights the challenge of balancing energy efficiency with environmental concerns. Petroleum, in addition to being a primary energy source, plays a crucial role in the production of industrial feedstocks. Global investments in deepwater production systems have increased, posing significant challenges due to the extreme operating conditions involved, such as high pressures and low temperatures. The discovery of reserves in deep and ultra-deep waters has introduced additional technological challenges, including long tie-backs and high gas–oil ratios, particularly in the exploitation of Brazilian pre-salt fields. Production under these conditions faces the issue of undesirable deposit formation, mainly paraffin waxes, which can compromise operational efficiency and safety. This study, developed as part of an R&D project in partnership between UNIFEI and Petrobras, aims to characterize, analyze, and propose solutions for paraffin deposition during oil production and gas reinjection in deepwater wells. Experimental tests were conducted to investigate the mechanisms of deposit formation using Brazilian pre-salt crude oil and to develop chemical solvent-based cleaning techniques. Two deposition loops were developed: one operating at high flow rate and low pressure, and another operating at low flow rate and high pressure. These tests were carried out to qualitatively investigate the deposition mechanisms of pre-salt crude oil. In addition to the deposition loop experiments, microcalorimetry analyses were performed using different gases and pressures up to 200 barg, aiming to provide a deeper understanding of the effects of pressure and gas composition (N_2 , CO_2 , and natural gas) on the Wax Appearance Temperature (WAT). The low-pressure loop tests indicated a tendency for deposition under both single-phase and two-phase flow conditions, suggesting that the presence of gas in the system can influence the characteristics of the deposits formed. In the high-pressure loop tests, differences were observed in the deposits formed in the presence of N_2 and CO_2 . The microcalorimetry results showed that N_2 injection increases the WAT, whereas natural gas injection reduces it. In the case of CO_2 , different pressure ranges led to either an increase or stabilization of the WAT. Similar behavior was also observed for the crystallization temperature of the second event.

Key-words:Wax Deposition. Pre-salt. Flow Assurance.

Lista de figuras

Figura 1 – Ilustração de uma unidade de produção FPSO (<i>Floating Production Storage and Offloading</i>), <i>risers</i> e poço.	24
Figura 2 – Evolução da produção onshore e offshore – Pré-sal x Pós-sal (Mboe/d).	25
Figura 3 – Padrões de regimes de escoamentos trifásico (água, óleo e gás) em tubo.	36
Figura 4 – Estrutura molecular de uma cadeia de baixa energia de alcano.	37
Figura 5 – Micrografia com luz polarizada de cristais de parafinas de petróleo brasileiro.	38
Figura 6 – Ilustração esquemática da deposição de parafina no tubo.	39
Figura 7 – Figura de uma mistura de petróleo com 2 % de parafina comercial.	40
Figura 8 – Imagens de micrografias de testes realizados com óleo brasileiro, em $t = 0$ h para 40 °C (A), 20 °C (B) e 5 °C (C); e após 1 h a 40 °C (D), 20 °C (E) e 5 °C (F).	42
Figura 9 – Esboço esquemático dos fluxos mássicos das parafinas em um tubo.	46
Figura 10 – Esboço da medição por DSC e as curvas correspondentes.	51
Figura 11 – Curva característica de um óleo parafínico com dois eventos de cristalização.	52
Figura 12 – Curvas de evolução da temperatura da superfície externa da tubulação em função da deposição de parafinas.	55
Figura 13 – Esquema da cristalização das parafinas com e sem a presença de inibidor químico.	56
Figura 14 – Esquema da passagem de um <i>pig</i> pela tubulação com depósito de parafinas.	58
Figura 15 – Esboço esquemático do aparato de teste de dedo frio.	60
Figura 16 – Esquema típico de um <i>loop</i> de deposição de parafinas.	62
Figura 17 – Amostra de petróleo homogenizado e aquecido do tanque TQ-3.	69
Figura 18 – Densímetro digital Anton Paar DMA 4500 do NUSEC.	69
Figura 19 – Viscosímetro Anton Paar SVM 3000 do NUSEC.	70
Figura 20 – Titulador digital de reagente de Karl-Fischer marca Metrohm, modelo Titrino Plus 870 do NUSEC.	71
Figura 21 – Microcalorímetro digital Setaram Micro DSC IIV Evo do CTPB.	72
Figura 22 – Células para análise em baixa pressão do Microcalorímetro digital Setaram Micro DSC IIV Evo do CTPB.	73
Figura 23 – Células para análise em alta pressão do Microcalorímetro digital Setaram Micro DSC IIV Evo do CTPB.	74
Figura 24 – Montagem do sistema de pressurização por bomba seringa das células de alta pressão do microcalorímetro.	75

Figura 25 – PFD do <i>LP loop</i> em configuração monofásica da UNIFEI-NUSEC.	78
Figura 26 – PFD do <i>LP loop</i> em configuração bifásica da UNIFEI-NUSEC.	79
Figura 27 – loop experimental de baixa pressão do NUSEC na configuração mono- fásica.	79
Figura 28 – Linha de óleo para aquecimento e testes do PFD do <i>loop</i> de deposição.	80
Figura 29 – Tanque de armazenagem de petróleo, TQ-3.	81
Figura 30 – Sistema de bombeio de petróleo da UNIFEI-NUSEC.	81
Figura 31 – Trocador de calor de tubo em tubo da UNIFEI-NUSEC.	82
Figura 32 – Trocador de calor de placas planas da UNIFEI-NUSEC.	82
Figura 33 – Aquecedor elétrico de petróleo da UNIFEI-NUSEC.	83
Figura 34 – <i>Spool</i> de entrada e de saída para conexão do tubo de deposição com os medidores de pressão diferencial e de temperatura.	84
Figura 35 – Linha de água quente do PFD do <i>loop</i> de deposição.	84
Figura 36 – Boiler de água quente.	85
Figura 37 – Bomba centrífuga de água quente.	85
Figura 38 – Aquecedor a gás de água quente.	85
Figura 39 – Aquecedores elétricos da seção de fornecimento de água quente.	86
Figura 40 – Linha de ar quente do PFD do <i>loop</i>	86
Figura 41 – Compressores de ar da Dresser, instalados na UNIFEI.	87
Figura 42 – Detalhes do aquecedor tubular utilizado para aquecimento do ar com- primido.	87
Figura 43 – Linha de água gelada.	88
Figura 44 – Teste de estanqueidade do tanque de água gelada acoplado com o tubo de deposição pela peça de adaptação especial.	88
Figura 45 – <i>chiller</i> utilizado para refrigerar o reservatório de água fria.	89
Figura 46 – Dispositivo de mistura utilizado nos ensaios em configuração bifásica.	90
Figura 47 – Separador de gás-líquido do tanque TQ-3.	90
Figura 48 – Separador de gás-líquido do tanque menor.	91
Figura 49 – loop de deposição bifásico de parafinas do NUSEC.	91
Figura 50 – Painel com o ICS para aquisição de dados durante os ensaios no <i>LP loop</i>	92
Figura 51 – Vista do sistema de aquisição de dados do <i>LP loop</i> do NUSEC-UNIFEI.	92
Figura 52 – Medidores de pressão absoluta para baixa pressão utilizados na entrada (A) e saída (B) do tubo de deposição.	93
Figura 53 – Medidor de pressão diferencial Schneider (modelo: IDP05S-T22D21BPM1Y)	94
Figura 54 – Membrana do medidor de pressão diferencial PDT001	94
Figura 55 – Medidor de vazão e temperatura Coriolis para a corrente de petróleo.	95
Figura 56 – Medidor de vazão e temperatura Coriolis para a corrente de ar.	95
Figura 57 – Medidor de temperatura do tipo Pt100.	96
Figura 58 – <i>Pig</i> para remoção do depósito no tubo.	100

Figura 59 – Haste de passagem de <i>pig</i>	100
Figura 60 – Injeção do solvente no trecho com deposição.	103
Figura 61 – Bomba de agitação de solvente no trecho com deposição.	104
Figura 62 – PFD do <i>HP loop</i> da UNIFEI-CTPB	105
Figura 63 – Bombas de diafragma para bombeio de petróleo e de CO ₂	106
Figura 64 – Vaso separador petróleo-gás do <i>loop</i> experimental de alta pressão em fabricação.	106
Figura 65 – Trecho de deposição, bombas e demais equipamentos do <i>loop</i> experi- mental de alta pressão.	107
Figura 66 – Banho termostático para resfriamento e circulação de água gelada do <i>HP loop</i> e isolamento das linhas.	107
Figura 67 – <i>HP loop</i> instalado na área de teste do CTPB.	108
Figura 68 – Vista do sistema de aquisição de dados do <i>HP loop</i> do CTPB.	108
Figura 69 – Medidores de pressão absoluta para alta pressão utilizado no circuito de maior pressão do <i>HP loop</i>	109
Figura 70 – Medidor de pressão diferencial Yokogawa (modelo: EJA110E)	109
Figura 71 – Medidores de vazão e temperatura Coriolis do <i>HP loop</i>	110
Figura 72 – Curva da massa específica e viscosidade do petróleo em função da tem- peratura.	113
Figura 73 – Curva ASTM da viscosidade do petróleo em função da temperatura.	114
Figura 74 – Termograma do petróleo obtido na célula de baixa pressão em pressão atmosférica e presença de ar.	115
Figura 75 – Taxa aparente de deposição, obtida a partir da variação do teor de parafinas precipitado com a temperatura.	116
Figura 76 – Termograma do petróleo obtido na célula de alta pressão em pressão atmosférica e presença de ar.	117
Figura 77 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com nitrogênio de 1 até 200 barg.	118
Figura 78 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com nitrogênio de 1 até 200 barg com adição de 5% v/v de n-hexano ao petróleo.	119
Figura 79 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com gás natural comercial de 1 até 200 barg.	120
Figura 80 – Termograma representativo do petróleo na presença de gás carbônico a 100 barg.	121
Figura 81 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com gás carbônico na faixa de 1 até 50 barg.	122

Figura 82 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com gás carbônico na faixa de 100 a 200 barg.	123
Figura 83 – Análise e coleta do depósito do teste monofásico 1: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo e (c) coleta do depósito com o <i>pig</i>	124
Figura 84 – Análise e coleta do depósito do teste monofásico 2: (a) tubo logo após a abertura da linha na saída, entrada (b e c).	125
Figura 85 – Análise e coleta do depósito do teste bifásico 1: (a) entrada do trecho de deposição antes da passagem do <i>pig</i> , (b) aspecto depósito e do petróleo gelificado pela passagem do <i>pig</i> e (c) entrada do trecho de deposição após a primeira passagem do <i>pig</i>	126
Figura 86 – Trecho de deposição após a conclusão do ensaio bifásico 2. Petróleo gelificado com núcleos de cristalização dispersos após a passagem do <i>pig</i> (a), entrada do trecho de deposição antes da passagem do <i>pig</i> (b), e aspecto do depósito e do petróleo gelificado arrastados pela passagem do <i>pig</i> (c).	127
Figura 87 – Trecho de deposição após a conclusão do ensaio bifásico 3: entrada (a) e saída (b) do trecho de deposição antes da passagem do <i>pig</i> , e aspecto do depósito e do petróleo gelificado arrastados pela passagem do <i>pig</i> (c).	127
Figura 88 – Dados de temperatura ambiente e da pressão diferencial na entrada e saída do trecho de deposição ao longo do ensaio monofásico 1.	129
Figura 89 – Dados experimentais de pressão diferencial e curva de tendência ao longo do ensaio monofásico 1.	130
Figura 90 – Dados experimentais de pressão diferencial e curva de tendência ao longo do ensaio monofásico 2.	130
Figura 91 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado, do teste bifásico 1.	131
Figura 92 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado, do teste bifásico 2.	132
Figura 93 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado, do teste bifásico 3.	132
Figura 94 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com diesel em <i>soaking</i> : (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) coleta do <i>pig</i> após remoção do químico e (c) interno do tubo após passagem do <i>pig</i>	136
Figura 95 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com diesel em agitação: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo após remoção do químico, (c) cristais quebrados em forma de lascas e (d) interno do tubo após passagem do <i>pig</i>	136

Figura 96 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com xileno em soaking: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo, (c) coleta do depósito com o <i>pig</i> e (d) tubo após limpeza.	137
Figura 97 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com xileno em agitação: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo, (c) coleta do depósito com o <i>pig</i> e (d) tubo após limpeza.	138
Figura 98 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com cumeno em soaking: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo, (c) coleta do depósito com o <i>pig</i> e (d) tubo após limpeza.	139
Figura 99 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com cumeno em agitação: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) coleta do depósito com o <i>pig</i> , (c) depósito armazenado e (d) tubo após limpeza.	139
Figura 100 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com d’limoneno em <i>soaking</i> : (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo após remoção do químico, (c) depósito recolhido pelo <i>pig</i> e (d) interno do tubo após passagem do <i>pig</i>	140
Figura 101 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com d’limoneno em agitação: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo após o dreno do solvente, (c) tubulação após remoção do depósito e (d) coleta do depósito com o <i>pig</i>	141
Figura 102 – Análise e coleta do depósito do teste do <i>loop</i> de alta pressão com N ₂ em 38,8 barg: (a) entrada do <i>tubing</i> com depósito acumulado, (b) depósito coletado na limpeza e (c) parede do <i>tubing</i> com resquícios de deposição incrustada.	143
Figura 103 – Análise e coleta do depósito do teste do <i>loop</i> de alta pressão com N ₂ em 65,4 barg: (a) e (b) entrada do <i>tubing</i> com depósito acumulado e (c) depósito coletado na limpeza.	143
Figura 104 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado do teste com N ₂ em 38,8 barg.	144
Figura 105 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado do teste com N ₂ em 65,4 barg.	144
Figura 106 – Análise e coleta do depósito do teste do <i>loop</i> de alta pressão com CO ₂ em 33,8 barg: (a) entrada do tubo, (b) coleta do depósito e (c) <i>tubing</i> após coleta.	146
Figura 107 – Análise e coleta do depósito do teste do <i>loop</i> de alta pressão com CO ₂ em 96,6 barg: (a) entrada do tubo, (b) coleta do depósito e (c) <i>tubing</i> após coleta.	147
Figura 108 – Depósito do teste a 96,6 barg com CO ₂ durante a solidificação, com desprendimento de bolhas de gás.	148

Figura 109–Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado do teste com CO ₂ em 33,8 barg.	148
Figura 110–Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado do teste com CO ₂ em 96,6 barg.	149

Lista de tabelas

Tabela 1 – Classificação do tipo de petróleo tomando por base a densidade API segundo diferentes órgãos.	32
Tabela 2 – Especificações do Micro DSC IIV Evo do CTPB.	72
Tabela 3 – Especificações da célula padrão Micro DSC IIV Evo do CTPB.	73
Tabela 4 – Especificações da célula de alta pressão Micro DSC IIV Evo do CTPB.	74
Tabela 5 – Especificações da bomba seringa Syrius 65x do CTPB.	75
Tabela 6 – Principais informações sobre o medidor de pressão manométrica da Yokogawa, modelo EJA304E.	93
Tabela 7 – Principais informações sobre o medidor de pressão diferencial Schneider (modelo: IDP05S-T22D21BPM1Y).	94
Tabela 8 – Precisão e repetibilidade em líquidos do medidor Emerson série F.	95
Tabela 9 – Precisão e repetibilidade em gases do medidor Emerson série R.	96
Tabela 10 – Principais informações sobre o medidor de pressão manométrica da Yokogawa, modelo EJX430A.	109
Tabela 11 – Principais informações sobre o medidor diferencial de pressão da Yokogawa, modelo EJA110E.	110
Tabela 12 – Precisão e repetibilidade em líquidos do medidor Emerson série F.	110
Tabela 13 – Caracterização do petróleo pelo Densímetro Anton Paar DMA4500.	112
Tabela 14 – Parâmetros operacionais do teste monofásico 1 e 2.	124
Tabela 15 – Parâmetros operacionais dos testes bifásicos 1, 2 e 3.	126
Tabela 16 – Tabela com os parâmetros estatísticos dos ensaios monofásicos 1 e 2.	131
Tabela 17 – Tabela com os parâmetros estatísticos dos testes bifásicos 1, 2 e 3.	133
Tabela 18 – Parâmetros geométricos e operacionais do tubo.	133
Tabela 19 – Resultados experimentais do escoamento e deposição dos ensaios monofásicos.	133
Tabela 20 – Resultados de deposição calculados a partir da perda de carga experimental.	134
Tabela 21 – Parâmetros operacionais médios dos ensaios de dissolução.	135
Tabela 22 – Parâmetros operacionais dos testes com N ₂ em diferentes pressões.	142
Tabela 23 – Parâmetros estatísticos dos testes com N ₂ em diferentes pressões.	145
Tabela 24 – Parâmetros operacionais dos testes com CO ₂ em diferentes pressões.	146
Tabela 25 – Parâmetros estatísticos dos testes com CO ₂ em diferentes pressões.	150

Lista de abreviaturas e siglas

A/O	Água em Óleo
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
BS&W	<i>Basic Sediments and Water</i>
CTPB	Centro Tecnológico para o Pré-sal Brasileiro
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>
ETFE	Etileno Tetrafluoretileno
EVA	Etil Vinil Acetato
FPSO	<i>Floating Production Storage and Offloading</i>
GARESC	Garantia de Escoamento
ICS	<i>Industrial Control System</i>
MEG	<i>Monoetilenoglicol</i>
NUSEC	Núcleo de Separadores Compactos
PFD	<i>Process Flow Diagram</i>
PIG	<i>Pipeline Inspection Gauge</i>
PROCAP	Programa de Capacitação em Águas Profundas
RGO	Relação de Gás e Óleo
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
TIAC	Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais
UNIFEI	Universidade Federal de Itajubá
UNIQUAC	Universal Quasichemical
WAT	<i>Wax Appearance Temperature</i>

Lista de símbolos

A	Coefficiente linear da reta da viscosidade pela temperatura em escala logarítmica $[-]$
A_d	Área de deposição $[m^2]$
B	Coefficiente angular da reta da viscosidade pela temperatura em escala logarítmica $[-]$
C	Concentração do meio $[kg/m^3]$
D	Coefficiente de difusão no meio $[m^2]$
D_i	Diâmetro interno $[m]$
D_p	Coefficiente de difusão da parafina no meio $[m^2]$
D_{real}	Diâmetro interno real $[m]$
D_{ref}	Diâmetro interno de referência $[m]$
J	Fluxo mássico $[kg/m^2s]$
J_A	Fluxo mássico decorrente da difusão $[kg/m^2s]$
J_B	Fluxo mássico decorrente da migração $[kg/m^2s]$
J_{total}	Fluxo mássico total de deposição $[kg/m^2s]$
L	Comprimento do trecho $[m]$
M	Massa molar do solvente $[g/mol]$
N_{SR}	Número de Reynolds do filme de líquido $[-]$
P	Pressão $[Pa]$
P_{ref}	Pressão de referência $[Pa]$
Q	Efeito térmico total de precipitação de parafina $[-]$
Q_{real}	Vazão real do escoamento $[m^3/h]$
Q_{ref}	Vazão de referência do escoamento $[m^3/h]$
R	Constante ideal do gas $[J/molK]$
T	Temperatura $[K]$
T_o	Temperatura do meio $[K]$
T_i^f	Temperatura de fusão $[K]$
V	Velocidade do escoamento $[m/s^2]$
V_m	Volume molar médio das n-parafinas $[cm^3/mol]$
\bar{Q}	Constante térmica de precipitação de parafina $[J/g]$
ΔC_{P_i}	Varição do calor específico entre a fase sólida e líquida $[mol/K]$
ΔH_i^f	Varição da entalpia de fusão $[mol/J]$
ΔP	Diferencial de pressão no trecho $[Pa]$
ΔP_{real}	Diferencial de pressão no trecho real $[Pa]$
ΔP_{ref}	Diferencial de pressão no trecho de referência $[Pa]$

ΔV_i	Fugacidade do componente no estado sólido [Pa]
γ_i^l	Coefficiente de atividade calculado pelo UNIQUAC modificado [-]
μ_o	Viscosidade do solvente [cP]
ϕ	Parâmetro de associação com o solvente [-]
ρ_f	Massa específica do fluido [kg/m^3]
ρ_p	Massa específica da parafina [g/cm^3]
$^\circ API$	Grau API [-]
c_1	constante empírica c1 [-]
c_2	constante empírica c2 [-]
c_3	constante empírica c3 [-]
$d_{15,6/15,6}$	Densidade relativa do óleo com relação à água em $15,6^\circ C e 1 atm$ [-]
f_a	Fator de atrito [-]
f_i^l	Fugacidade do componente no estado líquido [Pa]
f_i^{os}	Fugacidade do componente no estado sólido [Pa]
f_i^s	Fugacidade do componente no estado sólido [Pa]
f_i^v	Fugacidade do componente no estado de vapor [Pa]
f_o	Fração volumétrica de óleo no depósito [%]
f_{real}	Fator de atrito real [-]
f_{ref}	Fator de atrito de referência [-]
m	Massa depositada de parafina [g]
$m_{amostra}$	Massa da amostra de óleo injetada na cápsula [g]
t	Tempo de deposição [s]
t_p	Teor de parafinas [$mm\%$]
x_i	Fração molar do componente na fase líquida [-]

Sumário

1	INTRODUÇÃO	24
1.1	Objetivos e Justificativas	28
1.2	Estrutura do Trabalho	29
2	REVISÃO TEÓRICA	31
2.1	Garantia de Escoamento	31
2.1.1	Petróleo	31
2.1.1.1	Massa específica e grau API	32
2.1.1.2	Viscosidade	32
2.1.1.3	Caracterização SARA	33
2.1.1.4	Teor de água e sedimentos	34
2.1.1.5	Ponto de fluidez	34
2.1.2	Gás Natural	34
2.1.3	Escoamentos multifásicos	35
2.2	Parafinas	36
2.3	Mecanismos de Deposição de Parafinas	38
2.3.1	Nucleação	38
2.3.2	Difusão	39
2.3.3	Gelificação	40
2.3.4	Envelhecimento	41
2.3.5	Cisalhamento	42
2.4	Métodos de Predição e Detecção de Parafinas	42
2.4.1	Modelos Termodinâmicos – Equilíbrio de Fases	43
2.4.1.1	Modelo de Won	44
2.4.1.2	Modelo de Pedersen	44
2.4.1.3	Modelo de Coutinho	44
2.4.2	Modelos de Deposição de Parafina	45
2.4.2.1	Modelagem do efeito da difusão e envelhecimento	46
2.4.2.2	Modelagem empírica	48
2.4.3	Determinação da TIAC	49
2.4.3.1	Reologia	49
2.4.3.2	Microscopia	50
2.4.3.3	Calorimetria e Microcalorimetria	51
2.4.4	Teor de Parafinas	52
2.4.5	Detecção por Perda de Carga	53

2.4.6	Detecção por Temperatura	54
2.5	Técnicas de Prevenção e Mitigação	55
2.5.1	Técnicas de Mitigação	55
2.5.2	Técnicas de Remoção	58
2.6	Estudos experimentais da Deposição de Parafinas	59
2.6.1	Dedo frio	60
2.6.2	<i>Loop</i>	61
2.7	Estado da Arte	63
2.7.1	Estudos experimentais monofásicos e bifásicos	63
2.7.1.1	Escoamentos monofásicos	63
2.7.1.2	Escoamento bifásicos	64
2.7.1.3	Acompanhamento do Depósito	65
2.7.2	Técnicas de limpeza	65
2.7.3	Influência da pressão e gases na TIAC	67
3	METODOLOGIA	68
3.1	Caracterização do físico-química do petróleo	68
3.1.1	Massa específica e viscosidade	69
3.1.2	Pesagem analítica de amostras	70
3.1.3	Teor de água presente no petróleo	71
3.1.4	Termogramas pelo Microcalorímetro	72
3.1.4.1	Análises em pressão ambiente	72
3.1.4.2	Análises em altas pressões	74
3.1.4.3	TIAC e Temperatura de segundo evento	75
3.2	Banco de testes de baixa pressão	77
3.2.1	Layout do <i>loop</i> experimental de baixa pressão	77
3.2.2	Construção do <i>loop</i> experimental de baixa pressão	79
3.2.2.1	Seção de alimentação de petróleo e tubo de deposição	80
3.2.2.2	Seção de fornecimento de água quente	84
3.2.2.3	Seção de alimentação de ar comprimido	86
3.2.2.4	Seção de fornecimento de água fria	88
3.2.3	Modificações para a configuração bifásica	89
3.2.4	Instrumentação	92
3.2.4.1	Medidores de pressão	93
3.2.4.2	Medidores de vazão	94
3.2.4.3	Medidores de temperatura	96
3.2.5	Procedimentos de testes do banco de baixa pressão	97
3.2.5.1	Ensaio em configuração monofásica	97
3.2.6	Ensaio em configuração bifásica	98
3.2.7	Inspeção e coleta	99

3.2.8	Tratamento dos dados obtidos para acompanhamento da perda de carga . . .	100
3.2.9	Avaliação da perda de carga no tubo de deposição	102
3.2.10	Avaliação qualitativa de solventes para limpeza	103
3.3	Banco de testes de alta pressão	105
3.3.1	Layout do <i>loop</i> experimental de alta pressão	105
3.3.2	Construção do <i>loop</i> experimental de alta pressão	106
3.3.3	Instrumentação	108
3.3.3.1	Medidores de pressão	109
3.3.3.2	Medidores de vazão	110
3.3.3.3	Medidores de temperatura	111
3.4	Procedimentos de testes do banco de alta pressão	111
4	RESULTADOS	112
4.1	Caracterização do petróleo	112
4.1.1	Grau API e Teor de água	112
4.1.2	Massa específica e viscosidade dinâmica	112
4.1.3	Termograma do petróleo em célula de baixa pressão	114
4.2	Eventos de cristalização em alta pressão e diferentes gases	116
4.2.1	Termograma do petróleo obtido na célula de alta pressão sob pressão at- mosférica	116
4.2.2	Termograma do petróleo obtido na célula de alta pressão na presença de diferentes gases	118
4.2.2.1	Nitrogênio	118
4.2.2.2	Nitrogênio + nHexano	119
4.2.2.3	Gás natural	120
4.2.2.4	Dióxido de carbono	120
4.3	Testes no <i>loop</i> de baixa pressão	123
4.3.1	Análise dos dados obtidos e caracterização do depósito formado	123
4.3.1.1	Ensaio monofásicos 1 e 2	124
4.3.1.2	Bifásicos 1, 2 e 3	125
4.3.2	Análise do crescimento da deposição via instrumentação	128
4.3.2.1	Diferencial de pressão dos monofásicos 1 e 2	129
4.3.2.2	Diferencial de pressão dos bifásicos 1, 2 e 3	131
4.3.3	Avaliação da perda de carga no tubo de deposição	133
4.4	Dissolução do depósito parafínico com solventes comerciais	134
4.4.1	Dissolução do depósito parafínico com Diesel	135
4.4.2	Dissolução do depósito parafínico com Xileno	137
4.4.3	Dissolução do depósito parafínico com Cumeno	138
4.4.4	Dissolução do depósito parafínico com d-limoneno	140
4.5	Testes no <i>loop</i> de alta pressão	141

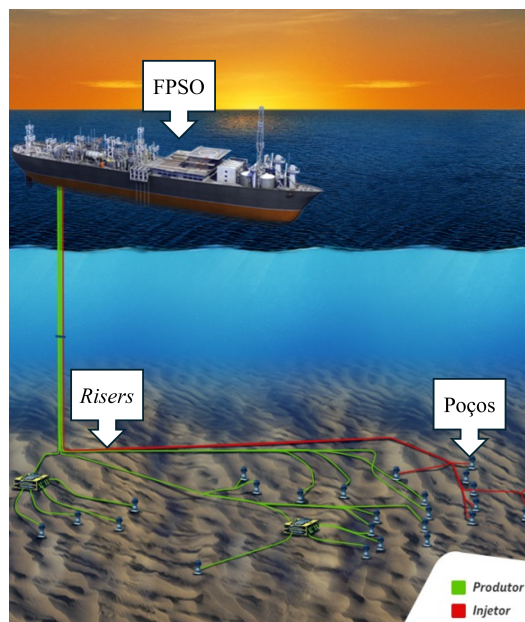
4.5.1	Ensaio de deposição de parafinas na presença de nitrogênio	142
4.5.2	Ensaio de deposição de parafinas na presença de gás carbônico	145
5	CONCLUSÕES	151
	REFERÊNCIAS	156
	APÊNDICES	166
	APÊNDICE A – CÓDIGO EM PHYTON: TRATAMENTO ESTATÍSTICO	167
	ANEXOS	171
	ANEXO A – ARTIGO PUBLICADO	172

1 Introdução

O apelo global por fontes de energia mais sustentáveis e com baixas emissões de gases de efeito estufa, impulsionado pelo agravamento do aquecimento global, contrasta com a contínua dependência de combustíveis fósseis, motivada pela crescente demanda energética. Essa dependência persiste devido à elevada eficiência energética, estabilidade e confiabilidade proporcionadas pelos combustíveis fósseis, especialmente os derivados de petróleo. Além de ser uma fonte primordial de energia, o petróleo é essencial para a produção de insumos industriais, como lubrificantes, plásticos e fármacos (IEA, 2023; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; ANTOKHINA; PESHKOVA; BONDAR, 2021).

Como resposta à crescente demanda energética, as últimas décadas foram marcadas por expressivos investimentos globais em sistemas de produção em águas profundas (HELSPER; LIBERATORE, 2024; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; MORAIS, 2013). Esses sistemas incluem poços submarinos que produzem correntes multifásicas, compostas principalmente por petróleo, gás natural e dióxido de carbono. Sob altas vazões e pressões, essas correntes são transportadas até uma unidade flutuante de produção (plataforma ou FPSO) por meio de linhas submarinas e *risers* (conforme representado na Figura 1).

Figura 1 – Ilustração de uma unidade de produção FPSO, *risers* e poço.

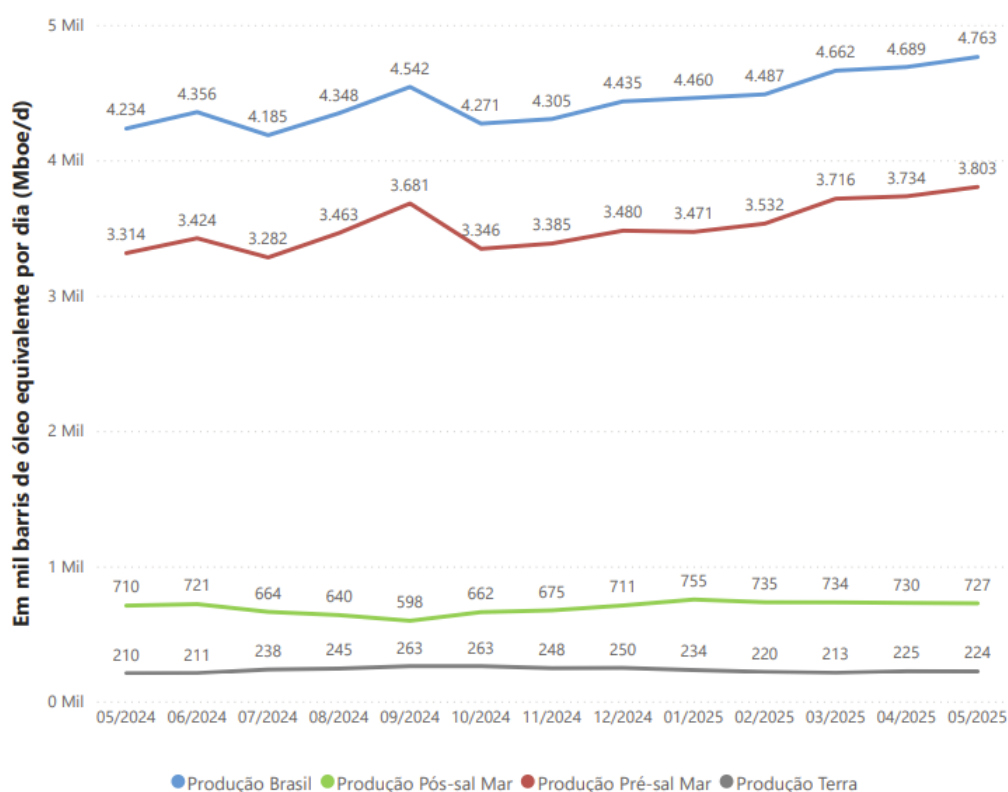


Fonte: PETROBRAS (2023a).

A descoberta de reservas de petróleo em mares profundos e ultraprofundos impôs

novos desafios na exploração, como a necessidade de desenvolver tecnologias e equipamentos mais robustos e confiáveis para trabalharem em condições de pressões, gradientes de temperatura e salinidades mais elevadas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Atualmente, para o cenário brasileiro, a produção principal de óleo e gás já vem de poços do pré-sal, conforme boletim da ANP (2025) (Figura 2), destacando a importância de estudos e pesquisas visando aumentar a robustez e a segurança de forma eficiente e econômica dessas produções.

Figura 2 – Evolução da produção onshore e offshore – Pré-sal x Pós-sal (Mboe/d).



Fonte: ANP (2025).

Um dos desafios enfrentados na exploração em mares profundos é que, em determinadas condições de produção, o escoamento submarino pode desenvolver riscos de formação de depósitos indesejáveis nas tubulações, a exemplo de incrustações salinas, asfaltenos, hidratos e parafinas, sendo necessário empregar métodos e desenvolver tecnologias capazes de solucionar esses problemas para garantir o escoamento. O acúmulo de parafinas provoca a redução do diâmetro efetivo da linha de produção, causando restrição ao escoamento e aumento da perda de carga. Como resultado, tem-se a diminuição da produção do poço e maior consumo energético no bombeio e, em situações mais graves, pode comprometer a integridade e a segurança da operação, aumentando o risco de acidentes e desastres ambientais (AZEVEDO; TEIXEIRA, 2003; RIDZUAN; ZULKEFLI; ADAM, 2017; KIYINGI *et al.*, 2022; VIEIRA; BUCHUID; LUCAS, 2009).

Segundo Azevedo e Teixeira (2003), a deposição de parafinas nas linhas de produ-

ção é um dos problemas operacionais mais críticos na indústria de óleo e gás. A formação de parafinas ocorre quando o petróleo é submetido a um gradiente térmico em que a temperatura da superfície fria se encontra abaixo da TIAC (Temperatura Inicial de Aparição de Cristais) do fluido. Essa condição é bastante recorrente durante o escoamento submarino do petróleo produzido ao longo do leito do mar em elevadas profundidades, onde a temperatura da água do mar situa-se entre 4 °C e 8 °C. No caso do pré-sal brasileiro, a lâmina d'água pode superar 3.000 metros de profundidade, com o reservatório produtor situado entre 3.000 a 4.000 metros abaixo do leito marinho (RICCOMINI; ANNA; TASSINARI, 2012).

Em sistemas de produção em águas profundas, as condições de pressão e temperatura ao longo do sistema produtivo variam significativamente. No leito marinho, a pressão hidrostática pode ultrapassar 300 bar em lâminas d'água superiores a 3.000 m, enquanto nas linhas de produção e facilidades submarinas os fluidos escoam sob elevadas pressões, frequentemente acima de 100 bar, dependendo da arquitetura do sistema e da estratégia de elevação (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Nessas condições, grande parte do gás associado encontra-se dissolvida no petróleo, podendo o dióxido de carbono apresentar comportamento de gás denso ou fluido supercrítico, conforme a pressão, temperatura e composição da mistura. A temperatura no leito marinho pode atingir cerca de 4 °C, enquanto nos reservatórios essa faixa varia geralmente entre 60 °C e 150 °C (CORRÊA, 2013; RICCOMINI; ANNA; TASSINARI, 2012). Diante desse contraste térmico significativo, reforça-se a importância de estudos aprofundados na área de GARESC (Garantia de Escoamento), com foco na avaliação do risco de deposição de parafinas, bem como no desenvolvimento de estratégias para sua prevenção e mitigação.

O processo de deposição de parafinas, em particular, constitui um campo amplamente estudado na literatura técnico-científica, com os primeiros estudos consolidados datando da década de 1980. Apesar do avanço contínuo nas últimas décadas (KANÉ; DJABOUROV; VOLLE, 2004), ainda persistem diversas lacunas de conhecimento, principalmente em razão das variações composicionais entre diferentes petróleos e das especificidades operacionais de cada ambiente de produção. A concentração de parafinas no petróleo apresenta variações significativas conforme o reservatório, podendo atingir teores superiores a 20% da massa, existindo então, níveis mais elevados de desafios (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Além dos desafios da deposição de parafinas, a produção do pré-sal é caracterizada por apresentar uma quantidade elevada de gases dissolvidos no petróleo – RGO (Relação de Gás e Óleo) (FREED; MULLINS; ZUO, 2010). O dióxido de carbono (CO₂), que está presente nesse gás como contaminante em diferentes quantidades (PASQUALETTE *et al.*, 2017), apresenta restrições quanto ao seu descarte na atmosfera devido ao seu impacto no agravamento do efeito estufa e nas mudanças climáticas. Nesse contexto, dentre as

alternativas para a destinação do CO₂ está a sua reinjeção no reservatório produtor. Estudos indicam que essa estratégia pode resultar em aumento do fator de recuperação (FR) do reservatório produtor, uma vez que em condição de elevada pressão, parte do CO₂ reinjetado se dissolve no petróleo, reduzindo a sua viscosidade e molhabilidade, facilitando o seu escoamento através dos poros da formação (DREXLER *et al.*, 2019; LIMA *et al.*, 2020). Segundo a PETROBRAS (2023b), "no campo de Mero será implantado o primeiro Sistema de Separação de Alta Pressão Submarina (HISEP®), tecnologia inédita e patenteada pela Petrobras que, após autoconsumo no FPSO, reinjeta o restante da produção de gás com 45% de teor de CO₂ no reservatório"¹.

Entre os riscos associados à separação submarina dos fluidos produzidos e à reinjeção de grande parte do gás associado, destaca-se o fenômeno da deposição de parafinas. Conforme discutido anteriormente, a deposição de parafinas ocorre principalmente devido à existência de gradientes térmicos durante o escoamento do petróleo ao longo das linhas e facilidades de produção. Essa situação pode ser atenuada a partir do isolamento dos dutos e sistema produtivo, mas se for grande a distância do poço produtor até a unidade de processamento em superfície (*long tie-back*), pode ser necessária a utilização de outras técnicas de Garantia de Escoamento, tais como o aquecimento das linhas, a passagem periódica de dispositivos mecânicos de limpeza (*pigs*), a adição de produtos químicos inibidores de deposição de parafinas, ou mesmo a limpeza química das linhas a partir da injeção de solventes.

No contexto de sistemas de produção em águas profundas, em especial aqueles que incorporam processos de separação submarina e reinjeção de gás, o fenômeno da deposição de parafinas adquire características adicionais de complexidade. Após a separação parcial ou total do gás associado no leito marinho, o petróleo pode escoar por longos trechos de linhas frias, sob elevadas pressões e na presença de gases dissolvidos, como o dióxido de carbono. Nessas condições, alterações no equilíbrio termodinâmico do fluido podem modificar tanto a temperatura de início de cristalização quanto a morfologia e a taxa de crescimento dos depósitos parafínicos.

Dessa forma, compreender experimentalmente a influência da pressão, da composição gasosa e do estado físico do gás dissolvido sobre a deposição de parafinas é fundamental para subsidiar decisões de engenharia relacionadas ao projeto térmico de dutos, à definição de estratégias de mitigação, à seleção de métodos de limpeza e ao monitoramento operacional em sistemas submarinos de produção e reinjeção de gás.

A demanda global por petróleo e gás natural permanece elevada e representa uma necessidade energética atual. As explorações em mares mais profundos já são uma realidade no cenário industrial e, dentro deste contexto, os estudos de GARESC voltados à deposição de parafinas são fundamentais para o desenvolvimento e melhoria de tecno-

¹ Essa composição é oriunda do reservatório.

logias atreladas ao sistema de produção. A literatura científica ainda apresenta lacunas quanto ao comportamento e interação da TIAC em altas pressões e presença de dióxido de carbono. Além disso, ainda não são encontrados muitos estudos experimentais que fazem um mapeamento quanto à detecção, caracterização, deposição e avaliação de estratégias de mitigação, sendo as contribuições deste trabalho. Logo, informações de como o comportamento da formação desses depósitos ocorre são extremamente valiosas, pois podem ser utilizadas como referência para o desenvolvimento e otimização de tecnologias relacionadas à produção de óleo e gás nestes cenários.

1.1 Objetivos e Justificativas

Este estudo tem como objetivo geral desenvolver análises e soluções voltadas à GARESC, com foco na deposição de parafinas em sistemas de produção de petróleo em águas profundas do pré-sal brasileiro. O foco principal está na avaliação dos efeitos da pressão e da presença de gases dissolvidos, como o dióxido de carbono (CO_2), na formação e mitigação desses depósitos.

Os objetivos específicos estão descritos a seguir, acompanhados de uma breve justificativa para cada um:

- Mapear as propriedades físico-químicas do petróleo em estudo.
Realizar medições de massa específica, viscosidade, teor de água e TIAC por microcalorimetria, a fim de caracterizar o fluido base e fornecer informações para os demais testes.
- Correlacionar a influência de altas pressões (até 200 barg) e da presença de gases (CO_2 , N_2 , gás natural) na TIAC do petróleo.
Verificar como a composição gasosa e o aumento da pressão influenciam o início da cristalização de parafinas, com foco especial em cenários representativos do pré-sal.
- Analisar a deposição em condições de escoamento monofásico e bifásico.
Investigar experimentalmente, em um *loop* de deposição, a formação de depósitos sob diferentes regimes de escoamento, simulando condições reais de operação, incluindo alta RGO.
- Coletar e caracterizar os depósitos formados nos testes de bancada.
Avaliar aspectos visuais e estruturais dos depósitos obtidos para investigar sua morfologia, envelhecimento e composição predominante.
- Verificar a viabilidade do uso de instrumentos de monitoramento da deposição.
Analisar a sensibilidade de sensores diferenciais de pressão na detecção do crescimento dos depósitos ao longo do tempo.

- Investigar métodos de remoção de depósitos por solventes.
Testar solventes sob duas condições (estática e com agitação) com foco na aplicabilidade prática em sistemas submarinos sem modificações complexas.
- Reproduzir a deposição de parafinas em condições de alta pressão com gás denso.
Estender os testes a um novo *loop* de alta pressão, principalmente com CO₂ em condições supercríticas, visando simular cenários futuros de separação submarina.

Destaca-se que o presente trabalho integra um projeto de pesquisa, desenvolvimento e inovação realizado em parceria entre a UNIFEI e a PETROBRAS, sob regulação da ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis), cujo foco é a separação submarina e reinjeção de gás em reservatórios do pré-sal. Os resultados aqui apresentados representam uma parte fundamental da contribuição técnica do projeto, voltada à garantia de escoamento.

Finalmente, cabe destacar que, da pesquisa realizada, não foram encontradas na literatura especializada, dados sobre o comportamento da deposição de parafinas com petróleos do Pré-sal. Igualmente, inexistem dados de deposição de parafinas em *loop* de teste de grande porte utilizando misturas compostas de petróleo, gás natural e CO₂, em elevada pressão e na condição de escoamento bifásico.

Desta forma, este trabalho se caracteriza como um estudo de engenharia aplicada, com forte viés experimental, voltado à solução de desafios operacionais concretos enfrentados na produção de petróleo. A partir da concepção, construção e operação das bancadas experimentais, foram conduzidos ensaios em condições representativas. Essa abordagem prática permitiu investigar, de forma sistemática e realista, os efeitos de pressão, composição gasosa e estratégias de mitigação sobre o fenômeno da deposição de parafinas. Trata-se, portanto, de um trabalho com aplicação direta em projetos de engenharia de escoamento com aplicação direta no suporte ao projeto, operação e mitigação de riscos em sistemas de produção com separação submarina e reinjeção de gás.

1.2 Estrutura do Trabalho

A presente tese é dividida em cinco partes, composta pela Introdução, Revisão Bibliográfica, Estado da Arte, Metodologia, Resultados e Conclusões. A seguir são apresentadas as atividades realizadas conforme os respectivos tópicos.

Na Revisão Bibliográfica são consolidadas as informações disponíveis na literatura especializada sobre o fenômeno, os mecanismos e as variáveis envolvidas no processo de deposição de parafinas. Também são analisadas as modelagens matemáticas disponíveis para previsão da taxa de deposição de parafinas. Nesta etapa do estudo são também iden-

tificados métodos de prevenção, mitigação e remoção de parafinas, comumente, utilizados pela Indústria de Petróleo e outros que ainda estão em fase de desenvolvimento.

Já no Estado da Arte foi realizada uma pesquisa na literatura mais direcionada aos temas de desenvolvimento do trabalho, justamente para identificar as lacunas de informações no tema, visando estruturar os objetivos do presente trabalho.

Na etapa Metodologia são apresentados os procedimentos realizados para a caracterização físico-química do petróleo, com foco nos ensaios de microcalorimetria, assim como as premissas empregadas na concepção, construção e operação do *loop* de teste em escala piloto do NUSEC (Núcleo de Separadores Compactos). Esse *loop* de teste foi concebido com o intuito de emular as condições de vazões e gradiente de temperatura que ocorrem no sistema de separação submarina do HISEP®, utilizando amostra de petróleo coletado do Pré-sal brasileiro. Para reduzir a complexidade experimental, esse *loop* opera em baixa pressão, até 10 barg, e utiliza ar comprimido como gás modelo nos ensaios em escoamento bifásico. Via de regra, cada ponto experimental é obtido após cerca de 60 horas de ensaio.

Uma vez concluídos os testes, na escala piloto, no NUSEC foram realizados ensaios adicionais nas facilidades experimentais do CTPB (Centro Tecnológico para o Pré-sal Brasileiro) utilizando misturas constituídas de petróleo do Pré-sal e gases (N_2 e CO_2) em elevada pressão, de até 200 barg. Desta forma será possível avaliar o efeito do gás denso sobre o processo de deposição das parafinas. Essa estratégia permite uma significativa redução nos custos experimentais pela redução do número de pontos da matriz de teste nas condições de elevada pressão com gás denso.

Na etapa Resultados e Discussões são apresentados os dados experimentais obtidos, incluindo a caracterização e as condições de ensaio empregadas, juntamente com as observações e conceitos analisados nesta etapa.

Por sua vez, na etapa de Conclusões, os resultados obtidos são interpretados com base na fundamentação teórica existente sobre o fenômeno de deposição de parafinas, e são apresentadas considerações adicionais fundamentadas nos resultados experimentais obtidos.

2 Revisão teórica

2.1 Garantia de Escoamento

O termo GARESC envolve estudos de diferentes técnicas e metodologias visando o escoamento eficiente e econômico da produção de petróleo e gás natural, do reservatório até a destinação final. Esse termo, conhecido e consolidado em inglês como *Flow Assurance*, foi criado nos anos 80 pelo PROCAP (Programa de Capacitação em Águas Profundas), desenvolvido pela Petrobras para capacitar tecnologicamente a companhia, fornecedores nacionais e internacionais e instituições de pesquisas com foco na produção de petróleo e gás natural em campos de águas profundas, embora muitos dos avanços obtidos possam ser aplicados tanto para explorações em terra como no mar (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; MORAIS, 2013).

Os principais temas da GARESC são: escoamentos multifásicos, emulsões, parafinas, asfaltenos, naftenatos, hidratos e incrustações inorgânicas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; GUDMUNDSSON, 2017). Na presente tese será dado foco ao tema deposição de parafinas.

Nas condições de produção em águas profundas os efeitos da pressão e da variação da temperatura são mais acentuados, podendo favorecer a formação de depósitos, que prejudicam a produção, ou até mesmo comprometem a segurança do processo. Para prevenir ou mitigar esses fenômenos, é necessário identificar os riscos de deposição ainda na fase de projeto a partir dos dados de caracterização dos fluidos produzidos (petróleo, fase gasosa e água de formação), assim como uma análise detalhada dos aspectos termodinâmicos envolvidos, incluindo detalhes da malha de escoamento a ser empregada, a exemplo do tipo de linha (flexível ou rígida), isolamento, distância entre o poço produtor e a unidade de processamento, e a existência de facilidades de passagem de *pigs* ou para a dosagem de produtos químicos, entre outros (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

2.1.1 Petróleo

O petróleo é uma substância orgânica complexa, que pode ser encontrada tanto em campos terrestres quanto marítimos, variando de composição de acordo com cada região (FLEGO; ZANNONI, 2012). É constituído em sua maioria por hidrocarbonetos e em proporções menores por não hidrocarbonetos, que são compostos orgânicos oxigenados, nitrogenados, sulfurados e organometálicos (KIYINGI *et al.*, 2022; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

De acordo com Oliveira, Gonçalves e Marques (2018), os hidrocarbonetos encon-

trados no petróleo podem ser, basicamente, classificados em alcanos, cicloalcanos, e aromáticos.

Existem diversas análises voltadas para a caracterização do petróleo e as que aqui serão abordadas são as mais relevantes para a área de GARESC, como a massa específica, viscosidade, teor de SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), teor de água e sedimentos (BS&W (*Basic Sediments and Water*)) e ponto de fluidez (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

2.1.1.1 Massa específica e grau API

A densidade API, também chamada de °API, é um grau numérico definido pela *American Petroleum Institute* com o propósito de identificar facilmente se o petróleo é leve, médio, pesado ou ultrapesado. É uma escala arbitrária de densidade relativa, calculada pela Equação 1, que utiliza como referência a relação entre a massa específica do óleo e da água ($d_{15,6/15,6}$), ambos a 15,6 °C e 1 atm (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; ALZARIENI *et al.*, 2021).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d_{15,6/15,6}} - 131,5 \quad (1)$$

A classificação dos petróleos toma por base o grau API, mas cada instituição tem definido uma faixa de valores para a classificar o tipo de petróleo de acordo com a sua massa específica, como pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1 – Classificação do tipo de petróleo tomando por base a densidade API segundo diferentes órgãos.

Órgão	°API - Petróleo			
	Leve	Médio	Pesado	Extrapesado
ANP/Brasil	≥ 31	22-31	12-22	≤ 12
Departamento de Energia/EUA	≥ 35	25-35	10-25	≤ 10
OPEP	≥ 32	22-31	12-22	≤ 12

Fonte: Adaptada de Oliveira, Gonçalves e Marques (2018).

De acordo com Oliveira, Gonçalves e Marques (2018), em geral, petróleo de densidade API mais altos apresentam menor viscosidade quando comparados com petróleos mais pesados. A densidade API do petróleo é considerada um importante fator na valoração do petróleo (SANTOS *et al.*, 2018).

2.1.1.2 Viscosidade

A viscosidade é uma medida quantitativa que relaciona as tensões locais de um fluido em movimento com a taxa de deformação por cisalhamento do elemento de fluido,

ou seja, determina a resistência de um fluido ao escorregamento (WHITE, 2018). É um parâmetro importante para o dimensionamento de bombas e linhas, pois determina a perda de carga do fluido ao longo do processo de escoamento da produção. Um fluido pode ter comportamento newtoniano, em que a viscosidade aparente não é afetada pela taxa de cisalhamento; ou não-newtoniano, quando a viscosidade aparente depende da taxa de cisalhamento imposta ao longo do escoamento. O petróleo pode se comportar como um fluido newtoniano ou não-newtoniano, dependendo da temperatura em que ele se encontra. Via de regra, os petróleos tem comportamento newtoniano em temperaturas acima da TIAC. Por sua vez, abaixo da TIAC os petróleos apresentam comportamento não-newtoniano (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Igualmente importante é o efeito da presença de gotas emulsionadas no seio do petróleo, ou seja nas emulsões tipo A/O (Água em Óleo). Nesse tipo de emulsão, o aumento do teor de água emulsionada gera aumento da viscosidade aparente do petróleo e o aparecimento de um comportamento não-newtoniano no escoamento (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

A viscosidade dinâmica dos petróleos e suas emulsões tipo A/O, pode ser medida com reômetros rotacionais acoplados a um banho termostático e um sistema de aquisição de dados. A viscosidade cinemática por sua vez é obtida a partir da razão entre a viscosidade dinâmica do petróleo e a sua massa específica, norma ASTM D7042, ou ainda a partir de medidas diretas de tempo de escoamento em viscosímetros capilares (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

2.1.1.3 Caracterização SARA

A caracterização SARA fornece informações sobre a composição do petróleo, de acordo com a polaridade dos seus componentes seguindo a classificação: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. Os saturados são compostos apolares, que englobam os alcanos lineares, ramificados e cíclicos; os aromáticos correspondem aos hidrocarbonetos aromáticos mais os tiofenos e benzo-homólogos; as resinas, que são condensados de compostos polares de estruturas simples; e os asfaltenos, compostos polares condensados com estruturas complexas contendo muitas vezes metais, como níquel e vanádio, e heteroátomos a exemplo de nitrogênio, oxigênio, enxofre, fósforo e boro. A presença de metais e heteroátomos propicia uma maior polaridade dos asfaltenos quando comparados com as resinas (SANTOS *et al.*, 2018; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

A separação dos componentes é realizada por destilação e depois por separação cromatográfica líquida com detector de ionização de chama, utilizando solventes de diferentes polaridades, devendo seguir na norma ASTM D6560 (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

2.1.1.4 Teor de água e sedimentos

Quantificar os teores de água e de sólidos presentes no petróleo produzido é importante para identificar falhas na cimentação do poço e invasão de água de outras formações (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

O teor de água e sedimentos, também conhecido por BS&W, quantifica o percentual de água mais os sólidos presentes na amostra de petróleo coletada. Para determinar o BS&W é seguida a norma ASTM D4007, segundo a qual deve ser adicionado na amostra a ser avaliada, um solvente e um produto desemulsificante, e posteriormente realizado o seu aquecimento e centrifugação em frascos graduados. Outro método para quantificar o teor de água na amostra de petróleo é a titulação com reagente de Karl Fischer, que consiste na reação da água presente na amostra com uma solução composta de iodo, dióxido de enxofre e de uma amina conforme norma ASTM D6304-07 (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

2.1.1.5 Ponto de fluidez

Segundo Oliveira, Gonçalves e Marques (2018), “o ponto de fluidez é definido como a menor temperatura na qual uma substância ainda flui por efeito gravitacional ao ser submetida a um resfriamento controlado”. A determinação do ponto de fluidez (acrônimo em inglês “*Pour Point*”) é realizada utilizando-se a norma ASTM 5853, sendo este um parâmetro importante de projeto visando garantir que o escoamento do petróleo ocorra sempre em temperaturas acima do ponto de fluidez em condições de baixa temperatura.

2.1.2 Gás Natural

Além do petróleo, os reservatórios também contêm gás natural (KANGSHOU; GUANGJIAN, 2024), composto por uma mistura de gases, principalmente de hidrocarbonetos, e é encontrado em estado gasoso nas condições normais de temperatura e pressão (GONZALEZ; PASCUAL, 2024). O processo de formação deste gás é o mesmo do petróleo e, dentro dos reservatórios, dependendo da pressão interna, fica alojado no topo ou dissolvido no petróleo (GONZALEZ; PASCUAL, 2024).

Na composição do gás natural, o metano (CH_4) é o principal constituinte, mas outros componentes de maior peso molecular também fazem parte da composição, incluindo o etano, propano e butano (GONZALEZ; PASCUAL, 2024; KANGSHOU; GUANGJIAN, 2024) e outros gases como o dióxido de carbono (CO_2) e sulfeto de hidrogênio (H_2S) (HAM-DAN *et al.*, 2024). A composição do gás natural, da mesma forma que para o petróleo, também varia de campo para campo (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

De acordo com Lambrecht e Schmitt (2020), o gás natural é uma das principais fontes de geração de energia elétrica, produzida por sua queima em turbinas a gás, além

de ser amplamente utilizado em processos industriais térmicos. Na Europa, por exemplo, existem diversos gasodutos oriundos da Rússia e do Mar do Norte, que abastecem todo o continente, sendo fundamentais para a população e indústria. É importante ressaltar que o gás natural, quando comparado com outros combustíveis fósseis, é o que emite a menor quantidade de gases efeitos estufa, sendo considerado mais limpo e sustentável (TAIPABU *et al.*, 2024).

No cenário brasileiro, a descoberta do campo de Tupi em 2006 iniciou uma nova era na indústria petrolífera, confirmando a existência de grandes reservatórios de hidrocarbonetos na camada pré-sal, do Espírito Santo a Santa Catarina. No entanto, a exploração ainda enfrenta desafios técnicos e econômicos significativos, como altos níveis de CO₂ e grandes distâncias da costa, que elevam os custos de separação e transporte do gás. A tecnologia convencional de separação de CO₂ do gás natural comercial é cara e ocupa muito espaço na plataforma, o que dificulta seu investimento e produção (ALMEIDA *et al.*, 2017).

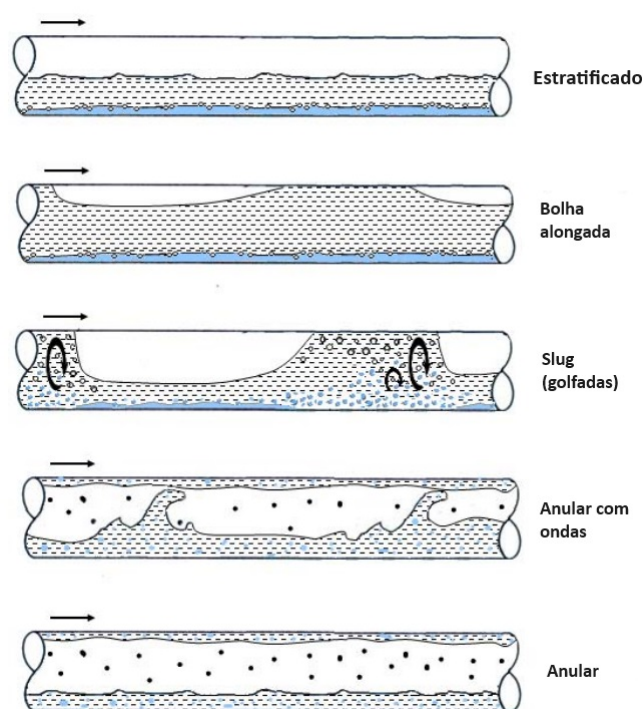
2.1.3 Escoamentos multifásicos

Em uma produção de petróleo, tanto em terra quanto no mar, é comum o escoamento multifásico caracterizado pelo escoamento simultâneo de petróleo, água e gás produzidos. Geralmente, os fluidos saem do reservatório em temperaturas e pressões mais altas e chegam às instalações de processamento em temperaturas e pressões mais baixas. A perda de temperatura no escoamento é mais acentuada no caso de produção no mar em função da baixa temperatura da água do mar no leito marinho, podendo ser tão baixa quanto 4 °C. Ao longo do escoamento, também ocorre a decompressão do fluido produzido causando a liberação de parte dos gases inicialmente dissolvidos na fase líquida (petróleo e água), diminuindo ainda mais a temperatura do escoamento devido à expansão desses gases (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Diferentes padrões de escoamento podem ocorrer ao longo do escoamento dos fluidos nas linhas de produção a depender da viscosidade, densidade e concentração das fases, da vazão, da temperatura, da pressão, e da inclinação e do diâmetro da linha de escoamento. Além disso, ao longo da vida útil de um reservatório, muitas dessas variáveis sofrem alterações impactando a eficiência dos sistemas de escoamento e processamento, a exemplo do teor de água emulsionado no petróleo (TERENZI, 2022).

A análise do escoamento multifásico apresenta maior complexidade devido as interações entre as fases, através das interfaces formadas, e das forças atuantes na superfície entre os fluidos (TERENZI, 2022). Neste caso, as equações estabelecidas para o escoamento monofásico, como a perda de carga e o número de Reynolds, não podem mais ser aplicadas diretamente, sendo necessário o desenvolvimento de outros termos para modelar o escoamento (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Em função da interação entre as fases podem surgir diversos padrões de escoamento. Geralmente, a identificação desses padrões ocorre por observações visuais (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). A Figura 3, por exemplo, apresenta alguns tipos de padrões classificados por Kee *et al.* (2015) e Shoham (2006) de escoamentos multifásicos, formado por água, petróleo e gás. Esses padrões são dependentes da pressão, inclinação, geometria, vazões das fases e das propriedades dos fluidos que compõem o escoamento. Determinar as condições de ocorrência destes padrões é fundamental para o correto dimensionamento das facilidades de produção e escoamento (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Figura 3 – Padrões de regimes de escoamentos trifásico (água, óleo e gás) em tubo.



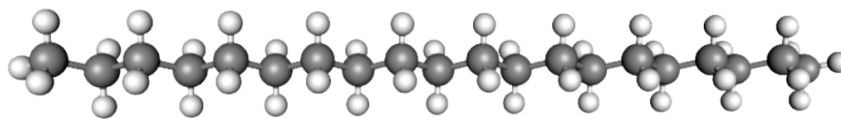
Fonte: Adaptada de Kee *et al.* (2015) e de Shoham (2006).

2.2 Parafinas

Constituintes do petróleo, as parafinas são hidrocarbonetos saturados, pertencentes à classe dos alcanos, podendo ser de cadeias lineares (Figura 4), ramificadas ou cíclicas que, em geral, apresentam alto peso molecular, sendo que o número de átomos de carbono está entre 18 a 80, mas as quantidades de componentes de cadeia longa decrescem a partir de C_{50} em petróleos (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; QUAN *et al.*, 2016; RAGUNATHAN; HUSIN; WOOD, 2020; AIYEJINA *et al.*, 2011).

Kiyingi *et al.* (2022) destaca que as parafinas são, geralmente, moléculas formadas por alcanos de cadeias lineares, mas também podem precipitar com outras moléculas longas, a exemplo dos ácidos naftênicos de elevado peso molecular.

Figura 4 – Estrutura molecular de uma cadeia de baixa energia de alcano.



Fonte: Quan et al. (2016).

O teor de parafinas no petróleo varia de campo para campo, podendo apresentar valores menores que 1 % e até mais de 20 % da massa do óleo (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; SHIZE; ZHANG, 2011). De acordo com Lashkarbolooki *et al.* (2010) e Wang *et al.* (2019), petróleos que apresentam teor acima de 2 % já podem apresentar problemas no escoamento relacionados à deposição de parafinas. Esses petróleos são chamados de parafínicos (MEHROTRA *et al.*, 2020).

Geralmente, os petróleos menos densos (maior densidade API) apresentam maior teor de parafinas, esse fato se justifica pela menor massa específica dos alcanos de cadeia carbônica longa (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

A formação de cristais no seio dos petróleos é um processo termodinâmico que ocorre com o resfriamento, uma vez que a solubilidade das moléculas de parafinas diminui com a redução da temperatura. No entanto, a velocidade (cinética) de crescimento dos cristais depende de outros fatores não-termodinâmicos tais como, a turbulência do escoamento, pressão da linha e a diferença de temperatura entre o seio do petróleo e a superfície fria (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; HELSPER; LIBERATORE, 2024; KIYINGI *et al.*, 2022; AZEVEDO; TEIXEIRA, 2003; COUTO, 2015; HUANG *et al.*, 2011).

A temperatura em que a cristalização começa a acontecer é chamada de TIAC, e em inglês como WAT (*Wax Appearance Temperature*) (KIYINGI *et al.*, 2022; MEHROTRA *et al.*, 2020; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Outro fator que interfere na cristalização das parafinas são componentes aromáticos, naftênicos, resinas, por exemplo, uma vez que a concentração desses constituintes alteram o estado de equilíbrio da solubilidade do petróleo (QUAN *et al.*, 2015).

Como consequência da formação de parafinas, a viscosidade do petróleo aumenta devido à fase sólida dispersa, aumentando a perda de carga na linha e elevando o consumo energético das bombas. Nessa condição o petróleo deixa de se comportar como fluido newtoniano e passa a ter um comportamento não-newtoniano (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Conforme o petróleo escoar através das linhas de produção em temperatura abaixo da TIAC, ocorre a deposição gradativa dos cristais de parafinas na parede da tubulação. Com o tempo, o depósito de parafinas formado diminui o diâmetro útil da tubulação e, conseqüentemente, eleva a perda de carga no trecho parafinado. Em casos severos,

pode entupir longos trechos de linha e impedir o escoamento (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; MEHROTRA *et al.*, 2020; AZEVEDO; TEIXEIRA, 2003; KIYINGI *et al.*, 2022; QUAN *et al.*, 2016).

É importante destacar que esses fenômenos relacionados à formação de parafinas são complexos e impactam a produção de petróleo por meio de diversos mecanismos. Nas seções a seguir serão apresentados e elucidados alguns desses eventos.

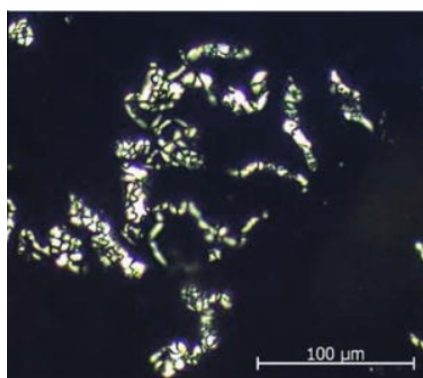
2.3 Mecanismos de Deposição de Parafinas

Diversos estudos publicados apresentam análises e teorias sobre os mecanismos envolvidos no processo de deposição das parafinas durante o escoamento do petróleo (LI *et al.*, 2024; KIYINGI *et al.*, 2022; HOFFMANN; AMUNDSEN, 2009). Conforme apresentado por Azevedo e Teixeira (2003), o efeito do movimento browniano e da gravidade, anteriormente propostos, já foram descartados (KIYINGI *et al.*, 2022 apud SINGH *et al.*, 2000).

2.3.1 Nucleação

A nucleação ocorre a partir da formação dos cristais de parafinas que se aglomeram progressivamente, dando origem a uma rede de estrutura cristalina (Figura 5) à medida que a temperatura do meio diminui abaixo ao da TIAC (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Os cristais de parafinas em geral apresentam estrutura cristalina ortorrômbicas e hexagonais (CHRISMAN *et al.*, 2019).

Figura 5 – Micrografia com luz polarizada de cristais de parafinas de petróleo brasileiro.



Fonte: Chrisman *et al.* (2019).

Das análises realizadas por Chrisman *et al.* (2019) com óleo brasileiro, foi verificado que os núcleos de cristais formados são alongados, mas não são lineares e a diminuição gradual da temperatura favorece o aumento do comprimento do cristal, bem como o aumento da quantidade e do tamanho dos depósitos.

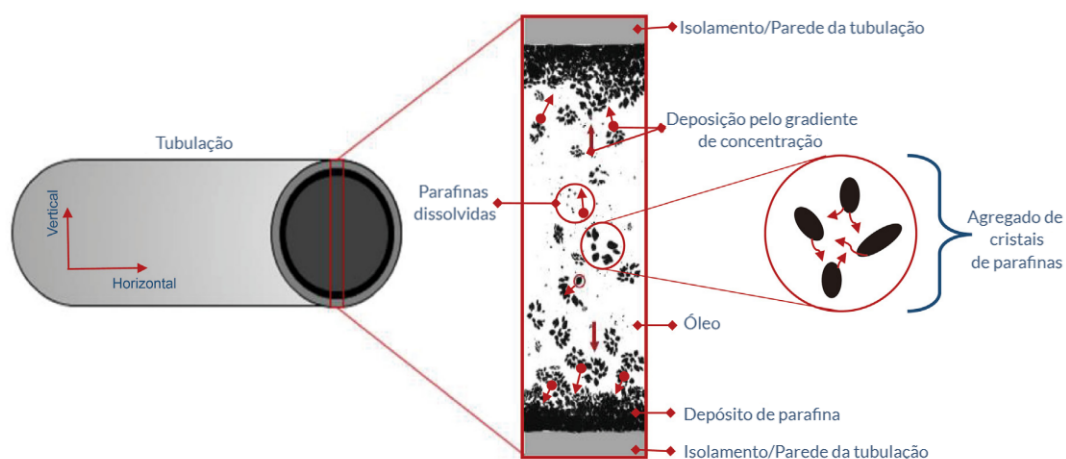
Também existe a nucleação emulsionada, que ocorre sobre a interface das gotas de água presentes no petróleo (KIYINGI *et al.*, 2022; HOFFMANN; AMUNDSEN, 2009).

De acordo com Rangunathan, Husin e Wood (2020), a nucleação pode ocorrer de duas formas: homogênea, que é quando a solidificação da parafina ocorre sem a presença de contaminantes ou de agentes indutores de nucleação, e a nucleação heterogênea é caracterizada quando há a presença desses contaminantes no meio. Devido à diversidade de componentes que constituem o petróleo, a formação de parafinas ocorre de forma heterogênea, onde moléculas de elevado peso molecular tais como asfaltenos e resinas, e sólidos inorgânicos tais como finos da formação e produtos de corrosão podem se comportar como núcleos de parafinação (CHRISMAN *et al.*, 2019).

2.3.2 Difusão

É consenso que o principal mecanismo de deposição das parafinas durante o escoamento é explicada pelo fenômeno da Difusão (KIYINGI *et al.*, 2022). Isso acontece pelo transporte radial por difusão molecular das parafinas para a parede da tubulação, resultado do gradiente de temperatura entre o fluido e a superfície interna da tubulação, além do gradiente de concentração da parafina dissolvida no óleo. Logo, as parafinas precipitam no volume devido ao resfriamento e se depositam na parede por transporte associado ao gradiente de concentração e se aglomeraram, como pode ser observado na Figura 6. Essa associação da deposição das parafinas com os conceitos de difusão foi inicialmente tratado por Burger, Perkins e Striegler (1981). É a teoria que apresenta maior consenso na literatura, sendo que o mecanismo é influenciado por outros fenômenos como a nucleação, envelhecimento, porosidade e camada de corte, por exemplo (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; KIYINGI *et al.*, 2022; AIYEJINA *et al.*, 2011).

Figura 6 – Ilustração esquemática da deposição de parafina no tubo.



Fonte: Adaptada de Kiyingi et al. (2022).

Conjuntamente, o processo sofre a influência do Efeito Soret, que é conhecido

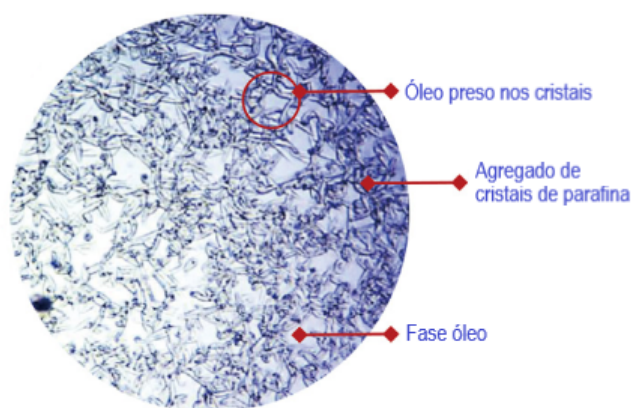
também como Difusão Térmica. É uma teoria que ainda está em desenvolvimento e é aplicada para o caso de misturas complexas, a exemplo dos petróleos, que apresentam diversos componentes de tamanho e polaridade diferentes. Essa teoria pode explicar o porquê a deposição de parafinas, em escoamento turbulento, não ser influenciada pela força da gravidade (ESPÓSITO *et al.*, 2017).

Um ponto importante, sempre destacado nos estudos, é que a cinética do fenômeno da deposição tem influência do histórico térmico e cisalhante que o petróleo sofreu ao longo do escoamento (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; MEHROTRA *et al.*, 2020; LI *et al.*, 2021; KIYINGI *et al.*, 2022). Em análises experimentais, no geral, esse histórico é anulado, ou seja, ocorre a “quebra da histerese” ao submeter o petróleo a temperaturas maiores que a da TIAC (CHRISMAN *et al.*, 2019; LI *et al.*, 2021).

2.3.3 Gelificação

A gelificação é, nas palavras de Oliveira, Gonçalves e Marques (2018), “uma estrutura gelificada do petróleo quando o mesmo é submetido a temperaturas inferiores ao ponto de fluidez em condição estática”. A formação desse gel de petróleo acontece porque conforme as estruturas das parafinas vão sendo formadas, elas travam a saída da fase oleosa, que fica presa nessa rede, conforme pode ser visualizada na Figura 7 (KIYINGI *et al.*, 2022; HOFFMANN; AMUNDSEN, 2009). Isso faz com que o petróleo fique com um aspecto gelatinoso e mais viscoso que o comum.

Figura 7 – Figura de uma mistura de petróleo com 2 % de parafina comercial.



Fonte: Adaptada de Kiyingi *et al.* (2022).

Esse mecanismo de formação de gel é fortemente influenciado pelo teor de água emulsionada presente no óleo, sendo que as emulsões ficam mais elásticas e mais tixotrópicas ¹ com o aumento do teor da água (WANG *et al.*, 2016). Outro evento que está

¹ Diminuição reversível e dependente do tempo na viscosidade aparente de um material quando submetido a um aumento da taxa de cisalhamento, com recuperação da viscosidade assim que essa taxa é reduzida ou eliminada (SONEBI; YAHIA, 2020).

relacionado com a formação do gel são os esforços cisalhantes a que o fluido está submetido (WANG *et al.*, 2019). Wang *et al.* (2019) apresentaram técnicas para caracterizar a gelificação de óleos parafínicos contendo água por meio de análises térmicas, o que se mostrou efetivo para abordar o comportamento da emulsão e os processos cinéticos da nucleação e gelificação.

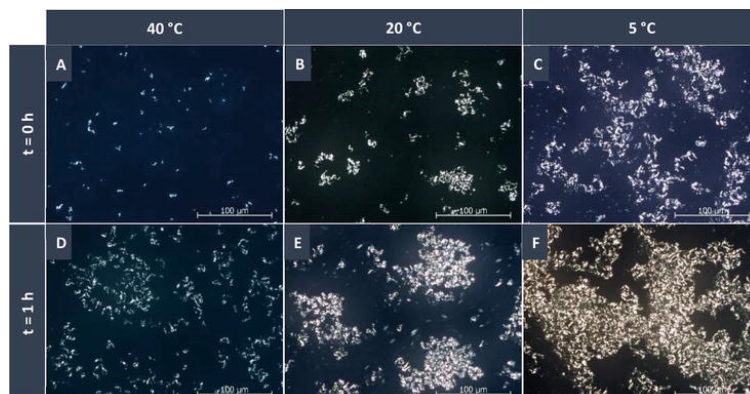
De acordo com Wang *et al.* (2019), “este tipo de comportamento de gelificação relacionado à emulsificação tem um impacto significativo no estabelecimento de estratégias eficientes de garantia de escoamento em processos de transporte multifásico”, pois quando ocorre a formação desse gel, que se aglomera ao redor da parede da tubulação com as parafinas, ocorre um rápido aumento da perda de carga na linha (QUAN *et al.*, 2016). Quando há paradas de produção e a linha com petróleo começa a perder calor, todo o fluido começa a se gelificar devido à redução da temperatura. Quando é retomada a produção, esse acúmulo de óleo gelificado exige uma maior pressão de descarga nas bombas, que em casos mais graves, pode chegar a romper a linha de escoamento devido à alta pressão imposta para a repartida da produção (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

2.3.4 Envelhecimento

À medida que o tempo de deposição avança, as moléculas de parafinas mais superficiais migram para as camadas mais profundas, expulsando as demais moléculas do petróleo, e aglomeram entre si, formando redes mais estruturadas, espessas e rígidas. Esse mecanismo é denominado de envelhecimento dos depósitos de parafina (HERNANDEZ *et al.*, 2004; KIYINGI *et al.*, 2022).

O envelhecimento aumenta a dureza do depósito de parafinas dificultando a sua remoção química e mecânica (QUAN *et al.*, 2015). No estudo de Chrisman *et al.* (2019), “o envelhecimento do depósito é mais intenso quanto menor for a temperatura em relação à TIAC”. Na Figura 8 é mostrado o efeito do envelhecimento das parafinas em função da temperatura, abaixo da TIAC para um petróleo parafínico brasileiro.

Figura 8 – Imagens de micrografias de testes realizados com óleo brasileiro, em $t = 0$ h para 40 °C (A), 20 °C (B) e 5 °C (C); e após 1 h a 40 °C (D), 20 °C (E) e 5 °C (F).



Fonte: Chrisman et al. (2019).

Kiyingi *et al.* (2022) sugere que o mecanismo de envelhecimento seja afetado pela cinética de arrasto (cisalhamento) que ocorre entre o escoamento do fluido e a camada depositada. Geest *et al.* (2021) ressalta que o processo de deposição ocorre em três fases: o início, o crescimento e o envelhecimento das camadas de parafinas.

2.3.5 Cisalhamento

O mecanismo de cisalhamento é frequentemente descrito como um fenômeno secundário ao da difusão, sendo associado aos esforços que a deposição de parafinas sofre com a constante passagem do escoamento (GEEST *et al.*, 2021; PASO *et al.*, 2009). Chrisman *et al.* (2019) mostraram que sob condições de cisalhamento, os cristais de parafinas de um dado petróleo brasileiro ficaram cerca de 25 % menores e formaram em menor quantidade quando comparado sob condições de repouso, verificando também que o cisalhamento é capaz de promover a “quebra” da rede cristalina.

Segundo essa observação, de acordo com Paso *et al.* (2009), existem três tipos de esforços mecânicos que os sólidos aderidos à parede da tubulação podem sofrer, a saber: fratura por tensão, também conhecida como “*peeling*”; fratura por cisalhamento no plano; e fratura por cisalhamento fora do plano de deposição, sendo que todas essas são influenciadas pela espessura da camada depositada.

Estudos realizados por Geest *et al.* (2021) indicam que a força necessária para deslocar mecanicamente um depósito, permite quantificar e qualificar o tipo e o conteúdo de parafina depositada.

2.4 Métodos de Predição e Detecção de Parafinas

Além das caracterizações do petróleo anteriormente descritas, é igualmente importante obter informações relacionadas ao potencial de deposição de parafina do petróleo.

Para o desenvolvimento de um projeto correto e seguro, é fundamental verificar como será o escoamento dos fluidos produzidos e como esse escoamento se comportará ao longo da vida útil do campo (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Uma vez detectado o risco de deposição de parafinas, é importante considerar a instalação de facilidades operacionais capazes de identificar o início do processo de deposição de parafinas, assim como técnicas de prevenção e de remoção baseadas em arraste mecânico (*pigs*), uso de solventes, ou ainda aquecimento da linha de produção.

A seguir são descritos os principais modelos termodinâmicos utilizados para a predição da precipitação de parafinas em linhas e facilidades de produção de petróleo e gás natural.

2.4.1 Modelos Termodinâmicos – Equilíbrio de Fases

Conforme Kiyangi *et al.* (2022), nas últimas décadas foram publicados diversos estudos de modelagens da precipitação de parafinas baseados no estado termodinâmico do óleo. Do ponto de vista termodinâmico, os cristais de parafinas formados na solução existem em um sistema de equilíbrio trifásico, sendo que este estado qualifica o sistema como multicomponente (KIYINGI *et al.*, 2022).

Na condição de equilíbrio termodinâmico, as fugacidades dos componentes de cada fase devem ser iguais (Equação 2) e, dessa forma, os cálculos de equilíbrio requerem uma compreensão adequada dos coeficientes de fugacidade para cada componente constituinte (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; KIYINGI *et al.*, 2022; PEDERSEN; RØNNINGSEN, 2003; WON, 1989). Partindo do conceito de fugacidade, pode-se obter informações relevantes ao processo, como a curva de teor de parafinas em função da temperatura. Para as fases vapor e líquida, as fugacidades podem ser obtidas através das equações de estado, conceito que não pode ser aplicado diretamente à fase sólida, que deve ser tratada com modelos de coeficiente de atividade².

$$f_i^v = f_i^l = f_i^s \quad (2)$$

Sendo f_i^v , f_i^l e f_i^s as fugacidades dos componentes (i) na fase vapor, líquida e sólida, respectivamente.

Diversas modelagens baseadas no equilíbrio termodinâmico foram desenvolvidas, sendo que as mais aplicadas na indústria são as de Won (1989), Pedersen e Rønningsen (2003), Lira-Galeana, Firoozabadi e Prausnitz (1996) e Coutinho, Andersen e Stenby (1995). A seguir, alguns desses modelos são brevemente descritos, com a indicação de seus principais limites, conforme destacado em Kiyangi *et al.* (2022).

² Esses coeficientes de atividade são propriedades da mistura, dependentes principalmente das composições e, em menor grau, das temperaturas (KIYINGI *et al.*, 2022).

2.4.1.1 Modelo de Won

Utilizando a relação entre as frações molares do componente no estado sólido puro e no estado líquido puro a uma determinada pressão (P), juntamente com a fugacidade do mesmo componente na fase sólida homogênea (f_i^{os}) e considerando uma condição de idealidade, Won (1989) desenvolveu uma expressão para determinar a fugacidade de cada componente i na fase sólida (Equação 3):

$$f_i^{os}(P) = f_i^{ol}(P) \exp \left[-\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta C_{P_i}}{R} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} + \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right] \quad (3)$$

Nesta formulação utilizam-se propriedades de componentes puros, tais como a variação da entalpia de fusão (ΔH_i^f), a variação de calor específico entre as fases sólida e líquida (ΔC_{P_i}), a temperatura do meio (T), a temperatura de fusão (T_i^f) e a constante dos gases (R).

O modelo de Won assume mistura sólida ideal e é usualmente aplicado para óleos parafínicos em faixas de temperatura típicas entre 0 e 80 °C, não distinguindo múltiplas fases sólidas. Isso limita sua precisão em misturas mais complexas.

2.4.1.2 Modelo de Pedersen

Conforme compilado por (KIYINGI *et al.*, 2022), o modelo de Pedersen (1995) (Equação 4), após modificações realizadas posteriormente, incorpora ao modelo de Won entalpias de fusão ajustadas e considera que apenas compostos acima de C_{7+} podem se solidificar, sendo uma limitação importante, pois restringe o modelo a determinados tipos de óleos. As fases vapor e líquida são descritas usando a equação de estado de Soave–Redlich–Kwong, enquanto a fase sólida é considerada como uma mistura ideal.

$$f_i^s = f_i^{ol}(P) \exp \left[-\frac{\Delta H_i^f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta V_i (P - P_{ref})}{RT} \right] \quad (4)$$

Sendo P_{ref} a pressão de referência e ΔV_i a variação do volume molar. O modelo apresenta melhor desempenho em pressões moderadas e não contempla explicitamente múltiplas fases sólidas ou efeitos de forte não-idealidade.

2.4.1.3 Modelo de Coutinho

O modelo desenvolvido por Coutinho (1998) representa uma formulação mais completa para a predição de precipitação de parafinas, incorporando a teoria dos volumes livres de Flory em conjunto com o modelo UNIQUAC (Universal Quasichemical) modificado para descrever a não-idealidade da fase líquida. Essa abordagem permite considerar

os efeitos entrópicos decorrentes das diferenças de tamanho e forma molecular entre os componentes, o que melhora a representação do comportamento de misturas parafínicas complexas.

A condição de equilíbrio entre o componente i na fase líquida e na fase sólida é expressa pela igualdade de fugacidades, que pode ser reescrita como:

$$\ln x_i + \ln \gamma_i^l + \frac{\Delta H_i^f}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}}{R} \left[1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \left(\frac{T_i^f}{T} \right) \right] = 0 \quad (5)$$

Onde x_i é a fração molar do componente na fase líquida e γ_i^l é o coeficiente de atividade calculado pelo UNIQUAC modificado. Esse modelo apresenta boa concordância com dados experimentais e é capaz de lidar com múltiplas fases sólidas, destacando-se em relação aos modelos de Won (1989) e Pedersen (1995). Entretanto, requer parâmetros estruturais e de interação que nem sempre estão disponíveis para todos os componentes da mistura, o que pode limitar sua aplicação prática.

Modelos mais recentes, como os de Wang e Chen (2020), Asbaghi e Assareh (2021) e Sulaimon e Falade (2022), buscam adaptar ou ampliar estas formulações para diferentes condições operacionais. Como nenhum desses modelos foi aplicado no presente trabalho, a revisão apresentada limita-se à descrição geral das metodologias consolidadas na literatura.

2.4.2 Modelos de Deposição de Parafina

Conforme abordado na seção anterior, os mecanismos que influenciam a deposição das parafinas são diversos e suas interações são bastante complexas. As modelagens matemáticas da deposição partem do conceito do transporte radial por difusão das moléculas de parafinas à parede da tubulação, sendo que esses fenômenos são causados pelo gradiente de temperatura entre a parede e o fluido (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018) e efeitos como fluxo hidrodinâmico, bem como interações sólido-sólido e superfície-sólido (RAGUNATHAN; HUSIN; WOOD, 2020). No geral, as abordagens adotadas na modelagem se concentram na análise por meio dos princípios da cinética e, em alguns estudos, os parâmetros são ajustados com base em dados experimentais (KIYINGI *et al.*, 2022).

Para o desenvolvimento de qualquer modelagem da deposição de parafinas por difusão deve considerar inicialmente o balanço de massa no volume de controle em análise. É a partir dessa etapa que fenômenos como o cisalhamento, envelhecimento, entre outros mecanismos são modelados e incluídos nas equações, sendo que outras considerações como a condição do escoamento ser monofásico, bifásico ou multifásico devem ser assumidas.

2.4.2.1 Modelagem do efeito da difusão e envelhecimento

A seguir é apresentada uma das abordagens do conceito de Difusão aplicada à deposição de parafinas, de forma mais simplificada, resultado das equações e metodologias estudadas do trabalho de Huang, Zheng e Fogler (2016), Ochieng *et al.* (2022) e Geest *et al.* (2021), além dos estudos compilados por Kiyangi *et al.* (2022).

Da Figura 9, tem-se o fluxo mássico que ocorre pela difusão (J_A) e o fluxo mássico que ocorre da migração das parafinas que estão no depósito (J_B).

Figura 9 – Esboço esquemático dos fluxos mássicos das parafinas em um tubo.



Fonte: Adaptada de Huang, Zheng e Fogler (2016).

Aplicando a conservação da massa e considerando que o sentido de deposição é convectivo e radial, tem-se que o fluxo mássico total acumulado (J_{total}) é decorrente do somatório da deposição dos dois fluxos (Equação 6):

$$J_{total} = J_A + J_B \quad (6)$$

É importante destacar que esta modelagem considera somente o efeito da difusão mais o efeito do envelhecimento no depósito de parafinas. Estudos mais robustos como o de Hernandez *et al.* (2004) considera o efeito do cisalhamento no balanço, sendo que outros mecanismos podem ser modelados e agregados à equação.

O principal fenômeno, sendo o da difusão, é obtido pela combinação da Lei de Fick (Equação 7) com a Equação da Continuidade, resultando na (Equação 8):

$$\vec{J} = -D\nabla c \quad (7)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{J} = 0 \quad (8)$$

Sendo que C é a concentração ou densidade do meio, J é o fluxo de matéria e D é o coeficiente de difusão da matéria no meio. Aplicando a Equação 8 ao conceito de deposição de parafinas nas paredes de uma tubulação, tem-se a Equação 9:

$$J_A = -D_p \frac{dC}{dr} \quad (9)$$

Em que D_p é o coeficiente de difusão da parafina no meio. A Equação 9 também pode ser escrita em termos de massa depositada ao longo do tempo (Equação 10), conforme apresentado por Oliveira, Gonçalves e Marques (2018):

$$\frac{dm}{dt} = \rho_p D_p A_d \frac{dC}{dr} \quad (10)$$

E, como a concentração sofre influência da temperatura, pode-se reescrever a Equação 10 que contém a derivada da concentração pela posição em relação ao raio, como uma composição de duas derivadas parciais composta pela concentração em relação à temperatura e temperatura em relação à posição, conforme Equação 11:

$$\frac{dm}{dt} = \rho_p D_p A_d \frac{\partial C}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (11)$$

Sendo m correspondente à massa de parafina depositada, t ao tempo de deposição, ρ_p é a massa específica da parafina e A_d , a área de deposição.

Deve-se notar que o Coeficiente de difusão é obtido por correlações como a de Wilke e Chang (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; KIYINGI *et al.*, 2022; HUANG; ZHENG; FOGLER, 2016) pela Equação 12:

$$D_p = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T_o (\phi M)^{0,5}}{\mu_o V_m^{0,6}} \quad (12)$$

Em que T_o é a temperatura do meio, ϕ é um parâmetro de associação com o solvente (geralmente adotado como 1 (HUANG; ZHENG; FOGLER, 2016)), M é a massa molar do solvente, μ_o a viscosidade do solvente e V_m é o volume molar médio das n-parafinas.

Já a Equação do fluxo mássico dentro do depósito é dada pela Equação 13 ((KIYINGI *et al.*, 2022 apud SINGH *et al.*, 2000)):

$$J_B = \frac{\rho_p \left(R_{tubo}^2 - (R_{tubo} - \delta_{dep})^2 \right)}{2\pi (R_{tubo} - \delta_{dep})} \frac{dC}{dt} \quad (13)$$

Dessa forma, o fluxo mássico total é a soma da Equação 9 com a Equação 13, resultante do acúmulo da deposição por difusão mais o efeito do envelhecimento da camada depositada.

Essas modelagens variam conforme o objetivo de cada estudo, que podem levar em consideração outros mecanismos presentes no fenômeno. Conforme Geest *et al.* (2021), uma das grandes críticas de utilizar somente a difusão é de que a modelagem não leva em conta os mecanismos de cisalhamento, que, quanto maior o número de Reynolds, menor é a camada de parafina depositada. A obtenção de modelos de deposição ao longo da parede nas linhas de tubulações são grandes desafios, pois são muitos os mecanismos que atuam e, modelar a deposição de parafina considerando escoamentos multifásicos é ainda mais complexo, pois inúmeras condições precisam ser assumidas (RAGUNATHAN; HUSIN; WOOD, 2020).

Conforme levantado pelo estudo de Hoffmann e Amundsen (2009), considerar somente o processo de difusão nas simulações torna a análise muito distante dos experimentos, pois o processo de deposição está correlacionado com muitos mecanismos que interferem diretamente na espessura e formação da camada de parafinas.

2.4.2.2 Modelagem empírica

Conforme apresentado, somente a modelagem da difusão não é suficiente para prever com precisão o depósito de parafinas, pois os outros mecanismos atuantes devem ser considerados. Existem estudos, como o de Matzain *et al.* (2001), que adicionaram fatores de ajustes na equação da difusão oriundos de correlações empíricas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; LEPORINI *et al.*, 2019). Essa correção, dada pela Equação 14, apresenta dois fatores de correção Equação 15 e Equação 16, relacionando empiricamente os efeitos da porosidade e o processo de envelhecimento, respectivamente (KIYINGI *et al.*, 2022):

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{\Pi_1}{1 + \Pi_2} D_p \frac{\partial C}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial r} \quad (14)$$

Em que,

$$\Pi_1 = \frac{c_1}{1 - f_o/100} \quad (15)$$

$$\Pi_2 = c_2 N_{SR}^{c_3} \quad (16)$$

Sendo que c_1 , c_2 c_3 são constantes, f_o é a fração volumétrica de óleo no depósito e N_{SR} corresponde ao número de Reynolds do filme de líquido. Embora o modelo seja capaz

de realizar algumas previsões, as simulações não podem ser aplicadas para o caso de escoamentos com *slugs* ou estratificados (KIYINGI *et al.*, 2022).

2.4.3 Determinação da TIAC

A TIAC é um dos principais parâmetros utilizados nos projetos de sistemas de produção offshore, pois sabendo as temperaturas do escoamento, pode-se prever a partir de qual trecho haverá risco de formação dos cristais de parafinas e, conseqüentemente, o início da deposição (AZEVEDO; TEIXEIRA, 2003). É importante ressaltar que o valor da TIAC é considerado como conservador porque é o ponto em que se inicia a cristalização, havendo pouca massa de parafina realmente formada. As companhias operadoras, por motivos econômicos, adotam teor de sólidos máximos para estabelecerem a temperatura mínima de projeto, sendo um valor típico uma massa de parafina sólida de 1000 ppm para estabelecimento da temperatura de projeto (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Para obter a TIAC é necessário aplicar uma variação de temperatura na amostra de petróleo e verificar em que temperatura começa a formação dos primeiros cristais de parafinas. Essa observação pode ser realizada por microscopia, pelo acompanhamento da viscosidade, pelor calorimetria diferencial, entre outros métodos experimentais (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Existem estudos teóricos como o de Hosseinipour, Japper-Jaafar e Yusup (2019) e Eyitayo *et al.* (2020) que procuram correlacionar a TIAC com outras características dos fluidos envolvidos, em especial do petróleo e da fase gasosa, tais como a composição de hidrocarbonetos e a razão óleo/gás no fluido. A seguir são descritos os métodos mais utilizados para a obtenção da TIAC por calorimetria e microcalorimetria, microscopia e reologia (JAPPER-JAAFAR; BHASKORO; MIOR, 2016).

2.4.3.1 Reologia

A obtenção da TIAC através da reologia é feita pela observação da mudança abrupta na curva da viscosidade com o resfriamento controlado da amostra em análise, pois conforme relatado anteriormente, a formação dos cristais de parafinas fazem com que o óleo deixe de apresentar um comportamento newtoniano e passe a comportar de forma não-newtoniana (JAPPER-JAAFAR; BHASKORO; MIOR, 2016). O equipamento empregado nesta medição é o reômetro, utilizado para realizar testes oscilatórios de pequena amplitude (WANG *et al.*, 2019).

Este processo de medição envolve o aquecimento da amostra de petróleo para destruir a memória térmica do petróleo, redissolvendo as parafinas e demais componentes associados a elas, seguido pelo resfriamento da amostra até a temperatura de medição sob estrito controle das taxas de cisalhamento e resfriamento (JAPPER-JAAFAR; BHAS-

KORO; MIOR, 2016). É importante destacar que estudos como o de Marchesini *et al.* (2012) verificaram que a tensão do escoamento de petróleos parafínicos é influenciada pela temperatura quando o petróleo se encontra abaixo da TIAC. O pré-tratamento da amostra e a taxa de resfriamento podem influenciar nos resultados, sendo necessárias metodologias precisas e com repetibilidade (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Além da TIAC, o reômetro também pode ser empregado para determinar propriedades reológicas tais como, viscosidade, limite de escoamento e temperatura de dissolução de parafinas (MAGDA *et al.*, 2008).

2.4.3.2 Microscopia

Conforme explicado anteriormente, a nucleação das parafinas ocorre de forma heterogênea, sendo que os cristais vão sendo formados e se estruturando em malhas. A determinação da TIAC por microscopia é realizada acompanhando visualmente a formação dos primeiros cristais na amostra por meio de um microscópio de luz polarizada. Quando o feixe de luz passa através da estrutura cristalina, o plano de luz polarizada é alterado gerando um padrão de imagem visível (CHRISMAN *et al.*, 2019). Ou seja, a técnica pode ser utilizada para observar o crescimento dos cristais e obter a temperatura inicial em que esse mecanismo ocorre.

A metodologia para análise microscópica pode variar um pouco de estudo para estudo, mas sempre é necessário destruir o histórico térmico e cisalhante do petróleo aquecendo-o em temperaturas mais altas que a TIAC (CHRISMAN *et al.*, 2019; JAPPER-JAAFAR; BHASKORO; MIOR, 2016). Toda a preparação deve ser controlada para não induzir qualquer formação de cristais antes da amostra ser observada no microscópio (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Japper-Jaafar, Bhaskoro e Mior (2016), por exemplo, aquecem a lâmina em que a amostra é depositada e analisa o efeito da taxa de resfriamento na formação dos cristais, sendo que a TIAC considerada é aquela quando é observada a formação do primeiro cristal de parafina na lâmina.

Conforme o estudo de Chrisman *et al.* (2019), “o microscópio de luz polarizada é a técnica mais utilizada para visualizar cristais de parafinas, entretanto a microscopia de campo claro mostra detalhes do cristal que não são vistos na luz polarizada”. A técnica de microscopia de campo claro proporciona menor contraste que a técnica de luz polarizada, mas possibilita observar o cristal formado na totalidade.

Pedersen e Rønningsen (2003) utilizaram a microscopia polarizada para medir a TIAC de petróleos parafínicos do Mar do Norte e autores como D’Avila *et al.* (2020) também a utilizaram para determinar a TIAC e a morfologia dos cristais de parafina.

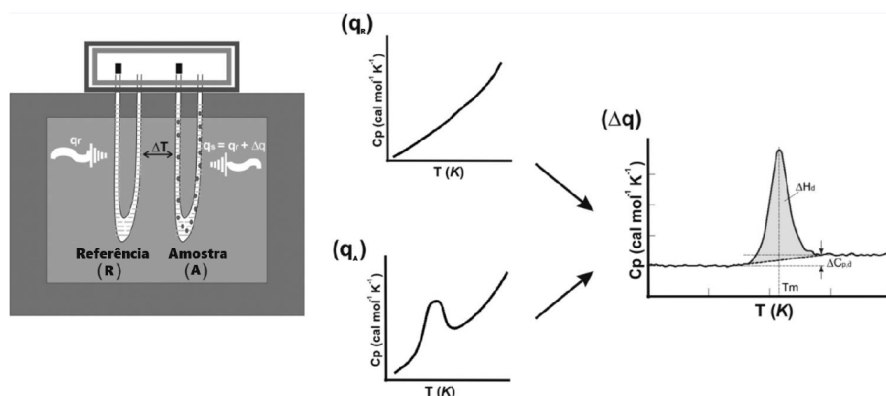
2.4.3.3 Calorimetria e Microcalorimetria

A obtenção da TIAC por calorimetria é uma das análises mais empregadas na Indústria de Petróleo, pois tem alta sensibilidade e possibilita calcular as curvas de cristalização e solubilidade das parafinas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

A calorimetria é uma técnica que envolve a medição de mudanças de entalpia em reações químicas, transições de fase e determinação do conteúdo de energia de um dado sistema (BRAU; JAROS; MA, 2010). Os calorímetros podem ser de diferentes tipos como os calorímetros adiabáticos, calorímetros de varredura diferencial e calorímetros de fluxo de partículas, sendo que cada um é aplicado conforme o propósito do estudo (FABJAN; FOURNIER, 2020) em diferentes áreas da química, bioquímica, farmácia e materiais (GILL; MOGHADAM; RANJBAR, 2010).

Dentre os calorímetros citados, o mais utilizado na Indústria do Petróleo é o calorímetro de varredura diferencial DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) (GILL; MOGHADAM; RANJBAR, 2010). O DSC é capaz de medir a variação da entalpia em um dado material em reações químicas endotérmicas ou exotérmicas (MANSOURPOOR *et al.*, 2019). Em uma medição por DSC, o equipamento gera uma energia controlada, aplicada simultaneamente em uma célula de amostra e em uma célula de referência. A temperatura de ambas as células aumentam ou diminuem de forma idêntica ao longo do tempo. A diferença na energia de entrada necessária para combinar a temperatura da amostra com a da referência é a quantidade de excesso de calor absorvido ou liberado pela amostra, podendo o processo ser endotérmico ou exotérmico (GILL; MOGHADAM; RANJBAR, 2010). A energia envolvida no aquecimento ou resfriamento da amostra e da célula de referência são compilados, resultando em curvas com base no fluxo de calor versus temperatura ou tempo, que também são chamadas de termogramas (GILL; MOGHADAM; RANJBAR, 2010; SINDHU; PANDEY, 2015; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Um esboço esquemático de uma medição e as curvas correspondentes podem ser visualizadas na Figura 10.

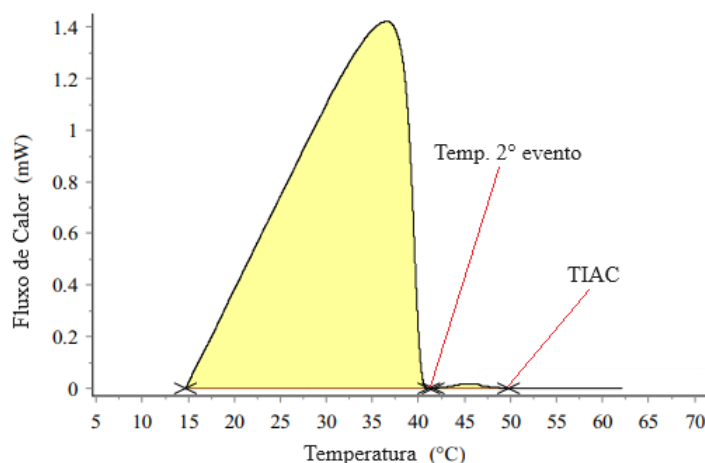
Figura 10 – Esboço da medição por DSC e as curvas correspondentes.



Fonte: Adaptada de Gill, Moghadam e Ranjbar (2010).

A formação de parafinas, caracterizada pela mudança do estado líquido para sólido, é um processo exotérmico ou seja, libera calor. Assim, a entalpia da amostra de petróleo é reduzida a medida que mais parafinas saem de solução formando cristais. O início da formação de parafina é determinado acompanhando as mudanças de entalpia em função da temperatura, ou seja, para medir a TIAC deve-se adicionar uma amostra de petróleo na célula do DSC, aquecê-la e depois resfriá-la de forma controlada, obtendo-se a curva de entalpia (MANSOURPOOR *et al.*, 2019; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). A TIAC é obtida do termograma, no ponto da curva que ocorre uma inflexão, que é a temperatura que indica o início da transição da fase líquida para a fase sólida da parafina, ou seja, a precipitação. É importante ressaltar que existem petróleos com mais de uma temperatura de aparecimento de cristais, chamada de Temperatura de Segundo Evento de Cristalização, Figura 11. Petróleos que apresentam dois eventos de cristalização são analisados com microcalorimetria (μ DSC), que faz o mesmo processo do calorímetro, mas apresenta maior precisão em quantificar o fluxo de calor (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Figura 11 – Curva característica de um óleo parafínico com dois eventos de cristalização.



Fonte: Adaptada de Japper-Jaafar, Bhaskoro e Mior (2016).

De acordo com Oliveira, Gonçalves e Marques (2018), uma possível explicação de existir óleos com duas temperaturas de cristalização é de que o primeiro evento esteja associado ao empacotamento de moléculas maiores e lineares, enquanto o segundo pode ser de moléculas menores e ramificadas.

2.4.4 Teor de Parafinas

O teor de parafinas de um óleo pode ser obtido utilizando os termogramas, uma vez que, conforme descrito por Oliveira, Gonçalves e Marques (2018), “a quantidade de calor liberada no processo exotérmico de cristalização é proporcional à massa de sólidos formada no sistema” e foi comprovado experimentalmente no estudo realizado por Chen,

Zhang e Li (2004). A Equação 17 obtém o teor de parafina (t_p) precipitada para cada temperatura:

$$t_p = \frac{1}{m_{amostra}} \frac{\int_{T_i}^{TIAC} dQ}{\bar{Q}} = \frac{1}{m_{amostra}} \frac{Q}{\bar{Q}} \quad (17)$$

\bar{Q} corresponde à constante térmica de precipitação das parafinas (calor latente), sendo que o intervalo de valor geralmente adotado nos estudos fica entre 200 e 230 J/g (CHEN; ZHANG; LI, 2004; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; CHRISMAN *et al.*, 2019), Q é o calor obtido da integração da curva do termograma e $m_{amostra}$ corresponde à massa de amostra utilizada no experimento. Dessa forma, a área formada pela curva entre a TIAC e a temperatura em análise corresponde ao calor envolvido no processo de solidificação das parafinas da amostra (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Este método fornece informações valiosas sobre as propriedades térmicas do petróleo bruto, permitindo a quantificação do teor de parafina e contribuindo para a compreensão do comportamento da precipitação (CHRISMAN *et al.*, 2019). Ressalta-se que a Equação 17 permite estimar o teor de parafinas precipitado no volume do fluido em função da temperatura, não representando diretamente o processo de deposição na parede. A utilização desse teor para a obtenção de taxas associadas ao fenômeno de deposição requer hipóteses adicionais.

2.4.5 Detecção por Perda de Carga

Outro método para acompanhar o crescimento da deposição da parafina nas tubulações é utilizar medidores de pressão diferenciais em locais estratégicos. A diferença de pressão no trecho da linha, que está suscetível a temperaturas menores que a TIAC, pode indicar que está ocorrendo deposição de parafinas, uma vez que, conforme aumenta a espessura da camada depositada, menor será o diâmetro interno útil da linha e, conseqüentemente, maior será a perda de carga no trecho (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019).

A Equação 18 corresponde à equação genérica de perda de carga (ΔP) na linha em um trecho L :

$$\Delta P = f_a \frac{\rho_f V^2 L}{2D_i} \quad (18)$$

em que f_a é o fator de atrito, ρ_f a massa específica do fluido, V a velocidade do escoamento e D_i corresponde ao diâmetro hidráulico em análise.

Quan *et al.* (2016) rearranjaram a equação da perda de carga (Equação 18), resultando na Equação 19

$$D_{real} = D_{ref} \left[\frac{f_{real}}{f_{ref}} \left(\frac{Q_{real}}{Q_{ref}} \right)^2 \frac{\Delta P_{ref}}{\Delta P_{real}} \right]^{1/5} \quad (19)$$

sendo que esta equação compara o diâmetro real (D_{real}) com o diâmetro de referência (D_{ref}) tendo como base a relação entre os fatores de atrito real (f_{real}) e de referência (f_{ref}), vazão real (Q_{real}) e de referência (Q_{ref}) e perda de carga real (ΔP_{real}) e de referência (ΔP_{ref}). Com a Equação 19 é possível acompanhar o crescimento da perda de carga sabendo as condições iniciais e quais foram as condições de referência, pois o diâmetro interno útil irá diminuir conforme o tempo passa e a camada depositada aumenta.

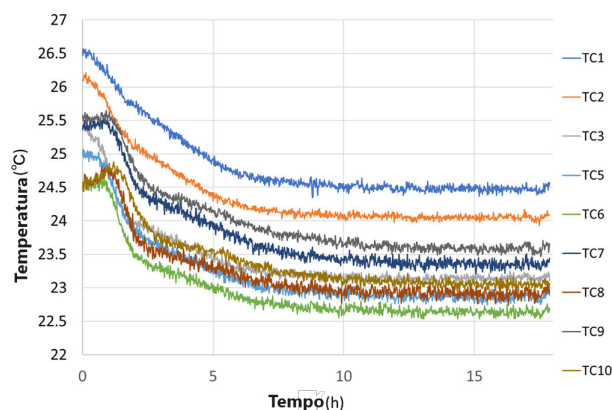
Geest *et al.* (2018) realizou um estudo experimental acompanhando o crescimento da perda de carga na deposição e também realizou as análises de deposição em relação à massa depositada do trecho, comparando esses resultados com modelagens de difusão. Os autores destacaram que as simulações divergiram dos resultados experimentais, pois a modelagem adotada era simplificada e não levava em consideração fenômenos tais como o cisalhamento. Outro estudo baseado no crescimento da perda de carga com a deposição de parafinas foi o de Ito *et al.* (2021), tendo como observação importante que os valores da perda de carga ajustados à deposição ficaram bem próximos aos obtidos por simulação numérica.

2.4.6 Detecção por Temperatura

Outro método estudado para identificar a deposição de parafinas é a utilização de medidores de temperaturas na superfície do tubo. Conforme ocorre a deposição de parafinas na parede da tubulação, ocorre a diminuição da transferência de calor através da parede da tubulação, pois o depósito acumulado funciona como um meio isolante adicional. É esperado que, a medida em que a camada cresça, a temperatura da superfície externa do tubo gradualmente diminua.

O estudo realizado por Ito *et al.* (2021), além de verificar a detecção da deposição de parafinas por perda de carga, também faz a análise experimental da diminuição da temperatura na superfície de um trecho de tubo a partir da deposição de parafinas na superfície interna do tubo. Como pode ser observado na Figura 12, conforme o tempo de teste evolui, as temperaturas (TC1 ao TC10) decaem devido à deposição de parafinas.

Figura 12 – Curvas de evolução da temperatura da superfície externa da tubulação em função da deposição de parafinas.



Fonte: Adaptada de Ito et al. (2021).

2.5 Técnicas de Prevenção e Mitigação

O ideal para uma linha instalada no leito do mar é que a temperatura dos fluidos produzidos se mantenha acima da TIAC. Para tal, pode-se utilizar diferentes estratégias de engenharia envolvendo o uso de isolamento, aquecimento elétrico ou por troca térmica com outro fluido aquecido, ou ainda enterrando a linha. Não obstante, o uso destas estratégias podem não ser suficientes, ou economicamente viáveis, para prevenir a deposição de parafinas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019). Assim, outras técnicas devem ser empregadas a exemplo da limpeza mecânica pela passagem de *pigs* e/ou a dissolução do depósito parafínico formado através da adição de solventes.

2.5.1 Técnicas de Mitigação

As técnicas de mitigação englobam procedimentos que retardam ou minimizam a deposição de parafinas nas tubulações. Existem diversas técnicas que atuam de diferentes maneiras, sendo que algumas delas serão descritas a seguir.

A principal técnica para mitigar a deposição de parafinas é a utilização de isolantes térmicos nas linhas. No entanto, existem cenários onde o isolamento das linhas pode não ser suficiente, exigindo o emprego de técnicas de aquecimento elétrico ou pelo uso de um fluido térmico aquecido. Apesar do custo elevado das técnicas de mitigação, é de se esperar algum ganho de produção, uma vez que manter o fluido produzido aquecido reduz a perda de carga na tubulação em função da dependência logarítmica da viscosidade com a temperatura (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019).

Além do custo elevado, outra dificuldade para o emprego de aquecedores elétricos em linhas submarinas é a sua confiabilidade em função do risco de falha nos conectores

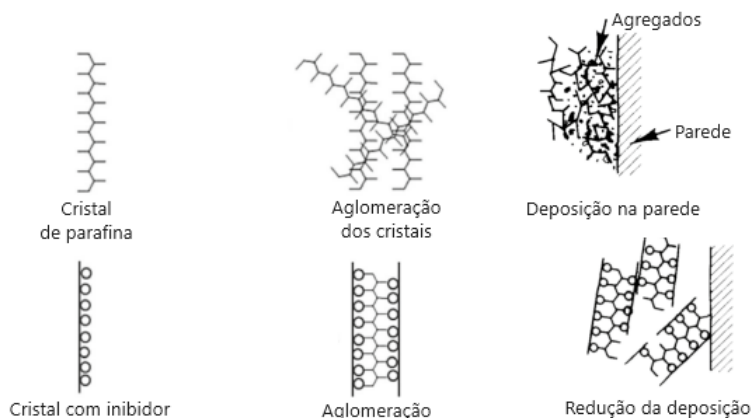
elétricos. Mesmo assim, essa técnica tem sido utilizada com sucesso no Mar do Norte (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019; KIYINGI *et al.*, 2022).

Outra técnica, ainda pouco utilizada, é a semeadura fria, conhecida em inglês como “*cold seeding*”, que é caracterizada pela injeção de partículas em temperaturas mais baixas que a TIAC no escoamento do petróleo. Essas partículas induzem a nucleação das parafinas em seu redor, capturando os cristais que poderiam se depositar nas paredes da tubulação e desta forma são carregados pelo escoamento (KIYINGI *et al.*, 2022 apud AL-YAARI, 2011).

Outra forma de prevenir o processo de deposição de parafinas consiste na injeção de gás comprimido na linha de produção. Como o gás injetado está em pressão superior a linha de produção, ocorrerá uma expansão rápida (flash) do gás causando o resfriamento dos fluidos escoados por efeito Joule-Thompson. Como o processo de difusão e deposição de parafinas na parede da tubulação depende de um gradiente de temperatura entre o fluido e a parede fria, resfriando o fluido a uma temperatura menor ou igual a da parede da tubulação, previne-se a deposição de parafinas pelo mecanismo de difusão. Neste caso, os cristais formados pela redução da temperatura do fluido permanecem dispersos e são transportados pelo escoamento. Essa técnica é chamada de *Flash Cooling*, mas a sua eficiência em um cenário submarino real ainda não foi comprovada (KIYINGI *et al.*, 2022).

Existem também técnicas que aplicam produtos químicos com o intuito de inibir a parafinação. Funcionam através da co-cristalização de um polímero heterogêneo, que impede a aglomeração dos cristais de parafinas e conseqüentemente, o aumento da cadeia. Essa interação dos inibidores com os cristais de parafinas ocorre devido aos grupos polares e apolares na estrutura do produto, uma vez que os grupos polares do inibidor perturbam o comportamento de aglomeração, impedido que as parafinas cresçam mais do que um tamanho crítico pelas forças de van der Waals, conforme pode ser visualizado na Figura 13 (RAGUNATHAN; HUSIN; WOOD, 2020).

Figura 13 – Esquema da cristalização das parafinas com e sem a presença de inibidor químico.



Fonte: Adaptada de Sousa, Matos e Guerreiro (2019 apud ALLEN; ROBERTS, 1978).

De acordo com Oliveira, Gonçalves e Marques (2018), a seleção de inibidores é realizada por uma abordagem de tentativa e erro, já que a efetividade do inibidor depende da interação com o petróleo, podendo ser muito efetivo ou não apresentar nenhum efeito de inibição (KIYINGI *et al.*, 2022). Os inibidores mais empregados são os copolímeros de EVA (Etil Vinil Acetato), poliacrilatos, copolímeros de EVA com anidro maleico, materiais compósitos, como também nanopartículas sintetizadas, como a de óxido de zinco (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019). Outros polímeros como o ETFE (Etileno Tetrafluoretileno) são bastante efetivos, mas ainda são muito caros para a aplicação (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019). Essa técnica só é efetiva para mitigar a deposição se for realizada de forma contínua por umbilicais de produto químicos, sendo necessário todo o planejamento de logística, estocagem e bombeio do produto constantemente na linha de produção. Apesar de, em alguns cenários, apresentar uma significativa redução na taxa de deposição de parafinas (maiores que 90 %), os inibidores químicos por si só não são capazes de eliminar o risco de deposição, exigindo a utilização periódica de algum método de remediação, a exemplo da limpeza mecânica pela passagem de *pigs* (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Além de tecnologias térmicas e químicas para mitigar a deposição, existe também a utilização de microorganismos para o mesmo propósito. Esse tratamento biológico faz o uso de cultura bacteriana, como a *Pseudomonas ad Actinomyces*, que é capaz de degradar as frações pesadas de hidrocarbonetos, aumentando frações mais leves (C₁₅ ao C₂₀) na composição do petróleo. O que dificulta o uso dessas bactérias é que elas precisam de mais oxigênio e nutrientes do que geralmente os reservatórios podem oferecer. Outra limitação é a temperatura acima de 50 °C na maioria dos reservatórios de petróleo, o que inibe ou inviabiliza o crescimento dessas bactérias (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019).

Novas soluções em fase de desenvolvimento envolvendo tecnologias baseadas em campo magnético ou elétrico tem apresentado resultados promissores tanto na prevenção da deposição de parafinas quanto na redução da viscosidade do petróleo quando em escoamento abaixo da TIAC. Experimentos realizados por Gonçalves *et al.* (2010) mostraram que a aplicação de campo magnético influencia na formação de aglomerados de parafina. No estudo de Tao e Xu (2006) foi observado que a aplicação de um campo magnético reduz a viscosidade de um petróleo parafínico por várias horas a partir da atuação sobre o mecanismo de aglomeração das parafinas. No entanto, da mesma forma que os inibidores químicos, as alterações reológicas no petróleo bruto devido à exposição a campos magnéticos são fortemente dependentes da composição do petróleo (GONÇALVES *et al.*, 2011; SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019). Segundo Kiyangi *et al.* (2022), essa tecnologia apresenta o risco de afetar o ecossistema marinho local.

Li *et al.* (2021) estudou a utilização de campo elétrico para diminuir a formação de depósitos de parafinas, observando que os efeitos do campo elétrico podem perdurar

por várias horas.

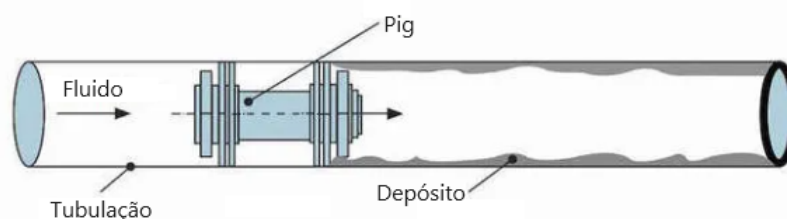
Existem também estudos utilizando materiais de revestimento interno, que reduzem a adesão das parafinas na tubulação. Esses materiais de revestimento são repelentes de parafinas que dificultam a ancoragem dos depósitos, tais como as resinas epóxis e camadas de Teflon. Dependendo da sua eficácia, pode reduzir o uso de inibidores ou a frequência de intervenções mecânicas (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019).

Theyab e Diaz (2016) desenvolveram um aparato mecânico que induz no escoamento um fluxo espiral dentro do tubo pela inserção de um metal torcido ao longo da linha, induzindo uma alta tensão de cisalhamento que afetou diretamente na deposição de parafinas. Resultados, em escala experimental, mostraram reduções da ordem de 70 % na taxa de deposição das parafinas.

2.5.2 Técnicas de Remoção

As técnicas de remoção são aplicadas nas linhas de tubulações quando já houve um crescimento significativo da camada depositada de parafinas. O método mecânico, um dos mais antigos, inclui o uso de ferramentas físicas conhecidas como *pigs* ou *PIG* (*Pipeline Inspection Gauge*), que são inseridas dentro das tubulações e deslocadas por um diferencial de pressão, que vão passando pela linha de produção arrastando o depósito formado, como pode ser visualizado na Figura 14 (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019).

Figura 14 – Esquema da passagem de um *pig* pela tubulação com depósito de parafinas.



Fonte: Adaptada de Borregales, Ensalzado e Asuaje (2014).

O processo de passagem de um *pig* envolve a perda de produção devido a necessidade de interrupção, ou redução parcial da produção, para a introdução da ferramenta de limpeza utilizando-se um lançador de *pig*. Uma vez introduzido na tubulação, o *pig* é empurrado ao longo da tubulação por um fluido motriz, que pode ser diesel, petróleo, gás natural ou nitrogênio, sendo capturado então em um receptor de *pig* juntamente com os depósitos removidos da tubulação (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Os *pigs* de limpeza fazem a remoção por raspagem circunferencial, compressão ou pela combinação de diferentes ferramentas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019).

O lançamento de um *pig* é um procedimento de risco devido à possibilidade do mesmo ficar aprisionado e obstruir a tubulação. Por esse motivo, a boa prática operacional exige a passagem prévia de um *pig* macio tipo espuma capaz de sofrer grandes deformações, reduzindo assim o risco de aprisionamento na tubulação (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Existem diferentes tipos de *pigs* comerciais, mas nem sempre as linhas são capazes de receber as ferramentas disponíveis no mercado, sendo necessário o desenvolvimento de *pigs* específicos para aplicações especiais. Estudo como o realizado por Tai (2020) apresenta um *pig* de limpeza especial que precisou ser desenvolvido para linhas que apresentavam alta variação de diâmetro interno, de 4 à 8,5 polegadas.

É importante notar que mesmo com os avanços das previsões de deposição de parafinas, ainda não é possível estabelecer com precisão a frequência ótima para a realização da passagem de *pigs*. Esse conhecimento é, na realidade, adquirido com a prática operacional de campo após a passagem periódica de alguns *pigs* ao longo da vida útil do campo (ZHANG *et al.*, 2023; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). De acordo com Zhang *et al.* (2023), “engenheiros da tubulação geralmente usam uma espessura de depósito de parafinas de 2 mm como base para determinar a frequência de *pigging*³”.

Existem também técnicas por remoção química, ou seja, por meio de bombas de injeção de químicos, o composto solvente de depósito é adicionado na linha, que é deixada preenchida por um determinado tempo, ou até que tenha acontecido a dissolução do depósito.

2.6 Estudos experimentais da Deposição de Parafinas

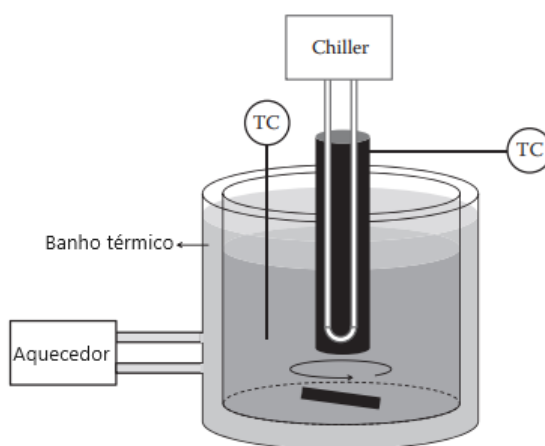
Diversos estudos experimentais foram desenvolvidos e publicados na literatura especializada com o objetivo de entender os mecanismos de formação e de deposição das parafinas, uma vez que somente os dados de caracterização química dos fluidos envolvidos não são suficientes para quantificar a tendência de deposição (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Conforme Sousa, Matos e Guerreiro (2019), “embora os dados de campo sejam o candidato ideal para testar diretamente os modelos de deposição de parafinas, geralmente não estão disponíveis nem são tão bem controlados e monitorados”. Para fazer essa análise, então são projetadas e desenvolvidas bancadas de testes capazes de simular a deposição de parafinas nas mesmas condições de operação observadas em campo. Os métodos experimentais mais empregados são o do “dedo frio” e do “*loop* de parafinação”.

³ Realização do lançamento, passagem e recebimento do *pig* nas linhas.

2.6.1 Dedo frio

A técnica do “dedo frio” procura analisar os efeitos da temperatura, do cisalhamento e da adição de inibidores químicos sobre a deposição de parafinas. O aparato é composto por um reservatório contendo o petróleo a ser avaliado, cuja temperatura é mantida pela sua imersão em um banho térmico. A deposição de parafinas ocorre sobre uma tubulação metálica (“dedo frio”) mantida resfriada a partir da circulação de um fluido resfriado no seu interior. O ensaio pode ser realizado com a amostra de petróleo mantida estática ou em baixa agitação, Figura 15. As condições de teste são determinadas a partir do cenário de campo que se deseja simular experimentalmente. As principais variáveis envolvidas são as temperaturas do petróleo e do fluido de resfriamento do “dedo frio” e o tempo de teste. O “dedo frio” é construído de forma a poder ser facilmente instalado e removido do aparato experimental, uma vez que se faz necessário quantificar o sua massa no início e no final de cada teste. A massa de parafina depositada pode ser calculada pela diferença de peso do “dedo frio” antes e após cada teste. Importa destacar que parte da massa quantificada como parafina é na realidade uma mistura de parafina e petróleo aderidos no “dedo frio”. Assim sendo, a realização de teste de referência (branco) é importante para que se possa estimar a real massa de parafinas depositada. O teste de referência é realizado com a pesagem do “dedo frio” limpo e após uma simples imersão rápida do “dedo frio” resfriado no petróleo aquecido. Para padronizar esse teste de referência, é comum deixar o “dedo frio” imerso no petróleo aquecido por 30 segundos. Apesar deste teste ser considerado como um ensaio semi-quantitativo, ele é muito útil para comparar o efeito da temperatura, do tempo, e da adição de inibidores químicos sobre o processo de deposição de um dado petróleo (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Figura 15 – Esboço esquemático do aparato de teste de dedo frio.



Fonte: Adaptada de Huang, Zheng e Fogler (2016).

Vários estudos foram desenvolvidos utilizando a técnica do “dedo frio” para analisar a deposição de parafinas. Morozov, Falaleev e Martyanov (2016), por exemplo, acoplaram uma sonda de Ressonância Nuclear Magnética para acompanhar os mecanismos

de deposição com diferentes temperaturas. Lim *et al.* (2018) utilizaram o aparato para verificar a influência de nanopartículas inibidoras combinadas com a adição de petróleo da Malásia. Zougari (2010) realizou a técnica do “dedo frio” para verificar os efeitos do cisalhamento na formação do depósito, constatando que quanto maior o cisalhamento, menor será a deposição. Zhu *et al.* (2023) fizeram um estudo dissolvendo gás metano na amostra de óleo cru para verificarem a influência do gás na deposição, concluindo que o gás melhora parâmetros do escoamento, como a viscosidade, e também diminui a deposição das parafinas.

Conforme Kiyingi *et al.* (2022), o teste de “dedo frio” é capaz de simular diferentes condições de escoamento (laminar ou turbulento), variar a área de deposição, e ainda avaliar a ação de um campo magnético. É um aparato barato que requer pouca amostra de petróleo, sendo rápida a obtenção de resultado (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; KIYINGI *et al.*, 2022; HUANG; ZHENG; FOGLER, 2016).

2.6.2 Loop

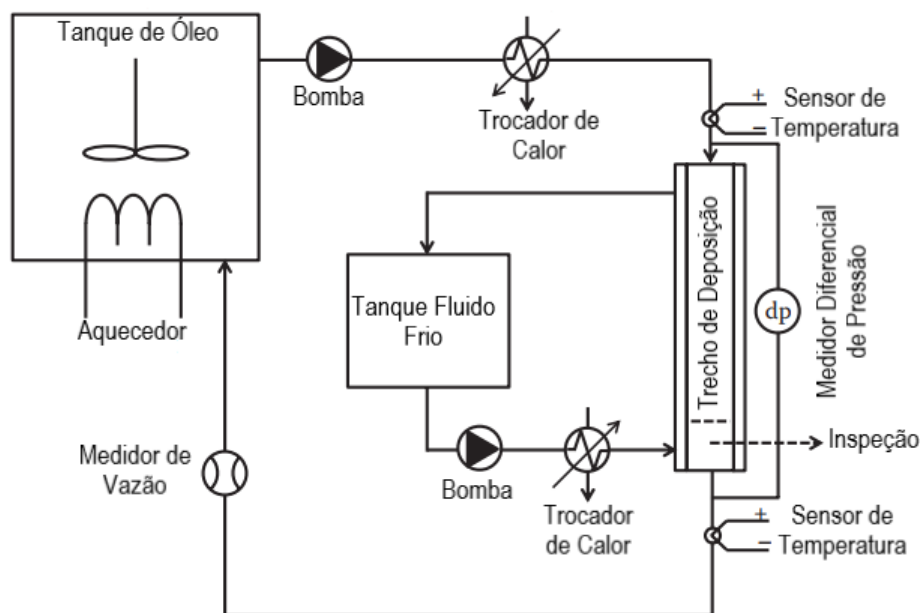
Os testes realizados em condição de tubulações e escoamento controlado são chamados de “*loops*”. Esses testes são mais condizentes com às condições reais de produção, sendo capaz de simular temperaturas, pressões, vazão, razão gás-óleo, entre outras variáveis importantes para a avaliar do processo de deposição de parafinas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Os *loops* geralmente seguem uma concepção padrão (Figura 16), caracterizada por manter o petróleo aquecido circulando em uma tubulação, sendo que um trecho desta tubulação é colocada em contato com um fluido resfriado, induzindo assim o processo de deposição de parafinas pelo mecanismo de difusão. Após passar pela região resfriada o petróleo retorna para um reservatório aquecido para restaurar a sua temperatura original de teste. Em várias partes do *loop* de teste são instalados sensores de temperatura e pressão, visando o monitoramento do processo de deposição (HUANG; ZHENG; FOGLER, 2016).

Dependendo das características construtivas e da vazão das bombas e do diâmetro da tubulação, os testes podem ser realizados em diferentes vazões, pressões e padrões de escoamento. A depender da escala de experimentação pode-se até mesmo realizar testes de deposição de parafinas em tubulações idênticas às utilizadas em campo (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

Em contrapartida, esse tipo de aparato demanda um investimento maior na sua concepção, construção, operação e manutenção, além de um volume maior de amostra de petróleo para a realização dos ensaios (KIYINGI *et al.*, 2022).

Existem diversos estudos da deposição de parafinas em *loops*, sendo que um traba-

Figura 16 – Esquema típico de um *loop* de deposição de parafinas.

Fonte: Adaptada de Huang, Zheng e Fogler (2016).

lho precursor e de referência foi o de Hoffmann e Amundsen (2009), que realizaram testes em escoamento monofásico, com petróleo do Mar do Norte num *loop*, obtendo informações valiosas sobre os mecanismos atuantes no processo de deposição.

O efeito do cisalhamento também sobre o processo de deposição das parafinas foi estudado em *loop* por Ehsani, Haj-Shafiei e Mehrotra (2019) utilizando um petróleo parafínico e variando o número de Reynolds do escoamento. Neste estudo ficou constatado que, quanto mais turbulento for o escoamento, maior será o efeito cisalhante e menor será a quantidade de parafinas depositadas.

Já Zhang *et al.* (2023) montaram um *loop* para quantificar a deposição de parafinas e analisar o comportamento reológico, não newtoniano, da mistura petróleo-depósito de parafinas quando da passagem de *pigs*, sendo proposto um modelo para prever as restrições ao deslocamento de *pigs* em diversas condições.

Dessa forma, são diversas as investigações experimentais e estudos relacionados à deposição de parafina que fornecem informações valiosas sobre os mecanismos atuantes, sendo que estes estudos contribuem para uma compreensão abrangente do processo de deposição na produção de petróleo, oferecendo soluções importantes para prevenir, mitigar e/ou eliminar este problema.

2.7 Estado da Arte

Conforme apresentado nas seções anteriores, diversos modelos, teorias e abordagens experimentais foram propostos para compreender os fenômenos envolvidos na precipitação e deposição de parafinas. Entretanto, tais métodos ainda não são capazes de descrever de forma completa e unificada todos os efeitos atuantes, especialmente em sistemas complexos como os encontrados em ambientes de produção do Pré-sal. Dessa forma, tornam-se necessários estudos complementares que permitam avançar na compreensão desses fenômenos sob condições operacionais reais.

As subseções a seguir reúnem estudos experimentais e análises recentes da literatura que se correlacionam com o tema desta tese. Apesar do avanço proporcionado por essas investigações, observa-se que algumas questões permanecem em aberto, em especial no que diz respeito ao efeito da alta pressão e da presença de dióxido de carbono sobre os eventos de cristalização das parafinas (incluindo a TIAC) e sobre a taxa de deposição. Além disso, não foram encontrados dados na literatura sobre deposição de parafinas em condição bifásica, obtidos em *loop* experimental, utilizando um petróleo representativo do Pré-sal brasileiro. É importante frisar que o polígono do Pré-sal atualmente responde por mais de 80 % da produção nacional de petróleo, o que reforça a relevância de estudos dirigidos a esse contexto específico.

2.7.1 Estudos experimentais monofásicos e bifásicos

Conforme anteriormente abordado, os *loop* experimentais de deposição de parafinas são dispositivos em escala diminuída, normalmente de bancada ou piloto, que buscam simular as condições operacionais existentes em campo. Dados obtidos nesses *loop* com fluidos reais (petróleo e gás) são de grande valia para a calibração da modelagem termodinâmica e dos simuladores computacionais (HOFFMANN; AMUNDSEN, 2009; MEHROTRA *et al.*, 2020; LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2010; SINGH; PANACHAROENSAWAD; SARICA, 2017).

2.7.1.1 Escoamentos monofásicos

Um dos estudos que mais apresenta informações e relações obtidas por meio de um *loop* experimental em escoamento monofásico (somente petróleo) é o de Hoffmann e Amundsen (2009). Os resultados obtidos nesse estudo comprovam que a difusão molecular é o principal fenômeno atuante no processo de deposição de parafinas em petróleos. Também foi observado que não só a quantidade de parafinas presente no petróleo, mas também a sua distribuição de tamanho de cadeia carbônica e o seu grau de ramificação devem ser levadas em consideração durante a modelagem termodinâmica. Verificaram também que quanto maior o diferencial de temperatura entre o petróleo e a superfície

fria, maior a taxa de deposição e menos homogêneo é o depósito formado.

No estudo da deposição de parafinas em elevadas pressões é mais comum o emprego de *loop* de menor diâmetro, em escala de bancada, instalados em ambiente laboratorial com melhor controle das variáveis de processo (PARTHASARATHI; MEHROTRA, 2005; BIDMUS; MEHROTRA, 2009; MEHROTRA *et al.*, 2020).

Até o momento, nenhum estudo foi encontrado na literatura especializada contendo dados de deposição de parafinas em *loop* experimental utilizando um petróleo representativo do pré-sal brasileiro em condição de alta pressão e elevada concentração de CO₂. Somente foi encontrado um estudo de simulação matemática da deposição de parafinas, considerando exclusivamente a composição química deste petróleo (PASQUALETTE *et al.*, 2017).

2.7.1.2 Escoamento bifásicos

Além de estudos com *loop* experimentais em escoamento monofásico, há também trabalhos que estudam a deposição em escoamento bifásico do tipo petróleo/gás ou petróleo/água.

Estudos conduzidos por Panacharoensawad e Sarica (2013), em *loop* bifásico do tipo petróleo/água com teores de água entre 16 % e 35 % em volume, mostraram que nesta faixa de concentração a presença de água pouco afeta a taxa e o aspecto do depósito de parafinas formado.

Ao contrário, Quan *et al.* (2015) mostraram que o aumento do teor de água emulsionada aumenta a taxa de deposição de parafinas, segundo os autores devido ao incremento do fenômeno de gelificação com a elevação do teor de água emulsionada.

Para o escopo do presente estudo, os trabalhos realizados em *loop* bifásico do tipo petróleo/gás são os mais pertinentes, e igualmente importantes para o cenário atual de produção do pré-sal brasileiro. Utilizando como base o mesmo conceito do aparato de Quan *et al.* (2015), com algumas melhorias implementadas, Gong *et al.* (2011) e Quan *et al.* (2020), estudaram o processo de deposição de parafinas escoando na presença de gás. O *loop* experimental adaptado para operar em baixas pressões, tinha um trecho de deposição e outro de referência, sendo que a injeção do gás era realizada continuamente, sendo o gás separado e descartado após passar por um vaso separador. Nestes estudos foi utilizado o petróleo do campo de Daqing na China.

No estudo de Gong *et al.* (2011) foi avaliado o processo de deposição de parafinas variando o padrão de escoamento entre estratificado e golfadas. Foi observado que em padrão de escoamento estratificado a deposição ocorreu somente na parede que teve contato com petróleo e que a espessura da camada de parafinas depositada aumenta ao longo do trecho; já para o padrão de golfadas, foi observada uma distribuição uniforme, tanto no

diâmetro quanto ao longo do trecho do tubo. O estudo de Quan *et al.* (2020) teve por objetivo analisar o efeito da velocidade superficial do petróleo e do gás sobre a taxa de deposição de parafinas, sendo observado que o aumento na velocidade superficial do gás sempre resulta em diminuição na quantidade de depósito formado. Enquanto o aumento na velocidade superficial do petróleo resulta inicialmente em aumento na quantidade de parafinas depositada, uma vez que oferece mais parafinas para o processo de deposição. No entanto, a partir de uma dada velocidade superficial do petróleo, a quantidade de parafinas depositada diminui, devido ao aumento do cisalhamento na superfície interna do tubo de teste.

Yu *et al.* (2021) estudaram a deposição de parafinas em *loop* experimental sob escoamento bifásico, com óleo modelo e parafina padrão, e obteve conclusões semelhantes às de Quan *et al.* (2020).

2.7.1.3 Acompanhamento do Depósito

Outros estudos com *loop* experimentais de deposição de parafinas tiveram por objetivo relacionar parâmetros operacionais, tais como a perda de carga e a temperatura na superfície externa do trecho de deposição, com a taxa de crescimento da camada depositada (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019; ITO *et al.*, 2021; HOFFMANN; AMUNDSEN, 2009; LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2010; PANACHAROENSAWAD; SARICA, 2013).

O método mais empregado para acompanhar o acúmulo do depósito de parafinas nos *loop* experimentais é a medição da perda de carga do trecho de deposição ao longo do tempo (QUAN *et al.*, 2015; QUAN *et al.*, 2020; GONG *et al.*, 2011; SINGH; PANACHAROENSAWAD; SARICA, 2017), mas há autores que também monitoram a variação da temperatura na superfície externa do trecho de deposição, assim como também do fluxo de calor e até mesmo a variação do conteúdo de parafinas no petróleo após a passagem pelo trecho de deposição (ITO *et al.*, 2021; BIDMUS; MEHROTRA, 2009; LASHKARBOLOOKI *et al.*, 2010). Vale ressaltar que existem estudo que buscam correlacionar a perda de produção e a mudança das condições de escoamento em campo com a acumulação de parafinas nas linhas de produção (LEE *et al.*, 2020).

2.7.2 Técnicas de limpeza

Conforme apresentado no Capítulo 2, além da técnica por remoção mecânica, também pode ser empregada a técnica de remoção química, denominada de *soaking* utilizando solventes químicos capazes de dissolver o depósito parafínico formado. Estudos mostram que solventes de cadeia aromática, como o Xileno e Tolueno, são efetivos para dissolver os depósitos de parafinas, mas são tóxicos e inflamáveis (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019; TANIRBERGENOVA *et al.*, 2022). Os experimentos de Tanirbergenova *et al.* (2022)

indicaram que uma solução de 50 % de gasolina e 50 % de querosene também é um excelente solvente.

Em específico para o cenário de produção de petróleo, diversos tipos de solventes químicos podem ser empregados, devendo apresentar ponto de fulgor (PF) superior à temperatura ambiente para reduzir riscos de inflamabilidade e garantir segurança operacional durante o manuseio e a circulação do solvente, sendo que os mais baratos são o diesel e querosene (PFs > 38 °C), mas não são muito efetivos (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019). O xileno (PF > 31 °C) e o cumeno (PF > 44 °C), são mais efetivos porém são mais caros e apresentam maior toxicidade, o que restringe a sua larga aplicação em campo (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; FERWORN; HAMMAMI; ELLIS, 1997). Outros solventes a base de terpenos, a exemplo do d'limoneno (PF > 50 °C), apresentam boa efetividade e baixa toxidez, mas também apresentam um custo mais elevado comparado ao diesel e ao querosene (TANZI *et al.*, 2012).

O procedimento de *soaking* requer a interrupção da produção para que a linha seja preenchida com solvente por meio de umbilicais, sendo necessário esperar um período de tempo de várias horas para que ocorra a solubilização das parafinas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Deve-se ter em mente que, devido à baixa temperatura em águas profundas (4 a 6 °C), a efetividade dos solventes é reduzida, dificultando a remoção integral dos depósitos parafínicos em um intervalo de tempo de horas. Por esse motivo, algumas operadoras procuram circular o solvente pela tubulação utilizando uma linha de serviço, ou mesmo a linha de injeção de gás utilizada pelo processo de elevação tipo *gas lifting*. Não é raro que a campanha de *soaking* seja seguida de uma campanha de passagem de *pigs* a fim de concluir a limpeza da linha de produção (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; KIYINGI *et al.*, 2022).

Outra técnica consiste no uso de reações químicas de fusão que, por serem reações exotérmicas, liberam uma considerável quantidade de calor no escoamento, que eleva a temperatura do meio, retardando e derretendo o depósito acumulado. Essas reações envolvem metais leves, como magnésio e alumínio, combinados com HCl, NaNO₂ ou NaNO₃, reagindo com NH₄Cl e outros metais ativos (KIYINGI *et al.*, 2022), sendo que esses químicos são injetados na produção para reagirem nos trechos necessários (SOUSA; MATOS; GUERREIRO, 2019).

Estudos realizados por Rocha *et al.* (2007) e Alade *et al.* (2020) comprovam a eficiência do uso de solventes combinados com reações exotérmicas na remoção de depósitos parafínicos em linhas de produção, chegando a 95 % de eficiência. Entretanto, deve-se atentar que o controle sobre reações exotérmicas em ambiente submarino é complexo e as questões de corrosão devem ser consideradas antes de empregar essa técnica (KIYINGI *et al.*, 2022).

2.7.3 Influência da pressão e gases na TIAC

Outro ponto relevante para o presente estudo é o efeito da alta pressão e da presença de gases sobre a taxa de deposição e de característica do depósito de parafinas formado (PAN; FIROOZABADI, 1997; VIEIRA; BUCHUID; LUCAS, 2009; VIEIRA; BUCHUID; LUCAS, 2010; HOSSEINIPOUR; JAPPER-JAAFAR; YUSUP, 2019).

Para o petróleo do Pré-sal Brasileiro ainda não são encontrados estudos experimentais sobre a influência da composição do gás produzido sobre o mecanismo de deposição de parafinas. Estudos sobre a temperatura do primeiro evento de cristalização utilizando HP- μ DSC e amostras de outros petróleos parafínicos brasileiros revelaram que a pressurização com um gás inerte, como o nitrogênio, aumenta a TIAC (VIEIRA; BUCHUID; LUCAS, 2009; VIEIRA; BUCHUID; LUCAS, 2010). No entanto, existe estudo com uma solução modelo contendo uma parafina padrão, na presença de nitrogênio, e pressão de até 60 bar, onde não foi encontrado efeito significativo sobre a TIAC. Esse mesmo estudo mostrou que quando o nitrogênio é substituído por hidrocarbonetos leves, ocorre a diminuição da TIAC. O efeito da presença de hidrocarbonetos leves também foi observado em estudo realizado com um aparato tipo “dedo frio”, capaz de operar até 60 bar, onde a taxa de deposição de parafinas reduziu quando a pressão foi elevada de 20 a 60 bar (JUYAL *et al.*, 2011).

Estudos realizados na presença de CO₂ com um petróleo da Malásia por micro calorimetria até 50 bar, revelou a diminuição da TIAC com a elevação da pressão (HOSSEINIPOUR; JAPPER-JAAFAR; YUSUP, 2019).

Análises por meio de modelos numéricos ajustados por parâmetros experimentais também indicaram que a TIAC de petróleos parafínicos modelados diminui com o aumento da pressão quando da presença de metano e CO₂, sendo esse efeito mais acentuado para o CO₂ (SOUZA; SECCHI; SOUZA, 2019). Outro estudo utilizando simulação numérica, também verificou que a TIAC decai com o aumento da pressão até um determinado ponto, voltando a subir na sequência, estando esse efeito associado com a concentração de gás dissolvido (PASQUALETTE *et al.*, 2017).

Não obstante, ainda não são encontrados dados na literatura especializada para pressões mais elevadas, até 200 bar, na presença de gases de diferentes composições, sendo essa informação de extrema importância para o dimensionamento dos sistemas de escoamento da produção no leito do mar do pré-sal brasileiro.

3 Metodologia

Neste capítulo são apresentados os métodos empregados ao longo do presente estudo. As metodologias aqui descritas incluem os procedimentos necessários para a caracterização do petróleo, que engloba a medição da massa específica, da viscosidade e da temperatura dos eventos de cristalização; incluem as etapas envolvendo a concepção, o projeto e a montagem do *loop* experimental; a elaboração dos procedimentos e estabelecimento das condições experimentais para a determinação da matriz de teste dos ensaios em escoamento monofásico e bifásico tipo petróleo/gás; como também a elaboração do procedimento dos testes de desempenho de diferentes solventes na dissolução das parafinas formadas. Além disso, são descritos os métodos de modelagem matemática utilizados para a análise dos resultados experimentais.

Com um petróleo produzido de um campo do pré-sal brasileiro, a primeira atividade realizada foi o mapeamento do fluido por meio de medida de massa específica, viscosidade, teor de água e termogramas por microcalorimetria, pois são informações pertinentes ao estudo de Garantia de Escoamento e necessárias para o desenvolvimento dos outros objetivos.

Ao longo do presente estudo foram construídos dois *loops* experimentais. O primeiro, mais simples, para a realização de ensaios sob baixa pressão, de até 10 bar, com petróleo e ar comprimido, e o segundo, mais complexo, para a realização de ensaios sob elevadas pressões, de até 100 bar, com petróleo e diferentes gases, a saber: nitrogênio e gás carbônico.

3.1 Caracterização do físico-química do petróleo

Cerca de 6 m³ de petróleo morto de um campo do pré-sal brasileiro foi recebido, homogeneizado, e armazenado no NUSEC. Durante o processo de homogeneização foi utilizada uma bomba de cavidade progressiva operando na vazão de recirculação de 2 m³/h. Durante a recirculação o petróleo foi aquecido até 55 °C por 2 horas para a solubilização de constituintes parafínicos eventualmente cristalizados no seio do petróleo recebido. Depois desta etapa de homogeneização e aquecimento foram retiradas amostras representativas de petróleo para caracterização (Figura 17).

Figura 17 – Amostra de petróleo homogenizado e aquecido do tanque TQ-3.



Fonte: de autoria própria.

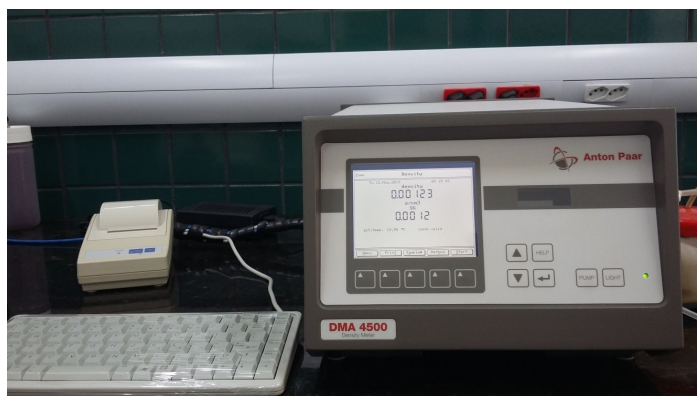
A seguir, são explicados os métodos e equipamentos utilizados na caracterização do petróleo em análise. Deve-se notar que durante os ensaios de deposição de parafinas foram coletadas e analisadas amostras diárias do petróleo utilizado visando identificar quaisquer alterações nas suas propriedades físicas (massa específica e da viscosidade).

3.1.1 Massa específica e viscosidade

As medidas de massa específica e viscosidade do petróleo e dos depósitos parafínicos foram obtidas utilizando um densímetro e um viscosímetro disponíveis no NUSEC.

Para as medidas de massa específica foi utilizado um densímetro digital de 5 casas decimais modelo DMA 4500 do fabricante Anton Paar (Figura 18). O DMA 4500 é um medidor de massa específica e de gravidade específica. A tolerância de medição do equipamento é de 0,0001 g/cm³.

Figura 18 – Densímetro digital Anton Paar DMA 4500 do NUSEC.



Fonte: de autoria própria.

Por outro lado, as medidas de viscosidade aparente, em temperaturas entre 20 e 80 °C, foram obtidas com um viscosímetro Anton Paar, modelo SVM 3000 (Figura 19). O

SVM 3000 pode medir viscosidade dinâmica e massa específica de uma amostra e calcula a viscosidade cinemática a partir destes valores. O índice de viscosidade é calculado a partir da viscosidade cinemática a 40 °C e em 100 °C. Sua tolerância de medição é de 0,1 % e 0,0002 g/cm³ para viscosidade e massa específica, respectivamente.

Figura 19 – Viscosímetro Anton Paar SVM 3000 do NUSEC.



Fonte: de autoria própria.

Para realizar ambas as medições, inicialmente, a amostra de petróleo era aquecida acima de 60 °C para assegurar que todos os cristais de parafinas estavam dissolvidos e homogeneizados. Da amostra, foram retirados cerca de 10 mL com uma seringa, tomando o cuidado para evitar a formação de bolhas. A amostra então era injetada no equipamento e a massa específica obtida. Assim que a medida de massa específica era concluída, o instrumento era limpo com diesel no caso de amostra do petróleo e com n-hexano no caso de amostra de depósito de parafinas.

Deve-se notar que tanto o medidor de massa específica quanto o viscosímetro utilizado são capazes de realizar medições em rampas de temperaturas, sendo que para a amostra representativa do petróleo do pré-sal brasileiro, foram realizadas medições iniciando em 80 °C e finalizando em 20 °C, com intervalos de 10 °C. É importante destacar que o intervalo de temperaturas adotado foi definido de forma a representar as condições típicas do processo de produção. Assim, em cada análise foi obtida uma curva da propriedade (massa específica ou viscosidade cinemática) em função da temperatura.

3.1.2 Pesagem analítica de amostras

Para medidas de teor de água no petróleo, foi utilizada uma balança digital de 5 casas decimais marca Mettler Toledo, modelo XS205 Dual Range podendo medir até 81 g com precisão de $\pm 0,01$ mg ou até 220 g com precisão de $\pm 0,1$ mg.

Já para a determinação de massas analíticas das amostras utilizadas no HP- μ DSC foi utilizada uma balança digital de 5 casas decimais da marca Mettler Toledo, modelo AG204 e precisão de $\pm 0,1$ mg.

Para a preparação das amostras de petróleo, foram utilizadas seringas plásticas para a coleta do fluido. A célula do HP- μ DSC, juntamente com a tampa, era posicionada na balança e tarada. Em seguida, a amostra era coletada com a seringa e transferida diretamente para a célula até atingir a massa desejada para o ensaio.

3.1.3 Teor de água presente no petróleo

O teor de água presente no petróleo foi obtido por titulação com reagente de Karl-Fischer utilizando um titulador digital marca Metrohm, modelo Titrino Plus 870 (Figura 20). A precisão da medida de teor de água é de 0,001% em massa.

Figura 20 – Titulador digital de reagente de Karl-Fischer marca Metrohm, modelo Titrino Plus 870 do NUSEC.



Fonte: de autoria própria.

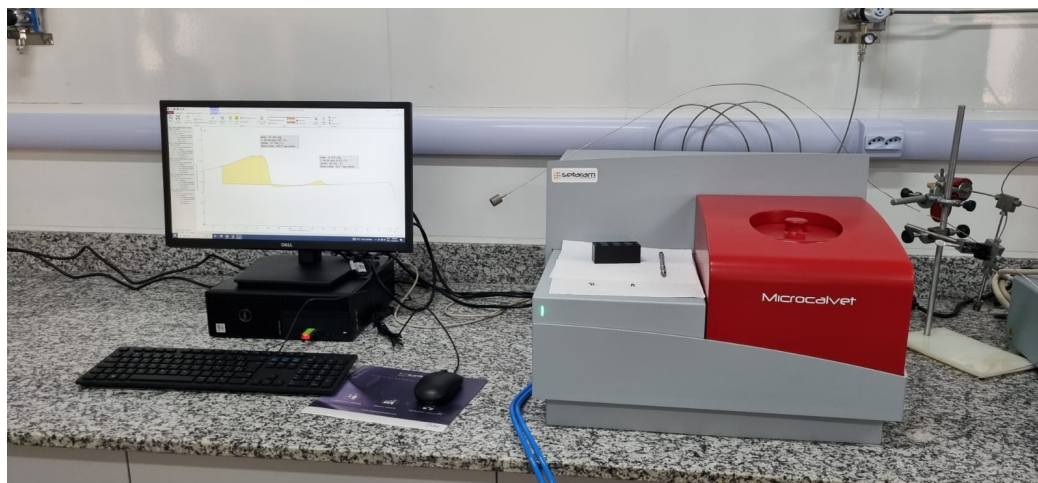
Para a realização do experimento, inicialmente é necessária a calibração do equipamento. Para isso, inseriu-se a amostra padrão, solução de metanol com 1 % de água, fabricada pela Honeywell sob a marca Hydranal. Foram adicionadas entre 5 e 10 gotas no equipamento. O fluido era amostrado por uma seringa, que era medida e a balança referenciada, a amostra era inserida no recipiente para a análise e então a seringa era pesada para obter a quantidade de massa adicionada. Esse procedimento foi repetido três vezes, buscando manter os valores das massas o mais próximos possível.

Com o equipamento calibrado, foi então adicionada no mesmo uma amostra do petróleo coletado no procedimento de agitação e aquecimento, e essa massa adicionada foi medida conforme anteriormente descrito, e informada no equipamento para a obtenção do teor de água.

3.1.4 Termogramas pelo Microcalorímetro

Para a obtenção dos termogramas das amostras de petróleo foi utilizado um microcalorímetro digital marca Setaram modelo Micro DSC IIV Evo (Figura 21) instalado no laboratório analítico do CTPB, com as especificações indicadas na Tabela 2.

Figura 21 – Microcalorímetro digital Setaram Micro DSC IIV Evo do CTPB.



Fonte: de autoria própria.

Tabela 2 – Especificações do Micro DSC IIV Evo do CTPB.

Range de temperatura	-45 a 120 °C
Taxa varredura (aquecimento e resfriamento)	0,001 a 2 °C.min ⁻¹
Ruído RMS	0,4 μW
Resolução	0,02/0,002 μW
Células	1 mL, fabricada em Hastelloy C
Pressão	400 bar para célula de alta pressão

A partir dos termogramas obtidos foi possível identificar os eventos de início de aparecimento de cristais nas amostras avaliadas, coletadas no *loop* experimental. A seguir, são descritos os procedimentos realizados para obtenção dessas medidas em condições de pressão ambiente e em condições de pressões maiores, até 200 barg.

3.1.4.1 Análises em pressão ambiente

Nas análises realizadas em pressão ambiente foram utilizadas células padrão (Figura 22) cujas especificações estão na Tabela 3. Primeiramente, para a limpeza das células padrão do microcalorímetro foram utilizados os solventes clorofórmio e acetona visando eliminar quaisquer possíveis resíduos ou sujeiras que pudessem interferir nos dados adquiridos pelo equipamento. Após a limpeza, as células foram secas com ar comprimido. Em seguida, foram verificadas as massas das células, a de amostra e a de referência, bem como

as tampas, sendo necessário que as massas estejam próximas, com precisão em miligramas, garantindo assim que não houvesse contaminantes ou sujeiras aderidas nas células.

Tabela 3 – Especificações da célula padrão Micro DSC IIV Evo do CTPB.

Célula Padrão	
Tipo de amostras	Sólidas ou líquidas
Dimensões	Cilindro de 19,5 mm x Ø6,4 mm
Volume	1 cm ³
Pressão máxima	20 bar

Figura 22 – Células para análise em baixa pressão do Microcalorímetro digital Setaram Micro DSC IIV Evo do CTPB.



Fonte: de autoria própria.

É importante ressaltar que o manuseio das células e do equipamento foi feito com o uso de máscara e luvas nitrílicas para evitar qualquer contaminação durante as análises.

Com a célula de amostra limpa e medida juntamente com a tampa, era então realizada a inserção da amostra. Nas análises com petróleo, as amostras foram manuseadas com uma seringa para introdução das amostras na célula. Deve-se ressaltar que as massas foram medidas através da balança analítica do CTPB anteriormente citada.

Com a amostra inserida na célula e a massa quantificada, é então realizado o posicionamento das células tampadas no microcalorímetro. A célula de amostra foi disposta na câmara à direita do instrumento, enquanto a célula de referência foi colocada na câmara à esquerda. Ao introduzir as células no calorímetro, é geralmente observado um desequilíbrio térmico significativo no sinal do equipamento devido à variação de temperatura. Para garantir a estabilidade do sinal, aguardou-se cerca de 10 minutos antes do início de cada experimento, sendo que as análises só eram iniciadas quando o sinal informado estava estável. Foi considerado que essa estabilidade era atingida quando o sinal ficava abaixo de 0,3 mW.

A rampa de resfriamento foi de 80,0 a -10,0 °C com uma taxa de 0,8 °C/min, sendo adotada no começo de todo ensaio uma rampa de aquecimento até 80 °C para quebra do

histórico térmico. O sistema de aquisição dos sinais do microcalorímetro foi realizado pelo software “Calisto”, da Setaram, e os procedimentos de aferição foram realizados conforme instruções do fabricante.

3.1.4.2 Análises em altas pressões

Além do levantamento das informações de microcalorimetria em pressão ambiente, também é importante verificar como a pressão e a composição do gás que está em contato com o petróleo influenciam na formação dos cristais de parafinas.

O procedimento de limpeza e pesagem das amostras e injeção nas células ocorreu de forma similar aos testes na célula padrão. O que diferencia é a pressurização das células por meio da bomba seringa. As análises do petróleo e do depósito em pressões maiores foram realizadas com as células de alta pressão do equipamento, conforme podem ser visualizadas na Figura 23 e as informações na Tabela 4. Diferentemente das células padrão, essas células contêm capilares que é por onde ocorre a pressurização das células de amostra e de referência.

Figura 23 – Células para análise em alta pressão do Microcalorímetro digital Setaram Micro DSC IIV Evo do CTPB.



Fonte: de autoria própria.

Tabela 4 – Especificações da célula de alta pressão Micro DSC IIV Evo do CTPB.

Célula de Alta Pressão	
Tipo de amostras	Sólidas, líquidas ou gasosas
Dimensões	Cilindro de 19,5 mm x Ø6,4 mm
Volume	0,5 cm ³
Pressão máxima	400 bar

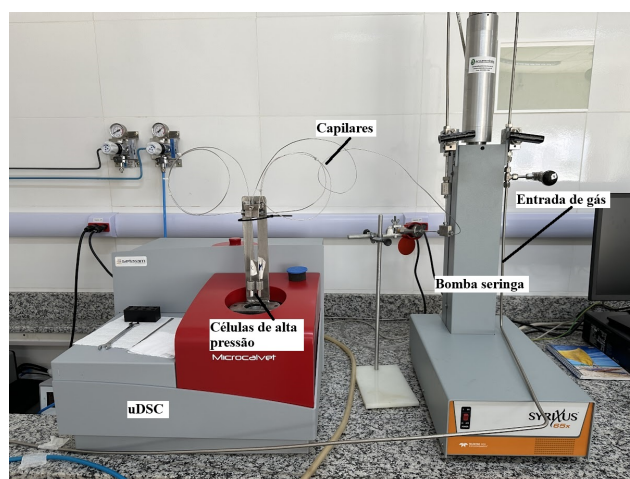
A pressurização das células foi realizada via bomba seringa, fabricante Syrius, modelo 65x, vide Tabela 5. O gás de análise era injetado na bomba e a pressão era ajustada em função do ponto de teste em análise. Deve-se notar que a injeção do gás na seringa era realizado via válvula reguladora de cada cilindro. Esta bomba apresenta um controlador que é capaz de regular a pressão na seringa ou controlar o fluxo. No caso destes testes, a bomba foi ajustada para manter a pressão constante.

Tabela 5 – Especificações da bomba seringa Syrius 65x do CTPB.

Modelo	Syrius 65x
Volume do cilindro	67,97 mL
Faixa de fluxo	0,01 μL a 25 mL\min
Precisão de fluxo	+0,3% do ponto de ajuste
Variação de pressão	0,7 a 1.390 bar
Temperatura operação	5 a 40 °C

Na Figura 24 é possível verificar a montagem do experimento para as análises em alta pressão. O cilindro de gás alimenta a bomba seringa, que alimenta as células do microcalorímetro. As células foram projetadas para serem pressurizadas pelos capilares. O controlador é ajustado na pressão de análise e o teste somente é iniciado quando não ocorrem mais oscilações de energia significativas, do mesmo modo que nos ensaios de baixa pressão.

Figura 24 – Montagem do sistema de pressurização por bomba seringa das células de alta pressão do microcalorímetro.



Fonte: de autoria própria.

3.1.4.3 TIAC e Temperatura de segundo evento

Após a realização dos testes, foi necessário então realizar o tratamento dos dados obtidos pelo equipamento. Todos os procedimentos de tratamento dos dados do presente estudo foram obtidos via software Calisto. O passo a passo são indicados e descritos a

seguir, sendo que esses tratamentos seguiram os conceitos de análise de termogramas, como os de Höhne, Hemminger e Flammersheim (1996):

1. Inspeção inicial do comportamento da curva;
2. Subtração da curva obtida pelo branco da célula para a eliminação do sinal da célula;
3. Aplicação da suavização da curva com aplicação da média variável de 250 pontos para eliminação de pequenos ruídos;
4. Ajuste da inclinação da curva para horizontalização;
5. Corte das curvas nas extremidades para eliminação de qualquer mudança de temperatura;
6. Realização do *onset* para a obtenção da TIAC e temperatura de segundo evento;
7. Realização de *baseline* e integração para obtenção do calor envolvido.

Uma linha de base é tomada por uma sucessão de pontos experimentais em um eixo de temperatura ou tempo onde uma mudança de quantidade física está em um estado estável, um desvio de dados do qual é tomado como um pico. No caso de sinais DTA ou DSC, uma linha de base é tomada por uma sucessão de pontos onde uma mudança de calor fluindo para dentro ou para fora da amostra com relação a uma substância de referência está em estado estável. Já a taxa de parafinas do petróleo foi obtida com a Equação 17, utilizando os valores obtidos em função do termograma, pelo software.

3.2 Banco de testes de baixa pressão

A metodologia experimental foi elaborada visando atender aos objetivos propostos neste trabalho, em especial, aqueles relacionados à verificação da deposição de parafinas em escoamentos monofásicos e bifásicos, à caracterização dos depósitos formados e à análise da viabilidade de acompanhamento da deposição via instrumentação.

Para atingir esses objetivos, foi desenvolvido inicialmente um *loop* experimental capaz de simular fisicamente as condições típicas de produção, ainda que operando em baixa pressão, até 10 bar. Esse *loop*, também chamado de *LP loop* (acrônimo de *loop* de baixa pressão em inglês), foi projetado para permitir a operação em duas configurações distintas: monofásica (somente petróleo) e bifásica (petróleo e ar comprimido), simulando cenários com alta razão gás-óleo, típicos do processo de reinjeção de gás. Essa flexibilidade operacional permitiu avaliar o grau de deposição sob diferentes regimes de escoamento e estudar a resposta dos sensores diferenciais de pressão, ao longo do tempo de teste.

Os ensaios visaram também à coleta dos depósitos formados em condições controladas, de forma a permitir sua caracterização posterior. A operação do banco de testes considerou ainda fatores como estabilidade térmica, constância de vazão e controle das temperaturas de entrada e de resfriamento.

A seguir, são apresentados o layout e os principais componentes do *loop* experimental de baixa pressão, com destaque para sua estruturação em múltiplas linhas e a estratégia de controle adotada para manter as condições de teste compatíveis com o cenário de campo analisado.

3.2.1 Layout do *loop* experimental de baixa pressão

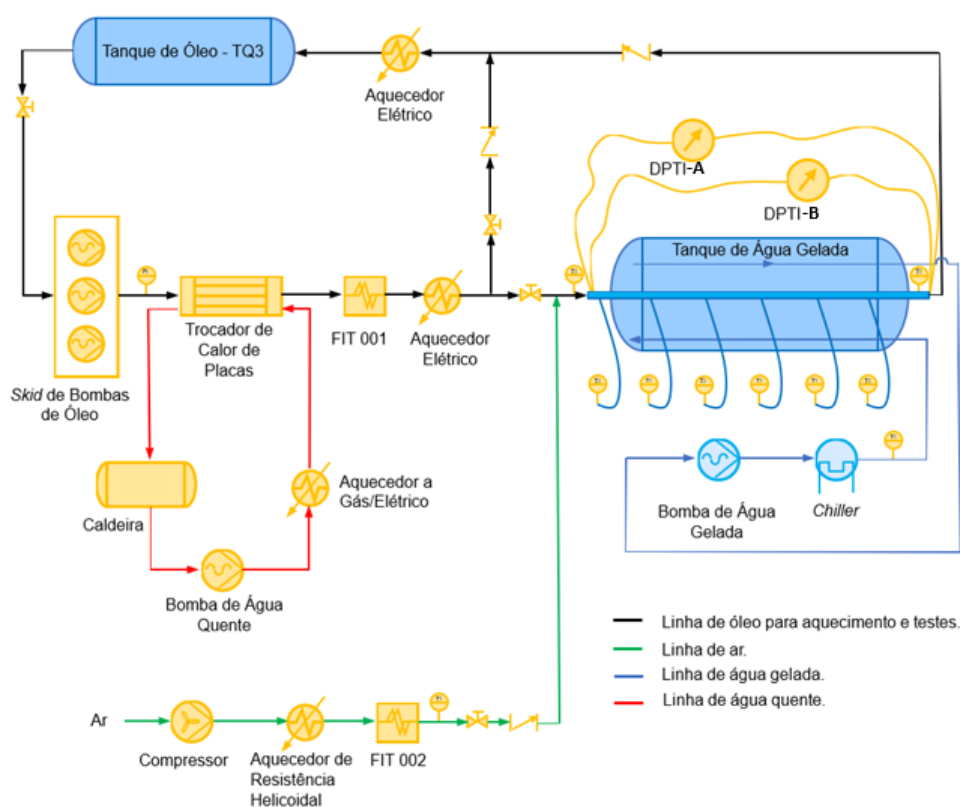
O *loop* experimental de baixa pressão foi projetado seguindo os conceitos descritos na Seção 2.6.2 do Capítulo 2, podendo operar tanto em escoamento monofásico (somente petróleo) quanto em escoamento bifásico (gás e petróleo) ou multifásico (gás, emulsão de petróleo e água livre), de forma semelhante ao arranjo montado por Quan *et al.* (2015), Quan *et al.* (2020) e Gong *et al.* (2011). Todavia, o *loop* experimental de baixa pressão aqui construído tem como diferencial a possibilidade de operar em temperaturas mais altas, de até 90°C, e em diferentes regimes de escoamento (laminar, transição ou turbulento), dependendo das condições impostas de vazão e razão entre as fases líquidas e gasosas.

Com relação aos ensaios no *LP loop*, foi dada especial atenção em manter constante as variáveis de processo, a saber: a vazão das fases, a temperatura do petróleo na entrada da seção de deposição, e a temperatura do vaso de resfriamento, pois esses fatores influenciam diretamente na taxa de deposição de parafinas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; HOFFMANN; AMUNDSEN, 2009; EHSANI; HAJ-SHAFIEI; MEH-ROTRA, 2019).

Outro fator levado em consideração no projeto do banco de teste foi garantir que a velocidade do escoamento dentro do trecho de deposição em análises fosse compatível com a condição de escoamento de campo informada pela Petrobras. Para isto, foram selecionadas bombas de cavidade progressiva equipadas com variadores de frequência que pudessem operar na faixa de vazão dos ensaios pretendidos.

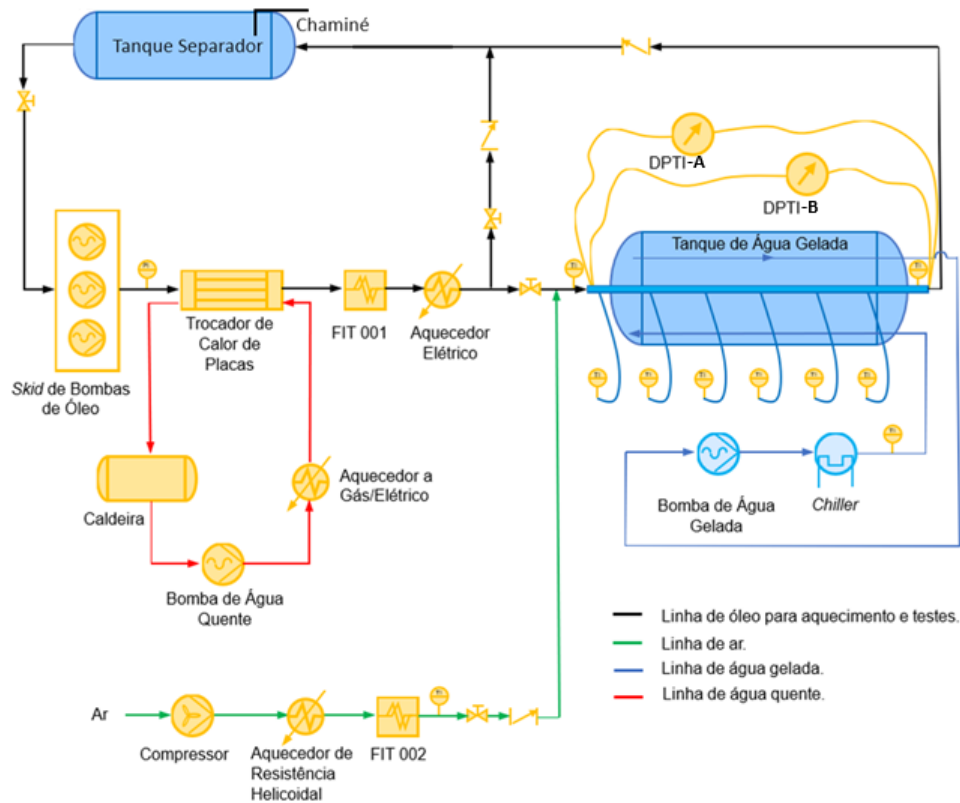
Na Figura 25 está ilustrado o diagrama de fluxo de processo PFD (*Process Flow Diagram*) do *LP loop* construído quando operando em circuito fechado na configuração monofásica, ou seja, somente petróleo. Conforme projetado, esse *loop* contém quatro linhas principais: de óleo, de ar, de água quente e de água gelada, indicadas no PFD pela cor preta, verde, vermelha e azul, respectivamente.

Figura 25 – PFD do *LP loop* em configuração monofásica da UNIFEI-NUSEC.



Fonte: de autoria própria.

Deve-se destacar que o *LP loop* foi concebido para operar tanto em configuração de escoamento monofásico quanto bifásico. No entanto, para a realização dos ensaios na configuração bifásica se fez necessário operar em malha aberta para a fase gás. Desta forma, o ar comprimido misturado ao petróleo após passar pela cessação de deposição de parafinas é separado em um vaso separador. Assim, a fase petróleo é mantida em malha fechada enquanto a fase gás é continuamente admitida e removida do *loop* experimental, conforme Figura 26.

Figura 26 – PFD do *LP loop* em configuração bifásica da UNIFEI-NUSEC.

Fonte: de autoria própria.

3.2.2 Construção do *loop* experimental de baixa pressão

Nesta seção são apresentadas as principais partes que constituem o *loop* experimental de baixa pressão. Em uma seção dedicada, também são descritos os instrumentos de medição utilizados para obtenção dos dados. Esse *loop*, conforme projetado, foi construído nas instalações da UNIFEI (Universidade Federal de Itajubá)-NUSEC. A Figura 27 apresenta imagem do *LP loop* em operação.

Figura 27 – *loop* experimental de baixa pressão do NUSEC na configuração monofásica.

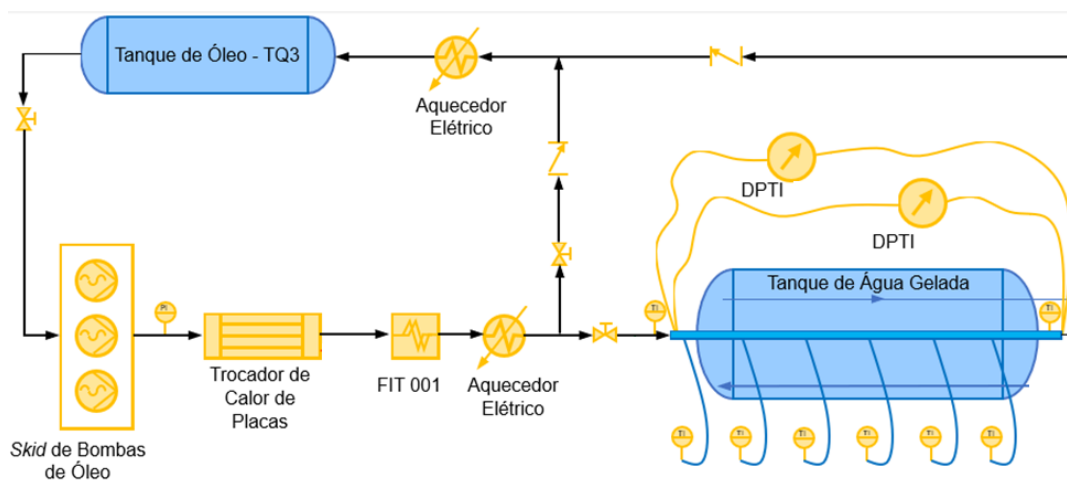
Fonte: de autoria própria.

Os ensaios no *loop* experimental de baixa pressão foram realizados de forma contínua, sem interrupção, por vários dias, uma vez que o fenômeno de deposição de parafinas é um processo lento e gradativo. Para tal foi necessária a operação contínua com técnicos em escala de turnos de trabalho de 8 horas cada. Para garantir a segurança dos ensaios o *loop* experimental foi equipado com um sistema de intertravamento no caso da ocorrência de algum fato gerador de risco para o processo ou para o operador. Vale destacar que os ensaios foram realizados sem intercorrências de segurança. Ademais, como salvaguarda, todo o circuito estava contido dentro de uma zona segura com calhas de contenção para óleo/água oleosa, visando prevenir danos ambientais caso houvesse algum vazamento de inventário no local.

3.2.2.1 Seção de alimentação de petróleo e tubo de deposição

A seção de alimentação de petróleo, conforme nomeada no PFD de “Linha de óleo para aquecimento e testes” (Figura 28), foi montada com tubulações, válvulas de ajustes e de segurança, e outros equipamentos de processo, dentre os quais se destaca o sistema de bombeio de petróleo, o sistema de aquecimento, os medidores de temperatura, pressão e vazão, e o tanque de armazenagem de petróleo de grande porte, TQ-3, capaz de estocar até 10 m³, que pode ser visualizado na Figura 29.

Figura 28 – Linha de óleo para aquecimento e testes do PFD do *loop* de deposição.



Fonte: de autoria própria.

Figura 29 – Tanque de armazenagem de petróleo, TQ-3.



Fonte: de autoria própria.

Este circuito foi projetado de forma a recircular e aquecer o petróleo pelas linhas através do skid de bombas, podendo direcionar o escoamento para o trecho de deposição ou retorná-lo direto para o tanque, possibilitando deixar todo o inventário circulando. Dessa forma, resumidamente, o petróleo era succionado do tanque para o skid de bombas, recalado para o trocador de calor e aquecedor e, então, retornava ao inventário, sendo que poderia ter sido direcionado para o trecho de deposição ou não.

O sistema de bombeio de petróleo foi constituído por filtros e um conjunto de bombas de cavidade progressiva (Figura 30) com diferentes faixas de vazão e são controladas por inversores de frequência, possibilitando a realização de ensaios na faixa de vazão de 0,2 até 16 m³/h.

Figura 30 – Sistema de bombeio de petróleo da UNIFEI-NUSEC.



Fonte: de autoria própria.

Após passar pelo sistema de bombeio, o petróleo era filtrado e encaminhado para

a parte do sistema de aquecimento, constituído nesta sequência por um trocador de calor do tipo tubo em tubo conforme por ser visualizado na Figura 31.

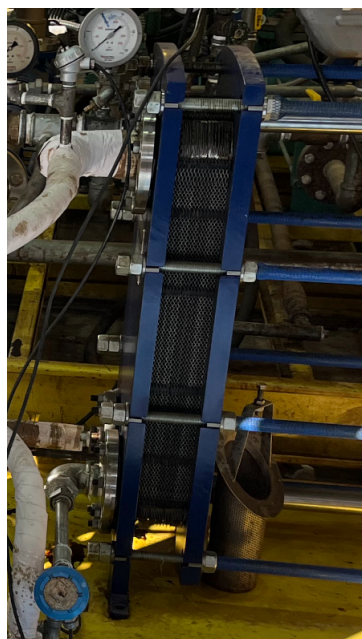
Figura 31 – Trocador de calor de tubo em tubo da UNIFEI-NUSEC.



Fonte: de autoria própria.

O petróleo também passava por um trocador de calor de placas planas (Figura 32), ambos alimentados com água quente. Por fim, o ajuste fino da temperatura do petróleo era realizado pela passagem do escoamento por um aquecedor elétrico de petróleo (Figura 33), instalado logo após da saída dos trocadores de calor.

Figura 32 – Trocador de calor de placas planas da UNIFEI-NUSEC.



Fonte: de autoria própria.

Figura 33 – Aquecedor elétrico de petróleo da UNIFEI-NUSEC.



Fonte: de autoria própria.

Enquanto os parâmetros de teste estavam sendo ajustados, o petróleo aquecido retornava para o tanque TQ-3 através de uma válvula de *by-pass*. Esse procedimento permitia a eliminação do histórico térmico do petróleo, ou seja, permitindo que o petróleo retornasse para uma condição em que todos os cristais de parafinas presentes no petróleo estivessem solubilizados (AZEVEDO; TEIXEIRA, 2003; JAPPER-JAAFAR; BHASKORO; MIOR, 2016; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

O ramal de testes (trecho de deposição), que é onde ocorre a indução da deposição, foi montado com um tubo de diâmetro nominal de 1,5 polegadas, *schedule 80s* e material *super duplex*, com cerca de 3,5 m de comprimento. Este tubo foi adotado em razão do projeto, sendo rosqueado nas duas extremidades para se conectar com o resto da linha. É neste trecho que o tubo de deposição fica imerso no tanque de água gelada com temperatura controlada. Este tubo apresenta espessura de parede similar ao trocador de calor a ser utilizado no sistema de separação submarina HISEP®.

Somente após o *loop* de teste estar em estado estacionário (*steady-state*), ou seja, com todas as variáveis de processo ajustadas e constantes, iniciava-se o teste pela passagem do petróleo pelo tubo de deposição.

A integração deste tubo com o restante da seção de alimentação de petróleo é feita por *spools* de entrada e de saída (Figura 34), projetados e construídos para permitir a instalação dos medidores de pressão diferencial e de temperatura.

Figura 34 – *Spool* de entrada e de saída para conexão do tubo de deposição com os medidores de pressão diferencial e de temperatura.

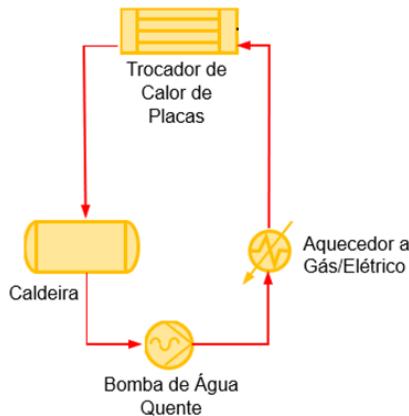


Fonte: de autoria própria.

3.2.2.2 Seção de fornecimento de água quente

A linha de água quente (Figura 35) foi projetada para realizar o aquecimento de todo o inventário em temperaturas até de 90 °C e também para manter a temperatura do escoamento e do tanque na temperatura desejada durante as corridas.

Figura 35 – Linha de água quente do PFD do *loop* de deposição.



Fonte: de autoria própria.

A seção de fornecimento de água quente opera em circuito fechado e é composta por um boiler (Figura 36), uma bomba centrífuga de água quente (Figura 37), um aquecedor a gás (Figura 38), dois aquecedores de resistência elétrica (Figura 39), e pela região quente do trocador de calor de placas planas (Figura 32). A água armazenada no boiler era recalçada pela bomba centrífuga para o aquecedor a gás e, posteriormente, para os aquecedores elétricos, visando o aumento da sua temperatura. Em seguida, a água aquecida era enviada para o trocador de calor de placas planas, onde se transfere calor para o petróleo. Por fim, a água retorna para o boiler para iniciar um novo ciclo em circuito fechado. Essa seção foi projetada para trabalhar em pressão de até 5 bar e temperatura de até 90 °C.

Figura 36 – Boiler de água quente.



Fonte: de autoria própria.

Figura 37 – Bomba centrífuga de água quente.



Fonte: de autoria própria.

Figura 38 – Aquecedor a gás de água quente.



Fonte: de autoria própria.

Figura 39 – Aquecedores elétricos da seção de fornecimento de água quente.



Fonte: de autoria própria.

Todas as linhas foram isoladas com manta térmica e isopor para diminuir a transferência de calor com o meio ambiente, diminuindo o consumo de energia do sistema de aquecimento e evitando oscilações de temperaturas ao longo do dia.

3.2.2.3 Seção de alimentação de ar comprimido

A seção de alimentação de ar comprimido foi projetada para realizar duas funções: a purga das linhas após a parada do escoamento para facilitar a inspeção visual do tubo de deposição, e a injeção de gás comprimido na linha para a realização dos ensaios na configuração bifásica (petróleo e ar comprimido). Esta seção é constituída de compressor, válvula reguladora de pressão, aquecedor elétrico, medidor de vazão de gás e válvula reguladora de vazão, conforme apresentado na 40.

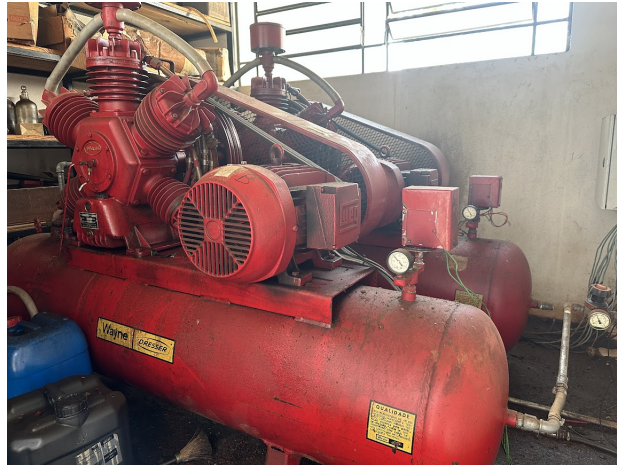
Figura 40 – Linha de ar quente do PFD do loop.



Fonte: de autoria própria.

A seção de ar comprimido é abastecida por um conjunto de dois compressores da fabricante Dresser, modelo Wayne W96010H, conforme Figura 41, que trabalham numa pressão máxima de 12,3 bar.

Figura 41 – Compressores de ar da Dresser, instalados na UNIFEI.



Fonte: de autoria própria.

O compressor utilizado não era exclusivo para os ensaios no *LP loop*, pois também abastecia a rede de ar comprimido dos laboratórios de engenharia mecânica e do NUSEC. Por esse motivo, foi previamente medida a pressão mínima na linha que abastecia o NUSEC, em especial nos horários de pico de uso, sendo constatado que essa linha de alimentação sempre se mantinha acima de 5 bar de pressão e sem flutuações sensíveis de vazão ao longo do dia. Logo, para os ensaios foi considerada uma pressão de trabalho controlada em 5 bar, garantindo assim que uma pressão e vazão constante durante a execução dos ensaios na configuração bifásica.

Para aquecer o ar comprimido utilizado nos ensaios na configuração bifásica foi construído um aquecedor elétrico tubular (Figura 42), sendo o ajuste da temperatura realizado por controladores que alimentavam a resistência elétrica. A vazão de ar comprimido aquecido era controlada manualmente a partir de uma válvula do tipo globo, e aferida por meio de um medidor de vazão.

Figura 42 – Detalhes do aquecedor tubular utilizado para aquecimento do ar comprimido.

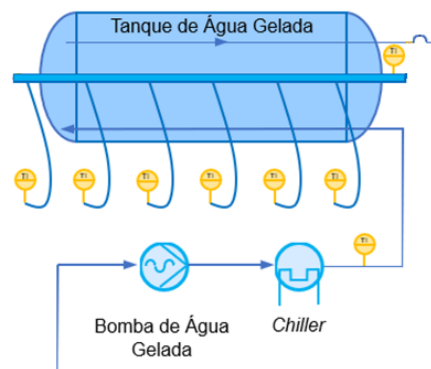


Fonte: de autoria própria.

3.2.2.4 Seção de fornecimento de água fria

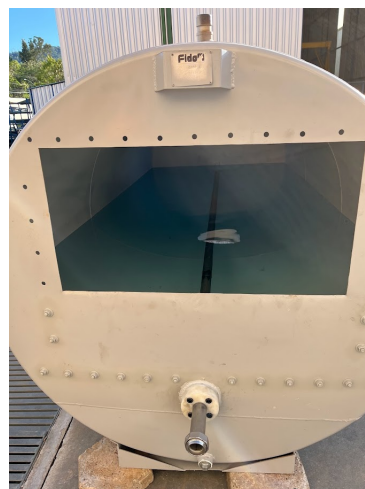
A seção de fornecimento de água fria (Figura 43) era composta por um tanque de água gelada, um *chiller* e uma bomba centrífuga. Esta seção foi concebida para emular a temperatura existente em águas profundas, de 4 °C a 10 °C, onde o risco de deposição de parafinas nos petróleos é mais pronunciado. Para isso, foi utilizado um tanque horizontal de aço carbono, de 2,0 m de diâmetro e 3,1 m de comprimento, para funcionar como reservatório de água fria de elevada capacitância térmica. O tubo de deposição foi instalado na horizontal ocupando todo o comprimento disponível do reservatório de água fria (Figura 44). A forma de admissão da água fria no reservatório foi projetada de forma a gerar turbulência na parede externa do tubo de deposição, visando garantir que a temperatura na parede desse tubo se aproximasse da temperatura da água fria do reservatório.

Figura 43 – Linha de água gelada.



Fonte: de autoria própria.

Figura 44 – Teste de estanqueidade do tanque de água gelada acoplado com o tubo de deposição pela peça de adaptação especial.



Fonte: de autoria própria.

Para gerar a água fria, o circuito contou com um *chiller* (Figura 45), composto por dois módulos de compressores scrolls e resfriamento a ar, com capacidade de 30 TR

de refrigeração. O equipamento tem dois trocadores de calor e uma bomba centrífuga, que faz a circulação do fluido a ser refrigerado. Como a temperatura de trabalho era menor que 5 °C, foi necessário utilizar como fluido de refrigeração, uma mistura de água com Glythermin®, que é um composto majoritariamente formado por MEG (*Monoetilenoglicol*) e anti-incrustantes para diminuir a temperatura de solidificação da água, minimizando assim o risco de danificar o *chiller*, principalmente os trocadores de calor.

Figura 45 – *chiller* utilizado para refrigerar o reservatório de água fria.



Fonte: de autoria própria.

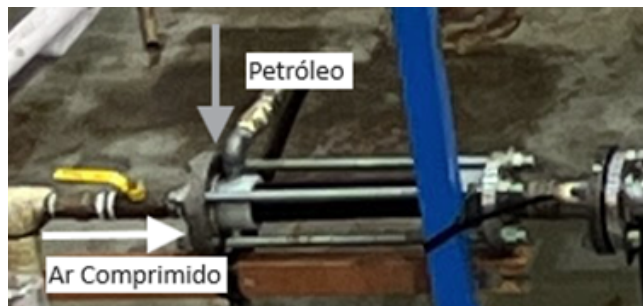
A temperatura da água gelada era aquirada por um Pt100, que ficou instalado numa pequena boia flutuante internamente na água do tanque. O controle da temperatura da água gelada foi realizado pelo painel de controle do *chiller*, sendo que o *set point* de temperatura foi ajustado para 2 °C.

3.2.3 Modificações para a configuração bifásica

Conforme citado anteriormente, os ensaios na configuração bifásica exigiram duas modificações principais no *LP loop*. Nos ensaios em configuração monofásica o petróleo era admitido em um tubo de 1 polegada, seguido por um misturador estático na entrada no trecho de deposição. Por outro lado, nos ensaios em configuração bifásica foi necessária a instalação de um tê de mistura, sendo o petróleo injetado por uma conexão com furo de 10 mm de diâmetro e o ar comprimido por uma linha de ½ polegada de diâmetro. Esses diâmetros de injeção foram calculados para obtenção de velocidades suficientes para proporcionar uma dispersão adequada do petróleo no ar comprimido. Para permitir a visualização da qualidade da dispersão formada foi instalado um tubo transparente

de acrílico a jusante do dispositivo de dispersão. Na Figura 46 é possível visualizar o dispositivo de dispersão utilizado nos ensaios na configuração bifásica.

Figura 46 – Dispositivo de mistura utilizado nos ensaios em configuração bifásica.



Fonte: de autoria própria.

A segunda modificação realizada no *loop* foi a troca do tanque TQ-3 do circuito de petróleo por um tanque de menor tamanho, aqui denominado de Tanque Separador. Antes desta modificação, para rodar na configuração bifásica foi instalado um separador de gás-líquido na entrada do tanque TQ-3, conforme pode ser visualizado na 47, separando o ar comprimido injetado no ensaio de deposição, fazendo somente o petróleo retornar para o reservatório, enquanto o ar comprimido era descartado pela parte superior da chaminé.

Figura 47 – Separador de gás-líquido do tanque TQ-3.



Fonte: de autoria própria.

No entanto, no comissionamento do teste bifásico foi observada a formação de *slug* na linha de retorno para o tanque TQ-3 situado cerca de 5 m acima da cota do *loop* experimental. Também se verificou que o ar comprimido descartado pela linha de exaustão de gás do TQ-3 formava uma névoa (*mist*) rica em componentes leves do petróleo. Para contornar esses problemas o Tanque TQ-3 foi retirado do circuito e substituído por um

vaso de menor tamanho e um tubo de exaustão de gás de maior comprimento e diâmetro, onde grande parte das gotas dispersas na névoa formada era coalescida e retornada, por gravidade, para o vaso separador (Figura 48). Importante destacar que na configuração bifásica os ensaios foram realizados em teores de petróleo na dispersão formada na faixa de 0,5 % em volume. A Figura 49 mostra imagem do *loop* experimental operando na configuração bifásica.

Figura 48 – Separador de gás-líquido do tanque menor.



Fonte: de autoria própria.

Figura 49 – loop de deposição bifásico de parafinas do NUSEC.

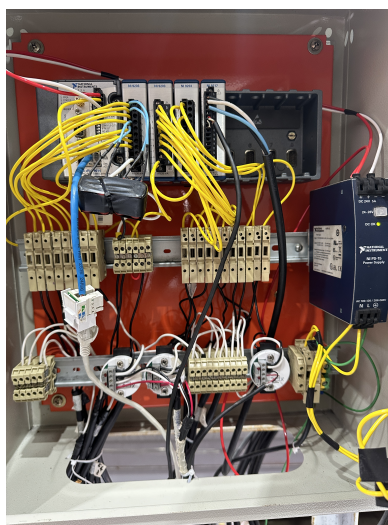


Fonte: de autoria própria.

3.2.4 Instrumentação

Para a aquisição dos dados das variáveis de processo do *loop* experimental de baixa pressão foi utilizado um sistema de supervisão tipo ICS (*Industrial Control System*) da marca National Instruments, conhecido como CompactRIO. Os módulos de aquisição do CompactRIO foram conectados e aferidos com os sinais de cada instrumento, vide painel montado (Figura 50).

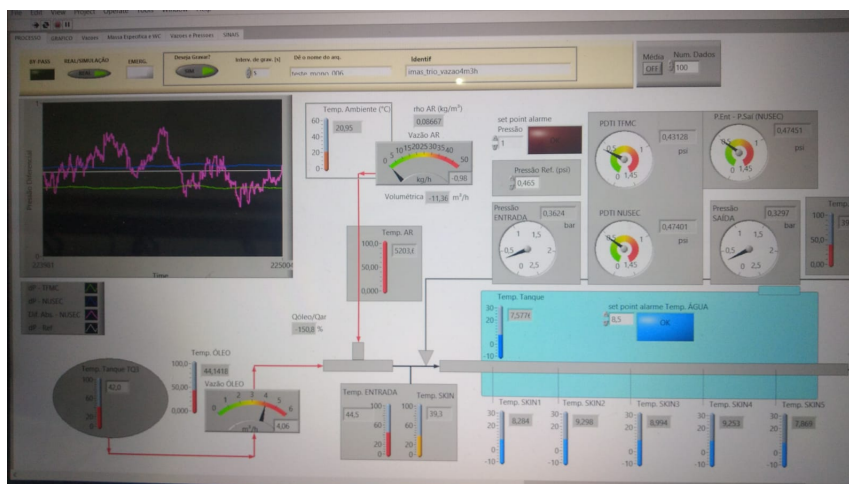
Figura 50 – Painel com o ICS para aquisição de dados durante os ensaios no *LP loop*.



Fonte: de autoria própria.

A comunicação com o ICS foi realizada via computador, por um programa para aquisição de dados, desenvolvido no NUSEC através do software LabView. Esse programa foi montado especificamente para aquisição e monitoramento dos dados gerados no *LP loop*, tendo uma interface dedicada para acompanhar o crescimento da curva de perda de carga, conforme Figura 51.

Figura 51 – Vista do sistema de aquisição de dados do *LP loop* do NUSEC-UNIFEI.



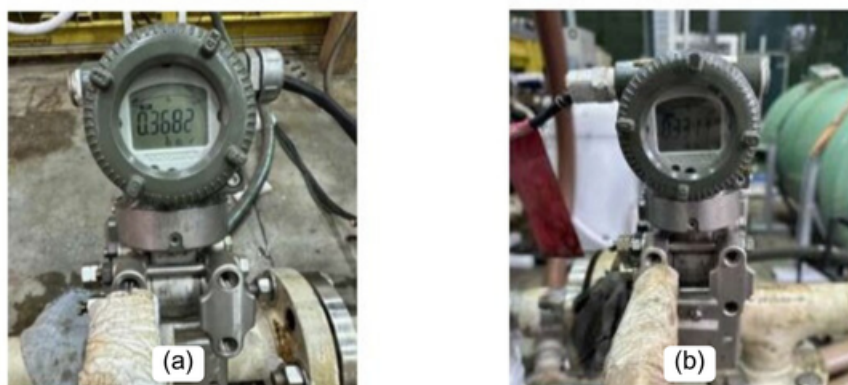
Fonte: de autoria própria.

3.2.4.1 Medidores de pressão

A pressão pontual ao longo do *loop* foi obtida via medidores de pressão manométrica, enquanto a medida da pressão na entrada e saída do trecho de deposição foi realizada por meio de medidor de pressão diferencial.

Para a aquisição pontual da pressão de entrada e de saída do trecho de deposição foram utilizados dois medidores de pressão manométrica da fabricante Yokogawa, modelo EJA430E (Figura 52) sendo que as suas especificações podem ser consultadas na Tabela 6.

Figura 52 – Medidores de pressão absoluta para baixa pressão utilizados na entrada (A) e saída (B) do tubo de deposição.



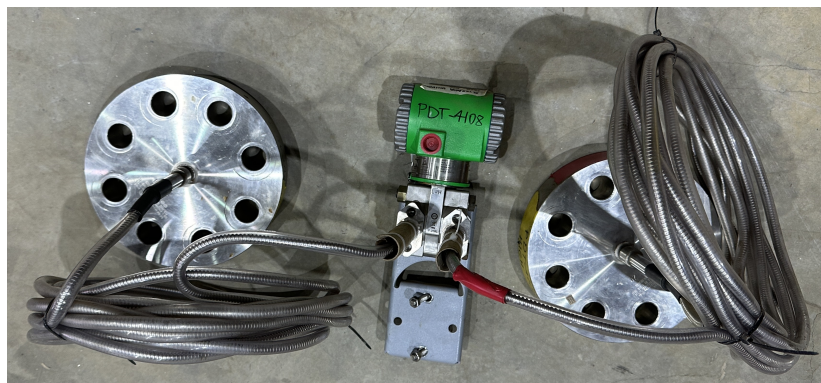
Fonte: de autoria própria.

Tabela 6 – Principais informações sobre o medidor de pressão manométrica da Yokogawa, modelo EJA304E.

Yokogawa EJA304E	
Span	0,3 a 35 bar
Range	-1 a 35 bar
Exatidão	$\pm 0,055\%$ do span
Efeito da temperatura	$\pm 0,083\%$ span + 0,014% URL

Para a medição da pressão diferencial no trecho de deposição foi utilizado um medidor da fabricante Schneider (modelo: IDP05S-T22D21BPM1Y), concebido para uso em ambiente submarino e capaz de operar em elevada pressão, de até 350 bar (Figura 53). As principais informações sobre esse equipamento podem ser consultadas na Tabela 7. Deve-se destacar que esse medidor foi aferido, via manômetros de calibração certificados, em pontos de pequenas variações de pressão diferencial e baixas pressões, de até 2,0 bar.

Figura 53 – Medidor de pressão diferencial Schneider (modelo: IDP05S-T22D21BPM1Y)



Fonte: de autoria própria.

Tabela 7 – Principais informações sobre o medidor de pressão diferencial Schneider (modelo: IDP05S-T22D21BPM1Y).

Schneider IDP05S-T22D21BPM1Y	
Span	0 a 35 bar
Range	-1 a 35 bar
Exatidão	$\pm 0,055\%$ do span
Efeito da temperatura	$\pm 0,083\%$ span + 0,014% URL

Este medidor recebe o sinal de pressão via selo diafragma, instalado num flange conforme pode ser visualizado na Figura 54. Este sinal então é transmitido e convertido por um elemento piezorresistivo, enviando o sinal de pressão em forma de corrente de 4 a 20 mA.

Figura 54 – Membrana do medidor de pressão diferencial PDT001



Fonte: de autoria própria.

3.2.4.2 Medidores de vazão

Para obtenção das vazões do *loop* foram utilizados dois medidores de vazão mássica, do tipo Coriolis, da fabricante Emerson. Para a medição da vazão de petróleo foi utilizado o

medidor da série F, modelo F100S129CCA ZPZZZZ (Figura 55), sendo que as informações de precisão e repetibilidade para a medição de líquidos podem ser obtidas na Tabela 8. O transmissor deste instrumento é capaz de enviar dois sinais de 4 a 20 mA para o módulo de aquisição, sendo programado para enviar os sinais de vazão volumétrica e de temperatura.

Figura 55 – Medidor de vazão e temperatura Coriolis para a corrente de petróleo.



Fonte: de autoria própria.

Tabela 8 – Precisão e repetibilidade em líquidos do medidor Emerson série F.

Especificação de desempenho	
Precisão de vazão mássica e volumétrica	$\pm 0,2\%$ da taxa
Repetibilidade de vazão mássica e volumétrica	0,10% da taxa
Precisão da massa específica	$\pm 2 \text{ kg/m}^3$
Repetibilidade da massa específica	1 kg/m^3
Precisão de temperatura	$\pm 1; 0,5\%$ de leitura
Repetibilidade de temperatura	$\pm 0,2$

O outro medidor de vazão, série R, modelo R100S129CCA ZPZZZZ, foi utilizado para medir a vazão de ar comprimido, como pode ser visualizado na Figura 56 e as especificações de precisão e repetibilidade podem ser consultadas na Tabela 9. O transmissor deste medidor de vazão só era capaz de enviar apenas um sinal de 4 a 20 mA e, desta forma, foi aquiritada a vazão mássica do gás.

Figura 56 – Medidor de vazão e temperatura Coriolis para a corrente de ar.



Fonte: de autoria própria.

Tabela 9 – Precisão e repetibilidade em gases do medidor Emerson série R.

Especificação de desempenho	
Precisão de vazão mássica	$\pm 0,75\%$ da taxa
Repetibilidade de vazão mássica	0,5% da taxa
Precisão de temperatura	± 1 °C; 0,5% de leitura
Repetibilidade de temperatura	$\pm 0,2$ °C

Para o uso desses medidores, antes de qualquer aquisição de dados, foi realizada a aferição do zero dos equipamentos, procedimento recomendado pelo fabricante para mitigar efeitos mecânicos de instalação e verificar a estabilidade da leitura. Além disso, a instalação desses medidores seguiu a recomendação do fabricante de passagem de líquidos em montagem com o instrumento na posição horizontal e passagem de gases em posição horizontal invertida.

3.2.4.3 Medidores de temperatura

Os medidores de temperatura utilizados no *loop* foram do tipo Pt100, conforme Figura 57, sendo a aquisição dos sinais realizada por sinal de 4 a 20mA. Alguns desses Pt100 não faziam a transmissão do sinal diretamente, sendo necessária a instalação de transmissores. Foram instalados medidores de temperatura na saída do tanque TQ-3, nos aquecedores de água e de petróleo para os aquecedores do controlador, nos *spools* de entrada e saída do tubo de deposição, nas resistências térmicas da linha de ar comprimido para o controlador de temperatura, no tanque de água fria e no galpão de testes do NUSEC para aquisição da temperatura ambiente. Vale ressaltar que alguns desses instrumentos foram instalados diretamente nos controladores, não sendo levados os sinais de 4 a 20 mA para o módulo de aquisição. A precisão desses sensores é de $\pm 0,05$ °C e todos os medidores foram anteriormente aferidos em temperaturas próximas de 0 °C mediante banho térmico.

Figura 57 – Medidor de temperatura do tipo Pt100.



Fonte: de autoria própria.

3.2.5 Procedimentos de testes do banco de baixa pressão

O procedimento empregado nos ensaios realizados no *loop* experimental está detalhado a seguir:

3.2.5.1 Ensaios em configuração monofásica

Os ensaios em configuração monofásica eram primeiramente iniciados com a etapa de pré-aquecimento do petróleo. Antes de qualquer ação, todas as válvulas e linhas do *loop* eram inspecionadas. Em específico às válvulas, era realizado um check-list da posição de abertura ou fechamento delas. O primeiro equipamento a ser ligado no circuito era a bomba centrífuga de água quente e, após a verificação da circulação de água pelo boiler, os aquecedores elétricos de água eram ligados e ajustados para aquecer o fluido a 80 °C. Com a água quente já passando pelos trocadores de calor, era ligada, em baixa vazão, a bomba de cavidade progressiva do skid de bombeamento de petróleo. A rotação dessa bomba era lentamente aumentada até atingir a vazão desejada, sendo que todo petróleo aquecido era mantido em circuito fechado, retornando para o tanque TQ-3. Uma vez que o petróleo retornava para o tanque TQ-3, ligava-se o aquecedor elétrico de petróleo, ajustando sua temperatura para 60 °C. Essa condição de aquecimento e recirculação do petróleo era mantida até que a temperatura na linha de saída do tanque TQ-3 atingisse, no mínimo, 50 °C. Essa condição era sustentada por pelo menos uma hora antes da mudança de linha. Esse processo de aquecimento do inventário durava algumas horas e dependia da temperatura inicial do petróleo no tanque TQ-3. Assim que o petróleo atingia a temperatura de ensaio e o tempo de estabilização de uma hora, o escoamento era então desviado para linha de teste e as temperaturas de entrada e saída eram ajustadas e monitoradas pelo programa de aquisição de dados.

Em paralelo com o aquecimento do petróleo, era realizado o processo de resfriamento do fluido do reservatório de água fria utilizando o *chiller*. Quando a água resfriada do reservatório atingia a temperatura desejada, cerca de 6 °C, e tivesse sido alcançado o tempo de aquecimento do petróleo, o teste era então iniciado.

O início dos testes era indicado pela condição de estabilidade dos parâmetros após o direcionamento do escoamento para o tubo de deposição. A condição ideal para início era atingida quando temperatura de entrada do petróleo no trecho de deposição estivesse logo abaixo da TIAC do petróleo, sendo que esse controle era realizado em função do *set-point* ajustado nos controladores dos aquecedores. Deve-se notar que a vazão, tanto na etapa de aquecimento, como dos testes, foi mantida constante e a temperatura adotada foi estabelecida em função das análises de caracterização do óleo. Ao longo de cada ensaio de deposição, os dados de processo (temperatura, pressão e vazão) eram coletados e gravados automaticamente pelo sistema de aquisição de dados (ICS). Em complemento, também foram coletados manualmente os dados de processo a cada 30 minutos da corrida com

objetivo de garantir um backup dos dados e aproveitar para realizar uma inspeção de todo o *loop*, verificando se ele estava em perfeito funcionamento. Este procedimento foi importante devido à longa duração dos ensaios de deposição no *LP loop*.

A finalização do ensaio no *loop* experimental de baixa pressão somente era executada em função do cumprimento integral do tempo de ensaio pré-estabelecido, ou devido a um incremento muito acentuado na pressão diferencial entre a entrada e a saída do trecho de deposição, pois seria um indicativo da obstrução parcial deste tubo pela deposição de parafinas.

Deve-se notar que, diariamente, foram coletadas amostras do petróleo do inventário para caracterização da massa específica e viscosidade aparente para acompanhar possíveis variações na composição do petróleo.

3.2.6 Ensaios em configuração bifásica

Os ensaios em configuração bifásica foram concebidos para avaliar o risco de deposição de parafinas em linhas de escoamento predominantemente gasosas, sujeitas à contaminação residual por petróleo, cenário típico de sistemas com separação submarina e reinjeção de gás. Para representar essa condição, foi realizada a injeção controlada de petróleo em uma corrente de ar comprimido, resultando em uma fração volumétrica de óleo da ordem de 0,5 %. Dessa forma, estabeleceu-se um regime de gás contínuo com gotículas de petróleo dispersas, permitindo investigar, de controlada, se pequenas quantidades de fase líquida são suficientes para promover a nucleação, o crescimento e a adesão de depósitos parafínicos em superfícies frias de tubulações.

O procedimento de pré-aquecimento do petróleo ocorreu de maneira idêntica, exceto que o inventário do novo tanque separador apresentava volume menor que o tanque TQ-3 e a bomba utilizada nesta configuração trabalhava em vazão menor, mas encaminhava o fluido nos mesmos trocadores de calor e aquecedores elétricos. Assim que a temperatura do petróleo atingia a sua TIAC, era realizada a sua recirculação no *LP loop* para garantir a solubilização dos cristais de parafinas presentes no petróleo, antes de se dar início ao ensaio na configuração bifásica, marcado pela injeção do petróleo no trecho de deposição sob a forma de dispersão na fase gás (ar comprimido).

Enquanto se aguardava o aquecimento do petróleo e o resfriamento do tanque de água gelada, começava-se a aquecer o ar comprimido, permitindo a sua passagem pelo tê de mistura e pelo trecho de deposição, sendo que a temperatura, pressão e vazão do gás eram ajustadas pelo controlador, válvula reguladora de pressão e válvula globo, respectivamente.

Com todos os parâmetros devidamente ajustados e estáveis iniciava-se a admissão do petróleo no tê de mistura e a sua dispersão com o ar comprimido era então admitida no

trecho de deposição. Quanto à aquisição de dados, o procedimento foi realizado da mesma forma que no monofásico, mas nesta configuração havia também a inspeção e coleta de dados na linha de ar comprimido. O critério de parada do ensaio também foi por tempo ou aumento da perda de carga indicada nos medidores de pressão diferencial instalados na entrada e saída do trecho de deposição.

3.2.7 Inspeção e coleta

Após determinar a parada da corrida, os primeiros equipamentos a serem desligados eram os aquecedores elétricos, permanecendo as bombas de petróleo e de água quente ligadas até que a temperatura do petróleo fosse reduzida abaixo de 35 °C. Sendo que o escoamento do petróleo era manobrado para a linha de *by-pass*.

Logo em seguida, o ar comprimido em temperatura ambiente e baixa vazão era utilizado para purgar o petróleo remanescente no tubo de deposição, deixando somente a massa de parafinas depositada aderida na superfície interna do tubo. Para garantir que o ar comprimido não removesse o depósito de parafinas formado, a vazão do ar comprimido foi fixada em 45 m³/h, sendo mantida por cerca de 5 minutos.

No caso dos testes bifásicos, logo que o teste era finalizado, as resistências eram desligadas e esperava-se que a temperatura de entrada tivesse abaixado de 30 °C, o que acontecia em poucos minutos, e então a vazão de ar era regulada para purga do trecho de deposição.

É importante destacar que o sistema de água fria continuava ligado até a conclusão da inspeção, passagem do *pig* de limpeza e coleta de todo o depósito de parafinas formado, com o objetivo de não alterar quaisquer características do depósito.

Após a purga com ar comprimido, o tubo de deposição era então aberto para inspeção visual. Imagens do depósito formado eram coletadas para avaliação. Finalizada a etapa de inspeção, realizava-se a passagem de um *pig* especialmente construído para a limpeza do tubo de deposição do *loop*, conforme pode ser visualizado na Figura 58. O instrumento era inserido manualmente e, com uma vareta construída (Figura 59), o *pig* era empurrado através da tubulação, recolhendo o depósito acumulado na extremidade oposta à da inserção do *pig*.

Figura 58 – *Pig* para remoção do depósito no tubo.

Fonte: de autoria própria.

Figura 59 – Haste de passagem de *pig*.

Fonte: de autoria própria.

Todo o procedimento de passagem do *pig* foi registrado em forma de vídeo para análises. Todo o material removido pelo *pig* era coletado e armazenado em vidros herméticos para pesagem e análises futuras. Após cada ensaio, o material depositado era coletado. Uma pequena fração desse depósito foi armazenada para análises posteriores, enquanto o restante era devolvido ao tanque de petróleo. Esse procedimento teve como objetivo manter, tanto quanto possível, a composição global do petróleo utilizada ao longo da campanha experimental, garantindo a comparabilidade entre os ensaios realizados.

3.2.8 Tratamento dos dados obtidos para acompanhamento da perda de carga

Os dados coletados em cada ensaio, pelo programa de aquisição, eram exportados para uma planilha de Excel e tratados. O tratamento desses dados englobou a limpeza de dados flutuantes, a realização de média móvel para suavização dos valores e amortecimento de ruídos, e a obtenção de parâmetros estatísticos pertinentes, como média dos valores e desvio padrão.

Com os dados tratados, era então realizada a análise estatística, sendo que foi desenvolvido um programa por código Python para calcular as correlações referentes ao aumento da perda de carga ao longo do tempo. O código aplicado para o tratamento pode ser consultado no Apêndice A. Este código foi desenvolvido com o auxílio da ferramenta GitHub Copilot, que utiliza inteligência artificial para sugerir e aprimorar trechos de código durante o processo de programação.

Como será mostrada no próximo capítulo, a medida de diferencial de pressão sofreu interferência de outras medidas, mas principalmente, da temperatura ambiente. Assim, o código realiza uma análise temporal e correção de pressão em função de variáveis independentes (tempo e temperatura) utilizando modelos de regressão polinomial do pacote de análises estatísticas de Python:

- Leitura e validação dos dados: o código lê o arquivo de dados tratados e salvos em formato CSV, contendo as colunas `tempo`, `temperatura` e `pressao`.
- Criação de termos sazonais: para capturar possíveis variações diárias, o código cria uma nova coluna chamada `hora`, obtida pelo resto da divisão do tempo por 24 (considerando o tempo em horas). Em seguida, transforma essa coluna em variáveis *dummies*, permitindo ao modelo captar padrões que se repetem a cada 24 horas, o caso da temperatura ambiente.
- Análise de multicolinearidade: o código calcula o Fator de Inflação da Variância (VIF) para verificar multicolinearidade entre as variáveis independentes.
- Divisão dos dados: Os dados são divididos em conjuntos de treino e teste para validação do modelo de regressão linear.
- Ajuste do modelo: Um modelo de regressão linear é ajustado aos dados de treino. Seu desempenho é avaliado com R^2 , MSE e o valor de Durbin-Watson (DW) para verificar autocorrelação dos resíduos.
- Visualização dos resultados: um gráfico é gerado comparando os dados reais com os valores ajustados pelo modelo ao longo do tempo.
- Função de predição: o código define uma função para prever a pressão com base em tempo e temperatura considerando também os termos sazonais.
- Equação ajustada: a equação final da regressão é impressa, mostrando os coeficientes de cada termo envolvido no modelo.
- Cálculo com temperaturas médias: a pressão é recalculada ao longo do tempo utilizando as médias das temperaturas, permitindo uma avaliação mais equalizada do comportamento da pressão.

- Exportação dos dados tratados: os dados completos, incluindo previsões e médias, são exportados para um arquivo Excel com o sufixo `_trat`.

Assim, o código foi desenvolvido de tal forma a realizar uma análise preditiva e exploratória dos dados experimentais, via regressão linear múltipla, para descrever a relação entre tempo, temperatura e pressão dos testes. Os dados gerados nos arquivos tratados foram plotados utilizando-se o software `Veusz`.

3.2.9 Avaliação da perda de carga no tubo de deposição

Para obter uma análise quantitativa do grau de deposição e do comportamento do escoamento do petróleo, calcularam-se as perdas de carga utilizando os dados estatísticos da Seção 3.2.8, obtidos no *loop* experimental de baixa pressão.

Esses cálculos seguiram uma metodologia semelhante à desenvolvida por Quan *et al.* (2016), na qual o grau de deposição é determinado a partir da equação de perda de carga rearranjada em função do diâmetro hidráulico (Equação 19). Considerando fatores de atrito e vazões constantes ao longo dos ensaios, obtém-se a Equação 20:

$$D_{real} = D_{ref} \left[\frac{f_{real}}{f_{ref}} \left(\frac{Q_{real}}{Q_{ref}} \right)^2 \frac{\Delta P_{ref}}{\Delta P_{real}} \right]^{1/5} \stackrel{f, Q = cte}{=} D_{ref} \left(\frac{\Delta P_{ref}}{\Delta P_{real}} \right)^{1/5} \quad (20)$$

Adicionalmente, calculou-se o número de Reynolds para verificar o regime de escoamento (laminar ou turbulento) e a perda de carga teórica inicial. O escoamento foi considerado desenvolvido (perfil de velocidade constante), e as propriedades do fluido (massa específica e viscosidade dinâmica) foram avaliadas na temperatura média entre entrada e saída.

Com os valores experimentais de perda de carga, determinou-se o diâmetro nas condições de deposição do tubo. A partir da diferença entre os diâmetros, calculou-se o volume de depósito utilizando a equação do volume de um cilindro (Equação 21):

$$Volume = \frac{\pi L}{4} (D_{ref}^2 - D_{real}^2) \quad (21)$$

e a massa de depósito foi obtida multiplicando-se o volume pela massa específica do petróleo (Equação 22). Embora o material depositado apresente massa específica distinta daquela do petróleo líquido, para fins de cálculo foi adotada a massa específica do petróleo em função da temperatura. Essa escolha se justifica pelo fato de existir uma correlação experimental obtida para o petróleo, enquanto que, para o material depositado, não foi possível estabelecer uma relação contínua com a temperatura, uma vez que o depósito apresentava endurecimento progressivo, dificultando a obtenção de pontos experimentais. A diferença entre as massas específicas do petróleo e do depósito foi observada em apenas

um ponto de temperatura, sendo da ordem de 20%, o que não permite uma extrapolação confiável ao longo da faixa de temperaturas analisada.

$$m = \rho \cdot Volume. \quad (22)$$

Essa análise permite quantificar o grau de deposição ao longo do trecho em função das variações do diâmetro e dos parâmetros do escoamento.

3.2.10 Avaliação qualitativa de solventes para limpeza

Diante da constatação da deposição de parafinas na amostra de petróleo do pré-sal durante os ensaios conduzidos no *LP loop*, foi dedicada uma etapa do estudo à avaliação qualitativa de solventes, com o objetivo de identificar aqueles mais eficazes na dissolução do depósito parafínico formado. Para tal, foram avaliadas duas condições distintas de dissolução: uma em modo estático (*soaking*) e outra em modo de recirculação no *loop* experimental.

Para a execução dos ensaios de dissolução, foram selecionados solventes amplamente utilizados em operações offshore pela indústria de Óleo & Gás, a saber: Diesel S500 e Xileno. Adicionalmente, foram incluídos o Cumeno, subproduto da indústria petroquímica avaliado como alternativa ao Xileno, e o d-limoneno, por se tratar de um solvente de menor toxicidade e menor impacto ambiental.

O procedimento adotado nos ensaios de dissolução em modo estático consistiu no preenchimento do trecho de deposição com solvente (Figura 60) após a etapa de inspeção visual descrita na Seção 3.2.7. Em seguida, o trecho de deposição foi mantido em contato com o solvente por um período de 72 horas, sem circulação. Ao término desse intervalo, o solvente foi cuidadosamente drenado do trecho de deposição por meio de purga com ar comprimido em baixa vazão. Na sequência, procedeu-se à remoção do depósito parafínico remanescente utilizando o dispositivo mecânico (*pig*) descrito na Seção 3.2.7.

Figura 60 – Injeção do solvente no trecho com deposição.



Fonte: de autoria própria.

Nos ensaios de dissolução em modo de recirculação, o procedimento experimental consistiu no preenchimento do trecho de deposição com solvente (Figura 61) após a etapa de inspeção visual descrita na Seção 3.2.7. Em seguida, o solvente foi circulado em baixa vazão pelo trecho de deposição por um tempo previamente estabelecido. Ao término do período de circulação, o solvente foi cuidadosamente drenado por meio de purga com ar comprimido em baixa vazão, sendo então realizada a remoção do depósito parafínico remanescente com o auxílio do dispositivo mecânico (*pig*) descrito na Seção 3.2.7. Foram realizados ensaios variando-se o tempo de circulação e a temperatura para cada um dos solventes selecionados.

Figura 61 – Bomba de agitação de solvente no trecho com deposição.



Fonte: de autoria própria.

Cabe destacar que a avaliação do desempenho dos solventes foi conduzida de forma qualitativa, uma vez que o depósito parafínico formado é constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos de cadeia, além de óleo gelificado, não sendo possível definir uma solubilidade única ou representativa para o sistema estudado. Dessa forma, não foram utilizados valores absolutos de solubilidade de moléculas parafínicas individuais como critério de comparação.

A análise do desempenho dos solventes baseou-se, portanto, em critérios qualitativos amplamente adotados na literatura e na prática industrial, tais como a classe química do solvente, sua afinidade com compostos apolares, a capacidade observada de amolecimento e remoção do depósito, bem como aspectos operacionais relacionados à toxicidade, segurança de manuseio e aplicabilidade em ambiente offshore.

Ressalta-se que, no presente estudo, não foi realizada a quantificação da massa dissolvida ou removida durante os ensaios com solventes. A avaliação do desempenho foi conduzida exclusivamente de forma qualitativa, com base na observação do amolecimento do depósito, na facilidade de remoção mecânica subsequente e na viabilidade operacional do procedimento. A opção por uma abordagem qualitativa decorre da natureza complexa do depósito parafínico, bem como das limitações associadas à obtenção de medidas reprodutíveis de massa em condições representativas de operação.

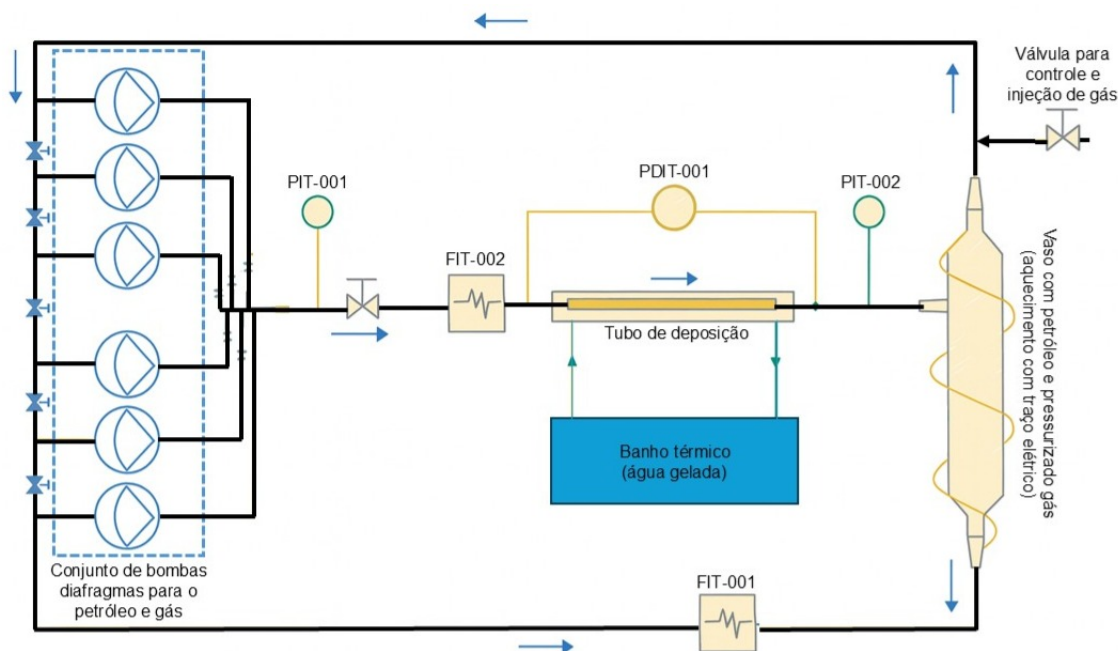
3.3 Banco de testes de alta pressão

Para o estudo do efeito da pressão e da composição da fase gasosa sobre o processo de deposição de parafinas na amostra representativa do petróleo do Pré-sal Brasileiro foi necessário conceber e construir um *loop* experimental capaz de operar em pressões de até 200 bar, também chamado de *HP loop* (acrônimo de *loop* de alta pressão em inglês). Diferentemente do *loop* experimental de baixa pressão (*LP loop*) construído no NUSEC, esse novo *loop* foi desenvolvido em menor diâmetro e montado em área de segurança classificada para elevadas pressões nas facilidades do CTPB.

3.3.1 Layout do *loop* experimental de alta pressão

O *loop* experimental de alta pressão foi projetado para operar em pressões de até 120 barg, vazão total máxima de 40 kg/h, temperatura do fluido em teste de até 70 °C, e temperatura da superfície fria do trecho de deposição de até 0 °C. Foi utilizado como trecho de deposição um tubing de aço inox 316 de ½ polegada OD, 0,188 polegada de espessura e 0,4 m de comprimento, capaz de suportar elevadas pressões. Na Figura 62 está ilustrado PFD do *HP loop*.

Figura 62 – PFD do *HP loop* da UNIFEI-CTPB



Fonte: de autoria própria.

Deve-se notar que todas as linhas, válvulas, conexões e elementos do *loop* experimental de alta pressão foram selecionados para a condição de alta pressão na presença de dióxido de carbono, sabendo-se que nessa condição de operação a adequada escolha do material das gaxetas e o-rings de vedação é crítica.

3.3.2 Construção do *loop* experimental de alta pressão

As bombas utilizadas neste *loop* (Figura 63), são bombas de diafragma do tipo dosadoras de produtos químicos em unidades de produção petróleo no mar, capazes de operar em pressão de até 250 barg na presença de fluidos corrosivos, pois seu diafragma é metálico especificamente de inonel, além de utilizarem vedações do tipo metal-metal. Essas bombas foram utilizadas tanto para circular o petróleo quanto o CO₂ em estado denso.

Figura 63 – Bombas de diafragma para bombeio de petróleo e de CO₂.



Fonte: de autoria própria.

Na Figura 64 está indicado o vaso separador óleo-gás do *loop* experimental de alta pressão. Esse vaso foi projetado para promover a separação das fases gás e petróleo a partir da mistura bifásica proveniente do trecho de deposição, explorando a diferença de densidade entre as fases e a redução da velocidade do escoamento no interior do vaso. O gás, menos denso, é removido pela região superior do separador, enquanto o petróleo se acumula na parte inferior. Após a separação, cada fase é conduzida de forma independente, retornando para a sucção de suas respectivas bombas dosadoras, permitindo a recirculação controlada no sistema experimental.

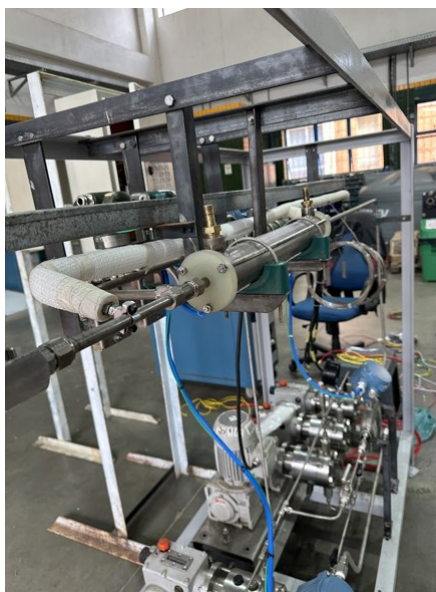
Figura 64 – Vaso separador petróleo-gás do *loop* experimental de alta pressão em fabricação.



Fonte: de autoria própria.

Na Figura 65 está indicado o trecho de deposição, bombas e demais equipamentos que compõem o *HP loop*. O trecho de deposição é basicamente um trocador de calor do tipo tubo em tubo, pois o fluido aquecido e em alta pressão passa internamente, enquanto uma corrente de água fria circula externamente, resfriando esse fluido.

Figura 65 – Trecho de deposição, bombas e demais equipamentos do *loop* experimental de alta pressão.



Fonte: de autoria própria.

Para resfriar o trecho de deposição utilizou-se água gelada mantida por um banho termostático com controle de temperatura interno (Figura 66). Como a temperatura de ensaio era próxima a 0 °C foi adicionado Glythermin® na água gelada. A circulação era realizada pela bomba interna do banho termostático. Para medição da temperatura foram instalados indicadores do tipo *skin* na superfície externa do trecho de deposição.

Figura 66 – Banho termostático para resfriamento e circulação de água gelada do *HP loop* e isolamento das linhas.



Fonte: de autoria própria.

Por questão de segurança, o *loop* experimental de alta pressão foi instalado em uma área aberta do CTPB, enclausurado por placas de policarbonato balístico, conforme Figura 67.

Figura 67 – *HP loop* instalado na área de teste do CTPB.

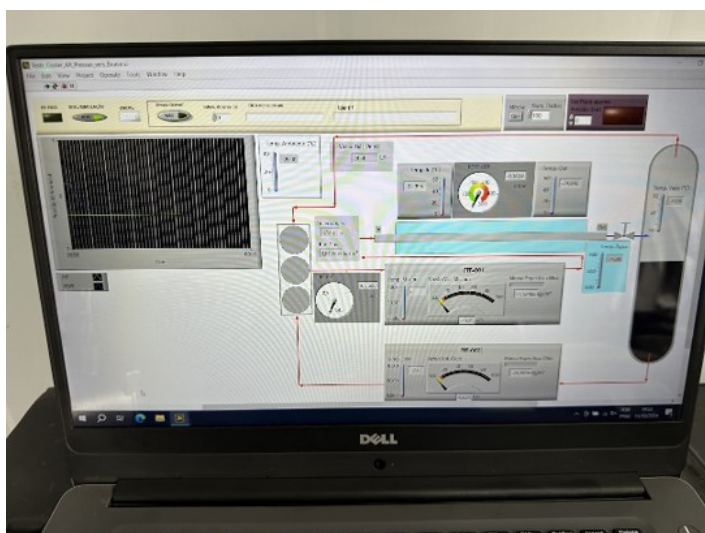


Fonte: de autoria própria.

3.3.3 Instrumentação

O sistema de leitura e aquisição de dados utilizado no *loop* experimental de alta pressão (Figura 68) foi desenvolvido de forma semelhante ao do *loop* experimental de baixa pressão. Deve-se destacar que todos os instrumentos utilizados foram aferidos da mesma forma que nos testes do *loop* experimental de baixa pressão.

Figura 68 – Vista do sistema de aquisição de dados do *HP loop* do CTPB.



Fonte: de autoria própria.

3.3.3.1 Medidores de pressão

Os dados de pressão do *loop* experimental de alta pressão foram obtidos via medidores de pressão manométrica e medidores de pressão diferencial, sendo o foco principal, as pressões relacionadas ao trecho de deposição. Para a aquisição das pressões de entrada e saída do trecho (Figura 69) foram utilizados dois medidores de pressão manométrica do fabricante Yokogawa, modelo EJX430A, sendo que as principais especificações podem ser consultadas na Tabela 10.

Figura 69 – Medidores de pressão absoluta para alta pressão utilizado no circuito de maior pressão do *HP loop*.



Fonte: de autoria própria.

Tabela 10 – Principais informações sobre o medidor de pressão manométrica da Yokogawa, modelo EJX430A.

Yokogawa EJX430A	
Span	0,8 a 160 bar
Range	-1 a 160 bar
Exatidão	$\pm 0,055\%$ do span
Efeito da temperatura	$\pm 0,04\%$ span + 0,009% URL

Para acompanhar o processo de deposição de parafinas foi utilizado apenas um medidor de pressão diferencial do fabricante Yokogawa (modelo: EJA110E) com tomada de pressão via tubings (Figura 70). As principais informações podem ser consultadas na Tabela 11.

Figura 70 – Medidor de pressão diferencial Yokogawa (modelo: EJA110E)



Fonte: de autoria própria.

Tabela 11 – Principais informações sobre o medidor diferencial de pressão da Yokogawa, modelo EJA110E.

Yokogawa EJA110E - 16MPa	
Span	50 a 5000 mbar
Range	-5000 a 5000 mbar
Exatidão	$\pm 0,055\%$ do span
Efeito da temperatura	$\pm 0,07\%$ span + 0,015% URL

3.3.3.2 Medidores de vazão

Para obtenção das vazões do circuito foram utilizados dois medidores de vazão mássica (Figura 71), do tipo Coriolis, da fabricante Emerson, Modelo CMFS015 H323 N2BIPCZZ. Um medidor de vazão foi instalado após a linha de recalque da bomba de gás denso. O outro medidor de vazão foi instalado na linha de sucção de petróleo. O transmissor deste instrumento é capaz de enviar dois sinais de 4 a 20 mA para o módulo de aquisição, sendo programado para enviar os sinais de vazão mássica e de temperatura. Na Tabela 12 são apresentadas as especificações técnicas dos medidores de vazão utilizados.

Figura 71 – Medidores de vazão e temperatura Coriolis do *HP loop*.

Fonte: de autoria própria.

Tabela 12 – Precisão e repetibilidade em líquidos do medidor Emerson série F.

Especificação de desempenho	
Precisão de vazão mássica e volumétrica	$\pm 0,1\%$ da taxa
Repetibilidade de vazão mássica e volumétrica	0,05% da taxa
Precisão da massa específica	$\pm 2,0 \text{ kg/m}^3$
Repetibilidade da massa específica	1 kg/m^3
Precisão de temperatura	$\pm 1; 0,5\%$ de leitura
Repetibilidade de temperatura	$\pm 0,2$

3.3.3.3 Medidores de temperatura

O monitoramento das temperaturas de processo no *loop* experimental de alta pressão foi realizado com os mesmos medidores de temperatura de superfície utilizados no *loop* experimental de baixa pressão, juntamente com a medição realizada pelos equipamentos descritos na seção 3.3.3.2.

3.4 Procedimentos de testes do banco de alta pressão

O procedimento operacional no *HP loop* foi semelhante ao adotado no *loop* experimental de baixa pressão, salvo a etapa de pressurização prévia do *loop* com o gás de ensaio. Para este estudo serão descritos somente os testes realizados em condição monofásica na presença de dióxido de carbono ou de nitrogênio. A seguir, são indicadas as etapas realizadas para cada teste. Ressalta-se que, nos ensaios descritos nesta seção, o escoamento no trecho de deposição foi mantido em condição monofásica, composto exclusivamente por petróleo. O gás de ensaio (nitrogênio ou dióxido de carbono) foi utilizado apenas como agente de pressurização do sistema, permanecendo dissolvido na fase líquida ao longo dos testes. Não houve circulação de fase gasosa livre no *loop* durante os ensaios.

1. Aquecimento do petróleo até uma temperatura cerca de 5 °C acima da TIAC;
2. Homogeneização do petróleo e coleta de 5 L de amostra para ensaio no *loop* experimental de alta pressão;
3. Transferência do petróleo para o vaso separador do *loop* de alta pressão;
4. Purga do ar e pressurização parcial do *loop* com o gás de ensaio;
5. Circulação do petróleo pela linha auxiliar do *loop* através das bombas dosadoras e aquecimento do inventário acima da TIAC. Neste caso, o petróleo ainda não está passando pelo trecho de deposição;
6. Pressurização do *loop* até atingir a pressão de ensaio. Nota: A solubilização da fase gasosa (nitrogênio ou CO₂) pode levar vários minutos. Aguardar até que a pressão no *loop* permaneça constante;
7. Ligar e ajustar o banho termostático para que a temperatura da água fria atinja a temperatura de ensaio;
8. Iniciar o ensaio quando todas as variáveis de processo estiverem em condição estacionária (*steady-state*) por pelo menos 30 minutos.

4 Resultados

No presente Capítulo são descritos os resultados obtidos das caracterizações e procedimentos descritos no Capítulo 3.

4.1 Caracterização do petróleo

A seguir são apresentados os dados de massa específica, viscosidade, teor de água e os termogramas obtidos da primeira coleta de amostra, logo após o petróleo do tanque do NUSEC ser agitado e aquecido, conforme procedimentos descritos no Capítulo 3.

4.1.1 Grau API e Teor de água

A densidade API do petróleo em estudo foi determinada através do uso do Densímetro da Anton Paar (DMA 4500). Os dados obtidos podem ser visualizados na Tabela 13.

Tabela 13 – Caracterização do petróleo pelo Densímetro Anton Paar DMA4500.

Caracterização do Petróleo Pré-sal (15 °C)		
Grau API	27,56	± 0,02
Densidade (-)	0,8896	± 0,0001
Massa específica (kg/m³)	888,7	± 0,4

Conforme apresentado no Capítulo 2, este petróleo em específico apresenta um valor de densidade API que se encaixa na classificação da ANP como médio (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018).

O teor de água do petróleo foi medido com o Titulador de reagente de Karl-Fischer, apresentando um valor de 0,24 % em massa. Assim, para os ensaios de deposição de parafinas essa quantidade de água é considerada desprezível, uma vez que se torna significativa somente em valores maiores que 5 % em massa (QUAN *et al.*, 2015).

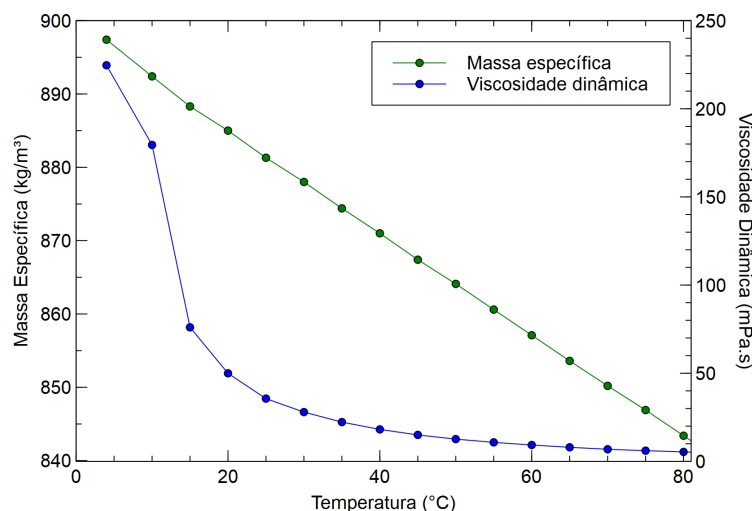
Não foram observadas variações significativas dessas propriedades ao longo do período de realização dos ensaios, indicando que os valores obtidos são representativos do petróleo utilizado nos testes. Dessa forma, as propriedades medidas podem ser consideradas adequadas para a análise e interpretação dos resultados apresentados neste trabalho.

4.1.2 Massa específica e viscosidade dinâmica

A massa específica e viscosidade do petróleo foram determinadas utilizando-se o viscosímetro da Anton Paar, SVM 3000. Como pode ser visualizado na Figura 72, o valor

destas propriedades diminui em função da temperatura. No entanto, observa-se que a viscosidade apresenta comportamento não linear, com aumento abrupto abaixo de 20 °C. Esse salto de valor pode ser explicado pela formação dos cristais, interferindo diretamente na mudança rápida da viscosidade.

Figura 72 – Curva da massa específica e viscosidade do petróleo em função da temperatura.



Fonte: de autoria própria.

A variação da massa específica em função da temperatura pode ser aproximada a uma reta, sendo que Equação 23 corresponde à regressão linear desses pontos, obtida pela “Linha de Tendência” do Excel com R^2 de 0,9996, isso sugere que os dados seguem um padrão extremamente consistente, com pouquíssima dispersão.

$$\rho(T) = -0,7T + 899,17 \quad (23)$$

O equacionamento da variação da viscosidade em função da temperatura foi obtida também pela “Linha de Tendência” do Excel, mas diferentemente da massa específica, foi considerado intervalo de temperatura de 25 a 85 °C e uma aproximação exponencial, que resultou na Equação 24 com R^2 de 0,9950.

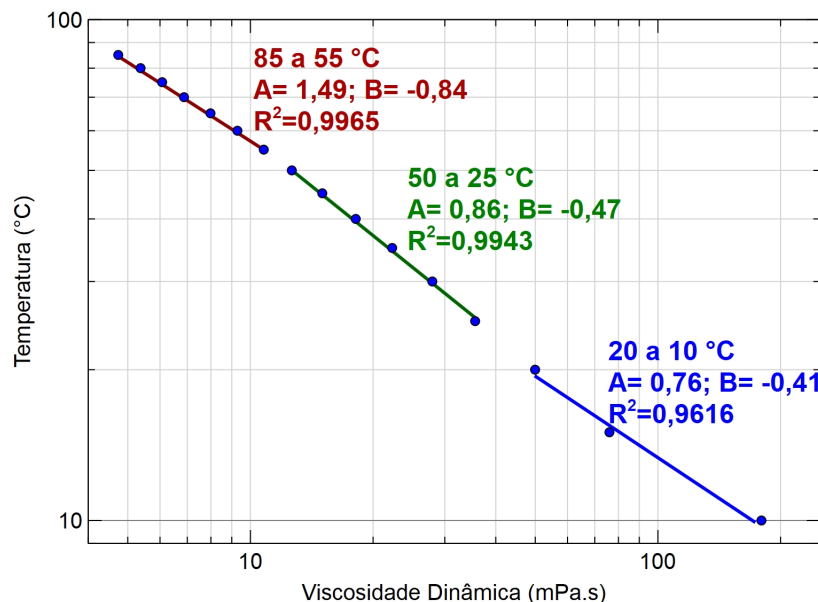
$$\mu(T) = 8068,7T^{-1,66} \quad (24)$$

Com o intuito de detalhar a variação da viscosidade ao longo da temperatura, a Figura 73 pode ser verificada, que corresponde à linearização da viscosidade dinâmica em função da temperatura em escala logarítmica na base 10 (ASTM), correspondente à Equação 25.

$$\log[\log(\mu + 0,7)] = A - B \cdot \log(T) \quad (25)$$

Sendo que A e B correspondem aos coeficientes da equação da reta obtida pela linearização dos pontos da viscosidade pela temperatura.

Figura 73 – Curva ASTM da viscosidade do petróleo em função da temperatura.



Fonte: de autoria própria.

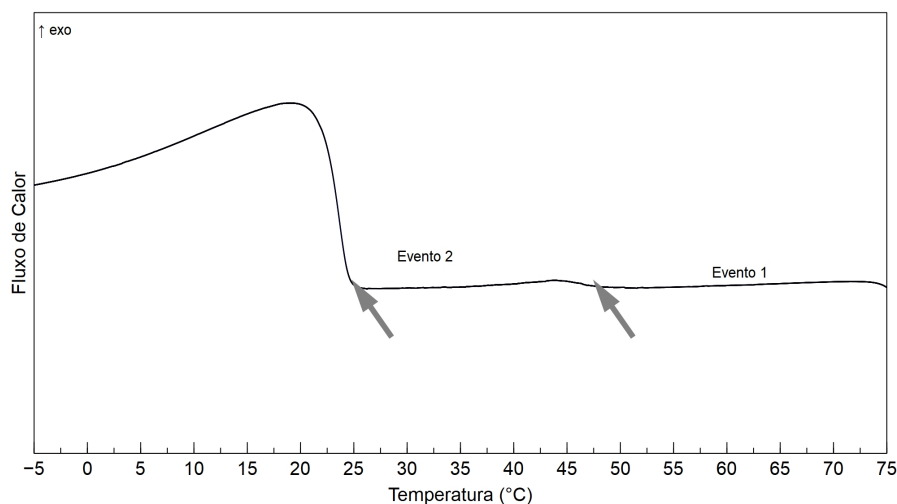
Foram obtidas 3 diferentes linhas de tendência, cada uma, respectiva ao comportamento do petróleo num dado intervalo de temperatura. Embora a TIAC já fosse conhecida previamente para o petróleo estudado, observa-se que a variação da viscosidade em função da temperatura fornece um indicativo adicional do início da formação de cristais de parafina. Em particular, mudanças acentuadas no comportamento reológico do fluido podem ser associadas à precipitação das parafinas, uma vez que a presença de cristais em suspensão aumenta a resistência ao escoamento (JAPPER-JAAFAR; BHASKORO; MIOR, 2016). Dessa forma, a análise da viscosidade permite inferir qualitativamente a ocorrência da cristalização, sendo consistente com os valores de TIAC determinados por técnicas específicas, os quais são apresentados posteriormente neste trabalho. Essas três retas estão relacionadas à mudança do petróleo, caracterizando a primeira curva em temperaturas maiores, com todos os componentes dissolvidos (vermelha), a segunda com a ocorrência do primeiro evento de cristalização (verde) e a terceira, com o segundo evento de cristalização (azul).

4.1.3 Termograma do petróleo em célula de baixa pressão

A curva do fluxo de calor em função da temperatura (termograma) do petróleo avaliado, em pressão atmosférica e nas células de baixa pressão, está apresentada na Figura 74. A principal informação obtida a partir desse termograma são os pontos de inflexão que indicam as temperaturas exotérmicas nas quais as parafinas dissolvidas deixam a

fase líquida e passam a cristalizar. Como pode ser observado, este petróleo apresenta dois eventos de cristalização. O primeiro evento na temperatura de 50,0 °C, representa uma pequena variação de energia quando comparado ao segundo evento de cristalização a 25,3 °C. Assim, a quantidade de parafinas que cristaliza no segundo evento é significativamente maior quando comparada à do primeiro evento de cristalização.

Figura 74 – Termograma do petróleo obtido na célula de baixa pressão em pressão atmosférica e presença de ar.



Fonte: de autoria própria.

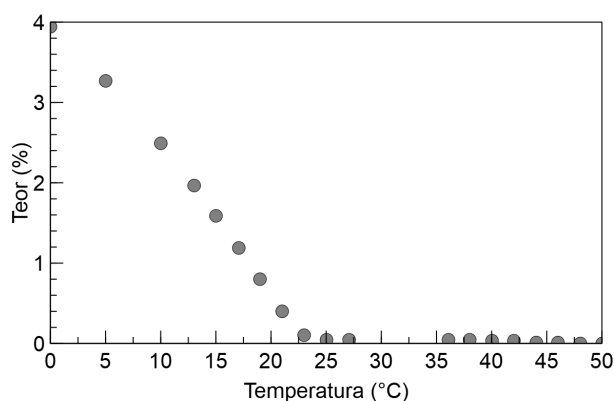
Cabe destacar que as parafinas que saem de solução no primeiro evento funcionam como núcleo de cristalização para as parafinas que saem de solução no segundo evento, o que, na prática, acelera o crescimento dos cristais formados neste segundo estágio.

É importante ressaltar que esses eventos identificados nos termogramas dizem respeito exclusivamente ao processo de precipitação das parafinas, isto é, à formação de cristais dentro do volume do fluido à medida que a solubilidade diminui com a queda da temperatura. A deposição, porém, constitui um fenômeno distinto, que ocorre posteriormente, quando os cristais já precipitados migram e aderem à parede da tubulação, acumulando-se e formando o depósito sólido.

A ocorrência de múltiplos eventos de cristalização em petróleos parafínicos tem sido amplamente discutida na literatura. Estudos indicam que esses eventos estão associados à cristalização sequencial de diferentes frações de n-alcenos, sendo o primeiro evento relacionado ao empacotamento de moléculas de maior cadeia e menor grau de ramificação, enquanto eventos subsequentes podem envolver moléculas menores e mais ramificadas (WON, 1989; COUTINHO *et al.*, 2002; OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Embora não tenha sido realizada neste trabalho uma caracterização composicional ou estrutural dos cristais formados em cada evento, essa interpretação fornece um indicativo qualitativo para os comportamentos observados nos termogramas obtidos.

A quantidade de parafinas que se formam com a redução da temperatura foi estimada utilizando-se a Equação 17, adotando-se o valor da constante térmica de precipitação de 200 J por grama de parafina. A partir da variação do teor de parafinas precipitado com a temperatura, foi calculada a taxa de variação dessa quantidade em relação à temperatura, a qual é utilizada neste trabalho como uma medida indireta da intensidade de formação de sólidos. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 75.

Figura 75 – Taxa aparente de deposição, obtida a partir da variação do teor de parafinas precipitado com a temperatura.



Fonte: de autoria própria.

Ressalta-se que essa taxa não representa a taxa física de deposição na parede, mas sim um indicativo comparativo do potencial de formação de sólidos no volume do fluido.

4.2 Eventos de cristalização em alta pressão e diferentes gases

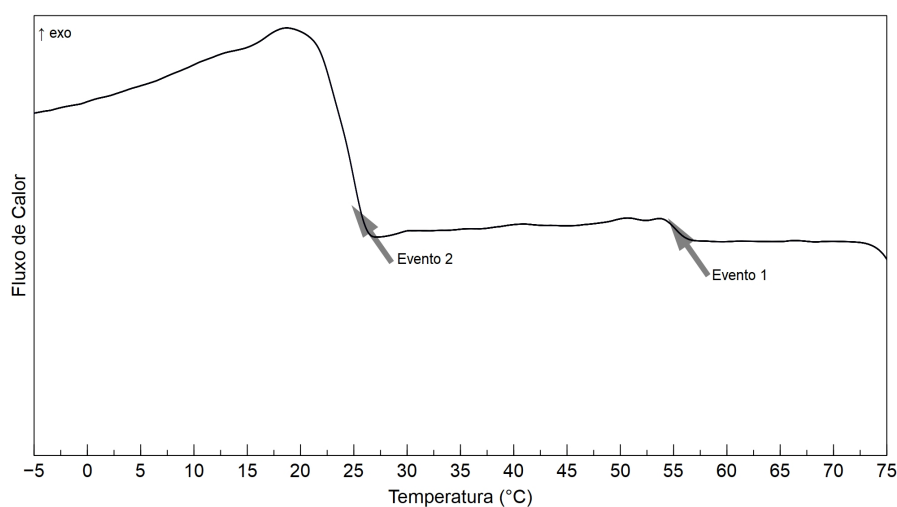
Nesta seção são abordados os resultados obtidos dos ensaios de micro calorimetria em alta pressão e na presença de diferentes gases. Ao total, foram levantados mais de 100 termogramas.

4.2.1 Termograma do petróleo obtido na célula de alta pressão sob pressão atmosférica

A obtenção do termograma do petróleo na célula de alta pressão sob pressão atmosférica teve como objetivo estabelecer uma condição de referência para a análise dos efeitos da pressão e da presença de gases dissolvidos sobre o comportamento térmico do fluido. A utilização do mesmo aparato experimental em condição ambiente permite garantir a consistência metodológica, assegurando que as variações observadas nos ensaios pressurizados sejam atribuídas às condições termodinâmicas impostas, e não a diferenças no sistema de medição. Dessa forma, esse ensaio serve como base comparativa para a interpretação dos resultados obtidos em alta pressão.

A curva do fluxo de calor em função da temperatura (termograma) do petróleo avaliado em pressão atmosférica, na presença de ar e utilizando a célula de alta pressão, está ilustrada na Figura 76. Observam-se dois eventos de cristalização: o primeiro, de menor intensidade, na temperatura de 55,0 °C, e o segundo, de maior intensidade, na temperatura de 25,3 °C. Durante os ensaios, a pressão manteve-se com desvio inferior a 0,5 % em relação ao valor de experimentação.

Figura 76 – Termograma do petróleo obtido na célula de alta pressão em pressão atmosférica e presença de ar.



Fonte: de autoria própria.

Comparando a temperatura do primeiro evento de cristalização do petróleo obtida nas células de baixa e de alta pressão, observa-se uma diferença de 5,0 °C. Essa diferença pode ser associada ao fato de que a célula de baixa pressão é, na realidade, uma célula hermética preparada à pressão atmosférica e à temperatura laboratorial, em torno de 22,0 °C. O levantamento do termograma, entretanto, inicia-se a 80,0 °C, o que implica no aumento da pressão interna da célula hermética durante o aquecimento. Além disso, por se tratar de um sistema fechado, não ocorre a perda de frações leves do petróleo.

No caso dos ensaios realizados na célula de alta pressão, a pressão atmosférica é mantida durante todo o levantamento do termograma; contudo, isso ocorre à custa da momentânea saída de solução de parte dos constituintes mais leves do petróleo, que passam a compor a fase gasosa presente no sistema, neste caso o ar contido na tubulação de pressurização. Esse mecanismo explica a diferença observada na temperatura do primeiro evento de cristalização entre os ensaios realizados nas células de baixa e de alta pressão. Para o segundo evento de cristalização, tal comportamento não foi observado, uma vez que a amostra de petróleo encontrava-se estabilizada à temperatura laboratorial (22,0 °C), próxima à temperatura desse segundo evento (25,3 °C).

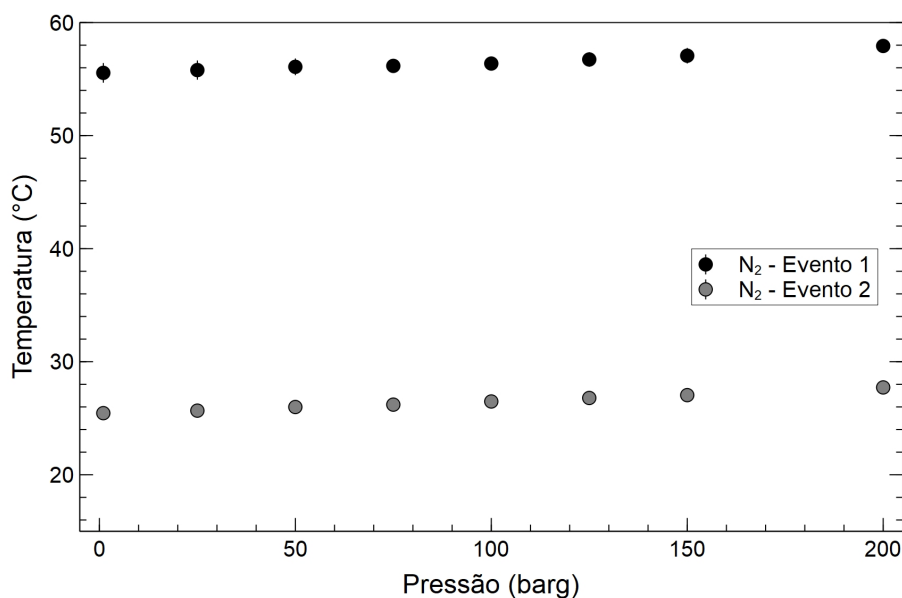
4.2.2 Termograma do petróleo obtido na célula de alta pressão na presença de diferentes gases

As análises apresentadas nesta seção correspondem à interpretação desenvolvida ao longo do trabalho de doutorado. Uma discussão ampliada e refinada desses resultados, incorporando análises adicionais, é apresentada em (TAI *et al.*, 2025), sendo o texto completo encontra-se reproduzido no Anexo A.

4.2.2.1 Nitrogênio

Na Figura 77 são apresentadas as temperaturas do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização do petróleo com nitrogênio de 1 até 200 barg. Nas condições termodinâmicas avaliadas o nitrogênio encontra-se na forma gasosa. A partir da análise desta figura, observa-se que o processo de pressurização com nitrogênio eleva gradualmente a temperatura de ambos os eventos de cristalização, de 55,5 para 58,0 °C (+2,5 °C) no primeiro evento e de 25,5 para 27,7 °C (+2,2 °C) no segundo evento. Esse comportamento se explica pela maior afinidade do nitrogênio pelas frações apolares mais leves do petróleo quando comparado com as frações apolares mais pesadas, a exemplo das parafinas.

Figura 77 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com nitrogênio de 1 até 200 barg.



Fonte: de autoria própria.

Para fins de comparação, os estudos conduzidos por Battino, Rettich e Tominaga (1984) mostram que a solubilidade do nitrogênio em n-hexano (n-C₆) é cerca de duas vezes maior do que a sua solubilidade em n-hexadecano (n-C₁₆). Desta forma, à medida

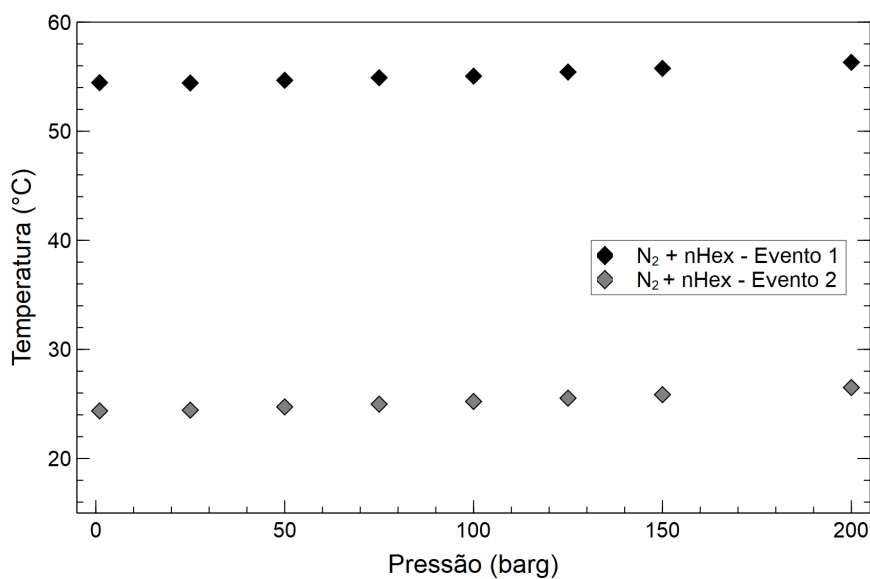
que o nitrogênio se dissolve no petróleo, as moléculas dos alcanos intermediários, de C_5 a C_{10} que são bons solventes de parafinas, se tornam menos disponíveis para interagir com as moléculas de parafinas presentes no petróleo (C_{14}^+), e por conseguinte, ocorre a elevação da temperatura de saída de solução destas parafinas, conforme aqui observado experimentalmente pela elevação da temperatura do primeiro e do segundo evento de cristalização.

4.2.2.2 Nitrogênio + nHexano

Com objetivo de avaliar o efeito dos n-alcanos de cadeia intermediária sobre a temperatura do primeiro e do segundo evento de cristalização, foi misturado previamente no petróleo um volume de 5 % v/v de n-hexano ($n-C_6$) e repetido o ensaio de pressurização com nitrogênio de 1 até 200 barg. Devido à sua afinidade sobre moléculas apolares, o n-hexano é considerado um bom solvente para parafinas. Nas condições termodinâmicas avaliadas, o nitrogênio encontra-se na forma gasosa.

Os resultados obtidos são apresentados na Figura 78. Da análise desta figura observa-se que a pressurização com nitrogênio de 1 a 200 barg, com mistura prévia de 5 % de n-hexano no petróleo, eleva a temperatura dos eventos de cristalização, de 54,3 para 56,4 °C (+2,1 °C) no primeiro evento, e de 24,2 para 26,5 °C (+2,3 °C) no segundo evento.

Figura 78 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com nitrogênio de 1 até 200 barg com adição de 5% v/v de n-hexano ao petróleo.



Fonte: de autoria própria.

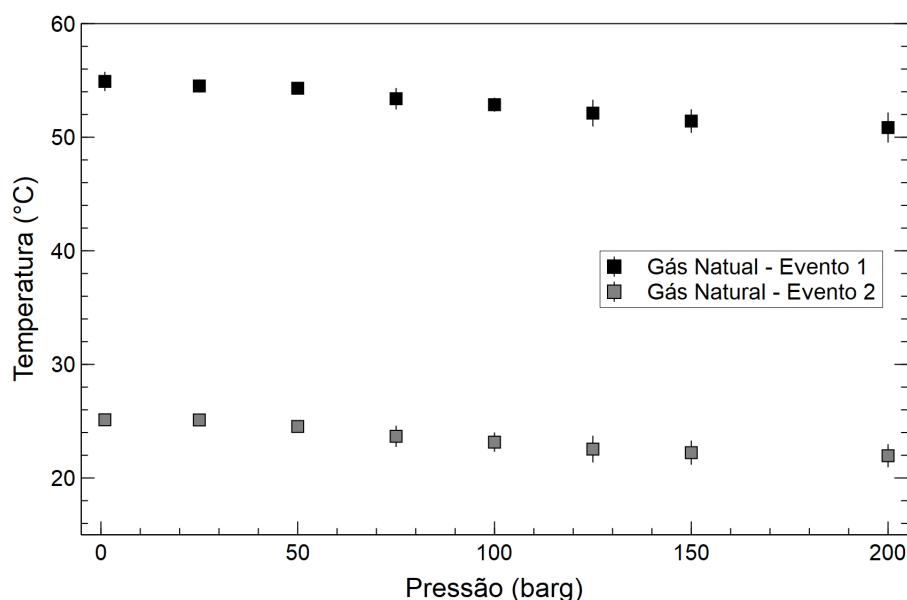
Desta forma, verifica-se que mesmo com a mistura prévia de 5 % v/v de n-hexano no petróleo, não é possível anular completamente o efeito da pressurização com nitrogênio

sobre o incremento da temperatura dos eventos de cristalização, embora essas tenham permanecido, em média, 1,5 °C menores do que aquelas observadas quando a pressurização é realizada somente com nitrogênio na faixa de 1 a 200 barg.

4.2.2.3 Gás natural

Na Figura 79 são apresentadas as temperaturas do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização do petróleo com gás natural comercial de 1 até 200 barg. Nas condições termodinâmicas avaliadas, o gás natural comercial encontra-se na forma gasosa. A partir da análise desta figura, observa-se que o processo de pressurização com gás natural comercial reduz gradualmente a temperatura de ambos os eventos de cristalização, de 54,8 para 50,8 °C (-4,0 °C) no primeiro evento, e de 25,2 para 22,0 °C (-3,2 °C) no segundo evento. Esse comportamento está associado à afinidade dos constituintes apolares do gás natural (metano, etano e propano) com as moléculas apolares das parafinas. Assim, quanto maior a pressão, maior é a quantidade destes constituintes dissolvida no petróleo e, assim, menor a temperatura do primeiro e do segundo evento de cristalização. Cabe destacar que o gás natural comercial utilizado não continha uma quantidade expressiva de alcanos mais pesados, $C_4^+ < 0,8$ % mol/mol, que apresentam maior afinidade e capacidade de interagir na solubilização das parafinas.

Figura 79 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com gás natural comercial de 1 até 200 barg.



Fonte: de autoria própria.

4.2.2.4 Dióxido de carbono

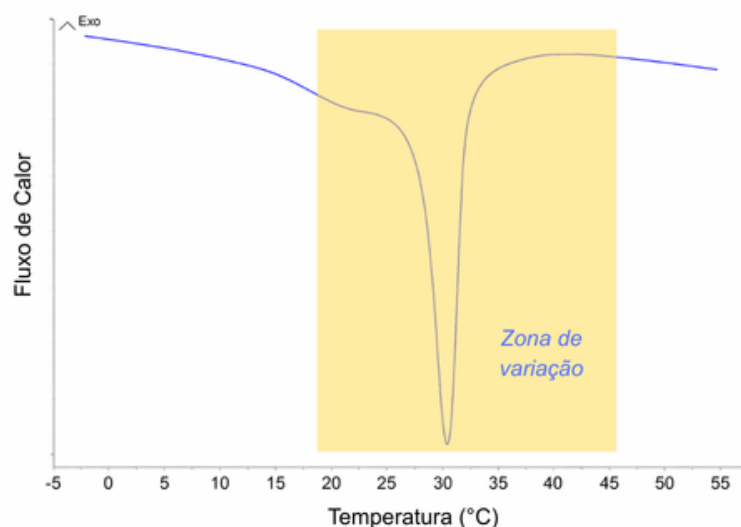
Os ensaios de pressurização do petróleo com gás carbônico foram conduzidos em duas faixas de pressão, uma de 1 até 50 barg e a outra de 100 até 200 barg. A exclusão da

faixa de pressão entre 50 e 100 barg ocorreu devido ao ponto crítico de inversão de fases situar-se em 73,8 barg a 31,1 °C (NIESSEN; WOELK, 2005). Neste ponto, o gás pode estar tanto na fase gasosa, supercrítica, líquida compressível ou líquida, bastando para tal uma mínima flutuação na pressão, temperatura ou composição. Mesmo em temperaturas maiores, foram encontradas flutuações, muito menores, da energia.

A Figura 80 apresenta o termograma representativo do petróleo na presença de CO₂ a 100 barg. Nessa condição de pressão e no intervalo de temperatura investigado, observam-se variações no sinal de fluxo de calor associadas ao comportamento termodinâmico do dióxido de carbono sob alta pressão, incluindo transições de regime próximas à região supercrítica.

Assim como no termograma obtido em pressão atmosférica, o eixo de fluxo de calor é apresentado de forma qualitativa, com o objetivo de ilustrar o comportamento térmico global do sistema e a sobreposição desses efeitos às variações energéticas associadas à cristalização das parafinas. A análise quantitativa detalhada desses fenômenos é discutida no artigo técnico apresentado no Anexo A.

Figura 80 – Termograma representativo do petróleo na presença de gás carbônico a 100 barg.



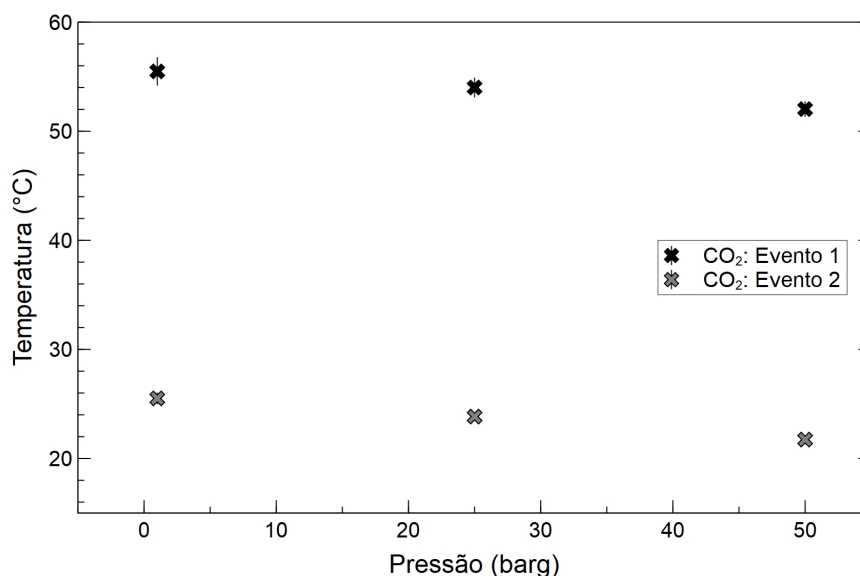
Fonte: de autoria própria.

Resta destacar que, de forma exploratória, alguns experimentos foram conduzidos na pressão de 75 barg, ou seja, na região próxima ao ponto crítico, tendo sido observado que a energia associada à mudança de fases do gás carbônico é, consideravelmente, mais elevada do que aquela associada aos eventos de cristalização, o que inviabilizou a obtenção experimental das temperaturas do primeiro e do segundo eventos de cristalização.

Na Figura 81 são apresentadas as temperaturas do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização do petróleo com gás carbônico na faixa de 1 até 50 barg. Nessas condições termodinâmicas, o gás carbônico encontra-se na forma

gasosa. A partir da análise desta figura, observa-se que o processo de pressurização do petróleo com gás carbônico reduz a temperatura de ambos os eventos de cristalização, de 55,5 para 52,0 °C (-3,5 °C) no primeiro evento, e de 25,5 para 21,7 °C (-3,8 °C) no segundo evento. Esse comportamento está associado à afinidade entre as moléculas do gás carbônico e as moléculas apolares das parafinas. Assim, na faixa de 1 até 50 barg, quanto maior a pressão, maior é a quantidade de gás carbônico dissolvido no petróleo e, portanto, menor a temperatura do primeiro e do segundo evento de cristalização.

Figura 81 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com gás carbônico na faixa de 1 até 50 barg.



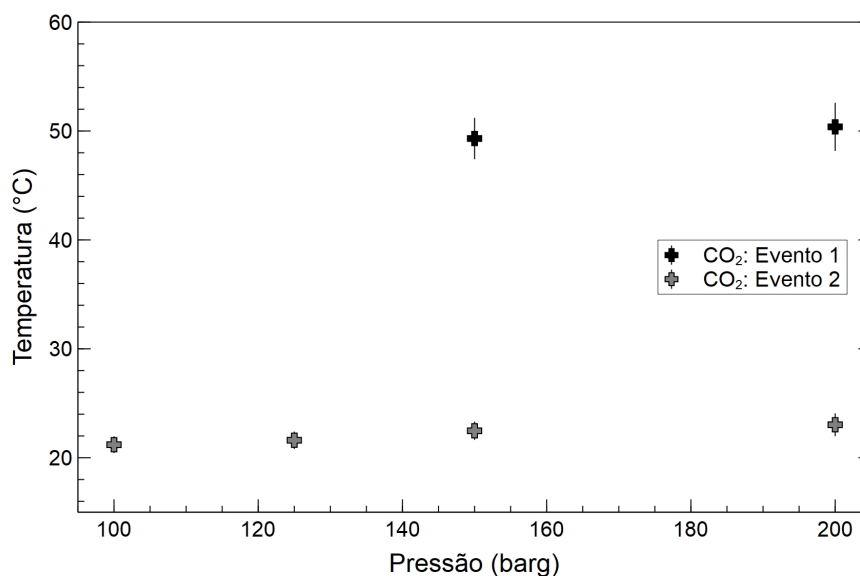
Fonte: de autoria própria.

Na Figura 82 são apresentadas as temperaturas do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização do petróleo com gás carbônico na faixa de 100 até 200 barg. Nessas condições termodinâmicas, o gás carbônico encontra-se na forma de gás denso (estado supercrítico). A partir da análise desta figura, observa-se que o processo de pressurização do petróleo com gás carbônico na faixa de 100 até 200 barg eleva a temperatura de ambos os eventos de cristalização, de 49,3 para 50,4 °C (+1,1 °C) no primeiro evento e de 21,2 para 23,0 °C (+1,8 °C) no segundo evento.

Esse comportamento anômalo pode estar associado ao fato de que, em pressões acima do ponto crítico (73,8 barg a 31,1 °C), o gás carbônico passa a se comportar como um fluido supercrítico, aumentando significativamente sua interação com moléculas apolares de cadeia intermediária (C₅ a C₁₀) presentes no petróleo. Esse efeito pode tornar essas moléculas menos disponíveis para estabilizar espécies anfífilas de maior peso molecular, como resinas e asfaltenos. Nessas condições, a formação de agregados coloidais pode ocorrer, os quais potencialmente atuam como sítios de nucleação para a cristalização

de parafinas, contribuindo para a elevação das temperaturas dos eventos de cristalização observados.

Figura 82 – Temperatura média do primeiro e do segundo evento de cristalização em função da pressurização com gás carbônico na faixa de 100 a 200 barg.



Fonte: de autoria própria.

Cabe destacar que, quando comparado o efeito do gás carbônico nas pressões de 1 até 100 barg, verifica-se uma substancial redução na temperatura dos eventos de cristalização, respectivamente de 55,5 para 49,3 °C (-6,2 °C) no primeiro evento e de 25,5 para 21,2 °C (-4,3 °C) no segundo evento.

4.3 Testes no *loop* de baixa pressão

Os ensaios realizados no *loop* permitiram obter informações qualitativas e sobre a deposição do petróleo do pré-sal em análise, bem como verificar o incremento do diferencial de pressão ao longo do tempo, tanto em regime monofásico quanto bifásico. Os parâmetros de testes adotados foram estabelecidos em função das necessidades do projeto. Foram obtidas informações relevantes sobre o processo e cinética de deposição de parafinas da amostra representativa do petróleo do pré-sal brasileiro nas duas configurações de escoamento.

4.3.1 Análise dos dados obtidos e caracterização do depósito formado

Nesta seção do estudo, são descritos alguns dos testes realizados para analisar a deposição, tanto em condições monofásicas quanto bifásicas. É importante destacar que os testes apresentados foram selecionados por terem parâmetros de operação semelhantes,

proporcionando uma análise qualitativa mais consistente. Serão apresentados os parâmetros dos testes, imagens da deposição e coleta, além das massas acumuladas em todas as passagens do *pig*.

4.3.1.1 Ensaios monofásicos 1 e 2

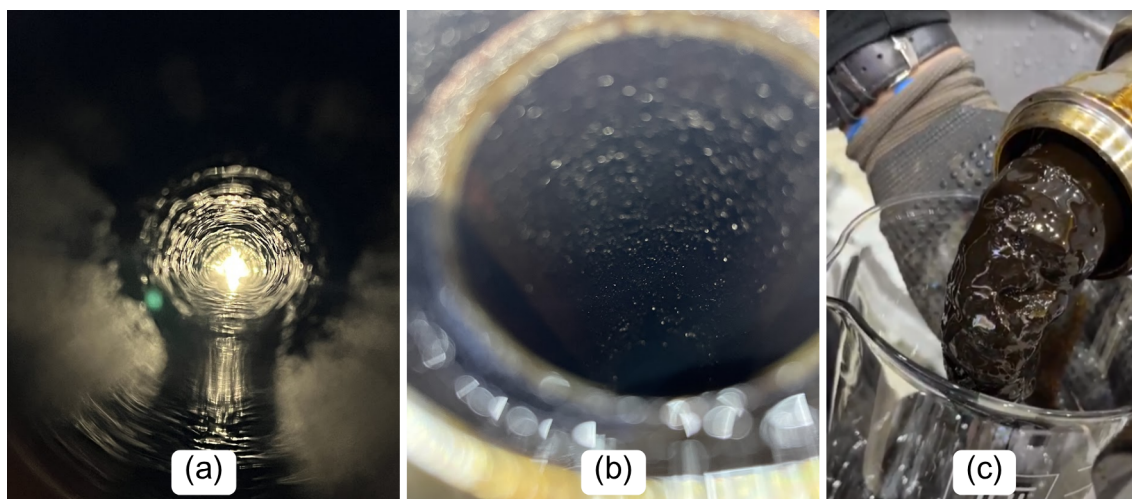
Os testes monofásicos 1 e 2 foram realizados, em circuito fechado, com tempo de teste aproximado de 96 e 92 horas, respectivamente, e pressão de cerca de 0,9 barg na entrada do trecho de deposição. Os demais parâmetros operacionais estão apresentados na Tabela 14.

Tabela 14 – Parâmetros operacionais do teste monofásico 1 e 2.

Teste	Tempo total (h)	Vazão (m ³ /h)	Temp. entrada (°C)	Temp. água fria (°C)	Temp. amb. (°C)
1	96,1	4,0 ± 0,1	47,7 ± 1,0	8,2 ± 1,1	21,4
2	91,9	4,0 ± 0,1	47,6 ± 1,2	7,6 ± 1,2	22,0

Imagens do trecho de deposição após a conclusão do ensaio monofásico 1 estão apresentadas na Figura 83. Da análise, em (a) verifica-se que o depósito parafínico formado se acumulou de forma radial e homogênea no entorno da parede interna do trecho de deposição. Esse comportamento confirma que a difusão molecular é o principal mecanismo de deposição aqui atuante. A partir de (b) também pode ser observada a presença de pontos de nucleação no entorno da parede interna do trecho de deposição. Finalmente, em (c) é observada a coloração e a consistência do depósito parafínico formado.

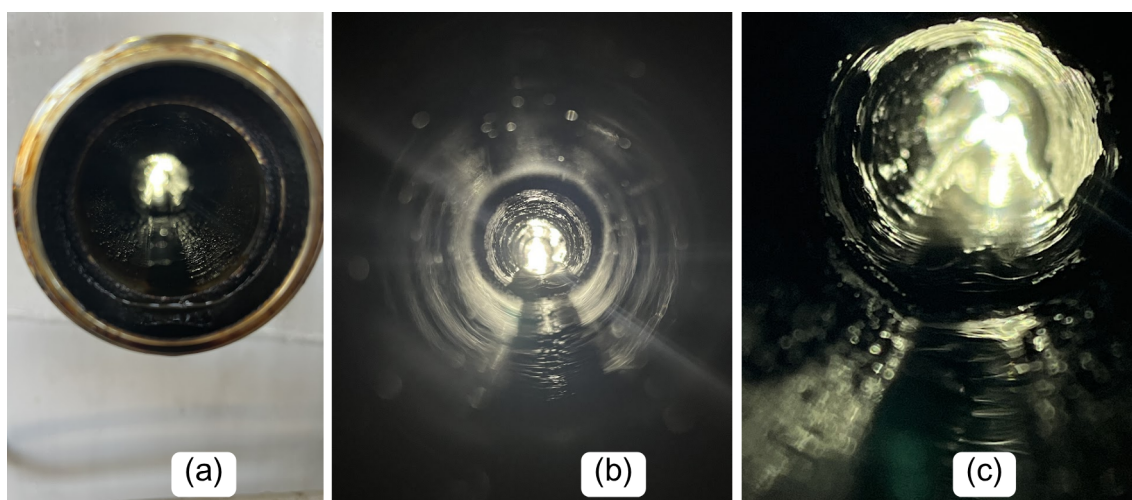
Figura 83 – Análise e coleta do depósito do teste monofásico 1: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo e (c) coleta do depósito com o *pig*.



Fonte: de autoria própria.

Na Figura 84 são apresentadas imagens do trecho de deposição após a conclusão do ensaio monofásico 2. Da análise da Figura 84, a exemplo da Figura 83, verifica-se que o depósito parafínico formado se acumulou de forma radial e homogênea no entorno da parede interna do trecho de deposição, confirmando que a difusão molecular é o principal mecanismo de deposição atuante. Mais uma vez foi observada a presença de pontos de nucleação no entorno da parede interna do trecho de deposição.

Figura 84 – Análise e coleta do depósito do teste monofásico 2: (a) tubo logo após a abertura da linha na saída, entrada (b e c).



Fonte: de autoria própria.

Vale notar que os depósitos recolhidos destes testes tinham texturas semelhantes entre eles, sendo que a primeira passada do *pig* trazia grande quantidade de petróleo gelificado, juntamente com um depósito de aspecto mais macio. Já as passadas seguintes do *pig* traziam depósitos com um aspecto mais duro, em lascas e menos brilhante. Esse comportamento se assemelha ao que acontece nas linhas de escoamento de petróleos parafínicos em águas profundas, onde com o passar do tempo, o depósito parafínico formado tende a ficar mais duro e difícil de ser mecanicamente removido pela passagem de *pig*. Esse fenômeno está associado ao processo de migração das moléculas de parafinas em direção à região da parede fria, aumentando a sua concentração com o passar do tempo, tornando o depósito mais rígido nesta região, indicando o fenômeno de envelhecimento, conforme abordado no Capítulo 2.

4.3.1.2 Bifásicos 1, 2 e 3

Os ensaios realizados em escoamento bifásico, diferentemente dos ensaios monofásicos, utilizaram um volume de petróleo significativamente menor, uma vez que o teor de petróleo na dispersão formada foi fixado em 0,5 % em volume, com pressão na linha de 0,07 barg. Esse valor foi definido com base em informações operacionais fornecidas pela Petrobras, representativas de condições específicas de produção e transporte avaliadas no

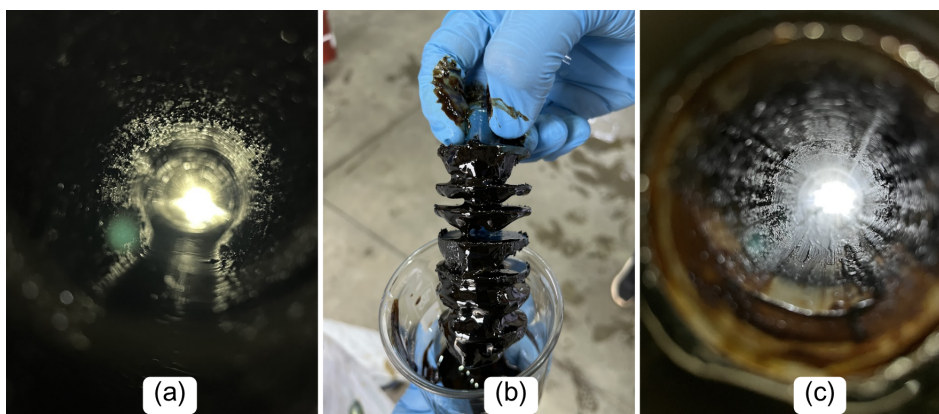
contexto deste estudo. Dessa forma, embora o teor volumétrico de petróleo seja reduzido, a condição experimental adotada é representativa do cenário operacional de interesse. Na Tabela 15 são apresentados os parâmetros operacionais empregados nesses ensaios.

Tabela 15 – Parâmetros operacionais dos testes bifásicos 1, 2 e 3.

Teste	Tempo total (h)	Vazão óleo (m ³ /h)	Relação v/v (%)	Temp. entrada (°C)	Temp. água fria (°C)	Temp. amb. (°C)
1	94,5	0,19 ± 0,01	0,52 ± 0,01	47,5 ± 1,5	6,5 ± 1,1	20,9
2	160,0	0,20 ± 0,01	0,51 ± 0,01	47,3 ± 1,7	7,5 ± 1,0	22,3
3	71,6	0,21 ± 0,01	0,59 ± 0,01	47,2 ± 2,3	7,5 ± 1,7	24,3

Na Figura 85 são apresentadas as imagens obtidas ao fim do primeiro ensaio em escoamento bifásico, ou seja após 94,5 horas. De forma semelhante aos depósitos formados em escoamento monofásico, o depósito aqui formado também apresentou uma distribuição uniforme e anular (a), e mais uma vez foi possível observar pontos de nucleação em toda a parede interna do trecho de deposição. Também foi observado que o petróleo que envolvia esse depósito apresentava consistência semelhante a um gel (b). O depósito formado em escoamento bifásico mostrou-se mais duro e quebradiço do que o obtido em escoamento monofásico (c).

Figura 85 – Análise e coleta do depósito do teste bifásico 1: (a) entrada do trecho de deposição antes da passagem do *pig*, (b) aspecto depósito e do petróleo gelificado pela passagem do *pig* e (c) entrada do trecho de deposição após a primeira passagem do *pig*.

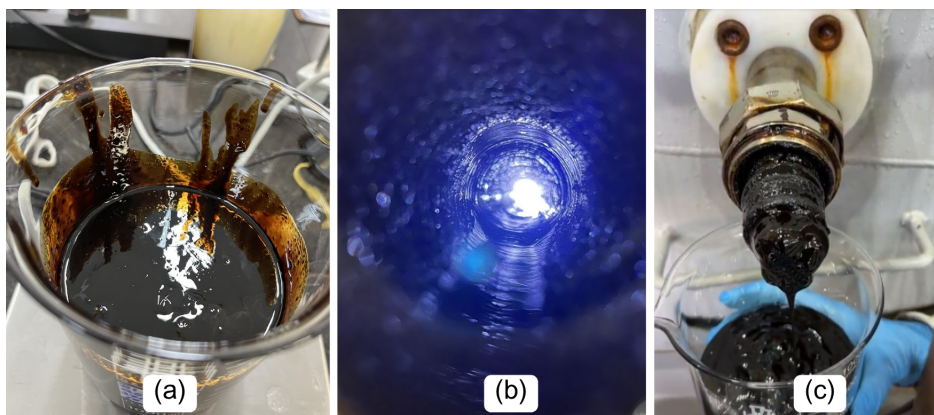


Fonte: de autoria própria.

Na Figura 86 encontram-se as imagens obtidas ao fim do ensaio 2 de escoamento bifásico, após 160 horas. Mais uma vez foi observada uma distribuição uniforme e anular do depósito formado, e igualmente foi possível observar pontos de nucleação em toda a parede interna do trecho de deposição. O depósito formado em escoamento bifásico no ensaio 2 mostrou-se mais duro e quebradiço do que o obtido no ensaio bifásico 1. Esse

comportamento pode ser explicado pelo maior tempo de teste, 160 horas no ensaio 2 contra 94,5 horas no ensaio 1, comprovando o fenômeno de envelhecimento do depósito, conforme já observado quando da comparação da consistência dos depósitos gerados nos ensaios monofásicos 1 e 2, seção 4.3.1.1.

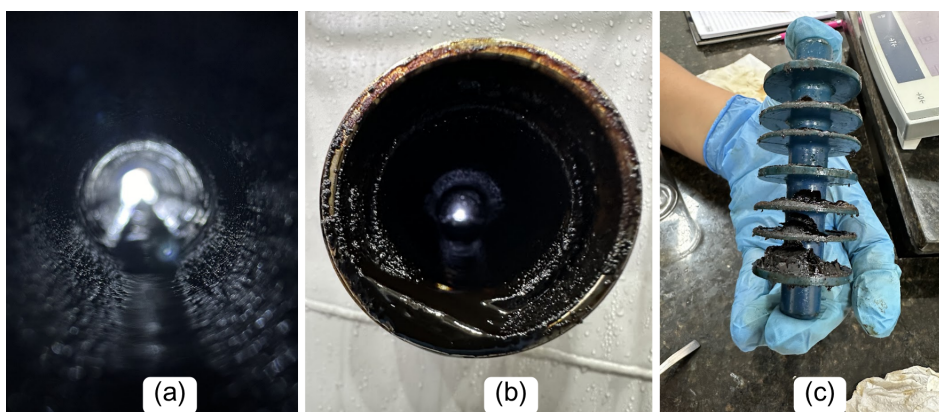
Figura 86 – Trecho de deposição após a conclusão do ensaio bifásico 2. Petróleo gelificado com núcleos de cristalização dispersos após a passagem do *pig* (a), entrada do trecho de deposição antes da passagem do *pig* (b), e aspecto do depósito e do petróleo gelificado arrastados pela passagem do *pig* (c).



Fonte: de autoria própria.

Na Figura 87 estão as imagens obtidas ao fim do ensaio 3 de escoamento bifásico, após 71,6 horas. Mais uma vez foi observada uma distribuição uniforme e anular do depósito formado, e igualmente foi possível observar pontos de nucleação em toda a parede interna do trecho de deposição. O depósito formado em escoamento bifásico no ensaio 3 mostrou-se mais maleável do que o obtido nos ensaios bifásicos 1 e 2. Esse comportamento pode ser explicado pelo menor tempo de teste, 71,6 horas no ensaio 3 contra 94,5 horas no ensaio 1 e 160 horas no ensaio 2, comprovando mais uma vez o fenômeno de envelhecimento do depósito.

Figura 87 – Trecho de deposição após a conclusão do ensaio bifásico 3: entrada (a) e saída (b) do trecho de deposição antes da passagem do *pig*, e aspecto do depósito e do petróleo gelificado arrastados pela passagem do *pig* (c).



Fonte: de autoria própria.

4.3.2 Análise do crescimento da deposição via instrumentação

O acompanhamento do processo de deposição de parafinas nos ensaios monofásicos (1 e 2) e bifásicos (1, 2 e 3) foi realizado a partir da medição da pressão diferencial entre a entrada e a saída do trecho de deposição. Durante a realização destes ensaios foi observado que os valores de pressão diferencial eram relativamente pequenos, e que a temperatura ambiente tinha interferência sobre essas medidas, especialmente devido à amplitude térmica na área de teste do NUSEC ao longo do dia e da noite. Para mitigar esse problema foi melhorado o isolamento das linhas e principais equipamentos do *loop* experimental, o que atenuou parcialmente o efeito da temperatura ambiente.

Observa-se que as retas obtidas a partir do tratamento e da linearização dos dados de pressão diferencial não ficam exatamente no centro da nuvem de pontos experimentais. Esse comportamento decorre do fato de que o procedimento de linearização considera propriedades médias do sistema ao longo do ensaio, enquanto os dados experimentais refletem variações térmicas e operacionais ao longo do tempo. Dessa forma, a reta linearizada representa uma aproximação da tendência média do processo de deposição, sendo a inclinação da reta o parâmetro de interesse físico, e não sua coincidência ponto a ponto com os dados experimentais.

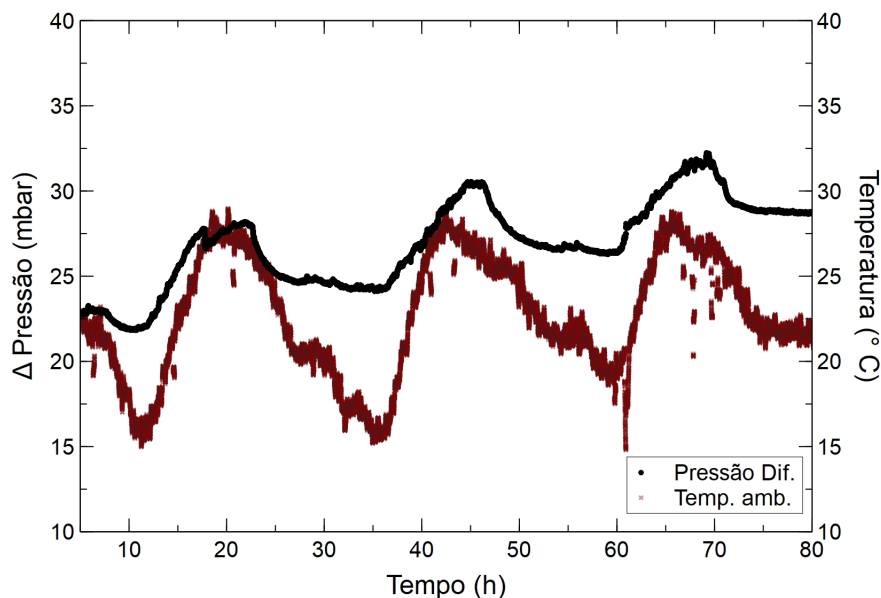
Os valores do coeficiente de determinação (R^2), a serem apresentados nas tabelas de análise estatística, indicam, de modo geral, boa concordância entre a tendência linear ajustada e os dados experimentais de pressão diferencial ao longo dos ensaios. Ressalta-se que, no contexto deste estudo, o R^2 não é empregado como critério de validação de um modelo determinístico, mas sim como uma métrica de qualidade do ajuste da tendência média de crescimento do diferencial de pressão ao longo do tempo.

Para dados experimentais sujeitos a flutuações térmicas e instrumentais, valores de R^2 superiores a 0,80 são considerados adequados para a análise de tendência, desde que acompanhados por baixos valores (0,5 mbar) de erro médio quadrático (MSE) e ausência de autocorrelação, verificada pelo número de Durbin–Watson próximo de 2.

Na Figura 88 encontram-se as curvas da pressão diferencial e da temperatura ambiente ao longo do ensaio monofásico 1. Nota-se aqui que o efeito da temperatura somente pôde ser observado quando foi utilizada a escala de pressão diferencial em unidade de mbar. Visualmente é possível observar a tendência de crescimento da pressão diferencial no trecho de deposição ao longo do tempo, sendo também possível observar valores de mínimo e máximo nos momentos de menor e maior temperatura, respectivamente. É importante notar que a influência da temperatura ambiente foi também sentida nos demais instrumentos de medição de pressão absoluta e no sistema de condicionamento de temperatura do petróleo. Dessa forma, considera-se que a temperatura ambiente tenha contribuído para pequenas flutuações nas medidas brutas de pressão diferencial no trecho

de deposição.

Figura 88 – Dados de temperatura ambiente e da pressão diferencial na entrada e saída do trecho de deposição ao longo do ensaio monofásico 1.



Fonte: de autoria própria.

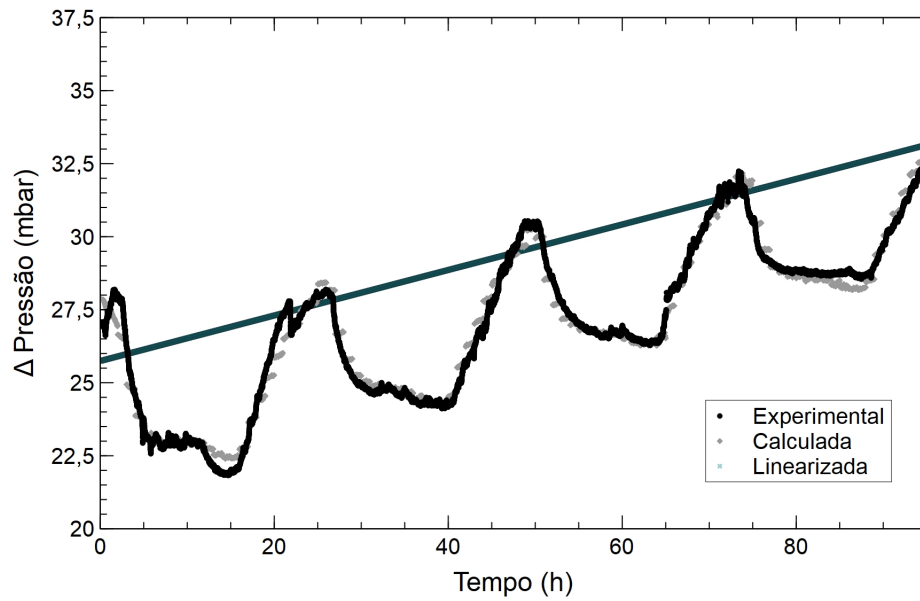
Ressalta-se que as pequenas oscilações observadas na pressão diferencial estão associadas principalmente à influência da temperatura ambiente sobre o sistema de medição, em particular sobre o transdutor de pressão. Considerando o grande volume do tanque do sistema, eventuais variações associadas à vaporização de frações leves do petróleo seriam amortecidas, não resultando em alterações significativas da pressão global. Dessa forma, tais oscilações são interpretadas como efeito instrumental superposto à tendência física de aumento da pressão diferencial decorrente do processo de deposição.

Ainda assim, foi possível verificar o aumento gradual da pressão diferencial ao longo do tempo de ensaio. No entanto, para determinar com maior exatidão a taxa de incremento do diferencial de pressão foi necessário remover o efeito da temperatura nesta medida através do tratamento dos dados, conforme explicado no capítulo anterior.

4.3.2.1 Diferencial de pressão dos monofásicos 1 e 2

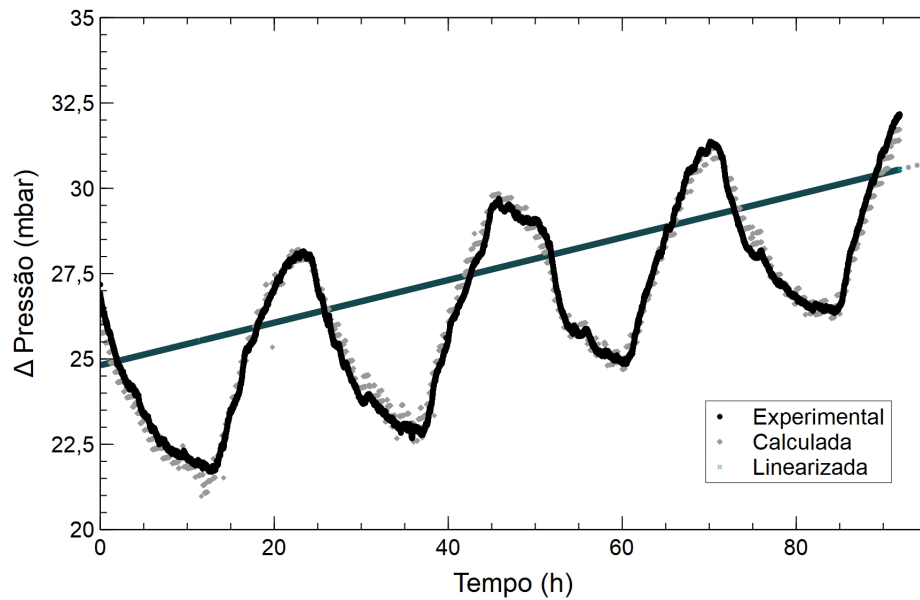
Os dados brutos de pressão diferencial e a curva de tendência ao longo dos ensaios monofásicos 1 e 2 pode ser visualizado nas Figura 89 e 90, respectivamente. A partir da análise da curva de tendência ajustada fica evidente o incremento gradual da pressão diferencial ao longo do tempo, sendo esse um indicativo relevante da ocorrência de deposição de parafinas nas paredes do trecho monitorado.

Figura 89 – Dados experimentais de pressão diferencial e curva de tendência ao longo do ensaio monofásico 1.



Fonte: de autoria própria.

Figura 90 – Dados experimentais de pressão diferencial e curva de tendência ao longo do ensaio monofásico 2.



Fonte: de autoria própria.

Na Tabela 16 é possível constatar que o incremento da pressão diferencial nos ensaios 1 e 2 apresentam parâmetros semelhantes, mas com uma tendência maior de crescimento no ensaio 1.

Tabela 16 – Tabela com os parâmetros estatísticos dos ensaios monofásicos 1 e 2.

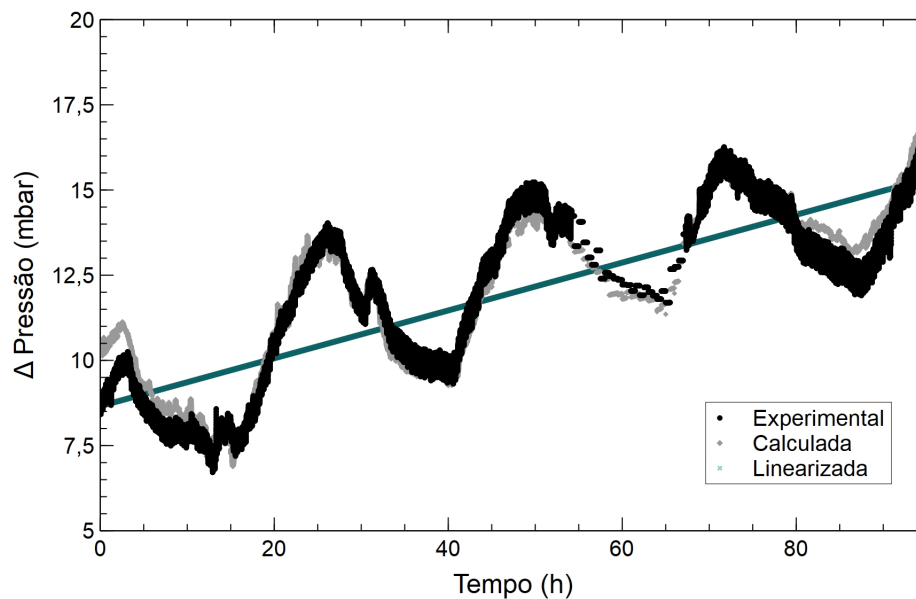
Teste	R^2	MSE	DW	Inclinação da reta
Monofásico 1	0,9783	0,1564	1,9808	0,0779
Monofásico 2	0,9851	0,0985	1,9859	0,0624

Os valores estatísticos como o (R^2), MSE e o número de Durbin-Watson (DW) ficaram dentro dos parâmetros do teste, sendo que as variações do MSE foram baixas e que DW ficou próximo de 2, indicando a eliminação da autocorrelação no tratamento dos dados. A média das duas inclinações ficou em $0,070 \pm 0,008$ mbar/h.

4.3.2.2 Diferencial de pressão dos bifásicos 1, 2 e 3

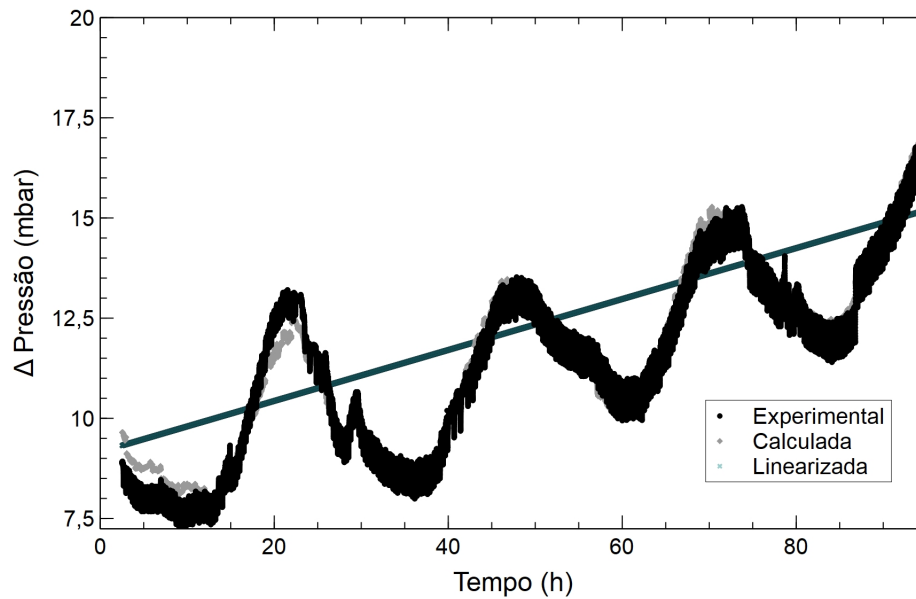
As curvas do diferencial de pressão obtidas dos testes bifásicos 1, 2 e 3 podem ser visualizadas na Figura 91, 92 e 93, respectivamente.

Figura 91 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado, do teste bifásico 1.



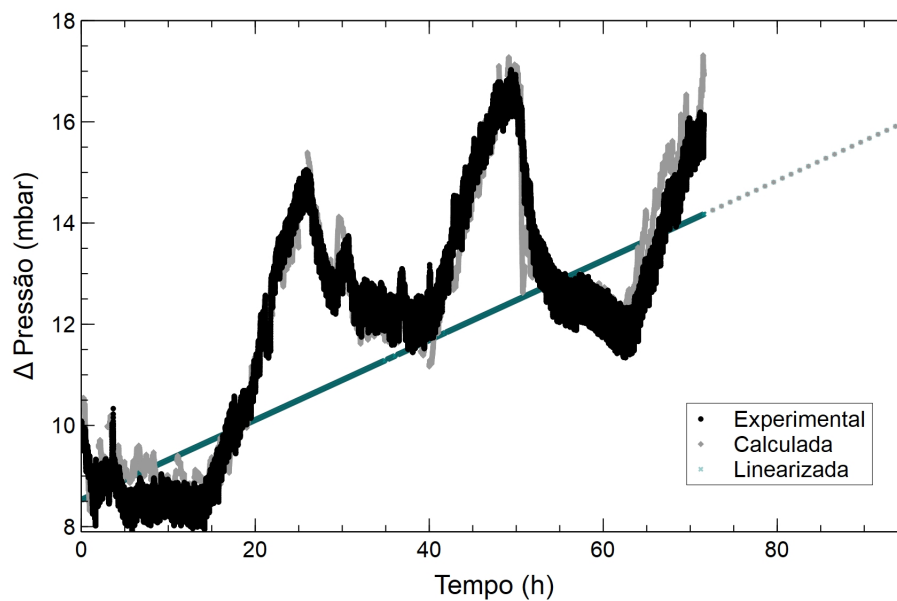
Fonte: de autoria própria.

Figura 92 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado, do teste bifásico 2.



Fonte: de autoria própria.

Figura 93 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado, do teste bifásico 3.



Fonte: de autoria própria.

Na Tabela 17 estão indicados os parâmetros estatísticos dos ensaios bifásicos 1, 2 e 3. Da análise desta tabela observa-se que o comportamento de incremento da pressão diferencial foi muito próximo nos três ensaios, assim como os valores de análise estatística, indicando baixa variação do valor calculado, como também a boa correlação estatística dos dados tratados.

Tabela 17 – Tabela com os parâmetros estatísticos dos testes bifásicos 1, 2 e 3.

Teste	R ²	MSE	DW	Inclinação da reta
Bifásico 1	0,9446	0,3103	1,9881	0,0702
Bifásico 2	0,9607	0,2107	2,0154	0,0636
Bifásico 3	0,9314	0,3789	1,9931	0,0789

A média das três inclinações ficou em $0,071 \pm 0,006$ mbar/h.

4.3.3 Avaliação da perda de carga no tubo de deposição

Para análise do grau de deposição, as características geométricas do tubo e condições operacionais dos ensaios podem ser visualizadas na Tabela 18. Estes cálculos seguiram as etapas indicadas na seção 3.2.9 para os ensaios monofásicos 1 e 2. A temperatura média do petróleo, viscosidade dinâmica e massa específica foram determinadas pelas correlações apresentadas nas Equações 23 e 24. A Tabela 19 apresenta os parâmetros característicos do escoamento para cada ensaio. O número de Reynolds indicou regime laminar em ambos os casos ($Re < 2300$) e o fator de atrito (f_a) foi determinado pela relação de Hagen-Poiseuille para escoamento laminar (WHITE, 2018). A perda de carga teórica foi determinada assumindo escoamento completamente desenvolvido e sem deposição.

Tabela 18 – Parâmetros geométricos e operacionais do tubo.

Diâmetro int (mm)	Área (m ²)	Comprimento tubo (m)	Vazão (m ³ /h)	Vazão (m ³ /s)	Velocidade inicial (m/s)
38,14	0,00114	3,8	4,0	0,0011	0,97

Tabela 19 – Resultados experimentais do escoamento e deposição dos ensaios monofásicos.

Teste (-)	Temp. méd. (°C)	Massa esp. (kg/m ³)	Visc. méd. din. (mPa.s)	Re (-)	Regime (-)	f_a (-)	$\Delta P_{teórica}$ (mbar)
1	43,4	868,81	16,13	1998	laminar	0,032	13,11
2	42,9	869,15	16,17	1994	laminar	0,032	13,15

Já a perda de carga real foi obtida experimentalmente a partir das leituras de pressão durante os ensaios. A Equação 20 foi então utilizada para estimar o diâmetro interno real do tubo, e, a partir dele, o volume e a massa do depósito, conforme Equações 21 e 22. Cabe destacar que a perda de carga experimental evolui ao longo do tempo de ensaio, refletindo o caráter cumulativo do processo de deposição. Assim, os valores de $\Delta P_{inicial}$ e ΔP_{final} apresentados correspondem, respectivamente, às leituras realizadas no início do ensaio e após um determinado intervalo de tempo previamente definido, sendo utilizados

para estimar a variação do diâmetro interno do tubo associada ao acúmulo de material depositado.

Tabela 20 – Resultados de deposição calculados a partir da perda de carga experimental.

$\Delta P_{inicial}$ (mbar)	ΔP_{final} (mbar)	D_{real} (mm)	Espessura (mm)	Volume (m ³)	Massa equi. (g)
25,74	32,75	36,35	0,90	0,00040	346,48
24,81	30,43	36,61	0,76	0,00034	295,75

A massa apresentada na Tabela 20 corresponde a uma massa equivalente do depósito, estimada indiretamente a partir da variação da perda de carga ao longo do tempo de ensaio. Essa estimativa baseia-se na redução do diâmetro hidráulico do tubo inferida pela Equação 20, assumindo uma distribuição uniforme do material depositado ao longo do trecho de deposição e adotando a massa específica do petróleo para a conversão volumétrica. Dessa forma, a massa calculada não representa uma medida direta do depósito coletado, mas sim um parâmetro comparativo que permite avaliar a intensidade do processo de deposição entre diferentes ensaios.

Percebe-se que existe uma diferença entre o valor da perda de carga teórica calculada com as obtidas experimentalmente. Isso pode ser explicado logo no início da passagem do fluido pelo trecho de deposição forma uma camada de gel, diminuindo o diâmetro efetivo e, conseqüentemente, a perda de carga do escoamento. Cumpre destacar que o diferencial de pressão teórico nos testes foi da ordem de 12,7 mbar, contra o valor médio inicialmente observado de 25,23 mbar, ambos em configuração de regime laminar. Isso pode ser explicado porque como perfil de temperatura não é constante na seção transversal do tubo, as camadas mais próximas da parede da tubulação apresentam valor de viscosidade maior que no centro por causa das menores temperaturas, conforme indicado pela Figura 73. Isso faz com que a perda de carga observada seja maior que a calculada teoricamente e, via interação numérica, esse dois valores convergem quando a temperatura média de escoamento na superfície interna do tubo seja em torno de 28,2 °C. Isso é bastante coerente com o verificado na passagem do *pig*, saindo petróleo gelificado nas primeiras passadas e nas seguintes um depósito mais sólido e estruturado.

4.4 Dissolução do depósito parafínico com solventes comerciais

O Diesel e o Xileno são solventes amplamente disponíveis nas unidades de produção offshore, sendo utilizados rotineiramente na limpeza de equipamentos e na dissolução de borras, com destaque para o diesel, que apresenta menor custo e logística regular de suprimento. O Cumeno foi avaliado como uma alternativa potencialmente mais econômica ao Xileno, por ser um subproduto da indústria petroquímica, embora ainda não possua

uma cadeia de suprimento marítima consolidada. O Xileno e o Cumeno apresentam maior efetividade como solventes, porém com maior toxicidade quando comparados ao Diesel.

O d-limoneno, por sua vez, é um terpeno de baixa toxicidade e boa efetividade na solubilização de borras de petróleo, configurando-se como uma alternativa de menor impacto ambiental e maior segurança operacional. Todavia, apresenta custo superior aos demais solventes avaliados e não dispõe de logística regular de suprimento em ambiente offshore.

Sob o ponto de vista operacional, o procedimento de *soaking* requer a interrupção da produção para o preenchimento da linha com solvente, sendo necessário um período de várias horas para que ocorra a solubilização das parafinas (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018). Em ambientes de águas profundas, onde a temperatura do meio varia tipicamente entre 4 e 6 °C, a efetividade dos solventes é reduzida, dificultando a remoção integral dos depósitos em intervalos curtos de tempo. Por esse motivo, algumas operadoras optam pela circulação do solvente por meio de linhas de serviço ou pela linha de injeção de gás utilizada no processo de elevação por *gas lifting*. Não é incomum que campanhas de *soaking* sejam seguidas pela passagem de *pigs*, de modo a concluir a limpeza da linha de produção (OLIVEIRA; GONÇALVES; MARQUES, 2018; KIYINGI *et al.*, 2022).

Nas subseções a seguir são apresentados os resultados dos ensaios de dissolução do depósito parafínico utilizando os quatro solventes selecionados. Os ensaios foram realizados tanto em condição estática quanto em condição de recirculação do solvente. Para a execução de cada ensaio de dissolução, foi necessário realizar previamente a parafinação parcial do trecho de deposição por um período de 70 horas, conforme procedimento descrito nos ensaios monofásicos (Tabela 21). Durante os ensaios de dissolução, o trecho de deposição foi mantido à temperatura de 8 °C, e os testes tiveram duração aproximada de 20 horas.

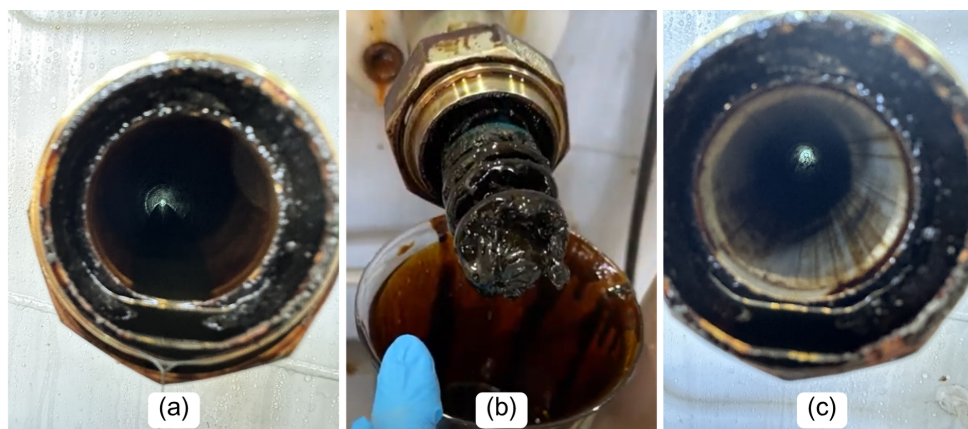
Tabela 21 – Parâmetros operacionais médios dos ensaios de dissolução.

Tempo deposição (h)	Vazão (m ³ /h)	Temp. entrada (°C)	Temp. água fria (°C)	Temp. amb. (°C)	Pressão (bar)
70,0	4,0	44,0	7,5	24,5	0,4

4.4.1 Dissolução do depósito parafínico com Diesel

Na Figura 94 podem ser visualizadas as imagens do processo de dissolução do depósito de parafinas após *soaking* estático com diesel por 20 horas: (a) trecho de deposição antes do processo de *soaking*; (b) material remanescente removido pelo *pig* após o processo de *soaking*; (c) Interior do trecho de deposição após o processo de *soaking* com Diesel e a passagem do *pig*.

Figura 94 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com diesel em *soaking*: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) coleta do *pig* após remoção do químico e (c) interno do tubo após passagem do *pig*.

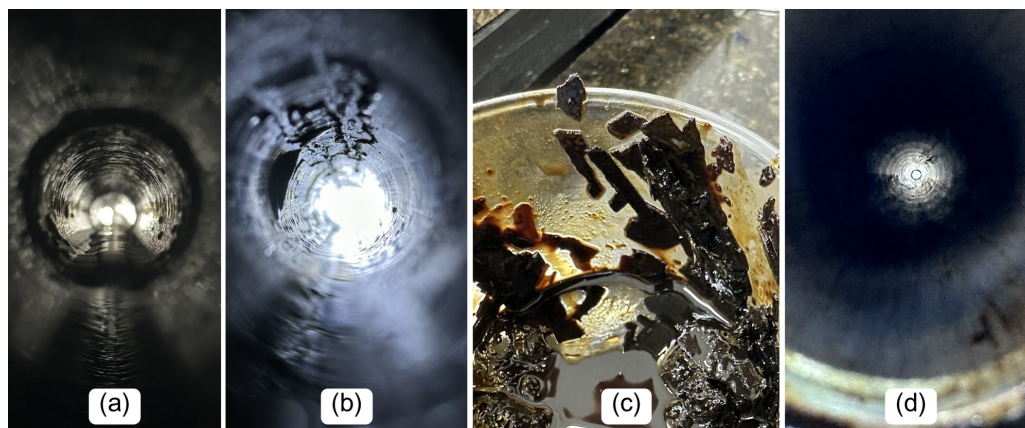


Fonte: de autoria própria.

O fluido drenado após o processo de soaking estático com diesel apresentava pequenos grumos de parafinas dispersos no diesel “sujo”. Aparentemente, o diesel interagiu preferencialmente sobre os demais constituintes do petróleo. No entanto, o Diesel foi capaz de desagregar o depósito parafínico formado tornando-o mais fluido e fácil de ser arrastado pelo *pig*.

Na Figura 95 encontram-se imagens do ensaio de dissolução com Diesel em condição de recirculação por 20 horas: (a) trecho de deposição antes do processo de recirculação; (b) trecho de deposição após o processo de recirculação; (c) aspecto do depósito parafínico arrastado pelo *pig* após o processo de recirculação com Diesel; (d) Interior do trecho de deposição após o processo de recirculação com Diesel e a passagem do *pig*.

Figura 95 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com diesel em agitação: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo após remoção do químico, (c) cristais quebrados em forma de lascas e (d) interno do tubo após passagem do *pig*.



Fonte: de autoria própria.

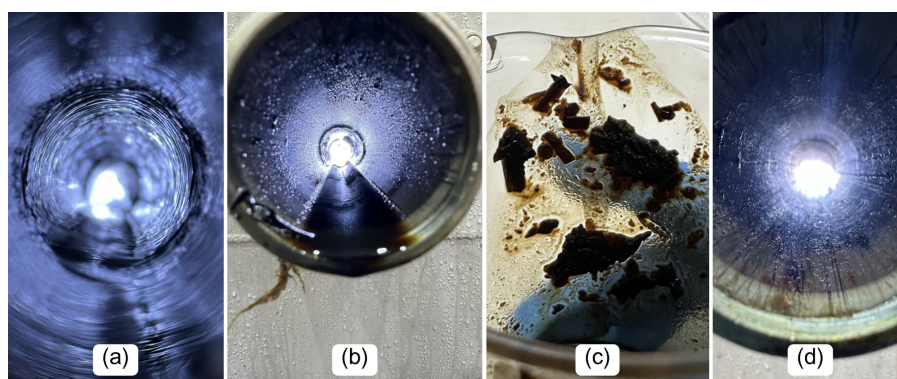
Da análise destas imagens verifica-se que a recirculação favorece a solubilização

do depósito parafínico. A quantidade de material parafínico removida pelo arraste com o *pig* foi visualmente menor na condição de recirculação quando comparada à condição de soaking estático. Também foi observada uma estrutura mais dura e cristalina no depósito remanescente após a recirculação com Diesel, indicando que o diesel é um bom solvente para grande parte dos constituintes do petróleo, mas não para as frações parafínicas de maior peso molecular.

4.4.2 Dissolução do depósito parafínico com Xileno

O dimetil benzeno, também chamado de Xileno ou Xilol é um solvente aromático de elevado ponto de ebulição, cerca de 140 °C, sendo utilizado para a limpeza de equipamentos e linhas nas unidades de produção no mar, mas devido a elevada toxicidade o seu uso é limitado, mas já existe um sistema instituído para seu fornecimento nas unidades de produção no mar. Na Figura 96 são mostradas imagens da dissolução do depósito parafínico com Xileno em soaking estático: (a) trecho de deposição antes do processo de soaking; (b) trecho de deposição após o processo de soaking; (c) material remanescente removido pelo *pig* após o processo de soaking; (d) trecho de deposição após o processo de soaking com Xileno e a passagem do *pig*.

Figura 96 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com xileno em soaking: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo, (c) coleta do depósito com o *pig* e (d) tubo após limpeza.

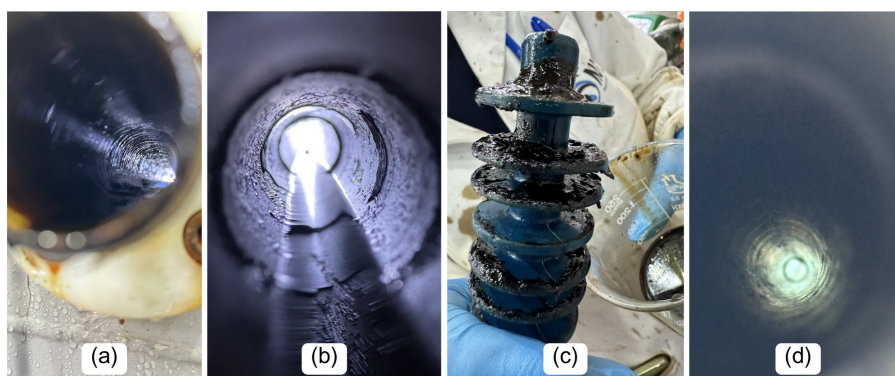


Fonte: de autoria própria.

O fluido drenado após o processo de soaking estático com Xileno “sujo” apresentava livre de material particulado. O Xileno não foi capaz de dissolver todo o depósito parafínico aderido na parede interna do trecho de deposição, mas a quantidade de material parafínico removida pelo arraste com o *pig* foi significativamente menor do que aquela coletada quando do uso do processo de soaking estático com Diesel. O depósito remanescente após o soaking estático com Xileno apresentou uma textura mais macia do que aquele obtido com soaking estático com Diesel.

Na Figura 97 encontram-se imagens do ensaio de dissolução com Xileno em condição de recirculação por 20 horas: (a) trecho de deposição antes do processo de recirculação; (b) trecho de deposição após o processo de recirculação; (c) aspecto do depósito parafínico arrastado pelo *pig* após o processo de recirculação com Xileno; (d) Interior do trecho de deposição após o processo de recirculação com Xileno e a passagem do *pig*.

Figura 97 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com xileno em agitação: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo, (c) coleta do depósito com o *pig* e (d) tubo após limpeza.



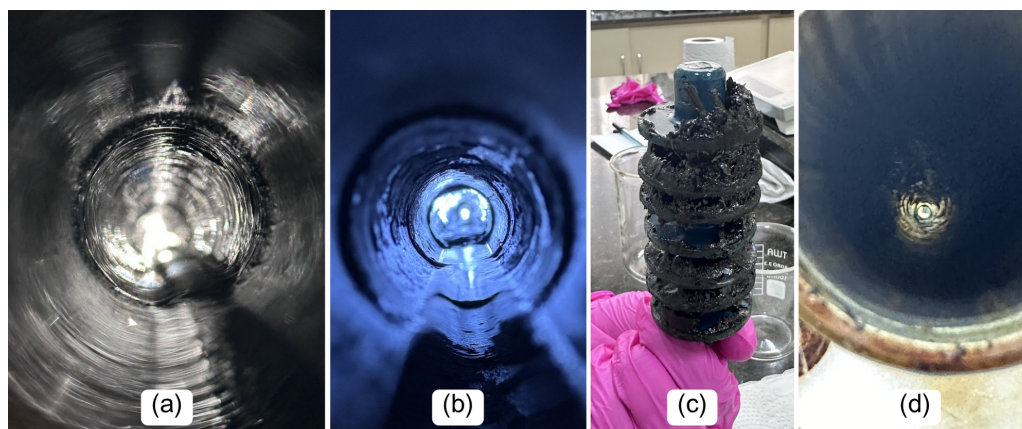
Fonte: de autoria própria.

Da análise destas imagens verifica-se que a recirculação favorece a solubilização do depósito parafínico. A quantidade de depósito parafínico removida após o arraste com o *pig* foi menor na condição de recirculação do que na condição de soaking estático. Também foi observada uma estrutura macia e cristalina no depósito remanescente após a recirculação com Xileno, indicando que o Xileno foi capaz de solubilizar grande parte dos constituintes do petróleo, e ainda parte das frações parafínicas presentes no depósito.

4.4.3 Dissolução do depósito parafínico com Cumeno

O isopropilbenzeno, também conhecido como Cumeno, é um solvente aromático, com ponto de ebulição acima de 150 °C, apresentando a mesma toxicidade do Xileno. O Cumeno é um solvente mais barato que o Xileno e que pode utilizar o mesmo sistema de fornecimento regular de solventes utilizado para o Xileno. Nos ensaios de dissolução o Cumeno e o Xileno apresentaram resultados semelhantes. Na Figura 98 são mostradas imagens da dissolução do depósito parafínico com Cumeno em soaking estático: (a) trecho de deposição antes do processo de soaking; (b) trecho de deposição após o processo de soaking; (b) material remanescente removido pelo *pig* após o processo de soaking; (c) trecho de deposição após o processo de soaking com Cumeno e a passagem do *pig*.

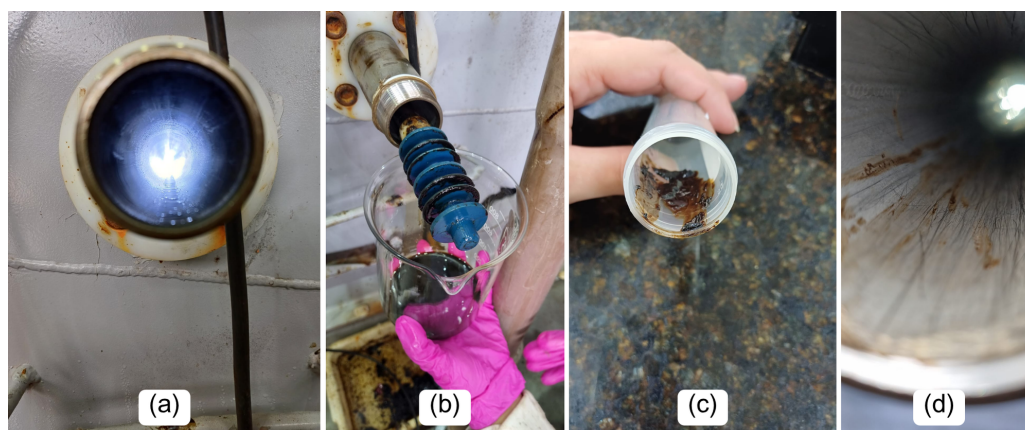
Figura 98 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com cumeno em soaking: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo, (c) coleta do depósito com o *pig* e (d) tubo após limpeza.



Fonte: de autoria própria.

Na Figura 99 encontram-se imagens do ensaio de dissolução com Cumeno em condição de recirculação por 20 horas: (a) trecho de deposição antes do processo de recirculação; (b e c) aspecto do depósito parafínico arrastado pelo *pig* após o processo de recirculação com Cumeno; (d) Interior do trecho de deposição após o processo de recirculação com Cumeno e a passagem do *pig*.

Figura 99 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com cumeno em agitação: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) coleta do depósito com o *pig*, (c) depósito armazenado e (d) tubo após limpeza.



Fonte: de autoria própria.

Da análise destas imagens verifica-se mais uma vez que a recirculação favorece a solubilização do depósito parafínico. A quantidade de depósito parafínico retirado após o arraste com o *pig* foi menor na condição de recirculação do que na condição de soaking estático. Também foi observada uma estrutura cristalina no depósito remanescente após a recirculação com Cumeno, indicando que o Cumeno foi capaz de solubilizar grande parte dos constituintes do petróleo, e ainda parte das frações parafínicas presentes no

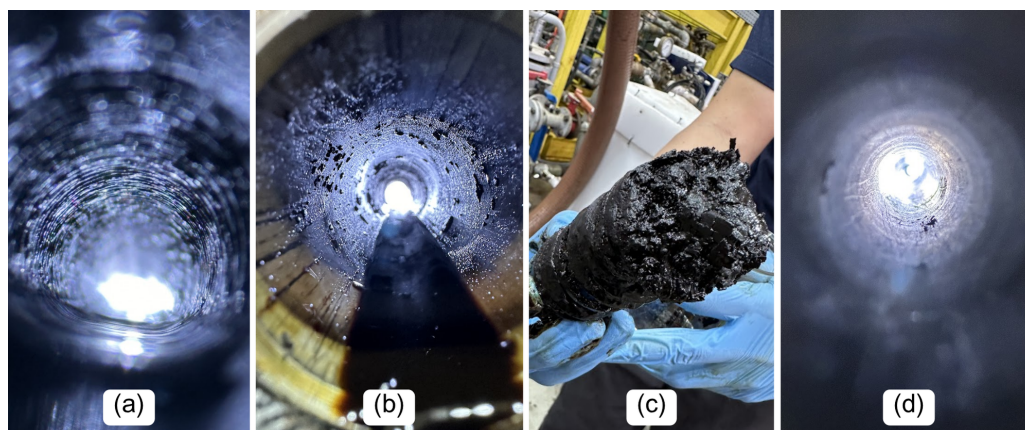
depósito. Resta acrescentar que o depósito remanescente após a dissolução e recirculação com Cumeno apresentou uma textura mais dura quando comparada ao obtido nas mesmas condições com o Xileno.

4.4.4 Dissolução do depósito parafínico com d-limoneno

O d-limoneno é um solvente comercial da família dos Terpenos, sendo extraído da casca de frutas cítricas como laranja, tangerina e limão. Dentre as vantagens do d-limoneno estão o seu elevado ponto de ebulição (acima de 170 °C), a sua baixa toxicidade e ser biodegradável. Como desvantagens, estão o seu maior custo em relação as demais solventes aqui estudados e a inexistência de um sistema regular de fornecimento para as unidades de produção no mar.

Na Figura 100 podem ser visualizadas as imagens do processo de dissolução do depósito de parafinas após soaking estático com d-limoneno por 20 horas: (a) trecho de deposição antes do processo de soaking; (b) trecho de deposição após o processo de soaking; (c) material remanescente removido pelo *pig* após o processo de soaking; (d) Interior do trecho de deposição após o processo de soaking com d-limoneno e a passagem do *pig*.

Figura 100 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com d'limoneno em *soaking*: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo após remoção do químico, (c) depósito recolhido pelo *pig* e (d) interno do tubo após passagem do *pig*.



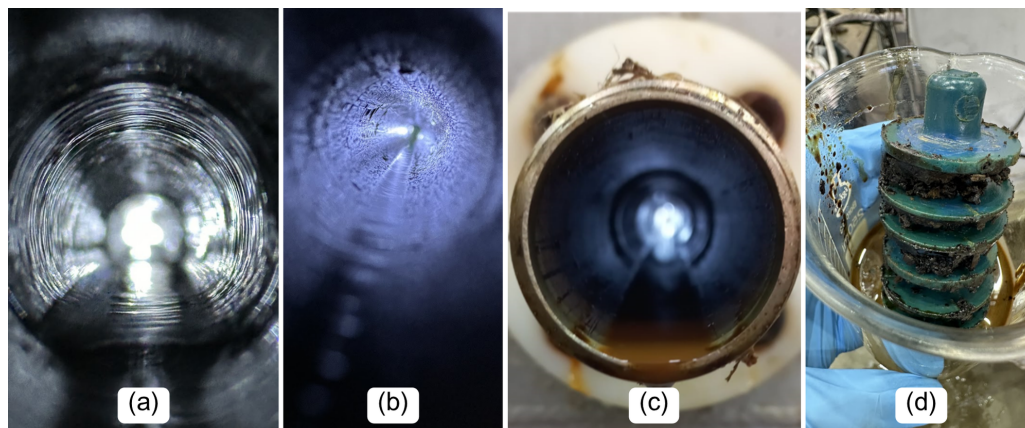
Fonte: de autoria própria.

O fluido drenado após o processo de soaking estático com d-limoneno, a exemplo do ocorrido no ensaio com o Diesel, apresentava pequenos grumos de parafinas dispersos no d-limoneno “sujo”. Aparentemente, o d-limoneno interagiu preferencialmente sobre os demais constituintes do petróleo. Todavia, o d-limoneno foi capaz de desagregar o depósito parafínico tornando-o mais fluido e fácil de ser arrastado pelo *pig*.

Na Figura 101 encontram-se imagens do ensaio de dissolução com d-limoneno em condição de recirculação por 20 horas: (a) trecho de deposição antes do processo de recirculação; (b) trecho de deposição após o processo de recirculação; (c) Interior do trecho

de deposição após o processo de recirculação com d-limoneno e a passagem do *pig*; (d) aspecto do depósito parafínico arrastado pelo *pig* após o processo de recirculação com d-limoneno.

Figura 101 – Análise e coleta do depósito do teste de solvência com d'limoneno em agitação: (a) tubo logo após a abertura da linha, (b) tubo após o dreno do solvente, (c) tubulação após remoção do depósito e (d) coleta do depósito com o *pig*.



Fonte: de autoria própria.

Da análise destas imagens verifica-se que mais uma vez a recirculação favoreceu a solubilização do depósito parafínico. A quantidade de material parafínico removida após o arraste com o *pig* foi menor na condição de recirculação do que na condição de soaking estático. Também foi observada uma estrutura cristalina no depósito remanescente após a recirculação com d-limoneno, indicando que o d-limoneno é um bom solvente para grande parte dos constituintes do petróleo, mas não para as frações parafínicas de maior peso molecular.

De forma resumida, o d-limoneno apresentou maior desempenho na dissolução do depósito parafínico quando comparado ao Diesel, mas um desempenho inferior quando comparado ao Xileno e ao Cumeno que tiveram desempenhos semelhantes.

4.5 Testes no *loop* de alta pressão

Para avaliar a influência da pressão e da composição do gás sobre a deposição de parafinas na amostra de petróleo do pré-sal, foram realizados ensaios monofásicos utilizando diferentes gases para a pressurização do sistema: N_2 e CO_2 , conforme descrito nas subseções a seguir. Cabe destacar que, nesses ensaios, não foi definida uma concentração fixa de gás na mistura. Os testes foram conduzidos em escoamento monofásico, no qual o gás foi utilizado exclusivamente como meio de pressurização do sistema. Assim, a quantidade de gás dissolvida no petróleo resulta do equilíbrio termodinâmico estabelecido nas condições de pressão e temperatura de cada ensaio, sendo função da natureza do gás e das condições operacionais impostas, e não um parâmetro controlado experimentalmente.

Nota-se que os critérios de tratamento e interpretação dos dados de pressão diferencial adotados nos ensaios do *HP loop* são os mesmos estabelecidos anteriormente para os ensaios de baixa pressão.

4.5.1 Ensaios de deposição de parafinas na presença de nitrogênio

Os ensaios de deposição de parafinas na presença de nitrogênio foram conduzidos em escoamento monofásico, constituído por petróleo com gás dissolvido, nas pressões de 38,8 e 65,4 barg, na vazão de 20 kg/h e com duração aproximada de 40 horas. O processo de parafinação foi acompanhado por meio da aquisição dos dados de pressão diferencial entre a entrada e a saída do trecho de deposição. As condições operacionais empregadas nestes ensaios estão indicadas na Tabela 22.

A condição monofásica foi assegurada pelo uso de pressões suficientemente elevadas para manter o nitrogênio dissolvido no petróleo, não sendo observada a formação de fase gasosa livre ao longo do trecho de deposição. Adicionalmente, o comportamento do sinal de pressão diferencial ao longo dos ensaios apresentou variações contínuas e estáveis, compatíveis com escoamento monofásico em regime laminar sob alta pressão, conforme descrito na literatura para sistemas óleo-gás (BATTINO; RETTICH; TOMINAGA, 1984; DANESH, 1998).

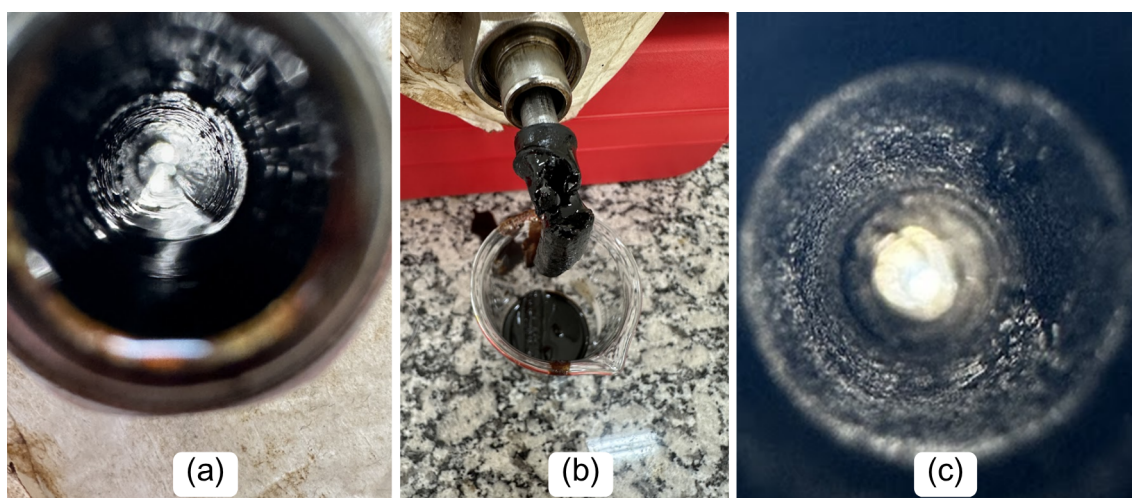
Tabela 22 – Parâmetros operacionais dos testes com N₂ em diferentes pressões.

Tempo deposição (h)	Vazão (kg/h)	Temp. entrada (°C)	Temp. água fria (°C)	Temp. amb. (°C)	Pressão (barg)
39,6	20,2 ± 0,1	47,3 ± 1,2	5,4 ± 1,0	17,3	33,8 ± 0,6
40,2	19,9 ± 0,1	49,0 ± 0,7	4,9 ± 0,4	23,3	65,4 ± 0,8

Nas Figuras 102 e 103 são apresentadas imagens obtidas ao final dos ensaios na presença de nitrogênio nas pressões de 38,8 e 65,4 barg, respectivamente, incluindo o trecho de deposição, o material removido pelo *pig* e a condição interna do *tubing* após a limpeza.

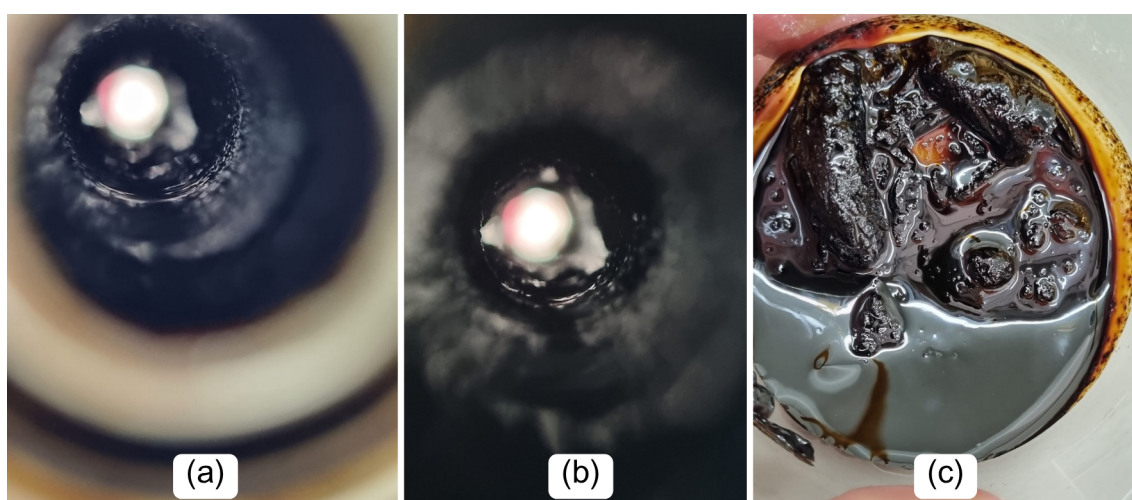
Sob o ponto de vista qualitativo, não foram observadas diferenças significativas na textura ou na quantidade de depósito de parafinas coletado nos ensaios realizados nas pressões de 38,8 e 65,4 barg na presença de nitrogênio.

Figura 102 – Análise e coleta do depósito do teste do *loop* de alta pressão com N₂ em 38,8 barg: (a) entrada do *tubing* com depósito acumulado, (b) depósito coletado na limpeza e (c) parede do *tubing* com resquícios de deposição incrustada.



Fonte: de autoria própria.

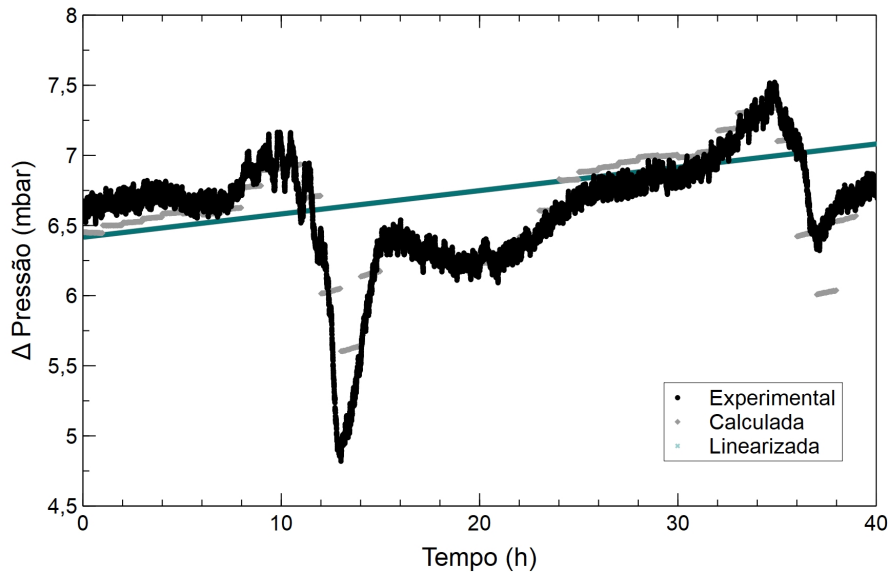
Figura 103 – Análise e coleta do depósito do teste do *loop* de alta pressão com N₂ em 65,4 barg: (a) e (b) entrada do *tubing* com depósito acumulado e (c) depósito coletado na limpeza.



Fonte: de autoria própria.

Nas Figuras 104 e 105 são apresentados os dados de pressão diferencial ao longo dos ensaios com nitrogênio nas pressões de 38,8 e 65,4 barg, respectivamente.

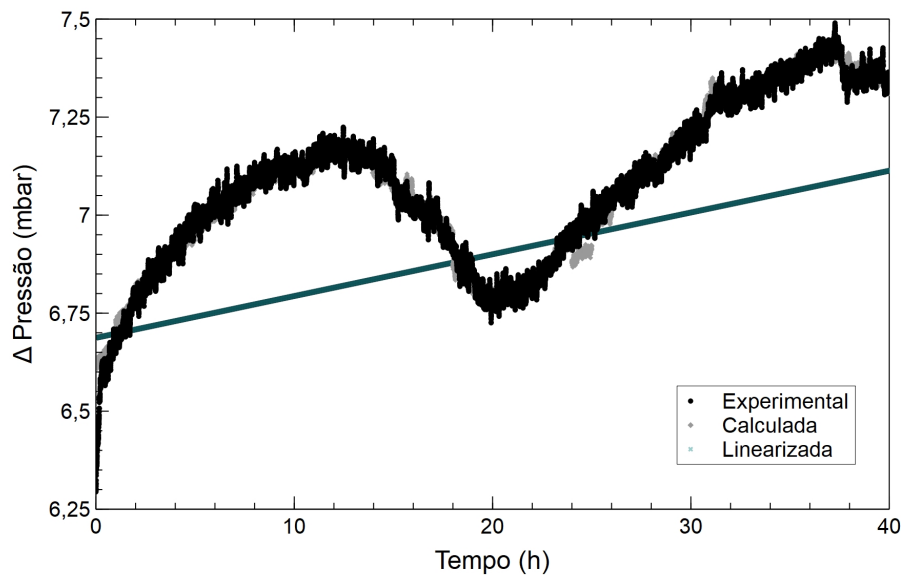
Figura 104 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado do teste com N₂ em 38,8 barg.



Fonte: de autoria própria.

Observa-se na Figura 104 a ocorrência de um decaimento pontual no diferencial de pressão ao longo do ensaio, seguido por recuperação gradual do sinal. Esse comportamento está associado a efeitos transitórios do sistema de medição e à influência das variações térmicas do processo, conforme já observado nos ensaios de baixa pressão. A tendência global de aumento do diferencial de pressão ao longo do tempo é preservada, sendo compatível com o avanço do processo de deposição.

Figura 105 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado do teste com N₂ em 65,4 barg.



Fonte: de autoria própria.

Na Figura 105 observa-se um comportamento mais estável do diferencial de pressão. O sinal apresenta uma flutuação ao longo do tempo devido à temperatura, mas apresenta tendência crescente bem definida ao longo do ensaio, condizente com o desenvolvimento gradual do processo de deposição.

Na Tabela 23 são apresentados os parâmetros estatísticos obtidos a partir do tratamento dos dados de pressão diferencial. Os baixos valores de MSE e os valores do coeficiente de Durbin–Watson próximos de 2 indicam a adequada remoção de autocorrelação, enquanto a inclinação das retas evidencia uma taxa de deposição ligeiramente maior no ensaio realizado a 38,8 barg quando comparado ao ensaio a 65,4 barg.

Tabela 23 – Parâmetros estatísticos dos testes com N₂ em diferentes pressões.

Teste	R ²	MSE	DW	Inclinação da reta
N ₂ baixa	0,8229	0,0314	2,0284	0,0166
N ₂ alta	0,9761	0,0010	1,9830	0,0107

Mesmo no ensaio com menor valor de R^2 , a inclinação obtida permanece coerente com os demais ensaios e com o comportamento físico esperado do processo de deposição, sendo portanto considerada representativa.

Na Seção 4.2.2.1 verificou-se que a pressurização com nitrogênio no intervalo de 38,8 a 65,4 barg promove um aumento de aproximadamente 0,3 °C nas temperaturas do primeiro e do segundo eventos de cristalização do petróleo avaliado. Dessa forma, não foram observadas diferenças significativas na deposição de parafinas entre os dois ensaios.

4.5.2 Ensaios de deposição de parafinas na presença de gás carbônico

Os ensaios de deposição de parafinas na presença de gás carbônico foram conduzidos em escoamento monofásico, constituído por petróleo com gás dissolvido, nas pressões de 33,8 e 96,6 barg, na vazão de 20 kg/h e com duração aproximada de 40 horas. A pressão de 33,8 barg foi selecionada com o objetivo de permitir uma comparação direta com os ensaios realizados na presença de nitrogênio a 38,8 barg. Já a pressão de 96,6 barg foi escolhida por corresponder a uma condição na qual o dióxido de carbono apresenta comportamento de fluido denso, possibilitando avaliar, além do efeito da pressão, a influência do estado físico do gás sobre o processo de deposição de parafinas.

O processo de parafinação foi acompanhado por meio da aquisição dos dados de pressão diferencial entre a entrada e a saída do trecho de deposição. As condições operacionais empregadas nos ensaios estão indicadas na Tabela 24.

Tabela 24 – Parâmetros operacionais dos testes com CO₂ em diferentes pressões.

Tempo deposição (h)	Vazão (kg/h)	Temp. entrada (°C)	Temp. água fria (°C)	Temp. amb. (°C)	Pressão (barg)
39,9	20,9 ± 0,1	48,9 ± 1,5	5,1 ± 0,6	17,6	33,8 ± 2,1
40,3	20,1 ± 0,9	49,7 ± 1,1	5,4 ± 0,6	21,2	96,6 ± 5,0

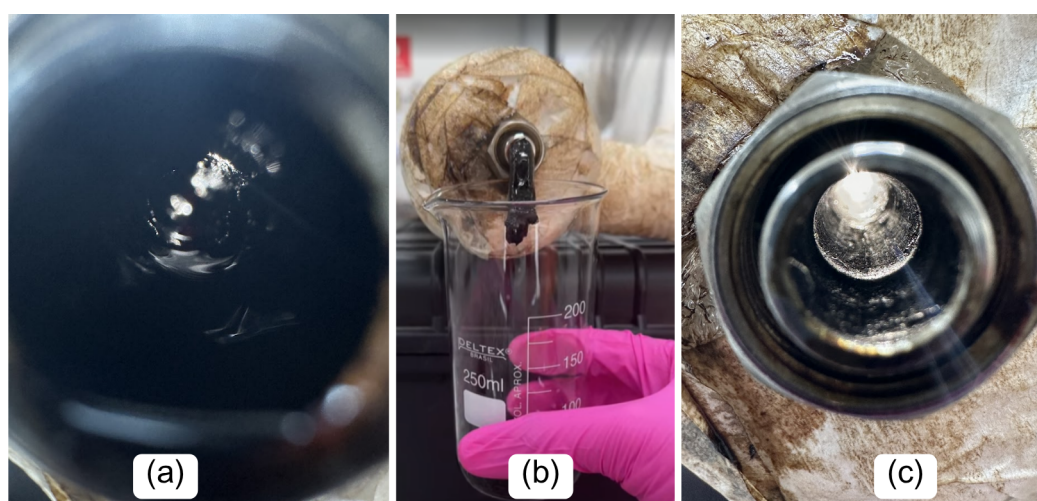
Durante o preparo do banco para os testes com dióxido de carbono, observou-se uma redução gradual da pressão ao longo do enchimento, especialmente no ensaio conduzido sob maior pressão. Na etapa de pré-aquecimento, essa redução persistiu ao longo do tempo, embora o comissionamento do *skid* tenha confirmado a ausência de vazamentos no sistema.

Ressalta-se que essa redução de pressão não foi quantificada de forma isolada, nem associada a uma medição direta da quantidade de CO₂ dissolvida no petróleo. A interpretação baseia-se na observação operacional do comportamento do sistema, na qual foi necessário realizar reposições sucessivas de gás para manter o nível de pressão desejado durante o enchimento e o pré-aquecimento.

Esse comportamento é compatível com o aumento da solubilidade do dióxido de carbono no petróleo com a elevação da pressão, conforme amplamente reportado na literatura (MOSAVAT; ABEDINI; TORABI, 2014).

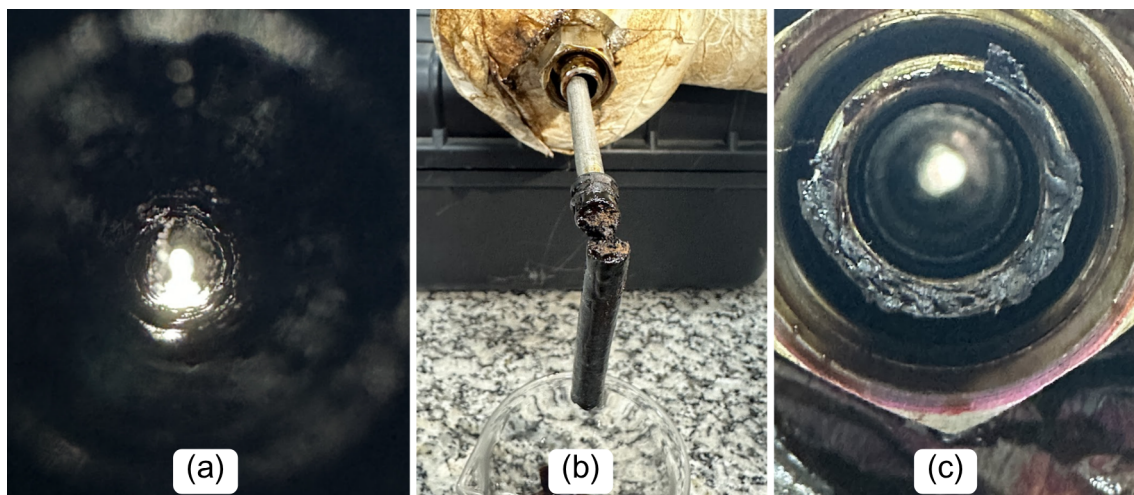
As Figuras 106 e 107 apresentam imagens dos ensaios realizados nas pressões de 33,8 e 96,6 barg, respectivamente, incluindo o trecho de deposição, o material removido pelo *pig* e a condição interna do *tubing* após a limpeza.

Figura 106 – Análise e coleta do depósito do teste do *loop* de alta pressão com CO₂ em 33,8 barg: (a) entrada do tubo, (b) coleta do depósito e (c) *tubing* após coleta.



Fonte: de autoria própria.

Figura 107 – Análise e coleta do depósito do teste do *loop* de alta pressão com CO₂ em 96,6 barg: (a) entrada do tubo, (b) coleta do depósito e (c) *tubing* após coleta.



Fonte: de autoria própria.

Sob o ponto de vista qualitativo, a quantidade de depósito coletado nos ensaios realizados na presença de dióxido de carbono foi semelhante para as duas pressões avaliadas. Contudo, observou-se uma diferença significativa na textura do material depositado, sendo o depósito formado a 96,6 barg substancialmente mais rígido, com elevada coesão estrutural e menor capacidade de deformação durante a remoção mecânica, do que aquele obtido a 33,8 barg. Além disso, a deposição observada na presença de dióxido de carbono a 33,8 barg foi qualitativamente mais pronunciada do que aquela verificada na presença de nitrogênio em pressão semelhante, considerando a extensão do material aderido à parede e o aspecto do depósito coletado.

Os depósitos formados na presença de dióxido de carbono apresentaram maior rigidez quando comparados aos depósitos obtidos nos ensaios com nitrogênio, indicando uma possível alteração na morfologia e no empacotamento dos cristais parafínicos em função da interação entre o gás dissolvido e o petróleo. Esse aspecto é particularmente relevante do ponto de vista operacional, especialmente no contexto da remoção de depósitos por meio da passagem de *pigs* em linhas submarinas.

Para avaliar a possível incorporação de dióxido de carbono no material depositado, o depósito obtido no ensaio a 96,6 barg foi submetido a aquecimento controlado em estufa. Durante o processo de fusão, observou-se o desprendimento de bolhas de gás, essencialmente CO₂, conforme ilustrado na Figura 108, indicando a presença de gás absorvido no depósito.

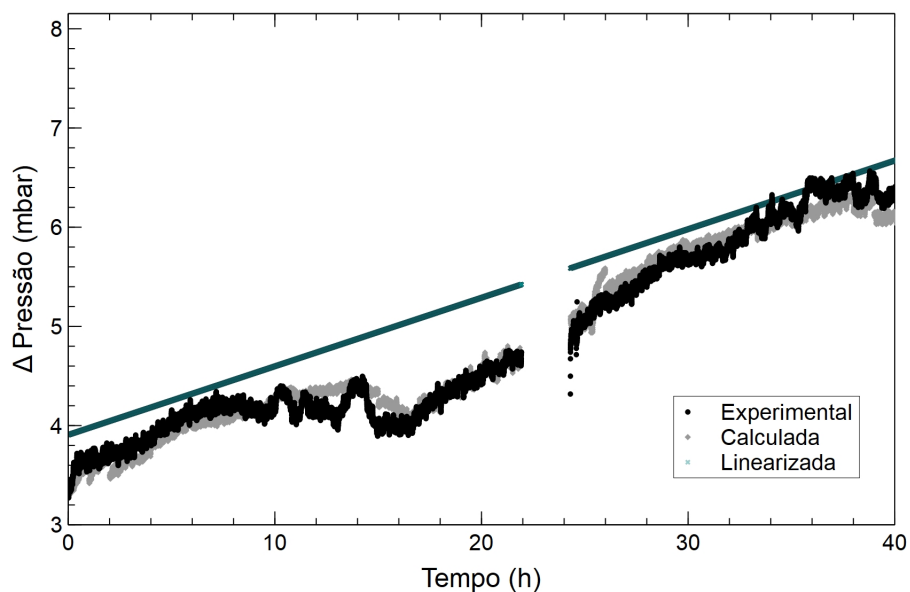
Figura 108 – Depósito do teste a 96,6 barg com CO₂ durante a solidificação, com desprendimento de bolhas de gás.



Fonte: de autoria própria.

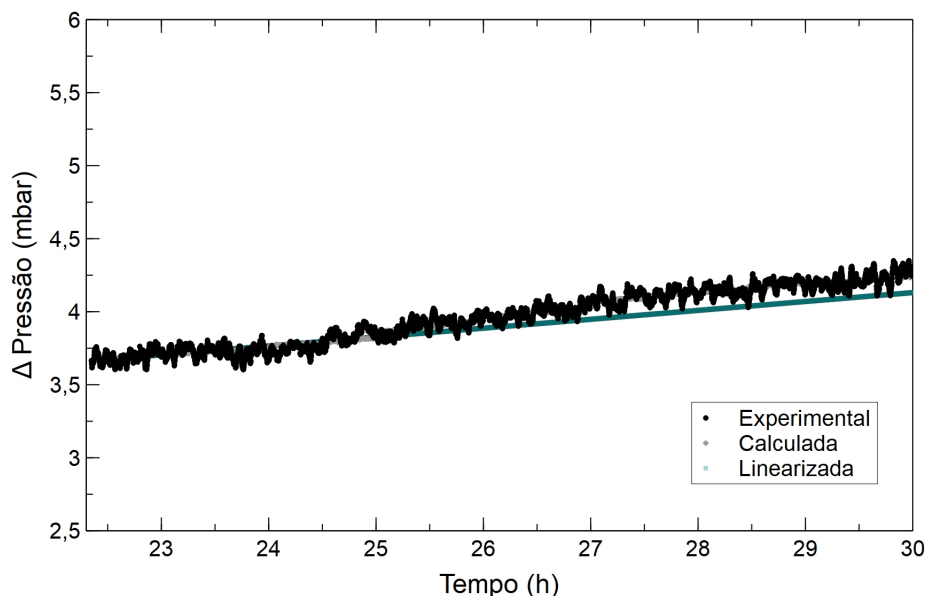
Nas Figuras 109 e 110 são apresentados os dados de pressão diferencial ao longo dos ensaios com dióxido de carbono nas pressões de 33,8 e 96,6 barg, respectivamente. Eventuais falhas pontuais na gravação dos dados não comprometeram a continuidade operacional dos ensaios, uma vez que o sistema de controle das variáveis de processo é independente do sistema de aquisição de dados.

Figura 109 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado do teste com CO₂ em 33,8 barg.



Fonte: de autoria própria.

Figura 110 – Gráfico dos pontos de diferencial de pressão experimental, calculado e linearizado do teste com CO₂ em 96,6 barg.



Fonte: de autoria própria.

No ensaio conduzido a 33,8 barg (Figura 109), o sinal de pressão diferencial apresenta maior dispersão e variações de maior amplitude ao longo do tempo. Ainda assim, a inclinação positiva da curva linearizada evidencia uma taxa de deposição mais elevada quando comparada ao ensaio realizado em maior pressão. A presença de discontinuidades pontuais no sinal está associada a efeitos operacionais e instrumentais, não comprometendo a tendência global observada ao longo de dezenas de horas.

Por sua vez, no ensaio realizado a 96,6 barg (Figura 110), o diferencial de pressão apresenta comportamento mais estável, com menor dispersão dos dados experimentais e uma inclinação da curva linearizada ligeiramente inferior. Esse resultado indica uma taxa de deposição menos acentuada sob maior pressão, apesar da formação de um depósito com maior rigidez mecânica, conforme evidenciado pelas análises visuais.

Esses resultados sugerem que, na presença de dióxido de carbono, o aumento da pressão influencia não apenas a taxa de deposição de parafinas, mas também as características estruturais do depósito formado.

Na Tabela 25 são apresentados os parâmetros estatísticos obtidos a partir do tratamento dos dados de pressão diferencial. Os baixos valores de MSE e os valores do coeficiente de Durbin–Watson próximos de 2 indicam a adequada remoção de autocorrelação. Observa-se ainda uma inclinação ligeiramente maior da reta de deposição no ensaio realizado a 33,8 barg quando comparado ao ensaio conduzido a 96,6 barg.

Tabela 25 – Parâmetros estatísticos dos testes com CO₂ em diferentes pressões.

Teste	R ²	MSE	DW	Inclinação da reta
CO ₂ baixa	0,9766	0,0200	2,0249	0,0691
CO ₂ alta	0,9655	0,0210	1,9206	0,0609

Cabe ressaltar que a interpretação dos resultados não se baseia em variações pontuais do diferencial de pressão de pequena magnitude, mas sim na tendência global do sinal ao longo de dezenas de horas de ensaio. O fenômeno físico associado à deposição de parafinas manifesta-se, principalmente, na inclinação da curva de ΔP em função do tempo, a qual reflete o aumento progressivo da resistência ao escoamento no trecho de deposição.

Adicionalmente, o transmissor de pressão diferencial utilizado foi previamente aferido em condição de pressão constante, de modo a verificar sua repetibilidade e estabilidade na faixa de baixas pressões diferenciais. Dessa forma, variações pontuais dentro da incerteza do instrumento são atribuídas a flutuações inerentes ao sistema de medição e às condições térmicas do ensaio, não sendo interpretadas como alterações físicas significativas do regime de escoamento.

5 Conclusões

O desenvolvimento de tecnologias aplicadas à extração de petróleo e gás natural em águas profundas é cada vez mais necessário em função da crescente demanda global por novas reservas de petróleo e gás natural. No presente trabalho foi estudado o fenômeno de deposição de parafinas, em condição submarina, e formas de detecção, mitigação e remediação com foco no cenário de escoamento da produção do pré-sal brasileiro.

Este trabalho abordou esse problema a partir de uma perspectiva experimental integrada, investigando os mecanismos de formação, crescimento, detecção e mitigação de depósitos parafínicos em condições representativas de operação submarina. Diferentemente de abordagens predominantemente teóricas ou baseadas em dados de campo fragmentados, a pesquisa concentrou no desenvolvimento e na operação de bancadas experimentais capazes de reproduzir fenômenos pertinentes associados à deposição de parafinas em escoamentos monofásicos e bifásicos, sob baixa e alta pressão.

Dessa forma, o estudo se insere diretamente no contexto de desafios tecnológicos atuais da indústria de óleo e gás, principalmente aqueles associados a sistemas de separação submarina, reinjeção de gás e produção em águas profundas. Os resultados obtidos fornecem informações experimentais importantes e novas para a avaliação de riscos operacionais e para o suporte a decisões de engenharia voltadas à garantia de escoamento, com foco nas condições do pré-sal brasileiro.

A caracterização físico-química do petróleo do pré-sal investigado forneceu a base fundamental para o entendimento dos fenômenos de deposição analisados ao longo deste trabalho. O fluido apresentou densidade intermediária (27,6 °API) e comportamento compatível com petróleos parafínicos típicos do pré-sal brasileiro, confirmando sua representatividade para estudos aplicados à garantia de escoamento.

Dos ensaios de microcalorimetria foi possível verificar a presença de dois eventos distintos de cristalização. A identificação desses eventos, em torno de 50 °C e 25 °C, evidencia a complexidade do processo de precipitação de parafinas e reforça a limitação de abordagens baseadas em um único valor de temperatura de início de cristalização, principalmente em análises operacionais.

Já o resultado dos ensaios em alta pressão e diferentes gases permitiu avaliar a influência da natureza do gás dissolvido sobre o comportamento termodinâmico do petróleo do pré-sal brasileiro. Foi observado que gases com baixa afinidade pelas frações parafínicas, como o nitrogênio, tendem a elevar a temperatura dos eventos de cristalização com o aumento da pressão, enquanto gases com maior afinidade apolar, como o gás natural comercial, promovem a redução dessas temperaturas ao longo da faixa investigada. Para o

caso do dióxido de carbono, verificou-se um comportamento não linear, com redução das temperaturas de cristalização em regime gasoso e elevação significativa quando o gás se encontra em estado denso ou supercrítico. Esse resultado indica que, em condições típicas de separação submarina e reinjeção de gás no pré-sal, o CO₂ pode alterar não apenas a TIAC, mas também os mecanismos de nucleação e estabilização dos cristais parafínicos, com implicações diretas para o risco de deposição ao longo das linhas frias.

Quanto aos ensaios realizados no *loop* experimental de baixa pressão do NUSEC, os mesmos permitiram investigar o processo de deposição de parafinas em condições representativas de escoamento submarino, tanto em regime monofásico quanto bifásico. Os resultados obtidos forneceram informações relevantes sobre a cinética de crescimento dos depósitos, sua morfologia e sua evolução ao longo do tempo.

Para condição de escoamento monofásico, observou-se a formação de depósitos com distribuição anular e relativamente homogênea ao longo da parede interna do trecho de deposição, indicando que a difusão molecular constitui o principal mecanismo governante do processo, juntamente a formação do óleo gelificado na parede no início. A deposição foi acompanhada por um aumento gradual do diferencial de pressão, cuja evolução ao longo de dezenas de horas mostrou-se consistente com o crescimento progressivo da resistência ao escoamento. A análise do depósito recolhido após sucessivas passagens do *pig* evidenciou o processo de envelhecimento do depósito parafínico, caracterizado pelo aumento da rigidez mecânica e pela redução do teor de óleo aprisionado ao longo do tempo. Já nos ensaios em escoamento bifásico, concebidos para representar linhas predominantemente gasosas com contaminação residual de óleo, foi verificado que mesmo frações volumétricas reduzidas de petróleo disperso são suficientes para iniciar a nucleação e o crescimento de depósitos parafínicos. Os depósitos formados nessas condições apresentaram textura mais dura e quebradiça quando comparados aos obtidos em regime monofásico, indicando diferenças nos mecanismos de crescimento e formação dos cristais.

Um aspecto central deste trabalho foi a avaliação da medição de pressão diferencial como ferramenta de monitoramento do crescimento da deposição. Embora os valores absolutos de diferencial de pressão sejam da ordem de poucos milibares, foi demonstrado que a tendência temporal do sinal, expressa pela inclinação da curva ao longo do ensaio, constitui um indicador do avanço do processo de deposição, desde que estatisticamente tratada para reduzir os efeitos de instrumentação e térmicos no sistema.

Além dessas informações, este trabalho avaliou uma abordagem indireta para a estimativa da massa de parafina depositada a partir da variação do diferencial de pressão no trecho de deposição. A metodologia se baseou na relação entre perda de carga, diâmetro hidráulico efetivo e propriedades médias do escoamento, permitindo inferir a redução do diâmetro interno do tubo e estimar o volume e a massa equivalente do depósito. Embora envolva hipóteses simplificadoras, os resultados obtidos mostraram coerência com

as tendências experimentais observadas.

Logo, os ensaios no *LP loop* demonstraram que é possível reproduzir, detectar e acompanhar experimentalmente a deposição de parafinas em condições controladas, fornecendo informações relevantes para o desenvolvimento de estratégias de monitoramento aplicáveis a sistemas submarinos reais.

A etapa de avaliação da remoção dos depósitos parafínicos por meio de solventes comerciais permitiu analisar, de forma aplicada, a eficiência de estratégias amplamente utilizadas na indústria de óleo e gás para remediação de problemas de garantia de escoamento. Os ensaios foram conduzidos considerando não apenas a capacidade de solubilização dos depósitos, mas também aspectos operacionais relevantes, como a necessidade de interrupção da produção e possibilidade de recirculação do solvente.

Os resultados demonstraram que o d-limoneno apresenta desempenho superior ao diesel na dissolução do depósito parafínico, promovendo maior desagregação da estrutura depositada e facilitando sua remoção mecânica. No entanto, quando comparado aos solventes aromáticos avaliados, como xileno e cumeno, seu desempenho mostrou-se inferior. Observou-se, também, que a recirculação do solvente potencializa significativamente o processo de remoção quando comparada ao *soaking* estático. Essa diferença evidencia que o mecanismo de remoção não está associado apenas à solubilidade química, mas também à renovação da interface solvente–depósito e à ação mecânica imposta pelo escoamento, aspecto diretamente relacionado à aplicabilidade em sistemas submarinos reais.

Assim, os ensaios com solventes forneceram critérios técnicos para a seleção de agentes de limpeza em função do tipo de depósito, das restrições operacionais e do contexto de aplicação offshore, contribuindo para a tomada de decisão em projetos de garantia de escoamento e planejamento de campanhas de limpeza de linhas.

Os ensaios realizados no *loop* de alta pressão do CTPB constituem uma das principais contribuições originais deste trabalho, ao permitir a investigação experimental da deposição de parafinas em condições representativas de sistemas de produção do pré-sal, envolvendo elevadas pressões e a presença de gases dissolvidos, em especial dióxido de carbono.

Nos ensaios conduzidos com nitrogênio em escoamento monofásico, verificou-se que a elevação da pressão de 38,8 para 65,4 barg não promoveu alterações significativas na taxa de deposição nem na textura do depósito formado. Esse resultado indica que, para gases de baixa afinidade com as frações parafínicas, o efeito da pressão, isoladamente, pode não ser determinante para a intensificação do fenômeno de deposição. Em contraste, os ensaios realizados na presença de dióxido de carbono evidenciaram um comportamento substancialmente distinto. Observou-se uma alteração marcante na textura e na rigidez do material depositado, sendo o depósito formado sob maior pressão significativamente mais

rígido e consistente. Esse resultado sugere que a presença de CO₂ em estado supercrítico influencia não apenas a cinética de deposição, mas também a morfologia e o empacotamento dos cristais parafínicos, aspecto crítico para estratégias de mitigação baseadas em pigagem mecânica.

Observações adicionais durante o derretimento do depósito formado a 96,6 barg indicaram a liberação de bolhas de CO₂, evidenciando a incorporação do gás ao material depositado. Esse fenômeno reforça a hipótese de que, em condições de alta pressão, o dióxido de carbono interage de forma mais intensa com o petróleo e com o próprio depósito parafínico, alterando suas propriedades físicas.

Assim, o conjunto de informações extraídas dos ensaios realizados no *loop* do NU-SEC e do CTPB, como as análises físico-químicas e termodinâmicas do petróleo, serviram como base de dados para a elaboração desta tese de Doutorado. Pôde-se verificar que, num petróleo médio de pré-sal podem ocorrer formação de depósito na parede da tubulação, tanto em condição monofásica, bifásica, em presença de baixa ou alta pressão, tanto para altas e baixas vazões; e o aspecto do depósito varia de condição para condição, mas ocorre sempre que o escoamento está sob temperaturas abaixo da TIAC. Este crescimento pode ser acompanhado pelo crescimento de pressão diferencial e a deposição, em condições monofásica, o grau de deposição pode ser estimado em função da perda de carga medida. Como solução para garantir limpeza desses depósitos, químicos podem ser injetados e, preferencialmente, agitados na linha para garantir eficiência.

Com relação à aplicação industrial, os resultados obtidos são relevantes para sistemas de produção do pré-sal que incorporam separação submarina e reinjeção de gás, como aqueles associados à tecnologia HISEP®. Podendo ser aplicados diretamente na área de desenvolvimento, pois fornecem informações experimentais inéditas e cruciais relacionados ao projeto de PD&I celebrado entre a UNIFEI e Petrobras, que originou este trabalho.

Embora o conjunto experimental desenvolvido tenha permitido avaliar de forma sistemática a deposição de parafinas em condições representativas de produção submarina, o presente trabalho possui limitações inerentes à complexidade do fenômeno estudado. A caracterização dos depósitos foi realizada de forma qualitativa, baseada em aspectos visuais, textura e comportamento mecânico durante a remoção, não sendo realizada uma quantificação detalhada da massa, composição química ou da distribuição de cadeias parafínicas nos depósitos. Além disso, a estimativa do grau de deposição por meio da perda de carga foi baseada em hipóteses simplificadoras quanto ao comportamento reológico do fluido e à uniformidade do depósito, o que pode introduzir incertezas, quando comparado a métodos diretos de quantificação de massa.

Como continuidade deste estudo, recomenda-se a realização de análises mais quantitativas, integrando simulações numéricas, especialmente para o escoamento bifásico, de forma a comparar e complementar os resultados experimentais obtidos. O aprimoramento

do método estatístico empregado pode permitir uma correlação mais robusta entre a taxa de crescimento da perda de carga e a massa efetivamente depositada em cada ensaio. Estudos futuros também podem incluir a caracterização físico-química detalhada dos depósitos coletados, visando identificar variações composicionais em função das condições operacionais. Adicionalmente, novas abordagens para avaliar a consistência, rigidez mecânica e envelhecimento dos depósitos podem ser desenvolvidas, incluindo critérios quantitativos e modelos preditivos. Por fim, recomenda-se ampliar a investigação de estratégias de mitigação, como o uso otimizado de solventes, avaliação de periodicidade de limpeza e combinação com métodos térmicos ou químicos, de modo a subsidiar soluções mais eficientes para o controle da deposição nesse petróleo do pré-sal.

Referências

- AIYEJINA, A.; CHAKRABARTI, D.; PILGRIM, A.; MUSTI, K. Wax formation in oil pipelines: a critical review. *International Journal of Multiphase Flow*, v. 37, p. 671–694, 2011. 36, 39
- AL-YAARI, M. Paraffin wax deposition: mitigation & removal techniques. *All Days*, 2011. 56
- ALADE, O.; HASSAN, A.; MAHMOUD, M.; SHEHRI, D. A.; AL-MAJED, A. Novel approach for improving the flow of waxy crude oil using thermochemical fluids: experimental and simulation study. *ACS Omega*, v. 5, p. 4313–4321, 2020. 66
- ALLEN, T. O.; ROBERTS, A. P. *Production operations: well completions, workover, and stimulation. Volume 1*. Pennwell Books, 1978. Disponível em: <<https://www.osti.gov/biblio/5989335>>. 56
- ALMEIDA, E. de; COLOMER, M.; VITTO, W. A. C.; NUNES, L.; BOTELHO, F.; COSTA, F.; WAEGER, L. *Gas do Pré-Sal: Oportunidades, Desafios e Perspectivas*. [S.l.], 2017. Disponível em: <https://www.ibp.org.br/personalizado/uploads/2017/04/2017_TD_Gas_do_Pre_Sal_Oportunidades_Desafios_e_Perspectivas-1.pdf>. 35
- ALZARIENI, K.; ZHANG, Y.; NIYONSABA, E.; WEHDE, K.; JOHNSTON, C.; KILAZ, G.; KENTTÄMAA, H. Determination of the chemical compositions of condensate-like oils with different api gravities by using the distillation, precipitation, fractionation mass spectrometry (dpf ms) method. *Energy & Fuels*, v. 35, p. 8646–8656, 2021. 32
- ANP. *Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural*. 2025. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/boletins-anp/boletins/boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>>. 25
- ANTOKHINA, Y.; PESHKOVA, G.; BONDAR, E. G. Relationship between the energy and the environment at the current stage of energy market development. *E3S Web of Conferences*, v. 311, p. 05003, 2021. 24
- ASBAGHI, E. V.; ASSAREH, M. Application of a sequential multi-solid-liquid equilibrium approach using pc-saft for accurate estimation of wax formation. *Fuel*, v. 284, p. 119010, 2021. 45
- AZEVEDO, L.; TEIXEIRA, A. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. *Petroleum Science and Technology*, v. 21, p. 393–408, 2003. 25, 37, 38, 49, 83
- BATTINO, R.; RETTICH, T. R.; TOMINAGA, T. The solubility of nitrogen and air in liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, v. 13, p. 563–600, 1984. 118, 142
- BIDMUS, H.; MEHROTRA, A. K. Solids deposition during cold flow of wax-solvent mixtures in a flow-loop apparatus with heat transfer. *Energy & Fuels*, v. 23, p. 3184–3194, 2009. 64, 65

- BORREGALES, M.; ENSALZADO, R.; ASUAJE, M. Cfd analysis of phenomena attributed to pigging run in a straight pipeline. *Volume 7: Fluids Engineering Systems and Technologies*, 2014. 58
- BRAU, J.; JAROS, J.; MA, H. Advances in calorimetry. *Annual Review of Nuclear and Particle Science*, v. 60, p. 615–644, 2010. 51
- BURGER, E.; PERKINS, T.; STRIEGLER, J. Studies of wax deposition in the trans alaska pipeline. *Journal of Petroleum Technology*, v. 33, p. 1075–1086, 1981. 39
- CHEN, J.; ZHANG, J.; LI, H. Determining the wax content of crude oils by using differential scanning calorimetry. *Thermochimica Acta*, v. 410, p. 23–26, 2004. 53
- CHRISMAN, E. C. N.; DUNCKE, A. C.; OLIVEIRA, M. C.; SOUZA, M. N. Wax chemical and morphological investigation of brazilian crude oils. *Paraffin - An Overview*, IntechOpen, Rijeka, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/intechopen.83736>>. 38, 39, 40, 41, 42, 50, 53
- CORRÊA, A. C. de F. A extração do petróleo da camada pré-sal brasileira: desafios e oportunidades. *Advir*, p. 21–27, 2013. Disponível em: <<https://www.presalpetroleo.gov.br/wp-content/uploads/2021/09/advir2013-desafios-e-oportunidades-extracao-pre-sal.pdf>>. 26
- COUTINHO, J.; EDMONDS, B.; MOORWOOD, T.; SZCZEPANSKI, R.; ZHANG, X. Reliable wax predictions for flow assurance. *European Petroleum Conference*, 2002. 115
- COUTINHO, J. A. P. Predictive uniquac: a new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 37, p. 4870–4875, 1998. 44
- COUTINHO, J. A. P.; ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. H. Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilibria*, v. 103, p. 23–39, 1995. 43
- COUTO, B. C. do. *ESTUDO SOBRE A POROSIDADE DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO*. 1-187 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015. 37
- DANESH, A. 3 - phase equilibria. In: *PVT and Phase Behaviour of Petroleum Reservoir Fluids*. Elsevier, 1998, (Developments in Petroleum Science, v. 47). p. 105–128. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0376736198800253>>. 142
- DREXLER, S.; SILVEIRA, T. M. G.; BELLI, G. D.; COUTO, P. Experimental study of the effect of carbonated brine on wettability and oil displacement for eor application in the brazilian pre-salt reservoirs. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, v. 43, p. 3282–3296, 2019. 27
- D'AVILA, F. G.; SILVA, C. M. F.; STECKEL, L.; RAMOS, A. C. S.; LUCAS, E. F. Influence of asphaltene aggregation state on the wax crystallization process and the efficiency of eva as a wax crystal modifier: A study using model systems. *Energy & Fuels*, v. 34, n. 4, p. 4095–4105, 2020. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b04166>>. 50

- EHSANI, S.; HAJ-SHAFIEI, S.; MEHROTRA, A. K. Deposition from waxy mixtures in a flow-loop apparatus under turbulent conditions: investigating the effect of suspended wax crystals in cold flow regime. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 97, p. 2740–2751, 2019. 62, 77
- ESPÓSITO, R. O.; ALIJÓ, P. H. R.; SCILIPOTI, J. A.; TAVARES, F. W. Introduction. In: *Compositional Grading in Oil and Gas Reservoirs*. Gulf Professional Publishing, 2017. p. xix–xxiv. ISBN 978-0-12-812452-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128124529000253>>. 40
- EYITAYO, S. I.; LAWAL, K. A.; GUOBADIA, K. O.; OVURU, M. I.; OKOH, O. M.; YADUA, A. U.; MATEMILOLA, S. A comparative evaluation of selected correlations for estimating wax-appearance temperature of crude oils. *SPE Nigeria Annual International Conference and Exhibition*, v. 6, 2020. 49
- FABJAN, C.; FOURNIER, D. Calorimetry. p. 201–280, 2020. 51
- FERWORN, K.; HAMMAMI, A.; ELLIS, H. R. Control of wax deposition: an experimental investigation of crystal morphology and an evaluation of various chemical solvents. *International Symposium on Oilfield Chemistry*, 1997. 66
- FLEGO, C.; ZANNONI, C. Direct insertion probe–mass spectrometry (dip–ms) maps and multivariate analysis in the characterization of crude oils. *Energy & Fuels*, v. 27, p. 46–55, 2012. 31
- FREED, D. S.; MULLINS, O. C.; ZUO, J. Y. Theoretical treatment of asphaltene gradients in the presence of gor gradients. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 3942–3949, 2010. 26
- GEEST, C. v. d.; GUERSONI, V.; 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. 54
- GEEST, C. v. d.; MELCHUNA, A.; BIZARRE, L.; BANNWART, A. C.; GUERSONI, V. Critical review on wax deposition in single-phase flow. *Fuel*, v. 293, p. 120358, 2021. 42, 46, 48
- GILL, P.; MOGHADAM, T. T.; RANJBAR, B. Differential scanning calorimetry techniques: applications in biology and nanoscience. *Journal of biomolecular techniques : JBT*, v. 21, n. 4, p. 167–193, 2010. 51
- GONÇALVES, J. L.; BOMBARD, A. J. F.; SOARES, D. A. W.; ALCANTARA, G. B. Reduction of paraffin precipitation and viscosity of brazilian crude oil exposed to magnetic fields. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 3144–3149, 2010. 57
- GONÇALVES, J. L.; BOMBARD, A. J. F.; SOARES, D. A. W.; CARVALHO, R.; NASCIMENTO, A.; SILVA, M. R.; ALCANTARA, G. B.; PELEGRINI, F.; VIEIRA, E. D.; PIROTA, K. R.; BUENO, M. I. M. S.; LUCAS, G. M. S.; ROCHA, N. Study of the factors responsible for the rheology change of a brazilian crude oil under magnetic fields. *Energy & Fuels*, v. 25, p. 3537–3543, 2011. 57
- GONG, J.; ZHANG, Y.; LIAO, L.; DUAN, J.; WANG, P.; ZHOU, J. Wax deposition in the oil/gas two-phase flow for a horizontal pipe. *Energy & Fuels*, v. 25, p. 1624–1632, 4 2011. ISSN 08870624. 64, 65, 77

- GONZALEZ, P.; PASCUAL, U. Energy use, human. In: SCHEINER, S. M. (Ed.). *Encyclopedia of Biodiversity (Third Edition)*. Third edition. Oxford: Academic Press, 2024. p. 484–501. ISBN 978-0-323-98434-8. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128225622003698>>. 34
- GUDMUNDSSON, J. *Flow assurance solids in oil and gas production*. [S.l.]: CRC Press, 2017. 31
- HAMDAN, R. A.; Okmen Altas, B.; ABBAS, G.; TOPCU, G.; GOKTAS, C.; YAVAS, S. G.; KIRAC, E.; Yuksel Orhan, O. Hydrotreating and acidic gas removal for natural gas pretreatment. In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier, 2024. ISBN 978-0-12-409547-2. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780443157400000471>>. 34
- HELSPER, S.; LIBERATORE, M. W. Wax appearance temperature under shear in methane-saturated mineral oil + paraffin wax mixtures: effects of concentration and pressure. *Fuel*, v. 357, p. 129671, 2024. 24, 37
- HERNANDEZ, O.; HENSLEY, H.; SARICA, C.; BRILL, J.; VOLK, M.; DELLE-CASE, E. Improvements in single-phase paraffin deposition modeling. *SPE Production & Facilities*, v. 19, p. 237–244, 2004. 41, 46
- HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L. Single-phase wax deposition experiments. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 1069–1080, 2009. 38, 39, 40, 48, 62, 63, 65, 77
- HOSSEINIPOUR, A.; JAPPER-JAAFAR, A. B.; YUSUP, S. Calculation of wax appearance temperature directly from hydrocarbon compositions of crude oil. *International Journal of Advanced and Applied Sciences*, v. 6, n. 1, p. 90–94, 2019. Disponível em: <<http://www.science-gate.com/IJAAS.html>>. 49, 67
- HUANG, Z.; LEE, H. S.; SENRA, M.; FOGLER, H. S. A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. *AIChE Journal*, v. 57, p. 2955–2964, 2011. 37
- HUANG, Z.; ZHENG, S.; FOGLER, H. *Wax Deposition: Experimental Characterizations, Theoretical Modeling, and Field Practices*. CRC Press, 2016. (Emerging Trends and Technologies in Petroleum Engineering). ISBN 9781466567672. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=BiqsCQAAQBAJ>>. 46, 47, 60, 61, 62
- HÖHNE, G.; HEMMINGER, W.; FLAMMERSHEIM, H. *Differential scanning calorimetry - An Introduction for Practitioners*. [S.l.]: Springer Berlin, Heidelberg, 1996. 76
- IEA. *Oil*. 2023. Disponível em: <<https://www.iea.org/energy-system/fossil-fuels/oil>>. 24
- ITO, S.; TANAKA, Y.; HAZUKU, T.; IHARA, T.; MORITA, M.; FORSDYKE, I. N. Wax thickness and distribution monitoring inside petroleum pipes based on external temperature measurements. *ACS Omega*, v. 6, p. 5310–5317, 2021. 54, 55, 65
- JAPPER-JAAFAR, A.; BHASKORO, P. T.; MIOR, Z. A new perspective on the measurements of wax appearance temperature: comparison between dsc, thermomicroscopy and rheometry and the cooling rate effects. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 147, p. 672–681, 2016. 49, 50, 52, 83, 114

JUYAL, P.; CAO, T.; YEN, A.; VENKATESAN, R. Study of live oil wax precipitation with high-pressure micro-differential scanning calorimetry. *Energy & Fuels*, v. 25, p. 568–572, 2011. 67

KANÉ, M.; DJABOUROV, M.; VOLLE, J. Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions. *Fuel*, v. 83, p. 1591–1605, 2004. 26

KANGSHOU, Z.; GUANGJIAN, Z. Micro seepage of hydrocarbon gas and its significance for oil-gas exploration in the northern south china sea. *Preprint de Research Square*, 2024. 34

KEE, K. E.; BABIC, M.; RICHTER, S.; PAOLINELLI, L.; LI, W.; NESIC, S. Flow patterns and water wetting in gas-oil-water three-phase flow – a flow loop study. In: INSTITUTE FOR CORROSION AND MULTIPHASE TECHNOLOGY, OHIO UNIVERSITY. *NACE International Corrosion Conference & Expo*. Dallas, TX, 2015. *Universiti Teknologi Petronas, Malaysia. Disponível em: <<http://www.icmt.ohio.edu/documents/NACE2015/C2015-6113%20%20Flow%20Patterns%20and%20Water%20Wetting%20in%20Gas-Oil-Water%20Three-Phase%20Flow.pdf>>. 36

KIYINGI, W.; GUO, J.; XIONG, R.; LI, S.; YANG, X.; ZHANG, S. crude oil wax: a review on formation, experimentation, prediction, and remediation techniques. *Petroleum Science*, v. 19, p. 2343–2357, 2022. 25, 31, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47, 48, 49, 56, 57, 61, 66, 135

LAMBRECHT, A.; SCHMITT, K. 16 - mid-infrared gas-sensing systems and applications. In: TOURNIÉ, E.; CERUTTI, L. (Ed.). *Mid-infrared Optoelectronics*. Woodhead Publishing, 2020, (Woodhead Publishing Series in Electronic and Optical Materials). p. 661–715. ISBN 978-0-08-102709-7. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081027097000164>>. 34

LASHKARBOLOOKI, M.; SEYFAEE, A.; ESMAEILZADEH, F.; MOWLA, D. Experimental investigation of wax deposition in kermanshah crude oil through a monitored flow loop apparatus. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 1234–1241, 2010. 37, 63, 65

LEE, D.-G.; LIM, J.-S.; KIM, Y.-J.; WOO, N. sub; HAN, S.; HA, J. Monitoring and detection of paraffin wax deposition process based on ultrasonic analysis. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 20 1, p. 168–176, 2020. Disponível em: <<https://api.semanticscholar.org/CorpusID:199450423>>. 65

LEPORINI, M.; TERENCE, A.; MARCHETTI, B.; GIACCHETTA, G.; CORVARO, F. Experiences in numerical simulation of wax deposition in oil and multiphase pipelines: theory versus reality. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 174, p. 997–1008, 2019. 48

LI, B.; GUO, Z.; ZHENG, L.; SHI, E.; QI, B. A comprehensive review of wax deposition in crude oil systems: mechanisms, influencing factors, prediction and inhibition techniques. *Fuel*, v. 357, p. 129676, 2024. 38

LI, H.; LI, Z.; XIE, Y.; WEI, G.; HUANG, Q.; CHEN, C.; MA, C.; XU, M.; HAN, S.; ZHANG, J. Impacts of shear and thermal histories on the stability of waxy crude oil flowability improvement by electric treatments. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 204, p. 108764, 2021. 40, 57

- LIM, Z. H.; SALIM, H. S. A.; RIDZUAN, N.; NGUELE, R.; SASAKI, K. Effect of surfactants and their blend with silica nanoparticles on wax deposition in a malaysian crude oil. *Petroleum Science*, v. 15, p. 577–590, 2018. 61
- LIMA, R. O.; CUNHA, A. d. L.; SANTOS, J. A. O.; GARCIA, A. J. V.; SANTOS, J. P. L. d. Assessment of continuous and alternating co₂ injection under brazilian-pre-salt-like conditions. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, v. 10, p. 2947–2956, 2020. 27
- LIRA-GALEANA, C.; FIROOZABADI, A.; PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *AIChE Journal*, v. 42, p. 239–248, 1996. 43
- MAGDA, J. *et al.* Time-dependent rheology of a model waxy crude oil with relevance to gelled pipeline restart. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 22, n. 6, p. 3943–3950, 2008. 50
- MANSOURPOOR, M.; AZIN, R.; OSFOURI, S.; IZADPANAH, A. A. Experimental measurement and modeling study for estimation of wax disappearance temperature. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 40, p. 161–170, 2019. 51, 52
- MARCHESINI, F. H.; ALICKE, A.; MENDES, P. R. d. S.; ZIGLIO, C. M. Rheological characterization of waxy crude oils: sample preparation. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 2566–2577, 2012. 50
- MATZAIN, A.; APTE, M. S.; ZHANG, H.-Q.; VOLK, M.; REDUS, C. L.; BRILL, J. P.; CREEK, J. L. Multiphase Flow Wax Deposition Modeling. *Engineering Technology Conference on Energy*, Part B: Offshore and Arctic Operations; Pipeline Technology; Production Technology; Tribology, p. 927–937, 02 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1115/ETCE2001-17114>>. 48
- MEHROTRA, A. K.; EHSANI, S.; HAJ-SHAFIEI, S.; KASUMU, A. S. A review of heat-transfer mechanism for solid deposition from “waxy” or paraffinic mixtures. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 98, p. 2463–2488, 2020. 37, 38, 40, 63, 64
- MORAIS, J. M. d. *Petróleo em águas Profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore*. [S.l.]: Ipea: Petrobras, 2013. 24, 31
- MOROZOV, E. V.; FALALEEV, O. V.; MARTYANOV, O. N. New insight into the wax precipitation process: in situ nmr imaging study in a cold finger cell. *Energy & Fuels*, v. 30, p. 9003–9013, 2016. 60
- MOSAVAT, N.; ABEDINI, A.; TORABI, F. Phase behaviour of co₂-brine and co₂-oil systems for co₂ storage and enhanced oil recovery: Experimental studies. *Energy Procedia*, v. 63, p. 5631–5645, 12 2014. 146
- NIESSEN, H.; WOELK, K. Investigations in supercritical fluids. *Topics in current chemistry*, v. 276, p. 69–110, 09 2005. 121
- OCHIENG, F. O.; KINYANJUI, M.; ABONYO, J. O.; KIOGORA, P. R. Mathematical modeling of wax deposition in field-scale crude oil pipeline systems. *Journal of Applied Mathematics*, v. 2022, p. 1–13, 2022. 46

- OLIVEIRA, M. C. K. de; GONÇALVES, M. d. A. L.; MARQUES, C. d. C. *Fundamentos de Garantia de Escoamento*. 1. ed. [S.l.]: Interciência, 2018. 24, 25, 26, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 45, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 55, 57, 58, 59, 60, 61, 66, 77, 83, 112, 115, 135
- PAN, H.; FIROOZABADI, A. Pressure and composition effect on wax precipitation: Experimental data and model results. *SPE Production & Facilities*, p. 250–258, 9 1997. 67
- PANACHAROENSAWAD, E.; SARICA, C. Experimental study of single-phase and two-phase water-in-crude-oil dispersed flow wax deposition in a mini pilot-scale flow loop. *Energy & Fuels*, v. 27, p. 5036–5053, 9 2013. ISSN 08870624. 64, 65
- PARTHASARATHI, P.; MEHROTRA, A. K. Solids deposition from multicomponent wax-solvent mixtures in a benchscale flow-loop apparatus with heat transfer. *Energy & Fuels*, v. 19, p. 1387–1398, 2005. 64
- PASO, K.; KOMPALLA, T.; ASKE, N.; RONNINGSEN, H. P.; ØYE, G.; SJÖBLÖM, J. Novel surfaces with applicability for preventing wax deposition: a review. *Journal of Dispersion Science and Technology*, v. 30, p. 757–781, 2009. 42
- PASQUALETTE, M. A.; REMPTO, M. J.; CARNEIRO, J. N. E.; FONSECA, R. d.; CIAMBELLI, J. R. P.; JOHANSEN, S. T.; LØVFALL, B. T. Parametric study of the influence of gor and co2 content on the simulation of a pre-salt field configuration. *Day 3 Thu, October 26, 2017*, 2017. 26, 64, 67
- PEDERSEN, K. S. Prediction of cloud point temperatures and amount of wax precipitation. *SPE Production & Facilities*, v. 10, p. 46–49, 1995. 44, 45
- 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. 43, 50
- PETROBRAS. *Conheça os diferentes tipos de poços de petróleo e gás natural*. 2023. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/fatos-e-dados/conheca-os-diferentes-tipos-de-poccos-de-petroleo-e-gas-natural.htm>>. 24
- PETROBRAS. *Explore águas ultraprofundas em um mergulho de 7.000 metros e descubra tudo sobre o pré-sal*. 2023. Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pre-sal#500m>>. 27
- 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. ISSN 0920-4105. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410515001333>>. 37, 41, 65
- QUAN, Q.; WANG, S.; SUN, N.; WANG, Y.; LI, R.; GONG, J. Experimental study on wax deposition of gas-liquid under intermittent flow. *Petroleum Science and Technology*, Taylor and Francis Inc., v. 38, p. 331–337, 2 2020. ISSN 15322459. 64, 65, 77
- QUAN, Q.; WANG, W.; WANG, P.; ZHOU, Y.; GONG, J. Wax deposition of water-in-crude oil emulsion in a flow-loop apparatus. *Petroleum Science and Technology*, Taylor and Francis Inc., v. 33, p. 520–526, 3 2015. ISSN 15322459. 64, 77, 112

- QUAN, Q.; WANG, W.; WANG, P.; YANG, J.; GAO, G.; YANG, L.; GONG, J. Effect of oil temperature on the wax deposition of crude oil with composition analysis. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, v. 33, p. 1055–1061, 2016. 36, 37, 38, 41, 53, 102
- RAGUNATHAN, T.; HUSIN, H.; WOOD, C. Wax formation mechanisms, wax chemical inhibitors and factors affecting chemical inhibition. *Applied Sciences*, v. 10, p. 479, 2020. 36, 39, 45, 48, 56
- RICCOMINI, C.; ANNA, L. G. S.; TASSINARI, C. C. G. Pré-sal: geologia e exploração. *Revista USP*, p. 33–42, 2012. 26
- RIDZUAN, N.; ZULKEFLI, Y.; ADAM, F. response surface methodology on wax deposit optimization. *Malaysian Journal of Analytical Science*, v. 21, p. 452–459, 2017. 25
- ROCHA, N.; KHALIL, C.; LEITE, L. F.; FERREIRA, A. Thermochemical process to remove sludge from storage tanks. *SPE International Conference on Oilfield Chemistry*, v. 4, p. SPE–105765–MS, 02 2007. 66
- SANTOS, J. M.; VETERE, A.; WISNIEWSKI, A.; EBERLIN, M. N.; SCHRÄDER, W. Comparing crude oils with different api gravities on a molecular level using mass spectrometric analysis. part 2: resins and asphaltenes. *Energies*, v. 11, p. 2767, 2018. 32, 33
- SHIZE, Y.; ZHANG, J. Shear-induced change in morphology of wax crystals and flow properties of waxy crudes modified with the pour-point depressant. *Energy & Fuels*, v. 25, p. 5660–5671, 2011. 37
- SHOHAM, O. *Mechanistic Modeling of Gas-Liquid Two-Phase Flow in Pipes*. Richardson, TX: Society of Petroleum Engineers, 2006. 36
- SINDHU, R.; PANDEY, A. Microbial poly-3-hydroxybutyrate and related copolymers. *Industrial Biorefineries & White Biotechnology*, p. 575–605, 2015. 51
- SINGH, A.; PANACHAROENSAWAD, E.; SARICA, C. A mini pilot-scale flow loop experimental study of turbulent flow wax deposition by using a natural gas condensate. *Energy & Fuels*, American Chemical Society, v. 31, p. 2457–2478, 3 2017. ISSN 15205029. 63, 65
- SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N. R. Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *AIChE Journal*, v. 46, p. 1059–1074, 2000. 38, 47
- SONEBI, M.; YAHIA, A. 1 - mix design procedure, tests, and standards. In: SIDDIQUE, R. (Ed.). *Self-Compacting Concrete: Materials, Properties and Applications*. Woodhead Publishing, 2020, (Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering). p. 1–30. ISBN 978-0-12-817369-5. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128173695000015>>. 40
- SOUSA, A. M.; MATOS, H. A.; GUERREIRO, L. Preventing and removing wax deposition inside vertical wells: a review. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, v. 9, p. 2091–2107, 2019. 53, 55, 56, 57, 58, 59, 65, 66

- SOUZA, A. F. F. de; SECCHI, A. R.; SOUZA, M. B. de. Co₂ subsea separation: Concept & control strategies. *IFAC-PapersOnLine*, v. 52, n. 1, p. 790–795, 2019. ISSN 2405-8963. 12th IFAC Symposium on Dynamics and Control of Process Systems, including Biosystems DYCOPS 2019. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405896319302459>>. 67
- SULAIMON, A. A.; FALADE, G. New two-phase and three-phase thermodynamic models for predicting wax precipitation in hydrocarbon mixtures. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 208, p. 109707, 2022. 45
- TAI, M.; OLIVEIRA, R. C. G. de; CARVALHO, É. A.; CARVALHO, T. L.; LORA, E. E. S. Experimental determination of wax appearance temperature (wat) in brazilian pre-salt petroleum via h μ dsc: Effects of pressure and gas composition. *ACS Omega*, American Chemical Society, 2025. Accepted manuscript, published online (ASAP). 118
- TAI, M. J. *Análise do Deslocamento de um Pig Multidiâmetro e da Dinâmica do Escoamento*. 1–86 p. Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal de Itajubá, 2020. 59
- TAIPABU, M. I.; VISWANATHAN, K.; WU, W.; AZIZ, M.; KUO, P.-C.; MADHANKUMAR, S. Co-production of bi-methanol from biomass. In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier, 2024. ISBN 978-0-12-409547-2. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780443157400000367>>. 35
- TANIRBERGENOVA, S.; ONGARBAYEV, Y.; ZHAMBOLOVA, A.; KANZHARKAN, E.; MANSUROV, Z. A. Selection of solvents for the removal of asphaltene–resin–paraffin deposits. *Processes*, v. 10, p. 1262, 2022. 65
- TANZI, C. D.; VIAN, M. A.; GINIÈS, C.; ELMAATAOUI, M.; CHÉMAT, F. Terpenes as green solvents for extraction of oil from microalgae. *Molecules*, v. 17, p. 8196–8205, 2012. 66
- TAO, R.; XU, X. Reducing the viscosity of crude oil by pulsed electric or magnetic field. *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2046–2051, 2006. 57
- TERENZI, A. Chapter four - multiphase gas–liquid flow. In: TERENZI, A. (Ed.). *Flow Analysis for Hydrocarbon Pipeline Engineering*. Gulf Professional Publishing, 2022. p. 121–155. ISBN 978-0-12-822466-3. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128224663000047>>. 35
- THEYAB, M. A.; DIAZ, P. Experimental study on the effect of spiral flow on wax deposition thickness. *All Days*, 2016. 58
- VIEIRA, L.; BUCHUID, M.; LUCAS, E. Effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. i. selection of test conditions by microcalorimetry. *Energy & Fuels*, v. 24, p. 2208–2212, 2009. 25, 67
- VIEIRA, L. C.; BUCHUID, M. B.; LUCAS, E. F. Effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. i. selection of test conditions by microcalorimetry. In: *Energy & Fuels*. [S.l.: s.n.], 2010. v. 24, p. 2208–2212. ISSN 08870624. 67
- WANG, M.; CHEN, C. Predicting wax appearance temperature and precipitation profile of normal alkane systems: an explicit co-crystal model. *Fluid Phase Equilibria*, v. 509, p. 112466, 2020. 45

- WANG, Z.; BAI, Y.; ZHANG, H.; LIU, Y. Investigation on gelation nucleation kinetics of waxy crude oil emulsions by their thermal behavior. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 181, p. 106230, 2019. ISSN 0920-4105. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410519306424>>. 37, 41, 49
- WANG, Z.; LIU, Y.; LI, J.; ZHUGE, X.; ZHANG, L. Study on two-phase oil–water gelling deposition behavior in low-temperature transportation. *Energy & Fuels*, v. 30, p. 4570–4582, 2016. 40
- WHITE, F. M. *Mecânica dos Fluidos*. 8.. ed. São Paulo: AMGH, 2018. ISBN 978-85-8055-606-3. 33, 133
- WON, K. Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, v. 53, p. 377–396, 1989. 43, 44, 45, 115
- YU, X.; GAO, Y.; CAI, D.; YAO, W.; ZHOU, Y.; SU, Y.; LIU, K. Wax deposition law under a gas-liquid bubbly flow pattern. *ACS Omega*, American Chemical Society, v. 6, p. 23015–23022, 9 2021. ISSN 24701343. 65
- ZHANG, X.; HUANG, Q.; ZHANG, Y.; WANG, K.; CHEN, W.; WANG, Y.; LIU, Y.; ZHANG, D.; CHEN, C. Continuous flow of fractured wax deposits in subsea pipelines. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 311, p. 104967, 2023. ISSN 0377-0257. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377025722001860>>. 59, 62
- ZHU, H.; LEI, Y.; LI, C.; YAO, B.; YANG, F.; LI, S.; PENG, H.; YU, P. Experimental and mechanism investigation on flowability and wax deposition of waxy crude oil with dissolved ch4 by pressurized laboratory apparatus. *Fuel*, v. 343, p. 127907, 2023. 61
- ZOUGARI, M. Shear driven crude oil wax deposition evaluation. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 70, p. 28–34, 2010. 61

Apêndices

APÊNDICE A – Código em Python: Tratamento estatístico

Código para tratamento estatístico dos dados obtidos nos testes de deposição experimentalis:

```
import pandas as pd
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from sklearn.model_selection import train_test_split
from sklearn.linear_model import LinearRegression
from sklearn.metrics import r2_score, mean_squared_error
from statsmodels.stats.stattools import durbin_watson
from statsmodels.stats.outliers_influence import variance_inflation_factor
import os

# Carregar os dados
try:
    arquivo_dados = r'C:\Users\marce\OneDrive - CTPB\07_ESTUDOS\DOCTORADO\02_Loop\Python\Code_003\dados\mo004.csv'
    dados = pd.read_csv(arquivo_dados, delimiter=';', decimal=',')
    print("Colunas do arquivo CSV:", dados.columns)
    if not {'tempo', 'temperatura', 'temp_entrada', 'temp_saida', 'pressao'}.issubset(dados.columns):
        raise ValueError("O arquivo CSV deve conter as colunas 'tempo', 'temperatura', 'temp_entrada', 'temp_saida' e 'pressao'")
except FileNotFoundError:
    print(f"Arquivo '{arquivo_dados}' não encontrado.")
    exit()
except ValueError as e:
    print(e)
    exit()

# Calcular temperatura média do escoamento
dados['temp_escoamento_media'] = (dados['temp_entrada'] + dados['temp_saida']) / 2

# Adicionar termos sazonais (hora do dia)
dados['hora'] = (dados['tempo'] % 24).astype(int)
dados = pd.get_dummies(dados, columns=['hora'], drop_first=True)

# Variáveis independentes (sem viscosidade)
#X = dados[['tempo', 'temperatura'] +
[ col for col in dados.columns
if col.startswith('hora_')]]#
X = dados[['tempo', 'temp_escoamento_media'] +
[ col for col in dados.columns if col.startswith('hora_')]]
y = dados['pressao']

# Calcular VIF para cada variável independente
X_vif = X.astype(float) # garantir tipo float
```

```
vif_data = pd.DataFrame()
vif_data["feature"] = X_vif.columns
vif_data["VIF"] = [variance_inflation_factor(X_vif.values, i)
for i in range(X_vif.shape[1])]
print("\nVIF de cada variável:")
print(vif_data)

# Dividir em dados de treino e teste
X_train, X_test, y_train, y_test
= train_test_split(X, y, test_size=0.2, random_state=42)

# Ajustar o modelo de regressão linear
modelo = LinearRegression()
modelo.fit(X_train, y_train)

# Fazer previsões
y_pred = modelo.predict(X_test)
r2 = r2_score(y_test, y_pred)
mse = mean_squared_error(y_test, y_pred)
print(f"R²: {r2:.4f}, MSE: {mse:.4f}")

# Calcular o valor de Durbin-Watson
residuos = y_test - y_pred
dw = durbin_watson(residuos)
print(f"Durbin-Watson: {dw:.4f}")

# Visualizar os resultados
y_pred_full = modelo.predict(X)
plt.scatter(dados['tempo'], y, label='Dados reais', alpha=0.5)
plt.plot(dados['tempo'], y_pred_full, color='red', label='Melhor ajuste')
plt.xlabel('Tempo')
plt.ylabel('Pressão')
plt.legend()
plt.show()

# Função de previsão considerando todas as variáveis
def funcao_pressao(tempo, temperatura, temp_entrada, temp_saida):
    hora = int(tempo % 24)
    temp_escoamento_media = (temp_entrada + temp_saida) / 2
    df = pd.DataFrame({
        'tempo': [tempo],
        'temperatura': [temperatura],
        'temp_entrada': [temp_entrada],
        'temp_saida': [temp_saida],
        'temp_escoamento_media': [temp_escoamento_media],
        'hora': [hora]
    })
    df = pd.get_dummies(df, columns=['hora'], drop_first=True)
    for col in X.columns:
        if col not in df.columns:
            df[col] = 0
    df = df[X.columns]
    return modelo.predict(df)[0]

# Exemplo de uso da função
tempo_exemplo = 0.01
temperatura_exemplo = 26.4
```

```
temp_entrada_exemplo = 30.0
temp_saida_exemplo = 28.0
pressao_exemplo = funcao_pressao(tempo_exemplo, temperatura_exemplo, temp_entrada_exemplo,
temp_saida_exemplo)
print(f"Pressão para tempo={tempo_exemplo},
temperatura={temperatura_exemplo}, temp_entrada={temp_entrada_exemplo},
temp_saida={temp_saida_exemplo}: {pressao_exemplo:.4f}")

# Extrair a equação P(t, T, ...)
coeficientes = modelo.coef_
intercepto = modelo.intercept_
termos = X.columns

equacao = f"P = {intercepto:.4f}"
for coef, termo in zip(coeficientes, termos):
    equacao += f" + ({coef:.4f} * {termo})"

print("\nEquação da pressão:")
print(equacao)

# Calcular médias
temperatura_media = dados['temperatura'].mean()
temp_entrada_media = dados['temp_entrada'].mean()
temp_saida_media = dados['temp_saida'].mean()

print("Calculando a pressão considerando médias das temperaturas (forma vetorizada)...")
df_media = pd.DataFrame({
    'tempo': dados['tempo'],
    'temperatura': temperatura_media,
    'temp_entrada': temp_entrada_media,
    'temp_saida': temp_saida_media,
    'temp_escoamento_media': (temp_entrada_media + temp_saida_media) / 2,
})
for col in X.columns:
    if col not in df_media.columns:
        df_media[col] = 0
df_media = df_media[X.columns]
dados['pressao_temp_media'] = modelo.predict(df_media)
print("Cálculo concluído.")

# Gerar arquivo Excel com os dados tratados
dados['pressao_predita'] = y_pred_full
colunas = ['tempo', 'temperatura', 'temp_entrada', 'temp_saida', 'temp_escoamento_media',
'pressao', 'pressao_predita', 'pressao_temp_media'] +
[col for col in dados.columns if col.startswith('hora_')]
dados = dados[colunas]

nome_arquivo, extensao_arquivo = os.path.splitext(arquivo_dados)
arquivo_saida = f"{nome_arquivo}_trat.xlsx"
dados.to_excel(arquivo_saida, index=False)
print(f"Arquivo Excel com os dados tratados foi gerado com sucesso: {arquivo_saida}")

# Extrapolar a pressão até t = 1.5 * t_max
t_max = dados['tempo'].max()
tempos_extrapolados = np.arange(dados['tempo'].max() + 1, 1.5 * t_max + 1, 1)
pressao_extrapolada = [funcao_pressao(t, temperatura_media,
temp_entrada_media, temp_saida_media) for t in tempos_extrapolados]
```

```
dados_extrapolados = pd.DataFrame({
    'tempo': tempos_extrapolados,
    'temperatura': temperatura_media,
    'temp_entrada': temp_entrada_media,
    'temp_saida': temp_saida_media,
    'temp_escoamento_media': (temp_entrada_media + temp_saida_media) / 2,
    'pressao': np.nan,
    'pressao_predita': pressao_extrapolada,
    'pressao_temp_media': pressao_extrapolada
})

dados_completos = pd.concat([dados, dados_extrapolados], ignore_index=True)
dados_completos = dados_completos[colunas]
arquivo_saida = f"{nome_arquivo}_trat.xlsx"
dados_completos.to_excel(arquivo_saida, index=False)
print(f"Arquivo Excel com os dados iniciais e
extrapolados foi gerado com sucesso: {arquivo_saida}")

# Salvar resultados em um bloco de notas (acrescentando no final)
coef_a = coeficientes[0] if len(coeficientes) > 0 else None
coef_b = coeficientes[1] if len(coeficientes) > 1 else None

nome_teste = os.path.splitext(os.path.basename(arquivo_dados))[0]
linha_resultado = f"{nome_teste} {r2:.4f} {mse:.4f} {dw:.4f} {coef_a:.6f} {coef_b:.6f}\n"

arquivo_resultados = os.path.join(os.path.dirname(os.path.abspath(__file__)),
"resultados_teste.txt")

with open(arquivo_resultados, "a", encoding="utf-8") as f:
    f.write(linha_resultado)
```

Anexos

ANEXO A – Artigo publicado

Este anexo apresenta o artigo publicado a partir dos resultados desenvolvidos no presente trabalho de doutorado.

Experimental Determination of Wax Appearance Temperature (WAT) in Brazilian Presalt Petroleum via HP μ DSC: Effects of Pressure and Gas Composition

Published as part of ACS Omega special issue "Chemistry in Brazil: Advancing through Open Science".

Marcelo Tai,* Roberto Carlos G. de Oliveira,* Érika A. Carvalho,* Thais L. de Carvalho,* and Electo E. Silva Lora*




Cite This: <https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06286>



Read Online

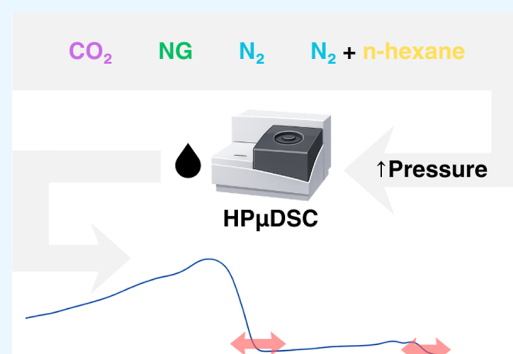
ACCESS |

 Metrics & More

 Article Recommendations

 Supporting Information

ABSTRACT: Considered a primary energy source, crude oil is essential for the production of industrial inputs. With the increase in investments in deepwater production systems, technological challenges emerge, especially in the exploitation of the Brazilian presalt, where the formation of hydrates and wax deposits can pose flow assurance risks. In addition to conditions that favor deposit formation, such as low seabed temperature, these fields also present a high gas/oil ratio and elevated pressures—factors that can alter the kinetics and thermodynamics of the phenomenon. This study aims to experimentally characterize the influence of three different gases (CO₂, Natural Gas, N₂, and N₂ + *n*-hexane) at different pressures—up to 20.0 MPa gauge (MPag)—on the first and second crystallization events of a dead crude oil sample from the Brazilian presalt. The experiments were conducted using HP μ DSC high-pressure cells, with pressure increased by the slow and gradual injection of each gas under study. It was found that N₂ injection increases the WAT, while Natural Gas injection, in contrast, reduces the WAT. In the case of CO₂ injection, pressure intervals were observed in which WAT increases, and others in which it remains constant; this behavior was also observed for the crystallization temperature of the second event.



INTRODUCTION

The production of crude oil and gas in deep waters presents major challenges related to flow assurance issues, especially when associated with wax deposition. These deposits, which gradually accumulate on the inner walls of the pipelines over production time, reduce the effective diameter through which the flow passes, increasing the pressure drop in the line and, consequently, increasing the energy consumption for pumping the extracted fluids and reducing well productivity.^{1–4} Depending on the severity of the deposition, the pipeline can be completely blocked and, in severe cases, result in accidents and environmental disasters. A thorough understanding of this problem is essential for its effective mitigation.^{1,5,6}

Wax deposition occurs when two main factors are combined: crude oil composition and the temperature gradient. The extracted crude oil contains waxes in proportions greater than 4% of its molecular composition, and the production flow passes through a temperature gradient sufficient to reach the Wax Appearance Temperature (WAT), which is the temperature at which the waxes dissolved in crude oil begin to crystallize.^{6–8} Under this condition, small wax nuclei and aggregates are formed, which accumulate on the walls of the pipelines through a diffusion mechanism. Over time, these deposits grow and

undergo a mechanism called aging, which increases the hardness of the deeper layers, making their removal difficult even with mechanical cleaning devices (pigs).^{5,9}

There are several factors that influence the WAT of crude oil, as well as the characteristics of wax deposits. Pressure, temperature variation, flow rate, presence of water in the crude oil, and the presence and composition of gases are examples of factors that alter the wax deposition behavior.^{5,7,8,10–12} Although studies on wax deposition in crude oil have existed since the 1980s, the complexity and breadth of the topic, as well as the peculiarities of each reservoir, extraction conditions, and crude oil composition, more specific studies are still required for each application.¹³

In the deepwater crude oil production scenario, there are fields susceptible to flow assurance risks, especially when 60

Received: July 3, 2025

Revised: December 24, 2025

Accepted: December 29, 2025

61 combined with high-pressure conditions, high CO₂ concen-
62 trations, and low temperatures.^{14,15} In the Brazilian presalt
63 scenario, there is also the challenge of a high gas-to-oil ratio
64 (GOR), where the associated gas composition can reach CO₂
65 contents of up to 80% mol.^{15–17}

66 The high GOR and elevated CO₂ content in the produced
67 fluid typically lead to an increase in the size of the natural gas
68 processing plant on the topside of the FPSO (Floating
69 Production Storage and Offloading), often occupying more
70 than half of the available space on the FPSO processing decks.
71 Equally important is the need for reinjection of the CO₂
72 removed from the produced natural gas, since environmental
73 regulations do not permit its release into the atmosphere.^{3,16}

74 Avoiding bringing part of the natural gas with high CO₂
75 content to the surface processing plant not only reduces the area
76 required for natural gas processing but also reduces the energy
77 consumption associated with reinjection of CO₂ into the
78 producing reservoir. Studies have been conducted focusing on
79 the separation and subsea reinjection of natural gas with high
80 CO₂ content.^{16,18}

81 However, it should be noted that due to the high pressure in
82 the subsea presalt scenario, the gas phase is in the form of dense
83 gas, which reduces the density gradient compared to the other
84 phases (crude oil and brine). This reduction in the density
85 gradient decreases the gas–liquid separation velocity.

86 In gravity separators, it is expected that a small fraction of
87 liquid—usually below 0.5% by volume—will be entrained in the
88 separated gas stream. Likewise, a small fraction of gas is also
89 expected to be entrained in the liquid stream (crude oil–brine
90 mixture). The presence of liquids (crude oil–brine mixture) in
91 the gas stream, even at low concentrations, can generate flow
92 assurance issues in the gas stream to be reinjected, due to the risk
93 of hydrate formation from the water presence, and wax
94 deposition from the crude oil presence.

95 Hydrate formation is a thermodynamic phenomenon that can
96 be mitigated by operating outside the generation region, or
97 through continuous addition of thermodynamic or kinetic
98 inhibitors. Hydrate formation also requires the presence of a
99 minimum amount of free water in the gas stream. Generally, low
100 levels of free water do not pose a risk of hydrate formation,
101 except when accumulation points exist in the gas reinjection
102 system. While wax deposition is also thermodynamically driven,
103 it further depends on molecular diffusion mechanisms.

104 The wax deposition process is cumulative and occurs when,
105 during production flow, the crude oil temperature is below the
106 WAT. Therefore, crude oil flowing at temperatures above the
107 WAT is not subject to wax deposition. On the other hand, crude
108 oil flowing below the WAT presents a real risk of line and
109 production facility obstruction due to the gradual accumulation
110 of waxes.

111 In the case of deepwater flow of gas streams containing a small
112 fraction of crude oil at temperatures below the WAT, there is
113 also a risk of wax deposition, since the crude oil tends to adhere
114 to the cold pipeline wall, initiating the wax formation process.

115 To determine the WAT, some well-established techniques
116 exist in the literature, such as microcalorimetry (μ DSC).
117 Through thermogram analysis by cooling under isobaric
118 conditions of crude oil samples, it is possible to identify the
119 energy variation from the phase change of waxes and determine
120 the onset crystallization temperature.⁹ This method offers high
121 precision, for both dead and live crude oil samples, and is widely
122 accepted in this type of analysis.¹⁹

High-pressure microcalorimetry (HP μ DSC) extends these 123
capabilities to high-pressure conditions and is widely employed 124
in phase-equilibria studies of gas–liquid and gas–solid systems, 125
including hydrates, polymers, and complex petroleum fluids. 126
HP μ DSC has demonstrated reliable determination of 127
equilibrium temperatures and thermodynamic transitions 128
under pressures up to 30 MPa, as shown in polymer–CO₂ 129
systems where phase-transition signatures and plasticization 130
effects were accurately resolved despite strong gas-induced 131
perturbations.²⁰ Recent hydrate studies have further confirmed 132
the method's capability to detect subtle thermal events and 133
provide high-fidelity thermodynamic data in gas-rich systems 134
with pressure-sensitive equilibria, such as H₂–DIOX and CH₄- 135
based hydrates, especially when combined with complementary 136
spectroscopic characterization.²¹ In petroleum applications, 137
HP μ DSC has been successfully applied to determine WAT 138
and crystallization enthalpy under high pressure, although the 139
reliability of the measurements depends strongly on exper- 140
imental conditions such as gas saturation time, reference-cell 141
pressurization, and baseline stability.⁷ Even with these 142
limitations, the technique remains highly advantageous due to 143
its sensitivity, short analysis time, and ability to resolve 144
overlapping crystallization events, supporting its use for wax 145
precipitation studies under deepwater and presalt pressure 146
conditions. 147

It is worth noting that, by definition, the term WAT represents 148
the temperature of the first wax crystallization event in each 149
crude oil. However, other crystallization events may occur in 150
crude oil. In the case of Brazilian postsalt and presalt reservoirs, 151
many crude oil samples have been identified with two 152
crystallization events. In this scenario, the second crystallization 153
event—at a lower temperature—involves a much greater 154
amount of waxes precipitating compared to the first event. 155

Many operators combine laboratory μ DSC test results with 156
field deposition histories to establish semiempirical correlations 157
used to define the flow temperature adopted as the design basis 158
of a given subsea crude oil and gas production system. In this 159
case, it is not uncommon for the temperature of the second 160
crystallization event, with the addition of a few degrees (e.g., 5 161
K), to be considered the “adjusted WAT” in design bases. For 162
the sake of simplicity, the WAT (Wax Appearance Temper- 163
ature) is assumed to correspond to the temperature at which the 164
first crystallization occurs. 165

The determination of the WAT of Brazilian waxy crude oil by 166
high-pressure micro calorimetry (HP μ DSC) has shown that 167
pressurization with light hydrocarbon-rich gas reduces the 168
WAT, while pressurization with nitrogen increases it.^{7,8} 169

However, Juyal et al.,¹⁹ focusing on the comparison of μ DSC 170
and HP μ DSC results, did not observe significant changes in the 171
WAT in experiments with model waxy oil in the presence of 172
nitrogen under atmospheric conditions and 6.0 MPa, but did 173
observe WAT reduction with increasing pressure in the presence 174
of light hydrocarbons. This influence of light hydrocarbons was 175
also observed using a coldfinger apparatus operating up to 6.0 176
MPa, where the deposited wax mass decreased with increasing 177
pressure.²² 178

Using a high-pressure rheometer, Helsper and Liberatore²³ 179
analyzed the influence of methane under pressures up to 10.0 180
MPa, along with wax concentration in crude oil, observing that 181
WAT decreases with increasing pressure and increases with wax 182
concentration. 183

Numerical analyses fitted with experimental parameters 184
indicated that pressurization with methane and CO₂ reduces 185

186 the WAT of waxy crude oil, with the effect being more
187 pronounced for CO₂.²⁴

188 Bidart et al.,¹⁴ also through thermodynamic modeling under
189 high-pressure conditions and CO₂ concentrations, observed
190 WAT variations that increase or decrease depending on the
191 pressure range.

192 Experimental μ DSC analyses using Malaysian waxy crude oil
193 in the presence of CO₂ and pressures up to 5.0 MPa showed that
194 increasing pressure reduces the WAT of the evaluated oil.³

195 Thus, the present study aimed to experimentally determine
196 the influence of CO₂ and natural gas under high pressures, up to
197 20.0 MPa, on the WAT of a Brazilian presalt crude oil. This work
198 advances beyond previous literature by employing high-
199 sensitivity HP μ DSC to provide unprecedented resolution of
200 multiple crystallization events in Brazilian Presalt oils and new
201 insights into wax behavior under supercritical CO₂ conditions,
202 complementing recent spectroscopic approaches.²⁵ These
203 results are extremely important for the development of subsea
204 processing technologies, as they reveal how the wax deposition
205 process behaves under high-pressure conditions and in the
206 presence of CO₂.

207 ■ METHODOLOGY

208 Materials and Equipment

209 In this study, a stabilized crude oil (dead) sample representative
210 of a Brazilian presalt field was used, provided by Petrobras. Upon
211 receipt, the sample was heated to 353.15 K and homogenized in
212 a sealed container to prevent the loss of light components. This
213 procedure ensured not only the representativeness of the sample
214 but also the elimination of its wax crystallization history. After
215 this step, a smaller volume of approximately 300.0 mL was
216 separated and stored in another sealed container for use in
217 physicochemical characterization, SARA fractionation, chroma-
218 tography, and microcalorimetry tests.

219 Physicochemical Characterization

220 The following physicochemical parameters of the received dead
221 crude oil were evaluated: absolute density and API gravity
222 (ASTM D4052), kinematic and dynamic viscosity (ASTM
223 D7042), and water content (ASTM E203-24). The results are
224 shown in Table 1.

Table 1. Physicochemical Properties of the Analysed Dead Crude Oil

test	result	unit
API gravity	27.56	
absolute density (20 °C)	0.8850	g/cm ³
kinematic viscosity (20 °C)	56.45	mm ² /s
dynamic viscosity (20 °C)	49.96	mPa·s
water content	0.63	% (m/m)

Table 2. SARA Fractionation Results^a

test	volatiles (wt %)	asphalt. (wt %)	saturates (wt %)	aromatics (wt %)	resins (wt %)	retained polar ^a (wt %)	total (wt %)
1	4.21	0.79	35.24	39.45	17.24	3.07	100.00
2	5.03	0.58	34.17	43.01	14.65	2.54	100.00
3	3.46	0.90	37.45	40.58	15.83	1.78	100.00
Average	4.23	0.76	35.62	41.01	15.91	2.46	100.00

^aThe percentage of retained polar compounds was not experimentally determined. It was theoretically calculated by subtracting the sum of the recovered fractions from the total mass (100%).

SARA

225 To obtain the SARA classification of the dead crude oil, an
226 adapted version of the fractionation method based on ASTM
227 D6560 and ASTM D3279 was employed. After the removal of
228 asphaltenes according to ASTM D2007, the separation was
229 carried out using open column chromatography (OPC). The
230 saturated fraction was eluted with heptane, the aromatic fraction
231 with a 7:3 (v/v) mixture of hexane and dichloromethane, and
232 the resin fraction with a 1:1 (v/v) mixture of toluene and
233 methanol. Based on the results presented in Table 2, the
234 analyzed dead crude oil can be classified as mixed.

Chromatographic Characterization

237 The dead crude oil was subjected to a separation process to
238 isolate the saturates (SM), aromatics (AM), and polar (PM)
239 fractions. The SAP fractionation (Saturates, Aromatics, and
240 Polars) was performed using the OPC method. The saturate
241 fraction was eluted with hexane, the aromatic fraction was eluted
242 with a mixture of hexane and dichloromethane in a 7:3 (v/v)
243 ratio, and the polar fraction was eluted with methanol.

244 The analysis was carried out by gas chromatography with a
245 flame ionization detector (GC-FID), using an Agilent
246 Technologies GC 7890 chromatograph equipped with a
247 capillary column and an automatic injector.

248 The saturate fraction was injected into the chromatograph at a
249 concentration of 20 μ g/mL. A standard of *n*-alkanes ranging
250 from C₇ to C₄₀, doped with *n*-C₂₀H₄₂ (*n*-eicosane), was analyzed
251 for comparison of retention times.

252 The fractionation and GC-FID analysis processes were
253 conducted in duplicate with appreciable repeatability. The
254 chromatogram obtained for the saturate fraction (SM1) of the
255 dead crude oil is shown in Figure 1.

256 The quantification of the compounds was calculated based on
257 the equation obtained from an analytical curve of *n*-eicosane
258 with concentration points ranging from 5 to 500 μ g/mL. The
259 results are presented in Table 3.

Microcalorimetry

260 Three different gases were used for pressurizing the test cells:
261 natural gas (NG), carbon dioxide (CO₂), and nitrogen (N₂).
262 NG and CO₂ represent the main gases found in Brazilian presalt
263 reservoirs, while N₂, due to its low interaction with organic
264 molecules, was employed to assess the isolated effect of pressure.
265 The CO₂ and N₂ used had a purity grade of 99.0%. The
266 composition of the NG used is shown in Table 4.

267 High-pressure microcalorimetry (HP μ DSC) tests were
268 carried out using a MICROCALVET VII calorimeter from
269 Setaram. The system operates with two 190.0 μ L cells (one for
270 the sample and one for the reference), both made of Hastelloy
271 C276 and rated for pressures up to 100 MPa. The equipment
272 was previously calibrated using naphthalene (C₁₀H₈) as a
273 standard, following the manufacturer's instructions.

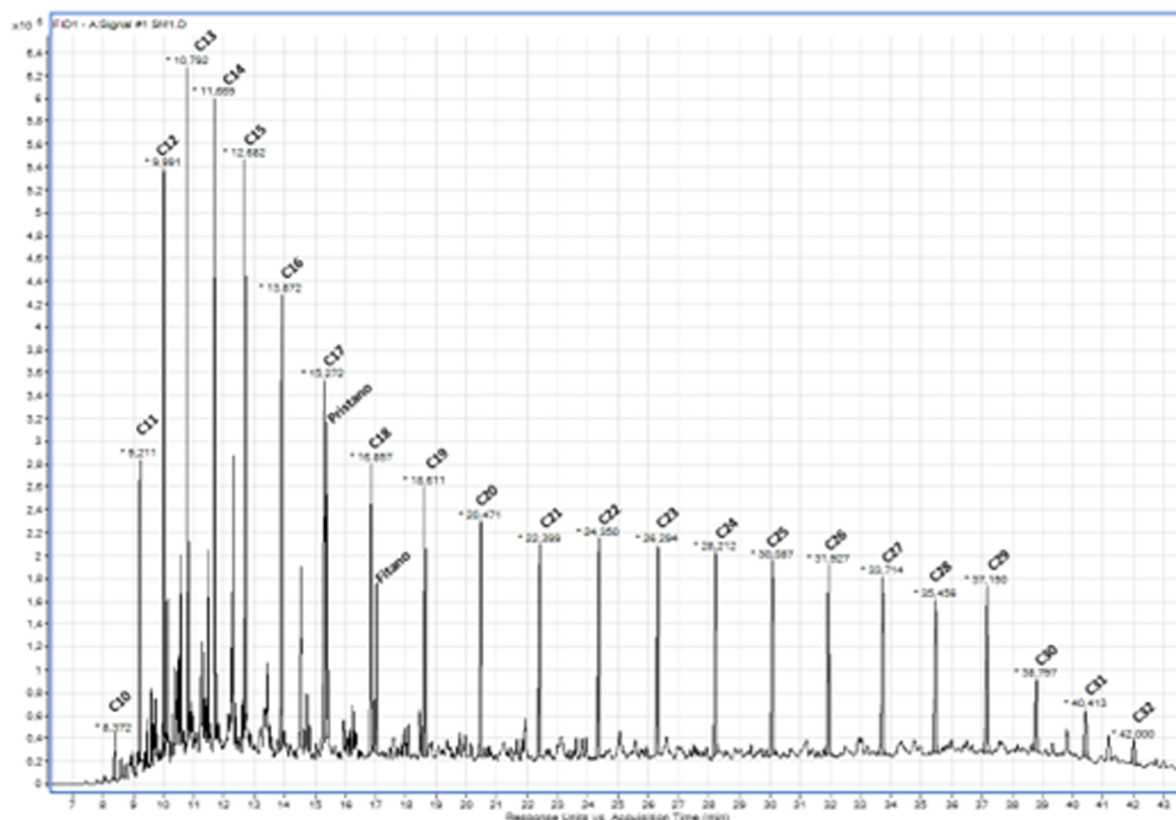


Figure 1. Chromatogram of the saturate fraction (SM1) from the Brazilian presalt dead crude oil sample used.

Table 3. Determination of the Concentration of Compounds Identified by GC-FID in the Brazilian Pre-Salt Dead Crude Oil Sample

chain	concentration (mg/mL)
C ₁₀	0.030
C ₁₁	0.073
C ₁₂	0.114
C ₁₃	0.151
C ₁₄	0.155
C ₁₅	0.141
C ₁₆	0.134
C ₁₇	0.124
Pristane	0.111
C ₁₈	0.112
Phytane	0.084
C ₁₉	0.113
C ₂₀	0.105
C ₂₁	0.101
C ₂₂	0.106
C ₂₃	0.106
C ₂₄	0.107
C ₂₅	0.108
C ₂₆	0.106
C ₂₇	0.101
C ₂₈	0.094
C ₂₉	0.105
C ₃₀	0.059
C ₃₁	0.051
C ₃₂	0.040

Table 4. Composition of the Natural Gas Mixture, Number of Moles, Partial Pressure, and Fraction Molar

component	number of moles	partial pressure (MPa)	concentration (mol %)
N ₂	3.0732	0.0259	0.5876
CO ₂	7.2185	0.0609	1.3802
CH ₄ (methane, C ₁)	468.0378	3.9492	89.4909
C ₂ H ₆ (ethane, C ₂)	32.3319	0.2728	6.1820
C ₃ H ₈ (propane, C ₃)	8.2074	0.0692	1.5693
iC ₄ H ₁₀ (isobutane, iC ₄)	1.2045	0.0102	0.2303
nC ₄ H ₁₀ (n-butane, nC ₄)	1.7787	0.0150	0.3401
iC ₅ H ₁₂ (isopentane, iC ₅)	0.5246	0.0044	0.1003
nC ₅ H ₁₂ (n-pentane, nC ₅)	0.3661	0.0031	0.0700
C ₆ ⁺	0.2568	0.0022	0.0491
total mixture	522.9994	4.4129	99.9998

To pressurize and maintain pressure during each test, a 275 syringe pump from SYRUS and a pressure controller were used. 276 This setup allows for a maximum pressure variation of 0.01 MPa 277 in the sample cell by gradually displacing the syringe piston to 278 control the gas volume introduced into the cell. Therefore, the 279 experiments were conducted under quasi-isobaric conditions. 280 The syringe pump was configured to be fed by the test gas 281 cylinder and deliver pressure to both the sample and reference 282 cells of the HP μ DSC system. The configuration of the high- 283 pressure microcalorimetry system is illustrated in Figure 2. 284

D

<https://doi.org/10.1021/acsomega.5c06286>
ACS Omega XXXX, XXX, XXX–XXX

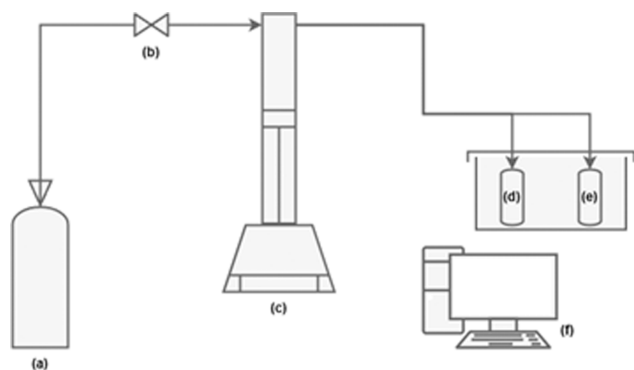


Figure 2. Configuration of the high-pressure microcalorimetry (HPμDSC) system. (a) Gas cylinder; (b) gas inlet valve; (c) syringe pump with pressure control; (d) sample cell coupled to the calorimeter; (e) reference cell coupled to the calorimeter; (f) data acquisition computer.

285 Experimental Procedure

286 At the beginning of the microcalorimetry tests, the dead crude
287 oil sample was heated and homogenized at 353.15 K for 4 h in a
288 sealed container. This step ensured that all crystallized waxes
289 were completely dissolved in the oil, providing a uniform sample
290 for characterization.^{7,8} A small aliquot of the heated oil was then
291 collected using a syringe and introduced into the HPμDSC test
292 cell. The sample mass was quantified, the test cell was sealed, and
293 then inserted into the calorimeter. A reference cell was also
294 coupled to the device.

295 Before each calorimetric measurement at a given pressure, the
296 thermal history of the oil in the test cell was reset by heating it to
297 353.15 K for 10 min. Subsequently, the temperature ramp was
298 initiated. The ramp started at 353.15 K, and the temperature was
299 decreased at a rate of 0.8 K/min until reaching 263.15 K. Finally,
300 both the test and reference cells were reheated to 303.15 K.

301 This procedure was performed in the presence of different
302 gases (N₂, CO₂, and NG) at pressures ranging from 0.1 to 20.0
303 MPag using the high-pressure microcalorimetry system
304 (HPμDSC). All experiments were carried out in triplicate.

305 Additionally, experiments were conducted with the addition
306 of 5 wt % of *n*-hexane (99.0% purity) to the dead crude oil to
307 simulate the effect of the C₅–C₁₀ fraction, which represents the
308 heavier hydrocarbons found in natural gas under subsea
309 processing conditions on the WAT. These specific tests were
310 performed using N₂ as the pressurization medium.

311 The experimental procedure adopted is described as follows.

- 312 1. Heating and homogenization of the dead crude oil
313 sample.
- 314 2. Collection of the dead crude oil sample using a syringe
315 and subsequent weighing.
- 316 3. Addition of the sample to the HPμDSC test cell.
- 317 4. Pressurization to 0.1 MPag.
- 318 5. Heating of the sample in the HPμDSC cell to 353.15 K for
319 10 min to eliminate any crystallization history and ensure
320 gas phase solubilization.
- 321 6. Execution of the test ramp at 0.1 MPag.
- 322 7. Pressure increase to the new test condition (2.5, ..., 20.0
323 MPag).
- 324 8. Heating of the sample in the HPμDSC cell to 353.15 K for
325 10 min to eliminate any crystallization history and ensure
326 gas phase solubilization.
- 327 9. Execution of the test ramp at the new test condition.

10. Repeat steps 7, 8, and 9 until completing the intended test 328
matrix. 329

11. Slow depressurization of the system. 330

Finally, a microcalorimetric analysis of the dead crude oil was 331
also performed at atmospheric pressure in the presence of air to 332
compare this result with those obtained under different 333
pressures with N₂, CO₂, and natural gas. 334

Data Processing 335

The results obtained from the microcalorimetry tests were 336
processed using the Microvelt 2.1 software from Setaram. Data 337
acquisition and baseline correction were performed following 338
established methodologies.²⁶ 339

To ensure accuracy in determining the onset of the 340
crystallization event, measures were taken to prevent the 341
occurrence of systematic bias during the analysis: control of 342
experimental conditions, equipment calibration, and blank 343
measurement. 344

The microcalorimetry system features robust thermal 345
insulation and a thermostatic bath that maintains uniform 346
temperature across the equipment, while the calorimetric 347
furnace varies the temperature within the specified range 348
without thermal interference, ensuring strict control of 349
experimental conditions. 350

The equipment was calibrated using a primary standard of 351
naphthalene, provided by the manufacturer and sealed in a 352
hermetic stainless steel cell. During the tests, four calibrations 353
were performed using the naphthalene standard, which showed 354
a maximum deviation of +0.063 K for temperature and +0.394 355
kJ/mol for fusion enthalpy. 356

The blank test was conducted at atmospheric pressure using 357
empty reference and sample cells, applying the same temper- 358
ature ramps and cooling rates as in the experiments. The 359
subtraction of the blank signal from the experimental signal was 360
performed automatically by the software. This subtraction 361
eliminates background interference, resulting in a corrected 362
thermogram that exclusively represents the sample response. 363

Figure 3 presents the thermograms of the blank test (a), the 364
raw test (b), and the baseline (c). The selected condition was the 365
nitrogen +5 wt % of *n*-hexane test at 2.5 MPag. 366

The determination of the onset temperature of crystallization 367
events is performed automatically by the software algorithm. 368
After the left and right boundaries of the peak are manually 369
marked, the onset and offset are defined at the inflection points 370
according to the selected baseline type, and the tangents are 371
automatically adjusted. A tangential baseline was adopted for the 372
first event and a horizontal baseline for the second event, both 373
originating from the first (left) point, to ensure precision in 374
determining the onset of the phase changing regarding to the 375
wax. 376

All data plots were generated using the VEUSZ software. 377
Error bars represent the standard deviation of triplicate 378
measurements. The differences in crystallization temperatures 379
between conditions were calculated, and the associated 380
uncertainties were propagated accordingly. 381

RESULTS AND DISCUSSION 382

Thermogram of the Dead Crude Oil at Atmospheric 383 Pressure 384

The heat flow versus temperature curve (thermogram) of the 385
dead crude oil evaluated at atmospheric pressure and in the 386
presence of air is shown in Figure 4. As can be observed, this 387
f4

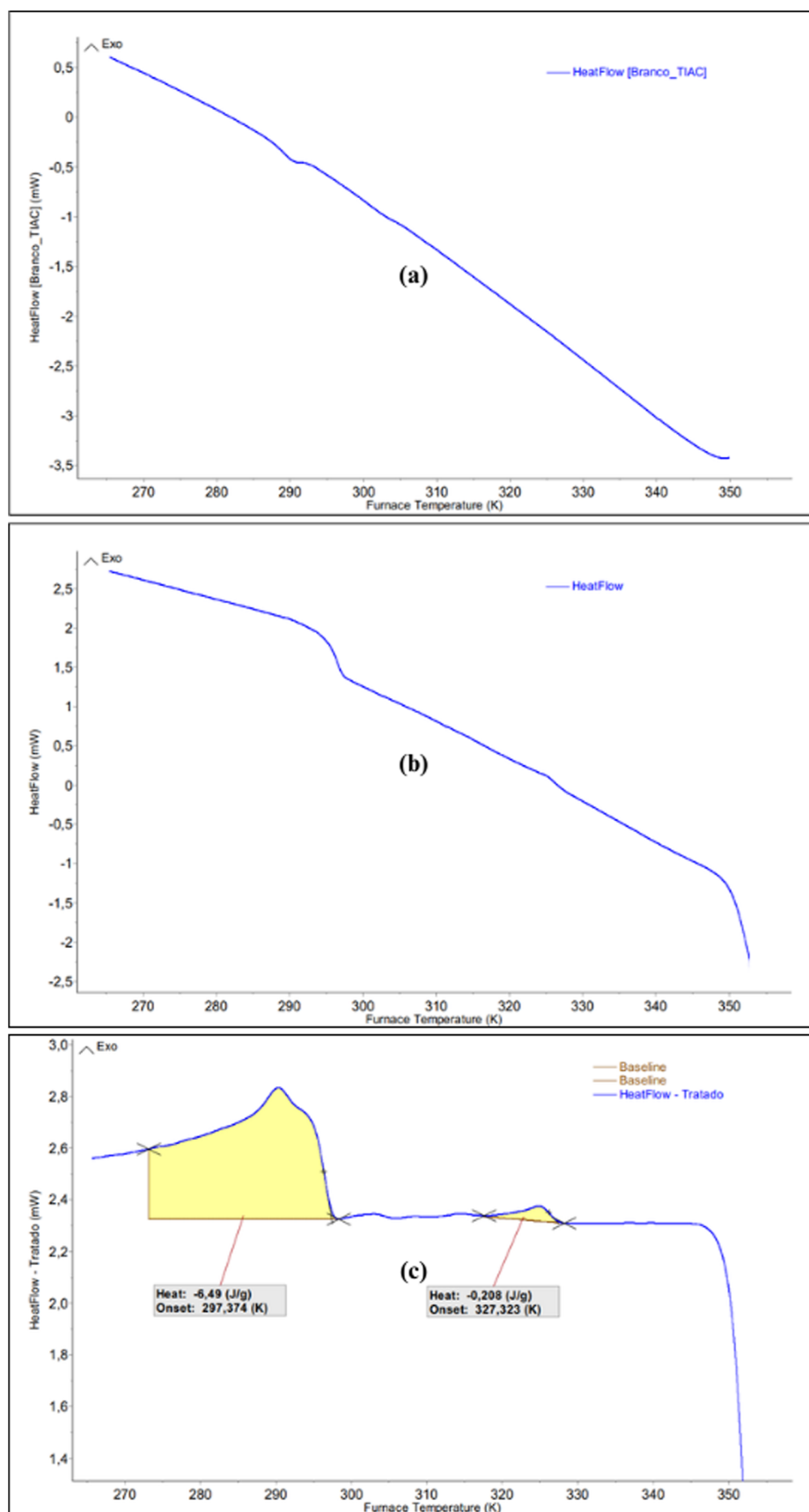


Figure 3. Data treatment procedures for the thermogram of dead crude oil with N_2 + 5 wt % of *n*-hexane at 2.5 MPa. (a) Blank measurement, (b) raw crude oil thermogram, and (c) determination of crystallization temperatures.

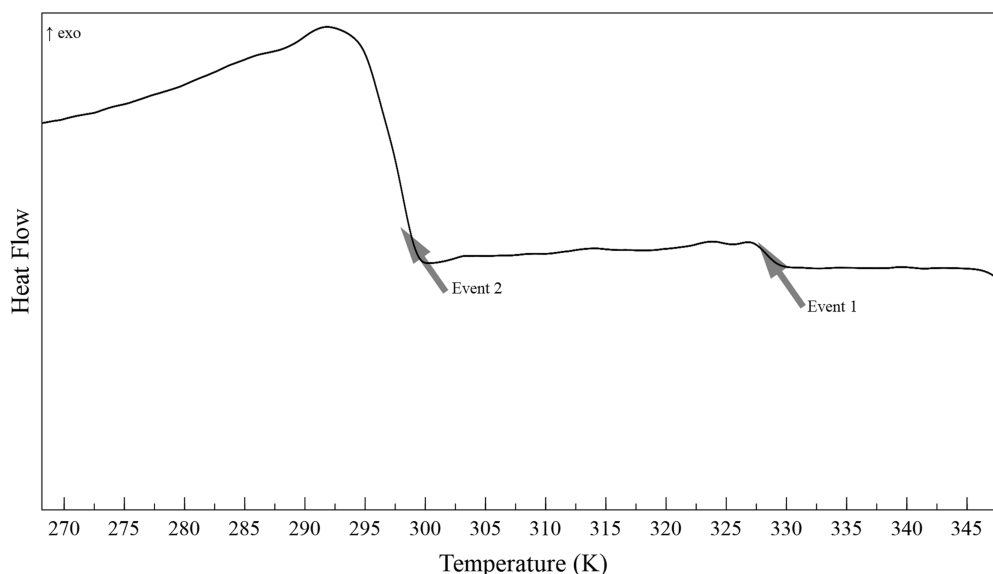


Figure 4. Dead crude oil thermogram at atmospheric pressure and in the presence of air, obtained in the high-pressure cell.

388 dead crude oil exhibits two crystallization events. The first event,
389 at 328.18 ± 1.49 K, represents a small energy variation when
390 compared to the second crystallization event at 298.49 ± 1.05 K.
391 Thus, it can be stated that the amount of paraffins precipitating
392 during the second event is significantly higher than during the
393 first crystallization event.

394 It is worth noting that the paraffins precipitating in the first
395 event act as nucleation sites for the paraffins that precipitate
396 during the second crystallization event, which in practice
397 accelerates the crystal growth process associated with the second
398 event.

399 The existence of two distinct crystallization events has also
400 been documented in other Brazilian crude oils.^{27,28}

401 Influence of Pressure and Gas Phase Composition on the 402 Temperature of the First and Second Crystallization Events

403 Table 5 reports the mean values and standard deviations of the
404 temperatures obtained from three replicate experiments under
405 each condition, showing that the repeatability in determining
406 the onset of the wax crystallization event is satisfactory. The tests
407 with carbon dioxide exhibited larger variations, which can be
408 attributed to the high sensitivity of the fluid's properties (e.g.,
409 density, solvation power) to minor fluctuations in pressure and
410 temperature near its critical point, making the thermal signal and
411 baseline less stable. The determination procedure followed the
412 same methodology as for the other gases but was not carried out
413 at pressures where the energy variation of the gas was greater
414 than that associated with the phase transition of the wax crystals.

415 Pressurization with Nitrogen (N₂)

416 Figure 5 shows the temperatures of the first and second
417 crystallization events as a function of crude oil pressurization
418 with nitrogen, from 0.1 to 20.0 MPa. Under the evaluated
419 thermodynamic conditions, nitrogen remains in the gaseous
420 phase. From the analysis of this figure, it is observed that
421 nitrogen pressurization gradually increases the temperature of
422 both crystallization events: from 328.26 ± 0.71 to 330.95 ± 0.47
423 K (difference of $+2.688 \pm 0.849$ K) for the first event and from
424 298.52 ± 0.24 to 300.98 ± 0.21 K ($+2.46 \pm 0.32$ K) for the
425 second event.

Table 5. Onset Temperatures (K) of the First and Second Crystallization Events under Different Gas Atmospheres and Pressures^a

pressure (MPa)	gas	first event temperature (K)	second event temperature (K)
0.1	N ₂	328.26 ± 0.71	298.52 ± 0.24
0.1	N ₂ + <i>n</i> -hexane	327.75 ± 0.35	297.44 ± 0.14
0.1	natural gas	327.71 ± 0.96	298.29 ± 0.15
0.1	CO ₂	328.10 ± 1.06	298.26 ± 0.43
2.5	N ₂	328.53 ± 0.69	298.83 ± 0.18
2.5	N ₂ + <i>n</i> -hexane	327.54 ± 0.17	297.56 ± 0.14
2.5	natural gas	327.63 ± 0.46	298.12 ± 0.23
2.5	CO ₂	326.52 ± 0.74	296.85 ± 0.24
5.0	N ₂	328.85 ± 0.60	299.07 ± 0.18
5.0	N ₂ + <i>n</i> -hexane	327.76 ± 0.26	297.84 ± 0.14
5.0	natural gas	327.23 ± 0.35	297.71 ± 0.53
5.0	CO ₂	324.66 ± 0.64	294.91 ± 0.02
7.5	N ₂	329.08 ± 0.47	299.35 ± 0.18
7.5	N ₂ + <i>n</i> -hexane	328.09 ± 0.05	298.12 ± 0.12
7.5	natural gas	326.25 ± 0.74	296.88 ± 0.91
7.5	CO ₂	–	–
10.0	N ₂	329.41 ± 0.48	299.64 ± 0.17
10.0	N ₂ + <i>n</i> -hexane	328.33 ± 0.22	298.34 ± 0.14
10.0	natural gas	326.22 ± 0.45	296.78 ± 0.79
10.0	CO ₂	–	–
12.5	N ₂	329.73 ± 0.52	299.97 ± 0.16
12.5	N ₂ + <i>n</i> -hexane	328.56 ± 0.14	298.62 ± 0.18
12.5	natural gas	325.29 ± 0.63	296.02 ± 0.86
12.5	CO ₂	–	295.02 ± 0.26
15.0	N ₂	330.01 ± 0.56	300.24 ± 0.15
15.0	N ₂ + <i>n</i> -hexane	328.93 ± 0.21	298.95 ± 0.15
15.0	natural gas	324.85 ± 0.76	295.68 ± 0.96
15.0	CO ₂	321.71 ± 1.55	295.05 ± 0.55
20.0	N ₂	330.95 ± 0.47	300.98 ± 0.21
20.0	N ₂ + <i>n</i> -hexane	329.60 ± 0.29	299.62 ± 0.17
20.0	natural gas	324.28 ± 0.91	295.52 ± 0.94
20.0	CO ₂	322.55 ± 1.80	295.81 ± 0.85

^aValues represent: mean \pm standard deviation.

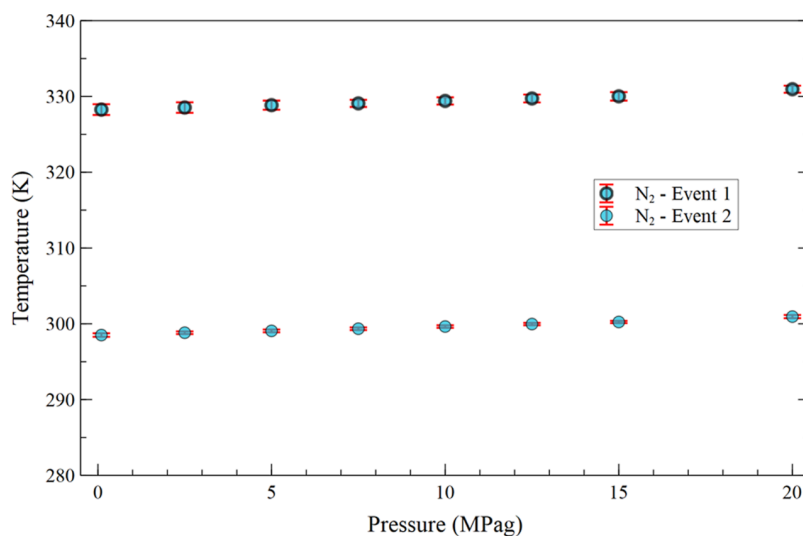


Figure 5. Average temperature of the first and second crystallization events as a function of nitrogen pressurization from 0.1 to 20.0 MPag.

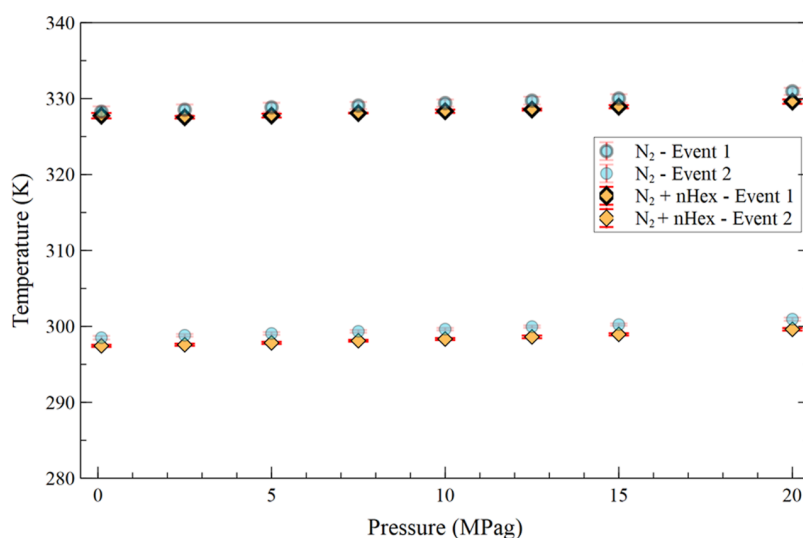


Figure 6. Average temperature of the first and second crystallization events as a function of nitrogen pressurization from 0.1 to 20.0 MPag with the addition of 5 wt % *n*-hexane to the crude oil and N₂ (base case).

426 This behavior can be explained by nitrogen's higher affinity for
427 the lighter nonpolar fractions of crude oil compared to the
428 heavier nonpolar fractions, such as paraffins. For comparison
429 purposes, studies conducted by Battino, Rettich, and Tomina-
430 ga²⁹ show that nitrogen's solubility in *n*-hexane (*n*-C₆) is about
431 twice as high as in *n*-hexadecane (*n*-C₁₆). As nitrogen dissolves
432 into the crude oil, light-intermediate alkane molecules (C₂ to
433 C₁₀), which are good paraffin solvents, become less available to
434 interact with heavier paraffin molecules, leading to an increase in
435 the precipitation temperature of these paraffins, as experimen-
436 tally observed by the rise in the crystallization event temper-
437 atures. Therefore, the behavior of nitrogen under pressure serves
438 as a base case for comparing the effects of other gases in the
439 subsequent plots.

440 **Pressurization with Nitrogen (N₂) and Addition of *n*-**
441 **Hexane (*n*-C₆).** To evaluate the effect of intermediate-chain *n*-
442 alkanes on the temperature of the first and second crystallization
443 events, 5 wt % of *n*-hexane (*n*-C₆) was premixed with the crude
444 oil, and the nitrogen pressurization test was repeated from 0.1 to
445 20.0 MPag. Due to its affinity for nonpolar molecules, *n*-hexane

446 is considered a good paraffin solvent. Under the tested 446
447 thermodynamic conditions, nitrogen remained in the gaseous 447
448 phase. 448

The results are shown in Figure 6. From the figure, it can be
449 seen that nitrogen pressurization from 0.1 to 20.0 MPag, in the 449
450 presence of 5 wt % *n*-hexane, raises the crystallization 450
451 temperatures from 327.75 ± 0.35 to 329.60 ± 0.29 K (+1.85 451
452 ± 0.46 K) for the first event, and from 297.44 ± 0.14 to 299.62 ± 452
453 ± 0.17 K (+2.18 ± 0.22 K) for the second event. 453

454 It can thus be concluded that even with the addition of 5 wt % 454
455 of *n*-hexane, it is not possible to completely cancel out the effect 455
456 of nitrogen pressurization on the increase in crystallization 456
457 temperatures. However, the observed temperatures remained 457
458 slightly lower than those seen when pressurization was 458
459 conducted with nitrogen alone, within the range of 0.1 to 20.0 459
460 MPag. 460

461 **Pressurization with Natural Gas (NG).** Figure 7 shows the 461
462 temperatures of the first and second crystallization events as a 462
463 function of crude oil pressurization with commercial natural gas 463
464 from 0.1 to 20.0 MPag. For comparison, the results for nitrogen 464
465 465

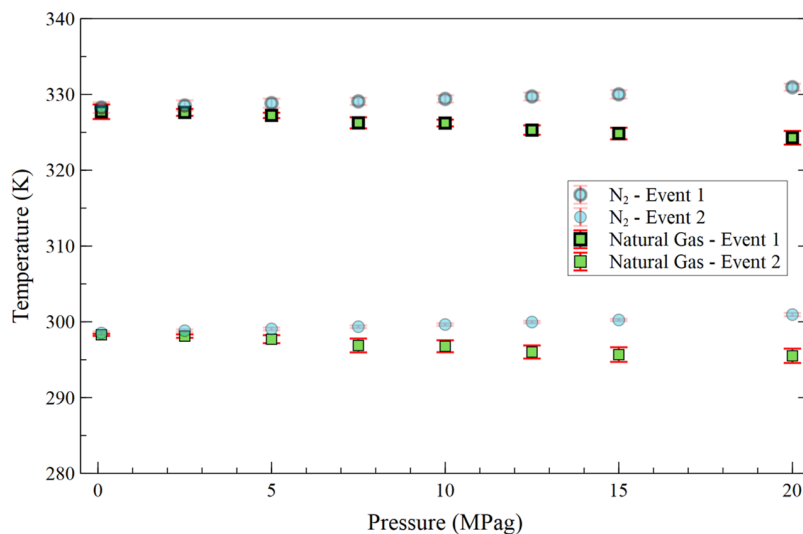


Figure 7. Average temperature of the first and second crystallization events as a function of commercial natural gas pressurization and N₂ (base case) from 0.1 to 20.0 MPag.

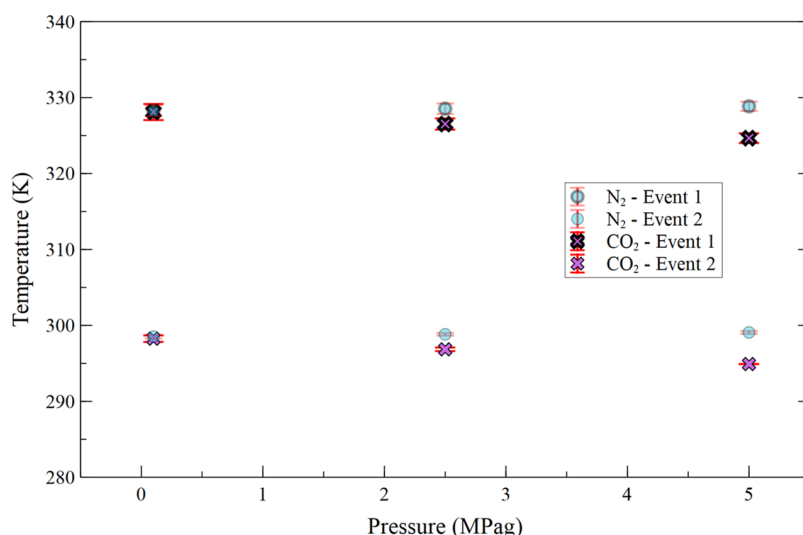


Figure 8. Average temperature of the first and second crystallization events as a function of CO₂ and N₂ (base case) pressurization from 0.1 to 5.0 MPag.

466 are also plotted. Under the evaluated conditions, the commercial
467 natural gas remains in the gaseous phase.

468 From the analysis of the figure, it is observed that
469 pressurization with natural gas gradually lowers the temperature
470 of both crystallization events: from 327.71 ± 0.69 to $324.28 \pm$
471 0.906 K (-3.43 ± 1.14 K) for the first event, and from $298.29 \pm$
472 0.15 to 295.52 ± 0.94 K (-2.77 ± 0.96 K) for the second event.

473 This behavior is associated with the affinity of nonpolar
474 components of natural gas (mainly CH₄, C₂H₆, and C₃H₈) for
475 the nonpolar paraffin molecules. As pressure increases, more of
476 these components dissolve into the crude oil, leading to lower
477 temperatures for the crystallization events. It is worth noting that
478 the commercial natural gas used contained only a small amount
479 of heavier alkanes (C₄₊ < 0.8% mol), which have greater affinity
480 and solvency for paraffins.

481 Pressurization with Carbon Dioxide (CO₂)

482 The dead crude oil pressurization tests with carbon dioxide were
483 conducted in two pressure ranges: from 0.1 to 5.0 MPag and
484 from 12.0 to 20.0 MPag.

The exclusion of the 5.0 to 10.0 MPag range was due to the
485 proximity to the critical point of CO₂ (7.39 MPa and 304.25 K),
486 where the fluid's density fluctuations and transitional behavior
487 prevented a reliable and clear interpretation of the μ DSC signal.
488

489 At pressures near the critical point of CO₂ (7.5 MPag), the
490 thermal signal from the fluid's phase transitions overshadowed
491 the wax crystallization events, making it not possible to reliably
492 determine the crystallization temperatures.

493 **Figure 8** presents the temperatures of the first and second
494 crystallization events as a function of crude oil pressurization
495 with CO₂ from 0.1 to 5.0 MPag. Analysis shows that CO₂
496 pressurization lowers the crystallization temperatures from
497 327.65 ± 1.06 to 324.66 ± 0.64 K (-3.44 ± 1.24 K) for the
498 first event, and from 298.68 ± 0.43 to 294.91 ± 0.02 K (-3.493
499 ± 0.433 K) for the second event. In this pressure range, while
500 bulk CO₂ remains in the gaseous state, it exhibits significant and
501 increasing solubility in crude oil with rising pressure, as
502 demonstrated by Mosavat et al.³⁰ The dissolution of CO₂ into
503 the oil phase may be the primary mechanism responsible for the

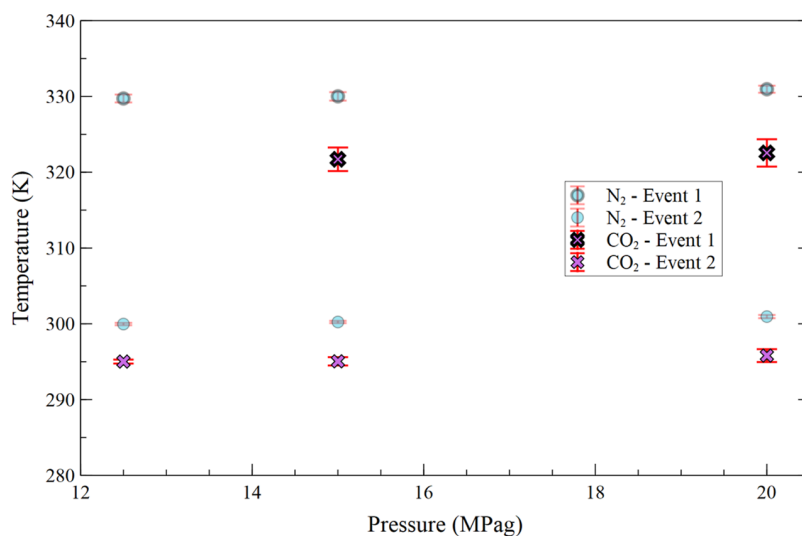


Figure 9. Average temperature of the first and second crystallization events as a function of CO₂ and N₂ (base case) pressurization from 12.0 to 20.0 MPag.

reduction in crystallization temperatures observed in this range.³¹

Figure 9 shows the temperatures of the first and second crystallization events as a function of crude oil pressurization with CO₂ from 10.0 to 20.0 MPag. In this pressure range and for temperatures above 304 K, CO₂ is a supercritical fluid that behaves like a dense gas, and the measured crystallization temperatures exhibited no statistically significant trend. The calculated crystallization temperatures were $+0.84 \pm 2.38$ K for the first event and $+0.79 \pm 0.89$ K for the second event, indicating that the observed changes lie within the experimental uncertainty. Therefore, crystallization temperatures can be considered constant within this pressure range.

Mosavat et al.³⁰ also demonstrated that the oil swelling factor (SF) increases up to the pressure corresponding to the CO₂ phase transition. At equilibrium pressures beyond this point, the CO₂–oil interaction is primarily governed by the extraction of the remaining light to medium hydrocarbons rather than by oil swelling. Consequently, the oil phase begins to contract, leading to a reduction in the swelling factor. This behavior was attributed to the formation of a high-density CO₂-rich phase with an enhanced ability to extract light to medium hydrocarbon components from the crude oil, thereby offsetting part of the CO₂ solvency effect on the crystallization temperatures.

The most significant finding of this study is the net effect of CO₂ across the entire pressure range (0.1 to 20.0 MPag). A substantial and statistically significant reduction in crystallization temperatures is observed: from 328.10 ± 1.06 to 322.55 ± 1.80 K (-5.55 ± 2.09 K) for the first event, and from 298.41 ± 0.43 to 295.81 ± 0.85 K (-2.60 ± 0.96 K) for the second event. This overall decrease confirms that the solvent effect of CO₂ is the dominant phenomenon governing the system's behavior.

However, the trajectory of this reduction exhibits a nonlinear behavior. The nearly constant crystallization temperatures observed within the supercritical pressure range (10.0–20.0 MPag) suggest the predominance of a competing mechanism, namely the extraction of light to medium hydrocarbon components, which mitigates the solvent effect of CO₂.

We also propose that light to intermediate hydrocarbons (C₅–C₁₀) act as natural solvents (peptizers) for heavier, amphiphilic molecules such as resins and asphaltenes. Their

selective extraction by CO₂ disrupts the colloidal equilibrium of the crude oil, potentially leading to asphaltene flocculation and the formation of colloidal aggregates. These aggregates may subsequently serve as effective nucleation sites for paraffin crystallization, thereby interfering with the crystallization process and counteracting the solvent effect of CO₂ on paraffin molecules.

This mechanism is strongly supported by the findings of Shi et al.,³² who demonstrated that multiple cycles of CO₂ injection preferentially extract light and intermediate components (C₂–C₁₀), thereby enriching the residual oil in heavier fractions (C₁₁₊) and promoting asphaltene precipitation and flocculation. Consequently, the competition between CO₂ solvation (which lowers the crystallization temperature) and this nucleation mechanism (which increases it) contributes to the stabilization of crystallization temperatures in the supercritical regime. Nevertheless, the pronounced net reduction observed from 0.1 to 20.0 MPag unequivocally indicates that the solvation effect of CO₂ predominates over the entire pressure range.

Discussion on the Use of Dead Oil and Implications for Live Oil Systems

It is well-established in the literature that the use of dead oil, as in this study, presents limitations when directly extrapolating results to live oil in flowlines or reservoirs.^{7,8,19} Live oil, saturated with reservoir gases under high pressure, typically exhibits a lower crystallization temperature due to the solubilizing effect of light ends (C₁–C₇) on wax.

In this experimental setup, gas dissolution into the dead crude oil inside the sealed HPμ DSC cell occurs under controlled pressure, creating a gas-saturated oil system that allows investigation of gas effects on wax crystallization. However, the initial absence of these light ends in the dead oil means the mixture's composition differs from authentic live oil, potentially leading to a higher measured WAT compared to the true live oil value.

If these tests were to be repeated with authentic live oil, we would anticipate a further reduction in the WAT for all gases tested, particularly for natural gas and CO₂, as the light-intermediate hydrocarbons and CO₂ would act as additional solvents. The observed trends—N₂ increasing WAT and

hydrocarbon gases/CO₂ decreasing it—would likely remain valid, but the absolute temperature values would be shifted downward. Furthermore, the potential for partial loss of volatile components during sample handling, even from sealed containers, is a known challenge and could contribute to a slight overestimation of the WAT. Therefore, the data presented here should be interpreted as a conservative estimate (higher WAT) for flow assurance design purposes, highlighting the critical effect of gas composition under high pressure.

CONCLUSIONS

This study demonstrated that gas composition and pressure critically influence the wax crystallization temperatures of a Brazilian presalt dead crude oil. Nitrogen pressurization increased the temperatures, while natural gas and subcritical CO₂ reduced them. However, a key finding was the stabilization of the crystallization temperature under supercritical CO₂ conditions (10.0–20.0 MPa), suggesting the emergence of a competing mechanism where the extraction of light-intermediate hydrocarbons counteracts the solvent effect of CO₂.

Beyond these specific findings, our work provides several distinct advancements to the field: (i) Novel Detection of Multiple Crystallization Events: Using high-sensitivity HP μ DSC, we identified two distinct crystallization temperatures in Brazilian Presalt crude oils, revealing a more complex crystallization behavior than previously reported with single-point WAT detection methods like FT-IR.²⁵ (ii) Comprehensive Study on Brazilian Presalt Oils: Our work provides the detailed characterization of wax crystallization under high-pressure gases for this economically critical petroleum system. (iii) New Insight into Supercritical CO₂ Behavior: We discovered and mechanistically explained the crystallization temperature stabilization under supercritical CO₂ conditions (10.0–20.0 MPa), revealing the competition between CO₂ solvation and light hydrocarbon extraction. (iv) Direct Thermodynamic Measurements: unlike spectroscopic methods, DSC directly measures the heat flow associated with phase transitions, providing fundamental thermodynamic data on the crystallization process. While previous studies have confirmed the WAT-suppressing effects of CO₂ and natural gas, our work provides a more fundamental understanding through higher-resolution detection of complex crystallization behavior and new mechanistic insights specific to Presalt petroleum systems.

While the trends observed are expected to hold for live oil, future work should focus on direct characterization of asphaltene behavior under high pressure to further elucidate the precise mechanisms identified in this study. These findings underscore the critical importance of considering both gas composition and pressure in flow assurance strategies.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.5c06286>.

Table of each Temperature Crystallization. The complete data set of all crystallization temperature measurements from triplicate experiments is available as an Excel spreadsheet in the Supporting Information files. File: Complete_Crystallization_Data set.xlsx The spreadsheet contains the following sheets: Sheet 1: Baseline measurements (oil without gas). Sheet 2: CO₂ pressurization data. Sheet 3: N₂ pressurization data. Sheet 4: Natural Gas

pressurization data. Sheet 5: N₂ + *n*-Hexane mixture data. All temperatures are reported in Celsius values (XLSX)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

Marcelo Tai – Instituto de Engenharia Mecânica (IEM), Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, Minas Gerais 37500-903, Brazil; Centro Tecnológico para o Pré-sal Brasileiro (CTPB), Estiva, Minas Gerais 1200, Brazil; orcid.org/0000-0003-3954-8156; Email: marcelotai@unifei.edu.br

Roberto Carlos G. de Oliveira – Centro Tecnológico para o Pré-sal Brasileiro (CTPB), Estiva, Minas Gerais 1200, Brazil; Email: roberto@ctpb.tec.br

Erika A. Carvalho – Centro Tecnológico para o Pré-sal Brasileiro (CTPB), Estiva, Minas Gerais 1200, Brazil; Email: erika@ctpb.tec.br

Thais L. de Carvalho – Centro Tecnológico para o Pré-sal Brasileiro (CTPB), Estiva, Minas Gerais 1200, Brazil; Email: thais@ctpb.tec.br

Electo E. Silva Lora – Instituto de Engenharia Mecânica (IEM), Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI), Itajubá, Minas Gerais 37500-903, Brazil; Email: electo@unifei.edu.br

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acsomega.5c06286>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Petrobras for the partnership (TC0050.01.19.527.21.9) and the Brazilian National Agency of Petroleum, Natural Gas and Biofuels (ANP), together with Brazilian Federal Agency for Support and Evaluation of Graduate Education (CAPES) and the National Council for Scientific and Technological Development (CNPq), for supporting this research. The authors also acknowledge UFES—LABPETRO for performing the chromatographic analyses.

REFERENCES

- (1) Azevedo, L. F. A.; Teixeira, A. M. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. *Pet. Sci. Technol.* **2003**, *21*, 393–408.
- (2) Eniolorunda, O. V.; Chapoy, A.; Burgass, R. Phase equilibria of waxy live oil systems containing CO₂: Experimental measurements and thermodynamic modeling. *Energy Fuels* **2021**, *35*, 3731–3741.
- (3) Hosseinipour, A.; Japper-Jaafar, A. B.; Yusup, S. The effect of CO₂ on wax appearance temperature of crude oils. *Procedia Eng.* **2016**, *148*, 1022–1029.
- (4) Jafari Behbahani, T.; Beigi, A. A. M.; Taheri, Z.; Ghanbari, B. Investigation of wax precipitation in crude oil: Experimental and modeling. *Petroleum* **2015**, *1*, 223–230.
- (5) Kiyngi, W.; Guo, J. X.; Xiong, R. Y.; Su, L.; Yang, X. H.; Zhang, S. L. Crude oil wax: A review on formation, experimentation, prediction, and remediation techniques. *Pet. Sci.* **2022**, *19*, 2343–2357.
- (6) Roenningsen, H. P.; Bjoerndal, B.; Baltzer Hansen, A.; Batsberg Pedersen, W. Wax precipitation from North Sea crude oils. I. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy Fuels* **1991**, *5*, 895–908.
- (7) Vieira, L. C.; Buchuid, M. B.; Lucas, E. F. Effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. I. Selection of test conditions by microcalorimetry. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2208–2212.

- (8) Vieira, L. C.; Buchuid, M. B.; Lucas, E. F. Effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. II. Evaluation of crude oils and condensate. *Energy Fuels* **2010**, *24*, 2213–2220.
- (9) Aiyejina, A.; Chakrabarti, D. P.; Pilgrim, A.; Sastry, M. K. S. Wax formation in oil pipelines: A critical review. *Int. J. Multiphase Flow* **2011**, *37*, 671–694.
- (10) Quan, Q.; Wang, W.; Wang, P.; Zhou, Y.; Gong, J. Wax deposition of water-in-crude oil emulsion in a flow-loop apparatus. *Pet. Sci. Technol.* **2015**, *33*, 520–526.
- (11) Tarantino, G. B.; Vieira, L. C.; Pinheiro, S. B.; Mattedi, S.; Santos, L. C. L.; Pires, C. A. M.; Góis, L. M. N.; Santos, P. C. S. Characterization and evaluation of waxy crude oil flow. *Braz. J. Chem. Eng.* **2016**, *33*, 1063–1071.
- (12) Zhu, H.; Lei, Y.; Li, C.; Yao, B.; Yang, F.; Li, S.; Peng, H.; Yu, P. Experimental and mechanism investigation on flowability and wax deposition of waxy crude oil with dissolved CH₄ by pressurized laboratory apparatus. *Fuel* **2023**, *343*, 127907.
- (13) Kané, M.; Djabourov, M.; Volle, J. L. Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions. *Fuel* **2004**, *83*, 1591–1605.
- (14) Bidart, A. M. F.; Passarelli, F. M.; Pasqualette, M. d. A.; Carneiro, J. N. E.; Spelta, M. J. M.; Lima, G. d. S. V.; Oliveira, F. S.; Palacios, M.; Hayashi, L. M.; Da Fonseca Junior, R. Thermodynamic modelling and analysis of wax precipitation for CO₂-rich Brazilian pre-salt live oils. *Rio Oil and Gas Expo and Conference* **2022**, *22*, 452–453.
- (15) Pasqualette, M. A.; Carneiro, J. N. E.; Johansen, S. T.; Løvfall, B. T.; Fonseca, R.; Ciambelli, J. R. P. A numerical assessment of carbon-dioxide-rich two-phase flows with dense phases in offshore production pipelines. *SPE J.* **2020**, *25*, 712–731.
- (16) Souza, A. F. F.; Secchi, A. R.; Souza, M. B. CO₂ subsea separation: Concept & control strategies. *IFAC-PapersOnLine* **2019**, *S2*, 790–795.
- (17) Santos, E. V. S.; Cerqueira, J. R.; Prinzhofer, A. *Origin of CO₂ in Brazilian basins*; California, 2012.
- (18) Passarelli, F. M.; Moura, D. A. G.; Bidart, A. M. F.; Silva, J. P.; Vieira, A. J. M.; Frutuoso, L. F. A. *HISEP: A game changer to boost the oil production of high GOR and high CO₂ content reservoirs*; OTC, 2019; pp 1–5.
- (19) Juyal, P.; Cao, T.; Yen, A.; Venkatesan, R. Study of live oil wax precipitation with high-pressure micro-differential scanning calorimetry. *Energy Fuels* **2011**, *25*, 568–572.
- (20) Huang, E.; Liao, X.; Zhao, C.; Park, C. B.; Yang, Q.; Li, G. Effect of unexpected CO₂'s phase transition on the high-pressure differential scanning calorimetry performance of various polymers. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2016**, *4*, 1810–1818.
- (21) Zhang, J.; Li, Y.; Li, Y.; Xiao, M.; Rao, Y.; Linga, P.; Chen, L.; Yin, Z. Phase equilibria and guest gas occupancy characteristics of H₂-dioxane hydrates based on calorimetric and raman analysis. *Fluid Phase Equilib.* **2025**, *589*, 114262.
- (22) Quan, Q.; Ran, W.; Yang, L.; Gao, G.; Wang, S.; Gong, J. The effect of pressure on wax deposition from wax-solvent mixtures with natural gas. *J. Pet. Sci. Eng.* **2018**, *171*, 1318–1325.
- (23) Helsper, S.; Liberatore, M. W. Wax appearance temperature under shear in methane-saturated mineral oil + paraffin wax mixtures: Effects of concentration and pressure. *Fuel* **2024**, *357*, 129671.
- (24) Sousa, A. M.; Ribeiro, T. P.; Pereira, M. J.; Matos, H. A. How do methane, carbon dioxide or fatty acids affect waxy crude oils? *Energies* **2022**, *16*, 406.
- (25) Shalygin, A. S.; Kozhevnikov, I. V.; Morozov, E. V.; Martyanov, O. N. Features of wax appearance temperature determination of waxy crude oil using attenuated total reflection fourier transform infrared spectroscopy under ambient and high pressure. *Appl. Spectrosc.* **2024**, *78*, 277–288.
- (26) Zhang, J.; Li, Y.; Yin, Z.; Zheng, X.; Linga, P. How THF tunes the kinetics of H₂-THF hydrates? A kinetic study with morphology and calorimetric analysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2023**, *62*, 21918–21932.
- (27) de Oliveira, M. C. K.; Teixeira, A.; Vieira, L. C.; de Carvalho, R. M.; de Carvalho, A. B. M.; do Couto, B. C. Flow assurance study for waxy crude oils. *Energy Fuels* **2011**, *26*, 2688–2695.
- (28) Paiva, F. L.; Marchesini, F. H.; Calado, V.; Galliez, A. P. Wax precipitation temperature measurements revisited: the role of the degree of sample confinement. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 6862–6875.
- (29) Battino, R.; Rettich, T. R.; Tominaga, T. The solubility of nitrogen and air in liquids. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1984**, *13*, 563–600.
- (30) Mosavat, N.; Abedini, A.; Torabi, F. Phase behaviour of CO₂-brine and CO₂-oil systems for CO₂ storage and enhanced oil recovery: experimental studies. *Energy Procedia* **2014**, *63*, 5631–5645.
- (31) Sun, G.; Sheng, F.; Li, Q.; Li, C.; Yang, F.; Yao, B. Influence of CO₂ treatment pressure on the chemical composition and rheological properties of degassed waxy crude oil. *ACS Omega* **2024**, *9*, 51337–51348.
- (32) Shi, Q.; Gong, S.; Qin, X. Effect of CO₂ Huff and Puff Rounds on Crude Oil Properties. *J. Chem.* **2023**, *2023*, 1–8.