

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Estudo do Comportamento Reológico de Misturas de Glicerina Bruta em Petróleo Pesado

AUTORES:

Wenna Raissa dos Santos Cruz

Maitte Carolina Moura Gomes

Gabriel Francisco da Silva

INSTITUIÇÃO:

Universidade Federal de Sergipe

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Estudo do Comportamento Reológico de Misturas de Glicerina Bruta em Petróleo Pesado

Abstract

Petroleum is a fuel originating from deposition of organic material deposited together with its sediments. It is basically constructed of atoms of carbon and hydrogen, which form hydrocarbons, and a small content of sulfur, nitrogen and oxygen, that are known as heteroatoms. In nature, there are several kinds of oil, which have different values of density and viscosity. Oil density reflects the quantity of light and heavy fractions of crude oils, being it is an additive property on a volumetric base. The discovery of enormous reserves heavy and extra heavy oils, couples with the worldwide increase to demand for oil, has created within the oil industries a technological challenge concerning the production of those fluids. The objective of this work is to study the utilization of raw glycerin to improve the flow of heavy and extra heavy oils. Rheological analysis were carried out in mixtures of 10, 20 and 30 % of glycerin to oil, and evaluated at 25, 35 and 45 °C. It was observed that the adding of raw glycerin into the oil can form less viscous solutions than the glycerin itself. A mathematic model was created from the data collected which verifies that the rheological model that best represents the rheological curves of the solutions produced in this study is the Bingham model, which characterizes the fluids as ideal with a yield stress. The raw glycerin used originated as a byproduct of biodiesel, fuel produced from vegetable oils or animal fats. The adding of glycerin to oil decreased oil viscosity at smaller values than the viscosity of glycerin itself and could also oil deposition during the duct wall along the flow.

Introdução

A reologia é a ciência que estuda a deformação da matéria quando a esta é aplicada uma determinada força, (MACHADO, 2002). É a ciência que estuda a resposta de um material à aplicação de uma tensão ou deformação, (TOLEDO, 1991).

A viscosidade é a principal propriedade física que descreve a resistência ao fluxo de um líquido, é a resistência friccional ou resistência viscosa de um fluido contra qualquer mudança posicional do seu elemento volumétrico. Os principais fatores que afetam a medida de viscosidade são: natureza físico-química do líquido ou composição do sistema, temperatura, pressão, taxa de cisalhamento, tempo e campo elétrico.

Para líquidos, a primeira equação constitutiva, equação 1, é a Lei de Newton: a tensão é proporcional à taxa de cisalhamento.

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

Onde τ é a tensão de cisalhamento, μ é a constante de proporcionalidade, a viscosidade newtoniana, e $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, definida pela diferença entre as velocidades de duas partículas com a distância entre elas, matematicamente:

$$\dot{\gamma} = \Delta V / \Delta y \quad (2)$$

Os fluidos que obedecem à Lei de Newton são chamados de fluidos newtonianos, aqueles que não obedecem são fluidos não-newtonianos.

Para os fluidos newtonianos, a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento é linear, sendo, a viscosidade igual à inclinação da reta representativa do fluido. Ao contrário dos fluidos

newtonianos, os fluidos não-newtonianos não apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento; neste caso, a viscosidade não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento. Esses valores de viscosidade são considerados como viscosidade aparente, podendo aumentar ou diminuir, de acordo com as características de cada fluido.

Existem vários modelos empíricos que descrevem o comportamento dos fluidos não newtonianos, ajustando suas curvas reológicas com alguns outros parâmetros além da viscosidade. Na Tabela 1 são apresentados apenas os modelos que foram utilizados dos no desenvolvimento desse trabalho e suas equações representativas, além do modelo de Newton.

Tabela 1 – Modelos Reológicos para Fluidos Não-Newtonianos.

MODELO	EQUAÇÃO	PARÂMETROS
Oswald-de-Waele ou Lei de Potência	$\tau = k(\dot{\gamma})^n$ (3)	k = índice de consistência (Pa s ⁿ) n = índice de comportamento do fluido (adimensional)
Bingham	$\tau = \mu_p \dot{\gamma} + \tau_L$ para $\tau > \tau_L$ $\dot{\gamma} = 0$ para $\tau \leq \tau_L$ (4)	μ_p = viscosidade plástica (Pa s) τ_L = limite de escoamento (Pa)
Herschell-Bukley	$\tau = k(\dot{\gamma})^n + \tau_L$ para $\tau > \tau_L$ $\dot{\gamma} = 0$ para $\tau \leq \tau_L$ (5)	τ_L = limite de escoamento real (Pa) k = índice de consistência (Pa.s ⁿ) n = índice de comportamento do fluido (adimensional)

Uma das maiores dificuldades das indústrias de petróleo é a produção do óleo pesado e ultrapesado, pois, a presença de compostos de alto peso molecular torna o óleo altamente viscoso, dificultando a movimentação do fluido desde reservatório até a refinaria. As tecnologias de elevação de óleos pesados no cenário marítimo são geralmente complementadas com técnicas de escoamento cujo alvo é a redução da viscosidade equivalente do fluido (redução de atrito). Entre as principais técnicas aplicáveis à produção sob águas profundas, podem ser destacadas: o controle de temperatura, o controle do padrão de escoamento e a diluição com óleo leve. Segundo BANNWART & TREVISAN (2006), nos campos marítimos, é comum a prática de injetar água em pontos estratégicos do reservatório para deslocar o óleo para os poços. Porém, esta prática possui uma baixa eficiência de recuperação do óleo, em vista de sua baixa mobilidade em relação à água, além das dificuldades relacionadas à separação das emulsões de água em óleo que tendem a se formar.

O objetivo deste trabalho foi estudar a utilização de glicerina bruta como um agente que facilite o escoamento do petróleo pesado e ultrapesado. Esse estudo foi realizado a partir de análises de curvas reológicas em misturas de 10, 20 e 30% de glicerina em petróleo, nas temperaturas de 25, 35 e 45°C. Com a ajuda de um software, foram testados alguns modelos reológicos a fim de verificar o qual ajusta melhor os dados obtidos no trabalho. Para assim poder prevê o comportamento das misturas em determinadas condições de escoamento.

Metodologia

O material utilizado foi uma mistura de petróleo e glicerina bruta. A glicerina adicionada ao petróleo foi obtida a partir da produção de biodiesel de óleo de fritura com álcool etílico em excesso, na proporção de 6:1 de álcool e óleo, em que o catalisador utilizado para a reação foi o KOH; esse processo foi realizado no Laboratório de Fluidos da RECOR GAS, localizado na Universidade Federal da Paraíba. O óleo estudado é proveniente do Campo de Castanhal, na Bahia, com densidade de 0,972 g/cm³ à 20°C, classificado como aromático intermediário. A amostra foi fornecida pela PETROBRAS.

Para a realização das misturas de óleo e glicerina nas diferentes proporções, foi utilizado um misturador confeccionado no Laboratório de Fluidos da Universidade Federal da Paraíba. Esse equipamento tem capacidade para misturar o volume máximo de um litro, e sua rotação máxima é de 1750 rpm, realizada por uma haste com duas pás.

O comportamento reológico das amostras foi determinado utilizando um reômetro Thermohaake, disponível no Laboratório de Fluidos da RECOR GAS, localizado na Universidade Federal da Paraíba, modelo VT550, com geometria de cilindros concêntricos (MV/MV1), Figura 1, onde o cilindro externo mantém-se fixo, enquanto o interno gira.

O equipamento é acoplado a um banho termostático que permite o controle da temperatura da amostra durante o ensaio, com uma variação máxima de $\pm 1^\circ\text{C}$. Ele também é conectado a um computador, no qual o Software Haake Rheowin 3 converte em sinal digital em valores de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação.



Figura 1 - Reômetro rotacional (Thermohaake, modelo VT550, Paramus, EUA), com geometria de cilindros concêntricos (MV/MV1), conectado ao computador.

O experimento iniciou-se determinando as proporções das misturas de glicerina e óleo: 10%, 20% e 30% de glicerina no volume total. As misturas foram preparadas adicionando-se o volume necessário de óleo e glicerina em Beckers de 600 mL, e submetendo-as à rotação de 1750 rpm em temperatura ambiente por um minuto.

As curvas reológicas foram geradas com a tomada de 25 pontos no intervalo de taxa de deformação entre 10 a 1000 s⁻¹, às temperaturas de 25, 35 e 45°C, depois de atingir um tempo de estabilização para a temperatura, aproximadamente 180s. A regressão dos dados apresentados pelo reômetro foi realizada no software Statistica versão 7.0, o critério de erro foi de 10⁻⁶, utilizando o método de estimação de Levenberg-Marquardt, com 50 iterações. A Tabela 2 apresenta algumas características fornecidas pelo Laboratório da PETROBRAS do petróleo estudado.

Para obtenção dos parâmetros reológicos e para a determinação do seu comportamento foram testados os modelos de Newton, Bingham, Ostwald de Waele ou Lei da Potência e Hersch-Bulkley, cujas equações representativas são de 1 a 5.

Tabela 2 - Características físicas do petróleo em estudo.

Massa específica g/cm ³ (ASTM D 5002)	0,9602
Grau API, a 60°F, (ASTM D 5002)	15,29
Teor de Água (%) (Karl Fischer)	19,5
Água por Centrifugação – BSW (%)	3,80
Salinidade da Água (mg/L)	10525,00
Sólidos (%) - NBR 14697	3,25
Saturados (%)	41,6
Aromáticos (%)	21,4
Resinas (%)	24,62
Asfaltenos (%)	5,4%
Viscosidade a 50,0°F (cp)	840
Ponto de Fluidez (°C)	16

Resultados e Discussão

No comportamento da glicerina bruta e das misturas em petróleo à mesma temperatura, observa-se que à medida que se aumenta a porcentagem de glicerina em petróleo, a tensão requerida para a mesma taxa de deformação diminui. Entretanto, observa-se um ponto máximo nas curvas das misturas que continham 20% de glicerina, pois, em todas as análises elas apresentam-se sempre abaixo das curvas das misturas de 30% de glicerina em petróleo. Sendo que, nas temperaturas mais altas, 35 e 45°C, essa mistura é menos viscosa que a própria glicerina bruta.

As curvas reológicas obtidas na reologia de todas as amostras podem ser bem representadas pelos modelos de Bingham, pois este modelo apresentou os maiores coeficientes de correlação, sendo eles próximos à unidade. O que significa que não houve mudança no comportamento reológico dos fluidos nas condições estudadas.

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam as comparações entre o comportamento das misturas e da glicerina bruta 100% a 25, 35 e 45°C, respectivamente.

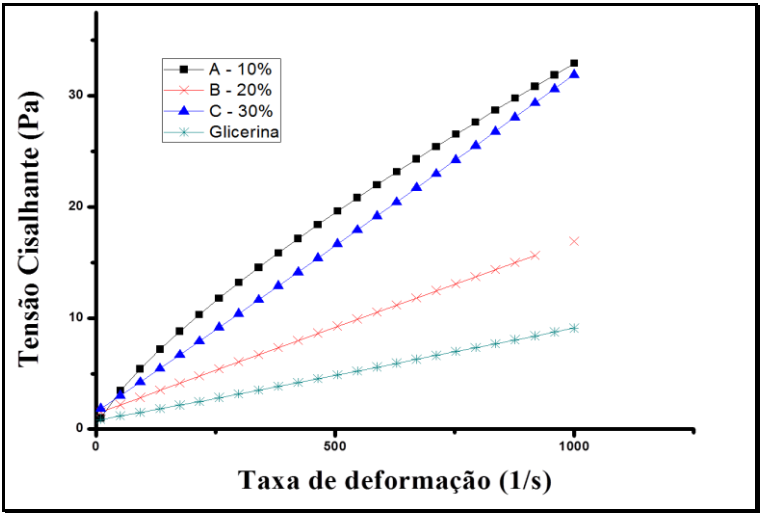


Figura 2 – Comportamento reológico das misturas a 25 °C.

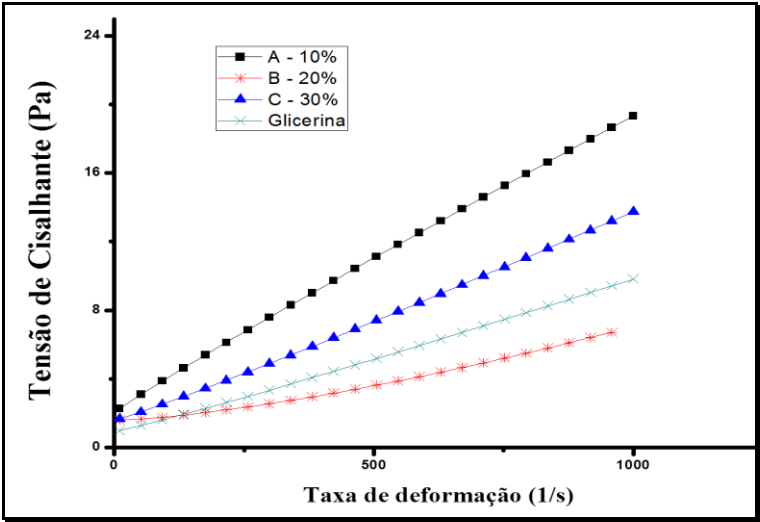


Figura 3 – Comportamento reológico das misturas a 35 °C.

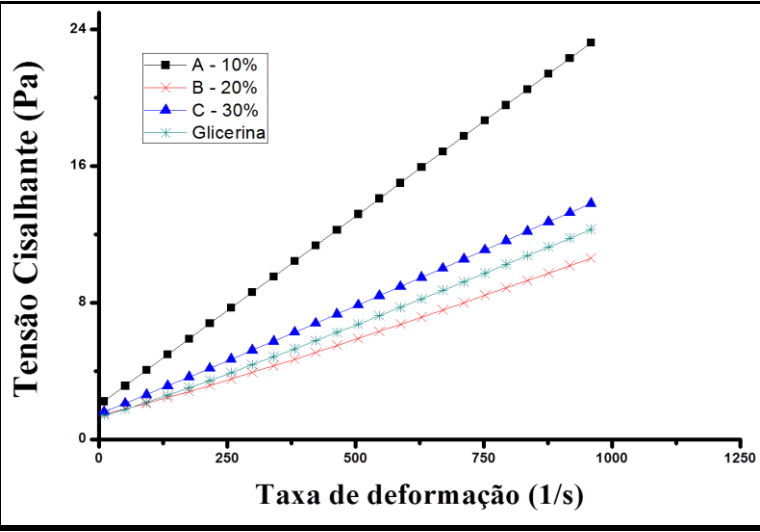


Figura 4 – Comportamento reológico das misturas a 45 °C.

Conclusões

Os resultados mostraram que as misturas de glicerina bruta com petróleo pesado podem gerar soluções de viscosidade aparente menor que a viscosidade aparente da própria glicerina bruta. A viscosidade das soluções variou com a temperatura e a composição das mesmas.

A modelagem matemática mostrou que o modelo que melhor ajustou os dados obtidos no trabalho foi o modelo de Bingham, que atribui ao fluido uma viscosidade plástica e um limite de escoamento real.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Laboratório de Fluidos da RECOR GAS, localizado na Universidade Federal da Paraíba.

Referências Bibliográficas

BANNWART, C.A., TREVISAN, V.O. **Óleos Pesados: Oportunidades e Desafios para a Pesquisa**. Centro de Estudos de Petróleo. CEPETRO *online*, Disponível em: <http://www.cepetro.unicamp.br/noticias/online/maio2006.pdf>. Ano 6 nº 19, Campinas- SP, 2006.

MACHADO, J. C. V. **Reologia e Escoamento de Fluidos: ênfase na indústria de petróleo**. Rio de Janeiro: Interciencia: PETROBRAS, 2002.

TOLEDO, R. T. **Fundamentals of Food Processing Engineering**. Chapman & Hall Food Science Book. 2º ed, 1991. 602 p.