

2 Revisão Bibliográfica

Diversos trabalhos experimentais e de simulação numérica vêm sendo desenvolvidos na área da deposição de parafinas, tratando de entender o fenômeno físico. A revisão bibliográfica apresentada neste capítulo consistirá primeiramente dos artigos relacionados com a descrição das características da parafina e mecanismos de deposição. A seguir os principais modelos utilizados para descrever o comportamento da deposição de parafinas são discutidos.

2.1. Características da Parafina

Parafinas são essencialmente uma mistura de longas cadeias de hidrocarbonetos (n-parafinas) com carbonos desde C_{15} até C_{75+} (Ahmed, 1997). Nas condições de temperatura (70-150°C) e pressão (55-103MPa) nas quais o petróleo é encontrado nos reservatórios, as parafinas de alto peso molecular são mantidas em solução (Leiroz, 2004). Conforme o petróleo é transportado desde o poço, mediante linha de transporte, até a superfície, perde calor para o ambiente. Com a diminuição da temperatura do petróleo, cada componente parafínico torna-se menos solúvel até que a cristalização da parafina se inicia. Este começo de cristalização é conhecido como ponto de névoa, ou temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC). Esta situação é particularmente dramática na exploração *offshore*, quando a temperatura ambiente no fundo do mar é de aproximadamente 4°C. A cristalização da parafina é controlada pela temperatura mais também é dependente de outros fatores como propriedades físicas do óleo, campos elétricos e magnéticos, etc (Alvez, 1999).

2.2. Mecanismos de Deposição

Um dos principais objetivos dos trabalhos de pesquisa feitos nesta área é identificar o mecanismo físico que explica o fenômeno da deposição de parafinas.

Um dos trabalhos mais detalhados citados pela literatura consultada é o trabalho de Burger *et al.* (1981). Neste trabalho foram identificados os possíveis mecanismos que descrevem o fenômeno físico da deposição de parafinas, que são: difusão molecular, difusão browniana, dispersão por cisalhamento e deposição gravitacional. Dentre estes, o mecanismo de deposição gravitacional pode ser desprezado, pois diversas experiências realizadas por diferentes autores (Leiroz, 2004; Burger, 1981; Brown, 1993) mostram que este mecanismo não apresenta influência no processo de deposição.

2.2.1. Difusão molecular

Difusão molecular é um mecanismo de deposição que transporta parafina em solução devido a um gradiente de concentração. Quando o óleo quente escoar em um duto, o qual perde calor para o ambiente, um gradiente de temperatura se estabelece nas paredes na direção radial de modo que o fluido próximo às paredes estará mais frio que o fluido na região central do duto. Como a solubilidade é uma função decrescente da temperatura, o gradiente de temperatura produz um gradiente de concentração. Se em alguma região do escoamento a temperatura do óleo estiver abaixo do ponto de névoa, moléculas de parafina precipitarão da solução até que a fase líquida entre em equilíbrio com a fase sólida (Burger *et al.*, 1981). A região mais fria junto à parede apresentará uma menor concentração de parafina, induzindo o transporte de parafina do centro para a parede do duto.

A difusão molecular é o mecanismo de deposição que mais contribui no processo da deposição como vem sendo reportado por diferentes autores (Brown, 1993, Nazar, 2001; Singh, 1999 Lira, 2004; Gustavo, 2006).

2.2.2. Difusão browniana

Difusão browniana é um outro mecanismo de deposição que considera o transporte de parafina devido a um gradiente de concentração de partículas sólidas. Em regiões do duto onde o óleo encontra-se escoando com temperatura abaixo da TIAC, cristais de parafina se precipitam da solução e ficam suspensos no fluido que escoar. Estas pequenas partículas formadas colidirão continuamente com moléculas termicamente agitadas de óleo, gerando movimentos randômicos

dos cristais suspensos. Na presença de um gradiente de concentração de partículas, estas serão difundidas na direção de menor concentração de cristais sólidos.

Apesar de vários modelos de deposição disponíveis na literatura desprezarem o mecanismo de difusão browniana (Nazar,2001; Singh, 1999; Burger, 1981; Brown, 1993), estudos recentes (Leiroz, 2007 e Romero, 2006) indicam que não existe evidência experimental suficiente para esta conclusão.

Um perfil de concentração esperado na seção transversal de um duto devido ao resfriamento da parede é apresentado na Fig. 2.1 (Burger *et al.*, 1981). Nesta figura é apresentada a variação de concentração em volume da parafina sólida, em função da coordenada radial adimensional do duto (r/R). A condição de contorno que impõe concentração nula de cristais na parede produz um pico no perfil de concentração na região próxima a parede. Pode-se concluir então que a difusão Browniana existirá em ambos sentidos, para a parede e na direção da linha de centro do duto.

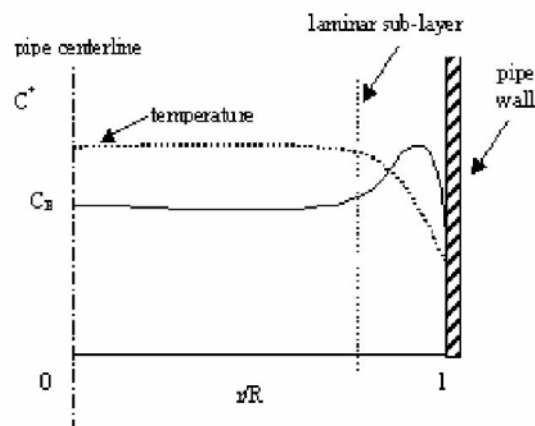


Figura 2.1: Perfil de concentração de cristais de parafina precipitados (Burger *et al.*, 1981).

2.2.3. Dispersão por cisalhamento

Dispersão por cisalhamento é um possível mecanismo de deposição, baseado no transporte lateral de partículas sólidas em suspensão. O movimento das pequenas partículas suspensas no escoamento sofre, devido à viscosidade do fluido, um movimento rotacional. A rotação induz um movimento circulatório em

uma região adjacente à partícula. Quando existe uma grande densidade de partículas suspensas acontecerá um número significativo de iterações, este movimento rotacional poderia ocasionar o desvio de algumas partículas de sua trajetória original, fazendo que estas partículas depositem na interface líquido sólido (Burger, 1981).

Diversos trabalhos experimentais em deposição de parafinas foram feitos sobre as condições de fluxo de calor nulo (Leiroz, 2004; Todi, 2005; Plasencia, 2006). Nestas experiências, misturas de óleo e parafina com temperatura abaixo do ponto de névoa foram bombeadas através de um duto, com as temperaturas das paredes iguais à temperatura do fluido na entrada, garantindo fluxo de calor nulo nas paredes, ou seja, o mecanismo de deposição por difusão molecular não age. Sob estas condições só poderá haver deposição dos cristais de parafina presentes no fluido, devido a um único mecanismo de deposição que é de dispersão por cisalhamento. Muitos trabalhos encontrados na literatura (Nazar, 2001; Leiroz, 2004; Plasencia, 2006) mostram que não existe deposição nestas condições. Concluindo-se que o mecanismo de deposição de dispersão por cisalhamento não é relevante.

O único trabalho na literatura que encontra deposição nas condições de fluxo de calor nulo é o trabalho de Todi (2005), que encontra parafina depositada nas paredes do duto após três dias de experiências, sendo que nos primeiros dois dias não encontra deposição alguma. Somente no terceiro dia encontra uma pequena camada de parafina depositada. Acredita-se que esta observação de depósito após três dias possa estar relacionada a uma instabilidade no controle de temperatura do experimento que permitiu, por instantes, que o gradiente de temperatura na parede se tornasse negativo,

2.3. Modelos de Deposição de Parafina

Um dos trabalhos mais importantes para a avaliação da deposição de parafina foi realizado por Burger *et al.* (1981). De acordo com esses autores, a difusão molecular é o mecanismo dominante, e a difusão browniana não é importante. Outro fator que afeta a deposição é o fato de que a tensão de cisalhamento na parede do duto causa a remoção da quantidade de material depositado, sendo transportado no interior do escoamento. Os autores verificaram

que a quantidade de parafina depositada diminui no regime turbulento. Burger *et al.* (1981), concluíram que a remoção por cisalhamento afeta somente a quantidade de depósito no regime turbulento, devido aos níveis mais elevados de tensão cisalhante neste regime e por que o modelo de difusão molecular apresentou melhor concordância com os dados experimentais no regime laminar.

Um modelo simples que tem sido utilizado por alguns autores como Ribeiro *et al.*(1997), Singh *et al.*(2000), Leiroz *et al.* (2005), e Gustavo *et al.*(2006), consiste em adotar um modelo unidimensional em regime laminar e permanente, com campo de velocidade parabólico imposto, considerando somente a difusão molecular como mecanismo de deposição.

O método numérico empregado por Brown *et al.* (1993) para prever a deposição de parafina, também considerou somente o mecanismo de difusão molecular. De acordo com estes autores, os mecanismos de deposição por difusão browniana, dispersão por cisalhamento e por ação da gravidade não são significativos para as condições dos escoamentos estudados por eles. Neste trabalho também foi mostrado que alguns inibidores químicos de deposição não tinham efeito algum na redução da deposição, ou pior aumentavam a deposição.

Romero (2005) investigou numericamente o processo de deposição considerando somente o modelo de difusão molecular. Duas formulações foram utilizadas. Na primeira considerou-se o problema uni-dimensional e a taxa de deposição foi determinada indiretamente pelo fluxo de calor, como no trabalho de Ribeiro *et al.*(1997). Na segunda formulação, um modelo em duas dimensões, com malha deformável móvel foi empregada, sendo o campo de velocidade imposto como parabólico. A taxa de depósito foi obtida diretamente do gradiente de concentração. Para validar os modelos matemáticos, os resultados da simulação foram comparados com dados experimentais obtidos por Leiroz (2004). Boa concordância foi obtida após atingir o regime permanente. No entanto, no regime transiente a deposição prevista pelos modelos foi muito pequena quando comparada com os dados experimentais.

Outros autores como Burger *et al.* (1981), Fusi *et al.* (2002), Souto *et al.* (2004), e Valerie (2004), consideram em seus modelos o mecanismo de deposição por dispersão por cisalhamento junto com o de difusão molecular.

Nazar *et al.*(2001), e Lira *et al.* (2004), observaram experimentalmente que menores depósitos foram obtidos para óleo escoando em regime turbulento

quando comparado com os depósitos obtidos com o fluido escoando em regime laminar. Uma vez que as tensões cisalhantes são maiores no regime turbulento, concluíram haver presente um mecanismo de remoção por cisalhamento

Quando a concentração de parafina é muito alta e as forças viscosas são grandes, o fluido pode se modelar como não newtoniano. O modelo mais utilizado é o modelo de Bingham como no caso de Fusi *et al.* (2002) e Guillaume *et al.* (2005).

Fusi *et al.* (2002) fez um modelamento matemático para condições de escoamento com alto conteúdo de parafinas, e em condições não isotérmicas, considerando parâmetros reológicos dependendo da fração de parafina cristalizada e agregada, e da coordenada radial da linha, utilizando o modelo de Bingham. O mecanismo de deposição considerado foi o mecanismo de difusão molecular, que depende do gradiente de concentração da parafina. Considerou também dispersão por cisalhamento, que depende do gradiente da velocidade na parede do duto. Foram apresentadas equações para a solução do campo de temperatura, concentração de partículas de parafinas não agregadas e parafinas agregadas. As experiências foram feitas em escala de laboratório, os resultados do modelamento apresentam concordância razoável.

Lira *et al.* (2004) propôs um modelo matemático em coordenadas radiais, considerando os mecanismos de difusão molecular e remoção por cisalhamento. Os resultados são comparados com outros trabalhos numéricos e experimentais. No estudo é incorporado o equilíbrio de fases, e as propriedades reológicas. Foi observado que no regime laminar, o mecanismo dominante é o de difusão molecular, sendo a remoção por cisalhamento desprezível. Observaram, no entanto, que após o número de Reynolds atingir um certo valor, a deposição de parafina diminuiu evidenciando que nestes casos a remoção por cisalhamento tenha se tornado um mecanismo importante. Os resultados das comparações mostram uma boa concordância com os casos comparados.

Nazar *et al.* (2001) fez um modelamento matemático, para regime de escoamento laminar e turbulento, considerando como mecanismos de deposição a difusão molecular e a remoção por cisalhamento. No regime turbulento foi considerado o modelo $\kappa-\varepsilon$ para baixo Reynolds (Jones e Launder, 1973). Também foram feitos experimentos para validar o modelo matemático.

Todi (2005) desenvolveu um modelo matemático baseado nas experiências

realizadas com a finalidade de estudar a deposição de parafinas em condições de escoamento. Fez diversas experiências, com temperaturas de ingresso no duto menores as da TIAC, o modelamento matemático foi feito para o regime de escoamento laminar e turbulento, os mecanismos que considerou para a deposição são de difusão molecular, difusão browniana, termoforesis, e erosão por cisalhamento, também foram obtidas as curvas de concentração no eixo radial da parafina, para os diferentes regimes de escoamento, observando que existe um comportamento das partículas como é sugerido por Brown *et al.* (1981), onde que a concentração máxima encontrasse em uma posição intermédia entre a parede e a linha de centro do duto. Em geral os dados numéricos tem boas concordâncias com as dados experimentais feitos para validar o modelo matemático. Neste trabalho obtém-se a distribuição da concentração das partículas em suspensão na solução.

Leiroz e Azevedo (2007) realizaram um estudo experimental e numérico em uma cavidade retangular contendo uma mistura de fluido óleo-parafina estagnado sujeito a um gradiente transversal de temperatura. Os resultados numéricos obtidos, considerando somente o mecanismo de difusão molecular, apresentaram espessuras de depósito menores que os dados experimentais, levando os autores a concluir que o mecanismo de difusão molecular não é o único mecanismo relevante no processo de deposição.