

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo será apresentada uma revisão dos principais tópicos relacionados ao desenvolvimento deste trabalho. Os dois primeiros itens do capítulo (parafinas e mecanismos de deposição de parafinas) representam os conhecimentos fundamentais necessários para compreender os demais. Nos itens referentes à adesão, revestimentos, equipamentos para teste de deposição de parafina e técnicas de medição de espessura de depósito, são apresentados os conhecimentos que foram aplicados especificamente no experimento e na análise dos resultados.

2.1. Parafinas

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos leves e pesados. O petróleo pode conter parafinas, compostos aromáticos e naftênicos tão pesados quanto C_{70} . Asfaltenos e resinas podem também estar presentes no petróleo⁵. Os hidrocarbonetos leves agem como solventes para os mais pesados. Cadeias lineares de hidrocarbonetos compõem de 80 a 90 % do petróleo, enquanto que o restante do petróleo é formado de cadeias ramificadas, cíclicas ou aromáticas⁶.

De uma forma geral, parafinas compõem um grupo de hidrocarbonetos que possuem a característica de se tornarem sólidos em temperaturas próximas à temperatura ambiente. São constituídas de cadeias alifáticas saturadas com número de carbonos superior a 17. A Figura 2-1 apresenta exemplos de moléculas de parafina. As parafinas se dividem em:

- n-parafinas ou normais parafinas; cadeias lineares sem ramificação
- isoparafinas; cadeias ramificadas
- cicloparafinas; cadeias cíclicas com ou sem ramificações

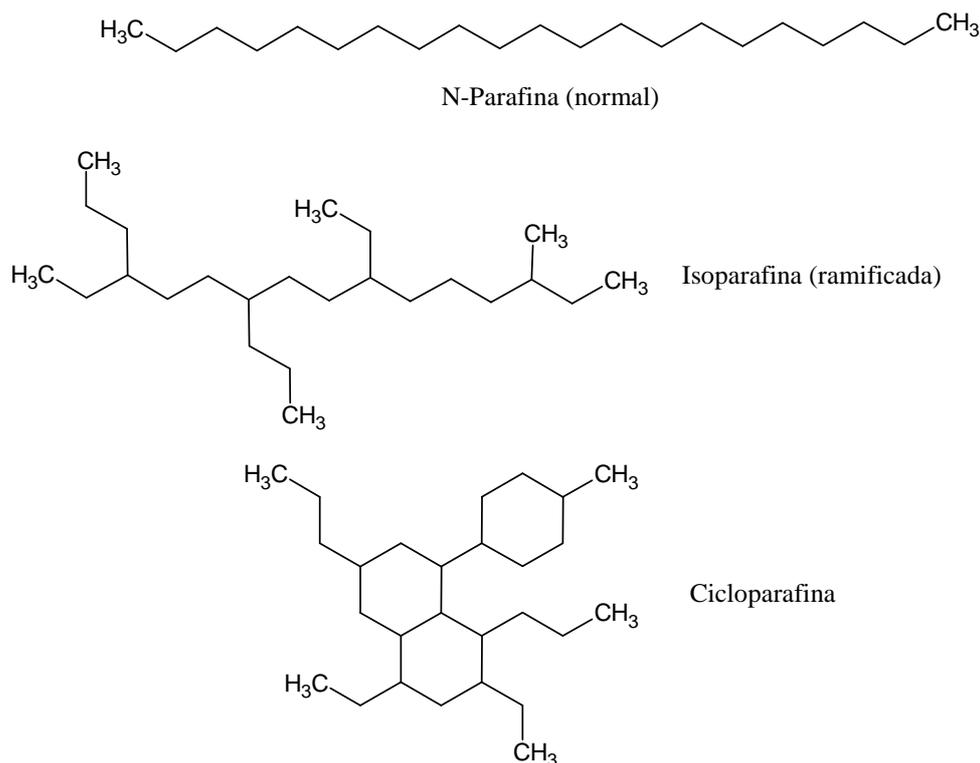


Figura 2-1 - Exemplo de moléculas de parafina.

Parafinas normais com número de átomos de carbono entre 20 e 30 são chamadas de macrocristalinas, pois cristalizam sob a forma de agulhas ou placas hexagonais. Parafinas normais com número de átomos superior a 40 e as cadeias ramificadas são chamadas de microcristalinas ou parafinas amorfas.

Estes compostos são apolares e apresentam solubilidade em hidrocarbonetos mais leves. Porém a característica de interesse das parafinas é o fato de as mesmas apresentarem ponto de fusão próximo à temperatura ambiente, o que leva a uma brusca redução de sua solubilidade no petróleo ao se atingir estas temperaturas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbônica maior o ponto de fusão. Assim, quando é iniciado o processo de resfriamento, as parafinas de maior comprimento de cadeia são as primeiras a sair de solução, formando uma fase cristalina sólida. As n-parafinas possuem ponto de fusão maior do que as demais parafinas de mesmo peso molecular. A Figura 2-2 apresentam valores típicos de ponto de fusão para n-parafinas em função do número de átomos de carbonos.

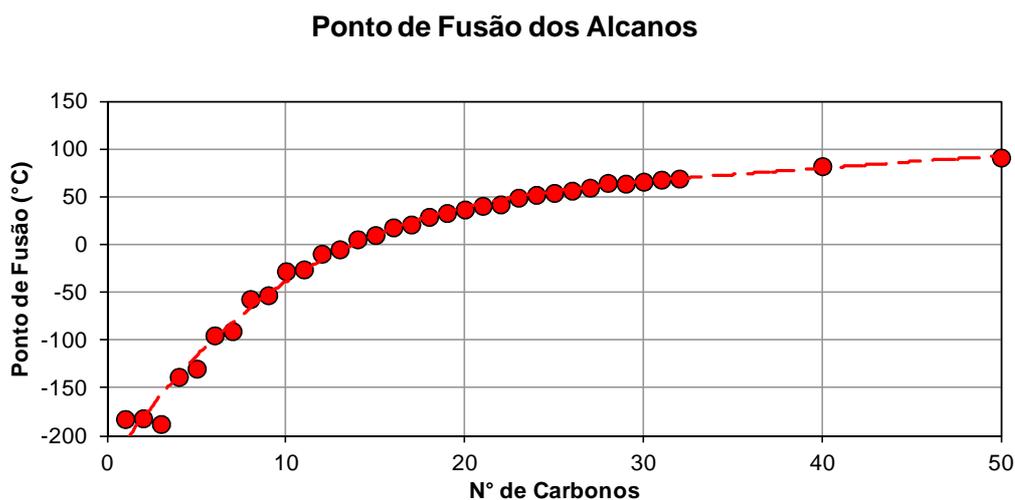


Figura 2-2 - Ponto de Fusão dos alcanos lineares em função do número de carbonos (fonte: Wade⁷).

Os depósitos formados no campo não são compostos exclusivamente por parafinas, contaminantes como resinas e asfaltenos geralmente são presentes nestas ocorrências. Além dos depósitos orgânicos, os depósitos podem conter material inorgânico como areia e água. Os depósitos possuem consistência variando de um líquido gelatinoso à parafina dura, dependendo da história das condições nos quais foram formados⁸.

2.2. Mecanismos de deposição de parafina

Nas condições de reservatório no caso das bacias costeiras brasileiras (temperatura acima dos 60°C), as parafinas estão solúveis no óleo e em equilíbrio. O início da produção perturba o sistema, e a temperatura do óleo começa a diminuir com o avanço do mesmo pelo poço e linha de produção. As forças de Van der Waals se tornam mais fortes, fazendo com que a solubilidade destas parafinas no óleo diminuam com o decréscimo da temperatura. Outra razão para redução da solubilidade das parafinas é a perda de solventes, frações mais leves de hidrocarbonetos, que começam a sair de solução quando se atinge uma pressão abaixo da pressão de bolha.

A Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais - TIAC é então definida e representa a temperatura na qual se inicia a precipitação da parafina. Contudo o fato de haver parafina sólida no seio do petróleo não significa necessariamente que haverá deposição.

Os mecanismos de deposição das parafinas ainda não são completamente conhecidos, sendo alvo de pesquisa atual. Os principais mecanismos propostos para explicar o fenômeno são os seguintes: difusão molecular, dispersão por cisalhamento, efeito Soret, difusão Browniana e deposição gravitacional.

A difusão molecular ocorre devido ao fato de que nas linhas submarinas a temperatura da parede dos dutos é resfriada abaixo da TIAC e com isso é formado um gradiente de temperatura radial do centro mais quente para a parede mais fria. Com isso, a parafina presente no fluido mais próximo à parede começa a cristalizar e sair de solução. Isto cria um gradiente de concentração do centro com maior teor de parafinas dissolvidas, para a parede onde o teor de parafinas em solução é mais baixo, induzindo um fluxo de parafina na direção da parede do tubo⁹. A lei de Fick para a difusão molecular é utilizada para determinar o fluxo de massa de parafina na direção da parede,

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC}{dr} \quad (2-1)$$

Onde: m_m é a massa de parafina depositada, ρ_d é a massa específica da parafina sólida depositada, D_m é o coeficiente de difusão de parafina líquida no óleo, A é a área de deposição, C é a concentração de parafina na solução e r é a coordenada radial.

Conforme experimentos realizados por Creek et al, quanto menor o gradiente de temperatura, quando a vazão de óleo é mantida constante, menor a espessura de depósito⁴.

Entretanto estes estudos negligenciam o efeito da curva de solubilidade da parafina com a temperatura, assumindo que a difusão molecular da parafina seja predominante. Huang et al¹⁰ desdobra o parâmetro de fluxo de massa das moléculas de parafina na interface em dois parâmetros distintos, utilizando a regra da cadeia.

$$D_m \cdot \frac{dC}{dr} = D_m \cdot \left(\frac{dT}{dr} \right) \cdot \left(\frac{dC}{dT} \right) \quad (2-2)$$

Geralmente, o primeiro termo da equação (2-2) (gradiente de temperatura) recebe mais atenção da literatura que o segundo termo (gradiente de solubilidade da parafina). O gradiente de solubilidade reflete o formato da curva de solubilidade da parafina em função da temperatura. Para alguns tipos particulares

de óleo o impacto da curva de solubilidade pode ser mais significativo que o gradiente de temperatura quando as condições operacionais mudam¹⁰.

Desta forma a lei de Fick para difusão pode ser reescrita como:

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC}{dT} \cdot \frac{dT}{dr} \quad (2-3)$$

Para determinar o coeficiente de difusão da parafina no óleo pode-se utilizar a correlação proposta por Wilke e Chang¹¹:

$$D_m = \frac{7,4 \times 10^{-9} \left[T(\epsilon.M)^{\frac{1}{2}} \right]}{\mu.V^{0,6}} \quad (2-4)$$

onde: T é a temperatura absoluta, ϵ é um parâmetro de associação, M é o peso molecular do óleo, μ é a viscosidade dinâmica do óleo e V é o volume molar do soluto.

Considerando que $V^{0,6}$ é proporcional à temperatura absoluta e que ϵ e M são constantes para um mesmo óleo, a equação fica reduzida a:

$$D_m = \frac{C_1}{\mu} \quad (2-5)$$

Onde C_1 é uma constante e é utilizada na prática para ajustar o modelo a dados obtidos experimentalmente.

O efeito Soret consiste na diferença de mobilidade que as partículas possuem quando submetidas a um gradiente de temperatura. Porém este efeito é considerado negligenciável por Merino-Garcia¹². Já a difusão browniana refere-se ao transporte de cristais de parafina devido a um gradiente na concentração dos mesmos, podendo contribuir para a formação de depósito na parede. O transporte de massa por movimento Browniano também pode ser expresso por uma lei equivalente à lei de Fick:

$$\frac{dm_B}{dt} = \rho_d D_B A \frac{dC^*}{dr} \quad (2-6)$$

onde m_B é a massa de parafina depositada em razão da difusão browniana, ρ_d é a massa específica da parafina sólida depositada, D_B é o coeficiente de difusão Browniana para os cristais de parafina no óleo, A é a área de deposição, C^* é a concentração de cristais de parafina e r é a coordenada radial. Entretanto não parece haver evidências experimentais que demonstrem a importância deste efeito sobre os demais.

O efeito gravitacional que por sua vez se baseia na diferença de densidade entre a parafina sólida e o fluido líquido, e pode ser considerado desprezível, uma vez que a diferença de densidade entre estes é muito pequena. Experimentos já foram realizados com tubulações na horizontal e na vertical, mostrando não haver diferença na espessura do depósito¹³.

O efeito da dispersão por cisalhamento ainda é controverso. Autores como Fusi e Fasano¹⁴ acreditam que há contribuição deste efeito na movimentação lateral dos cristais de parafina, fazendo com que os mesmo sejam deslocados para a parede. Entretanto, Teixeira e Azevedo⁹ não acreditam que haja influência do cisalhamento no crescimento do depósito uma vez que não há deposição na ausência de fluxo de calor, mesmo a solução estando abaixo da TIAC.

Outro fator a ser considerado no mecanismo de deposição é a taxa de incorporação de cristais de parafina ao depósito, pelo fato de que, não necessariamente, as partículas sólidas que se movimentam lateralmente no duto são todas incorporadas ao depósito. Burguer et al.¹³ consideram a seguinte equação para descrever esta taxa:

$$\frac{dm_i}{dt} = k^* \cdot C_w^* \cdot \gamma_w \cdot A \quad (2-7)$$

Onde dm_i/dt é a taxa de incorporação de cristais ao depósito, k^* é uma constante similar a constante da taxa de reação para uma reação química, C_w^* é a concentração de sólidos na interface, γ_w é a taxa de cisalhamento na parede e A é a área de deposição.

Segundo Fogler¹⁵, mecanismos como a dispersão por cisalhamento, difusão browniana e o efeito gravitacional podem ser significativos em deposição particulada de parafina, porém este tipo de deposição não é significante nas condições de produção de óleo nas linhas submarinas. Sendo assim a difusão molecular torna-se o mecanismo predominante nestes sistemas.

Por outro lado, a tensão cisalhante pode remover partículas sólidas de parafina presentes no depósito e dispersá-las no escoamento, especialmente no escoamento turbulento, onde as tensões de cisalhamento junto à parede são maiores. Este efeito diminui a espessura do depósito e foi observado através de alguns trabalhos, como o de Weingarten e Euchner¹⁶, Creek⁴ e Hsu³⁹.

Matzain et al.¹⁷ propuseram uma correlação para modelagem de deposição de parafina que envolve dois mecanismos: a difusão molecular e a remoção do depósito pelo cisalhamento. A equação proposta tem a seguinte forma:

$$\frac{d\delta_d}{dt} = \frac{\Pi_1}{1 + \Pi_2} D_m \left(\frac{dC}{dT} \cdot \frac{dT}{dr} \right) \quad (2-8)$$

Onde δ_d é a espessura de depósito de parafina, t é o tempo, T é a temperatura, r é a coordenada radial, C é a concentração de parafina líquida na solução e D_m é o coeficiente de difusão de moléculas de parafina no óleo. Π_1 e Π_2 são os termos de correção expressos abaixo:

$$\Pi_1 = \frac{15C_1}{1 - C_0} \quad (2-9)$$

$$\Pi_2 = 0.055C_2 Re^{1.4C_3} \quad (2-10)$$

Onde C_0 é a porosidade do depósito de parafina, C_1 é o coeficiente de correção da difusão molecular, C_2 e C_3 são os coeficientes de correção da remoção por cisalhamento e Re é o número de Reynolds. Π_1 e Π_2 são, na verdade, parâmetros para realizar um ajuste empírico entre valores experimentais e valores simulados. Quando não se tem dados experimentais os valores de C_1 , C_2 e C_3 são considerados iguais à unidade, de acordo com o proposto por Matzain et al.¹⁷.

Fogler¹⁵ propõe um mecanismo mais completo. Quando uma solução de parafina em óleo entra em contato com uma superfície fria, a camada de óleo mais próxima a superfície perde calor e a temperatura desta camada cai rapidamente, atingindo valores inferiores a TIAC. Desta forma parafina sólida sai de solução. Os cristais de parafina formados possuem forte afinidade e por isso eles tendem a se aglomerar e formar uma rede cristalina. Esta rede cristalina acaba por aprisionar uma grande quantidade de óleo em seus interstícios fazendo com que se forme um gel complexo que contém de 90 a 95% de óleo aprisionado. A formação deste gel é apenas o primeiro passo no processo de deposição.

O óleo aprisionado no gel acaba funcionando como meio de transporte difusivo das moléculas de parafina no seio do líquido que flui (alta concentração de parafina em fase líquida) para o interior do gel (baixa concentração de parafina em fase líquida). Esta difusão é acompanhada de uma contra-difusão de óleo de dentro do depósito para o seio do líquido. O processo de deposição pode ser enumerado nas seguintes etapas:

- 1 – Gelificação do óleo parafínico na camada mais próxima a superfície fria;
- 2 – Difusão das parafinas a partir do seio do líquido através do gel;
- 3 - Difusão das parafinas no interior do gel através do óleo aprisionado;
- 4 – Precipitação das parafinas dentro do depósito;
- 5 – Contra-difusão do óleo aprisionado no gel para o seio do líquido.

As três últimas etapas levam a um aumento do teor de sólidos no depósito tornando o depósito mais duro com o tempo e conseqüentemente mais difícil de ser removido mecanicamente.

Do ponto de vista térmico, vale ressaltar que o gel age como um isolante em relação à transferência de calor. Quanto maior sua espessura, menor o fluxo de calor do fluido quente para o ambiente frio. O aumento do depósito faz com que se diminua o “*driving force*”, o que diminui a taxa de deposição. Assim, teoricamente pode existir uma espessura de depósito a partir da qual o fluxo de calor diminui de tal forma que o depósito deixa virtualmente de crescer.

Porém mesmo que o depósito pare de crescer ainda existe um fluxo de calor que o atravessa. Este gradiente resulta num fluxo de massa que faz o teor de parafina sólida no gel crescer com o tempo. Este é o processo de envelhecimento que leva ao endurecimento do depósito. Dois fatores são fundamentais no envelhecimento do depósito: gradiente de temperatura através do depósito, que propicia a difusão das moléculas de parafina do líquido para o depósito e o cisalhamento mecânico imposto pelo fluido que escoia sobre o depósito.

A solubilidade da parafina no óleo é extremamente dependente da temperatura. Assim, o gradiente de temperatura gerado através do depósito causa um gradiente de concentração. A concentração de parafina (líquida) é baixa junto à parede e alta no seio do óleo, isso gera a difusão das moléculas de parafina do centro para a extremidade aumentando o teor de parafina no depósito. O mesmo vale para o óleo contido no gel que sofre contra difusão saindo do depósito, para o seio do líquido. Fogler concluiu que a taxa de envelhecimento diminui drasticamente com a diminuição do gradiente de temperatura no depósito. Outro fator mencionado neste trabalho é o efeito mecânico, pois além do cisalhamento o fluxo de óleo sobre o depósito é capaz de criar uma pressão capaz de comprimir o depósito, retirando óleo do mesmo e fazendo que este envelheça. Porém este efeito tem intensidade muito menor que o efeito do gradiente de temperatura.¹⁵

Ainda no trabalho de Fogler, a medida das concentrações de hidrocarbonetos no depósito ao longo do tempo indicou que hidrocarbonetos com números de carbono inferior a um determinado valor tinham sua concentração diminuída com o tempo, enquanto os hidrocarbonetos com número de carbono superior a este mesmo valor aumentavam com o tempo. Este valor é definido como número de carbono crítico, hidrocarbonetos maiores são considerados parafinas enquanto os hidrocarbonetos menores são considerados óleo. Este número de carbono crítico não é função apenas da composição do óleo parafínico, mas também das condições de fluxo e do gradiente temperatura ao qual o mesmo está submetido.

O cisalhamento pode acelerar o processo de remoção do óleo aprisionado no interior da parafina. Qiyu Huang,¹⁸ verificou que quanto maior a tensão de cisalhamento imposta sobre o depósito, maior o teor de parafina no depósito. Desta forma quanto maior a taxa de cisalhamento mais duro é o depósito enquanto depósitos formados sob baixas taxas de cisalhamento são mais maleáveis.¹⁹

A taxa de resfriamento, também é um fator a ser considerado, uma vez que pode alterar a composição da parafina depositada. Misra et al.²⁰ afirmam que elevadas taxas de resfriamento causam a cristalização simultânea de parafinas de baixo e alto ponto de fusão, formando um gel poroso frágil preenchido com óleo.

Em resumo, a taxa de crescimento e envelhecimento do depósito é influenciada pelos efeitos de transferência de massa e temperatura, cinética de nucleação (homogênea e heterogênea), cinética de precipitação, remoção por arraste e propriedades da superfície.

Com isso, quatro fatores são considerados fundamentais na taxa de crescimento e na natureza do depósito: vazão, perfil de temperatura, composição do óleo e a superfície. A vazão, na verdade, inclui os efeitos da turbulência, tensão de cisalhamento e comportamento hidrodinâmico; O perfil de temperatura inclui a temperatura do *bulk* de óleo, a temperatura na superfície de depósito, o gradiente de temperatura, e a solubilidade da parafina nas temperaturas em questão. Já na composição do óleo considera-se o tipo e o peso molecular das parafinas e a presença de componentes no óleo que possam interferir na deposição³¹.

2.3. Adesão

Há poucos trabalhos publicados na sobre a adesão do depósito sólido de parafina à parede do tubo. Os mecanismos de deposição propostos na literatura e descritos anteriormente tentam modelar apenas o transporte da parafina, seja no estado líquido, seja na forma de cristais, até a parede do duto. Não há menção nestes mecanismos sobre a propriedade da superfície e sua afinidade com a parafina. Deve-se, no entanto, mencionar a proposta já comentada de Burguer et al.¹³ sobre a taxa de incorporação de cristais que de certa forma, é uma maneira, ainda que simplificada, de modelar a adesão à parede.

As teorias disponíveis para explicar a adesão das parafinas a uma superfície se apóiam nos conceitos de molhabilidade e energia livre de superfície, assim como na rugosidade da superfície.

Quando uma molécula de parafina deposita-se sobre a superfície, ela é mantida em uma dada posição devido às forças de adsorção. Estas forças são dependentes da energia livre de superfície da parafina e do material. Se a energia de superfície do material diminui, a força de adsorção resultante também diminui, causando a redução da quantidade da parafina depositada sobre esta superfície²¹.

Quando o conceito de rugosidade é utilizado, admite-se que a parafina não adere propriamente à superfície, mas é mantida nesta posição devido à rugosidade da mesma ou pela presença de irregularidades. À medida que o depósito aumenta de espessura, as forças hidrodinâmicas tendem a remover os cristais de parafina. Quanto mais lisa é a superfície, mais fácil é a remoção dos cristais e conseqüentemente menor o tamanho do depósito²².

Como mencionado, a adesão é um fenômeno que depende das propriedades físicas do material tais como energia livre e rugosidade. Pode-se definir como tensão superficial, γ , a força necessária (F) para arrastar um filme de fluido de comprimento L :

$$F = \gamma \cdot L \quad (2-11)$$

Da mesma forma pode-se definir a energia de superfície, γ , como sendo o trabalho necessário (ou a variação de energia livre do sistema) para aumentar uma região de área A do fluido deslocando-a de um comprimento dx ortogonal a L :

$$dW = dG = \gamma L dx = \gamma dA \tag{2-12}$$

onde W é o trabalho realizado, G é a energia livre, A é a área e γ é a energia de superfície. Nota-se que γ pode representar tanto a tensão superficial como a energia de superfície sendo que embora possuam as mesmas unidades, a primeira é uma unidade de força por unidade de comprimento enquanto que a segunda é uma unidade de energia por unidade de área.

O trabalho de adesão, W^A , é a energia necessária para separar duas substâncias incompatíveis unidas por uma determinada área de suas superfícies como, por exemplo, separar uma gota de líquido de uma superfície sólida. A Figura 2-3, explicita a diferença entre o trabalho de adesão e de coesão.

$$W^A = W_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{12} \tag{2-13}$$

onde W_{12} é o trabalho para separar as substâncias 1 e 2, γ_1 é a energia de superfície da substância 1, γ_2 é a energia de superfície da substância 2 e γ_{12} é a tensão interfacial entre as superfícies.

Já o trabalho de coesão, W^C , é a energia necessária para separar duas partes de uma mesma substância simples.

$$W^C = W_{11} = \gamma_1 + \gamma_1 - 0 = 2 \cdot \gamma_1 \tag{2-14}$$

onde γ_1 é a energia de superfície da substância a ser separada.

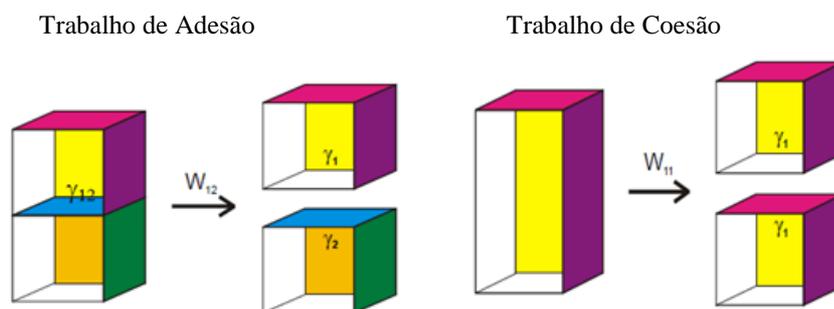


Figura 2-3 - Trabalho de adesão e trabalho de coesão (fonte: Hansen ²⁶).

Quando uma gota de líquido é posta em contato com uma superfície polida de um substrato sólido ela forma um ângulo de contato, θ , com a superfície. O balanço das forças é dado pela equação de Young:

$$\gamma_2 = \gamma_{12} + \gamma_1 \cos \theta \tag{2-15}$$

Ou em termos de trabalho de adesão:

$$W^A = \gamma_1 \cdot (1 + \cos \theta) \tag{2-16}$$

Esta última equação é chamada de equação de Young – Dupree. A Figura 2-4, mostra o balanço de forças em uma gota em repouso sobre uma superfície.

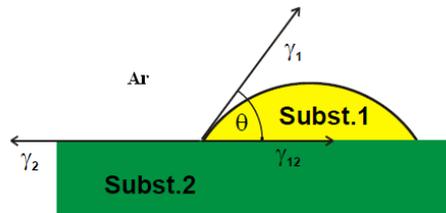


Figura 2-4 - Ângulo de contato e equação de Young²⁶.

Quanto menor o ângulo de contato mais molhável é a superfície em relação ao líquido e maiores são as forças de atração entre estes.

Zisman²³ encontrou uma relação empírica entre o cosseno do ângulo de contato e a energia de superfície. Se forem medidos os ângulos de contato de vários líquidos, cuja energia de superfície seja conhecida, em uma mesma superfície; o cosseno destes ângulos pode ser plotado contra a energia de superfície dos líquidos. Esta curva pode ser extrapolada para $\cos \theta = 1$, determinando a energia crítica de superfície, conforme demonstrado na Figura 2-5.

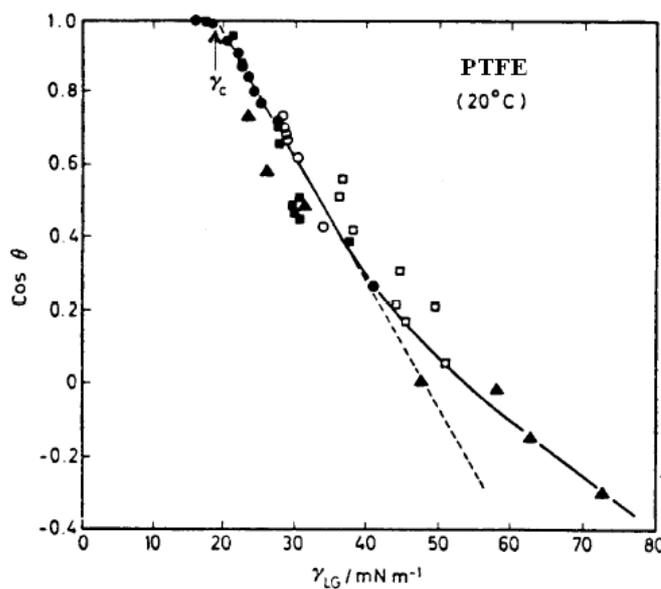


Figura 2-5 - Exemplo de gráfico de Zisman para o PTFE (fonte: Hansen²⁶).

A energia crítica é uma propriedade da superfície e representa a menor tensão superficial que um líquido precisa ter para não se espalhar pela mesma. Ou seja, dado um mesmo líquido, quanto menor a energia crítica da superfície mais ela é capaz de repelir este líquido. Entretanto a teoria de Zisman se mostra deficiente em dois pontos: primeiro a curva não é exatamente linear, para uma faixa muito grande de tensões superficiais, seu formato se assemelha a uma hipérbole; segundo a energia crítica não é necessariamente igual à energia de superfície, isto só acontece se a tensão interfacial entre o líquido e a superfície for zero ($\gamma_{12} = 0$) quando o ângulo de contato for zero ($\theta=0$).

O trabalho de adesão foi expresso por Good e Girifalco²⁴ como sendo uma média geométrica das tensões superficiais.

$$W^A = 2\Phi\sqrt{(\gamma_1\gamma_2)} \quad (2-17)$$

onde: Φ é um parâmetro de interação que pode variar de 0,5 a 1,15.

Kwok e Neumann²⁵ determinaram que para superfícies poliméricas de baixa energia o parâmetro Φ pode ser aproximado da unidade.

Fowler²⁶ assume que a energia de superfície é na verdade uma combinação de várias componentes, e que se pode utilizar a média geométrica para cada tipo de trabalho de adesão. Das forças que compõem a energia de superfície, as que são consideradas predominantes são: a força de dispersão e a força polar.

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (2-18)$$

Onde d representa a força de dispersão, p representa a força polar.

$$W_{12}^d = 2 \cdot \sqrt{(\gamma_1^d \cdot \gamma_2^d)} \quad (2-19)$$

$$W_{12}^p = 2 \cdot \sqrt{(\gamma_1^p \cdot \gamma_2^p)} \quad (2-20)$$

Assim a tensão interfacial sólido/líquido pode ser escrita da seguinte forma:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2 \cdot \sqrt{(\gamma_1^d \gamma_2^d)} - \sqrt{2 \cdot (\gamma_1^p \gamma_2^p)} \quad (2-21)$$

Assim as equações podem ser reescritas da seguinte forma:

$$W_{12}^A = \gamma_1(1 + \cos\theta) = 2 \cdot \sqrt{(\gamma_1^d \gamma_2^d)} + \sqrt{2 \cdot (\gamma_1^p \gamma_2^p)} \quad (2-22)$$

A partir destas equações é possível determinar a componente de dispersão e a componente polar da energia de superfície de um material através da medida do ângulo de contato de dois líquidos de tensão superficial conhecida²⁶.

Utilizando mais de dois líquidos de características diferentes pode-se determinar graficamente a componente polar e a componente dispersiva da superfície através da equação abaixo²⁷:

$$\frac{(\cos \theta + 1)}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = \sqrt{\gamma_S^p} \cdot \frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} + \sqrt{\gamma_S^d} \quad (2-23)$$

$$\frac{(\cos \theta + 1)}{2} \cdot \frac{\gamma_L}{\sqrt{\gamma_L^d}} = y \quad (2-24)$$

$$\frac{\sqrt{\gamma_L^p}}{\sqrt{\gamma_L^d}} = x \quad (2-25)$$

$$\sqrt{\gamma_S^p} = a \quad (2-26)$$

$$\sqrt{\gamma_S^d} = b \quad (2-27)$$

$$y = ax + b \quad (2-28)$$

onde: γ_L é a tensão superficial do líquido, γ_L^d é a componente dispersiva do líquido, γ_L^p é a componente polar do líquido, γ_S^d é a componente dispersiva da superfície e γ_S^p é a componente polar da superfície.

A energia livre de superfície é mais apropriada para ser associada à adesão do que o ângulo de contato, uma vez que o último pode ser influenciado pela rugosidade do material.

De forma geral é possível dizer que superfícies antiaderentes são oriundas de materiais com baixa energia livre de superfície. Porém uma superfície universalmente antiaderente não existe, ou seja, as características antiadesivas das superfícies são específicas para um determinado tipo de composto e depende basicamente das características do fluido e da natureza química do material da superfície³¹.

Devido às características hidrofóbicas das moléculas de parafina e das demais substâncias que compõem o petróleo, as forças de dispersão são dominantes em relação às forças polares no que diz respeito à tensão superficial. Para reduzir a adesão das parafinas à superfície é necessário reduzir a componente de dispersão da energia de superfície. Aumentar a hidrofilicidade da superfície promove a adsorção de compostos polares como asfaltenos, resinas e até mesmo de incrustações inorgânica no caso da produção concomitante de água³¹.

A energia de superfície de moléculas de parafina em conformação ortorrômbica é relativamente baixa com os grupos $-CH_3$ e $-CH_2$ possuindo energia de superfície de cerca de 30 dina/cm e 36 dina/cm, respectivamente. Em interfaces sólido-líquido as moléculas de parafina tendem a ser aderidas pelos grupos $-CH_3$ de forma que a energia livre do sistema seja minimizada²⁸.

A quantidade de parafina depositada numa superfície é diretamente proporcional à energia livre de superfície, segundo Cole e Jessen²¹. Baseado na teoria de adesão, o método mais apropriado para prevenir a deposição de parafinas envolvendo a superfície é desenvolver uma superfície hidrofóbica de baixa energia livre.

Patton²⁹ observou que os depósitos originados de parafinas de baixo peso molecular, macrocristalinas, não aderem às superfícies lisas e tendem a descamar em superfícies rugosas. Por outro lado depósitos oriundos de parafinas de alto peso molecular, microcristalinas, aderem tanto às superfícies lisas quanto às superfícies rugosas. Outra observação importante do experimento de Patton se refere à falha do depósito formado, ou seja, ocorrência de fraturas ao longo do sólido depositado que podem facilitar sua remoção da superfície. Os fatores mais importantes para determinar se um depósito vai falhar ou não são a composição da parafina do depósito e as condições de fluxo. Se uma falha ocorre, a rugosidade da superfície governa o modo de falha. Caso não ocorra falha, a espessura do depósito independe da rugosidade.

Para um fluido capaz de molhar completamente a superfície (penetrando nas irregularidades e alcançando máxima superfície de contato), as forças de adesão são proporcionais à área e conseqüentemente à rugosidade. Assim para ocorrer uma falha, as forças de cisalhamento devem ser maiores que as forças de adesão e coesão. O depósito pode ser mais facilmente removido de uma superfície lisa do que de uma superfície rugosa, porém a depender da composição da parafina, as forças de adesão e coesão podem ser tão fortes que serão necessárias forças de cisalhamento altíssimas para causar falha mesmo em superfícies lisas²⁹.

Já Brady, elenca três tipos de falha que podem ocorrer ao depósito: Fratura por tração, fratura por cisalhamento no plano, fratura por cisalhamento fora do plano. A força requerida para separar o sólido da superfície está relacionada com o módulo elástico do substrato, do depósito e com a energia livre da superfície³⁰.

Há um significativo número de pesquisas em nanotecnologia voltado para o desenvolvimento de superfícies superhidrofóbicas, e portanto não molháveis, a partir da construção de padrões espaciais de rugosidade na superfície. Estes estudos, no entanto, são voltados para sistemas trifásicos (óleo, água e gás). Para sistemas que não possuem gás, o aumento da rugosidade tende a produzir depósitos com maior espessura, devido à presença de maior número de sítios de nucleação heterogêneos³¹.

A presença de certos compostos na superfície podem reduzir a aderência da parafina a esta superfície. A natureza destes compostos dependem de suas características de molhabilidade³².

2.4. Revestimentos

A pesquisa de revestimentos como inibidores de deposição de parafina começou através da extensão do uso dos revestimentos preventivos à corrosão.

Em 1958, testes de laboratório com revestimento de fibra de vidro da 3M mostraram maior redução das quantidades de parafina depositada do que outros revestimentos plásticos.

Jessen, ainda em 1958, propõe que se o fenômeno de deposição é regido pela transferência de massa, a deposição aumenta com o aumento da velocidade até que se atinja o regime turbulento. A partir daí, a deposição diminui com o aumento da velocidade. Isto gera um indício de que a alta velocidade possa remover parafina de superfícies revestidas. Este efeito, inclusive, já havia sido observado em laboratório e em campo. Como as superfícies revestidas são, em geral, mais lisas que as superfícies de aço das linhas de produção, os revestimentos agem como melhoradores do fluxo (aumentadores da velocidade) devido à redução da perda de carga (sendo considerada vazão constante) em função do menor fator de fricção³³.

Os primeiros testes de campo com revestimentos antiaderentes que obtiveram sucesso foram realizados na antiga União Soviética na década de 60. Em 1962, dois revestimentos foram considerados efetivos na prevenção da deposição de parafina após testes em linhas horizontais: revestimento Bakelite e resina epóxi E-40. Em 1968, testes em *manifolds* de fibra de vidro, mostraram que

revestimentos de epóxi e de borracha de epóxi eram capazes de eliminar completamente a deposição de parafina. Em 1971, a empresa Amoco substituiu as linhas de aço por fibra de vidro em um campo de petróleo em Wyoming, EUA, onde havia constantes queda de produção de óleo em função de deposição de parafina. A redução dos problemas associados à parafina neste campo nunca pode ser atribuída diretamente ao efeito da superfície, devido a grande diferença de condutividade térmica entre o aço e a fibra de vidro³¹.

Em 1966, Jorda³⁴ estudou alguns tipos de revestimentos, e três tipos destes se mostraram promissores como repelentes à deposição de parafina: Fenol-formaldeído, epóxi-fenólicos e poliuretano. Já o PTFE, polietileno e polipropileno acumularam grandes quantidades de parafina. Assim Jorda concluiu que o revestimento ótimo para este fim deveria ser liso, altamente polar e plástico, porém não baseado em longas cadeias lineares de carbono. Mais tarde testes de campo confirmaram que revestimentos de fenol-formaldeído obtiveram sucesso no controle de deposição de parafina.

Entretanto dados encontrados por Osipow³⁵ indicam que o ângulo de contato entre alcanos de baixo peso molecular e PTFE aumenta com o número de carbonos, o que leva a crer que alcanos de alto peso molecular não molham o PTFE.

Tanto Jorda quanto Hunt²² mencionam que casos de insucesso no uso de revestimentos estão associados à abrasão do mesmo ou ataque químico.

Jürgen³⁶ acredita que superfícies de aço absorvem frações de asfalteno, e estas tornam a superfície oleofóbica, prevenindo a deposição de parafina. Entretanto o trabalho de Jorda e os dados sobre deposição de parafina em PTFE contradizem este trabalho.

Em 1970, Patton²⁹ observou em seus experimentos que o depósito formado em superfícies de aço e superfícies revestidas se comportavam da mesma forma e atribuiu a redução de quantidade de parafina depositada ao efeito do isolamento térmico²⁹.

Até o final dos anos 90 os principais revestimentos utilizados tinham função anticorrosiva e eram: os fenólicos, epóxidos, fenólico-epoxis, poliuretanos e nylon. No entanto as principais informações relacionadas a prevenção de deposição de parafinas eram oriundas das experiências em campo e tinham caráter

qualitativo. Além disso, os principais parâmetros que influenciam na deposição de parafina não eram controlados nas experiências de campo.

O trabalho de Efner³⁷ realizado em equipamento tipo *cold finger* analisou 39 revestimentos comerciais de 13 empresas diferentes. Foi utilizado óleo do golfo do México e foram estudados o tipo de revestimento, espessura e rugosidade. O estudo mostrou que a espessura está diretamente ligada à transferência de calor (linearmente), como mostrado na Figura 2-6, ou seja, os revestimentos reduzem a deposição de parafina, porque devido à sua espessura e suas características aumentam o isolamento do tubo diminuindo a troca térmica. Efner, inclusive, atribui a característica isolante como única ação efetiva do uso de revestimentos na deposição de parafina.

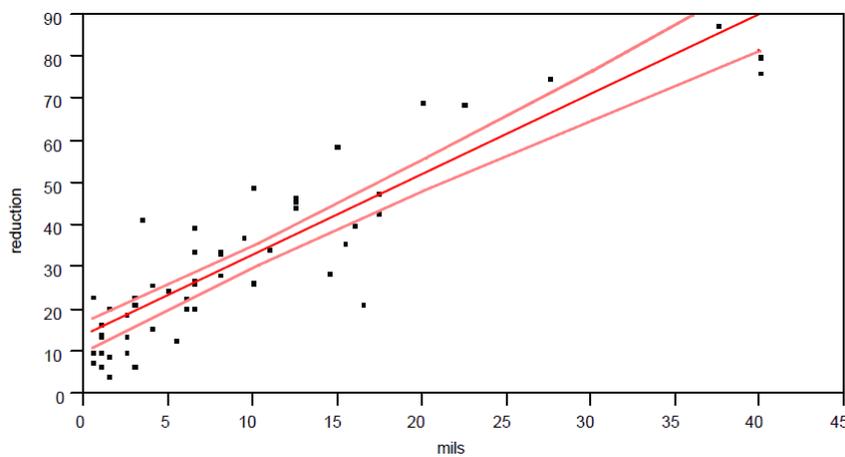


Figura 2-6 - Percentual de redução de parafina *versus* espessura média de revestimento (milésimo de polegada) – fonte: Effner³⁷.

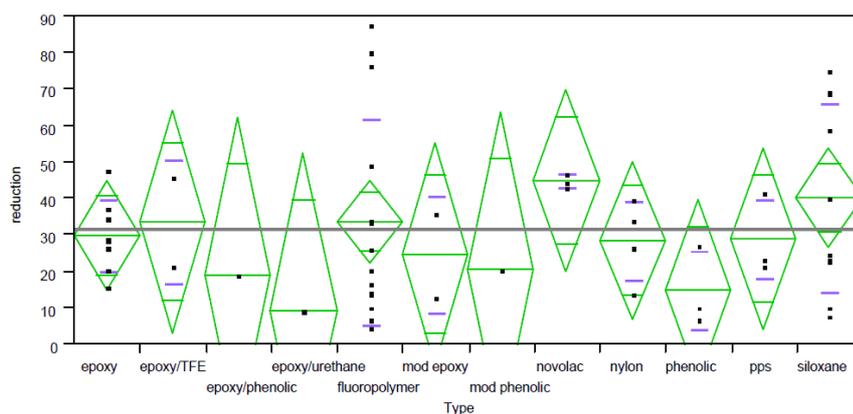


Figura 2-7 - Redução percentual de depósito *versus* tipo de revestimento (fonte: Effner³⁷).

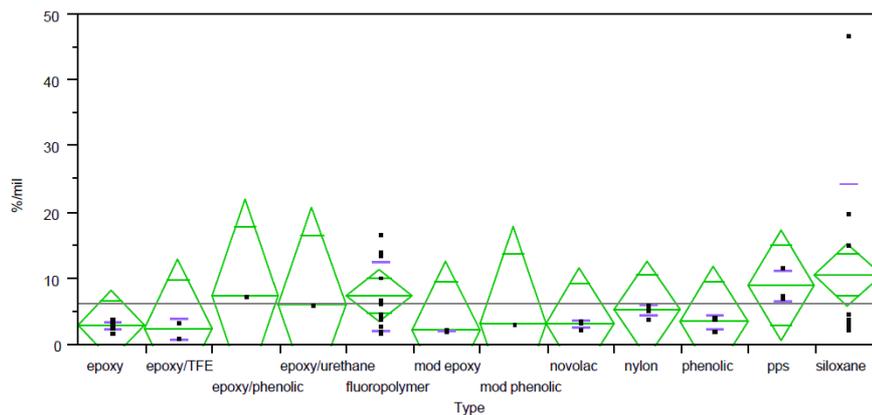


Figura 2-8 - Redução de depósito por milésimo de polegada de espessura de revestimento *versus* tipo de revestimento (fonte: Effner³⁷).

Como mostrado nas Figura 2-7 e Figura 2-8 a variação na redução da espessura do depósito em função do tipo de revestimento é anulada quando esta redução é normalizada com relação à espessura do revestimento aplicado.

Entretanto, nestes mesmos experimentos Efner apontou que os revestimentos de fluoropolímeros e siloxanos mostraram ter baixa molhabilidade à parafina, o que pode facilitar a remoção do depósito formado pela aplicação de fluido em alta velocidade. Porém estes revestimentos não foram eficazes na redução da espessura do depósito durante o teste.

Ainda segundo Efner, a rugosidade não parece ter efeito significativo na redução da espessura do depósito. Outra observação importante feita pelo autor é o fato de não haver mudança de composição da parafina depositada sobre aço ou sobre os revestimentos. Com relação à velocidade de rotação do *cold finger*, não há diferença entre os revestimentos quando aplicados altas taxas de cisalhamento. Ocorre apenas redução da espessura de depósito uniformemente. A aplicação de altas taxas de cisalhamento após deposição prolongada, também não mostrou vantagem para os revestimentos estudados, uma vez que a remoção do depósito ocorreu na superfície da parafina.

Já Hsu³⁸ realizou experimento em loop fechado utilizando diferencial de pressão para medir a parafina depositada em superfícies de aço, Nylon e Teflon. Foi observado que o Nylon diminuía o depósito de parafina enquanto o Teflon aumentava. Estes resultados variavam com a velocidade de escoamento, mostrando que a tensão de cisalhamento é inversamente proporcional ao volume de depósito de parafina.

O depósito de parafina no tubo revestido com Nylon foi sistematicamente mais baixo que os demais. Já a diferença entre o depósito no tubo revestido com teflon e o tubo comum aumentou com o aumento da velocidade (praticamente nula na vazão mais baixa e significativamente maior na vazão mais alta). Foi verificado que a deposição de parafina não é apenas função da temperatura do óleo, fluxo de calor e tensão de cisalhamento. Há influência da superfície.

O experimento de Hsu levou em conta o fluxo de calor e um parâmetro foi calculado: a razão entre o volume de depósito e o fluxo de calor. Para o Teflon, a diferença entre esta razão e a obtida para o tubo comum aumenta com a velocidade, sendo desprezível na vazão mais baixa e significativa na vazão mais alta. Isto mostra que outros fatores além do fluxo de calor influenciam na deposição de parafina no tubo revestido com Teflon. Para o Nylon o aumento da velocidade diminuiu a diferença desta razão entre o tubo revestido e o tubo comum, mostrando que para a velocidade mais baixa há influência de outros parâmetros além do fluxo de calor e para velocidades maiores a contribuição é basicamente do fluxo de calor.

Esta mesma razão entre o volume de parafina depositada e o fluxo de calor diminui com o aumento da tensão de cisalhamento. O efeito da tensão de cisalhamento é maior para o Teflon do que para o tubo comum e para o Nylon é muito pequeno e linear. Este efeito está associado com a rugosidade uma vez que o tubo revestido com Teflon é o mais liso e o com Nylon, o mais rugoso.

Hsu conclui que a influência do material do revestimento no processo de deposição de parafina varia com as condições de fluxo.

Já outro experimento conduzido por Hsu³⁹ com tubos de aço ultralisos mostrou que a rugosidade tem efeito desprezível na deposição, sendo sua principal ação observada na mudança do coeficiente geral de troca térmica.

Em 2002, Zhang et al. realizaram experimento tipo *cold finger* com placas revestidas e não revestidas com temperatura na superfície de 3°C abaixo da TIAC. Os revestimentos utilizados por Zhang foram os seguintes: Fluoreto de polivinilideno (PVDF), copolímero de fluoreto de polivinilideno-clorotrifluoretileno (F₂₃₋₁₄), dois tipos de borracha de silicone vulcanizada (S₁ e S₂), poliuretano (PU), resina alcoídica (AK), resina epóxi (EP) e copolímero de acrilato de metila-estireno (MAS). O experimento realizado pelos autores mostrou que superfícies revestidas podem prevenir a parafina de aderir à superfície

reduzindo o depósito formado. A efetividade na prevenção de deposição de parafina observada foi: $S_1 > F_{23-14} > MAS > AK$. A diferença de molhabilidade entre as superfícies revestidas está relacionada à composição, ao grupo funcional presente e à densidade da mesma.

As forças de interação entre óleo e superfície são de grande importância no processo de deposição de parafina e nas perdas por fricção. As superfícies de aço possuem alta energia de superfície e por isso podem adsorver fortemente óleo, asfaltenos e parafinas. Enquanto isso superfícies revestidas com polímeros tem alto ângulo de contato e conseqüentemente baixa energia de superfície, levando a baixas forças de interação de Van der Waals e a baixa molhabilidade de óleos, asfaltenos e parafinas. Com isto, há redução da perda por fricção e da quantidade de parafina depositada. Além da energia de superfície, a histerese do ângulo de contato também influencia na redução do arraste e na prevenção de deposição de parafina⁴⁰.

Tian, já havia observado também que revestimentos plásticos poderiam enfraquecer as forças adesivas que ligam a parafina à superfície permitindo que o depósito seja removido por cisalhamento⁴¹.

Já em 2005, a empresa russa Tatneft, divulgou a utilização de revestimentos para combate à deposição de parafina em seus campos de petróleo. Os revestimentos hidrofílicos utilizados eram Bakelite, esmaltes de vidro e epóxidos. Os revestimentos foram aplicados a 43 poços produtores de óleo e gás e apresentaram significativa redução de eventos de parada relacionados à deposição de parafina³¹.

Alguns trabalhos têm estudado a possibilidade de usar superfícies hidrofílicas para reduzir a deposição de parafina em condições de fluxo multifásico de óleo e água. Foi demonstrado que superfícies hidrofílicas geradas por tratamento do aço com trióxido de enxofre são efetivas na prevenção de deposição de parafina em fluxo multifásico de óleo e água com mais de 50% de teor de água. Porém, superfícies hidrofílicas podem ser mais suscetíveis a outros tipos de deposição como a de asfaltenos, hidratos e incrustação que podem levar a codeposição de parafina. Superfícies hidrofílicas e hidrofóbicas podem ser efetivas na prevenção da deposição de parafina em fluxo multifásico contendo água, porém por mecanismos diferentes.

Paso et al.³¹, em 2009, concluíram que os critérios de projeto de um revestimento devem levar em conta as condições inóspitas do ambiente em que ele será aplicado. Para garantir um longo tempo de vida útil o polímero deve ter as seguintes características: resistente a abrasão, quimicamente inerte, anticorrosivo, resistente a altas temperaturas, além de resistir à água, óleo e gás. O revestimento também deve impedir a deposição de asfaltenos, inorgânicos e resinas, evitando assim a coprecipitação destes compostos com parafina. Outras características importantes são a baixa rugosidade e homogeneidade molecular para evitar a criação de sítios de deposição. Os revestimentos mais promissores são os hidrofóbicos com baixa energia livre de superfície e o mecanismo autolimpante através da remoção da parafina depositada por arraste é de fundamental importância para o desempenho do revestimento. Para Paso, o sucesso do desenvolvimento dos revestimentos depende principalmente do melhor entendimento do mecanismo de deposição de parafinas.

De uma forma geral o revestimento pode afetar a deposição de parafina de três modos diferentes (um diagrama esquemático é apresentado na Figura 2-9):

- Devido à sua espessura e suas características isolantes aumentam o isolamento térmico do tubo diminuindo a troca térmica.
- Devido à sua baixa rugosidade diminuem a perda de carga, aumentando a vazão de produção e conseqüentemente a velocidade do escoamento.
- Devido às características químicas da superfície alteram a aderência da parafina.



Figura 2-9 - Diagrama esquemático sobre a influência dos revestimentos na deposição de parafina.

Atualmente, os esforços da indústria para identificar superfícies antidepósito estão se concentrando em materiais além dos existentes e também em técnicas de modificação de superfície sendo a metodologia utilizada a de tentativa e erro. Várias indústrias tem se juntado em acordos de cooperação tecnológica de

forma a estudar e desenvolver superfícies repelentes à parafina. A Figura 2-10 apresenta o resultado destes esforços onde se pode observar um grupo de novos materiais de baixa energia de superfície que podem ser promissores na redução de espessura de depósito de parafina.

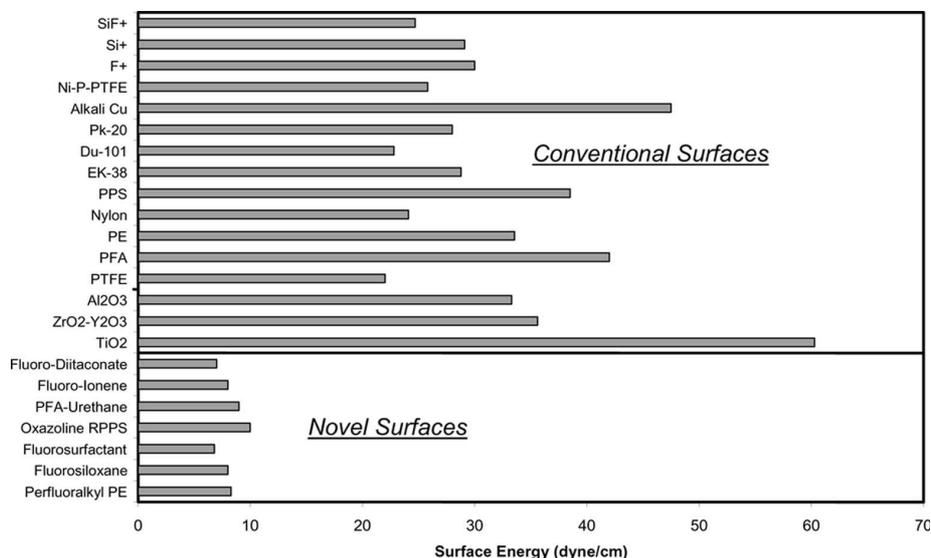


Figura 2-10 - Energia livre de superfície de algumas superfícies (fonte: Paso et al.³¹).

2.4.1. Superfícies Tratadas

Um dos mais promissores tratamentos de superfície para mitigar deposição de parafina é o recobrimento com carbono tipo diamante (DLC) ou carbono amorfo. Tratam-se de superfícies quimicamente inertes e com alta resistência à abrasão e corrosão. Por isso, tem sido utilizado vastamente na indústria metalúrgica como revestimento de proteção. A sua principal característica relacionada à deposição de parafina é a baixa energia de superfície, podendo dar origem a superfícies muito hidrofóbicas, tendo se mostrado efetivas contra a deposição de parafina em testes de laboratório.

Resultados obtidos através de teste tipo *cold finger* mostraram que superfícies de aço inox revestidas com carbono amorfo apresentam uma cinética de deposição mais lenta levando a uma quantidade de parafina depositada menor. Este fato pode ser atribuído à redução de energia livre da superfície, uma vez que, no caso do revestimento de carbono amorfo, não há variação significativa da rugosidade da superfície e o efeito de isolamento térmico pode ser desprezado (a espessura do revestimento é da ordem de micrometros). Acredita-se que enquanto

a deposição de parafina na superfície de aço inox é governada pelo mecanismo de difusão molecular, na superfície revestida com carbono amorfo, a redução da espessura do depósito esta atrelada à diminuição das forças adesivas da parafina ao revestimento devido à menor energia de superfície⁴².

Outros técnicas para tratamentos de superfície são listadas a seguir:

- Inserção de íons em superfícies: São mais utilizados os íons SiF^{3+} , F^+ , Si^+ e SiF^+ e MoS_2^{2+} , porém todos com aplicações na prevenção de deposição de inorgânicos;
- Pulverização de superfícies com metais e óxidos metálicos: alumina, nitreto de alumínio e nitreto de níquel-cromo tem se mostrado efetivos na fabricação de moldes para objetos a base de polímeros;
- Filmes eletrodepositados: filmes finos de níquel, cobre e óxido de zinco podem ser obtidos por eletrodeposição;
- Carbonitração: consiste na introdução de carbeto e nitreto de ferro simultaneamente em aço inoxidável. Eficiente em prevenir deposição de fuligem;
- Filmes de SiO_x : filmes hidrofóbicos bastante promissores mas ainda pouco estudados; Revestimentos a base de dispersão de metais que possuem baixa energia livre de superfície;
- Incorporação de cobre em metais a base de Ni-P: são conhecidos revestimentos anticorrosivos;
- Compósitos Ceramicos-Fluorpolímeros: superfícies repelentes a óleo e água;
- Revestimentos cerâmico-metálicos;
- Revestimento pseudocristalinos.

2.4.2. Revestimentos Plásticos

Os revestimentos plásticos são os que possuem a menor energia livre de superfície. Esta energia livre de superfície é inversamente proporcional a quantidade de flúor presente no polímero. Filmes de baixa energia livre de superfície podem ser sintetizados a partir de siloxanos, estirenos, acrilatos,

uretanos e PTFEs. As técnicas utilizadas para estas sínteses são copolimerização, ligação cruzada, inclusão de cadeia lateral e formação de compósitos.

A seguir são listados os principais revestimentos plásticos que são considerados promissores na prevenção de deposição de parafina: Fluorsiloxanos; Fluoralquilsilanos; Redes de Polissiloxano; Filmes a base de Teflon; Polímeros a base de oxazolina; Filmes a base de uretano; Homopolímeros de acrilato; Copolímeros de acrilato; Acrilatos cruzados e grafitados; Polímeros hiperamificados; Filmes de Epóxi; Estirenos; Filmes de Polietileno Glicol; Filmes de Polifluoréter e Polieletrólitos³¹.

2.5.

Equipamentos para teste de deposição de parafina

Equipamentos para teste de deposição de parafina geralmente recaem em duas categorias. A primeira consiste no tipo *cold finger* ou *cold spot*, também chamados de “dedo-frio”, onde um cilindro sob resfriamento interno constante é imerso em um banho do óleo quente. A deposição ocorre na parede fria. Ao longo do tempo este teste foi por vezes modificado para substituir os cilindros por discos cuja remoção é mais fácil. Embora este método seja simples e as amostras fiquem acessíveis para serem examinadas, o perfil de temperatura e os campos de velocidade não são bem conhecidos ou não são bem controlados. Além disto é necessário parar o testes para medir a quantidade de depósito, não sendo possível a medida de forma contínua. A Figura 2-11 e a Figura 2-12 apresentam dois tipos destes equipamentos.

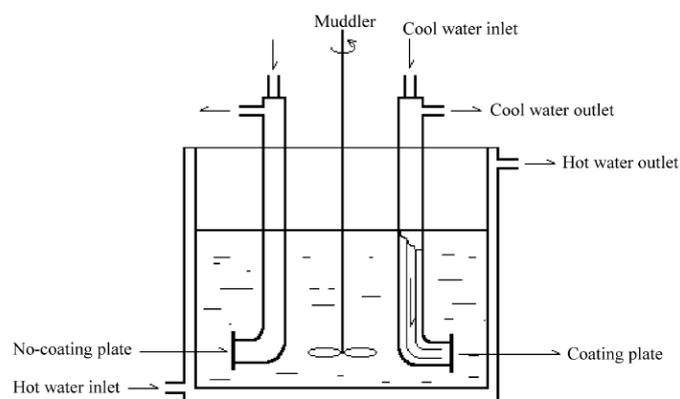


Figura 2-11 - Representação esquemática de equipamento *cold finger* com discos removíveis (fonte: Zhang et al.⁴⁰).

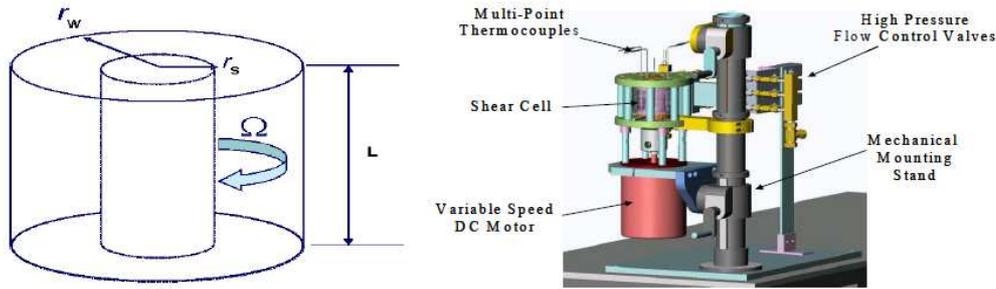


Figura 2-12 - Representação esquemática do dispositivo cilíndrico Couette-Taylor (fonte: Akbarzadeh et al.⁴³).

A segunda categoria é a dos *flow loops*, onde o óleo quente passa, em circuito fechado, por um tubo encamisado, que por sua vez é resfriado externamente fazendo com que as paredes sejam resfriadas e induzindo a deposição. Estes flow loops podem ser de pequena escala, geralmente construídos em bancadas de laboratório ou de grande escala, que possuem dimensões mais próximas ao campo. As medições do depósito podem ser realizadas continuamente através de pressão diferencial, visualização, gravimetria e fluxo de calor⁴⁴. A Figura 2-13 apresenta uma ilustração de um loop testes recentemente construído no CENPES/Petrobras para estudos de deposição de parafina.

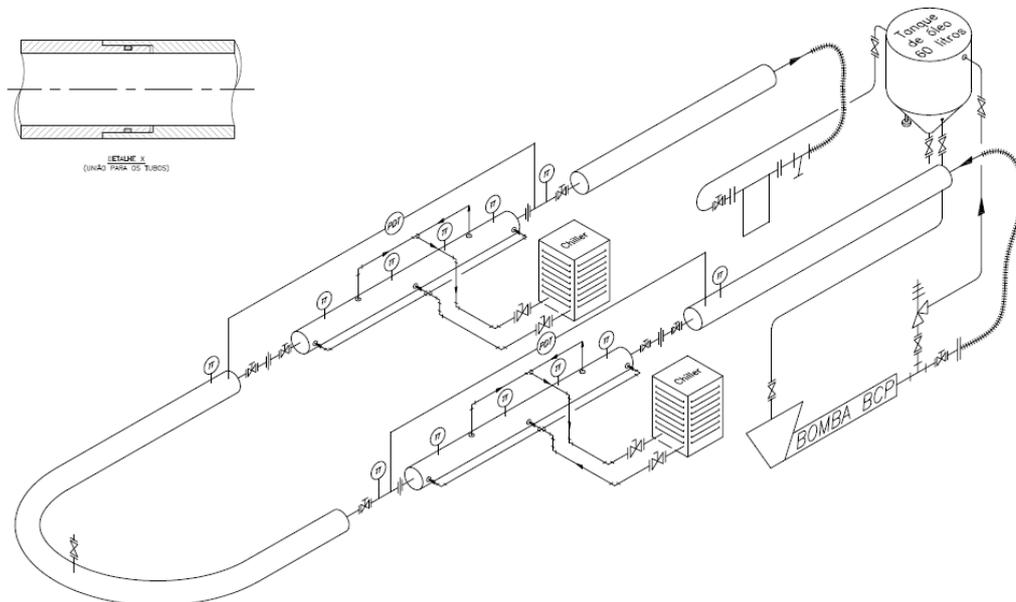


Figura 2-13 - Vista isométrica do flow loop utilizado pelo CENPES.

Zougari et al.⁴⁵ fizeram um levantamento dos experimentos realizados para medida de deposição de parafina até 2006, observando que os experimentos são limitados com relação à capacidade de reproduzir as condições reais às quais o óleo é submetido. Um dos principais pontos falhos é o fato de que estes experimentos são conduzidos em condições de pressão muito abaixo das observadas na prática. Outros fatores também mencionados são: a necessidade de grandes volumes de amostra, a dificuldade de reproduzir as condições de turbulência e cisalhamento obtidas em campo e a não consideração da co-deposição de asfaltenos.

2.6.

Técnicas de Medição de espessura de depósito

Como os experimentos no presente estudo envolveram a medição de espessura de depósito, julgamos conveniente incluir uma breve revisão das principais técnicas e metodologias descritas na literatura para este fim. Esta revisão é apresentada a seguir.

As técnicas de medição de depósito de parafina podem ser classificadas em três grupos: métodos diretos, pressão diferencial e fluxo de calor. Algumas outras técnicas ainda não dominadas completamente têm sido estudadas.

Os métodos diretos incluem basicamente a gravimetria, o uso de *pig* e a visualização.

A técnica gravimétrica consiste na remoção da parte da seção de teste, onde se acredita ter ocorrido depósito, e pesagem da mesma. A massa do conjunto após o teste é então comparada com a massa inicial e a diferença é atribuída à parafina depositada no interior da tubulação. Esta técnica é muito precisa para medir massa depositada. Além disso, permite acesso direto ao depósito possibilitando visualizar os cristais e analisar a parafina cristalizada. O principal limitante é o fato de que o sistema precisa ser parado ou contornado (*by-pass*) e a seção precisa ser desmontada e removida a cada medida, o que impede que este método possa ser utilizado de forma contínua, fornecendo informações sobre o comportamento transiente da deposição. Quando se pretende determinar espessura de depósito é necessário assumir a uniformidade do mesmo, o que nem sempre é verdade. Pode-se também realizar a medida da espessura do depósito diretamente ou derreter a parafina depositada e medir o volume. Este método também não

pode ser aplicado para loops com alta pressão e fluxo multifásico, uma vez que ao se desmontar a seção as condições de deposição são alteradas e ocorre mudança no equilíbrio de fases.

O uso de *pig* é bastante difundido em testes de campo e consiste na passagem de uma ou mais esferas de espuma ou material plástico rígido através da seção de teste para deslocar a parafina depositada ao longo da mesma. As vantagens e desvantagens são as mesmas observadas na técnica gravimétrica, incluindo o fato de que a passagem do *pig* pode alterar as características mecânicas e estruturais do depósito.

A visualização do depósito, embora pouco explorada na literatura, é uma forma de se obter a medida de espessura e também de se observar a característica do mesmo. Para isto é necessário que haja uma janela de material transparente como vidro, policarbonato ou acrílico, onde possa ser posicionada uma câmera para captura das imagens. A medição é realizada através do número de pixels da imagem digitalizada, que é proporcional a espessura do depósito. Para tal é necessário realizar uma calibração prévia. A visualização, porém, se restringe a seções de teste com acesso óptico, o que nem sempre está disponível. Contudo, este é o único método direto que pode ser realizado de forma contínua sem necessidade de desmontar a seção de teste.

A medida da pressão diferencial consiste em medir a diferença de pressão entre a entrada e a saída da seção de teste, e se baseia no fato que devido à formação do depósito, o diâmetro do tubo é restringido e a perda de carga por fricção aumenta proporcionalmente ao aumento do depósito. O cálculo pode ser realizado através da expressão abaixo:

$$\Delta P = 4f \frac{L\rho}{2d} \left(\frac{4Q}{\pi d_h^2} \right)^2 \quad (2-29)$$

onde: ΔP representa o diferencial de pressão entre a entrada e saída da seção de interesse, L é o comprimento da seção, d_h é o diâmetro hidráulico, ρ é a densidade média do fluido, Q é a vazão volumétrica e f é o fator de atrito de Fanning. A superfície do depósito pode ser considerada lisa uma vez que há uma quantidade significativa de óleo no interior da matriz porosa ⁴⁶.

A grande vantagem da medida do diferencial de pressão reside na facilidade de se obter os resultados sem a necessidade de parar o sistema ou

desmontar a seção de teste, fazendo com que as medidas sejam realizadas de forma contínua. A técnica não se aplica para medidas em fluxo multifásico, onde o cálculo de perda de carga se torna mais complexo e depende do regime de fluxo. Além disso, deve se considerar a uniformidade do depósito no trecho estudado, para trechos muito longos a perda de carga pode ser localizada e não representar todo o trecho em estudo. Para se aplicar esta técnica é necessário ainda ter o conhecimento das propriedades do fluido.

O método que utiliza o fluxo de calor se baseia na mudança da resistência térmica do tubo em função do aumento da espessura de depósito. Antes de se iniciar a deposição de parafina no duto, a resistência térmica no duto é conhecida e composta pela resistência convectiva interna do duto, a resistência condutiva da parede do tubo, dos revestimentos internos e isolamentos externos; e pela resistência convectiva externa. Quando a deposição se inicia uma nova camada de resistência térmica é adicionada ao sistema: trata-se da camada de parafina depositada que possui característica isolante. O aumento da resistência térmica é diretamente proporcional a espessura do depósito. A equação abaixo mostra as resistências térmicas presentes no sistema:

$$\frac{T_b - T_w}{q} = \frac{1}{h_{int\ ermo}} \cdot \frac{r_o}{r_i - \delta_{wax}} + \frac{r_o}{k_{aço}} \ln \frac{r_i}{r_i - \delta_w} + \frac{r_o}{k_{wax}} \ln \frac{r_o}{r_i} \quad (2-30)$$

onde: T_b é a temperatura de mistura (bulk), T_w é a temperatura da parede, q é o fluxo de calor através da parede, $h_{interno}$ é o coeficiente de troca térmica convectiva no interior do duto, r_o e r_i são respectivamente o raio externo e interno do duto, δ_{wax} é a espessura do depósito de parafina, $k_{aço}$ é a condutividade térmica da parede de aço e k_{wax} é a condutividade térmica da camada de parafina.

Quando utilizado para geometria retangular a equação se transforma em:

$$\frac{T_b - T_w}{q} = \frac{1}{h_{int\ ermo} A} + \frac{L_{aço}}{k_{aço} A} + \frac{L_{wax}}{k_{wax} A} \quad (2-31)$$

onde: $L_{aço}$ é espessura da parede de aço, L_{wax} é a espessura do depósito de parafina e A é a área da superfície onde ocorre a deposição.

Para aplicação desta técnica é necessário que o fluxo de calor seja medido com exatidão. Entretanto, é possível determinar o fluxo de calor através de um balanço de calor, desde que se tenha informações precisas do fluido utilizado. Pode ser utilizada a equação abaixo:

$$q = \frac{C_p \cdot \rho \cdot Q \cdot \Delta T}{2\pi r_o L} \quad (2-32)$$

onde: C_p é o calor específico do fluido, ΔT é a diferença entre a temperatura de entrada e de saída do fluido e L é o comprimento do duto. Para a geometria retangular a equação assume a forma:

$$q = \frac{C_p \cdot \rho \cdot Q \cdot \Delta T}{2A} \quad (2-33)$$

Esta técnica é não intrusiva e permite acompanhamento contínuo da espessura do depósito desde que se possua informações suficientes e exatas a respeito do fluido, condutividades térmicas e coeficientes de troca térmica. Porém este método não é adequado para aplicação com fluxo multifásico, uma vez que o fenômeno de transferência de calor em fluxo multifásico é bastante complexo e altamente dependente do regime de fluxo⁴⁷. Esta técnica embora seja de fácil aplicação ainda é muito pouco utilizada, e pouco explorada na literatura.