

2 Fundamentos Teóricos

Neste capítulo são apresentados alguns conceitos e uma revisão bibliográfica sobre deposição de parafina no transporte de petróleo. Primeiramente, apresenta-se o fenômeno da formação do depósito de parafina e algumas de suas características. Após isso, descrevem-se mecanismos citados na literatura e considerados como responsáveis pelo fenômeno de transporte de parafina. Em seguida, são abordados temas como adesão da camada depositada, influência de outros materiais na cristalização, morfologia dos cristais e envelhecimento do depósito, mostrando a importância de cada um destes conceitos. Por fim, alguns estudos de deposição existentes na literatura são apresentados e discutidos, com a finalidade de esclarecer as considerações adotadas no modelo numérico desenvolvido no presente trabalho.

2.1 Depósito de Parafina e Características Básicas

O petróleo é uma mistura complexa constituída predominantemente por hidrocarbonetos saturados, compostos aromáticos, resinas e asfaltenos. Quimicamente, o termo parafina (do latim *parum*=pouca e *affinis*=afinidade) refere-se aos hidrocarbonetos saturados chamados alcanos, de cadeia normal (n-alcanos) ou ramificada (iso-alcanos), com fórmula geral C_nH_{2n+2} , onde n é o número de átomos de carbono presentes na molécula. Dentre os hidrocarbonetos saturados, estão também os cicloalcanos, de cadeia cíclica, com fórmula geral C_nH_{2n} , denominados naftênicos (Petrobras, 2012).

Os depósitos de parafina são constituídos principalmente por alcanos (n-alcanos e iso-alcanos) e naftênicos pesados, que em geral possuem 18 ou mais unidades de carbono. Algumas vezes, o termo depósito de parafina é utilizado de forma mais genérica, representando o acúmulo formado por parafinas, naftênicos, aromáticos, resinas, asfaltenos, areia, água, sais e sulfetos (Rocha et al., 1998).

A solubilidade das parafinas no óleo é uma função decrescente da temperatura, de modo que sob condições padrão as parafinas de alto peso molecular se apresentam na fase sólida. Nas condições de temperatura e

pressão dos reservatórios petrolíferos, todavia, as parafinas estão solubilizadas na fase líquida. Quando a temperatura do óleo cai abaixo de um determinado valor, denominado ponto de névoa ou Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais (TIAC), ocorre precipitação de sólidos, começando pelos componentes de maior peso molecular, já que quanto maior o número de átomos de carbono maior é a temperatura de cristalização (Wardhaugh & Borgh, 1991). As partículas sólidas tendem a se unir e, posteriormente, se depositar em superfícies sólidas.

A cristalização de parafinas ocorre em três etapas, sendo elas a nucleação, o crescimento e a aglomeração. Na etapa de nucleação surgem os núcleos homogêneos de cristalização. Na etapa de crescimento ocorre o transporte de massa da solução para os núcleos formados na nucleação. A terceira etapa consiste da aglomeração de partículas em crescimento, originando cristais de dimensões maiores (Denis & Durand, 1991).

Dependendo das condições em que os núcleos crescem, diferentes geometrias são formadas. Os cristais são então classificados de acordo com a sua célula unitária em seis estruturas: ortorrômbica, hexagonal, monoclínica, triclínica, cúbica e tetraédrica. As estruturas de maior ocorrência em cristais de parafina são a ortorrômbica, a monoclínica e a triclínica (Denis & Durand, 1991).

De fato, a deposição de parafinas está relacionada com o equilíbrio de fases. O fenômeno é função das características do petróleo e das variações de pressão e temperatura, de tal modo que o aparecimento de depósitos ocorre pela quebra do equilíbrio, a qual é provocada pelo resfriamento do fluido (Rocha et al., 1998).

Durante a produção de petróleo em águas profundas, à medida que o óleo quente escoar do poço por uma tubulação imersa em um meio de baixa temperatura (da ordem de 5°C no fundo do mar), ele perde calor, se resfria e sua temperatura cai abaixo da TIAC, o que eventualmente induz à precipitação e à deposição de parafinas. Os depósitos formados nas paredes obstruem as linhas de transporte submarinas, causando o aumento de perda de carga e reduzindo a vazão de fluido.

A TIAC é, portanto, um parâmetro muito importante, que varia com a composição do óleo, podendo ser também uma função da taxa de resfriamento. O valor da TIAC ainda depende do método de medição. Existem várias técnicas experimentais para a sua determinação. Os métodos mais conhecidos são microscopia, calorimetria diferencial e viscosimetria.

Na microscopia, uma pequena amostra é resfriada. A temperatura na qual os primeiros cristais são observados visualmente em microscópio óptico é

estabelecida como TIAC. A calorimetria diferencial é uma técnica que se vale da mudança de fases sólido-líquido. Neste método, o monitoramento da variação de temperatura entre a amostra analisada e um padrão de referência, durante o resfriamento (ou aquecimento) a uma taxa controlada, permite detectar um pico exotérmico devido ao aparecimento de cristais. Já a viscosimetria é baseada na alteração das propriedades reológicas do óleo causada pela precipitação de cristais de parafina, notadamente a viscosidade (Mullin, 2001).

Dependendo do método de medição utilizados diferentes valores de TIAC são obtidos para um mesmo petróleo. Ronningsen et al. (1991) analisaram diversos óleos pelas três técnicas mencionadas e notaram que a microscopia resulta invariavelmente em valores maiores. Como os autores observaram, na calorimetria diferencial e na viscosimetria uma quantidade de parafina suficiente deve cristalizar para que os efeitos térmicos e viscosos sejam significativos e detectados, o que explica as diferenças encontradas entre os métodos.

Outro parâmetro importante, principalmente em operações de remoção, é a temperatura na qual os cristais de parafina retornam à solução, chamada WDT (do inglês *Wax Disappearance Temperature*). Em um estudo sobre este parâmetro, Bhat & Mehrotra (2004) relataram uma diferença significativa, da ordem de 3°C, entre a TIAC medida durante o resfriamento e a WDT medida durante o aquecimento. O estudo mostrou que a WDT é maior do que a TIAC, o que foi atribuído ao subresfriamento associado ao processo de cristalização. Em outro estudo para avaliar diferentes concentrações de água e a influência da pressão, Li & Jing (2010) mediram a TIAC e a WDT de um óleo cru. Eles também mostraram que a WDT é sempre maior que a TIAC. Isto é, se um sistema contendo partículas for aquecido até a sua TIAC, ainda restarão cristais, sendo necessária uma temperatura maior para sua completa dissolução (Li & Jing, 2010). Estes dois trabalhos citados sobre a WDT afirmam que a temperatura de mudança de fase seria melhor representada pela WDT do que pela TIAC.

O conhecimento das propriedades químicas e mecânicas do depósito de parafina é de grande valor em projetos de operações de remediação da deposição. O depósito de parafina nas paredes da linha é definido como uma estrutura porosa de cristais sólidos com óleo líquido em seus interstícios. Uma característica importante do depósito é o fato de sofrer mudanças devido ao envelhecimento, tornando-se mais firme, com menor fração de óleo. Ou seja, o depósito endurece com o tempo, e a remoção de depósitos mais consistentes torna-se mais difícil.

2.2 Mecanismos de Transporte de Parafina

Para um óleo escoando em um duto a uma determinada condição de operação, interessa saber se haverá ou não deposição de parafinas, e quais serão as quantidades de material acumulado e as distribuições espacial e temporal destes depósitos. Para projetos de operações de remoção, o conhecimento da composição e das propriedades físicas do depósito também é relevante.

Na modelagem do processo de deposição, é essencial o entendimento dos mecanismos responsáveis pelo transporte de parafinas na direção da parede do duto. Diversos autores estudaram experimental e numericamente alguns destes mecanismos. No trabalho realizado por Burger et al. (1981), os possíveis mecanismos referidos são difusão molecular, difusão Browniana, dispersão por cisalhamento e deposição por efeitos gravitacionais. Estes mecanismos, juntamente com o mecanismo de deposição devido ao efeito Soret, serão descritos nas próximas subseções.

Merino-García et al. (2007), no entanto, explicam que apesar da difusão molecular ser aceita como o principal mecanismo, o transporte radial de parafina na direção da parede do duto, em suas várias possibilidades (Fig. 2.1), não é o único processo a ser considerado. Na verdade, a espessura do depósito seria controlada pela solidificação da parafina transportada axialmente, já que a quantidade de sólidos necessária para a formação do gel é pequena (como veremos mais adiante), sendo o transporte radial de espécies responsável pelo envelhecimento do depósito.

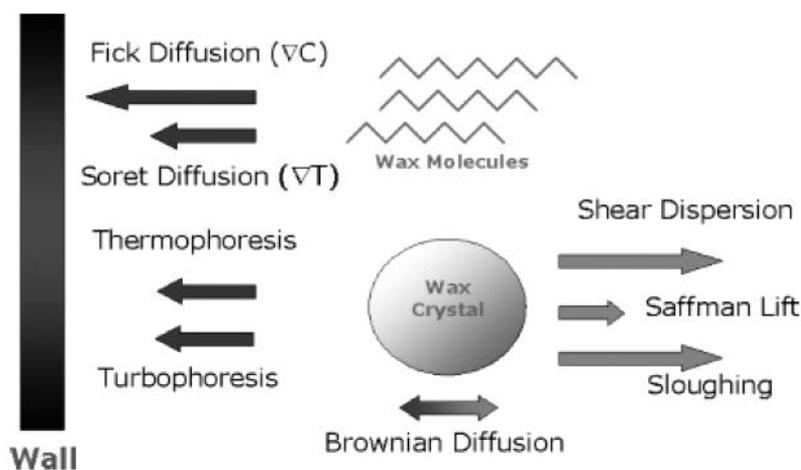


Figura 2.1: Mecanismos de transporte radial de parafina propostos na literatura e suas correspondentes direções de fluxo de massa (fonte: Merino-García et al., 2007).

2.2.1 Difusão molecular

A difusão molecular é possivelmente o mecanismo mais importante de transporte de parafina na fase líquida na direção da parede do duto. O óleo escoando em um duto imerso em um ambiente frio é resfriado, gerando fluxo de calor e um gradiente de temperatura na direção radial da tubulação, no sentido da parede fria para o centro do duto. O óleo mais próximo à parede estará mais frio do que o óleo da região central. Quando o fluido em contato com a parede atinge uma temperatura abaixo da TIAC e o equilíbrio é desfeito, ocorre precipitação dos componentes parafínicos, formando uma fase sólida em suspensão. Desta forma, haverá um desequilíbrio espacial na concentração de material na fase líquida, isto é, o gradiente de temperatura estabelecido produz um gradiente de concentração de parafina em solução. A região central e mais quente do duto apresentará maior concentração de parafina dissolvida, ocasionando um transporte por difusão molecular de parafina líquida em direção à parede.

A difusão molecular é apontada como o principal mecanismo responsável pelo processo de deposição por vários autores, entre eles Burger et al. (1981) e Brown et al. (1993). Grande parte dos modelos numéricos de deposição descritos na literatura considera a difusão molecular como único mecanismo atuante. Segundo Azevedo & Teixeira (2003), não há suficiente evidência experimental para tal consideração.

Para modelar a difusão molecular é proposta a lei de Fick (Burger et al., 1981), onde a taxa de difusão em direção à parede é proporcional ao gradiente radial de concentração, dentre outras grandezas. A constante de proporcionalidade é o coeficiente de difusão molecular, o qual pode ser determinado através de correlações como uma função da temperatura e das propriedades do sistema de deposição. De acordo com Azevedo & Teixeira (2003), para conseguir prever o processo de deposição de parafina, diversos modelos, como o de Brown et al. (1993), simplificam os cálculos do coeficiente de difusão molecular, obtendo uma função do tipo:

$$D_M = \frac{C_1}{\mu} \quad (2.1)$$

onde μ é a viscosidade do óleo e C_1 é uma constante, utilizada como parâmetro para ajustar as previsões dos modelos a dados experimentais disponíveis.

Apesar da conveniência deste procedimento como ferramenta de previsão de deposição de parafinas na indústria, esta prática pode contribuir para a aceitação da difusão molecular como mecanismo dominante de deposição, mascarando a possível importância relativa de outros mecanismos de deposição.

2.2.2 Difusão Browniana

A difusão Browniana é um mecanismo de transporte de partículas na fase sólida (cristais). Os cristais suspensos formados colidem continuamente com moléculas termicamente agitadas do óleo, o que pode gerar um fluxo de cristais na direção contrária ao gradiente de concentração de cristais, o qual pode ser em direção à parede do duto. Para quantificar este mecanismo, pode-se utilizar a lei de Fick, caracterizando a difusão Browniana através de um coeficiente de difusão de partículas sólidas.

Observa-se que a difusão Browniana tem sido desprezada como mecanismo de deposição de parafina em diversos modelos disponíveis na literatura, como em Majeed et al. (1990) e em Brown et al. (1993). Segundo Azevedo & Teixeira (2003), um argumento utilizado por alguns destes autores é que a difusão Browniana se daria no sentido do centro do duto, já que a concentração de cristais seria maior próximo à parede fria. No entanto, se considerarmos que os cristais são aprisionados no depósito formado, a concentração de cristais no líquido nesta região seria nula. Neste caso, a aglomeração de precipitados sólidos tem o perfil mostrado na Fig. 2.2, onde a ordenada representa a concentração em volume de cristais de parafina e a abscissa representa a coordenada radial adimensional. A concentração de cristais na linha de centro do duto é C_B . Como pode ser visto na figura, a condição de contorno de concentração de cristais igual a zero na parede produz um pico na região próxima à parede, permitindo assim que a difusão Browniana atuasse tanto no sentido da parede quanto no sentido do centro do duto. Desta forma, a difusão Browniana permaneceria como possível mecanismo de deposição de parafina.

2.2.3 Dispersão por cisalhamento

Assim como a difusão Browniana, este é um mecanismo de transporte de

partículas na fase sólida. Na região central do duto, partículas sólidas em suspensão ganhariam velocidade angular devido ao gradiente de velocidade entre as camadas, gerado pelo perfil de velocidade do escoamento viscoso. O movimento rotacional de partículas em suspensão resultaria em um transporte lateral das mesmas.

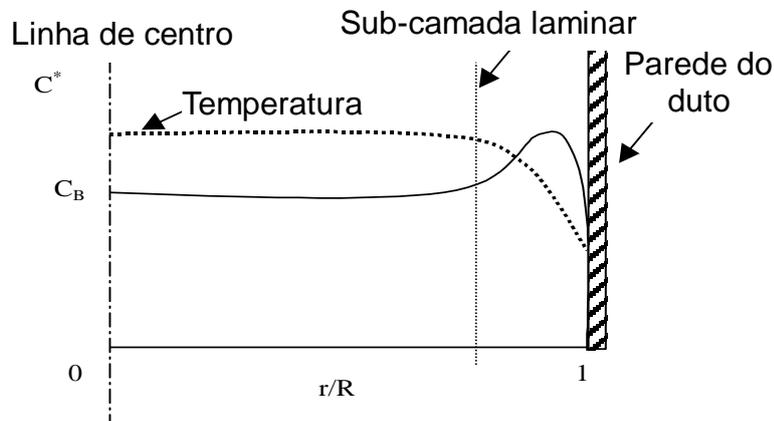


Figura 2.2: Perfil de concentração de cristais de parafina (fonte: modificada de Burger et al., 1981).

Observa-se que, teoricamente, não seria necessário um fluxo de calor para que este mecanismo ocorresse. No entanto, resultados experimentais mostram que não há deposição de parafina sob fluxo de calor zero (Cabanillas, 2006), de onde tende-se a concluir que este mecanismo não é relevante na deposição de cristais de parafina.

Cabanillas (2006) realizou experiências de visualização em regime laminar na presença de cristais em suspensão para fluxo de calor nulo, positivo e negativo, buscando um melhor entendimento dos mecanismos de transporte de cristais de parafina. Para o caso de fluxo de calor nulo, todo o sistema é mantido à mesma temperatura do fluido escoando. Um fluxo de calor é considerado positivo quando a parede do duto encontra-se em temperatura superior àquela do fluido escoando em seu interior. Para os casos de fluxo de calor nulo e positivo, nenhuma deposição foi visualizada por Cabanillas (2006). Ele concluiu que para produzir deposição, é necessário um fluxo de calor negativo, o que está de acordo com a maioria dos pesquisadores (Hunt Jr., 1962; Brown et al., 1993; Hamouda & Davidsen, 1995; Creek et al., 1999). Contrariamente a esta conclusão, pode-se citar o trabalho de Todi (2005), o qual indica a existência de deposição para as três condições de fluxo de calor. Cabanillas (2006) ressalta que Todi (2005) optou por realizar experimentos de longa duração, encontrando uma camada muito fina de depósito após 3 dias de experiência. Todi (2005) utilizou um controlador de temperatura na faixa de $\pm 1^\circ\text{C}$. A condição de fluxo de

calor nulo é um estado térmico ideal de difícil realização prática. Dentro de um tempo muito longo, uma possível variação da temperatura da ordem de 1°C seria suficiente para gerar fluxo de calor negativo e, portanto, produzir deposição.

Uma vez que as forças geradas são em sentido contrário ao gradiente de tensão cisalhante, o mecanismo de dispersão por cisalhamento geraria, na verdade, forças laterais que tenderiam a afastar as partículas das paredes.

Segré & Silberberg (1962) realizaram pesquisas sobre a migração de partículas em suspensão onde desenvolveram um método para determinar a distribuição da concentração de partículas rígidas esféricas sob escoamento de Poiseuille em um tubo. A Fig. 2.3 apresenta um resultado deste estudo. Na figura, a ordenada traz o número de partículas esféricas por mm^2 e a abscissa traz a posição radial em mm. Os autores concluíram que o transporte lateral das partículas ocorre para uma região anular de equilíbrio entre a parede e a linha central do tubo.

Mais tarde, outras pesquisas mostraram que esta região anular é influenciada pelo número de Reynolds (Matas et al., 2004; Todi, 2005). Todi (2005) estudou a distribuição da concentração de cristais para uma solução óleo-parafina escoando com cristais suspensos. Ele concluiu que o aumento do número de Reynolds desloca a posição de equilíbrio na direção da linha central do duto. Ao contrário de Todi (2005), Matas et al. (2004) concluiu que para Reynolds maiores, a posição de equilíbrio de esferas rígidas é deslocada no sentido da parede. Esta discordância pode advir da diferença morfológica entre cristais de parafina e esferas rígidas.

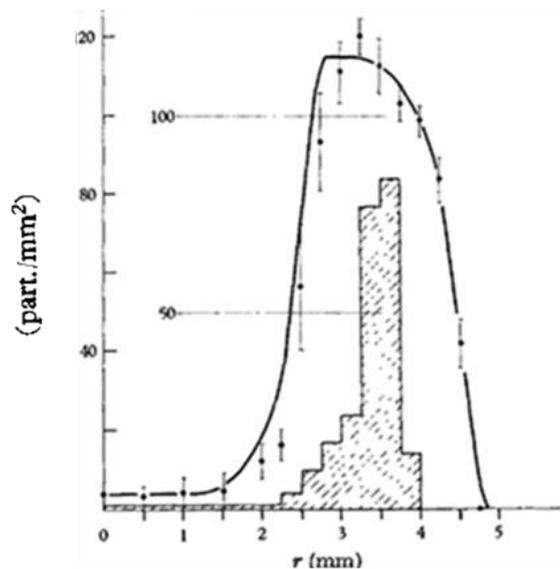


Figura 2.3: Exemplo de resultado mostrando a concentração de partículas como uma função da posição radial do tubo (fonte: modificada de Segré & Silberberg, 1962).

Uma hipótese muito utilizada pelos pesquisadores é de que os cristais de parafina precipitados como resultado do transporte por difusão molecular são totalmente incorporados à camada depositada. Para o caso de cristais transportados por dispersão por cisalhamento, ou por difusão Browniana (se estes mecanismos realmente fossem relevantes), Burger et al. (1981) propuseram um mecanismo de incorporação, representado pela seguinte equação:

$$\frac{dm}{dt} = k^* C^* \dot{\gamma} A \quad (2.2)$$

onde a taxa de incorporação de partículas dm/dt é proporcional à fração de partículas sólidas na região da interface depósito-líquido C^* , à taxa de cisalhamento na parede $\dot{\gamma}$ e à área superficial disponível A , sendo k^* a constante de proporcionalidade para o sistema de deposição em questão.

Como explicado por Azevedo & Teixeira (2003), caso a difusão Browniana e a dispersão por cisalhamento produzam um fluxo de partículas maior do que aquele que pode ser incorporado pela parede, o crescimento do depósito será controlado pela taxa de incorporação dada pela Eq. (2.2). Do contrário, caso a taxa de incorporação na parede seja maior do que o fluxo gerado pelos mecanismos de transporte Browniano e por dispersão cisalhante, o crescimento do depósito será dado pela taxa de transporte combinada de difusão Browniana e dispersão por cisalhamento.

De acordo com a análise de Azevedo & Teixeira (2003), a taxa de incorporação de partículas sólidas dada pela Eq. (2.2) tem sido utilizada por vários autores para modelar o mecanismo de dispersão por cisalhamento, sem nenhuma explicação prévia. Esta prática é incoerente com evidências experimentais que sugerem a dispersão por cisalhamento como um mecanismo de deposição irrelevante.

Em algumas referências encontradas na literatura o termo dispersão por cisalhamento é utilizado para denotar o fenômeno de remoção do depósito pela ação das tensões cisalhantes impostas pelo escoamento do fluido. Esta utilização é obviamente indevida por tratar de fenômenos totalmente diferentes, como discutido em Weingarten & Euchner (1988).

2.2.4 Deposição por efeitos gravitacionais

Cristais precipitados têm maior densidade que o óleo solvente. Esta

diferença de massa específica poderia gerar deposição por gravidade. No entanto, estudos mostram que a deposição por efeitos gravitacionais não é um mecanismo relevante durante o transporte de petróleo.

Burger et al. (1981) realizaram experimentos em dutos verticais e horizontais para o mesmo óleo submetido às mesmas condições de operação. Não foi encontrada diferença nas taxas de deposição para as duas configurações. Experimentos de Leiroz (2004), cujo resultado é exibido na Fig. 2.4, mostraram que as espessuras de depósito nas paredes superior e inferior da seção de testes utilizada eram iguais, apoiando esta conclusão.

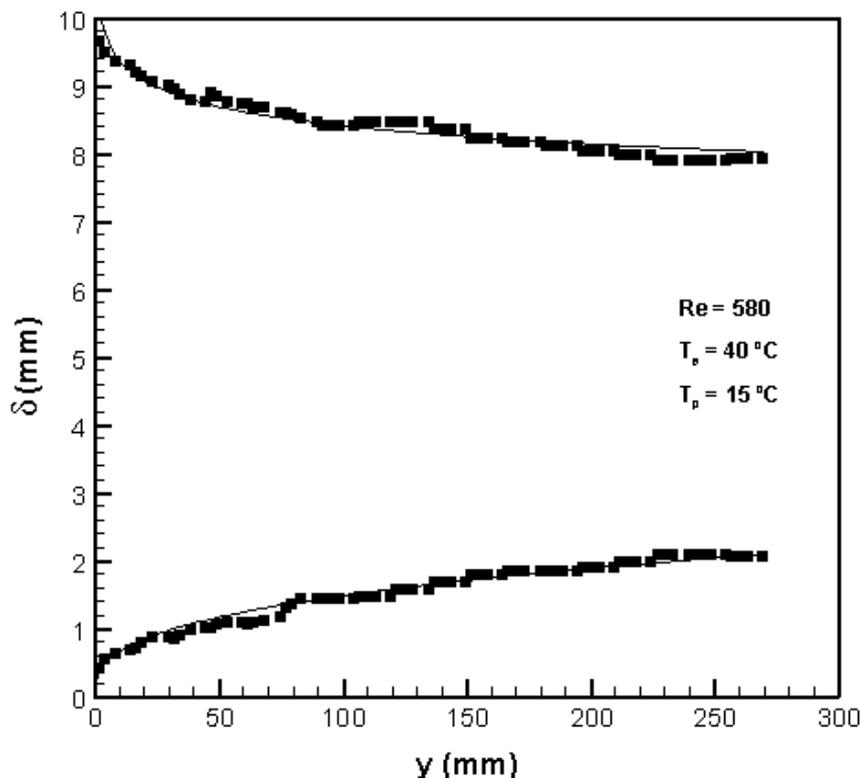


Figura 2.4: Avaliação da simetria das espessuras de depósito, δ , nas paredes superior e inferior de um canal (fonte: Leiroz, 2004).

2.2.5 Efeito Soret

Provavelmente, Ludwig (1856) foi quem descobriu a difusão por gradiente térmico estudando uma solução salina dentro de um tubo com as extremidades mantidas a diferentes temperaturas, observando que a concentração de sal aumentava no lado mais frio. Entretanto, foi Soret (1879) quem a partir de 1879 investigou sistematicamente a difusão térmica realizando experiências com diversas soluções salinas, e descrevendo matematicamente o fenômeno de forma semelhante à que Fick descreveu para gradientes de composição mais de

20 anos antes. Mais tarde, Esnkog (1911) descreveu a difusão por gradiente térmico para misturas de gases ideais introduzindo o coeficiente de difusão térmica, D_T .

É interessante observar que as difusões Fickiana (molecular) e por gradiente térmico (efeito Soret) são processos acoplados com efeitos opostos: a difusão Fickiana tende a reduzir o gradiente de composição que foi criado pelo efeito Soret devido à presença de um gradiente de temperatura.

Os coeficientes de difusão molecular e de Soret são geralmente funções da temperatura, pressão e propriedades dos componentes. Entretanto, apesar de serem investigadas há mais de 150 anos, estas dependências ainda não são completamente conhecidas. Como estes fenômenos são importantes em várias aplicações (como na indústria do petróleo), muitos trabalhos têm sido realizados para estabelecer melhores correlações para estas grandezas (Firoozabadi et al., 2000; Ghorayeb & Firoozabadi, 2000; Haugen & Firoozabadi, 2006; Blanco et al., 2008).

2.3 Adesão da Camada Depositada

Um importante fator no processo de formação de depósitos de parafina é a adesão, já que esta determina se as partículas permanecerão fixas na superfície ou não.

A influência das características da superfície interna dos dutos na deposição de parafina tem sido estudada por alguns autores (Jorda, 1966; Zhang et al., 2002; Martins, 2005; Paso et al., 2009; Pereira, 2009; Pimentel, 2012). Acredita-se que alguns tipos de revestimentos possam diminuir a aderência de parafinas na superfície, reduzindo assim a espessura da camada depositada.

Jorda (1966) demonstrou que quanto mais rugosa era uma superfície, maior era a porcentagem de parafina depositada, sugerindo que a rugosidade teria um efeito relevante na quantidade de depósito.

Em 2002, Zhang et al. (2002) realizaram experimentos com placas de aço sem revestimento e revestidos, a fim de avaliar a influência na deposição de parafina e na redução de arrasto em óleos crus. Foram comparados oito diferentes materiais, como borracha de silicone vulcanizada, poliuretano e resina epóxi. Após a deposição, a parafina aderida era removida e pesada. Eles observaram que o acúmulo de parafina era atenuado na presença de

revestimento. O recobrimento mais preventivo foi o de um tipo de borracha de silicone vulcanizada, com uma eficiência máxima de 74,7%.

A influência do emprego de recobrimentos de carbono amorfo sobre substratos de aço inoxidável no processo de deposição de parafina foi estudada por Martins (2005), utilizando a metodologia do dedo frio, ou *coldfinger*. O carbono amorfo é um material normalmente utilizado como revestimento anticorrosivo, antiabrasivo e antiatrio. Os resultados revelaram que o revestimento reduzia a quantidade de material depositado, o que foi atribuído ao fato da energia de superfície do substrato recoberto ser menor do que no caso não recoberto.

Observa-se nestes estudos, como no de Pereira (2009), que o revestimento tem duas funções principais, sendo elas a redução da rugosidade e o aumento da molhabilidade, podendo influenciar a adesão do depósito formado. Porém, com relação à redução da espessura do depósito, ainda existem contradições entre os autores. Ocorre que os revestimentos também funcionam como isolamento térmico, o que poderia ser a verdadeira causa para a diminuição da camada depositada, segundo alguns estudiosos.

Para eliminar o efeito do isolamento térmico causado pelo revestimento, Pimentel (2012) adotou uma estratégia de manipular as temperaturas das placas de resfriamento em seu trabalho, onde espessuras de depósito de parafina foram visualizadas e medidas, para fluidos escoando sob regime de escoamento laminar e turbulento. Ele garantiu que todas as placas fossem testadas nas mesmas condições térmicas, com o mesmo fluxo de calor. Foram utilizadas placas de aço inoxidável sem revestimento polida e não polida e revestidas com nylon, teflon e carbono amorfo.

Pimentel (2012) concluiu que a redução da espessura de depósito causada pela presença do revestimento varia de acordo com a vazão de escoamento, sendo mais pronunciada em fluxo laminar do que em fluxo turbulento com os revestimentos plásticos (nylon e teflon). Já para o revestimento de carbono amorfo, a diminuição da espessura de depósito foi percebida com mais intensidade no escoamento turbulento. Com relação à rugosidade, ele concluiu que esta causa uma redução significativa nas espessuras, mas para uma análise mais abrangente seria necessário testar uma gama maior de revestimentos.

Além da adesão entre os cristais e a parede, parte do depósito de parafina pode ser removida quando a tensão de cisalhamento excede as forças de coesão dos cristais formados. Realizando experimentos sob condições controladas, Weingarten & Euchner (1988) indicaram que para altas taxas de

cisalhamento, o depósito medido foi menor do que o previsto por difusão molecular, o que foi atribuído à remoção por efeito cisalhante, a qual é controlada pela força de coesão.

2.4

Influência de Outros Materiais na Cristalização da Parafina

Como se sabe, a presença de outros materiais em um sistema de cristalização pode ter impacto sobre os seus parâmetros termodinâmicos e cinéticos. São encontrados na literatura diversos estudos sobre a influência da presença de asfaltenos e outras substâncias na deposição de parafina (Oliveira et al., 2005; Senra et al., 2008; Tinsley & Prud'homme, 2010).

Para analisar a influência de n-alcenos sobre a cristalização de um outro n-alceno, Senra et al. (2008) exploraram propriedades de cristalização e de deposição em três diferentes tipos de aparelhos, sendo eles calorimetria diferencial de varredura, densitômetro e *coldfinger*. Os resultados dos experimentos de Senra et al. (2008) mostraram que n-alcenos de cadeia longa influenciam grandemente as propriedades de cristalização de n-alcenos mais curtos, enquanto que a presença de n-alcenos mais curtos influenciam ligeiramente as propriedades de cristalização dos n-alcenos mais longos. Segundo eles, este impacto está diretamente relacionado à quantidade de cocrystalização que existe entre os n-alcenos, a qual é ditada pela diferença do número de carbonos, diferença de solubilidade e taxa de resfriamento. A cocrystalização muda a temperatura em que ocorre a cristalização e reduz o calor que é liberado pelo sistema (Senra et al., 2008).

Tinsley & Prud'homme (2010) utilizaram um canal por onde escoaram uma mistura de hidrocarbonetos com distribuição conhecida, para avaliar os efeitos da presença de polímeros e asfaltenos sobre a deposição de parafina. Eles observaram que a presença de polímeros ou asfaltenos na solução resultava em depósitos mais fracos e vulneráveis à erosão ao longo do tempo. Adicionalmente, Tinsley & Prud'homme (2010) notaram que a gravidade não tinha efeito sobre a deposição, e que o depósito se tornava mais rico em alcenos de cadeia longa ao longo do tempo.

2.5

Morfologia dos Cristais e Envelhecimento do Depósito

Vários autores estudam as propriedades dos cristais de parafina formados.

Quando o óleo é lentamente resfriado sob condições estáticas, cristais monoclinicos e triclinicos são formados sob a forma de agulhas. Sob condições de escoamento, entretanto, a cristalização resulta na formação de um gel com morfologia complexa (Singh et al., 1999, 2000, 2001a, 2001b). Utilizando microscopia, em um estudo de combustíveis destilados de 1965, Holder & Winkler (1965a) já revelaram que, neste caso, cristais ortorrômbicos sob a forma de plaquetas (ou lamelas) se sobrepõem, resultando em uma rede de cristais que forma uma matriz porosa preenchida com óleo.

Holder & Winkler (1965b) mostraram que inicialmente apenas 2% de precipitado são necessários para a formação de um gel. Em seus experimentos de deposição de parafina, Singh et al. (2001a) confirmaram este valor percentual.

Singh et al. (1999, 2000, 2001a, 2001b) sugeriram a difusão como o mecanismo de envelhecimento do depósito. Primeiramente, forma-se uma camada de gel sobre a superfície fria. Devido à formação de fase sólida, o óleo retido nos poros da camada de gel junto à parede torna-se mais pobre de certas espécies mais pesadas quando comparado ao óleo da corrente interna principal. A diferença na concentração destes componentes pesados leva a um fluxo destas espécies do óleo da corrente para o óleo aprisionado no depósito. Assim, componentes com número de carbono maior que um Número de Carbono Crítico (NCC) difundem-se do escoamento principal para a camada de gel. Estes componentes mais pesados precipitam-se, compondo o depósito em crescimento. Por outro lado, a formação de fase sólida no depósito faz com que o óleo retido fique rico em espécies leves, abaixo do NCC. Similarmente, a diferença na concentração destas espécies mais leves induz um fluxo de moléculas com número de carbono abaixo do NCC do óleo aprisionado para o óleo da corrente. Este processo contradifusivo resulta no adensamento e endurecimento do gel, ou, como é normalmente denominado na literatura, no envelhecimento do depósito. De acordo com Singh et al. (2001b), o NCC é função da composição do petróleo, das condições termodinâmicas e da temperatura da parede.

Singh et al. (2000, 2001a) e Hoteit et al. (2008) estudaram os efeitos da taxa de cisalhamento e da temperatura da parede na quantidade de sólidos no depósito, concluindo que o envelhecimento do depósito é uma forte função destas duas condições de operação. Como observado em estudos anteriores, eles encontraram que altas taxas de cisalhamento resultam em um depósito mais fino, porém com maior concentração de sólidos. Com relação à

temperatura da parede, o mesmo comportamento foi observado por Singh et al. (2000) e Hoteit et al. (2008), isto é, temperaturas de parede maiores resultam em depósitos menos espessos e mais densos.

Portanto, o conteúdo de parafina sólida aumenta e o depósito endurece com o tempo. Como consequência, as propriedades do depósito, como o seu ponto de fusão, mudam, o que afeta a tomada de decisões com relação às condições e aos métodos apropriados para a remoção de material dos dutos de transporte. Desta forma, adicionalmente ao entendimento dos mecanismos envolvidos no fenômeno, a previsão da composição do depósito é muito importante para modelar completamente a deposição de parafina.

2.6

Revisão de Estudos sobre a Deposição de Parafina

A modelagem da taxa de deposição de parafina nas paredes de um duto combina modelos termodinâmicos, expressões para o transporte de parafina, modelos de incorporação de material no depósito formado e características do escoamento e da transferência de calor e de massa na linha, além de modelos que considerem os efeitos de erosão e envelhecimento do depósito (Leiroz, 2004).

Diversos modelos têm sido propostos para prever a deposição de parafina. O trabalho de Azevedo & Teixeira (2003) apresentou uma detalhada revisão crítica de vários modelos de deposição, analisando e destacando algumas características comuns. Eles observaram que a maioria dos autores considera o mecanismo de difusão molecular predominante no transporte de parafina na fase líquida. Contradições aparecem especialmente nas considerações do fenômeno de deposição de cristais suspensos e na influência da tensão cisalhante imposta pelo escoamento com relação à remoção do depósito.

Paralelamente ao desenvolvimento dos modelos, estudos experimentais buscam respostas para uma melhor compreensão dos mecanismos de transporte de parafina, a qual é necessária para a formulação de modelos mais precisos, baseados em fundamentos físicos. Ademais, os dados experimentais são comparados com os resultados numéricos, validando os modelos propostos.

O objetivo da revisão a seguir é apresentar importantes descobertas e a essência das ideias de alguns estudos sobre a deposição de parafina publicados ao longo do tempo. São discutidos tanto trabalhos experimentais quanto de simulação numérica, com foco nos modelos matemáticos. Inicialmente, são apresentados outros estudos sobre deposição de parafina desenvolvidos na

PUC-Rio. Em seguida, são mostrados alguns trabalhos que propõem a transferência de calor como abordagem para tratar o fenômeno da deposição de parafina. Após isso, são apresentados outros estudos que, dentre outras conclusões, indicaram a importância de se considerar a composição da mistura e prever o envelhecimento dos depósitos de parafina. Algumas conclusões de parte destes estudos justificam a metodologia utilizada no presente trabalho e as considerações adotadas no modelo numérico desenvolvido.

Ribeiro et al. (1997) propuseram um modelo unidimensional simples, em regime permanente e laminar, considerando apenas a difusão molecular como mecanismo de deposição. Eles conduziram experimentos a fim de validar o modelo teórico. Assumiram o coeficiente de difusão molecular, o coeficiente de solubilidade da parafina e a porosidade do depósito como constantes. Os resultados obtidos mostraram que o modelo proposto era razoável para prever o comportamento qualitativo de deposição de acordo com a literatura, mas a comparação com os dados experimentais não foi satisfatória quantitativamente.

No trabalho de Leiroz (2004) foram realizados estudos experimentais e simulações numéricas sobre a deposição de parafina. Foram construídas seções de teste para experimentos de visualização de deposição em camadas estagnadas de fluido e em canais sob regime de escoamento laminar. Foram empregadas lentes de aproximação com aumentos variando de 1 a 1000 vezes. Um modelo numérico simples foi desenvolvido para prever o crescimento do depósito na cavidade com fluido estagnado.

Leiroz (2004) obteve resultados para as evoluções espacial e temporal dos depósitos de parafina. Demonstrou-se qualitativa e quantitativamente que os efeitos gravitacionais são irrelevantes no processo de deposição (Fig. 2.4). O modelo puramente difusivo empregado na simulação numérica subestimou significativamente o depósito medido experimentalmente na cavidade com fluido estagnado, o que indicou a existência de um ou mais mecanismos agindo em conjunto com a difusão molecular.

Romero Velásquez (2006) desenvolveu um modelo numérico de deposição de parafina em um canal sob regime de escoamento laminar, considerando somente o mecanismo difusivo molecular. Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais de Leiroz (2004), avaliando-se a importância do mecanismo de difusão molecular no processo de deposição. Obteve-se boa concordância para as espessuras de deposição ao longo do canal em regime permanente. No entanto, as previsões do modelo transiente ficaram abaixo dos dados experimentais, o que mais uma vez sugeriu a

existência de outros mecanismos atuando, além da difusão molecular.

Minchola (2007) avaliou numericamente a deposição de parafina em escoamento turbulento, além de laminar, e investigou o mecanismo de difusão Browniana, além do mecanismo de difusão molecular. Os resultados obtidos foram comparados com os dados experimentais de Leiroz (2004). Determinou-se numericamente a evolução temporal da espessura do depósito ao longo de um canal através da solução dos campos de velocidade, pressão, temperatura, concentração de parafina dissolvida na solução e concentração de parafina fora de solução (parafina sólida). Investigou-se a influência do regime de escoamento na taxa de deposição, com o mecanismo de deposição de difusão molecular. Foi empregado o modelo de turbulência para baixo Reynolds κ - ϵ .

Minchola (2007) obteve boa concordância entre os dados numéricos e experimentais ao modelar o mecanismo de difusão molecular para o regime permanente. No regime transiente, entretanto, a espessura prevista era inferior à medida experimentalmente, o que indicou a existência de outro mecanismo agindo. Combinando-se os dois mecanismos de deposição, obteve-se praticamente o mesmo perfil de depósito do caso com difusão molecular pura. Observou-se uma menor espessura de depósito para o caso turbulento, em comparação com a espessura obtida em regime de escoamento laminar.

O fato da camada limite térmica no escoamento turbulento ser menos espessa, em comparação com a camada limite térmica do escoamento laminar, pode implicar em depósitos com menor espessura. Mas esta diminuição também poderia ser atribuída a um mecanismo de remoção por cisalhamento. Yupa (2010) realizou um estudo experimental de visualização de deposição de parafina em um canal de 1m de comprimento, com medição da evolução espacial e temporal da espessura do depósito para números de Reynolds variando de 1600 a 7000. Os resultados mostraram que as espessuras dos depósitos eram tanto menores quanto maiores eram os números de Reynolds, em concordância com as conclusões encontradas na literatura. Através de imagens capturadas pelo sistema acoplado de câmera e microscópio, ele observou que parte da camada depositada era removida por efeito da tensão cisalhante nas experiências com os maiores números de Reynolds.

Além da taxa de cisalhamento, os efeitos da temperatura da parede na espessura e na quantidade de sólidos no depósito também foram estudados por Singh et al. (2000, 2001a) e por Hoteit et al. (2008), os quais concluíram que o envelhecimento do depósito é uma forte função destas duas condições de operação. Como em estudos anteriores, Singh et al. (2000) e Hoteit et al. (2008)

encontraram que altas taxas de cisalhamento e temperaturas de parede maiores resultam em um depósito mais fino, porém com maior concentração de sólidos.

Baseado na abordagem da temperatura da interface igual à TIAC, Singh et al. (2000, 2001a) explicam que para maiores números de Reynolds a taxa de transferência de calor é maior, fazendo com que a temperatura da interface alcance a TIAC em um período de tempo menor, levando a um tempo de crescimento do depósito menor.

Recentemente, a tendência de diminuição da espessura dos depósitos de parafina como resultado do aumento da taxa de cisalhamento foi analisada por Lu et al. (2012), através da comparação de resultados experimentais e numéricos. Eles afirmam que diferentes efeitos relacionados ao fenômeno de transferência de calor e massa são o que realmente afetam a deposição quando a taxa de cisalhamento é variada, em oposição a muitos estudos que intuitivamente, segundo eles, atribuem as menores espessuras à remoção de parte do depósito por cisalhamento. Os efeitos avaliados são a espessura da camada limite de concentração, e a difusividade e o gradiente de concentração de parafina na interface. Segundo eles, estes efeitos são competitivos, e a dinâmica desta competição varia com o tempo, sendo que eventualmente o gradiente de concentração domina, explicando a tendência analisada.

Outros estudos têm proposto como alternativa uma abordagem diferente para a deposição de sólidos, baseada em transferência de calor com mudança de fase (Cordoba & Schall, 2001a; Parthasarathi & Mehrotra, 2005; Bhat & Mehrotra, 2005, 2006; Fong & Mehrotra, 2007; Mehrotra & Bhat, 2007; Bidmus & Mehrotra, 2004, 2008a, 2008b, 2009; Tiwary & Mehrotra, 2009). A taxa de transferência de calor através da camada de depósito formada é dependente da força motriz térmica, gerada pela diferença entre as temperaturas do óleo e da parede fria do duto, sendo também influenciada pelo calor latente liberado durante a transformação da fase líquida em sólida.

Os seguidores da abordagem de transferência de calor explicam que nos modelos que consideram somente a difusão molecular como mecanismo, assume-se que a temperatura na interface depósito-líquido (T_d) varia, aumentando gradualmente a partir de um valor inicial próximo à temperatura da parede do duto até o valor da TIAC no estado estacionário. Esta hipótese seria necessária porque o gradiente de concentração de parafina (força motriz do mecanismo de difusão molecular) só existe se a temperatura na interface durante a formação do depósito for inferior à TIAC. O principal pressuposto da abordagem de transferência de calor é que a temperatura na interface depósito-

líquido, T_d , permanece constante e igual à TIAC durante todo o processo de deposição.

O aparato experimental de *flow-loop* descrito por Fong & Mehrotra (2007) foi utilizado por Mehrotra & Bhat (2007), Bidmus & Mehrotra (2008a, 2008b, 2009) e por Tiwary & Mehrotra (2009). Para os cálculos de transferência de calor na seção de testes de *flow-loop*, observa-se que uma camada de depósito é formada a partir da transferência de calor entre o fluido quente escoando através de um duto imerso em um ambiente frio. Devido à resistência térmica da camada de depósito inicialmente formada, a resistência térmica total aumenta, o que diminui a taxa de transferência de calor. A espessura da camada de depósito continua a aumentar com o tempo, até se tornar constante no estado estacionário, quando as taxas de transferência de calor do petróleo fluindo, da camada de depósito, da parede do tubo e do ambiente tornam-se iguais. Ou seja, no estado de equilíbrio térmico, as resistências térmicas oferecidas pelo líquido (convecção), pela camada de depósito (condução), pela parede do tubo (condução) e pelo ambiente (convecção) atingem valores constantes.

O modelo unidimensional de Bidmus & Mehrotra (2004) considera a soma destas quatro resistências térmicas (resistência equivalente em série). Neste trabalho de 2004, eles propuseram correlacionar a espessura do depósito com um parâmetro adimensional θ_d , sendo definido como a relação entre a resistência térmica da camada de depósito e a resistência térmica global, em estado estacionário. Adicionalmente, eles realizaram experimentos com fluxo de calor nulo e temperatura abaixo da TIAC, onde observaram que não houve deposição.

O trabalho de Mehrotra & Bhat (2007) traz um *cagemodel*, ou “modelo de gaiola”, onde cada volume de controle apresenta uma deformação angular em função da tensão cisalhante atuante. Este modelo foi sugerido como uma alternativa para simular o efeito da tensão cisalhante sobre o conteúdo de parafina no depósito. Este modelo é uma continuação dos modelos de transferência de calor com mudança de fase dos trabalhos de Bhat & Mehrotra (2005, 2006).

Em 2008, Bidmus & Mehrotra mediram experimentalmente a temperatura na interface depósito-líquido, sob condições de resfriamento estática (Bidmus & Mehrotra, 2008b) e com cisalhamento (Bidmus & Mehrotra, 2008a). Um desafio apresentado foi a medição direta da T_d durante o processo de deposição transitória, já que a interface se move radialmente com o tempo, até para uma mesma localização axial. Os experimentos foram realizados em um recipiente

cilíndrico de 10cm de diâmetro interno, sendo as temperaturas monitoradas por meio de termopares dispostos radialmente.

Os resultados para resfriamento estático (Bidmus & Mehrotra, 2008b) indicaram que a T_d manteve-se igual à TIAC. O seu valor caiu de 1°C com o passar do tempo. Considerou-se que essa diminuição estava relacionada com o fato de que após o início da deposição a TIAC da mistura se reduz, pois há menos parafina em solução. Para avaliar a T_d sob cisalhamento (Bidmus & Mehrotra, 2008a), o aparelho de refrigeração utilizado foi modificado, incluindo um agitador em seu centro. Duas velocidades foram avaliadas, 150rpm e 300rpm. O resfriamento inicial mostrou-se mais rápido para a maior taxa de cisalhamento. Os resultados indicaram que a T_d , neste caso, também se manteve igual à TIAC, apoiando a hipótese da abordagem de transferência de calor.

Em trabalho posterior, Bidmus & Mehrotra (2009) ressaltam que a hipótese de um gradual aumento da temperatura na interface (que seria necessária na abordagem de difusão molecular) não foi validada experimentalmente e que os estudos de investigação (Bidmus & Mehrotra, 2004; Parthasarathi & Mehrotra, 2005; Fong & Mehrotra, 2007; Mehrotra & Bhat, 2007; Tiwary & Mehrotra, 2009) obtiveram resultados de boa concordância com previsões utilizando o modelo de transferência de calor. Estes estudos também mostram que a camada de sólidos depositada diminui quando a vazão é aumentada, tanto em fluxo laminar quanto em turbulento, e que a fração de sólido no depósito cresce com o número de Reynolds.

No mesmo trabalho, Bidmus & Mehrotra (2009) citam uma alternativa que tem sido proposta aos métodos utilizados para controlar e reduzir a deposição de sólidos durante o fluxo de petróleo, chamada de *coldflow* (fluxo frio). Realizaram experimentos para fornecer uma melhor compreensão do processo de deposição sob tais condições. Este tipo de fluxo ocorre quando o petróleo é transportado através da linha sob a forma de uma pasta de solvente com cristais de parafina em suspensão, sob condições estáveis, sendo a mistura mantida à uma temperatura inferior à TIAC, mas superior ao seu ponto de gelificação.

Assim, Bidmus & Mehrotra (2009) avaliaram alguns fatores no processo em fluxo frio, como a composição da mistura (fluido de trabalho). Um novo parâmetro, δ_{WAT} , foi definido para avaliar a temperatura na interface, já que durante o fluxo frio a TIAC diminui como consequência da precipitação de cristais de parafina. Os autores concluíram que os resultados encontrados no estudo mostram que a deposição de parafina pode ser consideravelmente reduzida

se o óleo for escoado com uma temperatura ligeiramente acima da temperatura da parede interna do duto. Este procedimento seria mais econômico em comparação com as condições de fluxo quente, onde a temperatura do óleo é mantida acima da TIAC.

Apesar de ainda não serem encontrados muitos estudos na literatura relacionados ao *coldflow*, existem algumas patentes sobre os métodos para a criação de suspensões de parafina em fluxos deste tipo (Merino-García et al., 2007). Merino-García & Corra (2008) discutem algumas destas patentes, em uma revisão da tecnologia do *coldflow*. Desafios enfrentados por este método incluem a concepção de uma suspensão estável e o controle das condições, para que não ocorra qualquer deposição sob resfriamento, mesmo havendo cristais em suspensão, através da criação de um caminho de cristalização preferencial de parafinas para o fluxo contínuo.

O último estudo que adota a transferência de calor para prever a deposição de parafina a ser tratado aqui é o trabalho de Tiwary & Mehrotra (2009), os quais investigaram os efeitos do tempo de deposição e da taxa de cisalhamento sobre o processo de deposição de sólidos, em escoamento turbulento ($9.000 < Re < 27.000$) de soluções de parafina multicomponente com um solvente parafínico. Um modelo viscoplástico foi proposto para explicar o fenômeno de envelhecimento do depósito, utilizando transferência de calor com mudança de fase. Os resultados mostraram que a espessura da camada de depósito aumentou assintoticamente com o tempo, tendo sido menor para maiores números de Reynolds e maior para os testes com soluções mais concentradas.

Todas as experiências realizadas neste estudo indicaram que um estado de equilíbrio térmico foi alcançado em aproximadamente 30min, considerado rápido dentro de um tempo total de ensaio de 24h, confirmando a observação feita em estudos anteriores de deposição.

No mesmo trabalho, Tiwary & Mehrotra (2009) analisaram amostras de depósitos por cromatografia gasosa, encontrando alterações significativas na distribuição do número de carbonos (composição do depósito) em função da taxa de cisalhamento e do tempo de deposição. Observaram que para um mesmo número de Reynolds, o conteúdo de sólidos das amostras aumenta assintoticamente com o tempo de deposição, sem apreciável mudança para além de 12h, como pode ser observado na Fig. 2.5. Adicionalmente, observou-se que o teor de parafina no depósito tende a aumentar com o aumento do número de Reynolds, indicando um enriquecimento de n-alcanos mais pesados

para maiores taxas de cisalhamento. Os resultados detalhados de todas as experiências deste estudo podem ser encontrados na dissertação de Tiwary (Tiwary, 2008).

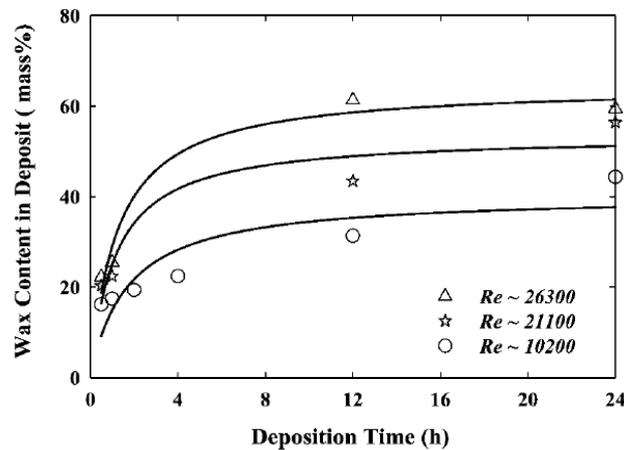


Figura 2.5: Teor de parafina do depósito em função do tempo para diferentes Reynolds (fonte: Tiwary & Mehrotra, 2009).

Com relação ao tratamento dado à caracterização da solução, cita-se o modelo de simulação de deposição de parafinas em linhas de transporte de petróleo de Edmonds et al. (2008), no qual é apresentado um método em que a fase sólida é representada como uma distribuição contínua dos seus n-componentes. Eles citam que muitos modelos, como o de Brown et al. (1993), tratam a parafina como um componente único, apesar de assumir que ela é formada por uma mistura de diferentes espécies. Segundo eles, reduzir o número de componentes da mistura reduz a TIAC prevista, contribuindo para que as previsões não sejam razoáveis. Desta forma, a definição do número de grupos de componentes parafínicos considerado nos cálculos seria um importante parâmetro.

O modelo de Edmonds et al. (2008) é baseado em transferência de massa e leva em consideração a remoção do depósito por cisalhamento. O objetivo deste trabalho foi simular experiências de *flow-loop* para validar o modelo em questão e, assim, fornecer uma ferramenta de simulação de deposição em tubulações em escala real. Suas investigações sugerem que para obter resultados fisicamente convincentes é importante separar as espécies. No entanto, simulações envolvendo muitos componentes levam muito tempo. Para realizar uma simulação de um óleo real em um tempo razoável, seria necessário considerar um pequeno número de componentes.

A solução encontrada por eles (Edmonds et al., 2008) foi converter o equilíbrio de fases e dados físicos em expressões empíricas, com o fato de que

neste método preserva-se a natureza da composição do equilíbrio de fases, considerando um grande número de componentes. Por fim, concluem que a conduta de seu modelo parece fisicamente mais realista do que aquelas em que se considera apenas um elemento parafínico nos cálculos, ou utiliza um número de componentes muito reduzido.

Hoffman & Amundsen (2010) analisaram espessuras de depósitos de parafina através de diferentes métodos, dentre os quais medidas da queda de pressão, pesagem de uma parte removível da seção e uma técnica de medida a laser. Utilizaram uma seção de testes de 2” de diâmetro interno por onde escoaram um gás condensado parafínico do Mar do Norte em fluxo turbulento, sob diferentes condições de temperatura. Pela técnica laser, foram capazes de medir o diâmetro interno da tubulação e assim obter uma informação óptica da espessura do depósito. Entretanto, o procedimento só podia ser realizado quando o experimento era interrompido e a seção de testes era totalmente drenada.

A principal conclusão de Hoffman & Amundsen (2010) foi que a difusão molecular parece ser realmente o mecanismo central que governa a deposição, mas que uma descrição quantitativa necessita também levar em consideração a composição da parafina e os efeitos da tensão de cisalhamento. Adicionalmente, os experimentos foram utilizados para confirmar que as técnicas de medidas em escala laboratorial, normalmente utilizadas para determinar a TIAC, não resultam em uma temperatura que coincide com a TIAC da solução sob condições de fluxo reais.

Stubsjoen (2013) desenvolveu um modelo analítico e um modelo numérico para prever a deposição de parafina em linhas de petróleo. Para obter o valor do coeficiente de difusão binário, Stubsjoen (2013) utilizou a correlação de Hayduk & Minhas (1982) com um ajuste proposto por Lee (2008) em função da saturação de sólidos para os valores do coeficiente dentro do depósito. No modelo analítico, Stubsjoen (2013) considerou porosidade constante e a curva de solubilidade para prever a concentração de parafina. Já no modelo numérico, o equilíbrio termodinâmico em cada ponto do domínio foi levado em consideração. Os resultados mostraram que o modelo analítico superestimou significativamente a espessura dos depósitos de parafina.

Muitos trabalhos encontrados na literatura consideram a porosidade constante. Em um estudo com dados de óleos parafínicos da plataforma continental da Noruega, Ronningsen (2012) analisa e assume uma porosidade de 60% para os depósitos de parafina. No entanto, esta prática não parece ser

apropriada, já que os resultados do modelo são sensíveis ao valor empregado. De acordo com Lund (1998), a porosidade depende da natureza do depósito, podendo variar de 20 a 90%. Matzain (1999) concluiu que a porosidade varia de 40 a 80%. A porosidade também depende do regime de escoamento. De acordo com Singh (2011), o escoamento turbulento com altas taxas de cisalhamento tende a diminuir a porosidade dos depósitos, como já foi aqui comentado.

Focando por outro lado na importância da condutividade térmica resultante do sistema, o estudo de Stubsoen (2013) avaliou cinco modelos de condutividade térmica efetiva para o depósito de parafina. Baseado na estrutura da camada de gel, que apresenta uma morfologia complexa, randômica de sólido e líquido, a teoria do meio efetivo (Awad & Muzychka, 2008) mostrou-se o modelo mais adequado para a determinação da condutividade efetiva do depósito. Analisou-se a influência de maiores espessuras e maiores saturações de sólido no consequente aumento da resistência térmica e diminuição da força motriz térmica. Tanto as simulações quanto o modelo matemático mostraram que maiores espessuras (mantendo-se constante a fração de sólidos) levam a um aumento significativo do efeito de isolamento, enquanto que uma maior quantidade de parafinas nos depósitos (para uma mesma espessura) causa uma menor resistência térmica, o que é explicado pelo fato da condutividade térmica da parafina sólida ser maior que a condutividade térmica do líquido.

A precipitação de cristais sólidos aumenta a viscosidade do petróleo, alterando seu comportamento de fluido Newtoniano para não-Newtoniano. Alguns modelos de deposição de parafina encontrados na literatura, como Fusi (2003) e Minchola et al. (2011), consideram o fluido como não-Newtoniano. Fusi (2003) apresentou um modelo para simular um experimento com petróleo parafínico baseado no modelo de Bingham com os parâmetros reológicos dependentes da fração de parafina cristalizada e agregada e da coordenada radial da linha. Ele considerou a difusão molecular e a dispersão por cisalhamento como mecanismos de transporte de parafina. Utilizando uma aproximação quase estacionária para simplificar o problema, os resultados do modelo se mostraram bons quando comparados com o experimento laboratorial.

Embora o processo de deposição de parafina não tenha sido ainda completamente compreendido em escoamento monofásico, pesquisas em escoamentos multifásicos já foram iniciadas (Matzain, 1999; Matzain et al., 2001; Bordalo & Oliveira, 2007; Cruz, 2011). Cruz (2011) analisou numericamente a deposição de parafina em escoamento multifásico, investigando a influência da presença de água em diversos padrões de fluxo, considerando o mecanismo de

difusão molecular. Os resultados obtidos apresentaram excelente concordância com dados experimentais e com dados obtidos com o simulador comercial OLGA[®]. Uma revisão recente da deposição de parafina sob condições de escoamento multifásico pode ser encontrada no trabalho de Sarica & Panacharoensawad (2012).

Aiyejina et al. (2011) apresentaram uma ampla revisão da deposição de parafina, incluindo características gerais do fenômeno, aspectos operacionais e diferentes abordagens de modelagem do processo. Eles concluem que, apesar de ainda existirem controvérsias com relação aos possíveis mecanismos de deposição citados na literatura, muitos estudos têm mostrado que a difusão molecular e a remoção de parte do depósito por efeito do cisalhamento são mecanismos fundamentais a serem considerados para uma boa precisão dos modelos de deposição. Aiyejina et al. (2011) também afirmam que a compreensão do envelhecimento do depósito é muito importante para a descrição completa do processo de deposição em dutos, e que a previsão do NCC de óleos crus seria de grande utilidade na determinação de inibidores químicos mais eficazes, o que facilitaria a remoção dos depósitos em procedimentos de manutenção, ou até mesmo evitaria a sua necessidade.

Dada a importância da previsão da composição dos depósitos observada nesta revisão, segue-se um estudo dos principais modelos termodinâmicos encontrados na literatura, os quais têm se mostrado como uma boa abordagem para a correta previsão da saturação de sólido no processo de deposição de parafina.

2.6.1 Modelos termodinâmicos de deposição

Diversos modelos têm sido propostos para prever a precipitação de parafinas. Um significativo progresso tem sido alcançado com relação aos modelos termodinâmicos de formação de parafinas (Won, 1986; Hansen et al., 1988; Pedersen et al., 1991; Erickson et al., 1993; Svendsen, 1993; Lira-Galeana et al., 1996; Nichita et al., 2001; Banki et al., 2008), baseados em teoria de soluções ou em equações de estado. Esta evolução é devida principalmente ao avanço da computação, o qual viabilizou uma descrição multicomponente da solução líquida, e a natureza e a quantidade de espécies precipitadas a partir dela.

Alguns dos modelos termodinâmicos, como os de Won (1986), de Hansen

et al. (1988) e de Pedersen et al. (1991), assumem que todos os componentes precipitados formam uma solução sólida miscível (modelo de solução sólida). Suas formulações são baseadas nas teorias de solução regular, no caso de Won (1986) e Pedersen et al. (1991), ou polimérica, como no caso de Hansen et al. (1988). Estes modelos utilizam dois tipos de formulações termodinâmicas para descrever a não idealidade da fase líquida, pois utilizam um modelo de coeficiente de atividade para o equilíbrio sólido-líquido e uma equação de estado para o equilíbrio líquido-vapor. Segundo alguns autores, isto é termodinamicamente inconsistente.

Em 1993, Erickson et al. (1993) sugeriram modificações para o modelo termodinâmico proposto por Won (1986). Eles identificaram a importância de diferenciar entre alcanos de cadeia normal e de cadeia ramificada, já que a presença de ramificações muda significativamente suas propriedades, mesmo para pesos moleculares semelhantes.

O modelo de Svendsen (1993) trouxe uma abordagem multidisciplinar, combinando equilíbrio de fases, mecânica dos fluidos e transferência de calor. Assumiu-se fluido não-Newtoniano, sendo a viscosidade descrita pelo modelo *power-law*. As equações foram escritas para cada componente, sendo a deposição total considerada como uma soma algébrica da deposição individual de cada espécie. Neste modelo, foi considerado o mecanismo de difusão molecular, onde a Lei de Fick foi utilizada aplicando-se a regra da cadeia para descrever o gradiente de concentração em função do gradiente de temperatura.

Assumir que todos os componentes do óleo coexistam no estado sólido, como proposto pelo modelo de solução sólida, pode levar a uma superestimação da quantidade de parafina precipitada quando comparada com dados experimentais, como ocorreu em Won (1986). De fato, componentes mais leves, que possuem ponto de solidificação mais baixo, não podem coexistir no estado sólido com outros componentes que já precipitaram para uma dada condição, durante um resfriamento.

Estudos com o uso de espectroscopia e de calorimetria (Pedersen et al., 1991; Ronningsen et al., 1991; Snyder et al., 1992, 1993) sugerem que hidrocarbonetos pesados (grandes cadeias) são mutuamente insolúveis no estado sólido. Estes trabalhos mostram o comportamento da fase sólida abaixo da TIAC. Considera-se um estado inicial instável em que os componentes são temporariamente miscíveis em todas as proporções. No entanto, após algum tempo, separações espontâneas da solução sólida conduzem a um estado final estável. De acordo com Snyder et al. (1993), estas fases finais estáveis

consistem predominantemente de componentes puros.

Mais tarde, em concordância com estes estudos, Nichita et al. (2001) e Heidemann et al. (2005) mostraram que o modelo de fases multisólidas pode descrever a TIAC e a quantidade de precipitados mais precisamente do que o modelo de solução sólida. A Fig. 2.6 mostra os esquemas apresentados no trabalho de Lira-Galeana et al. (1996) para ilustrar a diferença essencial entre os modelos de solução sólida e de fases multisólidas.

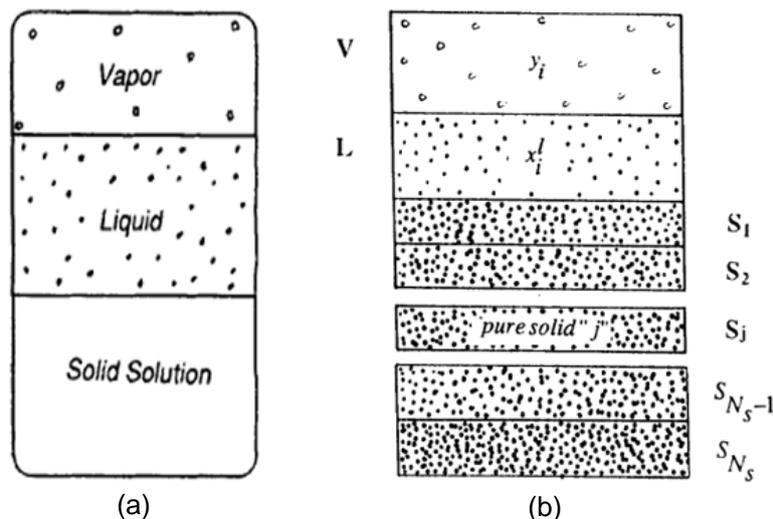


Figura 2.6: Ilustração dos modelos termodinâmicos de (a) solução sólida e de (b) fases multisólidas (fonte: modificada de Lira-Galeana et al., 1996).

Um cálculo termodinâmico mais exato deveria considerar, portanto, que os elementos precipitados consistem essencialmente de componentes puros, os quais não se misturam. Um modelo fundamentado nesta ideia foi proposto por Lira-Galeana et al. (1996). Neste modelo, uma análise de estabilidade de fases determina a identidade e a quantidade dos componentes que podem se precipitar como sólidos puros, para uma dada condição. Desta forma, a uma determinada temperatura e condição, a quantidade total de parafina precipitada é a contribuição de todas as fases sólidas que existem em equilíbrio com o líquido naquela temperatura (Lira-Galeana et al., 1996).

No modelo de Lira-Galeana et al. (1996), o cálculo das composições das fases líquida e sólida requer o desenvolvimento de um algoritmo computacional com complicado esquema lógico, devido à repetição da análise de estabilidade até a convergência. Além disto, o modelo envolve propriedades críticas e de fusão dos componentes considerados, que podem incluir aromáticos e naftênicos, afora n-alcanos. A melhor precisão dos cálculos requer, portanto, boas correlações, as quais dependem de mais e melhores dados experimentais,

principalmente para componentes mais pesados (C20+) e ramificados e cíclicos.

Após o trabalho de Lira-Galeana et al. (1996), outros modelos termodinâmicos de deposição de parafina foram desenvolvidos (Vafaie-Sefti et al., 2000, 2003; Zuo et al., 2001; Ji et al., 2004; Souto Jr. et al., 2004; Escobar-Remolina, 2006; Derevich & Pershukov, 2008).

Os estudos de Vafaie-Sefti et al. (2000, 2003), Zuo et al. (2001), Ji et al. (2004) e Escobar-Remolina (2006) tratam de modificações no algoritmo computacional do modelo de Won (1986). O trabalho de Escobar-Remolina (2006) propõe uma simplificação do algoritmo original de Won (1986).

O trabalho de Souto Junior et al. (2004) se baseou no modelo de fases multisólidas de Lira-Galeana et al. (1996), desenvolvendo um modelo puramente termodinâmico para prever o equilíbrio sólido-líquido de parafinas de um óleo constituído por uma mistura de hidrocarbonetos conhecidos. As propriedades da fase líquida foram obtidas a partir da equação de estado de Peng-Robinson. Os resultados para a composição da mistura em equilíbrio se mostraram satisfatórios quando comparados com dados experimentais da literatura.

Derevich & Pershukov (2008) apresentaram uma abordagem que combina os modelos de solução sólida e de fases multisólidas, baseado nas leis da física estatística, ou seja, a composição de equilíbrio da mistura é determinada por uma máxima probabilidade.

Seguindo a linha dos modelos termodinâmicos, Banki et al. (2008) apresentaram um rigoroso modelo matemático de deposição de parafina em linhas de transporte durante o escoamento laminar de uma mistura multicomponente em duas fases. Consideraram a difusão molecular e o efeito Soret como mecanismos de transporte de parafina, o que resultou em boa concordância com dados experimentais para o regime permanente. A deposição foi calculada a partir da solução das equações de conservação acoplada ao modelo termodinâmico de fases multisólidas proposto por Lira-Galeana et al. (1996). Eles utilizaram a abordagem entalpia-porosidade, uma técnica numérica de solução das equações tanto no líquido quanto no depósito, que trata este último como um meio pseudo-poroso, adicionando um termo fonte “de Darcy” com porosidade variável às equações de conservação de quantidade de movimento linear para descrever a desaceleração do fluxo no gel, sendo a permeabilidade escrita como função da porosidade.

Um dos objetivos do trabalho de Banki et al. (2008) foi apresentar uma expressão para o fluxo difusivo de massa sem aplicar a regra da cadeia na lei de Fick para avaliar de forma indireta o gradiente de concentração, a partir do

gradiente de temperatura, evitando violar as leis da termodinâmica irreversível em condições não isotérmicas. Eles também incluíram o fluxo convectivo radial na formulação do problema.

Prosseguindo com o estudo, em Hoteit et al. (2008), os resultados do modelo de Banki et al. (2008) citado acima foram comparados com dados de experimentos disponíveis na literatura (Cordoba & Chall, 2001b; Singh et al. 2000, 2001a). Um terceiro exemplo foi apresentado, consistindo de uma simulação de um caso em grande escala, isto é, com uma tubulação de 1 km de comprimento. Os exemplos numéricos mostraram boa concordância com os dados experimentais no regime permanente e revelaram que tanto a difusão de Soret quanto a molecular transportam espécies de parafina em direção à parede, afetando o crescimento e o endurecimento do depósito ao longo do tempo.

Hoteit et al. (2008) afirmaram que suas previsões concordaram com os dados experimentais sem necessitar de ajuste de parâmetros. Observaram que os gradientes acionadores apresentam picos em posições diferentes, sendo o gradiente térmico na parede e o gradiente de concentração na interface depósito-líquido. Os resultados também mostraram que o conteúdo de sólido no depósito continua crescendo mesmo após a espessura se tornar constante no regime permanente, diminuindo a porosidade do depósito.

O modelo de Banki et al. (2008) requer como dados de entrada os parâmetros geométricos da tubulação, a composição do fluido, as condutividades térmicas, os calores específicos e as propriedades críticas e de fusão dos componentes puros. Para melhorar a precisão do modelo, Banki et al. (2008) sugerem considerar a análise PNA (do inglês *Paraffinic-Naphtenic-Aromatic*), isto é, distinguir as várias classes de hidrocarbonetos e usar as correlações de acordo com a sua estrutura molecular. Estas correlações são apresentadas em Firoozabadi (1999).

Note que a dependência de propriedades dos componentes constitui-se em uma dificuldade dos modelos composicionais, uma vez que a precisão dos valores das propriedades, calculadas a partir de correlações, depende de dados experimentais de boa qualidade, como já foi comentado neste trabalho. Algumas propriedades de hidrocarbonetos de cadeia muito longa são quase impossíveis de se medir diretamente, devido à decomposição térmica ocorrer em temperaturas muito elevadas (Jeirani et al., 2007).

Coto et al. (2011) ressaltam que a principal limitação para uma correta previsão do conteúdo de sólido a partir dos modelos termodinâmicos é a obtenção da exata distribuição das n-parafinas de óleos crus. Eles afirmam que

uma boa precisão da distribuição das espécies é crucial para prever corretamente a precipitação de sólidos como uma função da temperatura do sistema. Baseados neste fato, Coto et al. (2011) analisaram diferentes métodos empregados na extração de frações pesadas e na obtenção da distribuição das n-parafinas de dois óleos crus. Eles concluíram que a combinação de análises por cromatografia gasosa de alta temperatura e por DSC é uma boa alternativa para a determinação de dados confiáveis.

Por fim, a revisão bibliográfica apresentada neste trabalho indica que o desenvolvimento de códigos numéricos que combinem a dinâmica do escoamento e da transferência de calor e de massa nos dutos com modelos termodinâmicos de equilíbrio sólido-líquido tem se mostrado como uma boa abordagem para a avaliação do processo de deposição de parafina em linhas de petróleo, permitindo a previsão do envelhecimento dos depósitos formados.

Com base no que foi estudado, desenvolveu-se, no presente trabalho, um modelo matemático que resolve as equações que governam o escoamento acoplado a um modelo termodinâmico de fases multisólidas, o qual, como foi visto, tem se mostrado mais preciso para a previsão da deposição de parafina em comparação com o modelo de solução sólida. Para descrever a difusão radial de espécies, foi implementado o efeito Soret (além do mecanismo de difusão molecular, cuja relevância continua a ser apontada nos estudos disponíveis na literatura), permitindo avaliar a influência deste mecanismo de transporte de espécies, através da comparação com dados experimentais obtidos sob condições controladas, de modo a conhecer a importância relativa dos mecanismos avaliados.