

2 Revisão Bibliográfica

Um trabalho pioneiro no estudo de deposição de parafina foi realizado por Burger *et al.* (1981) que discutiu os fenômenos de difusão molecular, difusão browniana, dispersão por cisalhamento e efeitos gravitacionais.

A difusão molecular pode ser definida com o movimento de um soluto de um meio mais saturado para um menos saturado. Pode-se compreender a difusão molecular de parafina, portanto, como o movimento de cadeias longas de hidrocarbonetos de regiões de altas concentrações para regiões de menor concentração. Quando aquecido, o escoamento possui uma distribuição de concentração homogênea das cadeias maiores de hidrocarboneto. Como a solubilidade da parafina é uma função da temperatura, quando uma região do escoamento é resfriada, as cadeias maiores precipitam criando um gradiente de concentração de parafina líquida no sentido da região resfriada. Este gradiente pode ser representado quantitativamente pela lei de Fick, que calcula a taxa de difusão em direção à parede como sendo proporcional ao gradiente radial de concentração. Um procedimento comum para prever o processo de deposição de parafina consiste no ajuste do coeficiente de difusão.

Ribeiro *et al.* (1997) solucionaram um modelo unidimensional e em regime permanente, cujos coeficientes de difusão, de solubilidade de parafina e a porosidade do depósito foram considerados constantes. Ao comparar a solução do modelo com dados experimentais, verificou-se que o mesmo pode dar noções qualitativas a respeito da formação dos depósitos, mas seria incapaz de fornecer dados quantitativamente satisfatórios.

Azevedo & Teixeira (2003) apresentam uma revisão da literatura sobre deposição de parafina e chamam a atenção de que não existe consenso com relação ao mecanismo dominante de deposição. Os autores alertam que a possibilidade de ajustar o coeficiente de difusão aos dados experimentais pode criar a falsa ideia de que a difusão molecular é o único mecanismo relevante para o fenômeno.

Apesar da difusão molecular ser considerada por diversos autores como o mecanismo mais relevante para a deposição de parafina, Ghorayeb & Firoozabadi (2000) sugerem que a existência do efeito Soret, i.e., um gradiente

de temperatura mobiliza o soluto no sentido de menor temperatura. Esta hipótese surge de outros sistemas químicos, como sal dissolvido em água – conforme estudado por Ludwig em 1856 (Souza, 2014), que observou que soluções salinas no interior de um tubo cujas extremidades estavam a temperaturas distintas, tinham maiores concentrações do lado mais frio. Determinar os coeficientes de difusão térmica, contudo, passa a ser mais complexo quando as misturas deixam de ser binárias e passam a ser multicomponentes.

Uma vez fora de solução, a parafina possuirá densidade maior que a do óleo na qual ela estava dissolvida anteriormente. Supor que a gravidade afeta, portanto, a taxa de deposição é uma hipótese consistente. Apesar disso, experimentos em dutos verticais e horizontais escoando um mesmo óleo apresentaram a mesma taxa de deposição de parafina (Burger, 1981). Em uma seção de teste, Leiroz (2004) mediu a mesma espessura de depósito na parede inferior e superior, confirmando que o efeito gravitacional é desprezível no processo de deposição. Leiroz (2004) determinou, através de um modelo que considerava somente a difusão molecular, espessuras de depósitos inferiores às experimentais, sugerindo a relevância de outros mecanismos de deposição.

Considerando somente o mecanismo de difusão molecular, Romero Velasquez (2006) propôs um modelo numérico de deposição de parafina em um canal com escoamento laminar, dado um campo imposto de velocidade. Os dados obtidos para o regime permanente estavam coerentes com os dados experimentais de Leiroz (2004), mas divergiam dos mesmos quando comparados no regime transiente.

Minchola (2007) desenvolveu um modelo utilizando malha móvel, com o domínio de interesse coincidindo com a interface do depósito, abrangendo os regimes de escoamento laminar e turbulento, introduzindo o modelo de turbulência para baixo número de Reynolds $k-\epsilon$. No modelo desenvolvido, a solução obtida depende da especificação da TIAC, curva de solubilidade e porosidade do depósito. Em seu trabalho, avaliou também o mecanismo de difusão browniana. Ao comparar os valores previstos por seu modelo com dados experimentais, também obteve concordância para o modelo de difusão molecular somente no regime permanente. No regime transiente, contudo, a espessura prevista pelo modelo era inferior à experimental. A inclusão do modelo de difusão Browniana não apresentou influência na espessura do depósito.

Uma abordagem utilizando um modelo entalpia-porosidade foi proposta por Banki *et al.* (2008). Dois processos são apontados como responsáveis pela deposição de parafina: a transferência de calor e o fluxo de espécies. A abordagem considera uma malha retangular fixa ao invés de tratar o depósito como uma fronteira que se move. A deposição é determinada a partir de um equilíbrio termodinâmico. O depósito então passa a ser tratado como um meio poroso, tratamento este que foi estabelecido com sucesso na descrição de fenômenos de natureza análoga como o congelamento de um líquido ou o derretimento de um metal puro (Hoteit *et al.* 2008). Observações feitas em microscópio indicaram que os cristais de parafina se depositam em lamelas que se unem em uma rede cristalina, constituindo, portanto, um meio poroso (Holder & Winkler, 1965).

O trabalho experimental de Adeyanju & Oyekunle (2013) analisa a influência de diversos fatores na espessura e composição do depósito. Investigaram a variação de espessura do depósito com a temperatura da parede, com a temperatura de entrada da mistura e com a vazão do experimento. Obtiveram resultados discrepantes de outras publicações, onde a espessura do depósito se reduz com a temperatura da parede – atribuem este fenômeno ao acréscimo de viscosidade do óleo a temperaturas mais baixas. Em relação à temperatura de entrada da mistura, os autores dividiram o comportamento em duas regiões, abaixo e acima da TIAC. Acima da TIAC, quanto maior era a temperatura de entrada do óleo, menor era a espessura do depósito. Abaixo da TIAC, contudo, o efeito se inverte e o depósito passa a aumentar com a temperatura de entrada do óleo.

Arumugam *et al.* (2013) propuseram um modelo baseado no conceito de fronteira móvel onde esta é definida pela interface entre o depósito e o líquido em escoamento. O modelo considerou a fronteira como sendo hidrodinamicamente suave. A presença de fenômenos de transferência de massa através da fronteira foi desprezada, bem como qualquer remoção devida à tensão cisalhante. O envelhecimento do depósito também não foi objeto de estudo. A definição de duas regiões da tubulação de produção é empregada no trabalho: (i) a região de fluxo quente, onde a temperatura do líquido é superior a TIAC e onde ocorre, portanto o incremento da espessura do depósito com a posição axial; (ii) a região de fluxo frio, onde a temperatura do líquido é inferior a TIAC e o gradiente térmico é menos acentuado, implicando em depósito menores. O ponto de maior espessura ocorre na transição do fluxo quente para o fluxo frio.

Eskin *et al.* (2014) propuseram um modelo incorporando uma série de fenômenos tais como a forte dependência da viscosidade do óleo com a temperatura e a remoção de depósito por cisalhamento. O depósito foi considerado imóvel e como sendo uma parede sólida ao interagir com o fluxo, ainda que a difusão através dele tenha sido considerada. A condutividade térmica foi calculada usando a porosidade do depósito. A remoção por cisalhamento foi modelada como sendo uma função linear da espessura. O coeficiente de proporcionalidade, por sua vez, era função da porosidade do depósito, dentre outros parâmetros.

Souza (2014) analisou numérica e experimentalmente o fenômeno de deposição de parafina, com ênfase no regime laminar. O modelo numérico utilizado para determinar a espessura do depósito foi baseado na teoria de entalpia-porosidade, seguindo a linha do trabalho de Banki *et al.* (2008). Partindo do modelo proposto, foram calculadas as espessuras e outras características do depósito para uma mistura de parafina dissolvida em querosene escoando em uma seção de testes retangular.

Zheng *et al.* (2016) modelam o óleo com a parafina em suspensão como um fluido não-newtoniano ao vincular as microestruturas da parafina às suas propriedades reológicas através do modelo de fractais agregados em suspensão (SoFA, em inglês). Definem a região de depósito como a região onde a tensão cisalhante local é inferior a tensão limite de escoamento do gel.

Sendo o foco do presente trabalho a influência do regime de escoamento turbulento no depósito, apresentam-se trabalhos associados a este regime de escoamento na seção seguinte.

2.1 Deposição de Parafina no Regime Turbulento

Diversos autores investigaram, através de metodologias numéricas (Veiga *et al.* (2012), Zhang *et al.* (2014); Zheng *et al.* (2016) e experimentais (Dwivedi *et al.* (2013); Olusiji & Oyekunle (2013); Souza, 2014), a influência do regime de escoamento na espessura e composição do depósito. O comportamento do depósito com a vazão e com o regime de fluxo varia em diversos aspectos.

Singh *et al.* (2001) argumentam que para regimes turbulentos o resfriamento ocorre mais rápido que no regime laminar. A temperatura na interface é reduzida para valores abaixo da TIAC em menos tempo e o depósito para de crescer, atingindo mais rápido o regime permanente.

Tiwary & Mehrotra (2009) investigaram a deposição em regime turbulento para escoamento com número de Reynolds variando de 9000 a 27000. Consideraram a transferência de calor e a subsequente mudança de fase para modelar o fenômeno de deposição. Descreveram o depósito como sendo um fluido viscoplástico. Concluíram que a espessura da camada aderida aumentava assintoticamente com o tempo e se reduzia conforme aumentava o número de Reynolds. Verificaram também que conforme aumentava a concentração de parafina no fluido, maior seria a espessura do depósito.

Além da influência na espessura do depósito, Tiwary & Mehrotra (2009) realizaram análise cromatográfica do depósito, constatando que a composição se modifica durante o tempo, bem como com a taxa de cisalhamento. Amostras de instantes distintos demonstraram que havia uma quantidade crescente de sólidos naquelas cujos ensaios possuíam duração mais longa. A partir de um dado período, então, a fração de sólidos permanecia a mesma. Escoamentos com números de Reynolds maiores apresentaram maiores saturações de sólido, sendo, mais ricos em alcanos pesados.

Apesar de identificarem na literatura o fenômeno de erosão do depósito pela taxa de cisalhamento, Tiwary & Mehrotra (2009) não observaram qualquer redução do depósito que pudesse evidenciar este mecanismo. Calcularam, portanto, a deformação conforme o modelo de gaiola cúbica de Mehrotra & Bhat (2007) e compararam com o ângulo de deformação crítico, acima do qual todo o líquido da estrutura cristalina é expulsa do poro.

Yupa (2010) realizou um experimento controlado em uma seção de teste com 1 m de comprimento. Realizou medidas da espessura do depósito ao longo do canal para diversos instantes de tempo, variando o escoamento de forma que o número de Reynolds fosse de 1600 a 7000. Os resultados demonstraram que a espessura do depósito decrescia com o número de Reynolds. Yupa (2010) visualizou remoção de parte do depósito para escoamentos com alto número de Reynolds utilizando uma câmera e microscópio.

Além da composição e da espessura, o regime de fluxo também influencia na porosidade do depósito. Diferentes autores divergem com relação a este valor. Lund (1998) afirma que a mesma varia entre 20% e 90% e Matzain (1999) encontrou valores entre 40% e 80%. Singh *et al.* (2011), contudo, constata que a porosidade se reduz com altas taxas de cisalhamento em regimes turbulentos. Esta mesma relação foi verificada por Zhang *et al.* em 2014 ao dispor em um gráfico a porosidade do depósito em regime permanente pelo número de Reynolds correspondente à vazão do ensaio.

Veiga et al. (2012) analisaram o fenômeno da deposição no regime laminar e turbulento, investigando tanto numérico como experimentalmente a influência do depósito. Utilizaram o modelo κ - ϵ de baixo Reynolds para modelar a turbulência. Constataram a redução da espessura do depósito com o aumento do número de Reynolds.

A respeito da espessura do depósito, Dwivedi *et al.* (2013) verificaram que existe uma vazão crítica até a qual ela incrementa com o aumento da vazão do experimento; a partir dela a espessura do depósito decresce conforme se aumenta a vazão. No experimento descrito, a vazão crítica corresponde ao número de Reynolds de 2700.

Adeyanju & Oyekunle (2013) discutem que, para o regime laminar, o efeito primário da elevação da vazão do experimento é o acréscimo de depósito pelo aumento da transferência de calor. Os autores verificam, contudo, que para o regime turbulento a relação se inverte, pois o aumento da tensão cisalhante na parede do depósito conduz à desagregação superficial e conseqüente redução da espessura. Consideraram ainda que é o aumento da vazão (pela elevação da taxa de cisalhamento) e não a mudança no regime de fluxo o responsável pelo decréscimo do depósito pela erosão do mesmo.

Arumugam *et al.* (2013) descrevem que o ponto de transição do fluxo quente para fluxo frio avança na posição axial do tubo, conforme se aumenta o número de Reynolds, além de deixar a espessura do depósito neste ponto menor. Na região de fluxo quente, o aumento da taxa de cisalhamento conduz a depósitos menores, em concordância com os demais artigos. Na região de fluxo frio, contudo, um número de Reynolds maior implica numa extensão maior de decréscimo de espessura. Dito em outras palavras, segundo Arumugam *et al.* (2014), para uma mesma coordenada axial dentro da região de fluxo frio, a espessura do depósito será maior quanto maior for o número de Reynolds.

Jung *et al.* (2014) fizeram uma análise de sensibilidade de fatores que poderiam interferir na espessura do depósito. Avaliaram, por exemplo, que a rugosidade da superfície do depósito não influencia a espessura do mesmo, apesar de modificar a queda de pressão.

Souza (2014) realizou três ensaios experimentais em sua seção retangular com número de Reynolds iguais a 660, 2019 e 6000, considerando o diâmetro hidráulico da seção sem depósito e os valores de massa específica e viscosidade obtidos experimentalmente. O fluido utilizado foi querosene com parafina a 20%. A Fig. 2.1 apresenta as imagens dos resultados obtidos por Souza (2014) correspondente ao escoamento no regime laminar, $Re=660$ e

turbulento, $Re=6000$. Pode-se observar a ocorrência de depósito após 1 minuto de resfriamento. No regime laminar ($Re = 600$), Souza (2014) determina em seu experimento a espessura de 3 mm após 30 minutos de ensaio, o que é próximo do regime permanente. No caso turbulento, a espessura do depósito foi sempre inferior ao caso laminar, considerando a mesma posição e instante, confirmando a conclusão de outros autores. No regime permanente, a espessura do depósito é de 1 mm contrastando com os 3 mm medidos para o caso laminar ($Re =600$), conforme ilustrado na Fig. 2.2. Souza (2014) verificou também que o regime permanente é alcançado mais rapidamente no caso de escoamento turbulento do que no caso laminar.

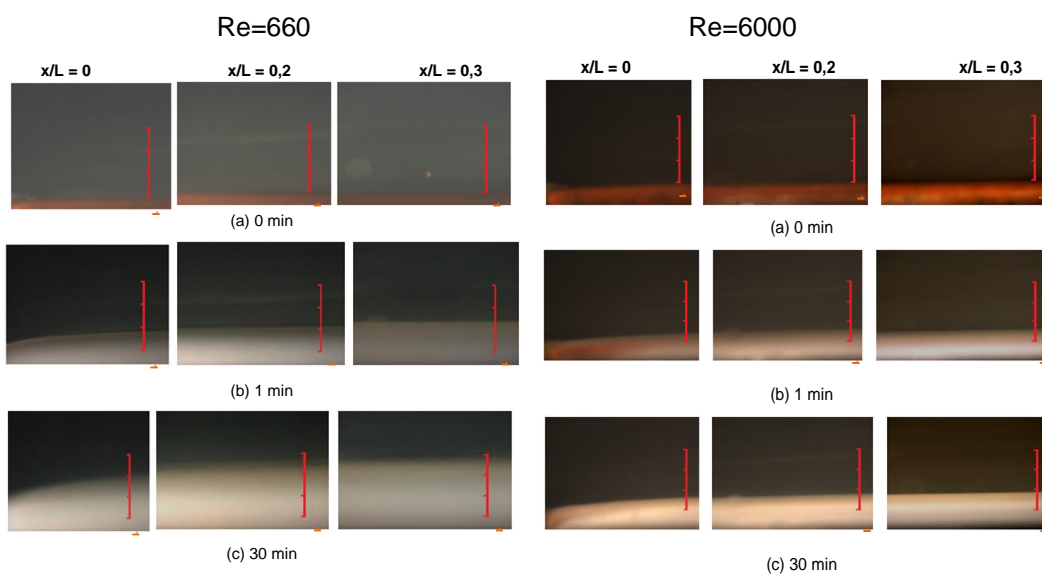


Figura 2.1: Depósitos de parafina para três posições axiais no início do canal. $T_{in} = 40^{\circ}C$, $T_w = 15^{\circ}C$ (a) 0 min (b) 1 min (c) 30 min. $Re=660$ e $Re=6000$. Souza (2014).

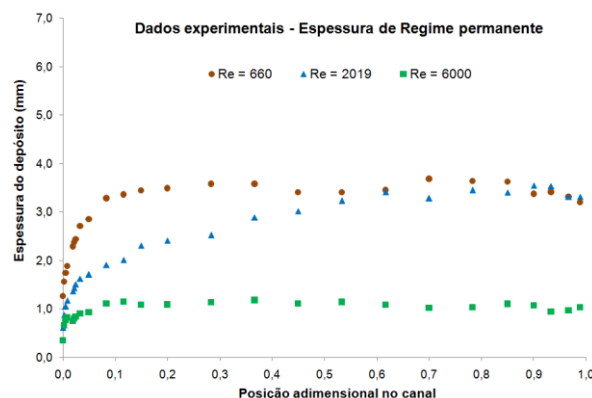


Figura 2.2: Distribuição espacial da espessura dos depósitos de parafina para regime permanente referente aos números de Reynolds ensaiados. $Re= 660, 2019, 6000$. Solução de querosene com parafina a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}C$, $T_w = 15^{\circ}C$. Souza (2014)

Ainda como parâmetro de comparação da influência do número de

Reynolds do escoamento na formação do depósito, Souza (2014) apresenta a evolução temporal da espessura na coordenada $x/L = 0,8$ para fluxos com números de Reynolds 660 e 2019, conforme ilustrado na Fig. 2.3. Os resultados evidenciam que mesmo no regime laminar, a espessura é menor e o estado permanente é antecipado com o acréscimo do número de Reynolds.

Souza (2014) averiguou também a influência do regime de escoamento no envelhecimento do depósito. Escoamentos com números de Reynolds maiores tinham depósito com maior saturação de sólido. Uma análise numérica da composição do depósito foi realizada para escoamentos com números de Reynolds distintos. Verificou-se, que ao aumentar a taxa de cisalhamento, o depósito passa a ter mais componentes pesados em detrimento de um depósito mais rico em componentes mais leves como é o caso com número de Reynolds menor.

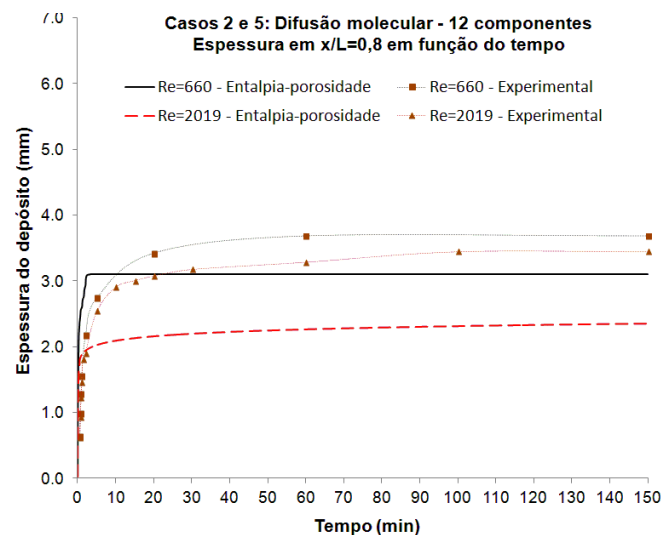


Figura 2.3: Comparação das espessuras em $x/L = 0,8$ dos depósitos experimentais e numéricos. $Re = 660$ e 2019 . Considerando 12 pseudocomponentes e difusão molecular.

Canal de 600 mm. Solução a 20%. $T_{in} = 40^{\circ}C$, $T_w = 15^{\circ}C$. Souza (2014)

Zheng *et al.*(2016) relatam que, devido ao fato da tensão cisalhante se incrementar com a vazão, somente depósitos menos porosos permanecem agregados. Compararam então a porosidade do depósito com a tensão cisalhante na parede do mesmo: para uma vazão de $0,1 \text{ m}^3/\text{h}$ 5% de sólidos é suficiente para constituir um gel aderido de parafina. Este valor salta para 12% quando a vazão passa para $1 \text{ m}^3/\text{h}$.

A ocorrência da redução de depósito, a relevância do efeito de achatamento pela tensão de cisalhamento e a relação entre a porosidade e o número de Reynolds, embora investigados na literatura, estão longe de ser um consenso entre os autores. Estes pontos exemplificam que o fenômeno de

deposição de parafina em regime de fluxo turbulento é um problema ainda em aberto que apresenta possibilidades de melhorias e aplicação; motivo pelo qual é o assunto de estudo do presente trabalho. Conforme Dwivedi et al. (2013), os modelos atuais de deposição de parafina conseguem prever as características do depósito para baixas tensões cisalhantes, mas estimam errado quando o escoamento passa a ser turbulento.

Para representar a turbulência, os modelos κ - ϵ e κ - ω são os mais utilizados na indústria devido ao baixo custo e razoável precisão. Dentre as possíveis abordagens do fenômeno da deposição, Souza (2014) e Hoteit et al. (2008) utilizaram com sucesso o modelo entalpia-porosidade, para escoamento em regime laminar. A partir da revisão acima, identifica-se a necessidade de se investigar mais detalhadamente a deposição no regime turbulento. Dessa forma, neste trabalho, procurou-se acoplar os dois fenômenos. A modelagem da turbulência em meio poroso é uma área de estudo que ainda apresenta diversas lacunas (Chandesris et al., 2006; Pedras & Lemos, 2001/ Masuoka & Takatsu 1996). Chandesris et al. (2006) e Pedras & Lemos (2001) empregam a turbulência em meio poroso, desenvolvendo e avaliando diferentes modelagens.