



Guilherme dos Santos Vieira Lima

Estudo comparativo da deposição de parafina em dedo-frio dinâmico e seção tubular, na presença de inibidor químico.

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Luis Fernando Alzuguir Azevedo

Rio de Janeiro
Setembro de 2017



Guilherme dos Santos Vieira Lima

Estudo comparativo da deposição de parafina em dedo-frio dinâmico e seção tubular, na presença de inibidor químico.

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Luis Fernando Alzuguir Azevedo

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Dr. Geraldo Afonso Spinelli Martins Ribeiro

Petrobras

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Prof. Márcio da Silveira Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de setembro de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e dos orientadores.

Guilherme dos Santos Vieira Lima

Graduou-se em Engenharia Química na Universidade Estadual do Rio de Janeiro em 2008. Ingressou na Petrobras no ano de 2010, onde exerce função referente à pesquisa e desenvolvimento na área de garantia de escoamento de petróleo.

Ficha Catalográfica

Lima, Guilherme dos Santos Vieira

Estudo comparativo da deposição de parafina em dedo-frio dinâmico e seção tubular, na presença de inibidor químico / Guilherme dos Santos Vieira Lima ; orientador: Luis Fernando A. Azevedo. – 2017.

136 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2017.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Deposição de parafinas. 3. Dedo-frio dinâmico. 4. Inibidor de parafina. 5. Loop tubular. I. Azevedo, Luis Fernando Alzuguir. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD: 621

Ao pequeno Eduardo.

Agradecimentos

Ao professor Luis Fernando Alzuguir Azevedo pela orientação neste projeto, pelo rigor técnico, incentivo e disponibilidade.

Ao amigo Felipe Fleming por compartilhar conhecimento e ideias.

Ao Marcelo Gonçalves pelo incentivo e confiança.

À equipe do Laboratório de Fluidos da PUC-Rio, em especial aos colegas Helena Veiga e Ivan Ibanez pelas ricas discussões e auxílio nas simulações numéricas.

À gerência de Elevação e Escoamento do Centro de Pesquisas da Petrobras, na pessoa do seu gerente Roberto Carlos Gonçalves de Oliveira, por todo incentivo e suporte. Em especial, aos colegas Carlos Dias, Marcelo Cruz e André Meirelles, pelo suporte na planta de deposição de parafinas. À Lenise Vieira, Rafaela Silva e Adriano Furani, pela disponibilidade na condução dos ensaios de calorimetria. Ao Rodolfo de Vico, Lívia Lima e Rafael Barbosa por todo apoio na parte experimental deste projeto. À Carla Viegas pelo auxílio na revisão final do texto.

Aos meus familiares e em especial meus pais, por priorizarem a educação na minha formação.

À Aline, minha companheira, e Eduardo, querido filho, por impregnarem meus dias com amor e ânimo.

Agradeço a Deus, por todos nesta jornada.

Resumo

Lima, Guilherme dos Santos Vieira; Azevedo, Luis Fernando Alzuguir. **Estudo comparativo da deposição de parafina em dedo-frio dinâmico e seção tubular, na presença de inibidor químico.** Rio de Janeiro, 2017. 136p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A deposição de parafinas em dutos traduz-se em perdas econômicas relevantes para a indústria. Dentre as formas de mitigação do fenômeno, encontram-se os inibidores de parafina, produtos químicos injetados continuamente e em baixas concentrações, cujo objetivo é eliminar ou reduzir a deposição. Tradicionalmente, a eficiência de inibição destes produtos para uma dada amostra de petróleo é avaliada em laboratório em equipamento denominado dedo-frio. No entanto, não há uma padronização para o projeto e uso destes equipamentos e procedimentos experimentais de teste. Também, ainda não há consenso entre fabricantes dos inibidores e operadores de petróleo sobre a correlação entre a eficiência de inibição apresentada nos testes de dedo frio e aquela observada no campo. O presente trabalho teve como objetivo comparar resultados de deposição de parafina obtidos em dedo frio do tipo dinâmico com aqueles obtidos em duto circular em loop de teste, utilizando solução de teste com propriedades controladas, com e sem a presença de inibidor de parafina. No dedo-frio do tipo dinâmico, um cilindro refrigerado imerso no óleo gira com velocidade angular constante, promovendo um escoamento do tipo Taylor-Couette, caracterizado por padrões de escoamento complexos e diferentes daqueles encontrados em dutos de transporte de petróleo. O trabalho teve como foco o estudo da influência de parâmetros hidrodinâmicos na deposição de parafinas, representados pelo número de Reynolds e tensão cisalhante adimensional sobre a superfície do depósito. Testes realizados com os fluidos modelo em regime laminar e turbulento mostraram boa correlação entre os resultados de inibição obtidos no dedo frio e no loop de teste, a despeito da diferença nos padrões de escoamento. Testes em regime turbulento resultaram em depósitos menores e menos porosos, tanto no dedo-frio quanto no loop. Foi também observada a redução da porosidade dos depósitos com a adição do inibidor,

independentemente do tipo de equipamento e da condição operacional. Experimentos no dedo-frio com um segundo fluido, mais viscoso, foram conduzidos com o objetivo de avaliar a influência da viscosidade no processo de deposição, tendo como premissa a diminuição do coeficiente de difusão esperada para o fluido mais viscoso. Ao contrário do esperado, não foi observada variação sensível na deposição com a mudança da viscosidade do fluido. Efeitos positivos e negativos de inibição foram observados nos testes para o inibidor avaliado. Observou-se uma maior atuação do inibidor, seja positiva ou negativa, para experimentos em regime laminar. O presente estudo mostrou que o inibidor pode diminuir a massa total depositada aumentando, no entanto, a massa de parafina depositada.

Palavras-chaves

Deposição de parafinas; dedo-frio dinâmico; inibidor de parafina; loop tubular.

Abstract

Lima, Guilherme dos Santos Vieira Lima; Azevedo, Luis Fernando Alzuguir (Advisor). **Comparative study of wax deposition in dynamic cold-finger and pipe flow loop, in the presence of chemical inhibitor.** Rio de Janeiro, 2017. 136p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Wax deposition in pipelines is associated with relevant economic losses for the industry. Wax deposition inhibitors are among the options available to mitigate the problem, being continuously injected in the flow at low concentrations. Traditionally, the inhibition efficiency of these products for a particular oil sample is assessed in a laboratory equipment known as cold finger. However, a standard is still not available for the design and operation of cold fingers. Also, there is no consensus among operators and inhibitor suppliers as to the level of correlation between the inhibition efficiency found in the laboratory and that in the field. The objective of the present work was to compare wax deposition results obtained in a dynamic cold finger apparatus to those obtained in a pipe flow loop, employing a test solution with controlled properties, with and without inhibitor. In the dynamic cold finger, a cylinder immersed in the oil sample rotates at constant angular velocity producing a Taylor-Couette flow in the cylindrical oil container, which is characterized by complex flow patterns, that are distinct from those found in an oil pipeline. The investigation focused on the influence of the flow hydrodynamic parameters on the wax deposition, represented by the Reynolds number and the dimensionless shear stress imposed at the deposit surface. Tests conducted with model fluids in laminar and turbulent regimes displayed good correlation between the inhibition results obtained in the cold finger apparatus and in the test loop, despite the differences in flow patterns. Turbulent flow tests produced smaller and less porous deposits both, in the cold finger and in test loop. Also observed was a reduction in the deposit porosity in the presence of the inhibitor, independently of the equipment type and operational conditions. Experiments in the cold finger for a second more viscous fluid were conducted to assess the influence of viscosity on the deposition process, and the expected decrease in the diffusion coefficient for the higher viscosity fluid.

Contrary to what was expected, no significant variation was observed on the deposits with the viscosity change. Positive and negative inhibition effects were observed in the tests for the particular inhibitor tested. A more significant influence of the inhibitor, either positive or negative, was observed for tests in laminar flow conditions. The present study revealed that the inhibitor could decrease the total deposited mass while increasing the paraffin deposited mass.

Keywords

Wax deposition; dynamic cold finger; paraffin inhibitor; pipe flow-loop.

Sumário

1 INTRODUÇÃO	23
1.1. Estrutura da dissertação	27
2 REVISÃO DA LITERATURA	28
2.1. Parafinas e solubilidade	28
2.2. Mecanismos de Deposição	29
2.2.1. Difusão Molecular	30
2.2.2. Difusão Browniana	30
2.2.3. Sedimentação gravitacional	31
2.2.4. Dispersão por cisalhamento	32
2.2.5. Difusão Soret e Termoforese	32
2.2.6. Turboforese e efeito Saffman	33
2.3. Envelhecimento do depósito (<i>Aging</i>)	34
2.4. Simuladores Físicos de deposição de parafinas	35
2.4.1. <i>Flow-loops</i>	36
2.4.1.1. Medição por queda de pressão	36
2.4.1.2. Medição por massa depositada	39
2.4.1.3. Medição por volume livre	39
2.4.1.4. Medição por resistência térmica	40
2.4.1.5. Medição por técnicas de visualização	40
2.4.2. Dedo-frio	41
2.5. Caracterização físico-química do óleo e depósitos	44
2.6. Influência da viscosidade no processo de deposição	45
2.7. Influência da tensão e regime de escoamento	47
2.8. Inibição química da deposição	50
2.9. Avaliação de Inibidores	53
2.10. Objetivo do trabalho	55
3 EXPERIMENTOS	58
3.1. Descrição do dedo-frio dinâmico	58
3.2. Descrição do <i>Flow-loop</i>	62
3.3. Definição dos fluidos de teste	65

3.4. Definição das temperaturas de teste	70
3.5. Definição dos tempos de teste	71
3.6. Definição do inibidor	71
3.7. Definição dos parâmetros hidrodinâmicos	72
3.7.1. Definição das rotações do dedo-frio	72
3.7.1.1. Simulação numérica do escoamento no dedo-frio dinâmico – estimativa das tensões de cisalhamento	74
3.7.2. Definição das vazões do loop.	87
3.8. Procedimento Experimental	90
3.8.1. Descrição do procedimento dos testes no dedo-frio dinâmico	90
3.8.2. Descrição do procedimento dos testes no loop	92
3.8.3. Caracterização dos fluidos e depósitos por cromatografia - HTGC	94
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	95
4.1. Resultados obtidos no loop de seção tubular	95
4.2. Resultados obtidos no dedo-frio dinâmico	106
4.2.1. Resultados obtidos no dedo-frio dinâmico com o fluido 1	106
4.2.2. Resultados obtidos no dedo-frio dinâmico com o fluido 2	110
4.2.3. Comparação dos resultados obtidos no dedo-frio dinâmico com os fluidos 1 e 2	114
4.3. Comparação dos resultados obtidos no dedo-frio dinâmico e loop de seção tubular	121
5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES	126
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	131

Lista de figuras

Figura 1.1: Histórico de bloqueios no Golfo do México. Fonte: Ayers <i>et al.</i> , <i>Repair and Intervention of HPHT Flowlines</i> , OTC-25878-MS, 2015.	24
Figura 1.2: Diferentes modelos de PIG	25
Figura 2.1: Configuração do dedo-frio dinâmico. Cilindros concêntricos com cilindro interno (dedo) em rotação e cilindro externo (frasco) em repouso.	42
Figura 3.1: Vista em perspectiva do conjunto dedo-frio dinâmico.	59
Figura 3.2: Vistas esquemáticas do bloco contendo o dedo-frio e tubo injetor de fluido de refrigeração.	60
Figura 3.3: Ilustração da conexão do frasco contendo a amostra com imersão do dedo-frio dinâmico.	60
Figura 3.4: Desenho esquemático com medidas do conjunto dedo-frio dinâmico, frasco e amostra.	61
Figura 3.5: Desenho esquemático do flow-loop.	62
Figura 3.6: Desenho esquemático com vista lateral do <i>flow-loop</i> e disposição dos principais equipamentos.	63
Figura 3.7: Desenho esquemático da zona de deposição com 10 seções conectadas.	64
Figura 3.8: Desenho ampliado da parte central da zona de deposição mostrando conexão das seções.	64
Figura 3.9: Distribuição de parafinas (C ₂₀ ⁺) obtida por HTGC dos fluidos 1 e 2.	67
Figura 3.10: Variação da viscosidade com a temperatura dos fluidos 1 e 2.	68
Figura 3.11: Curvas de solubilidade dos fluidos 1 e 2 obtidas por μ DSC.	69
Figura 3.12: Simulação do campo de velocidade (m/s) nas condições do teste D1, considerando convecção mista (figura à esquerda) e apenas forçada (figura à direita). Rotação de 5 rad/s (Re=560).	76

Figura 3.13: Simulação do campo de velocidade (m/s) nas condições do teste D2, considerando convecção mista (figura à esquerda) e apenas forçada (figura à direita). Rotação de 20 rad/s ($Re = 2242$).	77
Figura 3.14: Distribuição de tensões de cisalhamento (Pa) na superfície do cilindro para rotação de 5 rad/s ($Re = 560$).	77
Figura 3.15: Distribuição de tensões de cisalhamento (Pa) na superfície do cilindro para rotação de 20 rad/s ($Re = 2242$).	78
Figura 3.16: Tensões cisalhantes (Pa) calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D1. Rotação de 5 rad/s ($Re = 560$)	79
Figura 3.17: Tensões cisalhantes (Pa) calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D2. Rotação de 20 rad/s ($Re = 2242$)	79
Figura 3.18: Simulação do campo de velocidade (m/s) nas condições do teste D3. Rotação de 20 rad/s ($Re=564$).	80
Figura 3.19: Simulação do campo de velocidade (m/s) nas condições do teste D4. Rotação de 79 rad/s ($Re=2251$).	81
Figura 3.20: Distribuição de tensões de cisalhamento (Pa) na superfície do cilindro para as condições do teste D3. Rotação de 20 rad/s ($Re=564$).	81
Figura 3.21: Distribuição de tensões de cisalhamento (Pa) na superfície do cilindro para as condições do teste D3. Rotação de 79 rad/s ($Re=2251$).	82
Figura 3.22: Tensões cisalhantes (Pa) calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D3. Rotação de 20 rad/s ($Re = 564$).	82
Figura 3.23: Tensões cisalhantes (Pa) calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D4. Rotação de 79 rad/s ($Re = 2251$).	83
Figura 3.24: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D1. Rotação de 5 rad/s ($Re = 560$)	84
Figura 3.25: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em	

posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D2. Rotação de 20 rad/s ($Re = 2242$)	84
Figura 3.26: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D3. Rotação de 20 rad/s ($Re = 564$).	85
Figura 3.27: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D4. Rotação de 79 rad/s ($Re = 2251$).	85
Figura 3.28: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de linha paralela ao eixo z, para as condições dos testes no dedo-frio dinâmico.	86
Figura 3.29: Tensões adimensionais médias estimadas em função do número de Reynolds para as condições dos testes no dedo-frio dinâmico.	87
Figura 3.30: Balanço de forças em elemento cilíndrico de controle.	88
Figura 3.31: Tensão adimensional calculada para os experimentos em regime laminar (L3) e turbulento (L6).	90
Figura 4.1: Evolução temporal da espessura dos depósitos. Regimes laminar ($Re=1500$) e turbulento ($Re=6000$).	97
Figura 4.2: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas, sem inibidor, em regime laminar ($Re = 1500$).	98
Figura 4.3: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas, sem inibidor, em regime turbulento ($Re = 6000$).	98
Figura 4.4: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 24, 48 e 72 horas, sem inibidor e em regime laminar ($Re = 1500$).	99
Figura 4.5: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 24, 48 e 72 horas, sem inibidor e em regime turbulento ($Re = 6000$).	99
Figura 4.6: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas, com 250 ppm do inibidor, em regime laminar ($Re = 1500$).	100
Figura 4.7: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas, com 250 ppm do inibidor, em regime	

turbulento ($Re = 6000$).	100
Figura 4.8: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas em regime laminar ($Re = 1500$).	101
Figura 4.9: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas em regime turbulento ($Re = 6000$).	101
Figura 4.10: Médias das massas de depósito total recolhido nas subseções válidas nos ensaios de 72 horas.	102
Figura 4.11: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 72 horas. Comparação entre os regimes laminar e turbulento sem inibidor.	103
Figura 4.12: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 72 horas sob regime laminar, com e sem inibidor.	103
Figura 4.13: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 72 horas sob regime turbulento, com e sem inibidor.	104
Figura 4.14: Teor de parafinas nas amostras de depósito recolhidas após os testes de 72 horas.	104
Figura 4.15: Médias das massas de parafina calculadas para cada subseção válidas nos ensaios de 72 horas.	105
Figura 4.16: Massas de depósito após 16 horas de teste com viscosidade de fluido constante ($\mu=1,4$ mPa.s).	107
Figura 4.17: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 16 horas ($\mu=1,4$ mPa.s $Re = 560$).	108
Figura 4.18: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 16 horas ($\mu=1,4$ mPa.s $Re = 2242$).	108
Figura 4.19: Massa de parafinas nos depósitos após 16 horas de teste com viscosidade constante ($\mu = 1,4$ mPa.s).	109
Figura 4.20: Massas de depósito após 16 horas de teste com viscosidade de fluido constante ($\mu=5,4$ mPa.s).	111
Figura 4.21: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 16 horas ($\mu=5,4$ mPa.s $Re = 564$).	112
Figura 4.22: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por	

HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 16 horas ($\mu = 5,4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ $Re = 2251$).	112
Figura 4.23: Massa de parafinas nos depósitos após 16 horas de teste com viscosidade constante ($\mu = 5,4 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).	114
Figura 4.24: Massas de depósito após 16 horas de teste com número de Reynolds aproximadamente constante ($Re = 560$ para fluido 1 e 564 para fluido 2).	115
Figura 4.25: Massas de depósito após 16 horas de teste com número de Reynolds aproximadamente constante ($Re = 2242$ para fluido 1 e 2251 para fluido 2).	116
Figura 4.26: Massa de parafinas nos depósitos após 16 horas de teste com número de Reynolds aproximadamente constante ($Re = 560$ para o fluido 1 e 564 para o fluido 2).	117
Figura 4.27: Massa de parafinas nos depósitos após 16 horas de teste com número de Reynolds constante ($Re = 2242$ para o fluido 1 e 2251 para o fluido 2).	118
Figura 4.28: Resultados de Inibição Total obtidos nos testes no loop e no dedo-frio com o fluido 1.	122
Figura 4.29: Resultados de Inibição Efetiva obtidos nos testes no loop e no dedo-frio com o fluido 1.	124
Figura 4.30: Tensão adimensional em função do número de Reynolds para os testes no loop e dedo-frio com o fluido 1.	125

Lista de tabelas

Tabela 3-1: Especificação da parafina utilizada nos estudos	65
Tabela 3-2: Propriedades dos solventes utilizados na preparação dos fluidos.	66
Tabela 3-3: Condições dos experimentos de dedo-frio.	72
Tabela 3-4: Padrões de escoamento estimados por mapa de estabilidade	74
Tabela 3-5: Razão Gr/Re^2 calculada para cada condição experimental.	75
Tabela 3-6: Condições dos testes de dedo-frio com inclusão das tensões de cisalhamento médias na superfície do dedo, calculadas por simulação numérica.	86
Tabela 3-7: Condições dos experimentos no loop de deposição.	89
Tabela 3-8: Valores estimados de tensão adimensional para as condições operacionais dos testes no loop.	89
Tabela 4-1: Resultados em termos de massa e espessura de depósito para os testes em regime laminar e turbulento.	96
Tabela 4-2: Médias das massas de depósito total e parafinas para as subseções válidas. Testes de 72 horas.	105
Tabela 4-3: Massas de depósito obtidas nos ensaios de dedo-frio com o fluido 1 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.	106
Tabela 4-4: Teor de parafinas nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com o fluido 1 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.	109
Tabela 4-5: Massa de parafina nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com o fluido 1 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.	109
Tabela 4-6: Massas de depósito obtidas nos ensaios de dedo-frio com o fluido 2 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.	110
Tabela 4-7: Teor de parafinas nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com o fluido 2 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.	113

Tabela 4-8: Massa de parafinas nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com o fluido 2 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.	113
Tabela 4-9: Massas de depósito obtidas nos ensaios de dedo-frio com variação da viscosidade do fluido em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.	115
Tabela 4-10: Teor de parafinas nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com variação da viscosidade do fluido em dois níveis de Reynolds.	116
Tabela 4-11: Massa de parafina nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com variação da viscosidade do fluido em dois níveis de Reynolds.	117
Tabela 4-12: Números de Prandtl dos fluidos 1 e 2.	119
Tabela 4-13: Análise da troca de calor por variação da viscosidade. Estimativa de Nusselt.	120
Tabela 4-14: Dados referentes aos depósitos recolhidos nos experimentos realizados no loop e no dedo-frio. Resultados em termos de depósito total.	121
Tabela 4-15: Dados referentes aos depósitos recolhidos nos experimentos realizados no loop e no dedo-frio. Resultados em termos de teor de parafinas nos depósitos.	122
Tabela 4-16: Dados referentes aos depósitos recolhidos nos experimentos realizados no loop e no dedo-frio. Resultados em termos de massa de parafinas.	123

Lista de símbolos

A	área ortogonal ao escoamento (m^2)
A_d	área ortogonal à difusão (m^2)
c	fração mássica de parafina dissolvida no fluido (<i>adimensional</i>)
C_{fluido}	fração mássica de parafinas dissolvidas na temperatura do fluido (<i>adimensional</i>)
C_{parede}	fração mássica de parafinas dissolvidas na temperatura da parede (<i>adimensional</i>)
C_s	fração mássica da parafina sólida (<i>adimensional</i>)
D	diâmetro da linha (m)
D_{12}	coeficiente de difusão da espécie 1 (soluto) muito diluído na espécie 2 (solvente) (m^2/s)
D_b	coeficiente de difusão browniana (m^2/s)
D_m	coeficiente de difusão molecular (m^2/s)
e	espessura de depósito (m)
f	fator de atrito (<i>adimensional</i>)
k_b	constante de Boltzmann ($1,38048 J/K$)
L	comprimento de seção (m)
m	massa (kg)
$M_{d,aditivado}$	massa de depósito obtido com a presença de inibidor (g)
$M_{d,branco}$	massa de depósito obtido sem a presença de inibidor (g)
$M_{p,aditivado}$	massa de parafina no depósito obtido com a presença de inibidor (g)
$M_{p,branco}$	massa de parafina no depósito obtido sem a presença de inibidor (g)
N_{sr}	expressão para número de Reynolds função do padrão de escoamento (<i>adimensional</i>)
P	pressão (<i>Pascal</i>)
PM	peso molecular ($kg/kmol$)
r	coordenada radial (m)

R	constante universal dos gases ($8,314 \text{ J/mol.K}$)
r_1	raio da molécula do soluto em mistura binária (m)
r_e	raio do cilindro externo (frasco) do dedo-frio (m)
Re	número de Reynolds (<i>adimensional</i>)
r_i	raio do cilindro interno (dedo-frio) (m)
t	tempo (s)
T	temperatura (K)
Ta	número de Taylor (<i>adimensional</i>)
v	velocidade do fluido (m/s)
V_1	volume molar médio do soluto (m^3/mol)

Símbolos gregos

ν	viscosidade cinemática (m^2/s)
μ	viscosidade dinâmica ($Pa.s$)
μ_{liq}	viscosidade da fração líquida ($Pa.s$)
Φ	parâmetro de associação (<i>adimensional</i>)
ϵ	rugosidade (m)
ρ_o	massa específica (kg/m^3)
Φ_{wax}	fração volumétrica de sólidos parafínicos (<i>adimensional</i>)
Ω	velocidade angular (rad/s)
τ	tensão de cisalhamento (Pa)
τ^*	tensão adimensional

Abreviaturas

CCN	<i>Critical Carbon Number</i>
CENPES	Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras
CoDWaD	<i>Cold Disk Wax Deposition</i>
CPM	<i>Cross Polarized Microscopy</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i>

HTGC	<i>High Temperature Gas Chromatography</i>
PIG	<i>Pipeline Inspection Gauge</i>
TIAC	Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais
WAT	<i>Wax Appearance Temperature</i>
WDT	<i>Wax Disappearance Temperature</i>

It is change, continuing change, inevitable change, that is the dominant factor in society today. No sensible decision can be made any longer without taking into account not only the world as it is, but the world as it will be...

Isaac Asimov

1 Introdução

A demanda por petróleo no cenário energético mundial tem resultado na busca deste insumo a partir de reservas cada vez mais desafiadoras dos pontos de vista da exploração, produção e transporte dos fluidos. Sistemas no mar e em águas profundas têm hoje forte participação na produção mundial de petróleo.

No Brasil, este cenário é ainda mais relevante: Dados do Balanço Energético Nacional 2016 (ano base 2015) apontam que da média de 2,44 milhões de barris diários produzidos no Brasil, 93,4% eram de origem marítima (Ministério de Minas e Energia, 2016).

O petróleo é uma mistura complexa formada por diversas classes de hidrocarbonetos como parafinas, aromáticos, resinas e asfaltenos. Nos reservatórios esta mistura está em equilíbrio termodinâmico. Porém, ao ser produzido, o fluido é despressurizado e resfriado, o que pode induzir a precipitação de determinadas frações do petróleo como os asfaltenos e as parafinas.

A saída de solução das frações parafínicas do petróleo pode acarretar, por exemplo, na formação de uma suspensão viscosa que gera maior resistência ao escoamento, tornando necessárias maiores pressões de bombeio. Em paradas de produção, esta suspensão pode evoluir para uma estrutura gelificada e uma tensão mínima pode ser necessária para reestabelecer o fluxo. Dependendo do valor dessa tensão e do comprimento do trecho gelificado, a pressão imposta necessária pode ser impeditiva dos pontos de vista técnico e econômico.

A deposição de parafinas nas paredes das tubulações é outro problema relevante na avaliação da garantia do escoamento. A formação e o crescimento dos depósitos nessa superfície diminui a área disponível ao fluxo e em casos extremos pode provocar a total obstrução da tubulação.

Ayers et al. (2015) apresentam histórico do BSEE (*Bureau of Safety and Environmental Enforcement*) que mostra a evolução de intervenções em poços *off-shore* decorrentes de problemas de garantia de escoamento no Golfo do México,

em especial obstruções por deposição de parafinas. Nesse levantamento, apresentado na Figura 1.1, evidencia-se a tendência de aumento de ocorrências à medida que a exploração se desloca para ambientes de águas mais profundas. Plugues de parafina foram responsáveis por 90 intervenções desde 1978, sendo que aproximadamente 14% destas somente no ano de 2014.

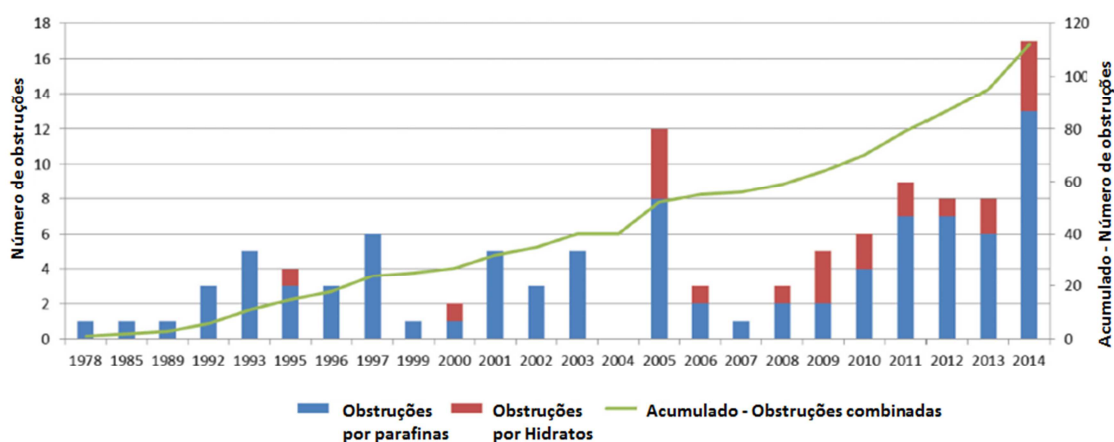


Figura 1.1: Histórico de bloqueios no Golfo do México. (Fonte: modificada de Ayers *et al.*, *Repair and Intervention of HPHT Flowlines*, OTC-25878-MS, 2015.)

Desde a descoberta de reservas em águas profundas no Brasil em meados da década de 1980, com os campos de Albacora e Marlim, os temas relativos à garantia de escoamento, notadamente deposição de parafinas e bloqueio por hidratos, têm se tornado cada vez mais relevantes para os profissionais dedicados ao desenvolvimento da produção (Camargo *et al.*, 2004). Nesse contexto, a primeira abordagem tem sido evitar o escoamento em regime permanente dentro de regiões de temperatura e pressão propícias à ocorrência desses problemas, por meio do isolamento térmico e da otimização do arranjo submarino das linhas de produção (Camargo *et al.*, 2004).

A correta predição da deposição de parafinas permite uma avaliação mais precisa do risco de garantia de escoamento. No que tange a esse fenômeno, a meta é a elaboração de projetos de sistemas de produção robustos que impeçam o escoamento em condições favoráveis à formação dos depósitos, ou ainda, que em ocorrendo a deposição, ela seja gerenciável durante a produção do campo. Nessa linha, o entendimento dos mecanismos que regem o fenômeno da deposição e a modelagem numérica da taxa de crescimento dos depósitos se tornam ferramentas

importantes. O mecanismo hoje mais aceito para descrever a deposição de parafinas é da difusão molecular. Neste modelo, a deposição é induzida por um gradiente radial de concentração de parafinas dissolvidas, como será visto mais adiante no capítulo 2.

Caso não possa ser evitada, diversas técnicas de mitigação estão disponíveis para o gerenciamento da deposição de parafinas, incluindo soluções químicas e mecânicas.

A técnica mais utilizada é a operação conhecida como pigagem. Esta operação consiste na limpeza mecânica de dutos e linhas através do bombeamento de um dispositivo conhecido como pig (*pipeline inspection gauge*). Na Figura 1.2, algumas das configurações possíveis para este tipo de dispositivo são apresentadas. Além da forma e dimensões, pigs podem variar em termos de tipo de material e densidade, de acordo com a necessidade da aplicação.



Figura 1.2: Diferentes modelos de PIG

Em linhas gerais, as dimensões do pig são selecionadas para ter diâmetro maior que o da tubulação, de forma que, por interferência mecânica, consiga raspar e carregar os depósitos. Uma frequência ótima para este tipo de operação deve ser estabelecida com o objetivo de se evitar o crescimento dos depósitos a tal ponto que cause perdas de produção por restrição ao fluxo. No entanto, a pigagem envolve parada de produção com perdas econômicas significativas, além de riscos associados, como o aprisionamento do pig pela parafina com consequente interrupção total do fluxo, problema de difícil remediação. Cita-se, como

exemplo, o ocorrido no campo de *Cottonwood*, localizado no Golfo do México (Shecaira et. al., 2011). Naquela situação, um pig ficou preso em um dos ramais do sistema de produção, demandando dois anos de operações diversas para que o dispositivo fosse liberado e o fluxo, por fim, reestabelecido.

Entre as soluções químicas, solventes e dispersantes são usados para a remoção de depósitos já formados. Já os produtos chamados inibidores têm como objetivo prevenir ou retardar o crescimento de depósitos (Jennings e Weispfennig, 2006). Os mecanismos de atuação desses inibidores ainda são objeto de estudos, no entanto, alguns mecanismos já foram propostos para descrever tal fenômeno.

A avaliação da eficiência dos inibidores em laboratório usualmente se dá em equipamentos conhecidos como “dedo-frio”.

A técnica de dedo-frio permite a obtenção de depósitos parafínicos pela introdução de uma diferença de temperatura entre o óleo e um cilindro metálico (dedo-frio) imerso no fluido. A temperatura da superfície do cilindro é ajustada para valor abaixo da temperatura em que se inicia a precipitação de parafinas. O cisalhamento na superfície de deposição é imposto pelo escoamento gerado a partir de agitadores magnéticos colocados no fundo dos recipientes com óleo ou, em outra configuração, pela própria rotação do cilindro, nos chamados dedos-frios dinâmicos.

Ao final do tempo estabelecido para o ensaio, mede-se a massa de depósito aderido ao dedo-frio. Espera-se de um inibidor eficiente que ele reduza significativamente a taxa de deposição em comparação com aquela obtida a partir do óleo não aditivado.

O dedo-frio, no entanto, tem a desvantagem de não reproduzir as condições hidrodinâmicas do escoamento em tubulações (Jennings e Weispfennig, 2006).

A possível influência do tipo de escoamento no processo de deposição e inibição química torna útil a comparação desses fenômenos em sistemas de geometrias similares às de tubulações de transporte de petróleo, como os denominados loops de deposição. O presente trabalho tem como principal objetivo a comparação da deposição de parafinas em equipamento de dedo-frio dinâmico e em loop de seção tubular, na presença de um inibidor de parafinas. Como será descrito em detalhe mais adiante, a influência de parâmetros hidrodinâmicos no processo de deposição e inibição química será avaliada pela mudança nas condições operacionais do dedo-frio dinâmico e do loop utilizados

no presente trabalho. Também se investigará o papel da difusão molecular no processo de deposição. Isto será realizado a partir da mudança na viscosidade dos fluidos de teste, conforme será discutido mais adiante.

1.1. Estrutura da dissertação

O trabalho aqui apresentado estrutura-se conforme descrito a seguir.

Inicialmente, algumas definições importantes são apresentadas na conceituação teórica. A literatura sobre o tema deposição e inibição química de parafinas é revisitada com o objetivo de apresentar o estado atual do conhecimento na área. Os mecanismos propostos de deposição e inibição são descritos, assim como as técnicas consagradas de simulação física do fenômeno em laboratório. A influência de parâmetros hidrodinâmicos também é discutida nesse item. Com base no levantamento bibliográfico realizado, o objetivo do trabalho é, então, detalhado.

Com foco no objetivo proposto, a estratégia adotada de pesquisa e a montagem experimental utilizada são descritas logo a seguir, a saber, o dedo-frio dinâmico e o loop de seção tubular. Os procedimentos utilizados nos ensaios são, então, descritos.

Os resultados obtidos com base no planejamento experimental proposto são, por fim, apresentados e discutidos. A partir desses resultados, algumas conclusões são propostas, como também sugestões para futuros trabalhos.

2 Revisão da literatura

2.1. Parafinas e solubilidade

Para qualquer descrição do processo de deposição de parafinas em tubulações, há que se prever, primeiramente, as condições de aparecimento destes sólidos, bem como suas quantidades, dadas as condições de contorno do sistema em estudo.

Define-se como parafina a fração do petróleo composta por hidrocarbonetos saturados de cadeia longa, a partir de 18 átomos de carbono (Lee, 2008).

Esta fração encontra-se solúvel no petróleo nas condições de pressão e temperatura do reservatório. A solubilidade das parafinas reduz drasticamente com a diminuição da temperatura, o que implica na precipitação progressiva destas moléculas à medida que o fluido é resfriado durante o processo de produção do petróleo.

A previsão do equilíbrio sólido-líquido pode ser obtida a partir de modelos termodinâmicos adequados. Esses modelos fornecem as quantidades de sólidos que saem de solução em função da pressão e temperatura de produção. Normalmente, os modelos precisam ser ajustados a partir de dados experimentais obtidos para óleo morto.

A Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais, TIAC, ou WAT, do inglês *Wax Appearance Temperature*, é definida como a temperatura na qual os primeiros cristais de parafinas precipitados são detectados pela técnica experimental empregada para tal finalidade (Venkatesen et al., 2002).

Diversos procedimentos podem ser empregados para a medição da TIAC. Dependendo da escolha, uma diferença de até 20 °C pode ser encontrada na determinação deste valor (Coutinho & Daridon, 2005). Técnicas como reologia, microscopia e calorimetria estão entre as mais utilizadas. A reologia detecta mudanças no comportamento reológico do óleo quando da cristalização de

parafinas que implica o aumento da viscosidade do fluido. Técnicas óticas como a microscopia por luz polarizada ou CPM, do inglês *Cross-Polarized Microscopy*, utilizam-se da interação da luz com os cristais formados para a realização da medição. Já técnicas calorimétricas como a calorimetria por varredura diferencial ou DSC, do inglês *Differential Scanning Calorimetry*, identificam e quantificam os calores envolvidos no processo de cristalização (Huang et al., 2015).

Além da identificação do início da cristalização ou TIAC do óleo morto, pode-se prever as quantidades de parafinas precipitadas com o resfriamento do fluido. O gráfico gerado de teor de sólidos contra a temperatura é definido como a curva de solubilidade das parafinas do fluido.

A curva de solubilidade pode ser obtida por diferentes técnicas. Métodos diretos incluem técnicas de filtração e centrifugação. Além de serem procedimentos longos e laboriosos, a presença de óleo presente no material precipitado torna difícil a completa separação e quantificação das fases sólidas, o que aumenta a incerteza dessas metodologias. Métodos indiretos incluem técnicas calorimétricas como a DSC onde a integração da área sob os picos do termograma gerado é convertida na quantidade de material precipitado utilizando-se uma entalpia média de cristalização (Fleming et al. 2016).

2.2. Mecanismos de Deposição

Uma vez modelado o equilíbrio de fases do sistema, a previsão da formação e do crescimento de depósitos nas paredes das linhas de produção requer a descrição de processos de transferência de calor e massa diversos. Vários mecanismos já foram propostos com este objetivo.

No trabalho realizado por Burger et al. (1981), diferentes mecanismos foram avaliados, a saber, difusão molecular, difusão browniana, sedimentação (deposição gravitacional) e dispersão por cisalhamento. Merino-García et al. (2007) discutiram outras possibilidades de mecanismos de deposição, como a deposição por difusão de Soret, termoforese, turboforere e efeito Saffman. Uma breve descrição destes mecanismos é apresentada a seguir.

2.2.1. Difusão Molecular

A formação de precipitados nas proximidades da parede fria, abaixo da TIAC, gera um gradiente de concentração radial de parafinas, caso o óleo esteja escoando em temperatura superior à temperatura de parede. Tem-se, assim, a condição para o transporte de moléculas dissolvidas de parafina em direção à parede fria, promovendo assim contínua precipitação nesta interface.

A deposição por difusão pode ser descrita através da Equação 2-1:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \rho_o A_d D_m \frac{\partial c}{\partial r} \quad (2-1)$$

Nesta equação, $\frac{\partial m}{\partial t}$ é a taxa de crescimento do depósito em unidade de massa por unidade de tempo, ρ_o é a massa específica do óleo, D_m é o coeficiente de difusão molecular da parafina, A_d é a área ortogonal à difusão, c é a fração mássica da parafina dissolvida no fluido e r é a coordenada radial.

Burger et al (1981) reescreveram a equação acima de forma a viabilizar o cálculo do gradiente de concentração a partir dos perfis radiais de temperatura e da variação da solubilidade com a temperatura.

$$\frac{\partial m}{\partial t} = \rho_o D_m A_d \left(\frac{\partial c}{\partial T} \right) \left(\frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (2-2)$$

Onde T é a temperatura.

2.2.2. Difusão Browniana

Parafinas precipitadas poderiam também migrar para a parede dos dutos como consequência do movimento browniano destas partículas sólidas. A difusão browniana seria regida pela seguinte equação:

$$\frac{dm_b}{dt} = \rho_o A_d D_b \frac{\partial c_s}{\partial r} \quad (2-3)$$

Nesta equação, $\frac{dm_b}{dt}$ representa a taxa de deposição de parafinas por difusão browniana em unidade de massa por unidade de tempo, ρ_o é a massa específica do óleo, A_d é a área ortogonal à difusão, D_b é o coeficiente de difusão browniana, c_s é a fração mássica de parafina sólida.

Huang et al. (2015) citam o trabalho de Singh et al. (2000), no qual se argumenta que a concentração de sólidos em regiões próximas à parede é maior, o que induziria a difusão browniana em direção ao seio do óleo. Justificam, assim, que este não seria um mecanismo adequado para descrever a deposição de parafinas em dutos. Aiyejina (2011) cita o argumento apresentado por Azevedo e Teixeira (2003) que contrapõe esta afirmação. Eles questionam que, uma vez que os sólidos estariam aprisionados no depósito, a concentração deles no limite da interface depósito-óleo tenderia a zero, o que poderia induzir a difusão browniana.

2.2.3. Sedimentação gravitacional

A sedimentação gravitacional descreve o fluxo de partículas que se depositariam na cota inferior de uma tubulação. Para as condições típicas de escoamento de petróleo em dutos, esse mecanismo pode ser considerado desprezível conforme evidenciado por Burger et al. (1981). Por meio de experimentos em dutos verticais e horizontais, os autores mostraram não haver diferenças nos perfis e espessuras dos depósitos formados. Pimentel (2012) comenta que a diferença de densidade entre o óleo e as partículas de parafinas é pequena, o que justificaria a baixa contribuição deste mecanismo em condições de escoamento.

2.2.4. Dispersão por cisalhamento

Outro possível mecanismo de deposição associado às partículas sólidas já precipitadas no óleo é a dispersão por cisalhamento. Nesse, o transporte de massa para a parede seria induzido pelo cisalhamento do fluido. Esse mecanismo foi advogado por vários pesquisadores no passado, conforme exposto por Huang et al. (2015), tendo sido incorporado na modelagem preditiva da deposição em módulos de simuladores industriais de escoamento. Experimentos, no entanto, demonstraram que a deposição em condições de fluxo de calor nulo não foi detectada, indicando que aquele não seria um mecanismo relevante no processo de deposição, conforme apontado nos trabalhos de Brown et al. (1993) e Hamouda e Davidsen (1995). Nesse último, por exemplo, um loop de deposição com diferentes seções foi utilizado. Em uma das seções foi imposta condição de fluxo de calor quase nulo, de forma a minimizar o impacto do mecanismo de difusão molecular. Nessa seção a deposição foi considerada desprezível. Na seção subsequente, com o fluxo de calor reestabelecido, a deposição voltou a ser observada.

2.2.5. Difusão Soret e Termoforese

A temperatura está associada à energia cinética das moléculas do sistema. Portanto, na presença de um gradiente de temperatura, um gradiente de velocidade das moléculas é gerado. Esse gradiente de velocidade promove o desequilíbrio das forças atuantes sobre estas moléculas induzindo, assim, seu movimento. Dessa forma, as moléculas tendem a migrar contra o gradiente térmico, o que se define como difusão de Soret. A termoforese é mecanismo similar, porém aplicado a partículas.

Alguns autores como Merino-Garcia et al. (2007) consideram o efeito relatado desprezível, ao passo que outros pesquisadores, como Banki et al. (2008), consideram a inclusão dessa abordagem relevante do ponto de vista térmico, conforme descrito por Ayiejina (2011).

2.2.6. Turboforese e efeito Saffman

A tendência de partículas se moverem contra o gradiente de intensidade de turbulência é denominada turboforese. Por esse efeito, as partículas migrariam em direção à parede da tubulação. No entanto, esse fenômeno se mostra relevante apenas para sistemas com partículas relativamente grandes e em escoamentos altamente turbulentos. Considerando partículas de parafinas e os sistemas de escoamento de interesse, esse mecanismo pode ser descartado (Merino-Garcia et al., 2007). Já o efeito Saffman ocorre quando há uma diferença de velocidade entre o fluido e os sólidos sendo por ele transportados. Essa diferença de velocidades faz surgir um desequilíbrio de forças que gera como resultante o movimento lateral das partículas. Para sistemas sólidos-gás, esse efeito se mostra desprezível em relação ao fenômeno de turboforese. Para sistemas sólido-líquido não se espera que seja diferente e esse efeito poderia ser desprezado (Merino-Garcia et al., 2007).

Conforme descrito, a ideia mais aceita no momento é que o mecanismo dominante seja a deposição induzida pela difusão molecular. De fato, tem sido o mecanismo que melhor tem indicado as tendências de deposição obtidas em experimentos reportados na literatura por diferentes grupos de pesquisa. Por conta disso, nos diferentes simuladores comerciais utilizados pela indústria, a modelagem numérica tem estabelecido como premissa a deposição por difusão. Outras abordagens, no entanto, emergem com similar grau de concordância com resultados experimentais reportados. Como exemplo, a deposição é descrita como um processo regido somente pela transferência de calor que estabelece uma fronteira móvel de mudança de fase, limitada pela temperatura de aparecimento de cristais. Essa premissa é proposta nos trabalhos de Bidmus e Mehrotra (2004) e Bhat e Mehrotra (2005). Já Banki et. al. (2008) modelaram a deposição de parafinas integrando em um mesmo domínio computacional as fases líquidas e gel, esse último tratado como um meio poroso onde é considerado fluxo convectivo, estimado por um modelo baseado na entalpia. O fluxo difusivo das espécies proposto inclui termos de difusão molecular e por efeito Soret. Nesse

modelo, conhecido como entalpia-porosidade, o depósito é definido a partir de uma concentração local calculada maior ou igual a 2% de fração de sólidos.

2.3. Envelhecimento do depósito (*Aging*)

Singh et al. (2000) verificaram o enriquecimento dos depósitos em frações parafínicas pesadas com o tempo, a partir de um determinado número de carbonos, convencionado como número de carbono crítico (*CCN - Critical Carbon Number*). Este aumento do teor de parafinas no depósito com o tempo é usualmente chamado de processo de envelhecimento (*aging*).

O autor propõe que o processo de deposição regido por difusão molecular teria as seguintes etapas:

- (1) Formação na superfície fria de uma primeira película de gel parafínico formado por uma rede cristalina com alto teor de óleo presente nos seus interstícios.
- (2) Difusão de parafinas dissolvidas no seio do óleo em direção à interface fria (camada de gel).
- (3) Difusão das parafinas mais pesadas (acima do número de carbono crítico) induzida pelo gradiente de temperatura no interior do depósito.
- (4) Precipitação destas moléculas no interior do depósito.
- (5) Difusão de n-alcanos mais leves (abaixo do número de carbono crítico) para fora do depósito (contra-difusão).

As etapas 3 a 5 resultam no enriquecimento em parafinas sólidas e redução do teor de óleo no depósito, o que implica, por exemplo, no aumento da dureza do material com o tempo.

Outra hipótese que descreveria, segundo esse mesmo autor, o processo de envelhecimento seria a atuação de uma força compressiva exercida pelo escoamento. Esta compressão poderia extrair o óleo presente no depósito, provocando o aumento de sua dureza com o tempo. O processo de envelhecimento, no entanto, mostrou-se mais sensível ao gradiente de temperatura presente no depósito do que à força compressiva. Mantendo-se as condições de

fluxo, porém reduzindo a diferença de temperatura do experimento, o processo de envelhecimento foi fortemente inibido.

O estudo conduzido por Coutinho et al. (2003), no entanto, mostrou o envelhecimento de depósitos obtidos a partir de três óleos diferentes, mesmo na ausência de gradientes de temperatura e composição, como proposto no mecanismo anterior. Análises por difração de raio-X e microscopia de luz polarizada indicaram aumento do tamanho médio dos cristais com o tempo, mantida a condição isotérmica das amostras. Análises complementares de DSC conduzidas sob as mesmas condições não detectaram qualquer evento exotérmico associado a este aumento do tamanho médio dos cristais. A justificativa plausível, segundo os autores, é que o calor liberado na cristalização seria utilizado na dissolução de massa equivalente de cristais. Os resultados obtidos foram atribuídos ao fenômeno conhecido como Ostwald Ripening. Neste mecanismo, cristais menores de alta energia se solubilizam e recristalizam na superfície de cristais maiores, mais estáveis, promovendo o seu crescimento. O efeito macroscópico é o endurecimento dos depósitos, comum aos processos de envelhecimento.

2.4. Simuladores Físicos de deposição de parafinas

Avaliações sobre a deposição de parafinas utilizando dados de campo são importantes do ponto de vista operacional e podem agregar conhecimento sobre o fenômeno. No entanto, sem uma base teórica sólida, a grande variação de condições operacionais intrínseca aos cenários de campo impede a reprodutibilidade necessária a um estudo mecanicista do fenômeno. A realização de ensaios em laboratório, sob condições pré-definidas e bem controladas, que induzam a deposição de parafinas para fins de quantificação e caracterização físico-química dos depósitos, tem sido a estratégia principal no estudo de mecanismos e aferição de modelos.

2.4.1. Flow-loops

Sistemas de escoamento tubulares em circuito fechado são geralmente utilizados nesses estudos em escala de laboratório. Na indústria, esses sistemas são denominados usualmente de *flow-loops*. As geometrias de deposição geralmente usadas são do tipo cilíndricas ou anulares, considerando o escoamento do fluido a partir do qual o depósito é gerado. Nessas configurações, os perfis de escoamento comuns ao campo são mais facilmente reproduzíveis, permitindo maior grau de extrapolação dos resultados para cenários reais de produção de petróleo. As partes principais de um *flow-loop* são basicamente o sistema de bombeamento, tanque com aquecimento e agitação, e sistema de refrigeração que promova o resfriamento da parede da tubulação onde se queira induzir a deposição de parafinas. Esta parte do *flow-loop* denomina-se seção de deposição. À montante da seção de deposição, o ideal é que se preveja um comprimento de tubulação adequado para o desenvolvimento hidrodinâmico do escoamento.

Ao final dos ensaios em *flow-loop*, a medição da deposição obtida pode ser realizada por diferentes técnicas. A seguir, um resumo das principais técnicas já propostas é apresentado.

2.4.1.1. Medição por queda de pressão

Com a formação do depósito na parede da tubulação, o diâmetro disponível para o escoamento é reduzido, resultando em aumento na queda de pressão. Correlacionar a queda de pressão com a redução do diâmetro disponível ao fluxo tem sido, talvez, a técnica mais comum para avaliação da taxa de crescimento de depósitos em simuladores físicos, como descrito por diversos autores (Matzain, 1996; Lund, 1998; Perez, 2002; Alana, 2003; Mirazizi, 2011).

Aplicando-se um balanço de momento ao sistema em escoamento, tem-se que:

$$\frac{dP}{dL} = \frac{dP}{dL_f} + \frac{dP}{dL_g} + \frac{dP}{dL_{ac}} = -\tau \frac{\pi D}{A} - \rho g \sin \theta - \rho v \left(\frac{dv}{dL} \right) \quad (2-4)$$

Onde P é a pressão, L é o comprimento da seção, D o diâmetro da tubulação, ρ é a massa específica do fluido em escoamento, v é a velocidade e g é a aceleração da gravidade.

Em sistemas horizontais e com fluidos incompressíveis, as componentes dos efeitos gravitacionais, $\frac{dP}{dL_g}$, e de aceleração do fluido, $\frac{dP}{dL_{ac}}$, sobre a perda de carga podem ser desprezadas, resultando na seguinte equação simplificada, Equação 2-5.

$$\frac{dP}{dL} = \frac{dP}{dL_f} = -\tau \frac{\pi D}{A} = \frac{f \rho v^2}{2D} \quad (2-5)$$

Em condições de escoamento laminar, o fator de atrito (f) da equação acima pode ser calculado diretamente pela expressão:

$$f = \frac{64}{\text{Re}} \quad (2-6)$$

Onde Re é o número de Reynolds, definido segundo Equação 2-7.

$$\text{Re} = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (2-7)$$

Onde μ é a viscosidade do fluido na temperatura de *bulk*.

Já para regime turbulento, diversas correlações podem ser utilizadas, como a de Colebrook, descrita adiante na Equação 2-8.

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = 1,74 - \log_{10} \left(\frac{2\varepsilon}{D} + \frac{18,7}{\text{Re} \sqrt{f}} \right) \quad (2-8)$$

Onde ε é a rugosidade da linha.

Alana (2003) utilizou a razão entre a perda de carga em um tempo qualquer t_n e um tempo t de referência (início do teste) para calcular a espessura do depósito, como descrito na Equação 2-9.

$$e = \frac{D}{2} \left(1 - \left(\frac{f_m \rho_t \dot{m}_m^2 \frac{dP}{dL_t}}{f_t \rho_m \dot{m}_t^2 \frac{dP}{dL_m}} \right)^{1/5} \right) \quad (2-9)$$

Onde \dot{m} é a vazão mássica do escoamento.

Huang et al. (2015) citam como principais fontes de incerteza no uso dessas correlações a determinação da rugosidade do depósito parafínico e variações da viscosidade.

A determinação do fator de atrito em regime turbulento é afetada pela rugosidade do sistema. À medida que o depósito vai se formando, a rugosidade também varia. Esta rugosidade depende da composição do depósito e das condições operacionais impostas, podendo variar de teste a teste.

Já a mensuração da viscosidade, utilizada no cálculo do número de Reynolds, é afetada pelo caráter não-Newtoniano dos fluidos que escoam com cristais parafínicos precipitados. Sob este comportamento, a viscosidade depende das taxas de cisalhamento impostas. Como as taxas de cisalhamento variam radialmente, a variação resultante na viscosidade deveria ser contabilizada para uma mesma vazão de operação. Uma prática comum é a utilização de técnicas de medição mais diretas para se avaliar o grau de incerteza do cálculo da espessura por perda de carga.

2.4.1.2. Medição por massa depositada

Outra forma de se avaliar a espessura dos depósitos formados após determinado tempo de ensaio é a medida direta da massa aderida a um trecho removível da seção de deposição. O ensaio tem que ser interrompido e o fluido drenado para o acesso ao depósito. Ar de purga também pode ser utilizado para remover qualquer líquido residual e evitar gelificação sob condições estáticas.

Pode-se calcular o volume de depósito e a espessura do mesmo como demonstrado na Equação 2-10 a seguir.

$$e = \frac{D}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{D^2 - \frac{4m}{\rho L \pi}} \quad (2-10)$$

Nesta equação, m é a massa de depósito; ρ é a massa específica do depósito; L é o comprimento da seção; D é o diâmetro interno da seção e e é a espessura do depósito. Para efeitos práticos, estima-se a massa específica do depósito como igual à do óleo.

2.4.1.3. Medição por volume livre

A técnica de volume livre consiste em medir-se o volume disponível em um trecho removível da seção de deposição e foi introduzida por Lund (1998). O volume é medido por meio do deslocamento de um fluido que preenche a seção, geralmente água, antes e após o ensaio. Por diferença, obtém-se a espessura do depósito formada. A técnica tem como premissa a formação de depósito com uniformidade axial de espessura. A formação de depósitos finos e pouco consistentes, muito usuais dependendo dos tempos de teste e condições operacionais, aumenta a incerteza desta técnica. Parte do depósito ainda pouco consistente pode ser removido durante o deslocamento do fluido de medição, conforme argumentado por Huang et al. (2015).

2.4.1.4. Medição por resistência térmica

O método baseia-se na premissa de que o depósito formado atua como mais uma resistência térmica ao fluxo de calor. Com a medição da temperatura do óleo em fluxo em pontos à montante e à jusante da seção de deposição, procede-se ao balanço de energia deste volume de controle.

Esta abordagem depende da correta medição das temperaturas do óleo em diferentes pontos da seção de deposição. Dependendo da distância entre estes pontos e das vazões de teste a redução de temperatura pode ser pequena o suficiente para comprometer a exatidão do método. Ademais, a condutividade térmica do depósito deve ser estimada a priori. Sabe-se, no entanto, que a condutividade térmica depende da porosidade do depósito, parâmetro que varia no processo de envelhecimento.

2.4.1.5. Medição por técnicas de visualização

A visualização direta da evolução do crescimento dos depósitos com câmeras de alta resolução e tratamento das imagens geradas é outra forma de medição da sua espessura, como descrito e utilizado em trabalhos conduzidos por Azevedo e Teixeira (2003), Pimentel (2012) e Souza (2014).

Souza (2014) mediu a evolução espacial e temporal dos depósitos em uma seção de deposição de geometria retangular utilizando microscópio com aumento de até 225x acoplado à câmera de alta resolução (1388 x 1040 pixels). O sistema utilizado permitia a movimentação do conjunto microscópio/câmera também na direção axial, o que possibilitou a medição da espessura em diferentes posições da seção de deposição. As imagens geradas foram tratadas por *software* específico do microscópio utilizado.

Técnicas como esta ainda têm sido utilizadas em estudos com fluidos relativamente límpidos, como soluções de n-parafinas em solventes como dodecano ou querosene, ou ainda em óleos condensados.

Trazem como grande vantagem possibilitar uma avaliação mais fundamental e mecanicista para proposição e aferição de mecanismos e modelos numéricos com menor grau de incerteza. Os fenômenos transientes podem ser

visualizados de forma direta, outro excelente aspecto característico desses métodos.

2.4.2. Dedo-frio

Além dos *flow-loops*, outro tipo de simulador físico muito utilizado são os chamados equipamentos de dedo-frio, em que um cilindro é imerso em recipiente com o óleo. O cilindro é mantido em temperatura inferior à TIAC e a deposição de parafinas ocorre nesta superfície. Os volumes utilizados nestes sistemas não ultrapassam 1 litro de amostra, dependendo da configuração.

O dedo-frio é um equipamento versátil que facilita, por exemplo, a avaliação de inibidores de deposição de parafinas. De fato, o dedo-frio tem sido o sistema mais utilizado na avaliação de inibidores pela facilidade em se testar vários produtos, com menor dispêndio de amostra e em menores intervalos de tempo. No entanto, apresenta como principal desvantagem a não reprodução dos perfis de escoamento de campo (Jennings e Weispfennig, 2006; Chi, 2017).

O escoamento do fluido pode se dar por diferentes mecanismos, segundo a configuração escolhida. Na configuração mais usual, pode ser usado um agitador magnético no fundo do frasco, permanecendo o cilindro estático. A esta configuração denominaremos dedo-frio estático. Em outras montagens, os cilindros se movem em rotações pré-definidas, seja o dedo-frio propriamente dito (cilindro interno) ou o recipiente que encerra o óleo (cilindro externo). A estes tipos de configuração chamaremos dedos-frios dinâmicos. Tanto no dedo-frio estático quanto no dinâmico o escoamento gerado é, de fato, de natureza muito diferente do escoamento em tubos.

No presente estudo, o foco será dado ao dedo-frio dinâmico. Na Figura 2.1, é apresentada uma configuração básica do dedo-frio dinâmico: cilindros concêntricos com rotação imposta somente ao cilindro interno.

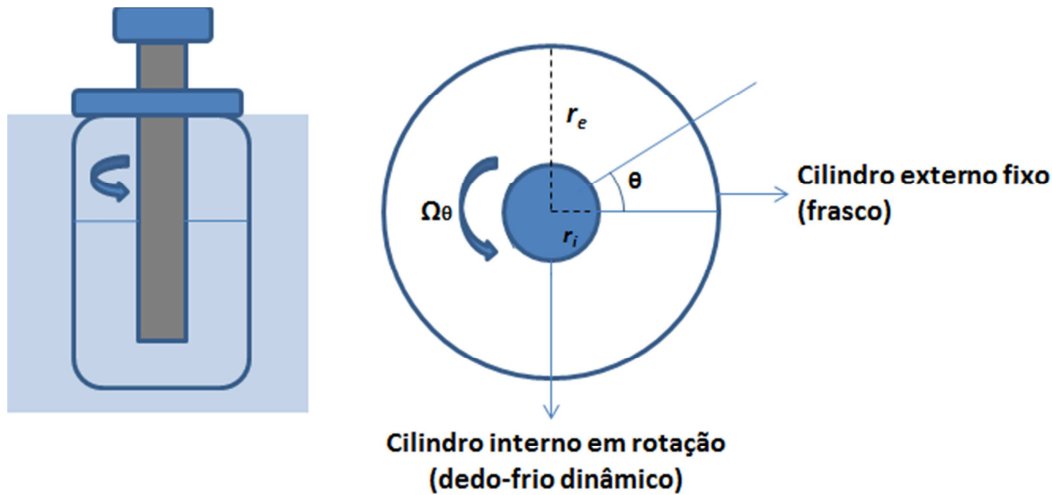


Figura 2.1: Configuração do dedo-frio dinâmico. Cilindros concêntricos com cilindro interno (dedo) em rotação e cilindro externo (frasco) em repouso.

O escoamento gerado pela rotação do cilindro, como já foi dito, é de natureza complexa. Diferentes padrões de escoamento podem ser observados à medida que se aumenta a rotação do cilindro interno, mantendo-se o frasco da amostra em repouso (cilindro externo). Somente para rotações muito baixas, esse tipo de configuração apresenta escoamento apenas tangencial, podendo-se assumir que:

$$v_{\theta} = v_{\theta}(r); v_r = 0; v_z = 0$$

Onde v_{θ} ; v_r e v_z são, respectivamente, os componentes circunferencial, radial e axial da velocidade.

Neste caso, o perfil de velocidade circunferencial pode ser descrito pela Equação 2-11 a seguir:

$$v_{\theta} = \Omega r_i \frac{\left(\frac{r_e - r}{r - r_e} \right)}{\left(\frac{1}{k} - k \right)} \quad (2-11)$$

Nesta equação, Ω é a velocidade angular do dedo-frio, r o raio do ponto onde a velocidade (v_θ) é calculada; r_i o raio do dedo-frio, r_e o raio do frasco contendo o fluido e k é a razão entre os raios interno e externo.

A partir de determinada rotação, um escoamento secundário se desenvolve, caracterizado pela formação de vórtices toroidais bem definidos. Neste ponto, as premissas para cálculo do perfil de velocidade como apresentado na Equação 2-10 já não são mais válidas. Com o contínuo incremento da rotação, o escoamento passa por outras transições até se tornar turbulento, conforme discutido por Bird et al. (2007). O parâmetro adimensional que caracteriza os padrões de escoamento é conhecido como número de Taylor e representa essencialmente a razão entre efeitos centrífugos e viscosos (Panton, 2005). A Equação 2-12 é uma definição típica deste parâmetro para uma condição de cilindro interno em rotação e cilindro externo estacionário.

$$Ta = \frac{r_i (r_e - r_i)^3 \Omega^2}{\nu^2} \quad (2-12)$$

Onde ν é a viscosidade cinemática do fluido.

Para números de Taylor acima de 1708, o primeiro escoamento secundário se desenvolve no sistema em questão, como mencionado, com a formação de vórtices toroidais (Panton, 2005). Nesta condição, o regime de escoamento ainda é laminar. Para maiores rotações, outros padrões de escoamento são gerados até a transição para regime turbulento.

Verifica-se que os regimes de escoamento gerados e os pontos de transição e turbulência são funções, além da rotação imposta, das características do fluido e da razão de raios do aparato, de forma que mapas de regimes de escoamento em função da rotação do cilindro são específicos e de difícil generalização.

2.5. Caracterização físico-química do óleo e depósitos

A obtenção da distribuição de n-parafinas no petróleo e depósitos é importante do ponto de vista da modelagem e compreensão dos mecanismos envolvidos nos processos de deposição e inibição química. A técnica mais empregada para isso é a cromatografia gasosa de alta temperatura (*HTGC – High Temperature Gas Chromatography*). Para os casos particulares de análises de depósitos obtidos no campo ou em simuladores físicos, como dedo-frio e loop, a distribuição, no depósito, das moléculas de parafinas por átomos de carbono, fornece informações importantes sobre sua natureza e alterações composicionais. Essas alterações podem, assim, ser correlacionadas com a variação de parâmetros cinéticos e termodinâmicos do ensaio como, por exemplo, tempo de envelhecimento, níveis de cisalhamento, diferenças de temperatura e presença de inibidores (Singh et al. 2000; Jennings e Weispfennig, 2006; Wei. et al. 2015).

Além da dificuldade de resolução das parafinas mais pesadas, um dos principais desafios desta técnica é a redução da interferência causada por outros componentes diversos do petróleo que criam ruído e dificultam a determinação da linha base do cromatograma, causando problemas de integração que aumentam a incerteza da técnica. Como forma de mitigar este problema, tem-se investido em técnicas de separação e purificação da fração de saturados (Coto et al. 2011).

A precipitação de parafinas é um processo exotérmico. Técnicas calorimétricas podem, por isso, ser empregadas na detecção das transições de fase das frações parafínicas. A análise denominada calorimetria diferencial de varredura (*Differential Scanning Calorimetry - DSC*) tem tido vasta aplicação da indústria do petróleo. No DSC, mede-se a taxa de transferência de calor diferencial entre a amostra e uma referência em função do tempo. Assim, a TIAC da amostra pode ser medida pela detecção do pico exotérmico referente à transição líquido-sólido (Garner et al. 2011). Definindo-se uma taxa de variação de temperatura em função do tempo, pode-se obter pela integração do termograma gerado o calor total envolvido na cristalização das frações parafínicas, desde TIAC até uma temperatura de interesse (Huang et al., 2015). Este calor é função da quantidade de sólidos formada no processo e pode ser utilizado para a geração de curvas de solubilidade. Para isto, define-se como prática industrial um valor

médio de entalpia de cristalização, representativo das frações parafínicas. Este valor pode variar de 100 a 300 J/g segundo estudos já realizados (Hansen et al. 1991, Huang et al., 2015).

2.6. Influência da viscosidade no processo de deposição

A dependência da viscosidade de óleos com a temperatura pode ser modelada segundo equação do tipo de Arrhenius (Ronningsen et al., 1991), Equação 2-13.

$$\mu = A \exp(E / RT) \quad (2-13)$$

Onde μ é a viscosidade, A e E são constantes empíricas, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

No entanto, esta é uma boa aproximação apenas para temperaturas acima da TIAC, em que estes fluidos exibem comportamento Newtoniano. Abaixo da TIAC, com a formação de uma suspensão de cristais parafínicos, o óleo passa a apresentar um comportamento não-Newtoniano, em que a viscosidade do material, à mesma temperatura, é função da taxa de cisalhamento imposta. Esta suspensão de cristais pode evoluir para uma estrutura gelificada, que em situações estáticas, como em uma parada de produção, pode requerer uma tensão mínima para reiniciar o fluxo.

Pedersen e Ronningsen (2000) estudaram a dependência da viscosidade com a taxa de cisalhamento imposta e com a fração volumétrica de parafinas precipitadas. A modelagem proposta teve como premissas o cálculo, ou medida experimental, da fração de sólidos precipitados; o cálculo da viscosidade dinâmica do fluido se Newtoniano usando, por exemplo, a extrapolação do modelo de Arrhenius para temperaturas acima da TIAC; a analogia com os modelos de viscosidade de emulsões que descrevem o comportamento reológico como função da fração de fase dispersa; e, por fim, a representação matemática da dependência não linear da viscosidade com a taxa de cisalhamento.

Com estas premissas, a equação proposta neste estudo tem a seguinte forma, Equação 2-14.

$$\mu = \mu_{liq} \left[\exp(D\Phi_{wax}) + \frac{E\Phi_{wax}}{\sqrt{\frac{dv_x}{dy}}} + \frac{F\Phi_{wax}^4}{\frac{dv_x}{dy}} \right] \quad (2-14)$$

Onde μ é a viscosidade dinâmica, μ_{liq} é a viscosidade da fração líquida, Φ_{wax} é a fração de sólidos em base volumétrica, dv_x/dy é a taxa de cisalhamento e D, E e F são constantes levantadas experimentalmente de valores iguais a 37,82, 83,96 e $8,559 \times 10^6$, respectivamente (para viscosidade em mPa.s e taxa de cisalhamento em s^{-1}).

O modelo proposto apresentou desvio de 48% em relação aos dados experimentais de 15 óleos utilizados no estudo e desvio de 47% na previsão de outros 3 óleos não inclusos na base de dados utilizada no levantamento do modelo.

Ao passo que a viscosidade aumenta e o comportamento reológico muda à medida que o teor de parafinas precipitadas no meio cresce, a mobilidade ou difusividade das parafinas dissolvidas é afetada pela alteração da viscosidade do meio.

A equação de Stokes-Einstein constitui-se em um método teórico para estimação do coeficiente de difusão e serviu de referência para o desenvolvimento de várias correlações semi-empíricas para determinação deste parâmetro (Taylor e Krishna, 1993).

$$D_{12} = \frac{k_B T}{6\pi\mu_2 r_1} \quad (2-15)$$

Onde D_{12} é o coeficiente de difusão da espécie 1 infinitamente diluído na espécie 2, k_B é a constante de Boltzmann, μ_2 é a viscosidade do solvente, r_1 o raio da molécula do soluto e T é a temperatura.

A viscosidade do solvente (alocada no denominador) atuaria como uma resistência ao processo difusivo. Um aumento na viscosidade do meio implica redução da mobilidade do soluto, no caso, das n-parafinas ainda dissolvidas, reduzindo a taxa de deposição, por exemplo, segundo o modelo de difusão molecular.

Matzain (1999) propõe a correlação obtida por Wilke e Chang (1955), Equação 2-16, para cálculo do coeficiente de difusão na modelagem do transporte radial de parafinas em direção à parede.

$$D_{12} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\varphi_2 M_2)^{0,5} T}{\mu_2 V_1^{0,6}} \quad (2-16)$$

Nesta equação, D_{12} é o coeficiente de difusão do soluto (n-parafina) diluído no solvente (óleo), V_1 é o volume molar médio do soluto (n-parafina) (cm^3/mol); μ_2 é a viscosidade do solvente (óleo) (cp); φ_2 é o parâmetro de associação do solvente (óleo); M_2 é o peso molecular do solvente (óleo) (g/mol) e T é a temperatura do fluido (K).

Para óleos, o valor recomendado para o parâmetro de associação (φ) é igual a 1 (Matzain, 1999). Este valor pode mudar em solventes ditos associados, como os que fazem ligações de hidrogênio. É o exemplo da água ($\varphi = 2,6$), metanol ($\varphi = 1,9$) e etanol ($\varphi = 1,5$) (Wilke e Chang, 1955).

2.7. Influência da tensão e regime de escoamento

Diversos trabalhos realizados ao longo de décadas mostram o efeito do cisalhamento ou mudança no regime de escoamento no processo de deposição. No entanto, principalmente nos primeiros estudos, não se ressalta a dependência entre estes parâmetros, ambos função da vazão do escoamento ou, no caso do dedo-frio, da rotação imposta.

Brown et al. (1993) apresentam resultados de ensaios com óleos do Mar do Norte que apontam redução nas taxas de deposição observadas em loop com o aumento das vazões de óleo impostas, mantidas as temperaturas dos óleos e do fluido refrigerante da seção de deposição. Também mencionam que os depósitos obtidos sob maior cisalhamento eram mais duros e friáveis em comparação aos obtidos em condições de menor cisalhamento. Eles atribuem esta tendência à redução da massa de óleo presente no depósito com o aumento da tensão cisalhante.

Hamouda e Davidsen (1995) estudaram uma ampla faixa de taxas de cisalhamento em loop de deposição. Para o óleo e sistema em questão, verificaram que após nível alto de cisalhamento (5500 s^{-1}) e mantidas as condições de temperatura que induziriam à difusão molecular, a remoção mecânica do depósito pelo escoamento foi dominante e não se detectou deposição. No entanto, para cisalhamentos até 3500 s^{-1} , nenhum efeito de remoção foi evidenciado.

Em seu estudo da modelagem da deposição de parafinas, Matzain (1999) propôs a adição de um termo de ajuste na equação de transferência de massa por difusão molecular de forma a contabilizar o efeito do cisalhamento na redução das taxas de deposição, conforme escrito na Equação 2-17.

$$\left(\frac{dm}{dt} \right) = \frac{1}{1 + \Pi_2} \left(\frac{dm}{dt} \right)_{\text{difusão}} \quad (2-17)$$

O termo entre parênteses no lado direito da Equação 2-17 representa a taxa de deposição por difusão molecular conforme descrito na Equação 2-1.

O termo Π_2 atenua a taxa de deposição (dm/dt) e é descrito neste estudo conforme a Equação 2-18, a seguir:

$$\Pi_2 = C_2 N_{SR}^{C_3} \quad (2-18)$$

As constantes C_2 e C_3 são parâmetros de ajuste obtidos por Matzain com valores iguais a 0,055 e 1,4 respectivamente. O termo N_{sr} representa uma expressão para o número de Reynolds função do padrão de escoamento (monofásico, intermitente/bolhas, anular, estratificado suave/ondulado).

Hernandez et al. (2003) investigaram o efeito do regime de escoamento realizando testes em regime laminar, de transição e turbulento em loops de deposição. Os ensaios realizados com óleo e condensado mostram, em linhas gerais, que um aumento na vazão dos experimentos implicou redução na espessura dos depósitos obtidos. Adicionalmente, verificou-se que os depósitos tornavam-se mais duros à medida que os experimentos eram realizados sob condições de vazão mais alta. Neste mesmo trabalho, experimentos foram conduzidos sob condição isotérmica de forma a isolar os efeitos de escoamento. Após o início do período isotérmico dos testes (diferença de temperatura entre fluido e parede da tubulação desprezível), verificou-se leve queda na perda de carga medida relativa à seção de deposição. O autor atribuiu este fato a três possíveis causas: diminuição da rugosidade do depósito por um efeito de polimento realizado pelo escoamento, processo de envelhecimento com redução do teor de óleo do depósito e seu encolhimento, e redução da espessura por erosão por cisalhamento.

Lu et al. (2012) sugerem que, além de efeitos de erosão por cisalhamento, outros efeitos relacionados aos processos de transferência de calor e massa possam estar associados à alteração da espessura de depósitos com o aumento da vazão. Segundo os autores, a variação na taxa de deposição seria resultado de um balanço de três efeitos oriundos do aumento da vazão de óleo:

- redução da espessura de camada limite resultando em aumento do fluxo de massa pelo modelo da difusão (maior dC/dr).
- aumento da temperatura de interface com o aumento da vazão o que gera um aumento da difusividade na interface, intensificando a taxa de deposição.
- aumento da temperatura de interface que gera um aumento da concentração de parafinas dissolvidas nesta interface. Este aumento diminui a diferença de concentrações entre o seio do óleo e a interface, reduzindo o gradiente de concentração e resultando em uma inibição da taxa de deposição.

Souza (2014) também estudou o efeito do regime de escoamento no processo de deposição, observando a mesma tendência de redução da espessura

dos depósitos em regime turbulento, em comparação a ensaios em regime laminar e de transição, mantidas as condições de temperatura. Naquele estudo, argumenta-se que a redução da espessura dos depósitos obtidos possa se dar pelo efeito do aumento da temperatura de interface da subcamada laminar com o aumento de vazão, reduzindo o gradiente térmico nesta camada e, portanto, resultando em diminuição da taxa de deposição pelo modelo difusivo. Outra hipótese levantada nesse trabalho é a atuação de algum efeito mecânico, como a erosão pelo cisalhamento imposto.

Jennings e Weispfennig (2005) conduziram uma série de experimentos em dedo-frio com óleo do Golfo do México variando o cisalhamento imposto à superfície de deposição. O cisalhamento foi obtido por meio de um agitador magnético localizado no fundo do recipiente que continha o óleo. Foi observado que, com o aumento da taxa de cisalhamento, menores massas de depósito eram medidas ao final dos experimentos. Também se constatou que, apesar da diminuição da massa de depósito com o aumento do cisalhamento, a massa de parafina permanecia constante. Portanto, a concentração de parafinas aumentava. A análise do teor de parafinas foi conduzida por cromatografia. A redução da massa global de depósito se deu, então, pela redução da porosidade, ou seja, pela diminuição da massa de óleo aprisionado nos depósitos obtidos.

Outra conclusão deste trabalho é que o projeto do dedo-frio pode influenciar o resultado em termos de deposição. O campo de tensões imposto no fluido vai depender do tamanho do cilindro de deposição e posição relativa em relação ao agitador magnético, da razão entre raios (dedo-frio e recipiente) e da área superficial imersa do dedo-frio (volume de amostra). Dependendo da configuração a tensão cisalhante imposta pelo escoamento pode variar ao longo da superfície de deposição gerando heterogeneidades no depósito.

2.8. Inibição química da deposição

A maneira mais eficaz de se lidar com a deposição de parafinas é evitar que ela ocorra ainda na fase de projeto do sistema de produção. Com a provisão de isolamento térmico robusto, evita-se o resfriamento do fluido produzido a temperaturas abaixo da TIAC (Aiyejina, 2011). No entanto, esta estratégia pode

demandar alto investimento em isolamento de linhas, que pode ser superestimado devido às incertezas na predição da deposição de parafinas.

Assim, outras técnicas são disponibilizadas para lidar com o problema da parafinação. Uma delas é a inibição química. Produtos químicos são injetados continuamente em baixas concentrações (subestequiométricas) e em pontos do escoamento ainda acima da TIAC, geralmente logo após a coluna de produção, na árvore de natal. Embora chamados de inibidores, esses produtos em geral não evitam a deposição, limitando-se a retardar a taxa de crescimento dos depósitos em algum grau, dependendo de sua eficiência. Dessa forma, devem ser usados em conjunto com outras abordagens, como a passagem de pigs (Jennings e Breitgam, 2009). O ajuste entre dosagem de inibidor e frequência ótima de passagem de pigs deve ser buscado durante a operação.

Inibidores não são produtos ditos universais. Sua eficiência depende da correta formulação, ou seja, do princípio ativo adequado e concentração efetiva para o óleo e condições de produção específicos (Jennings e Weispfennig, 2006).

Estudos realizados sugerem que os inibidores devem ser formulados de acordo com a distribuição de parafinas específica de cada óleo, como descrito por Garcia et al. (1998). Outra preocupação na formulação dos inibidores é, além da eficiência de inibição propriamente dita, a garantia da sua injetividade em ambientes de baixas temperaturas e altas pressões (Jennings e Breitgam, 2009). Problemas como a gelificação do produto ou precipitação da matéria ativa nestas condições podem resultar em obstrução dos umbilicais de injeção química.

Produtos químicos que atuam no processo de parafinação são substâncias que, por hipótese, perturbam as etapas do processo de cristalização e deposição de parafinas. De acordo com sua ação, podem ser classificados como inibidores ou redutores do ponto de fluidez. Os redutores do ponto de fluidez (*PPD's – Pour Point Depressants*) afetam essa propriedade e são também chamados de melhoradores de escoamento. Já aos ditos inibidores, atribui-se a propriedade de modificar os cristais de parafinas formados ou ainda modificar a TIAC do fluido (Keeland, 2014).

Chi (2015) cita vários estudos que indicam não haver grande influência dos inibidores no valor da TIAC. Em contraposição, também cita outros trabalhos mostrando o contrário, como os de Xu *et al.* (2015) e Wang *et al.* (2015). Chi (2015) também lista diversos estudos que indicam que os inibidores afetam a

morfologia dos cristais formados, no entanto com divergências quanto ao resultado dessa interação. Alguns estudos indicam aumento do tamanho dos cristais, enquanto em outros se observa redução após a aditivação. Os inibidores também atuam enfraquecendo a interação dos cristais com as camadas já depositadas ou superfícies metálicas. Como resultado desta interação, os depósitos formados poderiam apresentar-se mais friáveis e, assim, mais suscetíveis à remoção por forças cisalhantes, impostas pelo próprio escoamento.

Em relação à composição química destes inibidores, são polímeros de diferentes classes, diluídos em solventes geralmente aromáticos. Keeland (2014) lista as principais classes de polímeros utilizados como princípios ativos dos inibidores, agrupando-os em:

- Polímeros e copolímeros de etileno
- Polímeros combo
- Polímeros ramificados com longos grupos alquila

Parte da estrutura destes polímeros é similar às das frações parafínicas, o que permite que interajam nas etapas de cristalização. Outras partes dessas moléculas podem ter maior afinidade por constituintes do óleo. O resultado global dessas interações deve ter como efeito o desarranjo do processo de deposição, com retardo das taxas de crescimento do depósito e/ou alteração em sua morfologia. No entanto, a maioria dos inibidores disponíveis comercialmente não são efetivos para parafinas ditas pesadas (C_{40+}), justamente as mais críticas do ponto de vista de remediação, por formarem depósitos mais duros e de difícil remoção (Wei et al., 2015).

Ainda segundo o levantamento realizado por Chi (2015), três principais mecanismos são adotados para explicar o processo de inibição da deposição. O mecanismo mais citado é o chamado incorporação-perturbação, em que o inibidor co-cristaliza com as frações parafínicas e/ou adere às camadas depositadas, atrasando as etapas subsequentes de crescimento e aglomeração dos cristais.

Outro mecanismo sugere a interação das moléculas do inibidor com a superfície metálica da tubulação, o que geraria uma barreira oleofóbica que inibiria a formação dos depósitos nesta interface. Em um terceiro mecanismo, os

inibidores atuam ainda na etapa de nucleação, dificultando as interações com os cristais adjacentes e retardando assim o processo de deposição.

2.9. Avaliação de Inibidores

A avaliação de inibidores da deposição de parafinas na indústria é realizada utilizando-se, principalmente, os equipamentos de dedo-frio. Este equipamento de laboratório permite a realização de testes de bancada com pouco volume de amostra comparado aos ensaios em *flow-loops*. Isto permite a realização de vários testes, com inibidores diferentes e diferentes concentrações, uma vez que não se consegue reutilizar o óleo aditivado para outros ensaios.

Neste tipo de avaliação, a massa de depósito obtida ao final do ensaio com o óleo puro é comparada à massa de depósito obtida a partir do óleo aditivado com o inibidor. A redução na massa de depósito confere, assim, o grau de eficiência do inibidor e, dessa forma, produtos diferentes podem ser comparados nesse quesito. A massa de depósito é geralmente obtida diretamente por pesagem dos cilindros em balança analítica. A eficiência do inibidor pode então ser calculada conforme definido na Equação 2-19.

$$E(\%) = \frac{M_{d,branco} - M_{d,aditivado}}{M_{d,branco}} \times 100 \quad (2-19)$$

Onde $M_{d,branco}$ é a massa de depósito obtida a partir do óleo sem inibidor (ensaio em branco) e $M_{p,aditivado}$ é a massa de depósito obtido ao final do teste com o óleo aditivado.

Brown et al. (1993) avaliaram a eficiência de inibição de seis diferentes produtos químicos em óleo do Golfo do México utilizando loop de deposição. Constatou-se nesse trabalho que, dentre os inibidores testados, alguns ou eram ineficientes ou aumentavam a taxa de deposição (medida por correlação com evolução da perda de carga na seção de deposição).

Wang et al. (2003) avaliaram a atuação de inibidores em petróleo do Golfo do México (35 °API) e em mistura padrão de n-parafinas (C₂₁ a C₄₄) dissolvidas

em decano. Nesse estudo, a deposição foi induzida por gradiente de temperatura em equipamento denominado *Cold Disk Wax Deposition (CoDWaD)*. A caracterização por cromatografia dos depósitos obtidos permitiu quantificar as diferentes frações de n-parafinas presentes. Os resultados indicam que os inibidores tiveram boa eficiência na redução da deposição de parafinas de mais baixo peso molecular, abaixo de C_{34} . Acima de C_{35} a eficiência demonstrada pelos inibidores foi drasticamente reduzida, quando não nula. Em uma avaliação do depósito como um todo, embora em muitos casos houvesse redução global da massa de parafinas depositada, a quantidade absoluta de parafinas mais pesadas presente, de fato, aumentou, o que implicou depósitos mais duros.

Jennings e Weispfennig (2006) investigaram a influência da variação do cisalhamento no desempenho de inibidores em óleo do Golfo do México utilizando um sistema de dedo-frio. De uma maneira geral, os resultados apresentados indicaram melhora na eficiência dos inibidores com o aumento do cisalhamento do escoamento, proveniente da agitação de uma barra magnética no fundo do recipiente do óleo.

Nesse estudo foi proposto que a eficiência do inibidor fosse calculada com base na massa de parafinas presente nos depósitos obtidos a partir dos óleos aditivados em comparação com a massa de parafinas obtida a partir do óleo sem aditivos, em contraponto à medida apenas da massa global de depósito (parafina + óleo aprisionado). A massa de parafinas foi obtida pela análise do teor de parafinas presente no depósito, por meio de cromatografia (HTGC), e pela massa total de depósito.

Chi (2017) realizou uma série de experimentos em simuladores físicos de deposição utilizando condensado do Mar Cáspio puro e aditivado com três diferentes inibidores químicos de parafinação. Nesse estudo, o autor comparou a deposição obtida em dedo-frio estático com a obtida em loop de seção tubular, mantidas as condições de contorno de temperatura. Nos testes realizados no loop o autor avaliou a deposição sob inibição química em regime laminar e turbulento. Algumas conclusões relevantes desse estudo:

- O inibidor identificado como o de maior eficiência em dedo-frio foi o que também mostrou a maior eficiência nos testes em loop, tanto em regime laminar quanto em regime turbulento.

- A deposição obtida em regime turbulento foi significativamente menor do que a obtida em regime laminar.
- Em todos os ensaios (dedo-frio, loop laminar e loop turbulento), apesar da redução da massa de depósito na presença de inibidores, foi observado aumento significativo da concentração de n-parafinas presente nestes depósitos. O teor de n-parafinas foi obtido por HTGC.

Assim como Jennings e Weispfennig (2006), o autor também sugere, baseado nesses resultados, avaliar a eficiência dos inibidores (E) não mais pelo efeito de redução da massa global de depósito (parafina + óleo aprisionado), mas sim pelo cálculo da redução da massa apenas da parafina presente no depósito pela ação dos inibidores. Assim, uma expressão mais adequada para o cálculo da eficiência seria a apresentada na Equação 2-20.

$$E(\%) = \frac{M_{p,branco} - M_{p,aditivado}}{M_{p,branco}} \times 100 \quad (2-20)$$

Onde $M_{p,branco}$ é a massa de parafina presente no depósito obtido a partir do óleo sem inibidor (ensaio em branco) e $M_{p,aditivado}$ é a massa de parafina presente no depósito obtido ao final do teste com o óleo aditivado.

2.10. Objetivo do trabalho

A revisão bibliográfica apresentada evidencia a importância dos impactos da deposição de parafinas e como os inibidores aparecem como alternativa no gerenciamento desse fenômeno. Se eficientes e injetados de maneira correta, esses produtos podem ser importantes aliados na melhoria da produção, gerando ganhos econômicos com a redução de paradas de produção e da frequência de operações de limpeza.

A opção pela injeção contínua do aditivo químico passa pela avaliação de sua eficiência de inibição, ou seja, da sua capacidade em interromper ou retardar a taxa de crescimento dos depósitos. Dessa forma, torna-se imprescindível a avaliação prévia dos possíveis inibidores em laboratório, com condições de contorno bem definidas e controladas. Equipamentos de laboratório conhecidos como dedo-frio têm sido utilizados na avaliação da eficiência destes inibidores.

O dedo-frio apresenta uma série de vantagens como a utilização de pouco volume de amostra e possibilidade de realização de diversos testes em paralelo, a depender da configuração do equipamento, o que é muito conveniente na seleção de um inibidor entre várias opções disponibilizadas por fornecedores comerciais. Apesar de largamente utilizado, o dedo-frio tem a desvantagem de não reproduzir as condições hidrodinâmicas do escoamento em tubulações (Jennings e Weispfennig, 2006; Chi, 2017), seja na sua configuração estática ou dinâmica. A influência de parâmetros como tensão cisalhante e regime de escoamento no processo de deposição levanta a questão de como o escoamento poderia influenciar a eficiência destes produtos químicos. A questão que vem a seguir é o quanto o escoamento com padrões complexos e diferentes do escoamento em tubulações, como o que ocorre no dedo-frio, impactaria na seleção e avaliação da eficiência de inibidores para uso no campo.

Estudo recente conduzido por Chi *et al.* (2017) apresenta resultados da comparação entre dedo-frio estático e loop de seção tubular com a utilização de óleo condensado e presença de inibidores. O objetivo era investigar se avaliações de inibidores utilizando-se o dedo-frio estático apresentariam resultados similares àqueles obtidos em sistemas de escoamento tubular. Os resultados das avaliações no dedo-frio estático e no loop apontam na mesma direção, porém não fica claro se as conclusões podem ser transportadas para distintas condições de testes, como na utilização de diferentes amostras de petróleo. Adicionalmente, os resultados obtidos em equipamentos de dedo-frio estáticos apresentam uma grande variação na massa de depósito formado, conforme experiência acumulada nos laboratórios do CENPES. Além de apresentar resultados mais precisos de massa de depósito, o dedo-frio dinâmico também apresenta uma tensão cisalhante máxima na interface depósito-fluido, ao contrário do dedo-frio estático, em que o fluxo é imposto por um agitador magnético no fundo do frasco. Por essas razões, optou-se por conduzir os testes do presente trabalho utilizando o dedo-frio do tipo dinâmico.

Com o objetivo de se investigar os limites de comparação entre resultados obtidos com dedo-frio e com loop, decidiu-se no presente trabalho avaliar, além das diferenças de massa e composição nos depósitos formados, a influência da viscosidade nos processos de deposição e inibição no dedo-frio. A viscosidade, como exposto na revisão bibliográfica, influencia no processo de transferência de massa por difusão, influenciando no coeficiente de difusão molecular. Optou-se, então, por selecionar diferentes solventes que produzissem soluções de parafina para teste apresentando diferentes viscosidades, porém com composição e curvas de solubilidade semelhantes. Dessa forma, variações na viscosidade implicariam mudanças na taxa de crescimento dos depósitos por difusão. Além de verificar essa premissa, buscou-se avaliar como essa mudança de solvente (variação da viscosidade) afeta o processo de inibição no dedo-frio dinâmico.

Em resumo, o trabalho tem por objetivo a comparação entre a deposição de parafinas obtida em um dedo-frio dinâmico com aquela obtida a partir do escoamento em seção tubular, com e sem a presença de um inibidor previamente selecionado. Também buscou-se, através da manipulação das propriedades dos fluidos testados, investigar a influência da difusão molecular na deposição de parafinas no dedo-frio dinâmico.

3 Experimentos

Como mencionado no capítulo anterior, definiu-se como escopo do trabalho a comparação entre a deposição de parafinas no dedo-frio e no loop, incluindo a adição de inibidor.

Com vistas a verificar a influência do escoamento na deposição e na avaliação da eficiência dos inibidores, estabeleceu-se, como premissa, manter as condições de temperatura similares e constantes no conjunto dos experimentos, tanto no loop quanto no dedo-frio dinâmico. No dedo-frio dinâmico, impõe-se a variação dos números de Reynolds e Taylor pela variação da rotação do cilindro. No loop, a variação de Reynolds é dada pela mudança da vazão dos fluidos. Nota-se que, nos dois casos, também ocorre simultaneamente uma variação da tensão de cisalhamento imposta.

Estabelecidas as premissas gerais do trabalho, a seguir são apresentadas as descrições dos equipamentos de dedo-frio dinâmico e loop de seção tubular utilizados na pesquisa, os critérios de definição dos fluidos bem como do inibidor e, por fim, o planejamento experimental.

3.1. Descrição do dedo-frio dinâmico

A técnica de dedo-frio permite a obtenção de depósitos parafínicos pela introdução de uma diferença de temperatura entre o óleo e um cilindro metálico (dedo-frio) nele imerso.

Conforme já discutido, o estudo se desenvolverá com a utilização de dedo-frio dinâmico, no qual o escoamento é gerado pela rotação do próprio dedo-frio. Esta rotação é imposta por um rotor, dentro de uma faixa selecionável de 50 a 2000 rpm, no equipamento utilizado. A rotação é transmitida a um conjunto de seis dedos-frios por um sistema de polias e engrenagens. Dessa forma, até 6 testes em paralelo podem ser efetuados. Na Figura 3.1 é apresentada uma vista em perspectiva do equipamento com destaque para algumas de suas partes principais.

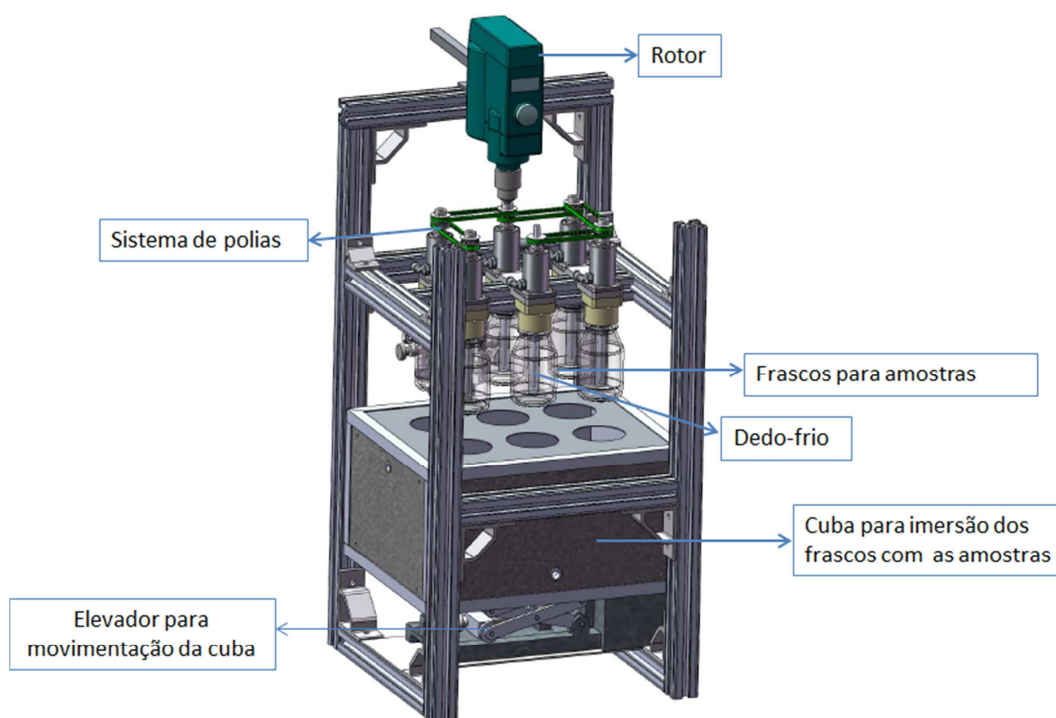


Figura 3.1: Vista em perspectiva do conjunto dedo-frio dinâmico.

O equipamento é composto ainda por dois sistemas de controle de temperatura, cada um contendo banho termostático provido de bomba para circulação de fluidos. Um dos sistemas regula a temperatura do fluido que circula na cuba para imersão dos frascos contendo as amostras. Utiliza-se água para este fim. O outro sistema regula a temperatura do fluido que circula no interior dos dedos e mantém a temperatura da superfície metálica onde ocorre a deposição. À montante dos dedos, um conjunto de válvulas controla a alimentação de cada dedo com o fluido de refrigeração, uma solução 25% v/v de etilenoglicol em água. Ambos os fluidos circulam por mangueiras revestidas com isolamento térmico.

Na Figura 3.2 o dedo-frio é apresentado em detalhe. Trata-se de um cilindro oco de aço inox. Ele se liga por meio de conexão do tipo rosca a um bloco que contém um tubo injetor por onde entra o fluido refrigerante. Esse fluido preenche todo o espaço interno do dedo-frio e retorna ao banho termostático que controla a temperatura e mantém a circulação. A temperatura do fluido é medida por meio de termopares inseridos no ponto de saída do fluido de refrigeração do bloco injetor.

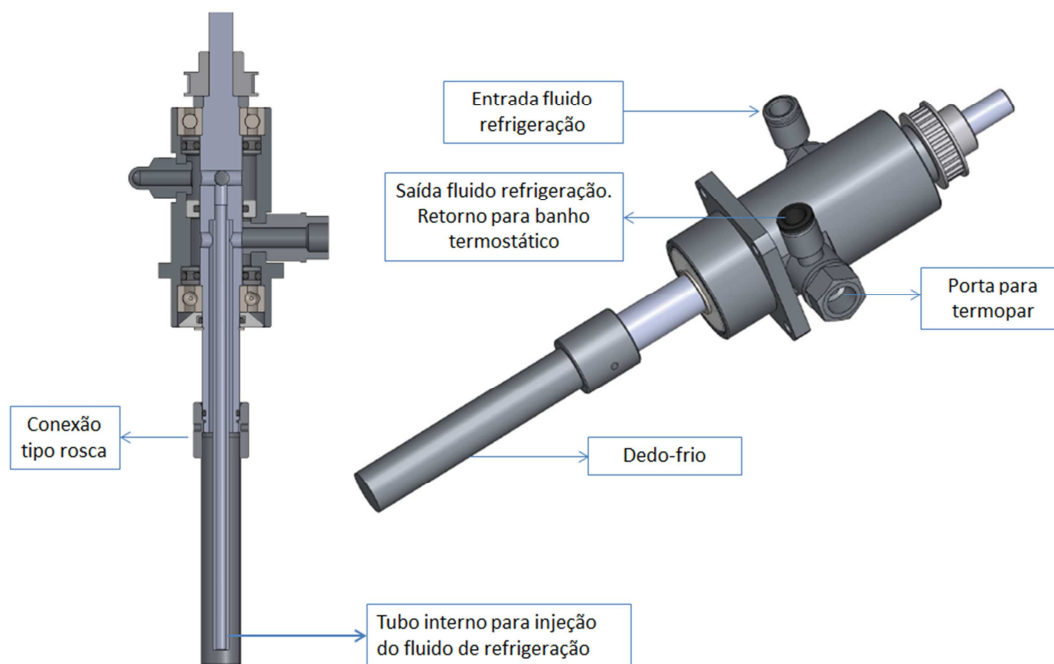


Figura 3.2: Vistas esquemáticas do bloco contendo o dedo-frio e tubo injetor de fluido de refrigeração.

Frascos de vidro de 250 mL com tampa tipo rosca são utilizados para receber as amostras de fluido. Depois de cheios com a amostra no volume estabelecido para o teste, os frascos são conectados ao bloco do dedo-frio por conexão do tipo rosca. O dedo-frio é, assim, imerso na amostra, conforme ilustrado na Figura 3.3.

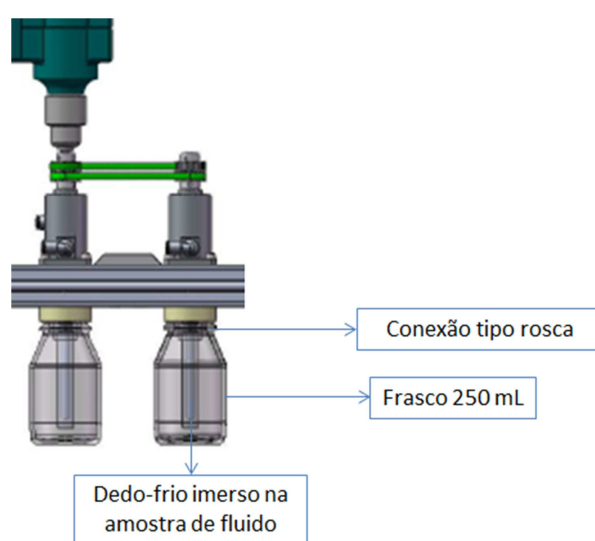


Figura 3.3: Ilustração da conexão do frasco contendo a amostra com imersão do dedo-frio dinâmico.

Após a imersão do dedo na amostra, o rotor é acionado e mantém uma frequência de rotação constante no dedo-frio durante o período estabelecido para o teste. Com o auxílio de um elevador, a cuba pode ser erguida de forma a mergulhar os frascos conectados no bloco superior na água de temperatura controlada.

Na Figura 3.4 é apresentado um desenho com algumas medidas do conjunto dedo-frio, frasco e amostra, considerando um volume padrão de 150 mL de fluido, geralmente usado na avaliação de inibidores. Estas medidas são importantes na simulação do escoamento e cálculo de parâmetros adimensionais característicos, como o número de Reynolds e de Taylor, conforme mencionado na revisão bibliográfica, item 2.4.2.

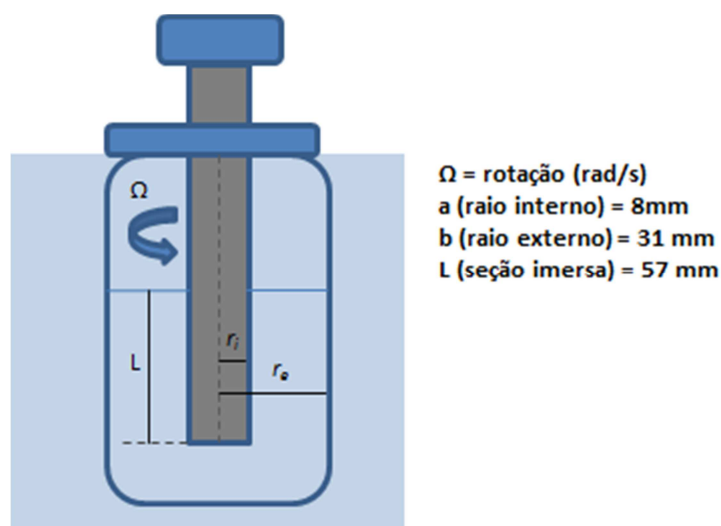


Figura 3.4: Desenho esquemático com medidas do conjunto dedo-frio dinâmico, frasco e amostra.

O conjunto com os 6 frascos é imerso na cuba onde circula o fluido que mantém a temperatura das amostras. Esse fluido é ligado a outro sistema de controle de temperatura, conforme já mencionado. Como nesse sistema as temperaturas requeridas são mais elevadas, utiliza-se água para esse controle de temperatura.

No capítulo dedicado ao procedimento experimental são dados detalhes do método utilizado para a geração e medição da massa dos depósitos formados no sistema de dedo-frio dinâmico aqui descrito.

3.2 Descrição do *Flow-loop*

O *flow-loop* consiste em um circuito tubular por onde escoam internamente o fluido a ser testado. A deposição de parafinas é induzida por resfriamento da parede interna de determinada seção do duto. A esse trecho do circuito denominamos zona de deposição. Na Figura 3.5 é apresentado um desenho esquemático do *flow-loop* utilizado nos experimentos.

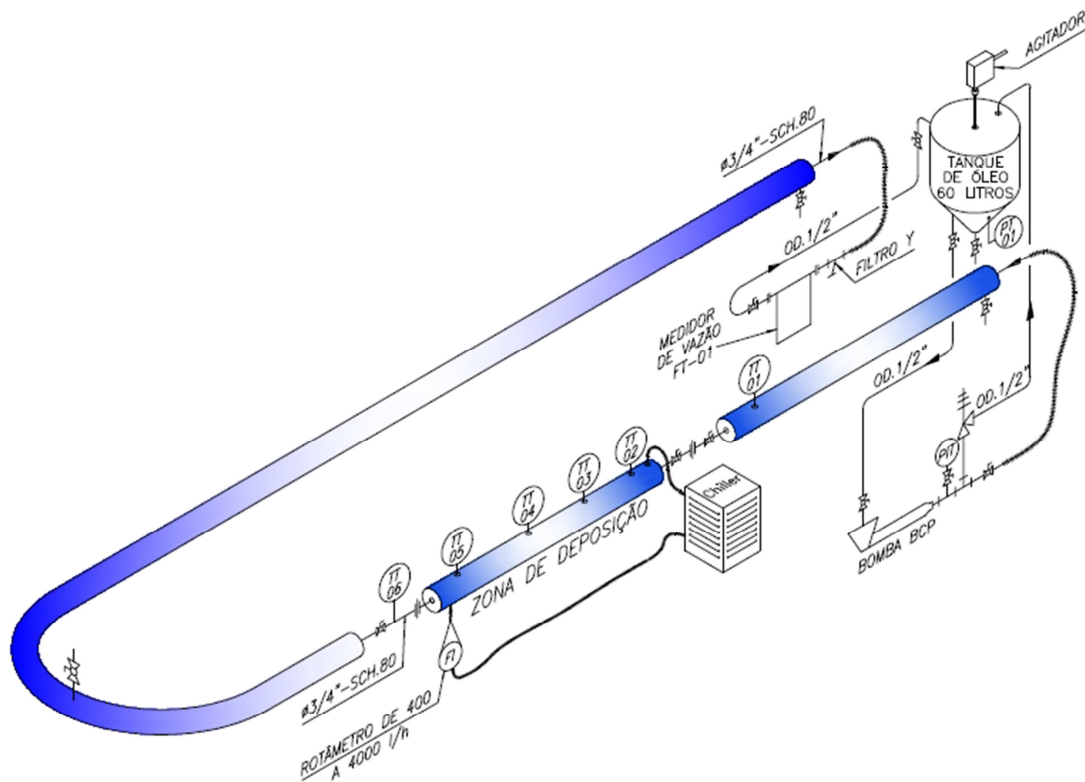


Figura 3.5: Desenho esquemático do *flow-loop*.

O escoamento do fluido é promovido por uma bomba de deslocamento positivo do tipo de cavidades progressivas, de forma que uma vazão constante é mantida. A capacidade da bomba utilizada no presente estudo é de 3 m³/h. O fluido escoam por uma tubulação de aço inoxidável com 18,9 mm de diâmetro interno e 3,9 mm de espessura de parede. Um medidor de vazão por efeito Coriolis mede a vazão mássica do escoamento do fluido. Na Figura 3.6 é apresentado outro desenho, com vista lateral do loop, e com destaque para os equipamentos principais.

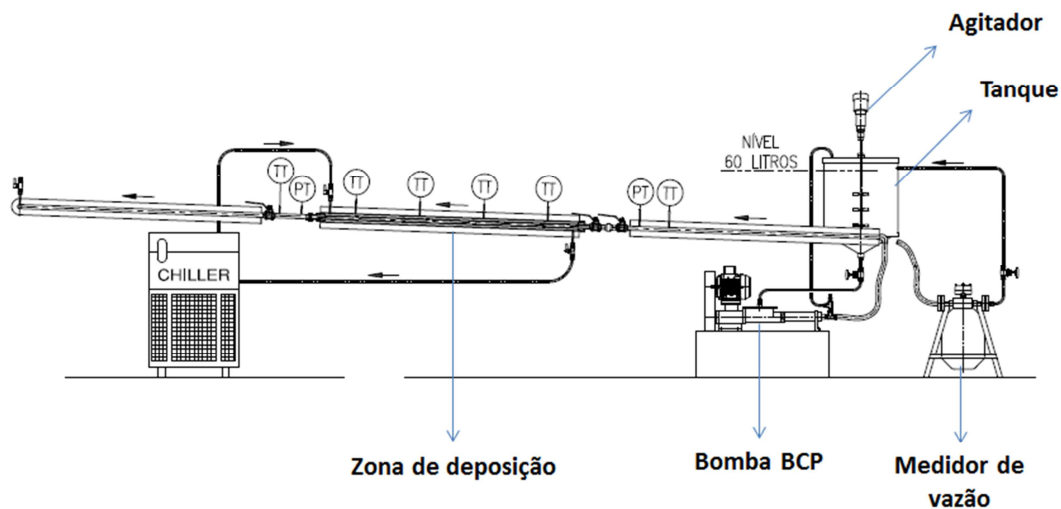


Figura 3.6: Desenho esquemático com vista lateral do *flow-loop* e disposição dos principais equipamentos.

O circuito é dotado de leve inclinação de modo a facilitar a drenagem do sistema em operações de limpeza. A montante da bomba localiza-se um tanque de aço inoxidável com 60 litros de capacidade. O tanque é revestido por resistências elétricas com a função de aquecimento do fluido. Um sistema de medição e controle de temperatura liga e desliga as resistências de forma a manter a temperatura do fluido em torno do valor definido para o teste, com uma precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$. A medição de temperatura é realizada por meio de termopar imerso no tanque, fornecendo o sinal que aciona o controlador. Uma camada de isolamento térmico reveste o tanque externamente e diminui a troca de calor do interior do tanque com o ambiente. O tanque ainda dispõe de um misturador, acionado por um motor elétrico, cujo objetivo é manter a homogeneidade do fluido.

A zona de deposição é formada por dois tubos concêntricos. No tubo interno escoam o fluido de teste e no espaço anular, em contra-corrente, escoam o fluido de refrigeração, uma solução de 25% de etilenoglicol em água. Após escoar pela zona de deposição, essa solução é direcionada para um banho termostático (*chiller*), onde tem sua temperatura regulada com uma precisão de $0,1^{\circ}\text{C}$ em torno do valor estabelecido para o teste. O banho termostático é provido com uma bomba que retorna o fluido de refrigeração para a zona de deposição. O tubo

externo da zona de deposição é revestido com isolamento térmico de forma a minimizar a troca de calor com o ambiente externo. Dois termopares são imersos no tubo interno, ou seja, no fluido de teste, em posições logo à montante e à jusante da zona de deposição. Outros quatro termopares imersos no espaço anular medem a temperatura do fluido de refrigeração ao longo da zona de deposição.

A zona de deposição é mostrada em detalhe no desenho da Figura 3.7. O tubo interno é constituído por dez seções menores, numeradas de 1 a 10, e unidas entre si por conexões de topo tipo rosca, o que permite uniformidade de espessura ao longo de toda a zona. Essa uniformidade é importante, uma vez que a troca térmica depende da espessura da parede. Na Figura 3.8 é apresentado um desenho ampliado da parte central da zona de deposição

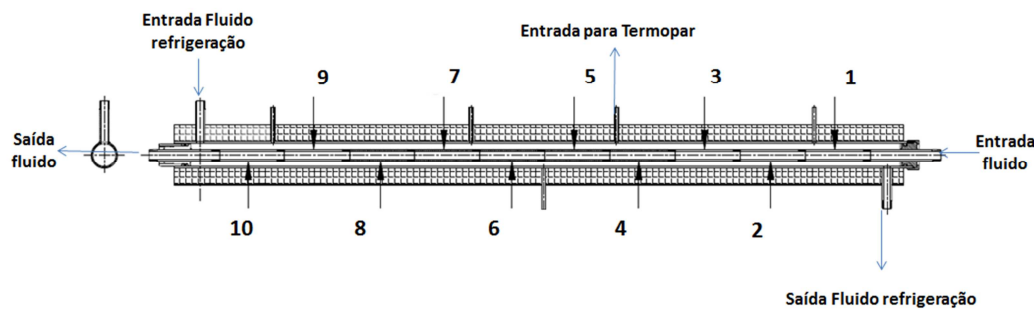


Figura 3.7: Desenho esquemático da zona de deposição com 10 seções conectadas.

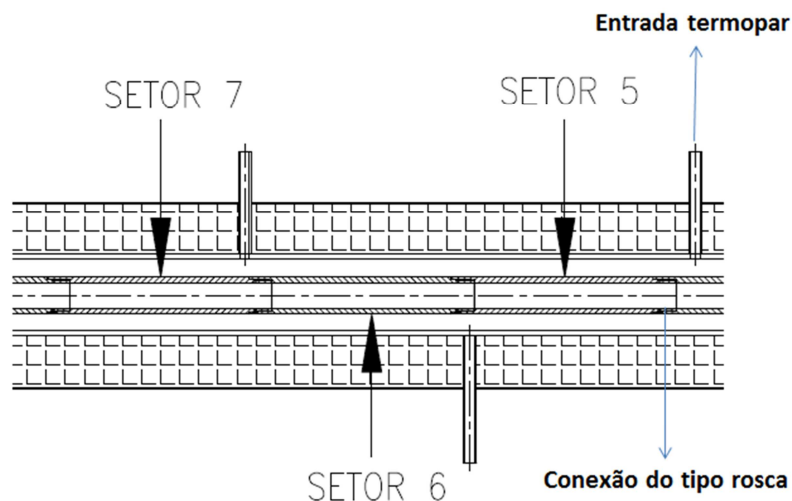


Figura 3.8: Desenho ampliado da parte central da zona de deposição mostrando conexão das seções.

Ao final de cada ensaio, após drenagem dos fluidos, toda a zona de deposição é desconectada do restante do loop e levada para uma bancada próxima. Ali, a mesma pode ser desmontada nas 10 seções menores, cada uma com aproximadamente 0,16 m. Esta configuração permite uma avaliação da distribuição axial da deposição e permite a visualização direta do depósito formado, sua coleta e posterior análise. Detalhes do procedimento de operação do loop para a geração, coleta e análise dos depósitos são dados mais adiante.

3.3. Definição dos fluidos de teste

Optou-se por trabalhar com fluidos modelo preparados a partir de parafina com composição bem definida diluída em solvente, também, bem caracterizado. A menor complexidade do fluido facilita a análise de dados provenientes do estudo, já que o objetivo é comparar o efeito de parâmetros hidrodinâmicos na deposição da parafina. Além disso, como também é objetivo do trabalho avaliar o processo de inibição química, quanto mais simples o fluido, maior a facilidade em se indicar um inibidor eficaz para condução da pesquisa. A formulação de um bom inibidor ficou a critério de um grande fornecedor comercial de produtos químicos.

A parafina escolhida foi disponibilizada pela Refinaria de Duque de Caxias da Petrobras, REDUC, possuindo especificação descrita na Tabela 3-1.

Tabela 3-1: Especificação da parafina utilizada nos estudos

Parafinas ramificadas (% m/m)	10,3
Parafinas normais (%m/m)	89,7
Distribuição de carbonos (número de carbonos)	14-43
Cadeia de maior frequência (número de carbonos)	24
Cadeias C36 ⁺ (%m/m)	1,6

Definiu-se como premissa para a investigação da influência do mecanismo de difusão molecular na deposição no dedo-frio dinâmico a formulação de dois fluidos com diferentes viscosidades e curvas de solubilidade similares. Segundo o modelo apresentado na Equação 2-2, a taxa de deposição de parafina $\frac{dm}{dt}$ é

função do gradiente radial de concentração $\left(\frac{\partial C}{\partial r}\right)$ que pode ser expresso em termos de um gradiente térmico de concentração $\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)$ e de um gradiente radial de temperatura $\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)$.

Como descrito na revisão bibliográfica, item 2.6, a viscosidade atuaria como uma resistência ao processo difusivo. Assim, um aumento da viscosidade implicaria redução da mobilidade do soluto, no caso as parafinas, e redução do coeficiente de difusão.

A diferença de viscosidade de uma amostra pode ser efeito do próprio teor de parafina do fluido, ou mesmo do tamanho de cadeia da parafina dissolvida. No entanto, o que se quer avaliar é como a viscosidade do solvente influencia a deposição de uma mesma mistura de parafinas, na mesma concentração em base mássica. Assim, a diferença de viscosidade deve ser obtida pela variação do solvente apenas. Além disso, é evidente que os solventes não podem ter n-alcenos com tamanho de cadeia que se confundam com a própria parafina dissolvida. Por limitação de tempo, apenas dois solventes, de diferentes viscosidades, foram avaliados. Foram escolhidos solventes comerciais compostos por correntes de hidrocarbonetos hidrogenados e algumas de suas propriedades são apresentadas na Tabela 3.2.

Tabela 3-2: Propriedades dos solventes utilizados na preparação dos fluidos.

	Viscosidade 20°C (mPa.s)	Peso Molecular (kg/kmol)	Massa Específica (20°C) (kg/m ³)
Solvente 1	1,2	160	796
Solvente 2	5,1	245	821

Como já mencionado, optou-se por manter constante a concentração de parafina dissolvida. Assim, foram preparados dois fluidos modelo, denominados fluido 1 e fluido 2, com 10% em base mássica da parafina descrita na Tabela 3.1 e dissolvida nos solventes 1 e 2, respectivamente.

Para a caracterização dos fluidos, análises de cromatografia, reologia e calorimetria foram conduzidas.

No gráfico da Figura 3.9 é apresentada a distribuição de n-parafinas dos fluidos, obtida por cromatografia (HTGC). No item 3.8.3, uma breve descrição do procedimento utilizado é apresentada. O peso molecular dos fluidos também foi obtido por meio da análise cromatográfica.

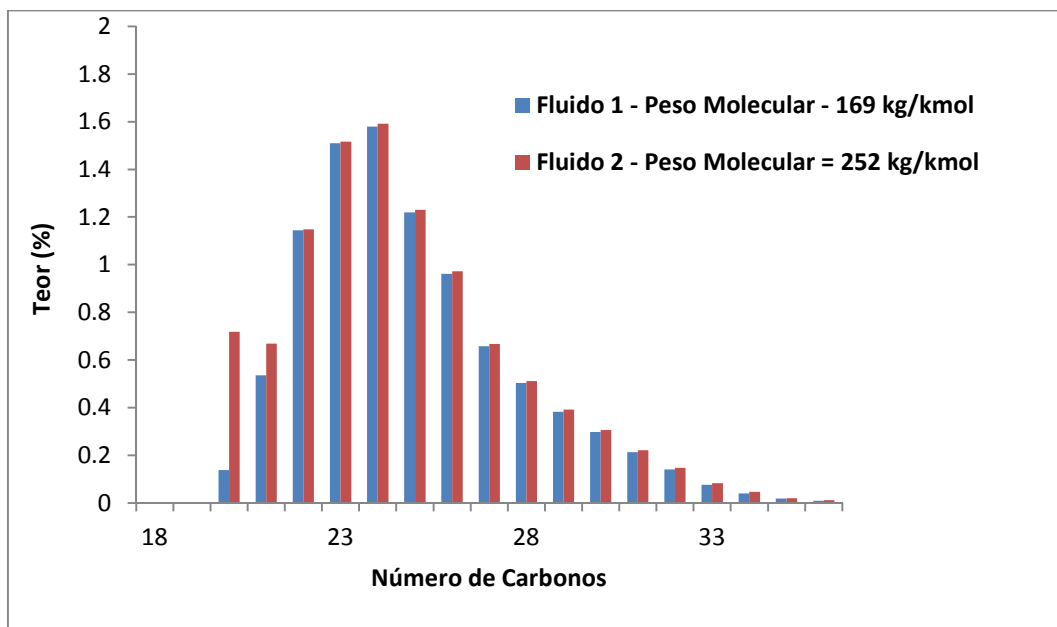


Figura 3.9: Distribuição de parafinas (C20⁺) obtida por HTGC dos fluidos 1 e 2.

Nota-se a semelhança da distribuição de n-alcanos nos dois fluidos, como esperado.

A evolução da viscosidade com o resfriamento dos fluidos foi medida para as duas soluções preparadas, conforme procedimento descrito a seguir. Um conjunto de sensores do tipo cilindros coaxiais (CC-27), de um reômetro Anton Paar Physica MCR-301, foi pré-aquecido até a temperatura inicial dos testes, 60 °C. A amostra também foi aquecida e homogeneizada a 60 °C, por duas horas, para depois ser transferida para o copo do reômetro com auxílio de uma seringa de vidro, também pré-aquecida à mesma temperatura. Após o posicionamento do sensor interno no equipamento, o conjunto foi coberto com uma tampa bipartida para reduzir a evaporação das frações leves. Uma rampa de temperatura (60 a 10 °C) foi aplicada na amostra, sob uma taxa de resfriamento de aproximadamente 1,0 °C/min obtida através de controlador eletrônico (célula Peltier), e sob taxa de cisalhamento pré-definida (120 s⁻¹). No gráfico da Figura 3.10 são apresentadas as curvas obtidas.

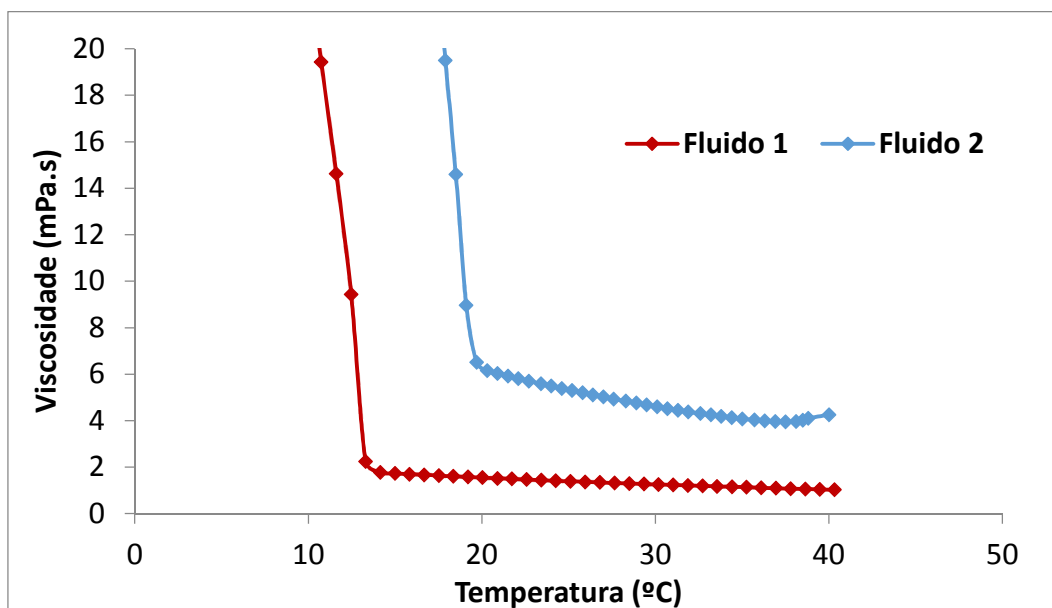


Figura 3.10: Variação da viscosidade dos fluidos 1 e 2 com a temperatura.

Também foram obtidas curvas de teor de sólidos precipitados de parafinas com a variação de temperatura. Isto foi feito para os dois fluidos a partir das curvas de entalpia geradas pela integração dos calores detectados em análise de μ DSC. Foi utilizado microcalorímetro marca SETARAM, modelo DSC VIIa e cápsula padrão de Hastelloy C276. Como referência, foi utilizada cápsula contendo undecano. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas no procedimento foram ambas de $0,8 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Utilizou-se o fator de 200J/g de parafina para converter as curvas de entalpia em curvas de teor de sólidos. As curvas são apresentadas na Figura 3.11. Os valores da TIAC medidos por esta técnica foram de $16 \text{ }^\circ\text{C}$ e $21 \text{ }^\circ\text{C}$ para os fluidos 1 e 2, respectivamente.

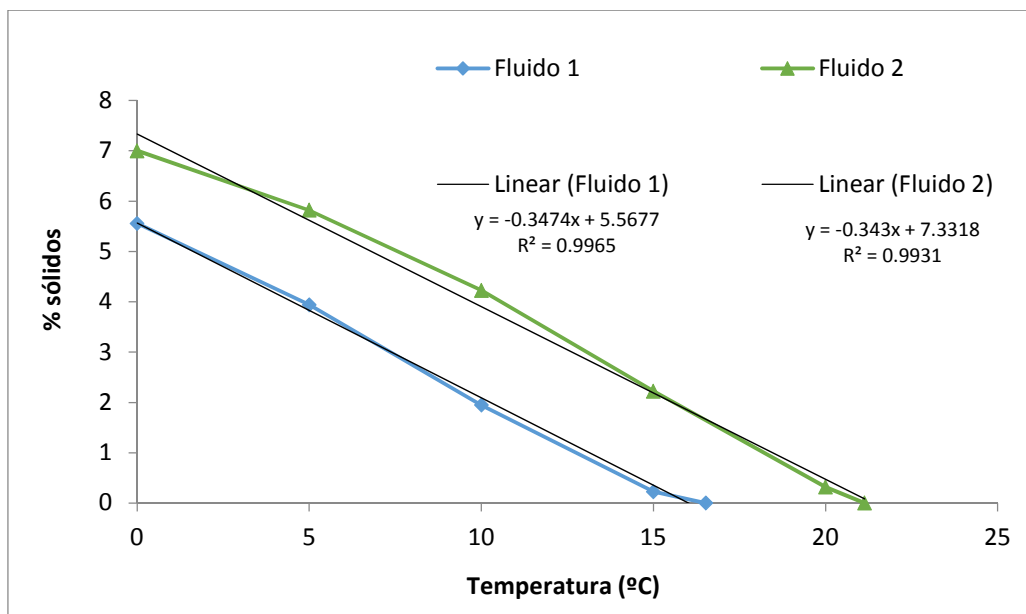


Figura 3.11: Curvas de solubilidade dos fluidos 1 e 2 obtidas por μ DSC.

Nota-se, portanto, que o valor da TIAC, ou a temperatura na qual a menor fração de sólidos é detectada pela técnica, difere entre os fluidos. No ensaio de reologia esse efeito também se pronuncia. Na Figura 3.10, observa-se que a mudança na inclinação das curvas se dá em temperaturas diferentes. Embora os fluidos apresentem a mesma concentração de parafina em base mássica, a TIAC depende diretamente da composição em base molar. Por apresentarem massas moleculares distintas, as soluções com os diferentes solventes geram fluidos com TIAC's diferentes.

Por outro lado, a inclinação das curvas de teor de sólidos dos dois fluidos é indistinguível dentro das incertezas de medida, conforme evidenciado no gráfico da Figura 3.11. De fato, a taxa de saída de solução das parafinas com o resfriamento é dada pela inclinação destas curvas, 0,347 % parafina/ $^{\circ}$ C para o fluido 1 e 0,343 % parafina/ $^{\circ}$ C para o fluido 2, e diferem em torno de 1% apenas entre os fluidos. Esta inclinação é uma medida do gradiente térmico de concentração $\left(\frac{\partial C}{\partial T}\right)$, presente na Equação 2-2. Ou seja, mesmo com a variação do fluido nos experimentos, esse termo permanece constante.

Olhando esta mesma equação, com o intuito de isolar os efeitos do solvente segundo o processo difusivo, deve-se agora manter também constante o termo de gradiente radial de temperatura $\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)$ no conjunto dos experimentos, por meio da

definição das temperaturas dos testes. A seguir, a definição destas temperaturas é detalhada.

3.4. Definição das temperaturas de teste

As temperaturas foram definidas com base na curva de teor de sólidos apresentada no gráfico da Figura 3.11. Estabeleceu-se a temperatura referente a 1,95% de sólidos cristalizados como sendo a temperatura do fluido refrigerante das superfícies onde ocorre a deposição, tanto no dedo-frio dinâmico quanto no loop. A temperatura da amostra foi definida de forma que se mantivesse acima da TIAC. Para isso, foi estabelecida para os ensaios uma diferença de 10 °C entre o fluido refrigerante e os fluidos 1 e 2, tanto no loop quanto no dedo-frio dinâmico.

Assim, para os experimentos com o fluido 1, a temperatura do fluido do sistema de refrigeração foi definida em 10 °C e a temperatura da amostra foi definida em 20 °C.

Para os experimentos com o fluido 2, utilizando as mesmas premissas, a temperatura do fluido frio foi estabelecida em 15,7 °C e a temperatura da amostra em 25,7 °C.

Desta forma, a variação da concentração com a temperatura, dada pela Equação 3-1 mantém-se constante em todos os ensaios.

$$\frac{\Delta C}{\Delta T} = \frac{c_{fluido} - c_{parede}}{T_{fluido} - T_{parede}} \quad (3-1)$$

Onde c_{fluido} é a fração mássica de parafinas dissolvidas na temperatura do fluido (T_{fluido}) e c_{parede} é a fração mássica de parafinas dissolvidas na temperatura da superfície onde ocorre a deposição, aproximada pela temperatura do fluido do sistema de refrigeração (T_{parede}).

A fração de parafinas dissolvidas é calculada a partir das curvas de solubilidade apresentadas na Figura 3.11. Assim, para o fluido 1:

$$\frac{\Delta C}{\Delta T} = \frac{0,1 - 0,0805}{20^{\circ}C - 10^{\circ}C} = 1,95 \times 10^{-3} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$$

Para o fluido 2:

$$\frac{\Delta C}{\Delta T} = \frac{0,1 - 0,0805}{25,7^{\circ}C - 15,7^{\circ}C} = 1,95 \times 10^{-3} \text{ } ^{\circ}C^{-1}$$

3.5. Definição dos tempos de teste

Os tempos dos testes, tanto no dedo-frio dinâmico quanto no loop, foram definidos exclusivamente com base na experiência do grupo de pesquisa. Idealmente, poderiam-se realizar análises com variações de tempo para verificar a evolução dos depósitos. Porém, por limitações de escopo impostas pelo prazo para conclusão do estudo, apenas no loop se conseguiu variar este parâmetro.

A principal premissa foi obter, ao final dos ensaios, depósitos com quantidade e consistência minimamente adequadas à amostragem e às medidas subsequentes de caracterização, incluído pesagem. Para o dedo-frio dinâmico, o tempo estabelecido foi de 16 horas, tempo usual nas avaliações de inibidores. Para o loop, os tempos foram de 24, 48 e 72 horas.

3.6. Definição do inibidor

O fluido 1 foi enviado para empresa fornecedora de produtos químicos para que um inibidor eficiente fosse recomendado com base em testes de dedo-frio dinâmico. O produto, identificado no presente trabalho apenas como “inibidor”, foi recomendado na concentração de aplicação de 250 ppm. Não foi fornecido pelo fabricante nenhum dado sobre a formulação e o princípio ativo do produto. Por limitação de tempo para a conclusão do estudo, apenas este inibidor foi avaliado.

3.7. Definição dos parâmetros hidrodinâmicos

Conforme premissa do trabalho, uma vez definidos os fluidos, o inibidor e as condições de temperatura, era necessário definir as condições de teste que permitissem avaliar a influência do escoamento na deposição e inibição química. Para isso, variações na rotação do dedo-frio dinâmico e na vazão do fluido no loop foram impostas. A seguir, a descrição de como isso foi feito.

3.7.1. Definição das rotações do dedo-frio

O número de Re para o sistema de dedo-frio dinâmico pode ser definido segundo a Equação 3-2 (Lathrop et al., 1992)

$$\text{Re} = \frac{r_i \Omega (r_e - r_i) \rho}{\mu} \quad (3-2)$$

Nessa equação, Ω é a velocidade angular do dedo, ρ é a massa específica do fluido, r_i o raio do cilindro interno, r_e o raio do frasco contendo o fluido e μ a viscosidade dos fluidos na temperatura de *bulk*, 20 °C para o os testes com o fluido 1 e 25,7 °C para os testes com o fluido 2.

Pode ser observado nessa equação que, para definir experimentos com aproximadamente mesmo número de Reynolds para fluidos com viscosidades diferentes, deve-se variar a rotação do dedo-frio dinâmico.

Com essa premissa, finalmente 4 condições de teste foram estabelecidas, identificadas como D1 a D4. Esses experimentos são descritos na Tabela 3.3.

Tabela 3-3: Condições dos experimentos de dedo-frio. Testes de 16 horas.

TESTE	Fluido	ρ (kg/m ³)	μ (Pa.s)	T _{fluido} (°C)	T _{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Ω (rad/s)	Re	Taylor
D1	1	797,2	0,0014	20,0	10,0	$1,95 \times 10^{-3}$	5	560	$9,2 \times 10^5$
D2	1	797,2	0,0014	20,0	10,0	$1,95 \times 10^{-3}$	21	2242	$1,5 \times 10^7$
D3	2	823,4	0,0054	25,7	15,7	$1,95 \times 10^{-3}$	20	564	$9,4 \times 10^5$
D4	2	823,4	0,0054	25,7	15,7	$1,95 \times 10^{-3}$	79	2251	$1,5 \times 10^7$

Nota-se que entre os testes D1 e D2, e entre os testes D3 e D4, varia-se o número de Reynolds pela mudança da rotação do dedo-frio, mantendo-se a viscosidade e demais parâmetros constantes.

Já quando se compara o teste D1 com o D3, e o teste D2 com o teste D4, a viscosidade do fluido aumenta por um fator de 3,8 vezes aproximadamente, ou quase 300%, acompanhada por uma pequena variação na massa específica, de apenas 3%. Com o ajuste da rotação dos dedos, obtém-se o número de Reynolds aproximadamente constante.

Têm-se assim, mantida a razão $\frac{\Delta C}{\Delta T}$ em todos os testes, pares de experimentos com variação no número de Reynolds e viscosidade mantida constante, e pares de experimentos com variação da viscosidade e Reynolds mantido constante.

Estabelecidas essas condições de teste, é importante estimar os padrões de escoamento gerados e o valor e a distribuição das tensões de cisalhamento ao longo da superfície do dedo-frio, onde ocorre a deposição. Conforme mencionado, espera-se que, mesmo para pequenas rotações do dedo, o escoamento já se torne complexo. Na Tabela 3.3 foi incluído o número de Taylor, calculado conforme Equação 2-12. De fato, verificam-se os altos valores obtidos, indicando o aparecimento de instabilidades, muito além da primeira fronteira, que se dá para número de Taylor acima de 1700 e se caracteriza pelo aparecimento de vórtices toroidais bem definidos. Com o aumento da rotação, esses vórtices se tornam instáveis, dando lugar ao padrão de vórtices ondulados. Outros limites de instabilidade são atingidos com o contínuo aumento da rotação até o surgimento de turbulência.

Recorrendo-se a mapas de estabilidade, pode-se estimar o padrão de escoamento presente em cada condição de teste. Na Tabela 3.4 são apresentados os padrões estimados segundo mapa levantado por Andereck et. al (1986). Deve ser ressaltado que os resultados da referência citada foram obtidos para cilindros longos, o que não é o caso da geometria do dedo-frio utilizado.

Tabela 3-4: Padrões de escoamento estimados por mapa de estabilidade

TESTE	Fluido	ρ (kg/m ³)	μ (Pa.s)	Ω (rad/s)	Re	Taylor	Padrão de Escoamento
D1	1	797,2	0,0014	5	560	$9,2 \times 10^5$	Vórtices Ondulados Laminar
D2	1	797,2	0,0014	21	2242	$1,5 \times 10^7$	Vórtices turbulentos Turbulento
D3	2	823,4	0,0054	20	564	$9,4 \times 10^5$	Vórtices Ondulados Laminar
D4	2	823,4	0,0054	79	2251	$1,5 \times 10^7$	Vórtices turbulentos Turbulento

Para obter-se mais informação sobre o escoamento gerado no dedo-frio dinâmico, como o campo de tensões cisalhantes nas condições de teste propostas, recorreu-se à simulação numérica do escoamento, apresentada logo a seguir.

3.7.1.1.

Simulação numérica do escoamento no dedo-frio dinâmico – estimativa das tensões de cisalhamento

O escoamento gerado pela rotação do dedo-frio foi simulado utilizando-se o *software* comercial ANSYS-Fluent versões R17.2 e R18.0.

Em uma primeira análise investigou-se a influência no campo de escoamento da convecção natural gerada pela diferença de temperatura entre o fluido quente e o dedo-frio. De acordo com a literatura, os efeitos combinados de convecção natural e forçada devem ser considerados quando a razão entre os números de Grashof e Reynolds, Gr/Re^2 , for da ordem da unidade (Incropera, 2008). O número de Grashof representa uma razão entre forças de empuxo e viscosas, sendo definido conforme Equação 3-3.

$$Gr = \frac{g\beta(T_s - T_\infty)L^3}{\nu^2} \quad (3-3)$$

Onde g é o valor de aceleração da gravidade; β o coeficiente de expansão térmica; T_s e T_∞ as temperaturas de parede e do fluido respectivamente, L o comprimento da seção do cilindro imersa no fluido de teste, e ν a viscosidade cinemática do fluido.

Para cada condição de teste estabelecida na tabela 3-4 foi calculada a razão Gr/Re^2 . Os valores de β foram obtidos experimentalmente para os dois fluidos pela medição da massa específica em diferentes temperaturas. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3-5: Razão Gr/Re^2 calculada para cada condição experimental.

TESTE	Fluido	ρ (kg/m ³)	μ (Pa.s)	β (K ⁻¹) $\times 10^{-4}$	T_{fluido} (°C)	T_{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	$\frac{Gr}{\times 10^5}$	Gr/Re^2
D1	1	797,2	0,0014	8,9	20,0	10,0	$1,95 \times 10^{-3}$	560	53	16,74
D2	1	797,2	0,0014	8,9	20,0	10,0	$1,95 \times 10^{-3}$	2242	53	1,05
D3	2	823,4	0,0054	8,9	25,7	15,7	$1,95 \times 10^{-3}$	564	3,7	1,17
D4	2	823,4	0,0054	8,9	25,7	15,7	$1,95 \times 10^{-3}$	2251	3,7	0,07

Assumiu-se nos cálculos a temperatura do dedo-frio como sendo igual a temperatura do fluido refrigerante utilizado nos ensaios.

Como pode ser observado na tabela, para o teste D1, tem-se que $Gr/Re^2 \gg 1$. Nesse caso a convecção natural predomina, ou seja, o escoamento ocorre devido ao empuxo e as equações de quantidade de movimento e energia podem ser acopladas pela aproximação de Boussinesq. Assumindo-se que a variação da massa específica se dá apenas pela variação de temperatura, pode-se utilizar a definição de coeficiente de expansão térmica (Equação 3-4) e a aproximação de Boussinesq (Equação 3-5) para avaliar essa relação.

$$\beta = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (3-4)$$

$$\rho_{\infty} - \rho \approx \rho \beta (T - T_{\infty}) \quad (3-5)$$

Para os testes D2 e D3, Gr/Re^2 se aproxima da unidade. Considera-se, então, convecção mista na análise do escoamento.

No teste D4, tem-se que $Gr/Re^2 \ll 1$. Neste cenário, pode-se considerar apenas a convecção forçada, desprezando-se os efeitos de convecção natural.

Foram adotadas as premissas de fluido Newtoniano e propriedades constantes, com exceção da variação da massa específica com a temperatura no

caso de considerar-se a convecção natural, de acordo com a discussão apresentada acima.

Primeiramente serão apresentados os resultados da simulação dos testes D1 e D2, ou seja, aqueles realizados com o fluido 1, de menor viscosidade. Logo a seguir os resultados da simulação dos testes D3 e D4 referentes ao fluido 2, mais viscoso, são apresentados.

Nas Figura 3.12 e 3.13 são apresentados os campos de vetor velocidade para a condições dos testes D1 e D2, realizados com o fluido 1.

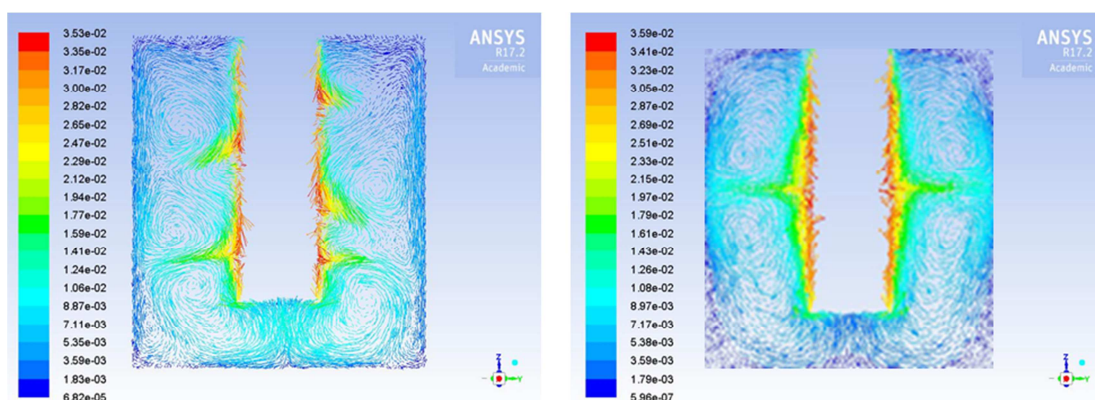


Figura 3.12: Simulação do campo de velocidade (m/s) nas condições do teste D1, considerando convecção mista (figura à esquerda) e apenas forçada (figura à direita).

Rotação de 5 rad/s ($Re=560$).

Nota-se na Figura 3.12 que os perfis do escoamento obtidos são distintos considerando-se ou não a convecção natural modelada pela hipótese de Boussinesq. Como já discutido, para 5 rad/s a convecção natural predomina pelo critério de Gr/Re^2 .

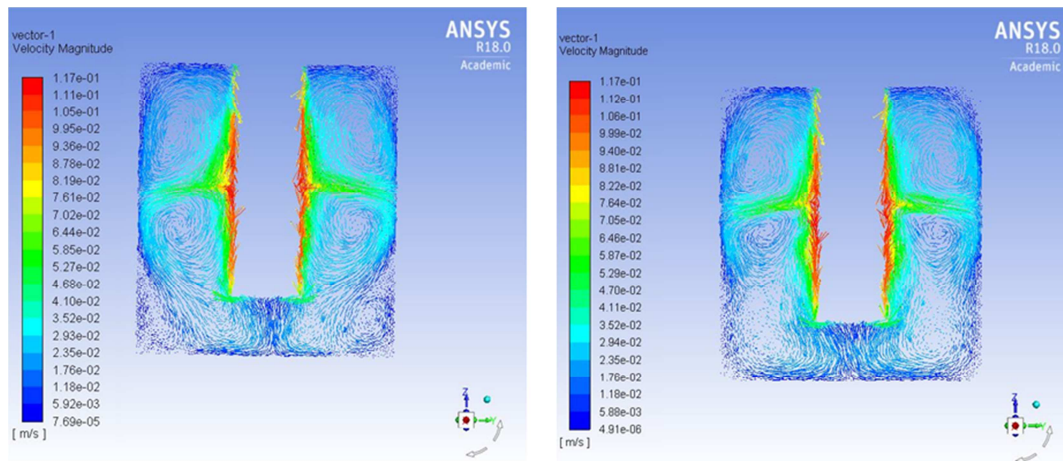


Figura 3.13: Simulação do campo de velocidade (m/s) nas condições do teste D2, considerando convecção mista (figura à esquerda) e apenas forçada (figura à direita).

Rotação de 20 rad/s ($Re = 2242$).

Para 20 rad/s, tem-se o caso de convecção mista, segundo critério já discutido. Na simulação do campo de vetores velocidade, os perfis do escoamento obtidos foram muito similares, considerando-se ou não a convecção natural, conforme Figura 3.13. Decidiu-se por desprezar a convecção natural e modelar o escoamento com a premissa de convecção forçada apenas.

A distribuição de tensões de cisalhamento na superfície do dedo-frio também foi obtida das simulações, conforme apresentado nas Figuras 3.14 e 3.15.

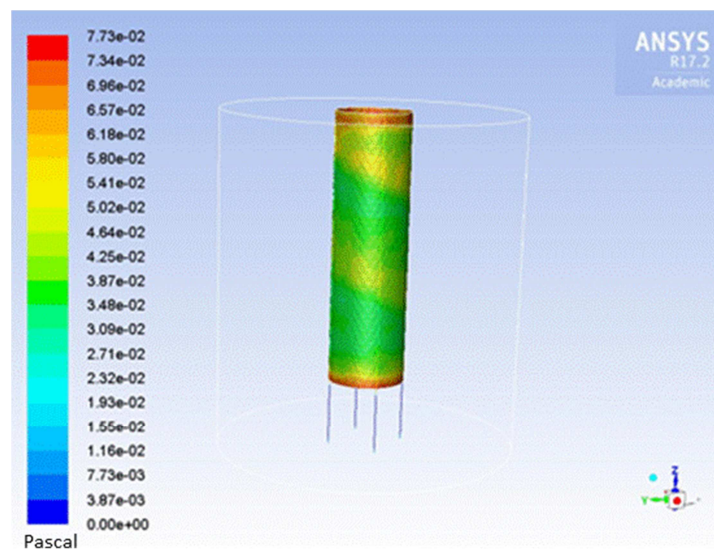


Figura 3.14: Distribuição de tensões de cisalhamento (Pa) na superfície do cilindro para rotação de 5 rad/s ($Re = 560$).

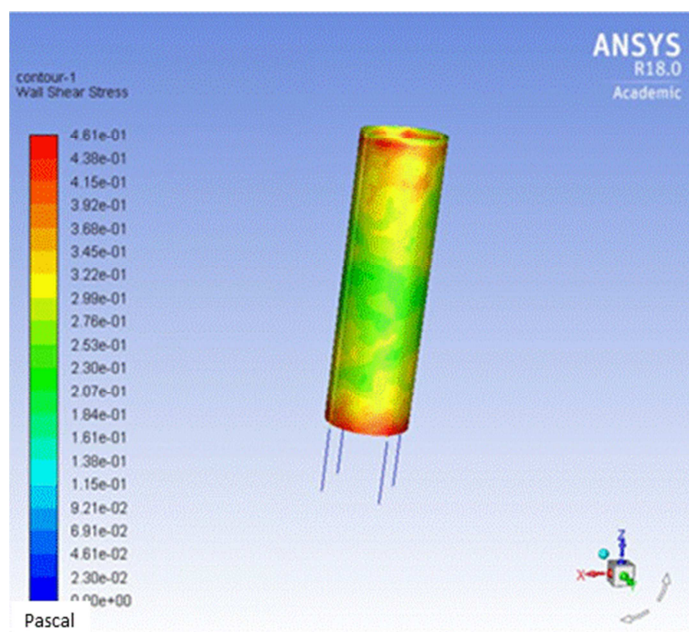


Figura 3.15: Distribuição de tensões de cisalhamento (Pa) na superfície do cilindro para rotação de 20 rad/s ($Re = 2242$).

Os gráficos a seguir, das Figuras 3.16 e 3.17, representam a tensão de cisalhamento (Pa) calculada na superfície do dedo-frio ao longo de quatro linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes entre si. Os resultados são apresentados em função da posição relativa $\frac{h}{L}$, onde h é a altura do dedo-frio onde a tensão é estimada e L é o comprimento total do dedo-frio. Os valores de tensão média também são informados nos gráficos.

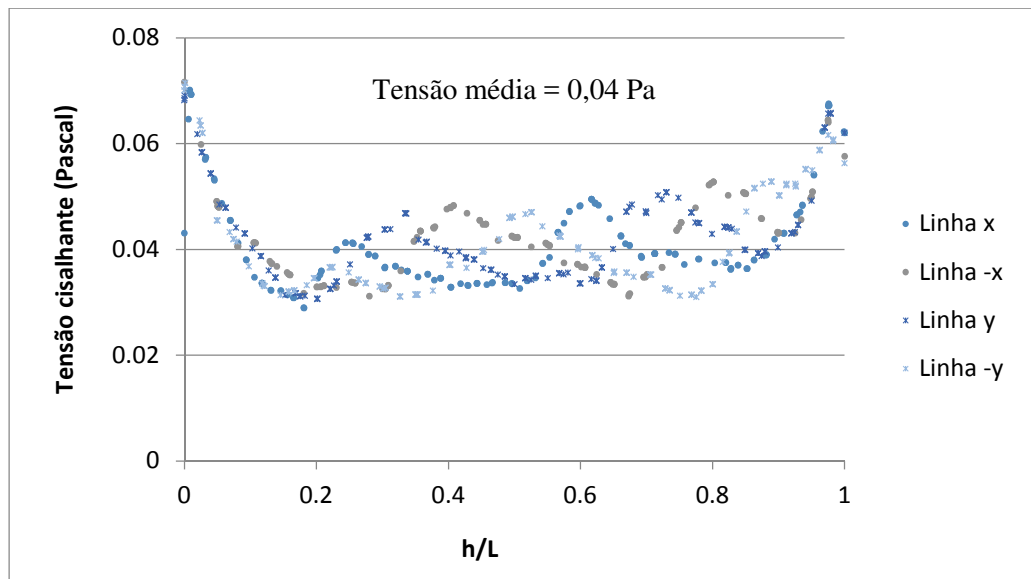


Figura 3.16: Tensões cisalhantes (Pa) calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D1. Rotação de 5 rad/s ($Re = 560$)

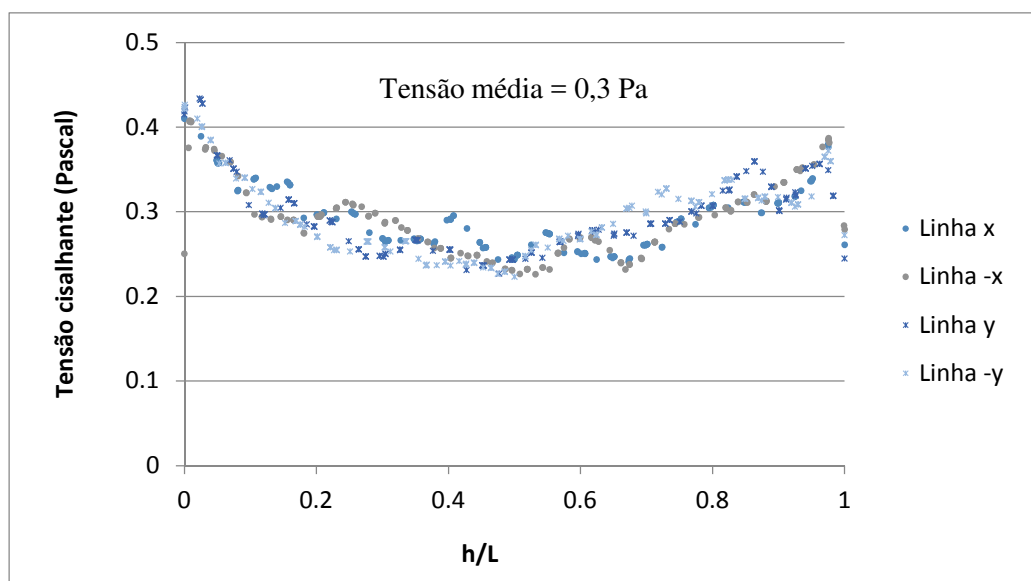


Figura 3.17: Tensões cisalhantes (Pa) calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D2. Rotação de 20 rad/s ($Re = 2242$)

Verifica-se que os perfis de velocidade apresentados evidenciam a formação de movimentos tridimensionais. As simulações também indicam uma grande variação na tensão de cisalhamento entre os experimentos. De fato, a faixa de

tensões estudada englobou duas ordens de grandeza, conforme evidenciado nos gráficos das Figuras 3.16 e 3.17. Os perfis obtidos também podem ser analisados nesses mesmos gráficos e indicam um comportamento comum na distribuição de tensões ao longo da superfície do dedo-frio, com valores mais altos nas extremidades e mínimos no centro do dedo. Salvo as variações nas extremidades, os valores se mantêm relativamente uniformes no restante da superfície.

Trabalho análogo de simulação numérica foi realizado para as condições dos testes D3 e D4, realizados com o fluido 2.

A seguir, nas Figuras 3.18 e 3.19 são apresentados os campos de vetor velocidade obtidos. Para as rotações impostas nos testes com o fluido 2 considerou-se convecção natural desprezível com base na mesma análise realizada para os testes com o fluido 1.

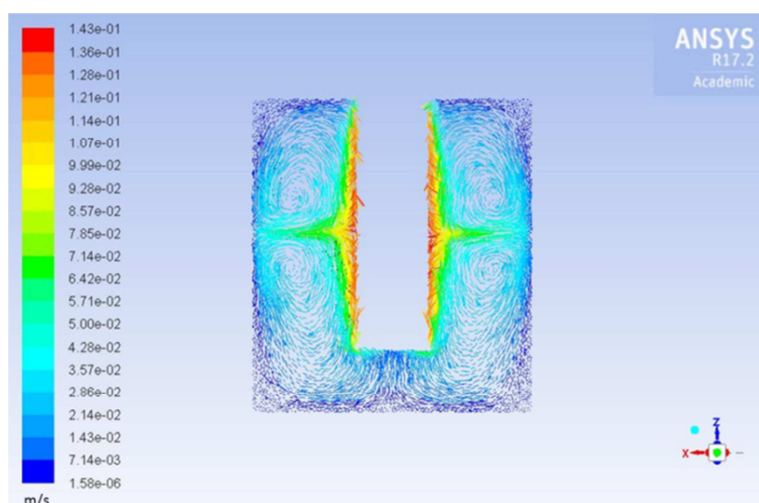


Figura 3.18: Simulação do campo de velocidade (m/s) nas condições do teste D3.

Rotação de 20 rad/s ($Re=564$).

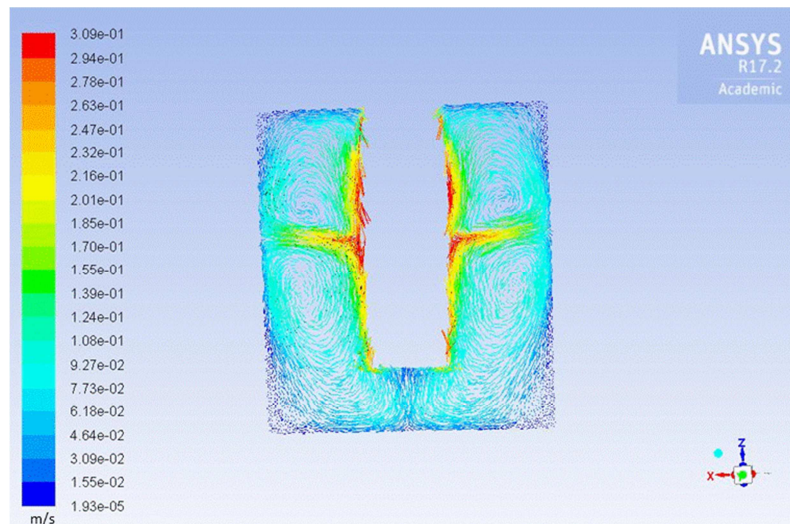


Figura 3.19: Simulação do campo de velocidade (m/s) nas condições do teste D4.
Rotação de 79 rad/s ($Re=2251$).

A distribuição de tensões de cisalhamento na superfície do dedo-frio também foi obtida, conforme apresentado nas Figuras 3.20 e 3.21.

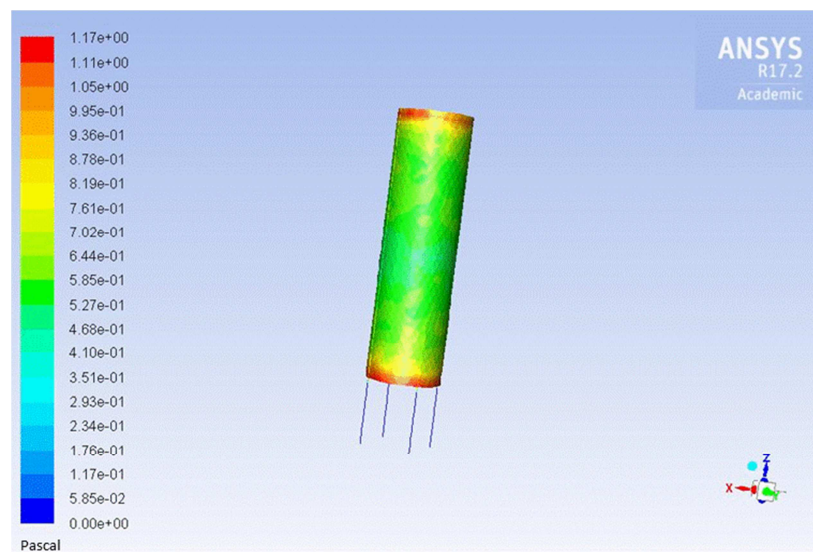


Figura 3.20: Distribuição de tensões de cisalhamento (Pa) na superfície do cilindro para as condições do teste D3. Rotação de 20 rad/s ($Re=564$).

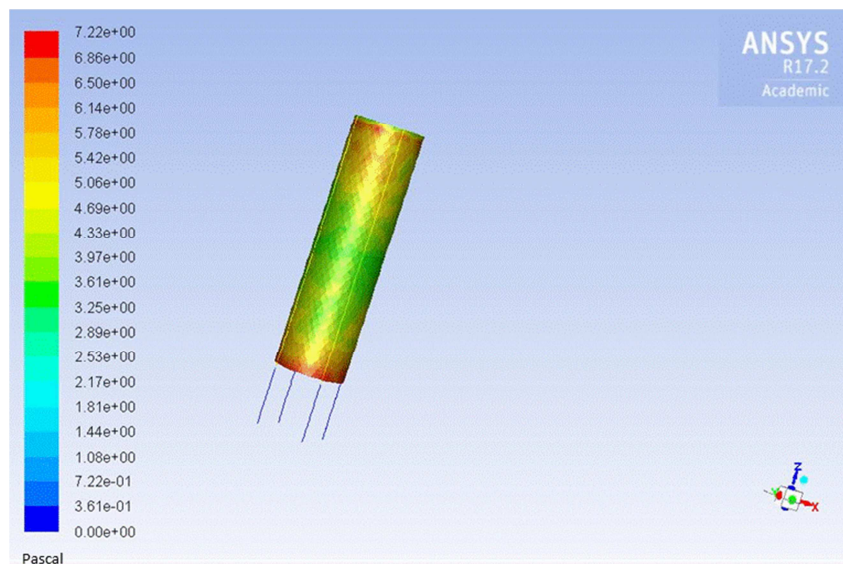


Figura 3.21: Distribuição de tensões de cisalhamento (Pa) na superfície do cilindro para as condições do teste D3. Rotação de 79 rad/s ($Re=2251$).

Da mesma forma que para os testes com o fluido 1, os gráficos apresentados a seguir, nas Figuras 3.22 e 3.23, representam a tensão de cisalhamento (Pa) calculada na superfície do dedo-frio ao longo de quatro linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes entre si. Os valores de tensão média também são informados nos gráficos.

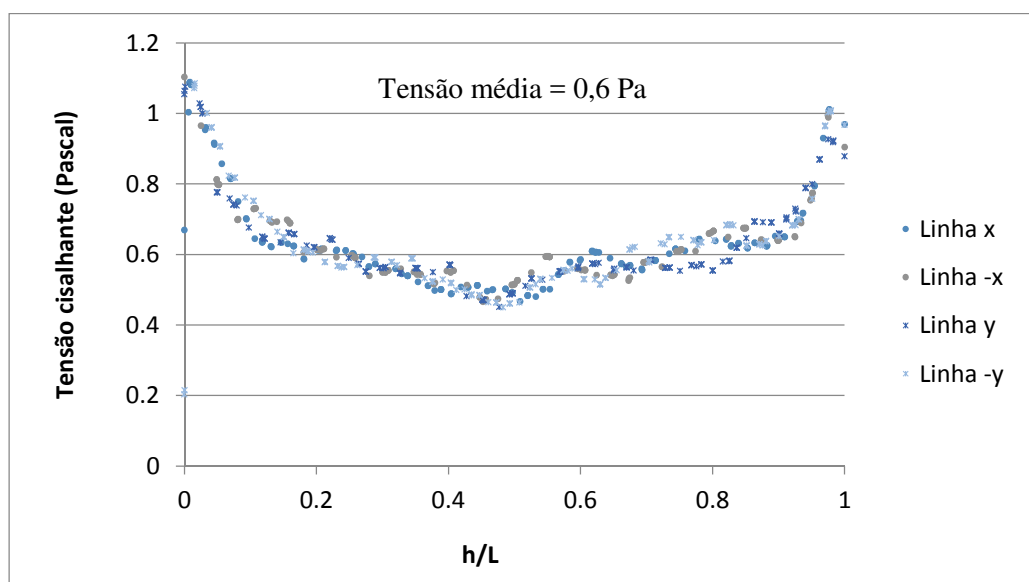


Figura 3.22: Tensões cisalhantes (Pa) calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D3. Rotação de 20 rad/s ($Re = 564$).

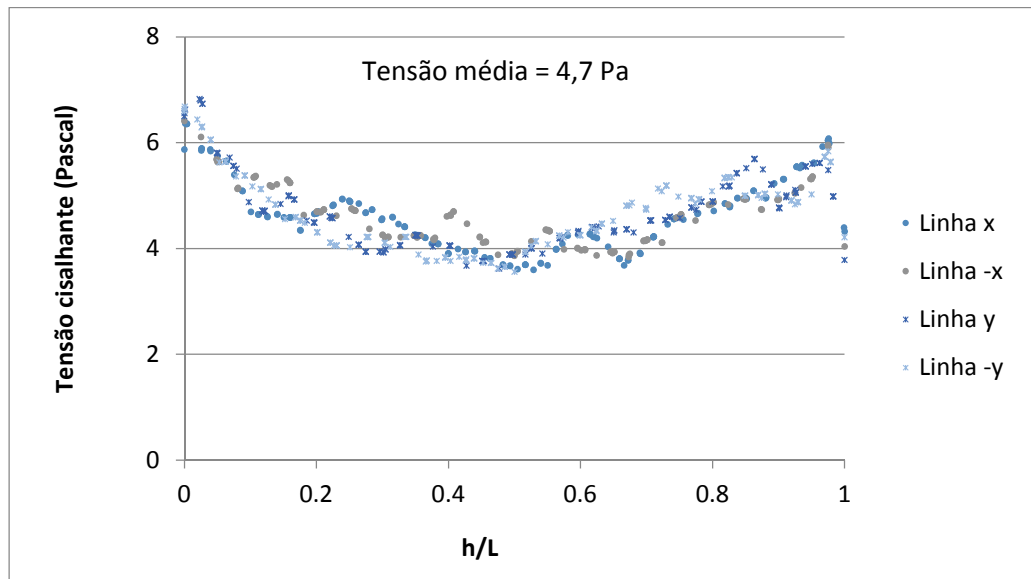


Figura 3.23: Tensões cisalhantes (Pa) calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D4. Rotação de 79 rad/s ($Re = 2251$).

Nos perfis de velocidade apresentados para os testes com o fluido 2 também se evidencia a formação de movimentos tridimensionais. Uma ampla faixa de tensões foi obtida nos diferentes experimentos pela variação da rotação do dedo-frio, segundo a simulação. De fato, duas ordens de grandeza de tensão cisalhante foram verificadas nos testes com o fluido 2. Considerando os testes com o fluido 1, a faixa total de tensões estudadas englobou três ordens de grandeza, conforme evidenciado nos gráficos das Figuras 3.16, 3.17, 3.22 e 3.23. Os perfis observados nestes mesmos gráficos indicam comportamento semelhante na distribuição de tensões ao longo da superfície do dedo-frio, com valores mais altos nas extremidades e mínimos no centro do dedo. Excetuando-se as variações nas extremidades, os valores se mantêm relativamente uniformes no restante da superfície.

Os resultados obtidos para a tensão podem ser apresentados em forma adimensional, definindo τ^* , segundo a Equação 3-6, a seguir:

$$\tau^* = \frac{\tau}{\frac{1}{2}\rho(\omega r_i)^2} \quad (3-6)$$

Nas Figuras 3.24 a 3.27, os gráficos são, agora, apresentados em termos da tensão adimensional obtida ao longo das mesmas quatro linhas, paralelas ao eixo z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições de teste D1 a D4.

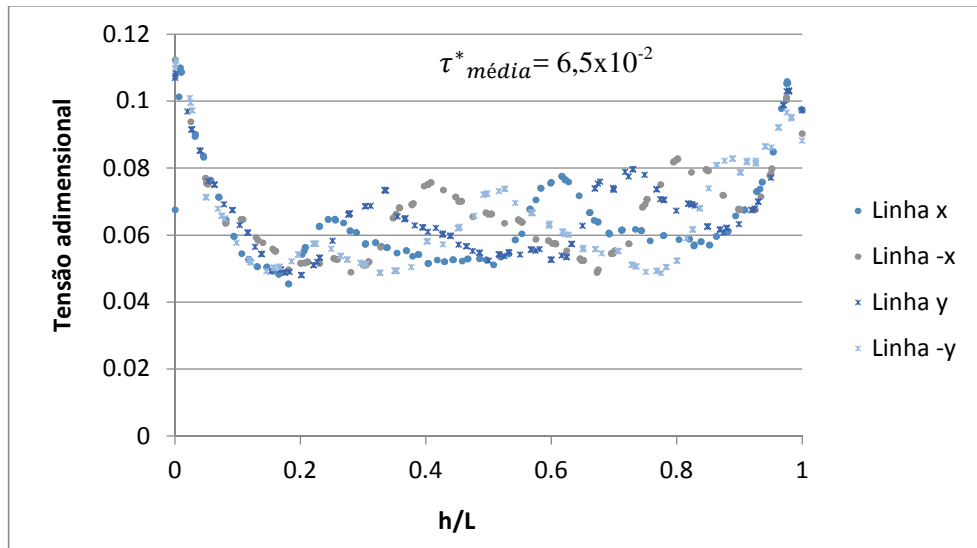


Figura 3.24: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D1. Rotação de 5 rad/s ($Re = 560$)

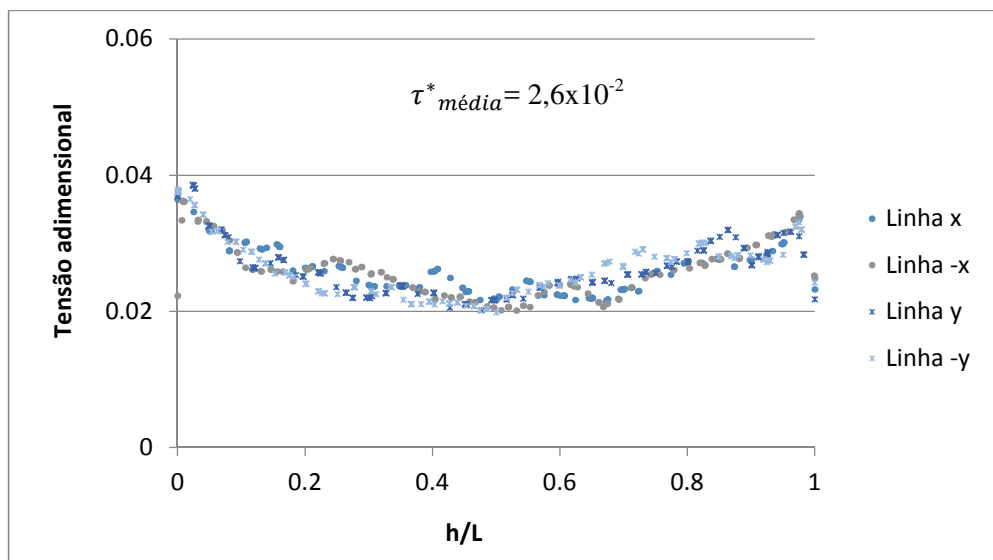


Figura 3.25: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D2. Rotação de 20 rad/s ($Re = 2242$)

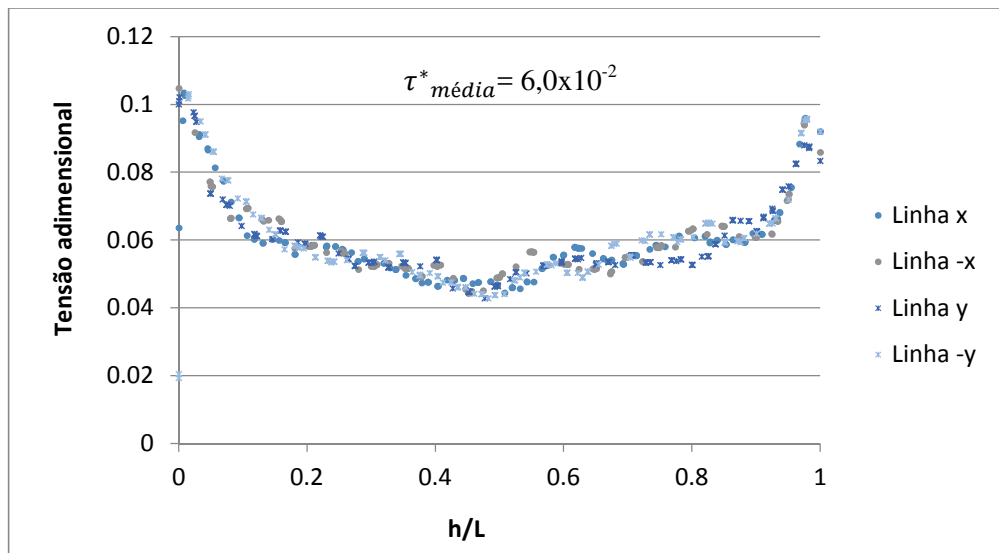


Figura 3.26: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D3. Rotação de 20 rad/s ($Re = 564$).

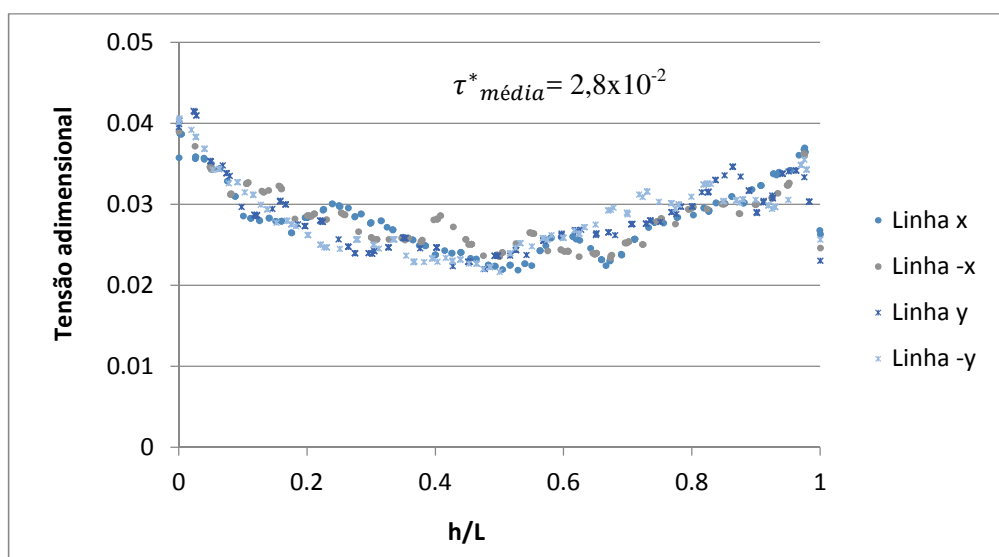


Figura 3.27: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de 4 linhas paralelas ao eixo Z e em posições circunferenciais equidistantes, para as condições do teste D4. Rotação de 79 rad/s ($Re = 2251$).

No gráfico da figura 3.28, os valores de tensão adimensional obtidos ao longo do dedo-frio, na linha x, são plotados no mesmo gráfico.

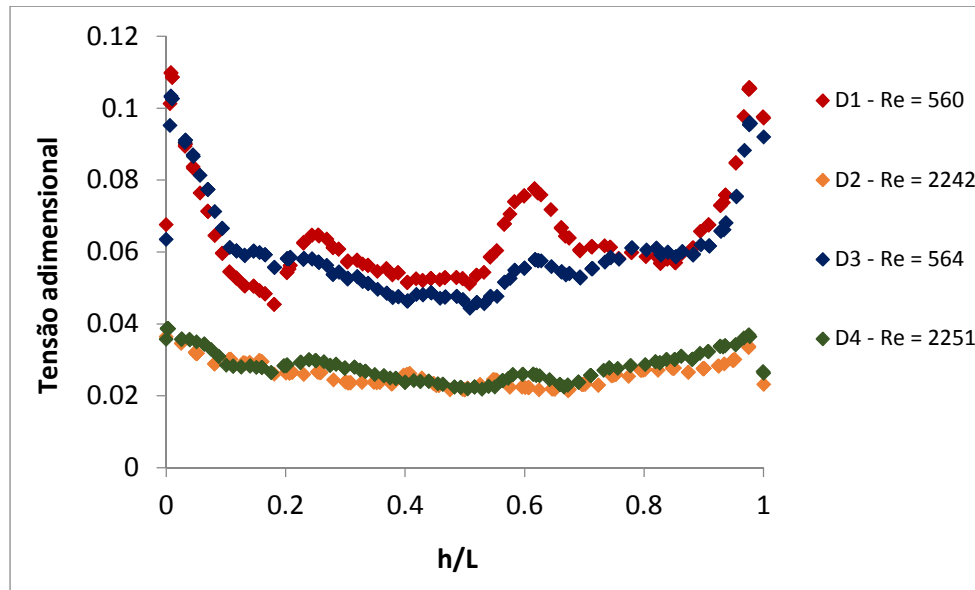


Figura 3.28: Tensões adimensionais calculadas na superfície do dedo-frio ao longo de linha paralela ao eixo z, para as condições dos testes no dedo-frio dinâmico.

Para facilitar a análise, a Tabela 3.6 foi construída e inclui os valores médios de tensão e tensão adimensional, obtidos para os testes D1 a D4.

Tabela 3-6: Condições dos testes de dedo-frio com inclusão das tensões de cisalhamento médias na superfície do dedo, calculadas por simulação numérica.

Condição	Fluido	ρ (kg/m ³)	μ (Pa.s)	T_{fluido} (°C)	T_{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	τ (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)
D1	1	797,2	0,0014	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	560	0,04	6,5
D2	1	797,2	0,0014	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	2242	0,3	2,6
D3	2	823,4	0,0054	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	564	0,6	6,0
D4	2	823,4	0,0054	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	2251	4,7	2,8

Como pode ser observado, a adimensionalização selecionada utilizou um fator de escala conveniente, pois produziu uma boa representação para os dados obtidos para os fluidos sob diferentes condições de operação do dedo-frio. Os pares de experimentos realizados sob o mesmo número de Reynolds - D1/D3 e D2/D4 - também foram conduzidos sob tensões adimensionais de valores próximos. O gráfico da Figura 3.29 também evidencia esta tendência. Cabe lembrar, que a variação da viscosidade entre estes pares de testes foi de aproximadamente 300%.

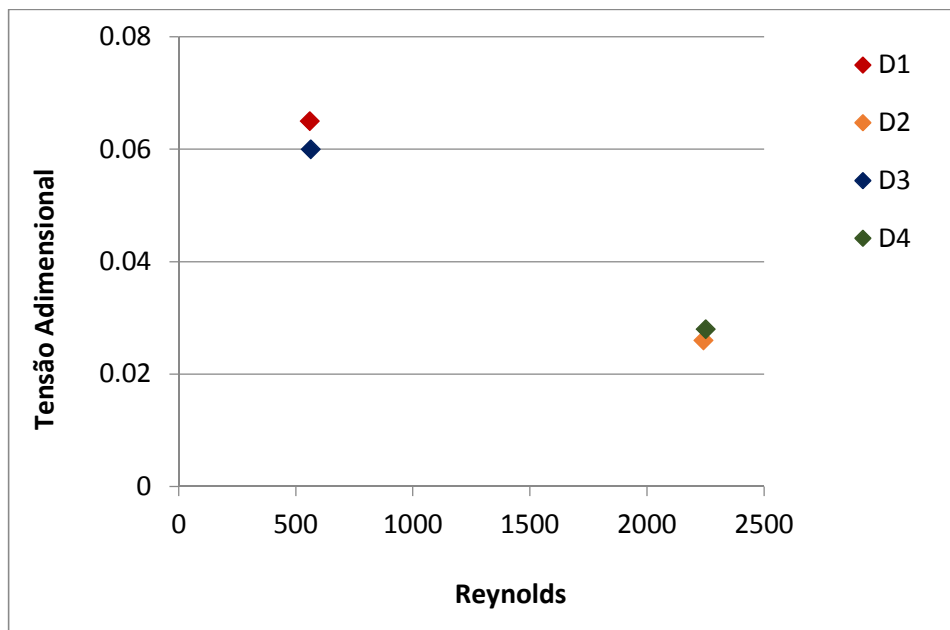


Figura 3.29: Tensões adimensionais médias estimadas em função do número de Reynolds para as condições dos testes no dedo-frio dinâmico.

Ainda, verifica-se que nos pares de experimentos conduzidos com o mesmo fluido (mesma viscosidade) a variação nos valores de tensão adimensional é menor que a variação da tensão absoluta. No par de testes D1/D2 a variação na tensão absoluta é de 607% enquanto que a tensão adimensional varia 60%. Já no par D3/D4 o valor absoluto de tensão varia 636% enquanto a variação na tensão adimensional é de 53%.

3.7.2. Definição das vazões do loop.

O número de Re para o escoamento no loop, de geometria cilíndrica, foi definido segundo a Equação 2-7, apresentada no capítulo 2.

A variação da vazão dos testes, além da mudança no regime de escoamento com o número de Reynolds, proporciona também a variação da tensão de cisalhamento na parede da tubulação.

A tensão de cisalhamento, dadas as condições dos experimentos, foi calculada a partir do balanço de forças sobre um elemento cilíndrico de fluido no tubo, conforme ilustrado na Figura 3.30.

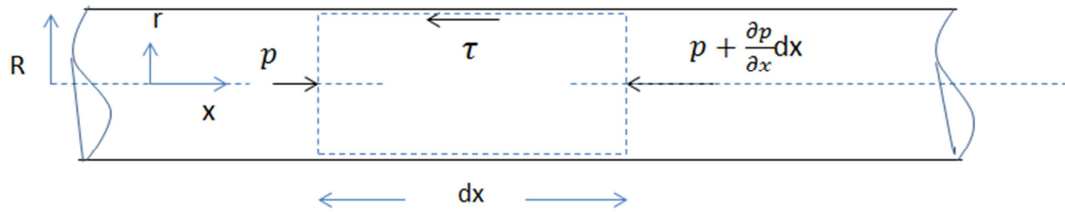


Figura 3.30: Balanço de forças em elemento cilíndrico de controle.

Deste balanço, a seguinte equação é obtida, Equação 3-7.

$$\tau = \frac{\Delta P D}{L 4} \quad (3-7)$$

A queda de pressão pode ser calculada a partir da Equação 3-8.

$$\Delta P = f \frac{\rho v^2 L}{2 D} \quad (3-8)$$

Para regime laminar utilizou-se a expressão analítica para o fator de atrito, conforme Equação 3-9.

$$f = \frac{64}{Re} \quad (3-9)$$

Nos ensaios em regime turbulento, o fator de atrito foi calculado a partir da correlação de Petukhov (Equação 3-10), válida para a faixa de 3000 a 5×10^6 de número de Reynolds.

$$f = (0,790 \ln Re - 1,64)^{-2} \quad (3-10)$$

As vazões dos testes no loop foram definidas de forma a realizar ensaios em regime laminar e turbulento. Por limitação de tempo imposta pelo prazo para a conclusão do estudo só foi possível a realização de testes no loop com o fluido 1.

Com base nessas premissas, o planejamento de experimentos foi definido e é apresentado na Tabela 3.7.

Tabela 3-7: Condições dos experimentos no loop de deposição.

Condição	Tempo (h)	Fluido	μ (Pa.s) à 20 °C	ρ (kg/m ³)	T _{óleo} (°C)	T _{refrig.} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Vazão (kg/min)	Re	Tensão (Pa)
L1	24	1	0,0014	797,2	20	10	$1,95 \times 10^{-3}$	2,0	1500	0,1
L2	48	1	0,0014	797,2	20	10	$1,95 \times 10^{-3}$	2,0	1500	0,1
L3	72	1	0,0014	797,2	20	10	$1,95 \times 10^{-3}$	2,0	1500	0,1
L4	24	1	0,0014	797,2	20	10	$1,95 \times 10^{-3}$	8,0	6000	1,3
L5	48	1	0,0014	797,2	20	10	$1,95 \times 10^{-3}$	8,0	6000	1,3
L6	72	1	0,0014	797,2	20	10	$1,95 \times 10^{-3}$	8,0	6000	1,3

De forma análoga ao realizado para os testes no dedo-frio dinâmico, pode-se estimar uma tensão adimensional, τ^* , definida conforme a Equação 3-11:

$$\tau^* = \frac{\tau}{\frac{1}{2}\rho(v)^2} \quad (3-11)$$

Onde v é a velocidade do escoamento.

A tabela 3.8, a seguir, apresenta os valores de tensão adimensional estimados.

Tabela 3-8: Valores estimados de tensão adimensional para as condições operacionais dos testes no loop.

Condição	Tempo (h)	ρ (kg/m ³)	Vazão (kg/min)	v (m/s)	Re	Tensão (Pa)	$\tau^*(\times 10^{-2})$
L1	24	797,2	2,0	0,15	1500	0,1	1,1
L2	48	797,2	2,0	0,15	1500	0,1	1,1
L3	72	797,2	2,0	0,15	1500	0,1	1,1
L4	24	797,2	8,0	0,60	6000	1,3	0,9
L5	48	797,2	8,0	0,60	6000	1,3	0,9
L6	72	797,2	8,0	0,60	6000	1,3	0,9

Verifica-se que a tensão adimensional varia aproximadamente 14% com a variação da vazão do loop, enquanto a tensão absoluta sofre uma variação de mais de 1000%.

No gráfico da Figura 3.31, os valores de tensão adimensional e número de Reynolds são plotados. Nota-se que, apesar da variação de Reynolds, os valores de tensão adimensional sofrem pouca variação.

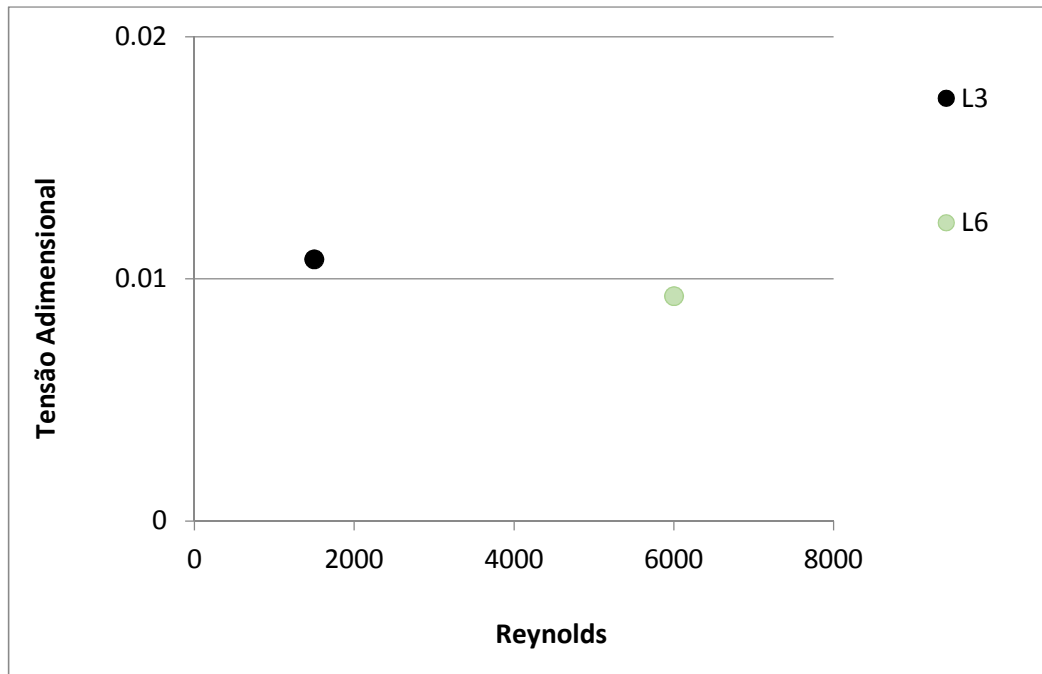


Figura 3.31: Tensão adimensional calculada para os experimentos em regime laminar (L3) e turbulento (L6).

3.8. Procedimento Experimental

No presente capítulo a descrição dos procedimentos experimentais utilizados no estudo é apresentada.

3.8.1. Descrição do procedimento dos testes no dedo-frio dinâmico

O procedimento experimental era iniciado com a pesagem de seis dedos, identificados de 1 a 6. Eles eram, então, conectados ao bloco injetor, conforme esquema apresentado na Figura 3.2.

Em seguida, eram ajustadas as temperaturas dos banhos que alimentam o dedo-frio e a cuba externa. As temperaturas eram ajustadas para os valores definidos segundo o planejamento experimental apresentado na Tabela 3.3. A água que circula na cuba externa era levada a 20 °C para os testes com o fluido 1

(D1 e D2) e 25,7 °C para os testes com o fluido 2 (D3 e D4). Já a solução de etilenoglicol que circula nos dedos era levada a 10 °C para os testes com o fluido 1 (D1 e D2) e 15,7 °C para os testes com o fluido 2 (D3 e D4).

Recolhia-se 150 mL do fluido a ser testado em seis frascos de vidro, levando-os à aquecimento em estufa durante uma hora. Como referência, definiu-se que a temperatura de aquecimento deve ser, no mínimo, 15 °C maior do que a TIAC. Este é um procedimento padrão utilizado nas análises de petróleo e tem como objetivo garantir que todas as frações parafínicas do fluido estejam dissolvidas. Para os testes do presente estudo, a temperatura de aquecimento foi de 60 °C.

Após o período em estufa, volume adequado de inibidor era dosado em três dos seis frascos contendo as amostras de fluido. O volume de inibidor foi definido segundo a concentração recomendada pelo fornecedor, 250 ppm neste estudo. Após homogeneização, os frascos retornavam então à estufa por mais 30 minutos.

Ao término desta etapa, os frascos com as amostras aquecidas eram imersos na cuba contendo a água na temperatura definida para o teste. Ocorria, neste instante, o aquecimento dessa água. Este aquecimento era detectado pelo banho termostático que, então, promovia novo ajuste para o valor pré-estabelecido de temperatura. O sistema era mantido assim por 30 minutos, suficientes para garantir o equilíbrio térmico entre as amostras e a água do banho.

Os frascos eram, em seguida, conectados ao bloco superior do equipamento, sendo posteriormente os cilindros metálicos já refrigerados (dedos) imersos nas amostras de fluido. A rotação definida para os testes segundo Tabela 3.3 era selecionada no rotor que transmitia o movimento aos 6 dedos, dando início ao escoamento da amostra de fluido no interior dos frascos.

Com o auxílio do elevador a cuba era erguida e os frascos conectados ao bloco superior eram imersos na água de temperatura controlada. Dava-se então início ao teste ($t=0$).

Após o período previamente determinado (16 horas), com o auxílio do elevador a cuba era descida, expondo novamente os frascos contendo as amostras. Os frascos eram desconectados e os dedos com os depósitos formados expostos. Só então a rotação era interrompida. Tal procedimento visava evitar a formação de gel sob condição estática, o que mascararia os resultados de deposição.

A circulação da solução de etilenoglicol era interrompida e os dedos desconectados do bloco e pesados um a um. Por diferença, obtinha-se a massa de depósito aderida.

Os dedos com os depósitos eram levados à estufa por 30 minutos à 60 °C. Os depósitos fundiam-se nesta temperatura e eram em seguida recolhidos para posterior caracterização por HTGC.

3.8.2 Descrição do procedimento dos testes no loop

Por limitação de tempo para a conclusão do estudo, foi possível apenas a realização de testes com o fluido 1, conforme já mencionado.

O procedimento era iniciado com a pesagem das 10 seções, identificadas de 1 a 10, que compõem o trecho de deposição do loop. Em uma bancada do laboratório, as seções eram conectadas e inseridas concentricamente no tubo externo que compõe a zona de deposição, conforme esquema apresentado na Figura 3.7. O conjunto era posteriormente conectado ao restante do loop.

Prosseguia-se à etapa de condicionamento da amostra. O fluido era aquecido no tanque à 60 °C, sob agitação, com o objetivo de garantir que as frações parafínicas estivessem totalmente dissolvidas. A bomba de deslocamento positivo era, em seguida, acionada na frequência máxima e o fluido iniciava a circulação no loop por no mínimo uma hora. Nos ensaios com inibidor adicionava-se ao tanque o volume necessário para a concentração recomendada pelo fornecedor, 250 ppm neste estudo.

Após o período de condicionamento, a temperatura do tanque era ajustada para o valor definido para o fluido, 20 °C, segundo planejamento de experimentos apresentado na Tabela 3.7. A vazão também era selecionada pelo ajuste da frequência da bomba de forma que testes em regime laminar e turbulento fossem realizados.

Após estabilização da temperatura do fluido em todo o sistema, permitia-se a entrada da solução de etileno glicol refrigerada a 10°C no espaço anular da zona de deposição, em contracorrente ao escoamento do fluido, conforme esquema apresentado na Figura 3.7. As temperaturas da amostra e fluido de refrigeração

eram, portanto, as mesmas utilizadas nos testes no dedo-frio dinâmico com o fluido 1. Dava-se início, então, ao teste ($t=0$).

O fluido ficava circulando no loop durante o período previamente definido. Ao término desse período, a bomba era desligada e a circulação do loop interrompida. Nesse instante, poderia haver formação de gel, influenciada pelo tempo de permanência do sistema em uma condição estática, sem escoamento e sob refrigeração. Qualquer gel formado no instante da interrupção do escoamento poderia mascarar a deposição ocorrida ao longo das várias horas de teste. Por esse motivo, introduzia-se ar comprimido na tubulação, no exato momento do desligamento da bomba, com o objetivo de reduzir ao mínimo intervalo de tempo possível qualquer condição estática ou de baixo cisalhamento, retornando o fluido ao tanque de armazenamento e deixando os depósitos expostos. Não se verificou, durante os experimentos, e ao longo da experiência acumulada pelo grupo de pesquisa usuário do loop, qualquer remoção sensível dos depósitos formados pela introdução do ar comprimido. De fato, por se tratar de um gás, apenas em vazões muito elevadas a tensão de cisalhamento seria grande o suficiente para a remoção mecânica dos depósitos.

Por fim, o fluido refrigerante era drenado da zona de deposição que era, então, desconectada e retirada do *loop*, sendo levada até uma bancada próxima.

Na bancada, a tubulação interna era retirada da zona de deposição. As 10 seções que formam este trecho eram desconectadas uma a uma, permitindo acesso e visualização dos depósitos formados.

Cada seção era, posteriormente, inserida em frascos previamente pesados para recolhimento dos depósitos, um frasco para cada seção. O conjunto era levado à estufa e ficava submetido à temperatura de 60 °C durante 30 minutos. A parafina depositada fundia nesta temperatura e era recolhida nesses frascos. Após resfriamento, os frascos contendo os depósitos eram pesados, obtendo-se assim, por diferença, a massa de depósito em cada seção.

A espessura do depósito era calculada como descrito no item 2.4.1.2, Equação 2-10. Assume-se neste trabalho que, para efeito de cálculo, a massa específica do depósito era igual à do óleo. Portanto, os resultados expressos em termos de espessura devem ser avaliados sob essa ressalva. Essa é uma boa aproximação, visto que os depósitos apresentam alta porosidade, principalmente

nos tempos curtos de teste estabelecidos. No entanto, nos cálculos de inibição, por exemplo, serão consideradas as massas de depósito.

Com as massas obtidas em cada subseção, construiu-se o perfil axial de deposição para cada teste.

Assim como nos ensaios em dedo-frio, os depósitos obtidos eram amostrados para análises de HTGC.

3.8.3.

Caracterização dos fluidos e depósitos por cromatografia - HTGC

Tanto os fluidos quanto os depósitos obtidos em cada experimento foram caracterizados por cromatografia, de forma a se obter a distribuição por átomos de carbono da fração parafínica. Com base nesta análise, o teor de parafinas presente em cada depósito pôde ser calculado. Este teor é dado pela razão entre a integração da área dos picos do cromatograma, a partir de C₂₀₊, e a área total dos picos. Trata-se, assim, de uma medida da fração sólida do depósito e, portanto, de sua porosidade.

A metodologia empregada foi a cromatografia gasosa em alta temperatura (HTGC). As amostras, fluidos e depósitos obtidos, foram analisados em triplicata e os resultados expressos em termos de percentual em massa por número de átomos de carbono. O equipamento utilizado foi um cromatógrafo marca Agilent, modelo 7890A com detector por Ionização de Chama (GC-FID) e coluna capilar de alta temperatura HT750.

4 Resultados e Discussões

Primeiramente, os resultados obtidos no loop de parafinação nos testes em regime laminar e turbulento com o fluido 1, são apresentados e discutidos. Na sequência, os resultados obtidos no dedo-frio dinâmico em testes com os fluidos 1 e 2 são apresentados. A discussão inclui a comparação entre os resultados obtidos com os diferentes fluidos (diferentes viscosidades). Por último, algumas comparações são feitas entre os resultados obtidos nas duas geometrias, loop e dedo-frio dinâmico.

4.1. Resultados obtidos no loop de seção tubular

Ao final de cada ensaio, a massa depositada em cada uma das 10 seções é recolhida segundo o procedimento descrito no item 5.2. Dessas, as seções localizadas nas extremidades da zona de deposição (1, 2, 9 e 10) não foram utilizadas como resultados válidos. O fluido refrigerante da seção entra e sai em contracorrente em posições próximas a essas extremidades. De forma a minimizar o impacto, na deposição, dos possíveis efeitos hidrodinâmicos e térmicos decorrentes dessas zonas de entrada e saída do fluido refrigerante é que optou-se por desconsiderar as extremidades da seção de deposição. Assim, a deposição foi considerada nas seções 3 a 8, referente às posições axiais de 0,32 a 1,28 metros, aproximadamente.

Os experimentos foram planejados de forma a verificar o comportamento da taxa de deposição em regime laminar e turbulento, com e sem a presença do inibidor, conforme apresentado na Tabela 3.7. A variação da vazão dos testes, além da mudança no regime de escoamento com o número de Reynolds, proporciona também a variação da tensão de cisalhamento na parede da tubulação, conforme já discutido.

Foram realizados testes de 24, 48 e 72 horas com o fluido 1, sem inibidor. Os depósitos obtidos ao final de 72 horas apresentavam, além de maior massa,

maior consistência e aderência às seções, o que melhora a precisão das medidas. Depósitos muito incipientes apresentam consistência de gel e podem ser mais facilmente perdidos durante a drenagem do sistema e manuseio das seções antes de serem recolhidos na estufa. Assim, por limitação de tempo, apenas os testes de 72 horas foram realizados em triplicata. Pelo mesmo motivo, os testes com inibidor foram realizados apenas no tempo de 72 horas e somente em duplicata para cada condição de vazão.

Os resultados obtidos nos ensaios são apresentados na Tabela 4.1 em termos de massa medida. A primeira coluna remete às condições apresentadas na Tabela 3.7, estabelecidas conforme premissas do trabalho. A massa de depósito reportada é a soma das massas recolhidas em cada teste nas seis seções válidas da zona de deposição, ou seja, da seção 3 à seção 8. A espessura foi calculada com base na Equação 2-10.

Tabela 4-1: Resultados em termos de massa e espessura de depósito para os testes em regime laminar e turbulento.

Condição	Tempo (h)	Presença de Inibidor	Vazão óleo (kg/min)	T _{óleo} (°C)	T _{refrig.} (°C)	Re	Tensão (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)	Massa depósito (g)	Espessura (mm)
L1	24	Não	2,0	20	10	1500	0,096	1,08	17,64	0,38
L2	48	Não	2,0	20	10	1500	0,096	1,08	33,86	0,75
L3	72	Não	2,0	20	10	1500	0,096	1,08	49,55	1,12
L3	72	Não	2,0	20	10	1500	0,096	1,08	53,62	1,22
L3	72	Não	2,0	20	10	1500	0,096	1,08	47,50	1,07
L3	72	Sim	2,0	20	10	1500	0,096	1,08	33,10	0,73
L3	72	Sim	2,0	20	10	1500	0,096	1,08	32,44	0,72
L4	24	Não	8,0	20	10	6000	1,32	0,93	4,04	0,08
L5	48	Não	8,0	20	10	6000	1,32	0,93	29,11	0,64
L6	72	Não	8,0	20	10	6000	1,32	0,93	38,87	0,87
L6	72	Não	8,0	20	10	6000	1,32	0,93	33,50	0,74
L6	72	Não	8,0	20	10	6000	1,32	0,93	36,83	0,82
L6	72	Sim	8,0	20	10	6000	1,32	0,93	23,36	0,51
L6	72	Sim	8,0	20	10	6000	1,32	0,93	21,35	0,46

Nessa tabela, observa-se que como mencionado uma triplicata pôde ser realizada para os testes de 72 horas sem inibidor. Com inibidor, apenas pôde ser

realizada duplicatas para os testes de 72 horas. Optou-se por não replicar os testes de 24 e 48 horas, por limitação de tempo.

Na Figura 4.1 é apresentada a evolução temporal da espessura dos depósitos nos testes sem inibidor.

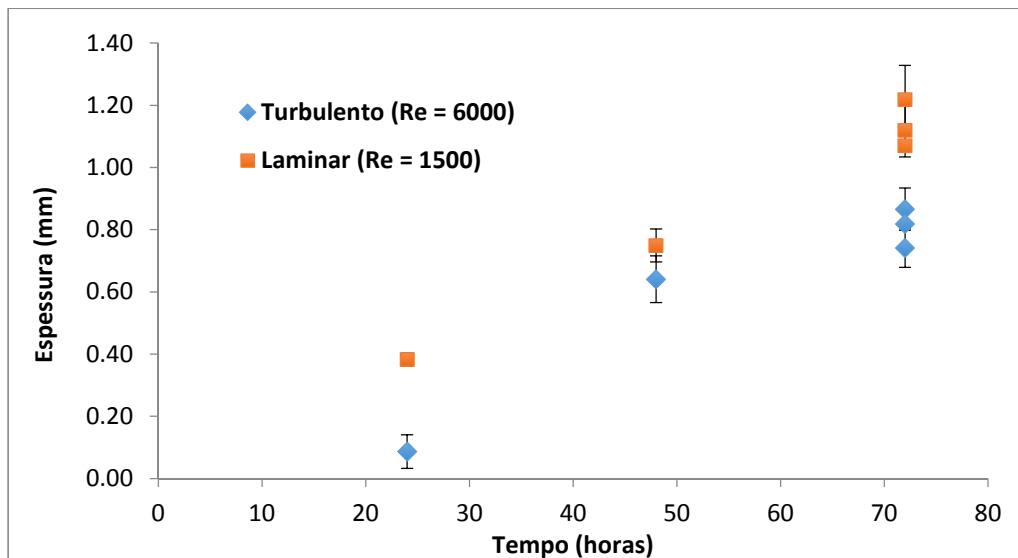


Figura 4.1: Evolução temporal da espessura dos depósitos. Regimes laminar (Re=1500) e turbulento (Re=6000).

As barras de erro plotadas referem-se às incertezas calculadas, para um nível de confiança de 95%, com base na dispersão dos valores de espessura obtidos em cada uma das seis seções válidas da zona de deposição. Evidencia-se neste gráfico a redução da espessura dos depósitos nos ensaios realizados em regime turbulento, conforme esperado.

Nas Figuras 4.2 e 4.3 é apresentada a distribuição espacial do depósito formado nos testes de 72 horas, em regime laminar (condição L3) e turbulento (condição L6), sem inibidor. Ou seja, cada ponto refere-se à espessura medida em cada seção válida da zona de deposição.

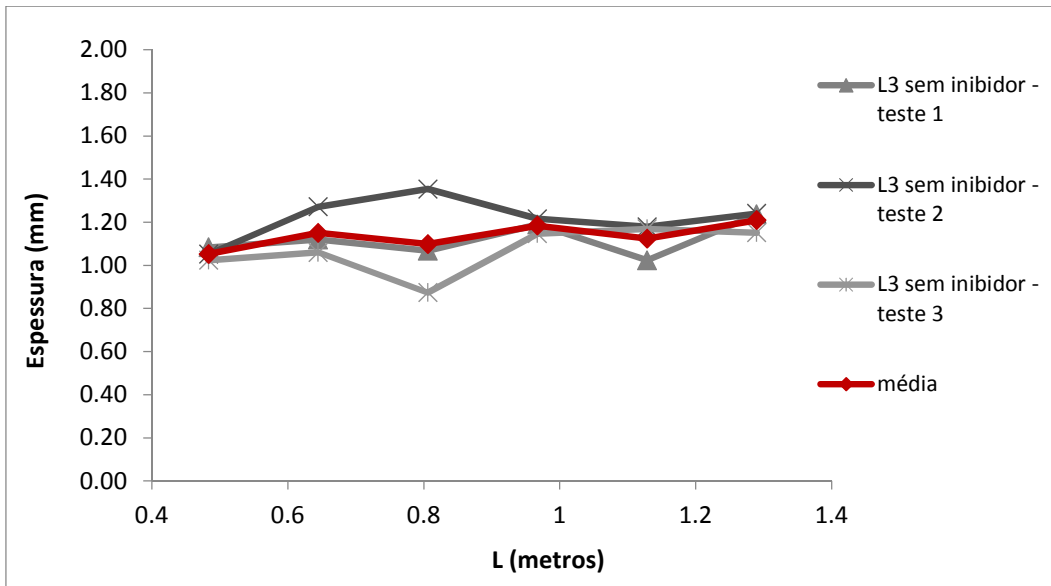


Figura 4.2: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas, sem inibidor, em regime laminar ($Re = 1500$).

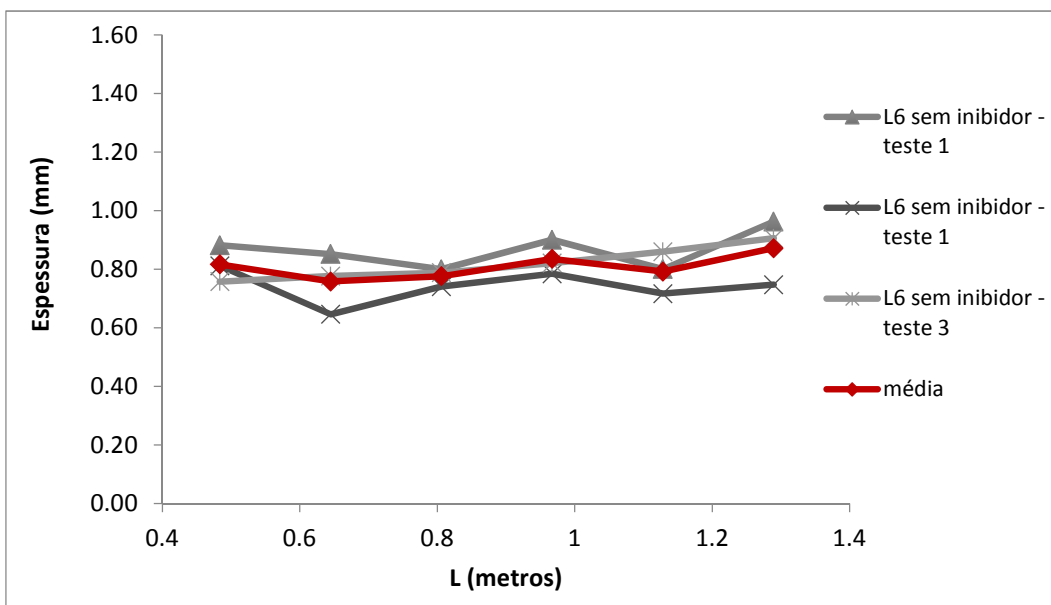


Figura 4.3: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas, sem inibidor, em regime turbulento ($Re = 6000$).

Nos gráficos a seguir, Figuras 4.4 e 4.5, apresenta-se a evolução espacial e temporal da deposição dos testes sem inibidor, em regime laminar e turbulento, respectivamente. São incluídos os resultados dos testes de 24 e 48 horas, além da média das triplicatas dos testes de 72 horas.

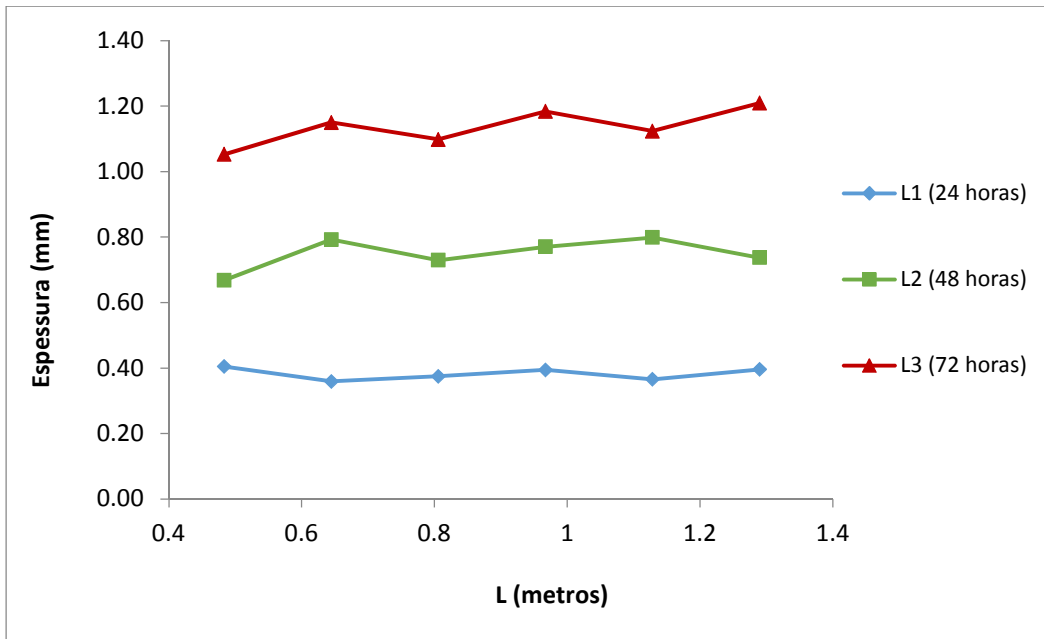


Figura 4.4: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 24, 48 e 72 horas, sem inibidor e em regime laminar ($Re = 1500$).

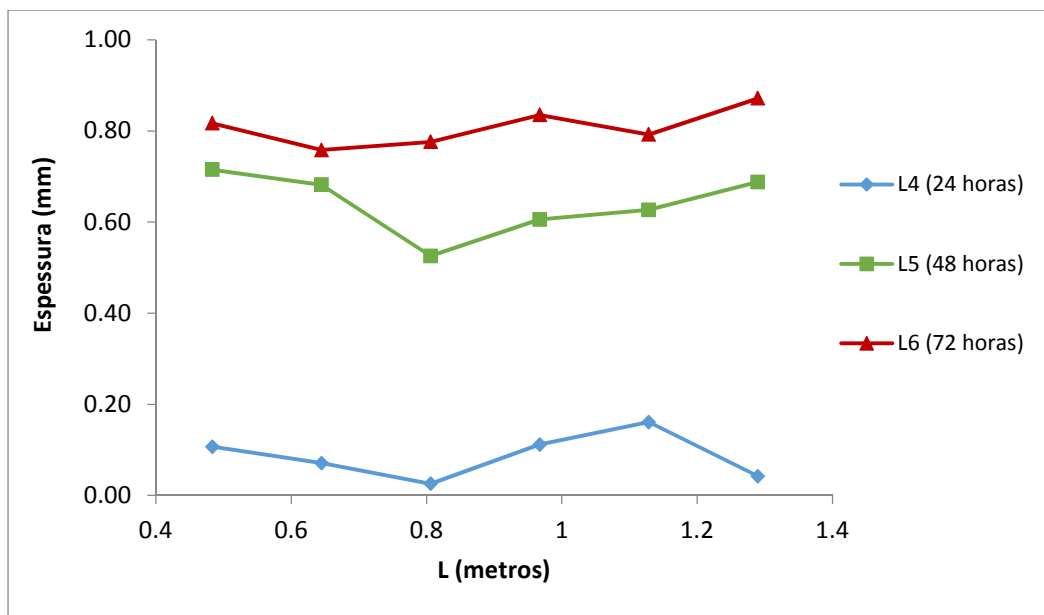


Figura 4.5: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 24, 48 e 72 horas, sem inibidor e em regime turbulento ($Re = 6000$).

Os resultados dos testes com inibidor, dosado a 250 ppm, são agora mostrados. Nas Figuras 4.6 e 4.7 é apresentada a evolução espacial da deposição nos testes de 72 horas, realizados em regime laminar (condição L3) e turbulento (condição L6), respectivamente.

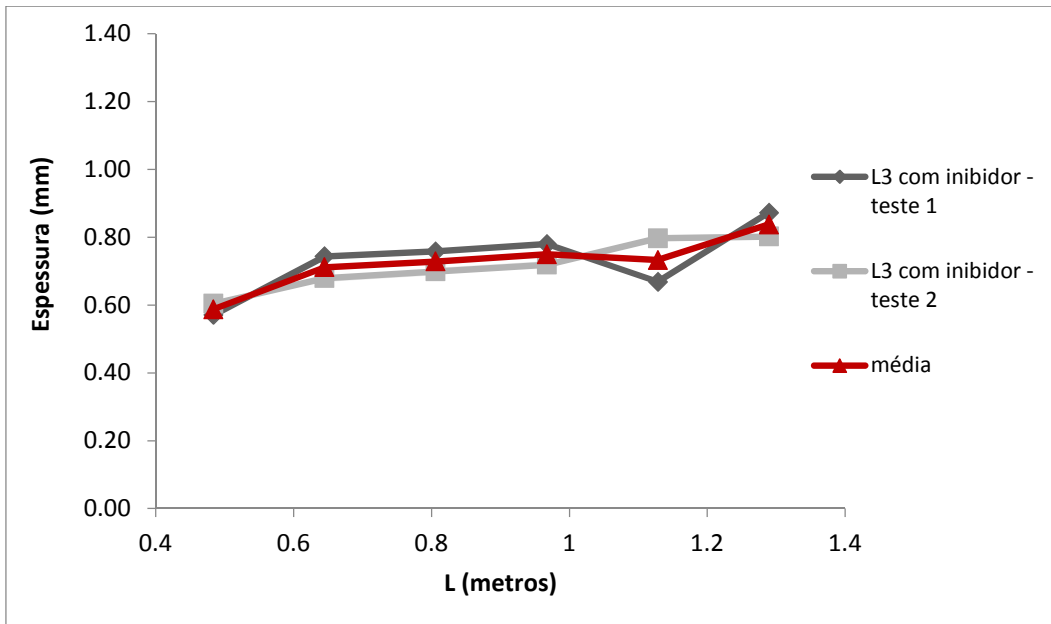


Figura 4.6: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas, com 250 ppm do inibidor, em regime laminar ($Re = 1500$).

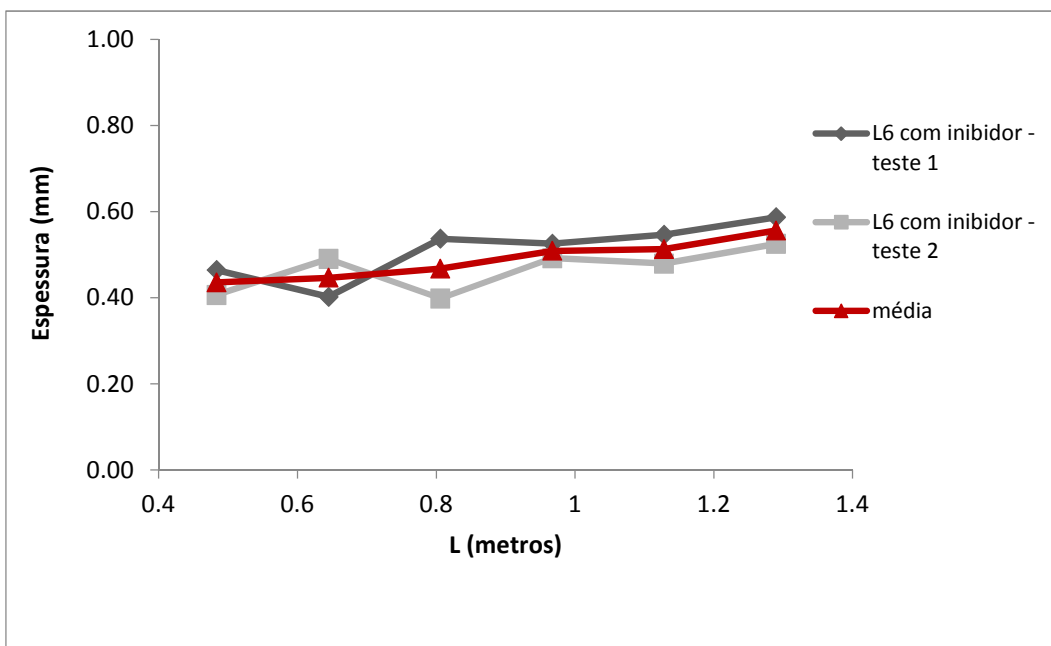


Figura 4.7: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas, com 250 ppm do inibidor, em regime turbulento ($Re = 6000$).

Os testes realizados sem inibidor e com inibidor são comparados a seguir. É mostrada nos gráficos das Figuras 4.8 e 4.9 a evolução espacial da deposição sem e com a presença do aditivo. As médias dos testes de 72 horas são plotadas.

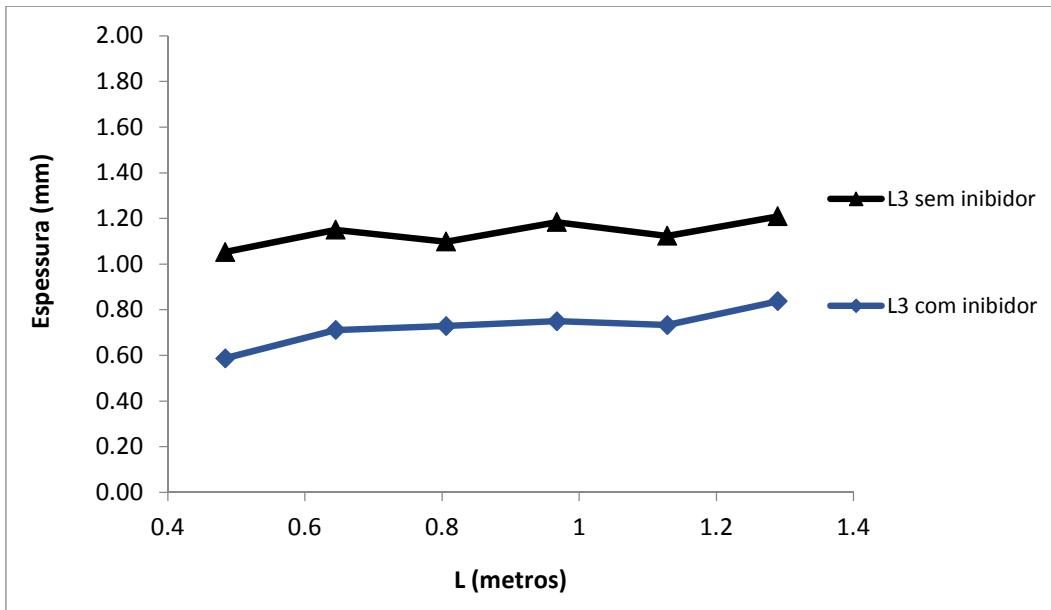


Figura 4.8: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas em regime laminar ($Re = 1500$).

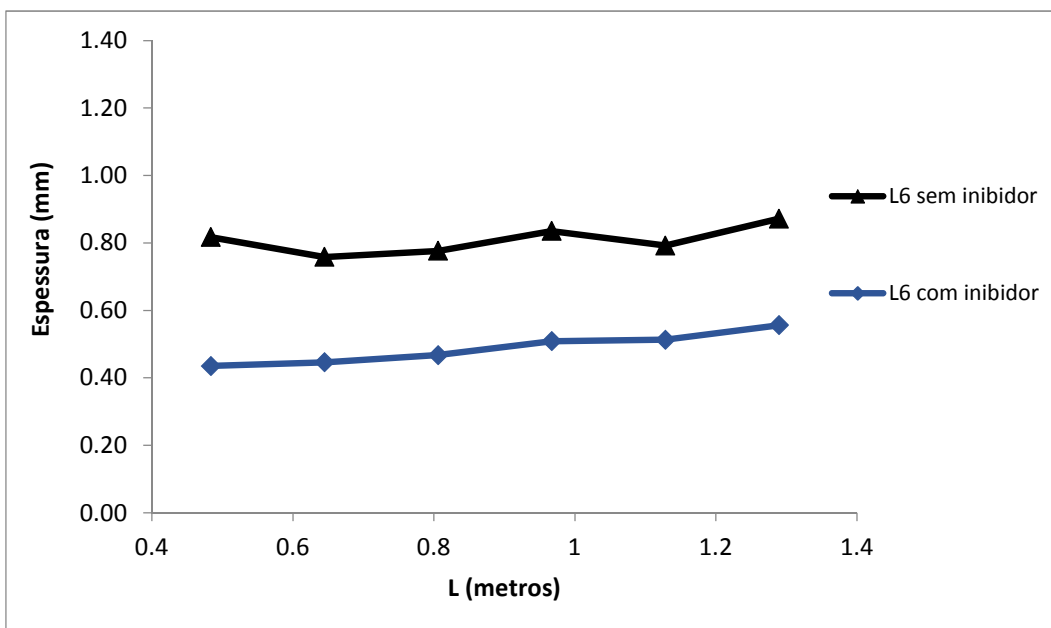


Figura 4.9: Espessura de depósitos ao longo da seção de teste. Testes de 72 horas em regime turbulento ($Re = 6000$).

Como pôde ser verificado, a presença do inibidor levou a inibições similares nos regimes laminar e turbulento, com redução de aproximadamente 40% da espessura do depósito após as 72 horas de teste.

Para facilitar esta comparação, o gráfico da Figura 4.10 foi construído. Nesse gráfico, a deposição é expressa em termos da média da massa de depósito

recolhido em cada seção válida. As barras de erro referem-se às incertezas calculadas com base no desvio padrão das medidas de massa de depósito em cada seção, para um nível de confiança de 95%.

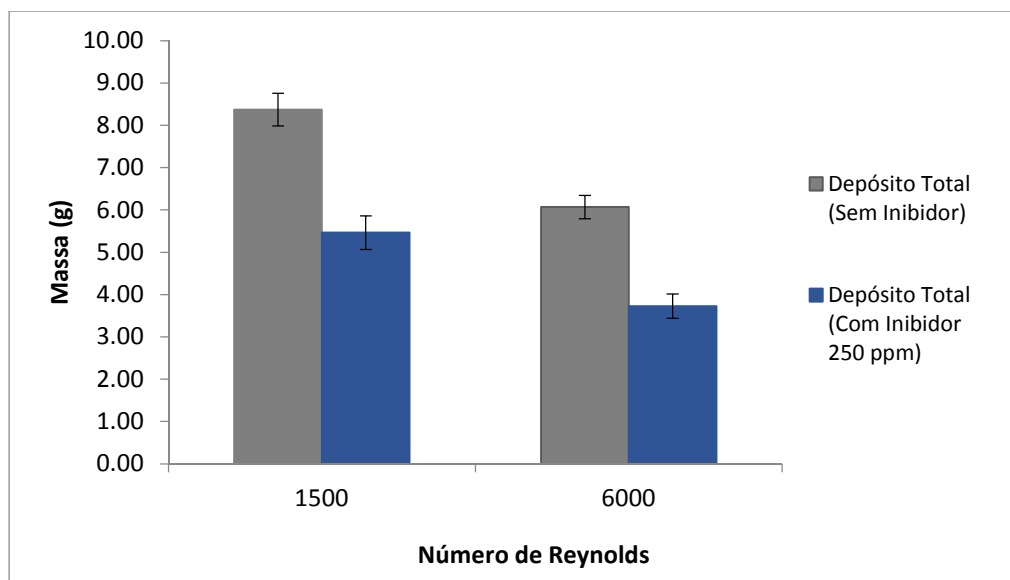


Figura 4.10: Médias das massas de depósito total recolhido nas subseções válidas nos ensaios de 72 horas.

O aumento de Reynolds produziu redução da massa de depósito total. Apesar da grande variação na tensão de cisalhamento absoluta com o aumento da vazão, em torno de 1000%, a tensão adimensional variou pouco, apenas 14%. Conforme já mencionado, não houve variação significativa da inibição, calculada em 35% em regime laminar e 39% em regime turbulento.

Além das medidas de massa dos depósitos, os mesmos foram amostrados para análise de cromatografia. As amostras foram coletadas sempre na seção número 5, referente à posição axial de 0,65 a 0,81 metros da zona de deposição.

As distribuições de n-parafinas das amostras de depósito obtidas por HTGC são apresentadas nas Figuras 4.11 a 4.13. Os resultados apresentados referem-se às médias das replicatas dos testes de 72 horas.

Os depósitos se mostraram mais concentrados nas frações pesadas nos ensaios realizados em regime turbulento, comparativamente aos resultados do regime laminar, efeito evidenciado na Figura 4.11.

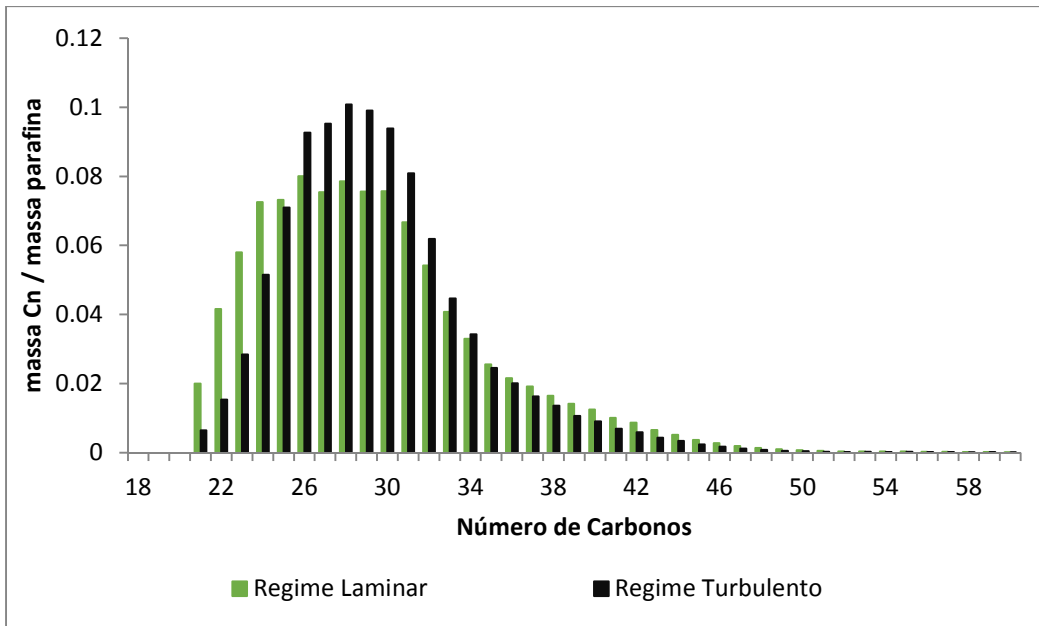


Figura 4.11: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 72 horas. Comparação entre os regimes laminar e turbulento sem inibidor.

Verifica-se também o enriquecimento dos depósitos nas frações mais pesadas de parafinas com o uso do inibidor, conforme evidenciado nas Figuras 4.12 e 4.13.

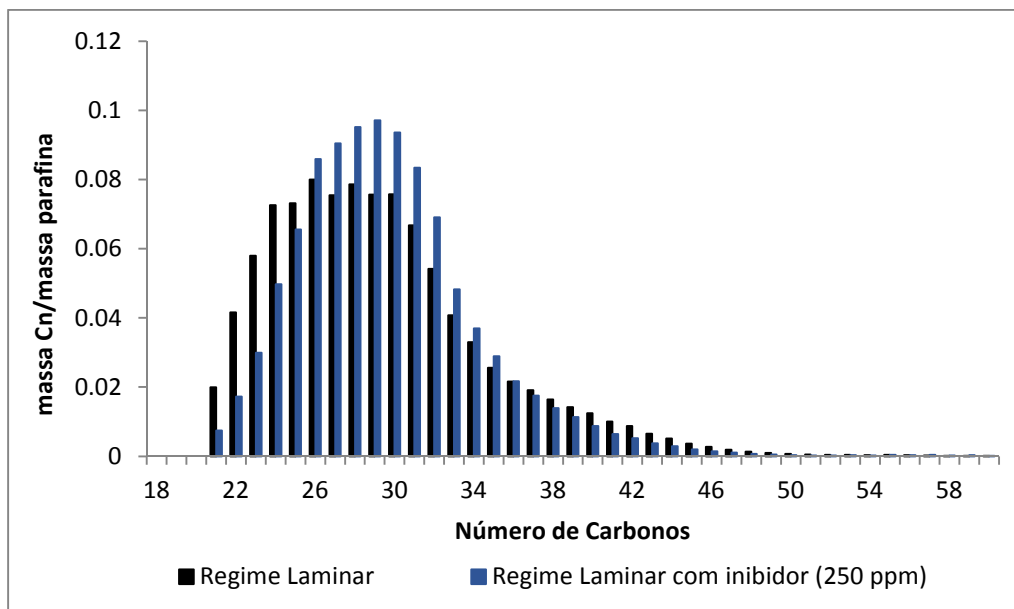


Figura 4.12: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 72 horas sob regime laminar, com e sem inibidor.

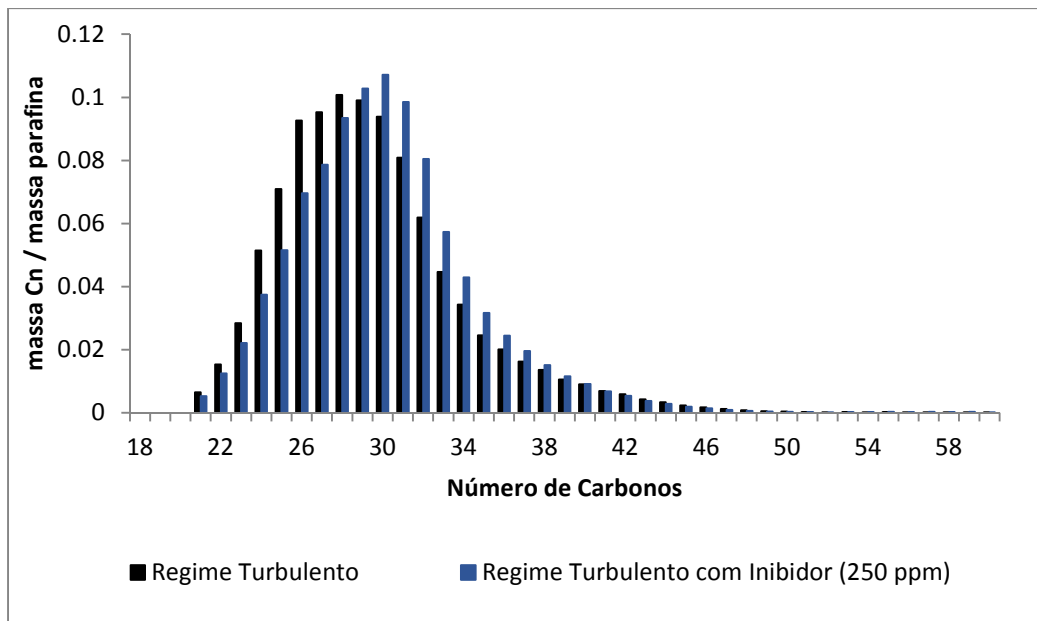


Figura 4.13: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 72 horas sob regime turbulento, com e sem inibidor.

O teor total de parafinas obtido nos depósitos por HTGC foi, então, calculado e apresentado no gráfico da Figura 4.14 para comparação. É possível notar a maior concentração de parafinas nos depósitos obtidos na presença do inibidor.

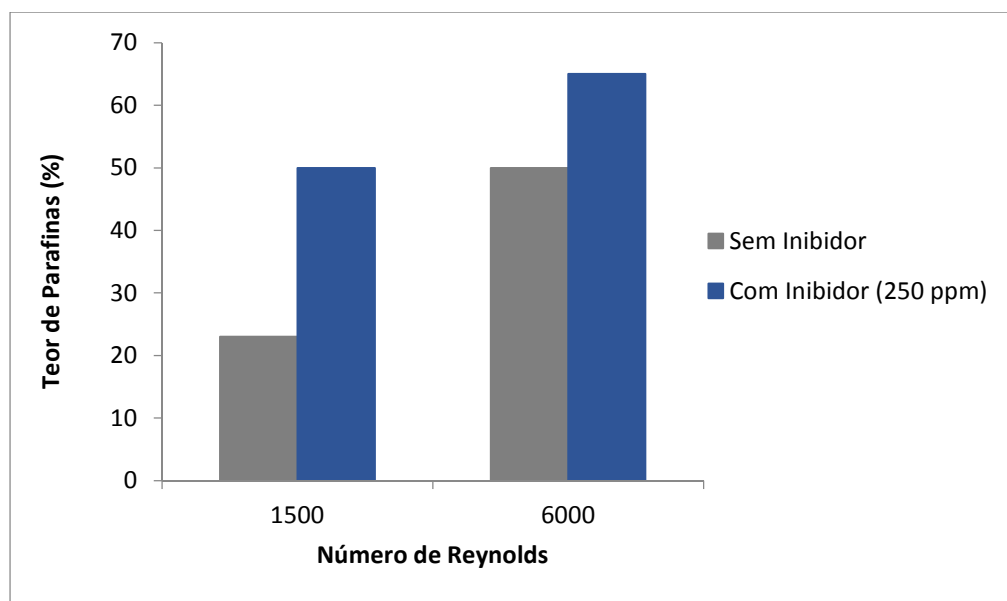


Figura 4.14: Teor de parafinas nas amostras de depósito recolhidas após os testes de 72 horas.

Os resultados obtidos indicam que, com o uso do inibidor, apesar de a massa total de depósito ter diminuído, houve um aumento na concentração de parafinas. Esse aumento pode estar associado com um aumento na resistência do depósito, dificultando operações de remoção mecânica. No entanto, essa relação da resistência do depósito com o seu teor de parafina ainda necessita ser investigada.

Com base nos resultados de teor de parafinas, foi possível calcular a massa de parafina presente em cada depósito. Os resultados são apresentados na Tabela 4.2 e referem-se à média das massas medidas em cada uma das seções válidas.

Tabela 4-2: Médias das massas de depósito total e parafinas para as subseções válidas. Testes de 72 horas.

Condição	Reynolds	Depósito sem inibidor (g)	Depósito com inibidor (g)	Parafinas sem inibidor (g)	Parafinas com inibidor (g)	Inibição Total (%)	Inibição Parafinas (%)
L3	1500	8,3707	5,4620	1,9587	2,7088	35%	-38%
L6	6000	6,0670	3,7261	3,0274	2,4369	39%	20%

Esses dados são também apresentados graficamente na Figura 4.15.

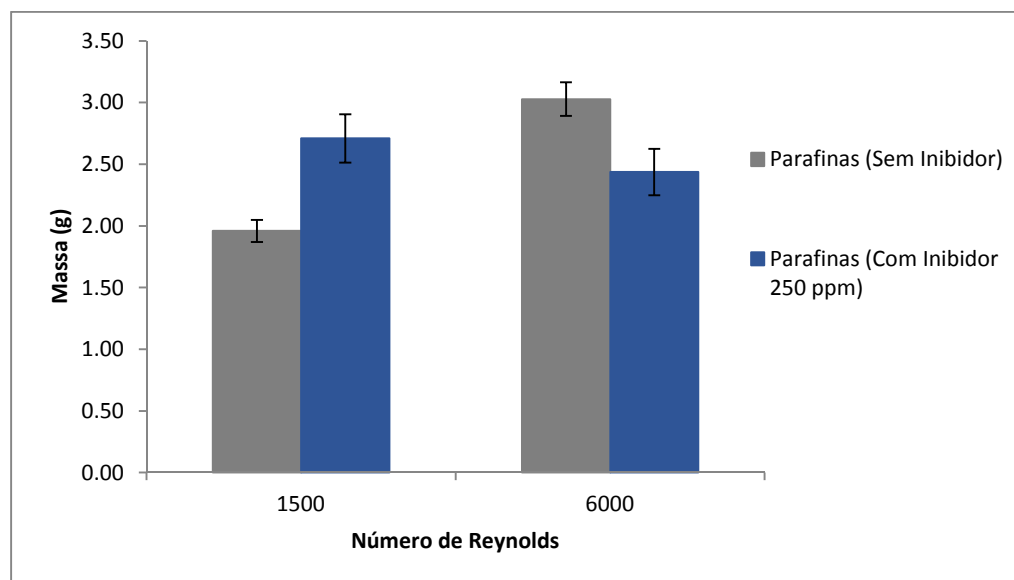


Figura 4.15: Médias das massas de parafina calculadas para cada subseção válidas nos ensaios de 72 horas.

Como pode ser verificado, em regime laminar não houve inibição efetiva, ao contrário, a massa de parafinas depositada na presença do inibidor aumentou em

38%. Já no regime turbulento, essa tendência foi revertida e uma redução da massa de parafinas da ordem de 20% foi observada.

4.2. Resultados obtidos no dedo-frio dinâmico

Em primeiro lugar, são apresentados os resultados obtidos com cada fluido de trabalho utilizado nos ensaios com o dedo-frio dinâmico. Evidencia-se assim, para cada fluido, o efeito da variação do número de Reynolds dos experimentos. No item seguinte, a comparação entre fluidos é realizada de forma a evidenciar os efeitos da variação da viscosidade.

4.2.1 Resultados obtidos no dedo-frio dinâmico com o fluido 1

A seguir são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos com o fluido 1 no dedo-frio dinâmico. Todos os testes tiveram a duração de 16 horas segundo prática comum na avaliação de inibidores. A realização de testes com outras durações não foi possível no prazo para a conclusão do presente trabalho.

Na Tabela 4.3 estão explícitos os resultados em termos de massas de depósito e valores de inibição obtidos. Cada resultado refere-se à média de triplicatas.

Tabela 4-3: Massas de depósito obtidas nos ensaios de dedo-frio com o fluido 1 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.

Condição	T_{fluido} (°C)	T_{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	Tensão (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)	μ (Pa.s)	Depósito Branco (g)	Depósito Inibidor (g)	Inibição (%)
D1	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	560	0,042	6,5	0,0014	1,1773	0,6927	41
D2	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	2242	0,297	2,6	0,0014	0,8513	0,5077	40

No gráfico da Figura 4.16 são descritos os resultados obtidos com o fluido 1 em dois níveis de Reynolds. As barras de erro referem-se às incertezas calculadas com base na dispersão das triplicatas de cada condição de ensaio, para um nível de confiança de 95%.

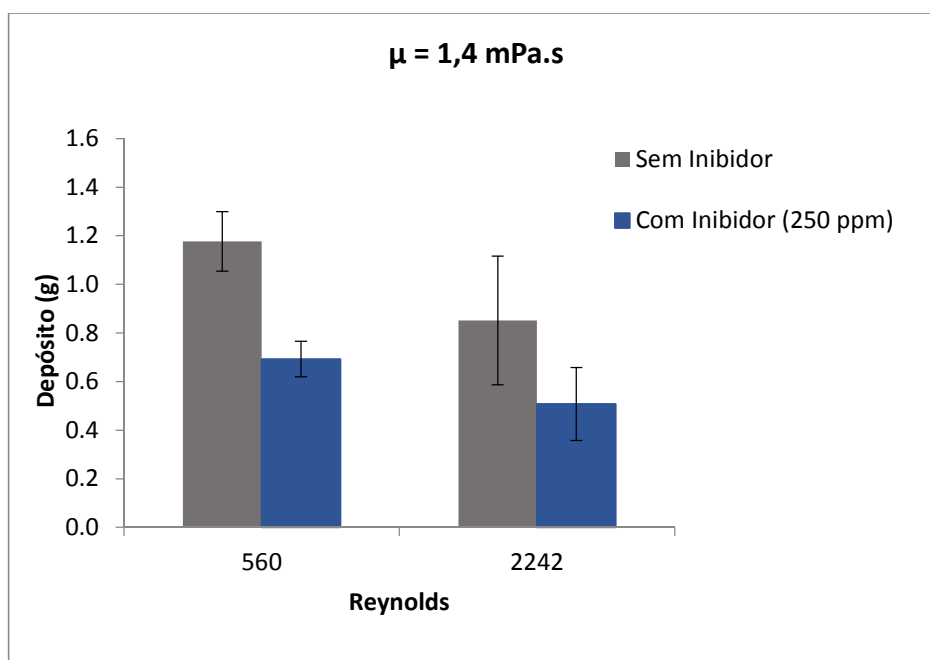


Figura 4.16: Massas de depósito após 16 horas de teste com viscosidade de fluido constante ($\mu=1,4$ mPa.s).

Pode-se observar que o aumento do número de Reynolds implicou diminuição das massas de depósito obtidas nos ensaios com óleo sem inibidor. Observando o comportamento da inibição química total (redução da massa global de depósito), a variação do número de Reynolds não produziu efeitos significativos. Pode-se concluir que, considerando-se a incerteza de medição, não se pôde evidenciar nenhuma tendência clara de como a inibição total é afetada pela variação de Reynolds.

A variação de Reynolds é apenas um dos reflexos do aumento da rotação do dedo-frio. Como pode ser observado, a tensão de cisalhamento na superfície do dedo-frio também varia com aumento de Reynolds. No entanto, como pode ser verificado na Tabela 4.3, a variação na tensão adimensional é menor que a variação na tensão absoluta, respectivamente 60% e 600% aproximadamente.

Os depósitos obtidos a partir das amostras com e sem inibidor foram recolhidos e analisados por HTGC. Nas Figuras 4.17 e 4.18 são apresentadas as distribuições por átomos de carbono da fração parafínica presente nos depósitos.

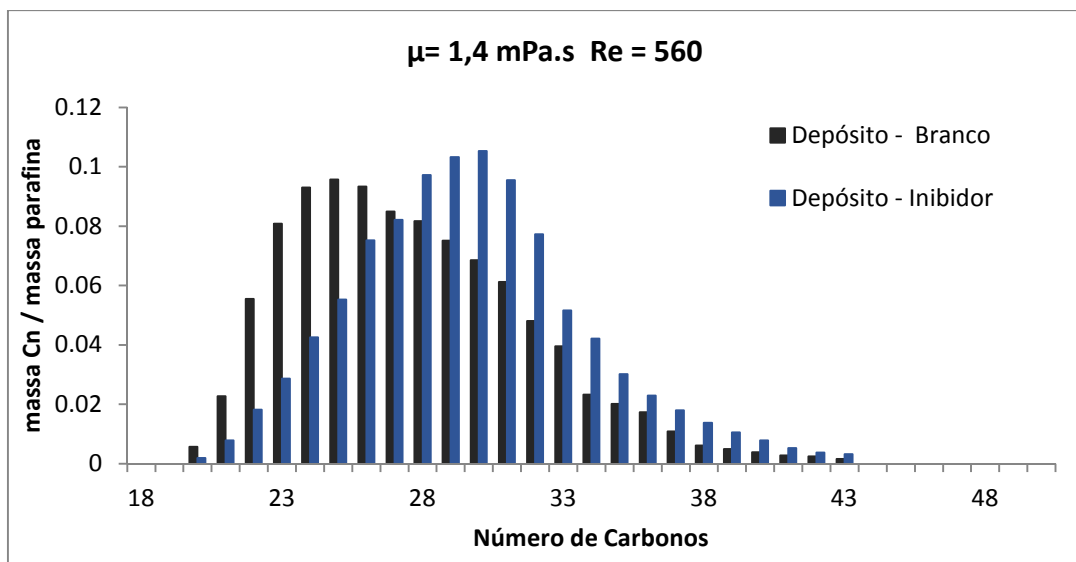


Figura 4.17: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 16 horas ($\mu = 1,4$ mPa.s Re = 560).

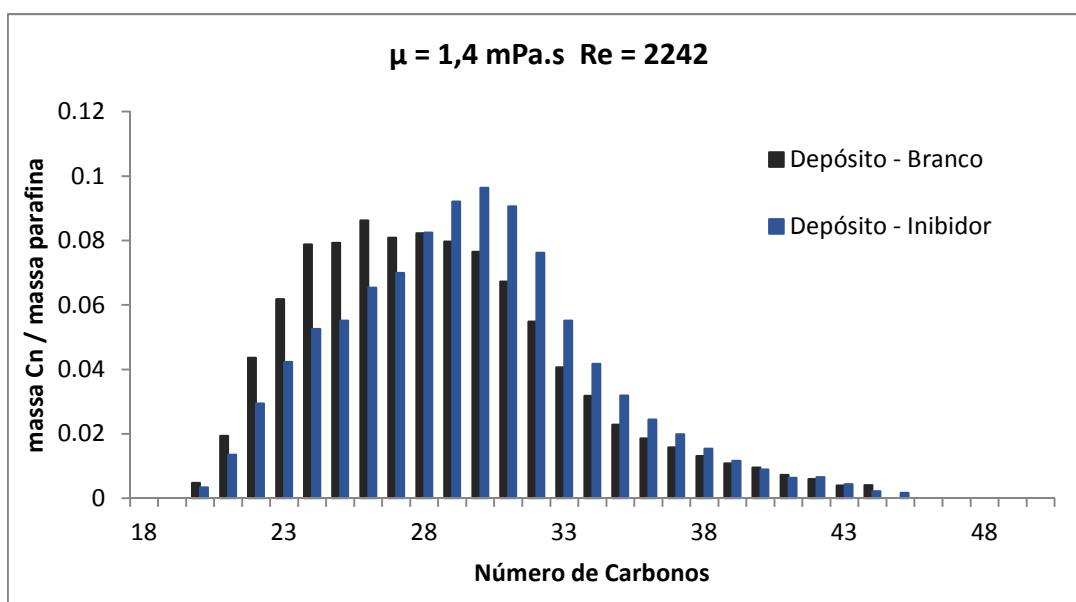


Figura 4.18: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 16 horas ($\mu = 1,4$ mPa.s Re = 2242).

Pode-se observar o enriquecimento em frações mais pesadas dos depósitos obtidos a partir do óleo aditivado com o inibidor.

O teor total de parafinas foi calculado e é apresentado na Tabela 4.4. Cada amostra foi analisada três vezes no cromatógrafo. Os resultados reportados referem-se à média das triplicatas.

Tabela 4-4: Teor de parafinas nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com o fluido 1 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.

Condição	T_{fluido} (°C)	T_{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	Tensão (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)	μ (Pa.s)	Teor de parafinas Branco (%)	Teor de parafinas Inibidor (%)
D1	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	560	0,042	6,5	0,0014	18	43
D2	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	2242	0,297	2,6	0,0014	23	37

A partir destes dados é possível o cálculo da massa de parafinas efetivamente presente nos depósitos. Os resultados são apresentados na Tabela 4.5, a seguir.

Tabela 4-5: Massa de parafina nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com o fluido 1 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.

Condição	T_{fluido} (°C)	T_{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	Tensão (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)	μ (Pa.s)	Parafinas Branco (g)	Parafinas Inibidor (g)	Inibição (%)
D1	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	560	0,042	6,5	0,0014	0,2119	0,2979	-41
D2	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	2242	0,297	2,6	0,0014	0,1958	0,1878	4

No gráfico da Figura 4.19 está descrita a influência da variação de Reynolds na massa de parafinas presente nos depósitos.

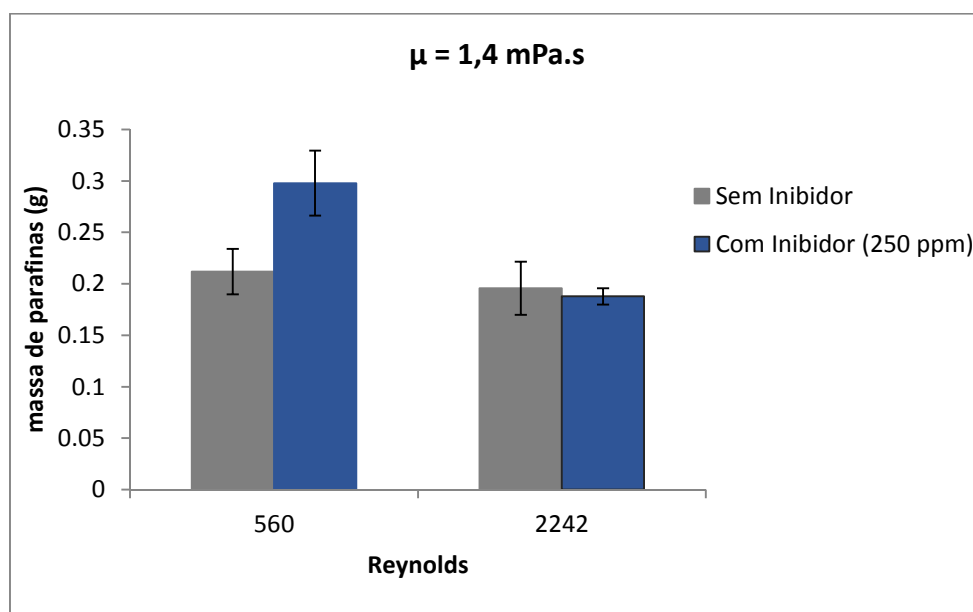


Figura 4.19: Massa de parafinas nos depósitos após 16 horas de teste com viscosidade constante ($\mu = 1,4 \text{ mPa.s}$).

A variação de Reynolds não produziu alteração na massa de parafinas presente no ensaio sem inibidor. Este fato corrobora dados da literatura que demonstram que a variação de Reynolds provoca efeitos na porosidade dos depósitos conforme discutido no capítulo 2 do presente texto, item 2.7.

Não houve inibição efetiva no ensaio com o menor nível de Reynolds, em regime laminar. De fato, houve aumento da massa de parafinas depositada em 41%. No teste no maior nível de Reynolds a inibição efetiva foi de 4%, praticamente nula, levando-se em consideração as incertezas associadas à medição. Verifica-se maior influência do produto, mesmo que negativa, em regime laminar.

4.2.2.

Resultados obtidos no dedo-frio dinâmico com o fluido 2

A seguir são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos com o fluido 2 no dedo-frio dinâmico. Na Tabela 4.6 estão explícitos os resultados em termos de massas de depósito e valores de inibição obtidos. Cada resultado refere-se à média de triplicatas. Assim como feito com o fluido 1, todos os testes tiveram duração de 16 horas.

Tabela 4-6: Massas de depósito obtidas nos ensaios de dedo-frio com o fluido 2 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.

Condição	T _{fluido} (°C)	T _{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	Tensão (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)	μ (Pa.s)	Depósito Branco (g)	Depósito Inibidor (g)	Inibição (%)
D3	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	564	0,635	6,0	0,0054	1,3175	0,5570	58
D4	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	2251	4,672	2,8	0,0054	0,7483	0,5047	33

No gráfico da Figura 4.20 os resultados obtidos com o fluido 2, em dois níveis de Reynolds, são apresentados. As barras de erro referem-se às incertezas calculadas com base na dispersão das triplicatas de cada condição de ensaio, para um nível de confiança de 95%.

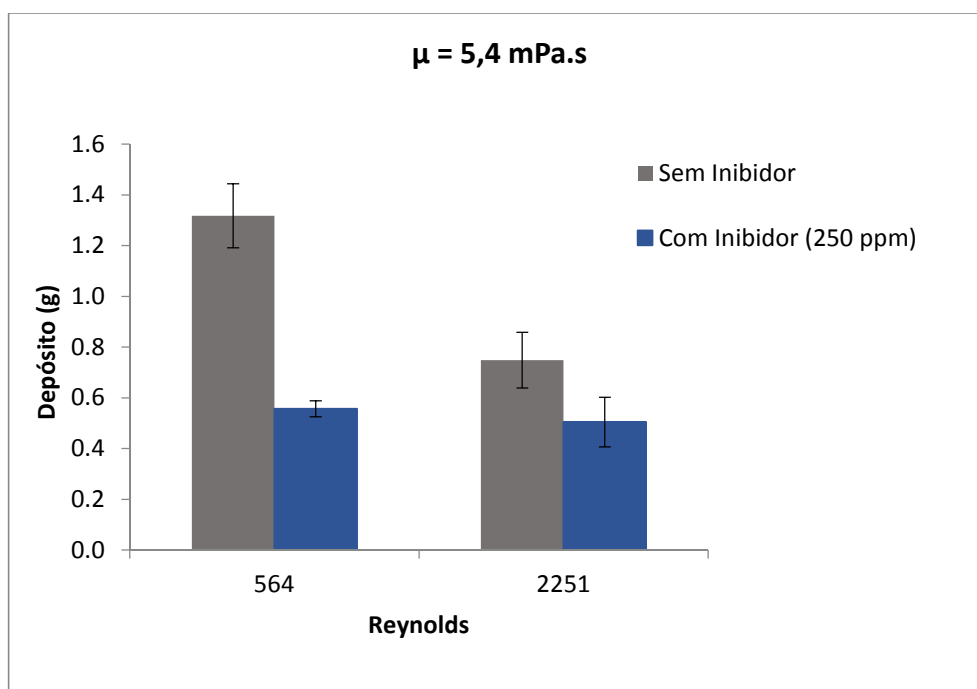


Figura 4.20: Massas de depósito após 16 horas de teste com viscosidade de fluido constante ($\mu=5,4$ mPa.s).

Pode-se observar que o aumento do número de Reynolds implicou diminuição das massas de depósito obtidas nos ensaios com óleo sem inibidor.

Observando o comportamento da inibição química total (redução da massa global de depósito), a variação do número de Reynolds produziu valores de inibição de 58% e 33% para regime laminar e turbulento, respectivamente.

O aumento na rotação também implicou aumento da tensão de cisalhamento na superfície do cilindro por um fator de aproximadamente 7 vezes. Já a tensão adimensional sofre menor variação, com redução de aproximadamente duas vezes.

Os depósitos obtidos a partir das amostras com e sem inibidor foram recolhidos e analisados por HTGC. Nas Figuras 4.21 e 4.22 são apresentadas as distribuições por átomos de carbono da fração parafínica presente nos depósitos.

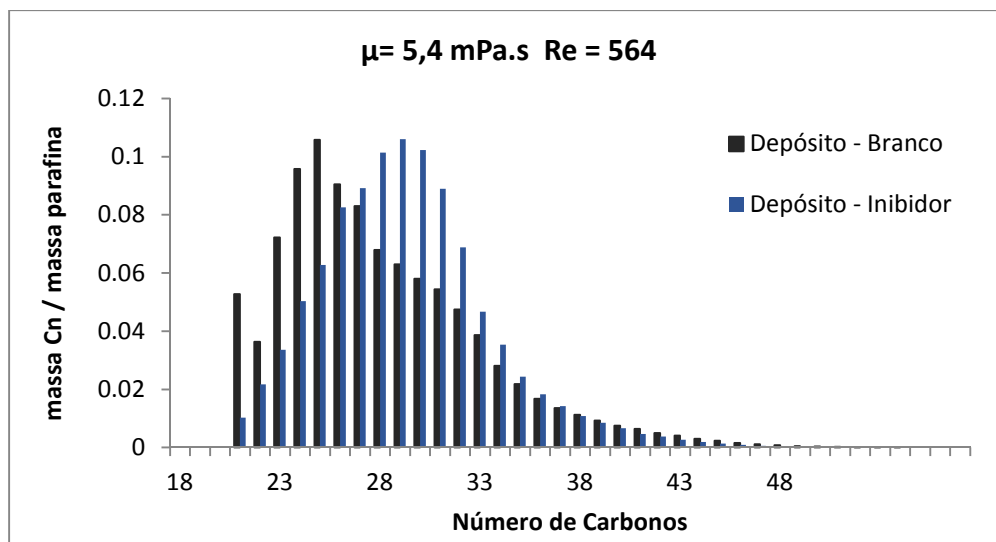


Figura 4.21: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 16 horas ($\mu = 5,4$ mPa.s $Re = 564$).

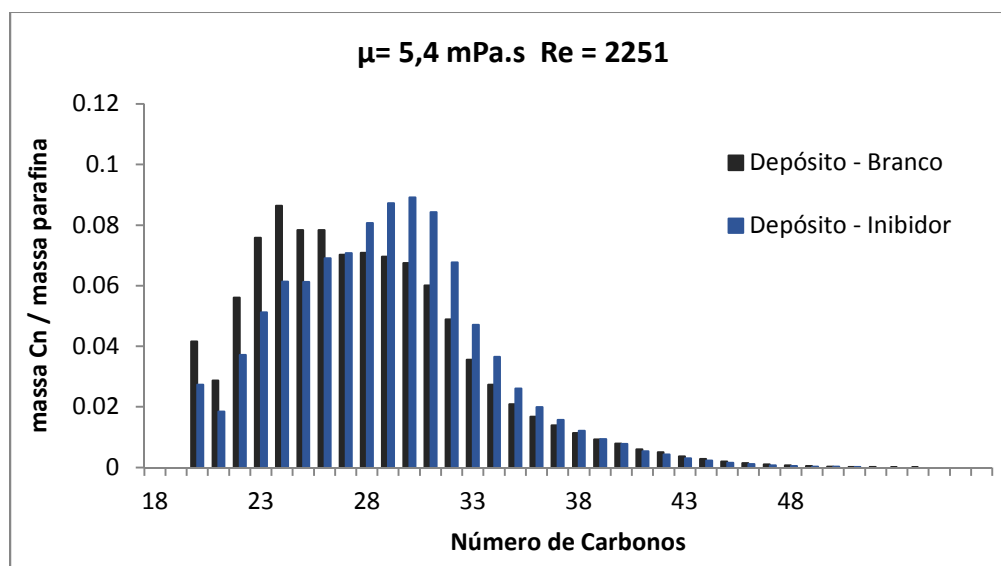


Figura 4.22: Distribuição de Átomos de Carbono obtida por HTGC dos depósitos obtidos após os testes de 16 horas ($\mu = 5,4$ mPa.s $Re = 2251$).

O enriquecimento em frações mais pesadas dos depósitos obtidos a partir do óleo aditivado com o inibidor pode ser observado.

O teor total de parafinas foi, então, calculado e é apresentado na Tabela 4-7.

Tabela 4-7: Teor de parafinas nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com o fluido 2 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.

Condição	T _{fluido} (°C)	T _{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	Tensão (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)	μ (Pa.s)	Teor de parafinas Branco (%)	Teor de parafinas Inibidor (%)
D3	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	564	0,635	6,0	0,0054	15	40
D4	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	2251	4,672	2,8	0,0054	19	26

A partir destes dados é possível o cálculo da massa de parafinas efetivamente presente nos depósitos. Os resultados são apresentados na Tabela 4-8, a seguir:

Tabela 4-8: Massa de parafinas nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com o fluido 2 (viscosidade constante) e em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.

Condição	T _{fluido} (°C)	T _{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	Tensão (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)	μ (Pa.s)	Parafinas Branco (g)	Parafinas Inibidor (g)	Inibição Parafinas (%)
D3	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	564	0,635	6,0	0,0054	0,1976	0,2228	-13
D4	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	2251	4,672	2,8	0,0054	0,1422	0,1312	8

No gráfico da Figura 4.23 esses resultados são apresentados para facilitar a comparação.

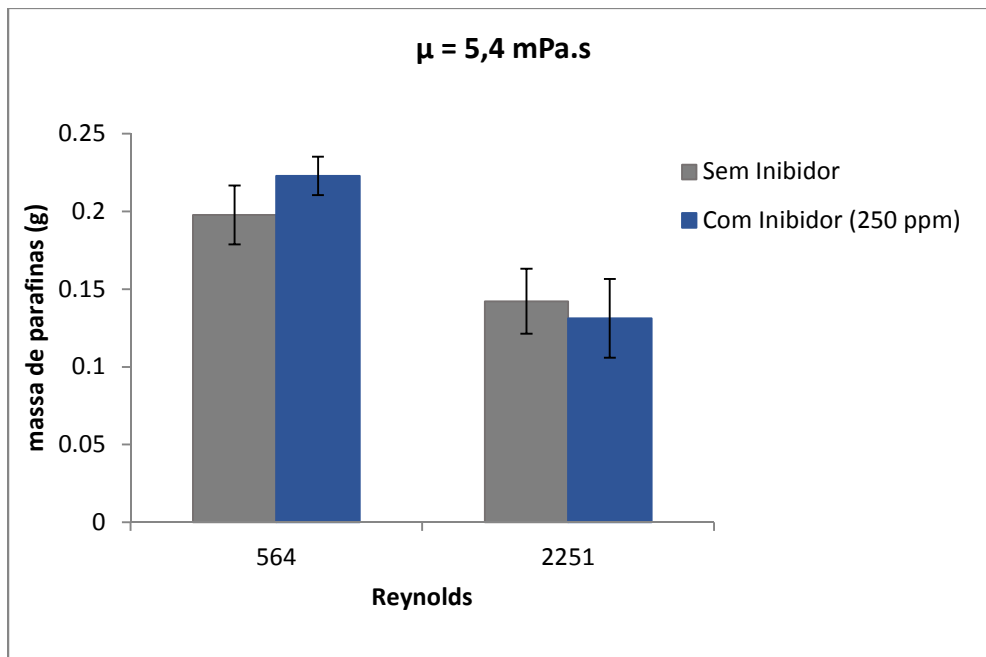


Figura 4.23: Massa de parafinas nos depósitos após 16 horas de teste com viscosidade constante ($\mu = 5,4$ mPa.s).

O aumento de Reynolds implicou redução na massa de parafinas presente nos ensaios com o fluido 2.

Pode-se dizer que não se observou inibição representativa nos dois níveis de Reynolds avaliados. Levando-se em conta a incerteza das medidas, o incremento ou redução das massas depositadas pode ser considerado nulo.

4.2.3.

Comparação dos resultados obtidos no dedo-frio dinâmico com os fluidos 1 e 2

Conforme premissa estabelecida para o trabalho, os fluidos 1 e 2 possuem a mesma parafina, diluída na mesma concentração, em solventes de viscosidades distintas. Os experimentos foram planejados de forma a manter constantes a razão $\frac{\Delta C}{\Delta T}$ e o número de Reynolds, com variação da viscosidade nos experimentos. Os resultados em termos de depósito total são resumidos na Tabela 4.9 e apresentados nos gráficos das Figuras 4.24 e 4.25.

Tabela 4-9: Massas de depósito obtidas nos ensaios de dedo-frio com variação da viscosidade do fluido em dois níveis de Reynolds. Testes de 16 horas.

Condição	Fluido	T _{fluido} (°C)	T _{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	Tensão (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)	μ (Pa.s)	Depósito Branco (g)	Depósito Inibidor (g)	Inibição (%)
D1	1	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	560	0,042	6,5	0,0014	1,1773	0,6927	41
D2	1	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	2242	0,297	2,6	0,0014	0,8513	0,5077	40
D3	2	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	564	0,635	6,0	0,0054	1,3175	0,5570	58
D4	2	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	2251	4,672	2,8	0,0054	0,7483	0,5047	33

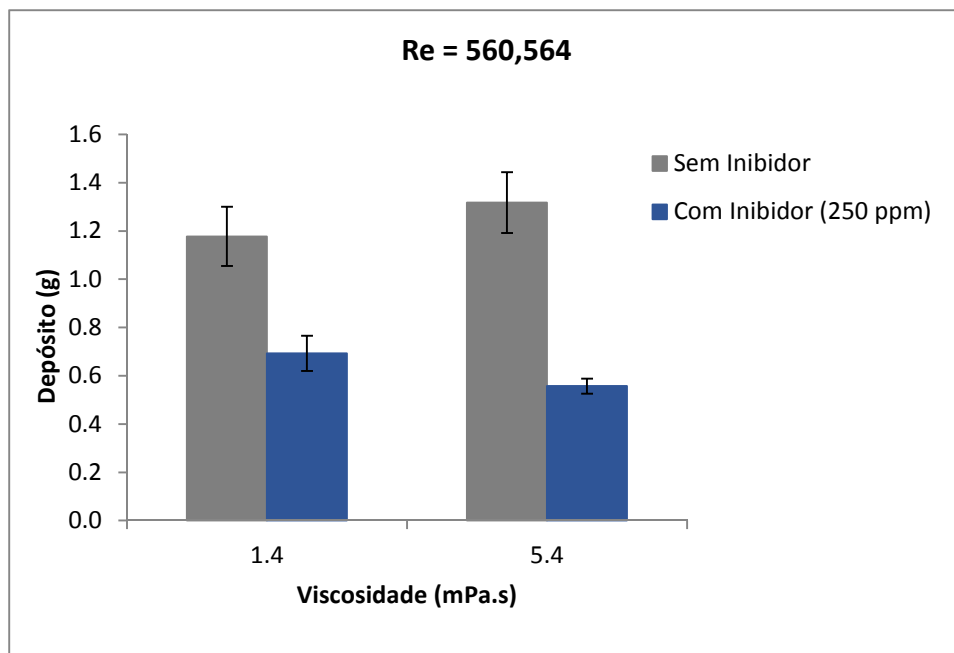


Figura 4.24: Massas de depósito após 16 horas de teste com número de Reynolds aproximadamente constante (Re = 560 para fluido 1 e 564 para fluido 2).

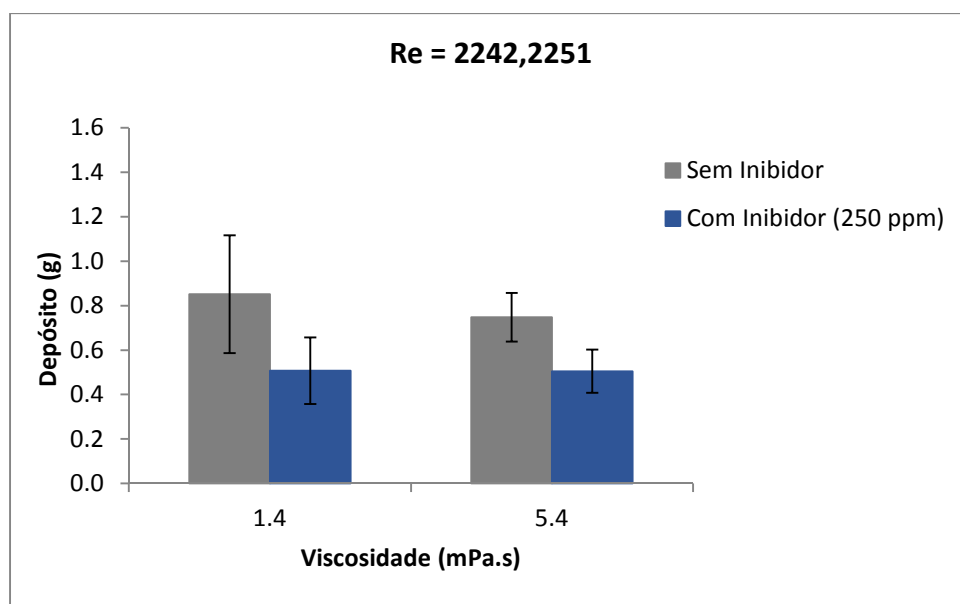


Figura 4.25: Massas de depósito após 16 horas de teste com número de Reynolds aproximadamente constante ($Re = 2242$ para fluido 1 e 2251 para fluido 2).

O teor de parafinas pôde ser calculado para cada depósito obtido a partir das análises cromatográficas e os resultados são apresentados na Tabela 4.10.

Tabela 4-10: Teor de parafinas nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com variação da viscosidade do fluido em dois níveis de Reynolds.

Condição	Fluido	T_{fluido} (°C)	T_{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	Tensão (Pa)	τ^* ($\times 10^{-2}$)	μ (Pa.s)	Teor de parafinas Branco (%)	Teor de parafinas Inibidor (%)
D1	1	20,0	10,0	$1,95 \times 10^{-3}$	560	0,042	6,5	0,0014	18	43
D2	1	20,0	10,0	$1,95 \times 10^{-3}$	2242	0,297	2,6	0,0014	23	37
D3	2	25,7	15,7	$1,95 \times 10^{-3}$	564	0,635	6,0	0,0054	15	40
D4	2	25,7	15,7	$1,95 \times 10^{-3}$	2251	4,672	2,8	0,0054	19	26

Em todos os casos, a presença do inibidor levou a depósitos mais concentrados em parafinas, ou seja, depósitos menos porosos. Conforme verificado, a mesma tendência foi observada no loop.

Com base nos resultados de teor de parafinas, foi possível calcular a massa de parafina presente nos depósitos recolhidos. Na Tabela 4.11 e nos gráficos das Figuras 4.26 e 4.27 os resultados em termos de massa de parafina depositada são apresentados.

Tabela 4-11: Massa de parafina nos depósitos obtidos nos ensaios de dedo-frio com variação da viscosidade do fluido em dois níveis de Reynolds.

Condição	Fluido	T _{fluido} (°C)	T _{dedo} (°C)	$\frac{\Delta C}{\Delta T}$ (°C ⁻¹)	Re	Tensão (Pa)	τ^* (x10 ⁻²)	μ (Pa.s)	Parafinas Branco (g)	Parafinas Inibidor (g)	Inibição (%)
D1	1	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	560	0,042	6,5	0,0014	0,2119	0,2979	-41
D2	1	20,0	10,0	1,95x10 ⁻³	2242	0,297	2,6	0,0014	0,1958	0,1878	4
D3	2	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	564	0,635	6,0	0,0054	0,1976	0,2228	-13
D4	2	25,7	15,7	1,95x10 ⁻³	2251	4,672	2,8	0,0054	0,1422	0,1312	8

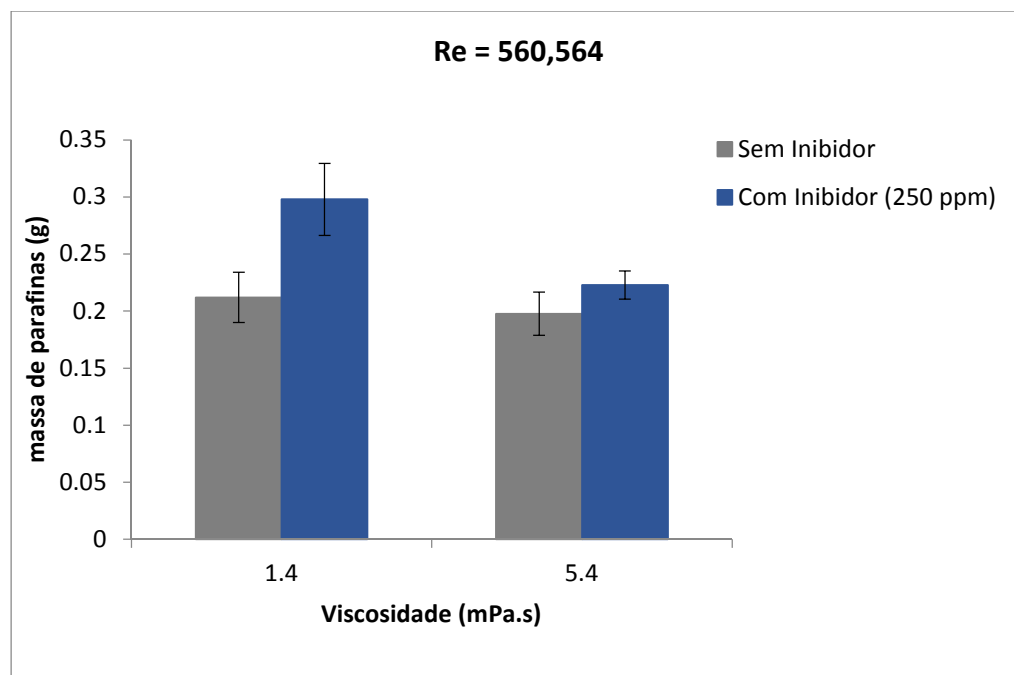


Figura 4.26: Massa de parafinas nos depósitos após 16 horas de teste com número de Reynolds aproximadamente constante (Re = 560 para o fluido 1 e 564 para o fluido 2).

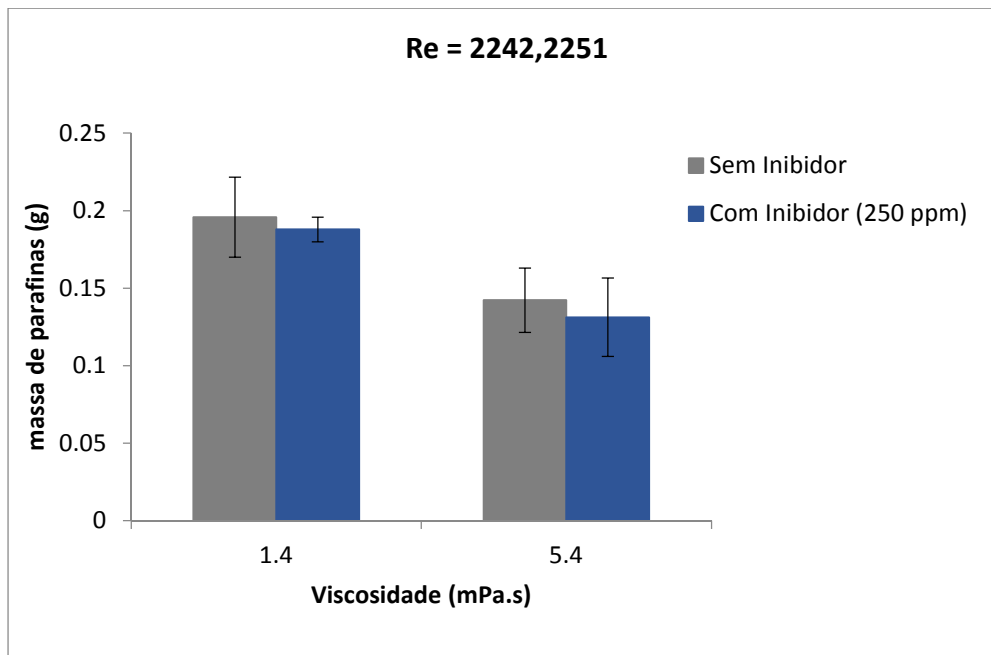


Figura 4.27: Massa de parafinas nos depósitos após 16 horas de teste com número de Reynolds constante ($Re = 2242$ para o fluido 1 e 2251 para o fluido 2).

Observando os pares de testes D1/D3 e D2/D4, verifica-se que a variação da viscosidade por um fator de quatro vezes não produziu as alterações esperadas nas massas de depósito total com e sem inibidor nos ensaios de dedo-frio, mantidos constantes os números de Reynolds. No par D1/D3, esta variação de viscosidade produziu alteração na massa total de depósito de 12% nos ensaios sem inibidor. Com inibidor verificou-se variação de 20% da massa depositada. No par D2/D4 as variações foram de 12% e 0,6% para os testes sem e com inibidor, respectivamente. Em relação à massa de parafinas também não houve alteração significativa. No menor nível de Reynolds, ou seja, no par de testes D1/D3, a variação na massa de parafina foi de 7% nos ensaios sem inibidor. Com inibidor a alteração foi de 25%. No nível mais elevado de Reynolds, testes D2/D4, nos ensaios sem inibidor a variação foi de 27% e nos testes com inibidor o impacto da variação da viscosidade foi de 30%. Estas tendências podem ser observadas nas Tabelas 4.9 e 4.11.

Esperava-se que o aumento da viscosidade produzisse depósitos menores pelo seu efeito redutor do processo difusivo. O incremento da ordem de quatro vezes no valor da viscosidade, utilizado nos experimentos, levaria a uma redução da mesma ordem na taxa de deposição pelo mecanismo de difusão, conforme Equações 2-1, 2-15 e 2-16; fato não observado conforme já exposto.

Interessante ressaltar que, nestes mesmos pares de testes, além do número de Reynolds constante, a tensão adimensional também se manteve aproximadamente constante, a despeito de variações na tensão absoluta da ordem de 15 vezes.

A viscosidade do fluido, além de influenciar o transporte de massa, conforme já discutido, também está associada ao transporte de calor. Para avaliar o efeito da variação da viscosidade dos fluidos sob a ótica da troca de calor, a Tabela 4.12 foi construída:

Tabela 4-12: Números de Prandtl dos fluidos 1 e 2.

Condição	Fluido	T _{fluido} (°C)	T _{dedo} (°C)	cp (J/kg.K)	μ (Pa.s)	k (W/m.K)	Re	Prandtl
D1	1	20	10	2060	0,0014	0,131	561	22
D2	1	20	10	2060	0,0014	0,131	2242	22
D3	2	25,7	15,7	2092	0,0054	0,137	564	82
D4	2	25,7	15,7	2092	0,0054	0,137	2251	82

O número de Prandtl dos fluidos foi calculado conforme Equação 4-1.

$$Pr = \frac{cp\mu}{k} \quad (4-1)$$

Onde cp é o calor específico do fluido, K é a condutividade térmica do fluido e μ a viscosidade absoluta na temperatura do fluido.

Verifica-se que o aumento da viscosidade reflete em um aumento no adimensional Prandtl. O número de Prandtl fornece uma razão entre as difusividades de momento e térmica. Tem-se, assim, que o valor de Prandtl influencia o crescimento relativo das espessuras das camadas limite de velocidade e térmica (Incropera, 2008). O impacto na deposição de parafinas da diferença entre os valores de Prandtl entre os fluidos pode ser a razão do comportamento verificado nos experimentos. Para estimar a direção deste impacto pode-se, por analogia ao escoamento em tubo circular, utilizar a correlação de *Dittus-Boelter* para estimativa do número de Nusselt, função do número de Prandtl. Esta correlação é apresentada na equação 4-2.

$$Nu = 0,023Re^{\frac{4}{5}}Pr^n \quad (4-2)$$

Onde $n = 0,3$ para temperatura da superfície mais fria que a temperatura do fluido.

O cálculo do termo $Pr^{0,3}$ foi realizado e os resultados inseridos na Tabela 4.13.

Tabela 4-13: Análise da troca de calor por variação da viscosidade. Cálculo de $Pr^{0,3}$.

Condição	Fluido	T _{fluido} (°C)	T _{dedo} (°C)	cp (J/kg.K)	μ (Pa.s)	k (W/m.K)	Re	Prandtl	Pr ^{0,3}
D1	1	20	10	2060	0,0014	0,131	561	22	2,5
D2	1	20	10	2060	0,0014	0,131	2242	22	2,5
D3	2	25,7	15,7	2092	0,0054	0,137	564	82	3,8
D4	2	25,7	15,7	2092	0,0054	0,137	2251	82	3,8

Verifica-se que a variação da viscosidade *de bulk* do fluido em 3,8 vezes implica aumento no termo $Pr^{0,3}$ por um fator de 1,5 vezes. Pela correlação de *Dittus-Boelter* este impacto seria refletido no número de Nusselt, e na troca de calor, pelo mesmo fator nos experimentos com Reynolds constante. Um aumento no fluxo de calor significaria um aumento do gradiente radial de temperatura $\left(\frac{dT}{dr}\right)$, apesar da diferença de temperatura, entre o dedo-frio e os fluidos, no conjunto dos experimentos ter se mantido aproximadamente constante. Pelo modelo de difusão molecular, apresentado na Equação 2-2, o aumento no gradiente radial de temperatura induziria a um aumento na taxa de deposição.

Assim, a redução esperada na taxa de deposição pelo aumento da viscosidade pode estar sendo mascarada pelo aumento do fluxo de calor, nos experimentos com o fluido mais viscoso. No entanto, apenas uma modelagem precisa do fenômeno pode elucidar o real impacto.

4.3.

Comparação dos resultados obtidos no dedo-frio dinâmico e loop de seção tubular

Os resultados obtidos no loop e no dedo-frio foram consolidados e são aqui apresentados para comparação.

Na Tabela 4-14 são apresentados os resultados obtidos em termos de massa total do depósito, ou seja, a que leva em conta a redução na massa total do depósito, incluindo sua fração líquida. Os dados de massa referem-se às médias obtidas nas pesagens dos depósitos nos ensaios de dedo-frio e às médias das massas de depósito recolhidas em cada subseção de deposição do loop. Além dos valores de viscosidade do fluido e número de Reynolds, foram incluídos nas tabelas os valores de tensão cisalhante e tensão adimensional para cada experimento. Apenas o fluido 1 foi analisado no loop, conforme já mencionado.

Tabela 4-14 Dados referentes aos depósitos recolhidos nos experimentos realizados no loop e no dedo-frio. Resultados em termos de depósito total.

	Fluido	$T_{\text{óleo}}/T_{\text{fluido refrigerante}}$ (°C)	Reynolds	μ (Pa.s)	Tensão (Pa)	τ^* ($\times 10^{-2}$)	Depósito Total (g)	Depósito Total com inibidor (g)	Inibição Total (%)
Dedo-frio	1	20/10	560	0,014	0,042	6,5	1,1773	0,6927	41
	1	20/10	2242	0,014	0,297	2,6	0,8513	0,5077	40
Loop	1	20/10	1500	0,014	0,096	1,1	8,3707	5,462	35
	1	20/10	6000	0,014	1,32	0,9	6,0670	3,726	39

Verifica-se que a tendência de redução do depósito total com o aumento do número de Reynolds é observada nos dois tipos de equipamento, para os ensaios sem e com inibidor.

Na Figura 4.28 é apresentado gráfico com os resultados de inibição total em função do número de Reynolds dos experimentos.

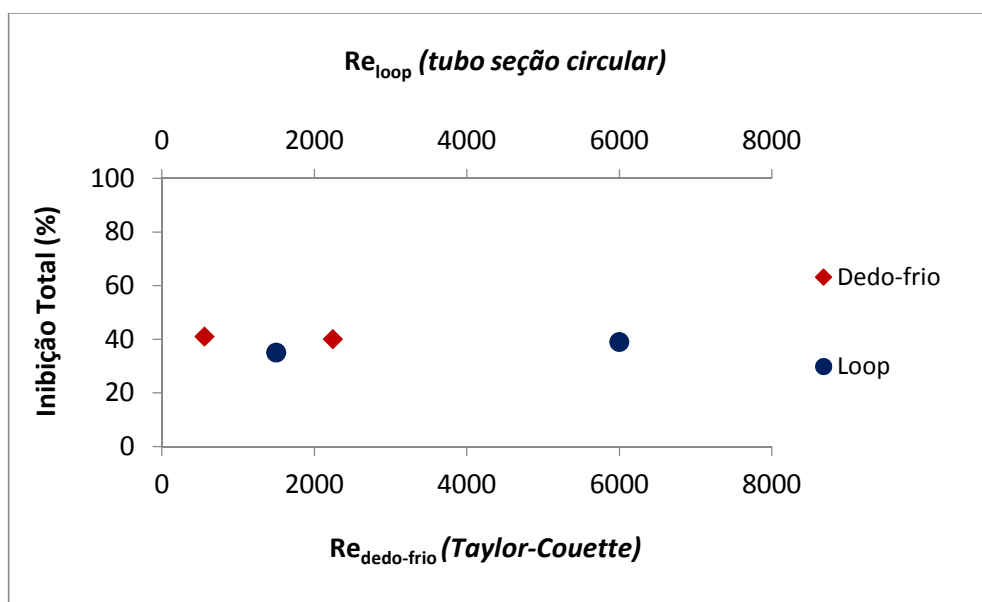


Figura 4.28: Resultados de inibição total obtidos nos testes no loop e no dedo-frio com o fluido 1.

Pode-se observar que os resultados de inibição total, obtidos no dedo-frio rotativo com o fluido 1, são semelhantes aos obtidos no loop com o mesmo fluido, independente da condição operacional dos equipamentos.

Na Tabela 4.15, os resultados em termos de teor de parafinas são apresentados. Conforme já discutido, o teor de parafinas foi obtido por meio de análises de cromatografia dos depósitos recolhidos ao final de cada teste.

Tabela 4-15: Dados referentes aos depósitos recolhidos nos experimentos realizados no loop e no dedo-frio. Resultados em termos de teor de parafinas nos depósitos.

	Fluido	T_{oleo}/T_{fluido} refrigerante (°C)	Reynolds	μ (Pa.s)	Tensão (Pa)	τ^* ($\times 10^{-2}$)	Teor de Parafinas (%)	Teor de Parafinas com inibidor (%)
Dedo-frio	1	20/10	560	0,014	0,042	6,5	18	43
	1	20/10	2242	0,014	0,297	2,6	23	37
Loop	1	20/10	1500	0,014	0,096	1,1	23	50
	1	20/10	6000	0,014	1,32	0,9	50	65

Em todos os ensaios realizados com inibidor, os depósitos resultantes apresentaram maior teor de parafinas do que os obtidos sem a presença do produto, conforme exposto na tabela. Esta tendência foi observada tanto no dedo-frio quanto no loop e nas diferentes condições de escoamento estabelecidas para

cada um destes aparatos. Este dado corrobora o trabalho de Chi (2017) onde a mesma tendência foi observada.

Já na Tabela 4.16 são apresentados os resultados em termos de massa de parafina presente nos depósitos e da inibição efetiva. A inibição efetiva considera apenas a variação na massa de parafina presente no depósito, com o uso do inibidor.

Tabela 4-16: Dados referentes aos depósitos recolhidos nos experimentos realizados no loop e no dedo-frio. Resultados em termos de massa de parafinas.

	Fluido	$T_{\text{óleo}}/T_{\text{fluido refrigerante}}$ (°C)	Reynolds	μ (Pa.s)	Tensão (Pa)	τ^* ($\times 10^{-2}$)	Parafina (g)	Parafina com inibidor (g)	Inibição Parafinas (%)
Dedo-frio	1	20/10	560	0,014	0,042	6,5	0,2119	0,2979	-41
	1	20/10	2242	0,014	0,297	2,6	0,1958	0,1878	4
Loop	1	20/10	1500	0,014	0,096	1,1	1,9587	2,7088	-38
	1	20/10	6000	0,014	1,32	0,9	3,0274	2,4369	20

Apesar da variação de Reynolds, nota-se que a massa de depósito permanece aproximadamente constante, nos ensaios sem inibidor com o fluido 1. No loop, a tendência observada foi de incremento da massa depositada com o aumento de Reynolds.

Nos ensaios com inibidor, redução da massa de parafinas com o aumento de Reynolds pôde ser observada.

Na Figura 4.29 são apresentados os resultados de inibição efetiva em função do número de Reynolds dos experimentos.

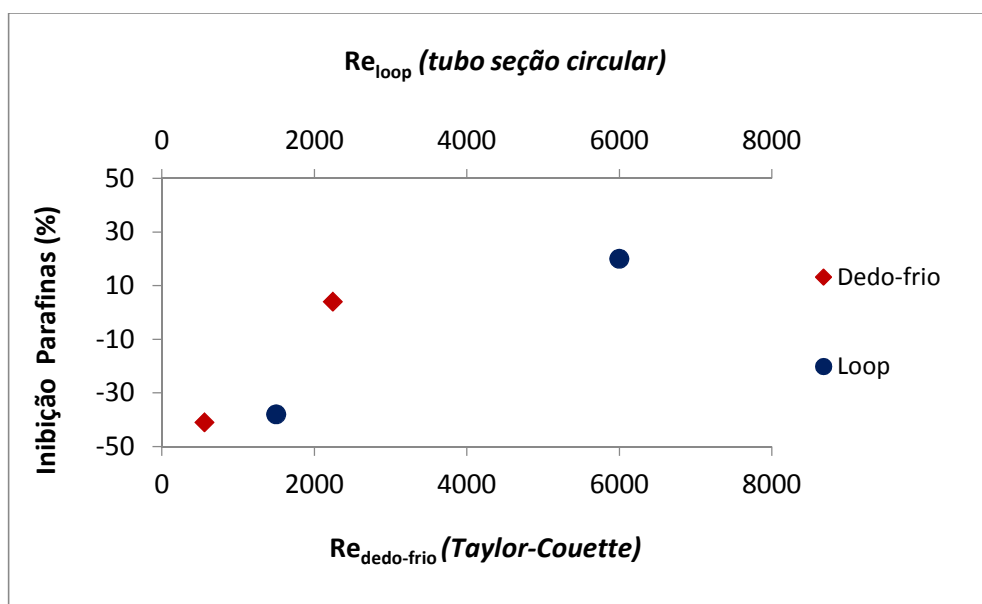


Figura 4.29: Resultados de Inibição Efetiva obtidos nos testes no loop e no dedo-frio com o fluido 1.

Verifica-se maior influência do inibidor, mesmo que negativa, nos menores níveis de Reynolds. Nestes experimentos, em regime laminar, não houve inibição efetiva, pelo contrário, houve incremento significativo da massa de parafinas depositada.

Importante lembrar que neste trabalho não foi fornecido pelo fabricante o princípio ativo, ou classe de polímero, presente no inibidor utilizado nos testes. Para a proposição de mecanismos de atuação esta seria uma informação relevante.

Ressalta-se ainda a ampla faixa de tensões avaliadas nos experimentos com variação de aproximadamente 30 vezes considerando todo o conjunto de testes, independente do equipamento. A tensão absoluta, função da vazão de operação ou rotação do dedo-frio, acopla-se à variação de Reynolds e também à aspectos térmicos, tornando complexa a avaliação dos parâmetros isolados. No entanto, com a adimensionalização selecionada para a tensão, a variação da tensão adimensional, τ^* , torna-se muito menor. No loop, a tensão adimensional permaneceu aproximadamente constante, independente da variação do número de Reynolds, como pode ser verificado no gráfico da Figura 4.30.

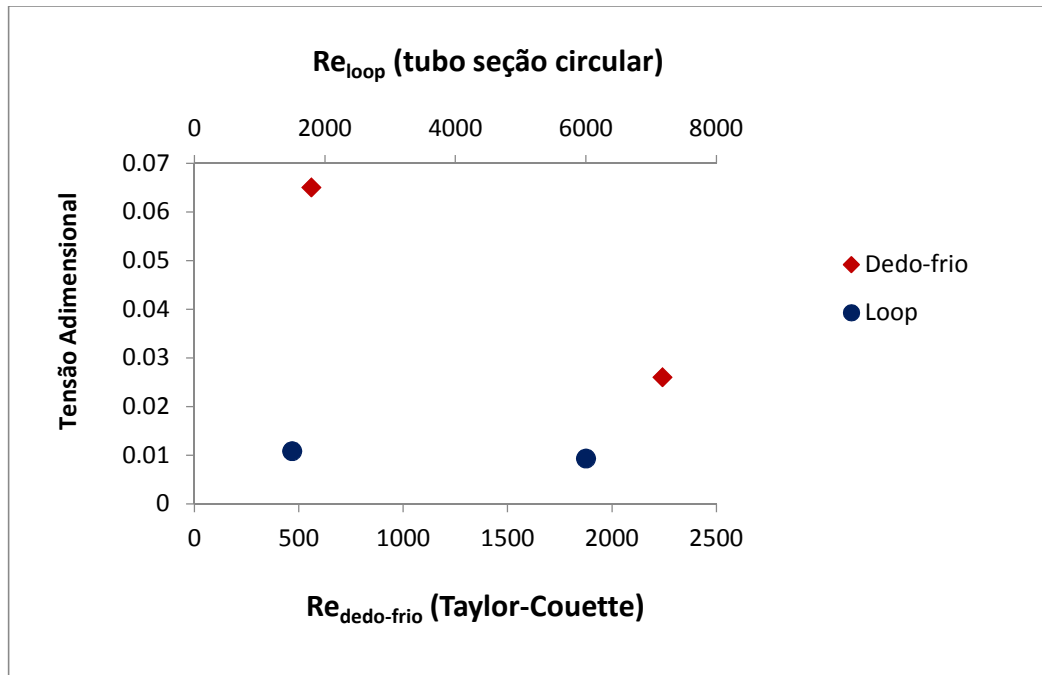


Figura 4.30: Tensão adimensional em função do número de Reynolds para os testes no loop e dedo-frio com o fluido 1.

No dedo-frio, a ampla faixa de rotações disponível permitiu tensões de cisalhamento maiores do que as obtidas no loop. Para igualar, por exemplo, a maior tensão absoluta obtida no dedo-frio (4,672 Pa com o fluido 2), uma bomba com o dobro da capacidade de vazão deveria ser utilizada no loop, em experimentos com Reynolds da ordem de 12000. Fica como sugestão para trabalhos futuros a realização de testes em maiores vazões (maiores tensões e número de Reynolds).

5 Conclusões e Sugestões

O objetivo principal do presente trabalho foi comparar a deposição e a inibição química em dois sistemas de indução à deposição de parafinas, sistemas esses, com geometrias completamente diferentes, o dedo-frio dinâmico e o loop de parafinação.

A principal vantagem do uso do dedo-frio decorre da utilização de volumes muito menores de amostra, tornando-o prático para a avaliação de produtos inibidores. No entanto, o escoamento produzido neste aparato é de natureza complexa e de difícil extrapolação para cenários de campo.

A análise do escoamento no dedo-frio dinâmico com o cálculo dos números adimensionais Reynolds e Taylor permitiu prever a formação de instabilidades, até uma condição de turbulência, nas maiores rotações do dedo utilizadas nos experimentos com cada um dos fluidos. As simulações numéricas realizadas auxiliaram no entendimento do escoamento produzido nas condições de teste. Verificou-se a formação de perfis complexos de escoamento, conforme previsto. Além disso, obteve-se o campo de tensões de cisalhamento em cada condição de teste proposta, com enfoque para a distribuição espacial da tensão na superfície do dedo.

Já o loop possui geometria e perfis de escoamento similares às linhas de produção, tornando mais direta a extrapolação de resultados quanto maior a faixa de operação do equipamento em termos de vazões, pressões e temperaturas.

Dois fluidos foram preparados a partir de uma mesma parafina e na mesma concentração. Solventes com viscosidades diferentes foram utilizados na preparação dos dois fluidos.

Testes realizados com o fluido 1 sob condições similares de temperatura e, variando-se o número de Reynolds do escoamento, foram conduzidos tanto no dedo-frio dinâmico quanto no loop, sem e com a dosagem de um inibidor na concentração de 250 ppm, segundo recomendação do fabricante do produto químico. A variação da rotação do dedo-frio e da vazão da bomba do loop, além

da variação de Reynolds, proporcionou uma ampla faixa de tensões de cisalhamento estudadas, englobando três ordens de grandeza deste parâmetro, segundo as simulações numéricas efetuadas.

Os resultados indicaram boa concordância entre os valores de inibição total obtidos no loop e no dedo-frio. A inibição total inclui a variação de massa de depósito como um todo, ou seja, o somatório dos cristais de parafina mais o fluido aprisionado.

As seguintes tendências foram observadas nos dois equipamentos:

- Redução do depósito total e aumento do teor de parafinas com o aumento do número de Reynolds.
- Maior atuação do inibidor, seja positiva ou negativa, para experimentos em regime laminar.
- Aumento do teor de parafinas presente nos depósitos nos ensaios com inibidor.

Em relação ao último item, implicações em termos operacionais devem ser consideradas, uma vez que depósitos menos porosos (menor fração de líquido) e mais consistentes podem ser mais resistentes à remoção mecânica, como em um processo de pigagem. A avaliação da resistência mecânica do depósito e sua sensibilidade à presença do inibidor, ou variação da porosidade, pode ser objeto de futuros estudos. Também é importante esse tipo de avaliação em testes de maior duração para acompanhar a evolução dessa tendência observada nos ensaios com inibidor.

A previsão numérica das taxas de deposição na presença de inibidores químicos carece ainda de estudos. O melhor entendimento dos mecanismos de atuação destes produtos e como sua eficiência é afetada pelas condições impostas pelo escoamento é fundamental para a proposição de modelos que possam estabelecer, com grau de confiança aceitável, a inibição esperada para um conjunto fluido-inibidor-sistema de escoamento.

Considerando a massa de parafinas depositada, descontando-se a fração líquida, nota-se que no dedo-frio, apesar da variação de Reynolds, a massa de parafina permanece aproximadamente constante nos ensaios sem inibidor com o

fluido 1. No loop, a tendência observada foi de incremento da massa de parafina com o aumento de Reynolds.

Conforme discutido, os aspectos hidrodinâmicos, de transferência de calor e massa são acoplados, influenciando a taxa de deposição de parafinas. Somente uma modelagem precisa destes fenômenos poderia ajudar no entendimento dos resultados aqui observados.

Uma alternativa para se avaliar a influência do regime de escoamento de forma independente da variação de tensão, e vice-versa, é realizar experimentos em que se consiga variar o diâmetro da tubulação. Dessa forma, consegue-se ajustar os valores de tensão, mantendo-se Reynolds constante.

Ressalta-se aqui, que apesar da diferença entre os tipos de escoamento gerados no dedo-frio dinâmico em comparação com o loop, as tendências de inibição química foram reproduzidas nos dois equipamentos. Resultados similares foram obtidos no trabalho conduzido por Chi (2017), com destaque para o incremento do teor de parafinas na presença dos inibidores. Chi realizou os experimentos com óleo condensado e dedo-frio do tipo estático. No trabalho aqui apresentado, optou-se por se trabalhar com fluidos modelo e dedo-frio do tipo dinâmico.

Para além da comparação entre os equipamentos, no presente trabalho, também se procurou avaliar a variação da viscosidade, mantido o número de Reynolds e a razão $\frac{\Delta C}{\Delta T}$ aproximadamente constantes nos ensaios de dedo-frio. Definiu-se um planejamento de experimentos com esta premissa por meio do projeto do segundo fluido, como já mencionado, contendo a mesma parafina na mesma concentração do fluido 1, porém dissolvida em solvente de maior viscosidade.

A variação da viscosidade não produziu grandes alterações nas massas de depósito total, com e sem inibidor, nos ensaios de dedo-frio, mantidos constantes os números de Reynolds. Apesar de uma variação significativa nos valores de tensão de cisalhamento, verificou-se que a tensão adimensional, conforme definida no presente trabalho, permaneceu aproximadamente constante neste conjunto de experimentos. Quanto à massa de parafinas, também não houve alteração significativa nos ensaios sem inibidor. Apenas nos testes com inibidor é

que se observa alteração na massa de parafinas com a variação daquela propriedade.

Esperava-se que o aumento da viscosidade produzisse depósitos menores pelo seu efeito redutor do processo difusivo. Efeitos paralelos da variação da viscosidade na transferência de calor podem estar ocorrendo, uma vez que o número de Prandtl dos fluidos também varia com a viscosidade. Novamente, a simulação precisa dos campos do escoamento e do fenômeno de deposição poderia colaborar para o entendimento das tendências observadas.

Após estas considerações algumas sugestões para trabalhos futuros podem ser elencadas:

- Avaliar uma maior faixa de Reynolds e viscosidade com as premissas do presente estudo.
- Avaliar Reynolds e tensão de cisalhamento de forma desacoplada, por meio de variação no diâmetro da tubulação do loop.
- Avaliar outros inibidores, se possível, com o conhecimento da composição química do produto para a elucidação ou proposição de mecanismos de atuação.
- Realizar testes no loop com o fluido 2 para comparação com os resultados obtidos no dedo-frio.
- Realizar testes com petróleo no loop e dedo-frio, com e sem inibidor, variando-se parâmetros, conforme abordagem do presente trabalho. Comparar com os resultados obtidos com os fluidos modelo.
- Identificar ou desenvolver métodos de avaliação da resistência mecânica adequados a amostras de depósito parafínico. Avaliar a resistência mecânica em função da porosidade do depósito, presença de inibidores e tempo de envelhecimento.
- Investigar os possíveis mecanismos de atuação dos inibidores face às medidas de deposição e tendências observadas neste trabalho e em estudos recentes, como base para a futura proposição de modelos numéricos preditivos das taxas de inibição.

Por fim, outro esquema existente de dedo-frio é o do tipo estático, no qual se promove o escoamento na célula de teste por meio da rotação de uma barra magnética localizada no fundo do frasco. O escoamento gerado é diferente do que acontece no dedo-frio dinâmico, conforme descrito nos trabalhos de Jennings (2006) e Chi (2017). Neste último, conforme já mencionado, as tendências de deposição e inibição química observadas no dedo-frio estático foram comparadas com as obtidas no loop. Já o dedo-frio dinâmico foi avaliado no presente estudo, também em comparação com circuito de seção tubular. Uma vez que o dedo-frio estático ainda é largamente utilizado na seleção destes aditivos, seria interessante agora a comparação entre esses dois tipos de dedo-frio, estático e dinâmico, quanto à reprodutibilidade dos resultados e aderência a tendências observadas no loop.

Referências bibliográficas

AIYEJINA, A.; CHAKRABARTI, D. P.; PILGRIM, A; SASTRY, M. K. S. **Wax formation in oil pipelines: a critical review**. International Journal of Multiphase Flow, 37:671-694, 2011.

ALANA, J.D.; **Investigation of Heavy Oil Single-Phase Paraffin Deposition Characteristics**. M.Sc. Thesis. University of Tulsa, Tulsa, 2003.

ANDERECK, C.D.; LIU, S.S.; SWINNEY, H.L.; **Flow regimes in a circular Couette system with independently rotating cylinders**. Journal of Fluid Mechanics, 164:155-183, 1986.

AYERS, R. R.; WILSON, I.A.; GAGE, E.N.; REBELLO, A.; **Repair and Intervention of HPHT Flowlines**. OTC – Offshore Technology Conference, 2015.

AZEVEDO, L. F. A.; TEIXEIRA, A. M. **A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms**. Petroleum Science and Technology, 21(3 e 4):393-408, 2003.

BALANÇO ENERGÉTICO NACIONAL 2016 - ANO BASE 2015. Ministério de Minas e Energia, 2016.

BANKI, R.; HOTEIT, H.; FIROOZABADI, A. **Mathematical formulation and numerical modeling of wax deposition in pipelines from enthalpy-porosity approach and irreversible thermodynamics**. International Journal of Heat and Mass Transfer, 51:3387-3398, 2008.

BHAT, N. V.; MEHROTRA, A. K. **Modeling of deposit formation from “waxy” mixtures via moving boundary formulation: radial heat transfer under static and laminar flow conditions.** Ind. Eng. Chem. Res., 44:6948, 2005.

BIDMUS, H. O.; MEHROTRA, A. K. **Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures.** Ind. Eng. Chem. Res., 43:791, 2004.

BIRD, R. B.; STEWART, W.E.; LIGHTFOOT, E.N.; **Transport Phenomena.** John Wiley & Sons, Segunda Edição, 2007.

BROWN, T. S.; NIESEN, V. G.; ERICKSON, D. D. **Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition.** 68th Annual Tech. Conf. & Exhib. of the SPE. Houston, USA, 1993.

BURGER, E. D.; PERKINS, T. K.; STRIEGLER, J. H. **Studies of wax deposition in the trans alaska pipeline.** Journal of Petroleum Technology, 33(6):1075-1086, 1981.

CAMARGO, R.M.T.; GONÇALVES, M.A.L.; MONTESANTI, J.R.T.; CARDOSO, C.A.B.R.; MINAMI, K.; **A Perspective View of Flow Assurance in Deepwater Fields in Brazil.** OTC – Offshore Technology Conference, Houston, USA, 2004.

CHI, Y.; **Investigation of Wax Inhibitors on Wax Deposition Based on Flow Loop Testing.** M.Sc. Thesis. University of Tulsa, Tulsa, USA, 2015.

CHI, Y.; DARABOINA, N.; SARICA, C.; **Effect of the Flow Field on the Wax Deposition and Performance of Wax Inhibitors: Cold Finger and Flow Loop Testing.** Energy & Fuels, 31: 4915-4924, 2017.

COTO, B.; COUTINHO, J.A.P.; MARTOS, C.; ROBUSTILLO, M.D.; ESPADA, J.J.; PEÑA, J.L.; **Assessment and Improvement of n-Paraffin Distribution Obtained by HTGC to Predict Accurately Crude Oil Cold Properties.** Energy & Fuels, 25 (3): 1153–1160, 2011.

COUTINHO, J.A.P.; DARIDON, J.L.; **The Limitations of the Cloud Point Measurement Techniques and the Influence of the Oil Composition on Its Detection.** Petroleum Science and Technology, 23(9 e 10):1113-1128, 2005.

COUTINHO, J.A.P.; LOPES DA SILVA, J.A., FERREIRA, A., SOARES, M.R., DARIDON, J.L.; **Evidence for the Aging of Wax Deposits in Crude Oils by Ostwald Ripening.** Petroleum Science and Technology, 21(3 e 4):381-391, 2003.

FLEMING, F.P.; DARIDON, J.; AZEVEDO, L.F.A.; PAULY, J.; **Direct adjustment of wax thermodynamic model parameter to micro Differential Scanning Calorimetry thermograms.** Fluid Phase Equilibria, 436:20-29, 2016.

GARCIA, M. C.; CARBOGNANI, L.; URBINA, A.; OREA, M.; **Paraffin Deposition in Oil Production. Oil Composition and Paraffin Inhibitors Activity.** Petroleum Science and Technology, 16(9 e 10):1001-1021, 1998.

GARNER, S.; JUYAL, P.; HART, C.; PODGORSKI D.; MCKENNA A. M.; ZIGLIO C.; RODGERS, R.P.; ALLENSON, S.; MARSHALL, A.G.; **Analysis and Comparison of Paraffinic Field Deposits to Cold Finger Deposits on a Brazilian Campos Basin Crude Oil.** OTC-Offshore Technology Conference, Rio de Janeiro, Brasil, 2011.

HAMOUDA, A. A.; DAVIDSEN, S.; **An Approach for Simulation of Paraffin Deposition in Pipelines as a Function of Flow Characteristics With a Reference to Teesside Oil Pipeline.** SPE, International Symposium on Oilfield Chemistry, San Antonio, Texas, USA, 1995.

HANSEN, A.B.; LARSEN, E.; PEDERSEN, W.B.; NIELSEN, A.B.; RONNINGSEN, H.P.; **Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 3. Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry.** Energy & Fuels, 5(6):914-923, 1991.

HERNANDEZ, O. C.; SARICA, C.; BRILL, J.P.; DELLE-CASE, E.; CREEK, J. **Effect of Floe Regime, Temperature Gradient and Shear Stripping in Single-Phase Paraffin Deposition.** 11th International Conference MULTIPHASE, San Remo, Italy. 2003.

HUANG, Z.; ZHENG, S.; FOGLER, H.S.; **Wax Deposition: Experimental Characterizations, Theoretical Modeling, and Field Practices.** CRC Press, Taylor & Francis Group, 2015.

JENNINGS, D.W.; BREITIGAM, J.; **Paraffin Inhibitor Formulations for different Applications Environments: From Heated Injection in the Desert to Extreme Cold arctic Temperatures.** Energy and Fuels, 24(4):2337-2349, 2009.

JENNINGS, D.W.; WEISPFENNIG, K.; **Effect of Shear on the Performance of Paraffin Inhibitors: Coldfinger Investigation with Gulf of Mexico Crude Oils.** Energy & Fuels, 20(6):2457-2464, 2006.

JENNINGS, D.W.; WEISPFENNIG, K.; **Effects of Shear and Temperature on Wax Deposition: Coldfinger Investigation with a Gulf of Mexico Crude Oil.** Energy & Fuels, 19(4):1376-1386, 2005.

KELLAND, M. A.; **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry.** CRC Press, 2009.

LATHROP, D. P.; FINEBERG, J.; SWINNEY, H. L.; **Transition to shear driven turbulence in Couette-Taylor flow.** Physical Review A., 46(10):6390-6405, 1992

LEE, H.S.; **Computational and Rheological Study of Wax Deposition and Gelation in Subsea Pipelines** – D.Sc. Thesis, University of Michigan, USA, 2008.

LU, Y.; HUANG, Z.; HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L.; FOGLER, H.S. **Counterintuitive Effects of the Oil Flow Rate on Wax Deposition.** Energy Fuels, 26 (7), pp 4091–4097, 2012.

LUND, H. J. **Investigation of paraffin deposition during single-phase liquid flow in pipelines**. M.Sc. Thesis. University of Tulsa, Tulsa, USA, 1998.

MATZAIN, A. **Multiphase flow paraffin deposition modeling**. Ph.D. Thesis. University of Tulsa, Tulsa, USA, 1999.

MERINO-GARCÍA, D.; CORRERA, S. **Cold flow: a review of a technology to avoid wax deposition**. Pet. Sci. Technol., 26(4):446-459, 2008.

MERINO-GARCÍA, D.; MARGARONE, M.; CORRERA, S. **Kinetics of waxy gel formation from batch experiments**. Energy and Fuels, 21:1287-1295, 2007.

MIRAZIZI, H. K.; **Investigation of single-phase paraffin deposition characteristics under turbulent flow**. M.Sc. Thesis, University of Tulsa, Tulsa, USA, 2011.

PANTON, R.L.; **Incompressible Flow**. John Wiley and Sons, Terceira Edição, 2005

PEDERSEN K.S.; RONNINGSEN H., P.; **Effect of Precipitated Wax on Viscosity - A Model for Predicting Non-Newtonian Viscosity of Crude Oils**. Energy and Fuels, 14(1)43-51, 2000.

PERES, O. C. H.; **INVESTIGATION OF SINGLE-PHASE PARAFFIN DEPOSITION CHARACTERISTICS**. M.Sc. Thesis, University of Tulsa, Tulsa, USA, 2002.

PIMENTEL D.M.; **Estudo Experimental da Deposição de Parafina sobre Superfícies Revestidas**. Dissertação de Mestrado. PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, 2012.

RONNINGSEN, H., P.; BJOERNDAL, B.; HANSEN, A.B.; PEDERSEN, W.B.; **Wax precipitation from North Sea crude oils: Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties**. Energy and Fuels, 5(6),895–908, 1991.

SHECAIRA, F.; BARROS, D.; RAMACHANDRAN, K.; BONIN, G.; WALTRICH, P.; JENNINGS, D.; NEWBERRY, M.; ZIGLIO, C.; **The Cottonwood field case history: the pig/paraffin obstruction of a long subsea, deepwater tie-back and its successful remediation.** SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Denver, Colorado, USA 2011.

SINGH, P.; VENKATESEN, R.; FOGLER, H.S.; **Formation and Aging of Incipient Thin Film Wax-Oil Gels.** AIChE Journal, 46(5):1059-1074, 2000.

SOUZA, L. B.; **Deposição de parafina em linhas de petróleo. Estudo numérico e experimental.** Tese de Doutorado. PUC-Rio, Rio de Janeiro, Brasil, 2014.

TAYLOR, R.; KRISHNA, R.; **Multicomponent Mass Transfer.** Wiley & Sons, 1993.

VENKATESAN, R.; SINGH, P.; FOGLER, H.S.; **Delineating the Pour Point and Gelation Temperature of Waxy Crude Oils.** SPE Journal, 7(4):349-352, 2002.

WANG, K.; WU, C.; CREEK, J. L.; SHULER, P. J.; TANG, Y.; **Evaluation of Effects of Selected Wax Inhibitors on Paraffin Deposition.** Petroleum Science and Technology, 21(3 e 4):369-379, 2003.

WEI, F.; ACOSTA, E.; GAWAS, K.; KRISHNAMURTHY, P.; **Targeting High Molecular Weight Wax,** SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, The Woodlands, Texas, USA, 2015.

WILKE, C. R.; CHANG, P.; **Correlation of Diffusion Coefficients in Dilute Solutions.** A.I.Ch.E Journal, 1(2): 264-270, 1955.