



**João Claudio Bastos Lima**

## **Estudos sobre a formação de depósitos de parafina em dutos**

### **Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Luis Fernando Alzuguir Azevedo

Rio de Janeiro

Outubro de 2018



**João Claudio Bastos Lima**

## **Estudos sobre a formação de depósitos de parafina em dutos**

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

**Prof. Luis Fernando Alzuguir Azevedo**

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC – Rio

**Dr. Geraldo 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, 29 de outubro de 2018

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

### **João Claudio Bastos Lima**

Graduou-se em Engenharia de Petróleo pela PUC-Rio em 2015.

#### Ficha Catalográfica

Lima, João Claudio Bastos

Estudos sobre a formação de depósitos de parafina em dutos / João Claudio Bastos Lima ; orientador: Luis Fernando Alzuguir Azevedo. – 2018.

103 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica, 2018.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Precipitação de parafina. 3. Cristais em escoamento. 4. Temperatura da interface. 5. Garantia de escoamento. I. Azevedo, Luis Fernando Alzuguir. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD:621

Para meus pais.

## Agradecimentos

Ao meu orientador Luis Fernando Azevedo, pela dedicação tanto à pesquisa quanto ao pesquisador, e pela confiança que foi depositada em mim.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Apoio de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À PUC-Rio pelos auxílios concedidos, sem os quais a minha participação neste trabalho não seria possível.

À Petrobras pelo financiamento do projeto.

À Helena Veiga e Luciana Boher, pelo apoio, paciência e companheirismo que dedicaram a mim ao longo deste projeto. Espero que meu trabalho seja merecedor de estar lado a lado do de vocês.

À Felipe Fleming, pelos experimentos de DSC e por seu incentivo, talvez não tão ortodoxo, mas eficaz.

Aos meus colegas de trabalho do laboratório e da oficina, por criarem um ambiente de trabalho agradável e terem me recebido de braços abertos.

À Mônica e Claudio, pelo suor, sacrifício, estímulo e, mais importante, por terem certeza da minha capacidade.

À Matheus, por ser meu exemplo de coragem.

À Gabriel, por todas as conversas produtivas e, principalmente, improdutivas. Por ser um amigo excepcional e por ter me permitido descobrir isso. Pelas suas contagens regressivas que só serviam para deixar a si próprio mais nervoso. Por fim e certamente mais notável, por ser capaz de entender a relevância simbólica de estas palavras serem escritas precisamente às 4 horas da manhã.

À Tomás, que nunca desistiu de nossa amizade, ainda que nossos caminhos não estejam mais tão próximos.

Aos meus companheiros de aventuras, em especial João Pedro e Samuel. Obrigado por terem se transformado nos amigos que sempre busquei.

Aos amigos que fiz na PUC, que tornaram a experiência do ensino superior muito mais prazerosa.

Finalmente, para não ser acusado de favoritismo, eu estendo a minha gratidão à todos os amigos que passaram pela minha vida e contribuíram para formar a pessoa que sou hoje.

## Resumo

Lima, João Claudio Batos; Azevedo, Luis Fernando Alzuguir. **Estudos sobre a formação de depósitos de parafina em dutos**. Rio de Janeiro, 2018. 103p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O entendimento do fenômeno de deposição de parafina em linhas submarinas de produção e transporte de petróleo é importante para a construção de modelos de previsão que auxiliem no projeto e operação destas linhas. No presente trabalho, foram realizados experimentos controlados em escala de laboratório com o objetivo de obter informações sobre alguns aspectos relevantes da deposição de parafina. Para isso, foi utilizada uma seção de testes anular, com condições de contorno bem controladas, operando com um fluido de testes com propriedades bem conhecidas, e apresentando uma distinção marcada entre a composição do solvente e aquela das parafinas. A seção de testes era equipada com uma sonda de temperatura de pequenas dimensões acoplada a um micrômetro, o que permitiu a medição de perfis de temperatura dentro do depósito para condições de escoamento. A sonda também possibilitou a obtenção da temperatura da interface depósito-líquido ao longo da formação do depósito. Os testes incluíram a variação do número de Reynolds do escoamento anular, da temperatura da parede fria, e da taxa de resfriamento da parede. Uma câmera de vídeo de alta taxa de aquisição de imagens acoplada a lentes de aproximação foi utilizada para determinar a posição da sonda de temperatura em relação à interface do depósito. Os resultados mostraram que a temperatura da interface se mantém estável em um valor intermediário entre a TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais) e a TDC (Temperatura de Desaparecimento de Cristais), desde quando a deposição de inicia até quando depósito atinge sua espessura de regime permanente. A câmera de vídeo forneceu imagens originais sobre a formação dos depósitos, notadamente sobre uma região acima do depósito em formação onde cristais de parafina são carregados pelo escoamento, sem que um número significativo destes cristais depositasse ou fosse aprisionado no depósito. As imagens revelaram também que estes cristais não são oriundos

de cristais arrancados do depósito em posições a montante no início do duto, mas têm origem no seio do fluido adjacente à interface do depósito. A sonda de temperatura foi também utilizada na medição da temperatura nesta região de líquido acima da interface do depósito onde, por um período de tempo, cristais de parafina escoavam.

### **Palavras-chave**

Precipitação de parafina; cristais em escoamento; temperatura da interface; garantia de escoamento.

## Abstract

Lima, João Claudio Batos; Azevedo, Luis Fernando Alzuguir (Advisor). **Studies on wax deposit formation in pipelines**. Rio de Janeiro, 2018. 103p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The proper understanding of the wax deposition phenomena in subsea oil pipelines is relevant to the development of more accurate models to aid in the design and operation of these lines. In the present work, laboratory-scale experiments under well-controlled conditions were conducted to study some relevant aspects of wax deposition. To this end, an annular deposition test section was employed, using a test fluid with known properties, and displaying a marked distinction between the solvent and the wax chemical components. The test section was equipped with a temperature probe of small dimensions, driven by a micrometer head. This probe allowed the measurement of temperature profiles within the wax deposit, under flowing conditions, and also the temperature of the deposit-liquid interface as the deposit was formed. The tests encompassed the variation of the annular flow Reynolds number, the cold wall temperature and the wall cooling rate. A high-frame-rate video camera coupled to magnifying lenses was used to provide images of the temperature probe and of the deposit interface. The results showed that the temperature of the interface remains stable in an intermediate value between the WAT (Wax Appearance Temperature) and the WDT (Wax Disappearance Temperature), since the first moments of the deposition until the deposit reaches its steady state configuration. The video camera captured original images on the deposit formation, especially on a region above the deposit where wax crystals are carried by the flow for a period of time. Only an insignificant number of carried crystals were observed to deposit over the immobile interface, or to be captured at the interface. The images also revealed that the carried crystals do not originate from crystals sloughed from upstream positions in the annular duct. The temperature probe

was also employed to measure the temperature of the liquid region above the deposit interface where the crystals existed for a period of time.

### **Keywords**

Wax precipitation; flowing crystals; interface temperature, flow assurance.

## Sumário

1.	Introdução	19
2.	Revisão Bibliográfica	25
2.1	Deposição de parafina por difusão molecular	29
2.2	Deposição de parafina por difusão Browniana	30
2.3	Deposição Gravitacional	30
2.4	Dispersão por cisalhamento	31
3.	Experimentos	42
3.1	Descrição da seção de testes anular	42
3.1.1	Descrição geral da montagem experimental	42
3.1.2	Seção de testes	46
3.1.3	Tubulação de cobre	47
3.1.4	Tubo de acrílico	48
3.1.5	Sonda de temperatura	52
3.1.6	Distribuidor de água e solução de parafina	55
3.1.7	Tanque externo	56
3.1.8	Reservatório e misturador	57
3.1.9	Bomba volumétrica e sistema de filtragem	58
3.1.10	Sistema de aquisição de temperatura	59
3.1.11	Câmeras para visualização da deposição de parafina	59
4.	Fluido de teste	63
4.1	Caracterização do fluido de teste	63
4.2	Medições de TIAC e TDC	65
4.3	Análise por Cromatografia	67
5.	Resultados	68
5.1	Validação da seção de testes	68
5.2	Perfis de temperatura no depósito de parafina	70

5.3	Temperatura da interface	74
5.4	Imagens da formação e movimento de cristais de parafina	84
5.5	Temperatura da região de cristais em movimento	89
6.	Conclusões	95
7.	Referências bibliográficas	97
8.	Apêndice	102

## Lista de figuras

Figura 1.1 - Distribuição global do consumo energético percentual entre os anos de 1965 e 2017.	19
Figura 1.2 - Barris de petróleo consumidos diariamente por região ao longo dos anos, em milhões de barris por dia.	20
Figura 1.3 - Matriz energética brasileira do ano de 2010 e estimativa para 2020.	21
Figura 1.4 - Esquema simplificado da produção de óleo offshore (Offshore Technology, 2018).	22
Figura 1.5 - Depósito de parafina reduzindo o diâmetro efetivo de um duto (CENPES/Petrobras).	23
Figura 3.1 Vista esquemática da montagem experimental utilizando seção de testes anular.	44
Figura 3.2 - Sistema de válvulas utilizado para o controle da temperatura da parede interna da seção anular onde ocorria a deposição de parafina.	45
Figura 3.3 - Vista lateral da seção de testes anular.	46
Figura 3.4 - Vista em corte da seção de testes anular.	46
Figura 3.5 - Vista de corte da tubulação de cobre. Detalhe da junção do termopar instalado por intermédio de um plugue de cobre.	48
Figura 3.6 - Fotografia dos plugues de cobre, onde foram instalados os termopares.	48
Figura 3.7 - Tubulação externa de acrílico.	49
Figura 3.8 - Luva transparente para sustentação da sonda de temperatura na seção de teste. Aperfeiçoada em relação ao trabalho de Veiga (2016), para permitir a visualização do processo de deposição de parafina.	50
Figura 3.9 - Montagem do novo tubo externo da seção de testes anular, mostrando as duas luvas transparentes onde foram montadas as sondas de medição de temperatura. Uma janela para retirada de amostras de depósitos também é apresentada.	50
Figura 3.10 - Imagem mostrando a janela de acesso para retirada de amostras de depósito de parafina (à esquerda), e luva transparente para permitir o acesso da sonda de temperatura ao interior da região anular.	51

Figura 3.11 - Vista superior da janela para retirada de amostras de depósito de parafina. Janela aberta mostrando parte do depósito retirado após drenagem do fluido de teste.	52
Figura 3.12 - Imagem da sonda de temperatura montada em seu suporte de vidro e posicionada dentro da seção de testes anular.	53
Figura 3.13 - Ponta da sonda de temperatura durante o experimento próxima ao depósito de parafina.	54
Figura 3.14 - Vista de corte do distribuidor de água e solução de parafina.	55
Figura 3.15 - Tanque de água, com a seção tubular no seu interior.	56
Figura 3.16 - Tanque de armazenamento e aquecimento da solução.	57
Figura 3.17 - Curva de calibração da bomba.	58
Figura 3.18 - Pannel de LED para iluminação traseira.	60
Figura 3.19 - Montagem da seção de teste para aquisição de imagens do processo de deposição de parafina com iluminação de fundo.	60
Figura 3.20 - Fotografia do perfil externo do tubo interno de cobre da seção anular utilizando a iluminação traseira, obtido com a câmera Axio Vision.	61
Figura 3.21 - Iluminação frontal e traseira, anterior ao experimento.	62
Figura 4.1 - Variação da massa específica com a temperatura da mistura empregada como fluido de teste.	64
Figura 4.2 - Variação de massa específica com a temperatura do solvente C12.	65
Figura 4.3 - Resultados da análise cromatográfica da solução WAX2.	67
Figura 5.1 - Variação espacial e temporal da espessura adimensional de depósito de parafina na região anular para Reynolds igual a 736, temperatura da parede fria igual a 12oC, taxa de resfriamento de 1,7 oC/min. Comparação com os dados de Veiga (2016).	69
Figura 5.2 - Variação espacial e temporal da espessura adimensional de depósito de parafina na região anular para Reynolds igual a 2053, temperatura da parede fria igual a 12oC, taxa de resfriamento de 1,7 °C/min. Comparação com os dados de Veiga (2016).	69
Figura 5.3 - Variação temporal da temperatura média da superfície do tubo interno da região anular.	71
Figura 5.4 - Perfis adimensionais de temperatura medidos dentro do depósito de parafina para diversos instantes de tempo contados a partir do início do resfriamento. Reynolds igual a 736, temperatura da parede fria $T_w$ igual a 20°C	

e taxa de resfriamento igual a  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Linha sólida representa a solução logarítmica exata para condução de calor no depósito. 74

Figura 5.5 - Perfis adimensionais de temperatura medidos dentro do depósito de parafina para diversos instantes de tempo contados a partir do início do resfriamento. Reynolds igual a 2053, temperatura da parede fria  $T_w$  igual a  $20^{\circ}\text{C}$  e taxa de resfriamento igual a 1 74

Figura 5.6 - Imagens da sonda de temperatura posicionada na região da interface do depósito de parafina. (a) junção do termopar tocando a interface. (b) junção do termopar totalmente imersa na interface. 77

Figura 5.7 - Imagem da interface do depósito afetada pela presença da sonda de temperatura. Recirculação a jusante da sonda também pode ser observada, onde cristais de parafina são transportados para longe da interface. Imagem extraída do vídeo *Recirculacao\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7.mp4*. 79

Figura 5.8 - Variação da temperatura da interface do depósito de parafina em função do tempo de formação do depósito para taxa de resfriamento de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para dois valores da temperatura da parede fria,  $12^{\circ}\text{C}$  (a) e  $20^{\circ}\text{C}$  (b). Reynolds igual a 736. 82

Figura 5.9 - Variação da temperatura da interface do depósito de parafina em função do tempo de formação do depósito para taxa de resfriamento de  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para dois valores da temperatura da parede fria,  $12^{\circ}\text{C}$  (a) e  $20^{\circ}\text{C}$  (b). Reynolds igual a 736. 83

Figura 5.10 - Temperatura da interface obtida por Veiga (2016). 83

Figura 5.11 - Evolução temporal da interface do depósito para o Reynolds igual a 736 e taxa de resfriamento de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Temperatura da parede de  $12^{\circ}\text{C}$  nos tempos: (a) 1 segundo, (b) 30 segundos e (c) 60 segundos, respectivamente. Temperatura da parede de  $20^{\circ}\text{C}$  nos 85

Figura 5.12 - Imagens ampliadas da evolução temporal da interface do depósito para o Reynolds igual a 736 e taxa de resfriamento de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Temperatura da parede de  $12^{\circ}\text{C}$  nos tempos: (a) 1 segundo, (b) 20 segundos e (c) 40 segundos, respectivamente. Temperatura da parede de  $20^{\circ}\text{C}$  nos tempos: (d) 1 segundo, (e) 20 segundos e (f) 40 segundos, respectivamente. Posição axial das imagens corresponde a 80% do comprimento da seção de testes. Imagens (a) – (c) extraídas do vídeo *Deposicao\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7\_inicio\_zoom.mp4*. Do

vídeo Deposicao\_Re736\_Twall20\_Taxa1,7\_inicio\_zoom.mp4 foram extraídas as imagens (d) – (e). 88

Figura 5.13 - Imagens da sonda de temperatura durante a medição da temperatura da região com cristais em movimento: (a) instante em que a região de cristais primeiro envolve a sonda, correspondendo ao instante 32 segundos na Figura 5.12. (b) instante em que a sonda se encontra no seio da região de cristais, instante de tempo 52 segundos na Figura 5.12. (c) instante em que a sonda é envolvida pela interface do depósito, instante de tempo 60 segundos na Figura 5.12. Imagens extraídas do vídeo Nuvem\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7\_zoom.mp4. 91

Figura 5.14 - Evolução da temperatura da região de cristais de parafina em função do tempo para taxa de resfriamento de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , temperatura da parede fria de  $12^{\circ}\text{C}$  e Reynolds igual a 736. 92

## Lista de tabelas

Tabela 4.1 - Valores de TIAC e TDC obtidos pelo método de DSC.	66
Tabela 5.1 - Temperaturas da interface depósito-líquido, medidas para taxa de resfriamento de $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $Re = 736$ .	80
Tabela 5.2 - Temperaturas da interface depósito-líquido, medidas para taxa de resfriamento de $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e $Re = 736$ .	80

## Lista de símbolos

$\delta$  – espessura do depósito.

$\delta_{\max}$  – espessura do depósito em regime permanente.

Gap – distância entre a parede interna e externa do anular.

TDC – temperatura de desaparecimento de cristais.

TIAC – temperatura inicial de aparecimento de cristais.

Tint – temperatura da interface.

Twall – temperatura da parede.

*Be calm.*

*Loosen your grip,  
opening each palm,  
slowly now.*

*Let go.*

**Shane L. Koyczan**, *Instructions for a bad day.*

## 1. Introdução

O presente trabalho é um esforço para melhor compreender alguns dos desafios e dificuldades atrelados a atividade de produção de óleo, em particular ao problema associado à deposição de parafina em linhas de produção e transporte de petróleo. Antes de abordar o tema específico deste trabalho, será apresentado um breve apanhado do contexto deste segmento da indústria de energia.

Energia é um fator essencial para o desenvolvimento econômico, com repercussão direta em todos os segmentos da economia. Não é possível cogitar o desenvolvimento industrial de um país sem levar em conta este componente fundamental para sua independência econômica e política no contexto internacional.

A partir da análise da atual configuração global, é simples observar a relevância da busca por energia para o avanço da nossa espécie, ambos em âmbito socioeconômico e tecnológico. A Figura 1.1 apresenta a divisão percentual do consumo energético global entre os anos de 1965 e 2017 dividido entre as mais comuns fontes energéticas (BP: Statistical Review of World Energy, 2018).

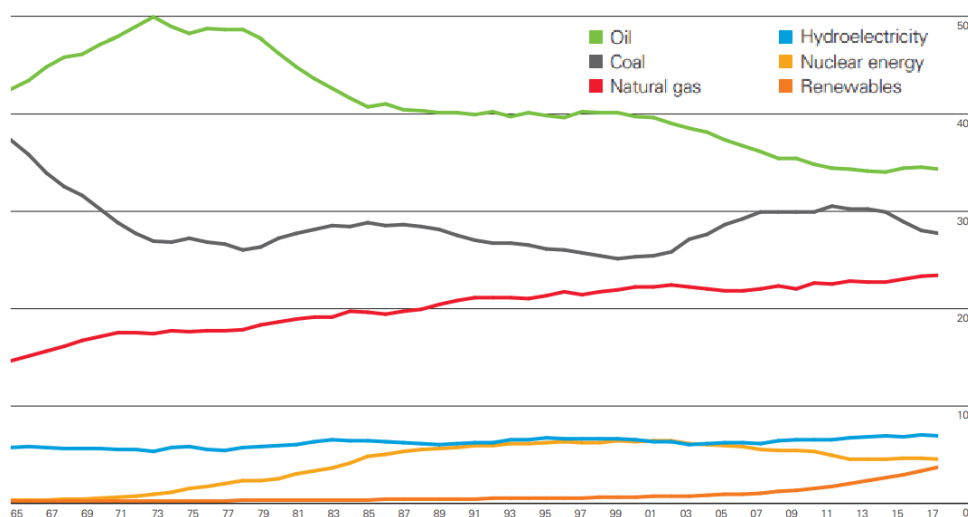


Figura 1.1 - Distribuição global do consumo energético percentual entre os anos de 1965 e 2017.

Pela análise da Figura 1.1, é possível observar a predominância da utilização de fontes não renováveis baseadas em hidrocarbonetos para produção de energia, tal como o petróleo e o gás natural. Objetivando uma maior compreensão do cenário energético ligado à indústria de óleo e gás, a Figura 1.2 apresenta um gráfico que mostra o consumo diário de barris de petróleo para cada uma das grandes regiões do planeta (BP: Statistical Review of World Energy, 2018).

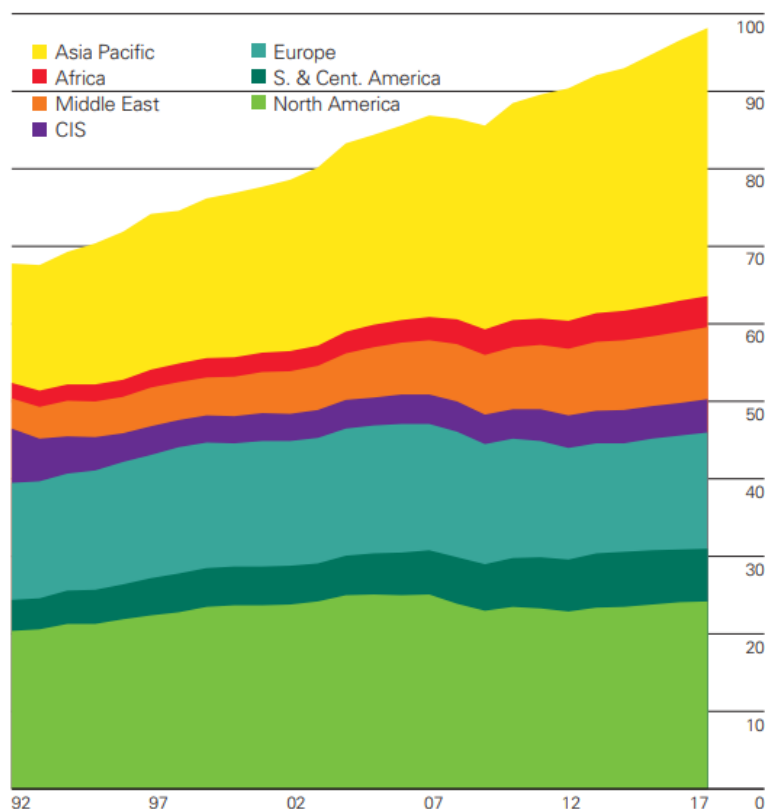


Figura 1.2 - Barris de petróleo consumidos diariamente por região ao longo dos anos, em milhões de barris por dia.

Uma observação interessante é que, mesmo que a Figura 1.1 tenha apresentado a tendência de decréscimo da utilização do óleo em relação à outras fontes energéticas, o consumo deste combustível não indica diminuição significativa para nenhuma das grandes regiões do planeta.

No âmbito nacional, mesmo que tenhamos uma maior diversificação da matriz energética, o petróleo e seus derivados ainda são responsáveis pela maior parcela de fornecimento de energia. A Figura 1.3 apresenta um gráfico da matriz energética brasileira recente, no ano de 2010 e estimada para o ano de 2020, o que permite tais conclusões (Ministério de Minas e Energia).

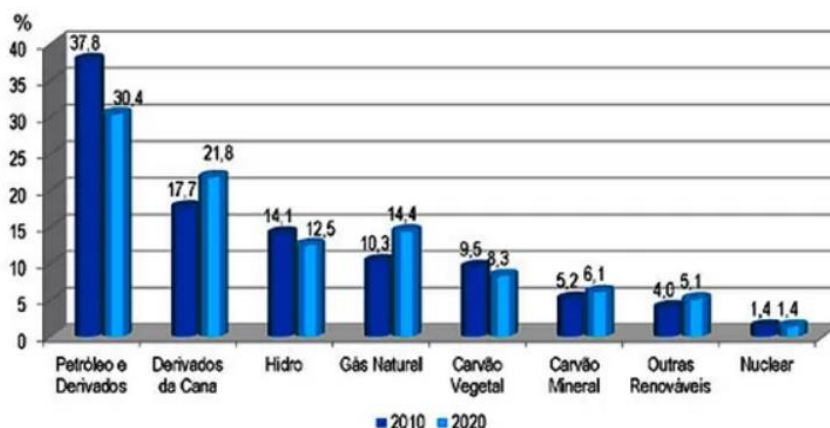


Figura 1.3 - Matriz energética brasileira do ano de 2010 e estimativa para 2020.

Assim sendo, é trivial concluir sobre a relevância da indústria de óleo e gás no cenário energético não só brasileiro, mas também global e, desta forma, se mostra justificado o interesse de investidores e pesquisadores em avançar com as fronteiras do conhecimento nesta área.

A grande demanda por petróleo e seus derivados, juntamente com o esgotamento parcial das reservas de terra alteraram o paradigma da exploração de óleo. Uma evidência disso foi a tendência de migrar a exploração e produção para cenários marítimos, criando assim uma ramificação da indústria de petróleo dedicada a atuar em regiões offshore, com suas operações em cenários de águas profundas e ultraprofundas. Tal alteração criou novos desafio e disciplinas a serem estudadas, inéditos para a indústria. A Figura 1.4 apresenta de forma simplificada a complexidade de sistemas de produção de óleo em alto mar, mostrando especificamente o campo de Norne, operado pela empresa Statoil.



Figura 1.4 - Esquema simplificado da produção de óleo offshore (Offshore Technology, 2018).

Para o ciclo de vida de qualquer campo de petróleo, é essencial que a fase de produção seja lucrativa, de forma a superar os altos valores investidos entre as fases de projeto e implantação dos sistemas de produção. Assim sendo, todo e qualquer condicionamento que resulte em perdas de produção deve ser estudado. Adicionalmente, uma parada do poço, além de gerar números negativos para o saldo econômico do campo e aumentar os riscos ambientais ao ecossistema de sua vizinhança, pode submeter os trabalhadores da plataforma a situações inseguras durante manutenções.

Assim sendo, diversas novas tecnologias foram criadas para suplantarem ou mitigar as dificuldades de se operar neste novo cenário. A produção em águas profundas tem uma característica particular, que é um dificultador para as operações offshore. A temperatura da água do mar nas profundidades onde se encontram os dutos por onde o óleo produzido escoar, pode alcançar valores de até 5°C. Por outro lado, óleo chega aos dutos de transporte, vindo do reservatório, a temperaturas de aproximadamente 70°C. Como este óleo deve geralmente percorrer alguns quilômetros até alcançar a plataforma, este perde calor para o ambiente.

O conjunto de procedimentos e estratégias que tem por finalidade assegurar que os fluidos produzidos por um reservatório escoem desde o fundo do poço até a plataforma de produção é conhecido dentro da indústria como garantia de

escoamento, ou garantia de fluxo. O termo foi cunhado por técnicos da empresa Petrobras no início da década de 90, quando se deu o começo da produção de petróleo em águas profundas. O termo foi então traduzido para o inglês como *flow assurance*, sendo adotado internacionalmente pela indústria. Esta área de pesquisa, apesar de ainda ser relativamente jovem para a indústria de petróleo (Guo et al., 2006) vem se demonstrando cada vez mais relevante dentro da área devido à combinação de condições extremas de produção, maior complexidade dos fluidos de trabalho, além da demanda de confiabilidade nos sistemas de produção de óleo e gás em regiões de crescente dificuldade de trabalho (Speight e El-Gendy, 2017).

Dentre as diversas linhas de estudo da disciplina de garantia de escoamento, o fenômeno de deposição de parafina é objeto de suma importância, recebendo grande atenção da indústria e academia. A deposição de parafinas nas paredes internas das linhas de produção se inicia com o decaimento da temperatura do óleo escoando, pela nucleação e precipitação de cristais. O acúmulo da parafina nas linhas pode acarretar em problemas como o bloqueio parcial ou total do duto, diminuição da vazão ou até mesmo problemas mecânicos. Um exemplo da obstrução de uma linha de produção, ocasionada pela deposição de parafina, pode ser observada na Figura 1.5.



Figura 1.5 - Depósito de parafina reduzindo o diâmetro efetivo de um duto (CENPES/Petrobras).

O controle de tal deposição consiste em retardar o resfriamento do óleo escoando em linhas e mitigar depósitos através de operações de passagem de pigs pelos dutos, ou intervenções com produtos químicos. Mesmo que existam estratégias para retardar o resfriamento do óleo escoando, os novos cenários de

exploração tornam tais metodologias menos eficientes, o que resulta em um encarecimento significativo do empreendimento. Assim sendo, para melhor administração de recursos na utilização de técnicas de controle de depósitos nas linhas, emprega-se sistematicamente a modelagem de fluxo incluindo simulações de deposição de parafina.

O principal objetivo do presente trabalho foi de conduzir experimentos em escala laboratorial, com fluidos de propriedades conhecidas e condições de operação bem controladas, com fim de fornecer dados como de temperatura, características morfológicas, envelhecimento e composição de depósitos de parafina, informações estas utilizadas para alimentar e aprimorar os modelos numéricos desenvolvidos pelo Laboratório de Engenharia de Fluidos da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Em especial, pretende-se investigar de que forma a taxa de resfriamento e a temperatura da superfície de contato com o óleo influenciam neste processo, bem como analisar o comportamento de cristais de parafina suspensos no escoamento.

Este texto está dividido em seis capítulos. O segundo capítulo apresenta um breve contexto histórico e um resumo da literatura sobre a disciplina de deposição de parafina.

O terceiro capítulo apresenta em detalhes o projeto e construção da seção de testes anular, elaborada para conduzir os experimentos.

O quarto capítulo descreve as características e propriedades dos fluidos utilizados nos testes.

O quinto capítulo é dedicado a apresentar os resultados obtidos o trabalho, assim como discussões sobre esses resultados.

O sexto capítulo apresenta um apanhado das conclusões do trabalho, juntamente com sugestões para estudos futuros.

## 2. Revisão Bibliográfica

O petróleo é um combustível fóssil, formado principalmente por uma complexa mistura de hidrocarbonatos de distintas massas moleculares, cuja composição, física e propriedades ainda não são conhecidas de forma detalhada (Lira-Galeana e Hammami, 2000). Para que seja possível melhor compreender o comportamento deste fluido, desde o início do seu escoamento no reservatório até sua chegada ao tanque onde será feito seu armazenamento, é de suma importância a análise de suas características térmicas, fluidodinâmicas e químicas. As propriedades de uma mistura geralmente são determinadas a partir das propriedades dos seus componentes e, por conseguinte, a previsão destas propriedades é importante para a antecipação do comportamento da produção de um campo durante sua vida produtiva.

Como mencionado anteriormente, a disciplina da engenharia de petróleo responsável pela elaboração de estratégias e procedimentos com o objetivo de assegurar eficiência na etapa de produção de um reservatório é conhecida como garantia de escoamento, e faz parte do conjunto de operações referentes à drenagem do reservatório. A área de garantia de escoamento trabalha de forma a objetivar a previsão, prevenção, mitigação e remediação da deposição de componentes sólidos orgânicos e inorgânicos presentes no óleo cru, tais como parafinas, asfaltenos, hidratos e naftenatos (Singh, 2001), bem como do aparecimento de incrustações minerais de sulfatos e carbonatos. Além destes, a disciplina tem como escopo o controle da produção de areia e os efeitos de erosão e corrosão nas linhas de produção, o controle de fenômenos inerentes ao escoamento multifásico e, por fim, a previsão, prevenção, mitigação e remediação da baixa fluidez do óleo, oriunda da redução de sua temperatura. Tal conjunto de fenômenos pode vir a reduzir a capacidade ou até impedir o escoamento de óleo em um sistema de produção. No presente trabalho será abordado especificamente o tema de deposição de parafina.

Boa parte dos óleos crus consiste de diversas frações de hidrocarbonetos pesados com altos números de carbonos, que podem ter como característica sua precipitação como depósitos parafínicos devido a, dentre outros motivos, uma

queda na temperatura do sistema (Svetgof, 1984). Tais complexos parafínicos são costumeiramente encontrados dentro da faixa que abrange desde o C11 até o C60. Esta faixa é apresentada de mais de uma maneira dentro da literatura, e se demonstra relevante na compreensão de que intervalo composicional de interesse vale a pena dedicar atenção (Kang 2004). Conhecidas pelo nome de alcanos, as parafinas são, de forma simplificada, compostos inertes que apresentam cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, cujos componentes se unem por meio de ligações simples. A cristalização de parafinas é costumeiramente referida como resultando em estruturas de características ortorrômicas e aparência plaquetária, que se sobrepõem e interlaçam. Comparadas a outros componentes, essas estruturas são conhecidas por ter fortes interações físicas, fator este que leva à formação de uma camada de cristais (Singh, 2001). É também conhecido que a parafina, mesmo que uma vez precipitada, pode ou não aderir a superfícies expostas, resultando ou não em depósito (McClaflin e Whitfill, 1984). Problemas de deposição de parafina ocorrem em uma grande variedade de locais da linha de produção de petróleo, incluindo linhas de escoamento, equipamentos de superfície, elementos da plataforma e plantas de refino. Em alguns casos extremos, é possível inclusive a ocorrência em poços de produção.

As primeiras dificuldades ligadas ao transporte e armazenamento de petróleo que envolviam o fenômeno de deposição de parafinas foram documentadas no final da década de 20 (Huang et al., 2015). Já no ano de 1928, a deposição de parafina era relatada como sendo um problema complexo nas etapas de produção, transporte e armazenamento de um empreendimento da indústria (Reistle, 1932). Apesar de a tecnologia de produção offshore ainda não haver sido criada, desafios envolvendo depósitos parafínicos já eram debatidos e estudados.

Uma das primeiras patentes que tinha como objeto de interesse o tema de deposição de parafina foi registrada na década de 40 no escritório de patentes norte-americano e era relacionada ao hoje conhecido método *cold flow*. Seu inventor afirmava que se fosse possível escoar óleo a uma temperatura inferior à da parede, ainda que isto significasse estar abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais, também conhecida como TIAC, os depósitos de parafina seriam retardados ou até mesmo inibidos. Outra invenção registrada no ano de 1942 tratava de um modificador de cristais de parafina, injetado no escoamento para controle de

depósito. Nenhuma destas propostas se transformou em produtos viáveis que prevenissem completamente deposições de parafina, porém os tópicos dessas propostas ainda são atuais, décadas depois.

No final da década de 50 foi publicado um estudo pioneiro acerca do tema de deposição de parafinas. Dentro da literatura, este foi o primeiro a abordar de forma sistemática o assunto, onde a deposição foi investigada em distintos tipos de tubulações, metálicas e plásticas, e para condições de escoamento laminares e turbulentas (Jessen e Howell, 1958). Os autores realizaram um estudo experimental com diversos óleos brutos produzidos nos Estados Unidos. O estudo mencionou diversos pontos chave envolvendo elementos relacionados a depósitos parafínicos em tubulações, como por exemplo, o endurecimento da camada parafínica por elevadas taxas de resfriamento e cisalhamento, a afinidade do depósito à superfície do material da tubulação e possíveis mecanismos de deposição, dentre outros. Dois mecanismos rivais foram propostos pelos autores deste estudo, competindo entre si para a geração de depósitos nas paredes da tubulação. Enquanto um destes seria baseado na deposição de cristais em suspensão, outro era relacionado ao transporte difusivo da parafina dissolvida na solução. Segundo as conclusões dos autores, o mecanismo difusivo seria dominante para o fenômeno, argumentando que experimentos com a temperatura de entrada superior à TIAC geraram depósitos de maior espessura que os feitos com a temperatura abaixo da TIAC, que continham assim cristais em suspensão. Infelizmente estes estudos apresentaram limitações, uma vez que falharam em considerar a direção do fluxo de calor do fluido de trabalho para o ambiente externo, fator decisivo para que ocorresse a deposição de parafinas (Cabanillas, 2016). Pela análise da descrição dos experimentos conduzidos pelos autores, é possível inferir que nenhum método apropriado de controle do fluxo de calor foi mantido, e que os ensaios que apresentavam cristais suspensos em solução foram conduzidos com o fluido de trabalho a uma temperatura inferior à do ambiente externo, fator este que contribuiria para o fenômeno estudado, diminuindo assim a confiabilidade nos seus resultados.

Testes com o objetivo de medir propriedades como dureza e adesão do depósito de parafina à diferentes tipos de superfícies foram conduzidos no início da década de 60. Os autores utilizaram uma seção de testes com uma placa resfriada, e esta experiência permitiu, adicionalmente, quantificar a parafina depositada para

longas durações de experimento, chegando até 15 horas de duração (Hunt, 1962). Uma das afirmações dos autores foi que o depósito não era preso a uma superfície por forças de adesão, e sim pela rugosidade da superfície. Nestes trabalhos, nenhuma deposição foi identificada quando a temperatura do fluido em escoamento se encontrava igualada à temperatura da parede, demonstrando assim que o resfriamento seria fator necessário para a deposição de cristais. Estas observações levaram o autor a concluir que a difusão molecular da parafina em solução era o mecanismo controlador dos depósitos.

No início da década de 70, foram feitos os primeiros experimentos que investigavam a influência da rugosidade da superfície na taxa de remoção de depósitos de parafina da superfície do duto. Trabalhos experimentais foram realizados em um testador *cold-spot*, de funcionamento similar a um equipamento de *cold finger*, que é um aparato de deposição usado para ensaiar testes de depósito estagnado (Correra, 2007; Kasumu, 2015). O estudo concluiu que além da rugosidade da superfície, a composição da parafina poderia influenciar diretamente na taxa de descamação do depósito. Os autores identificaram que a parafina composta primariamente de parafinas de cadeias lineares e de baixa massa molecular poderiam ser removidas de superfícies lisas de forma menos trabalhosa que de superfícies rugosas. Parafinas de alta massa molecular com quantidades significativas de cadeias ramificadas, por outro lado, não tiveram sua taxa de remoção influenciada pela mudança de estrutura da superfície.

Ao final da década de 70 o foco dos trabalhos de pesquisa foi direcionado a melhor compreender os aspectos físicos básicos dos problemas de deposição de parafina por intermédio da correlação das características do escoamento com a taxa de deposição. Um trabalho experimental pioneiro baseado nesta hipótese foi elaborado utilizando querosene e uma solução de parafina, e tinha como objetivo criar depósitos em superfícies de tubulações resfriadas (Bott e Gudmundsson, 1977). Seus autores deduziram a taxa de deposição de parafina a partir de medidas das mudanças no coeficiente de troca de calor. Oscilações significativas na espessura do depósito foram documentadas e associadas com remoção de camadas de depósito mais próximas a região central do escoamento, onde uma região de pouca consistência foi identificada. Os autores também concluíram que a deposição seria controlada por forças coesivas das partículas de parafina formadas nas

camadas de interface e pelo número de cristais de parafina disponíveis para deposição nesta interface que, por sua vez, é dependente de condições térmicas e hidrodinâmicas prevalentes.

No início da década de 80 esforços de pesquisa foram direcionados para a proposta de possíveis mecanismos responsáveis pela deposição de parafina (Burger, 1981), estas pesquisas se iniciaram com testes de escala laboratorial, simulando condições de operação semelhantes ao sistema de dutos localizados no Alasca, que enfrentava problemas de deposição mesmo em situações de elevadas vazões (Cabanillas, 2016). A seção a seguir tem como objetivo comentar brevemente acerca de tais mecanismos, para facilitar a interpretação de alguns modelos desenvolvidos ao longo dos anos que se seguiram.

## **2.1 Deposição de parafina por difusão molecular**

A difusão molecular é um mecanismo de transporte de parafina na fase líquida, da região central do fluido, para a região próxima à parede. Uma vez que a solubilidade de componentes parafínicos decresce de acordo com a temperatura, em regiões mais frias do escoamento, próximas à parede dos dutos, estes componentes poderiam vir a se precipitar, diminuindo a concentração de parafina em solução, o que somente ocorreria se a temperatura dessa parede fosse inferior à TIAC da solução em questão. Consequentemente, um gradiente de concentração seria formado entre as regiões mais aquecidas e mais resfriadas do escoamento. Este gradiente de concentração viria a induzir a difusão da parafina em direção à parede de temperatura mais baixa. A lei de difusão de Fick é normalmente usada para modelar este fluxo difusivo, onde o fluxo é proporcional ao gradiente de concentração. Porém, a literatura aponta que o coeficiente difusivo da lei de Fick é apropriado para misturas binárias (Creek, 1999), e para um sistema de múltiplos componentes seria mais apropriada a utilização de um gradiente de potencial químico. Os mesmos autores também afirmaram que a lei de difusão de Fick descreveria um sistema isotérmico e em repouso, e que poderia não ser apropriada para modelar um processo de deposição de parafina.

Ainda na literatura, é corriqueiro encontrar modelos que dividem o gradiente de concentração em um gradiente de temperatura e uma variação da concentração

de espécies pela temperatura, obtidos da curva de solubilidade. Novamente, críticas são tecidas sobre o uso desta metodologia baseada nas leis de Fick para modelar a difusão molecular na deposição de parafina. Como mencionado anteriormente, tal postulado descreve um processo isotérmico e em repouso, onde o gradiente de concentração pode não ser equivalente ao gradiente de temperatura, como proposto. Em adição, a concentração de espécies não é somente função da temperatura, mas também da pressão e da composição química. Assim sendo, discussões sobre esta divisão do gradiente de concentração são necessárias para avaliar a validade deste tipo de modelagem do fluxo de difusão (Hoteit, 2008; Creek, 1999).

## **2.2 Deposição de parafina por difusão Browniana**

Este outro tipo de difusão é um processo oriundo da presença de um gradiente de pequenos cristais de parafina presentes em solução (Burger, 1981). A difusão Browniana de cristais de parafina sólida saindo de solução é um possível mecanismo de transporte de moléculas de parafina para a parede e, portanto, pode contribuir para a formação do depósito. Neste mecanismo, partículas suspensas viriam a colidir com moléculas de fluido termicamente agitado, formando assim um movimento Browniano irregular. Uma vez existindo um gradiente de concentração de cristais sólidos, haveria um transporte destes cristais na direção decrescente do gradiente.

## **2.3 Deposição Gravitacional**

Cristais suspensos poderiam, em princípio, sedimentar sob a ação de um campo gravitacional e assim contribuir para a formação do depósito devido a diferenças de densidade entre os cristais presentes no escoamento e o fluido em si. Porém, estudos realizados na década de 80 (Burger, 1981) indicaram que este mecanismo não seria significativo para o fenômeno de deposição de parafina, na grande maioria dos casos. Os autores realizaram experimentos em escala laboratorial, com escoamentos de orientação tanto horizontal quanto vertical, e estes não apresentavam variações significativas acerca do depósito total, o que permitiu desconsiderar a componente gravitacional como possível mecanismo de deposição.

## 2.4 Dispersão por cisalhamento

A dispersão por cisalhamento é considerada como um possível mecanismo responsável pelo transporte de cristais de parafina precipitada. Diversos estudos focados na migração de partículas em suspensões concentradas indicaram que a movimentação lateral das partículas imersas em um fluxo cisalhante é em direção oposta à parede (Segre e Silberberg, 1962; Brenner, 1966; Cox e Mason, 1971; Ho e Leal, 1974). Em um escoamento dentro de uma tubulação, este fenômeno levaria a uma movimentação das partículas para uma região intermediária entre o centro do duto e a parede e, portanto, a não contribuir para a formação do depósito (Segre e Silberberg, 1962).

Discussões foram propostas acerca da importância relativa dos mecanismos de deposição, considerando todos os métodos acima citados, sendo estes a deposição gravitacional de cristais de parafina, a difusão molecular da parafina dissolvida, a difusão Browniana de cristais de parafina e dispersão dos cristais por cisalhamento (Burger, 1981). Nestas análises, as contribuições da deposição gravitacional, difusão Browniana e dispersão por cisalhamento não foram consideradas importantes para o fenômeno de deposição de parafina, em comparação com a contribuição da difusão molecular. A partir dessa conclusão, a grande maioria de modelos elaborados e disponíveis na literatura publicada incorporam a difusão molecular como único mecanismo responsável pela deposição. As previsões destes modelos baseados na difusão molecular têm sido ajustadas a dados de campo através da modificação das propriedades dos fluidos, o que pode explicar o domínio da difusão molecular sobre outros mecanismos de deposição nos modelos de simulação disponíveis na literatura. Por outro lado, Azevedo e Teixeira, (2003) propuseram que, baseado nos dados disponíveis até a época do estudo, não haveria uma base de dados que sustentasse o descarte da contribuição de outros mecanismos de transporte de partículas, tais como a difusão Browniana, para a formação do depósito.

No final dos anos 80, testes experimentais foram feitos em uma seção de testes em loop sob condições controladas (Weingarten e Euchner, 1988). Tais testes tinham como metas adquirir dados sobre a deposição total, utilizando o método de pressão diferencial, e estes foram comparados com a contribuição esperada da difusão molecular, obtida por testes empregando uma célula com fluido estagnado.

Por meio deste procedimento, os autores objetivavam separar as contribuições relacionadas à difusão molecular das originadas do transporte das partículas. Para baixas taxas de cisalhamento, a taxa de deposição encontrada foi maior que o previsto considerando somente a difusão molecular, indicando que outros mecanismos de deposição poderiam estar influenciando significativamente o processo de deposição. Para taxas de cisalhamento mais elevadas o depósito cresceu rapidamente de início, aproximando-se da taxa de difusão esperada, porém a taxa começou a decrescer. Para estes escoamentos, mesmo em condições laminares, os depósitos de parafina sofreram uma remoção quando a tensão cisalhante na parede excedeu as forças coesivas do depósito. Em suma, os autores concluíram que a dispersão por cisalhamento teria a mesma importância que a deposição por difusão molecular, em condições de baixas taxas de cisalhamento.

No final da década de 80, estudos acerca de problemas potenciais no transporte de óleo relacionados ao resfriamento foram elaborados (Hartley, 1989). Os autores buscavam reproduzir em escala laboratorial as condições de produção do campo de Troll, localizado em território norueguês. Os estudos determinaram que a deposição após a cristalização depende fortemente do número de Reynolds e da diferença entre as temperaturas entre o óleo escoando e a parede do duto. A conclusão destes estudos foi que um elevado gradiente de temperatura aumentaria as condições para precipitação, uma vez que o mecanismo de difusão molecular seria incrementado, resultado da concentração de parafina líquida gerada pelo gradiente de temperatura. Em contrapartida, avaliando a contribuição da vazão para o processo de deposição, os autores propuseram que a máxima acumulação de cristais seria esperada na faixa de transição do número de Reynolds (de 2000 a 4000). Outra conclusão foi que para um escoamento em regime turbulento, a deposição diminuiria e seria limitada pelo fenômeno de remoção de cristais.

No início da década de 90, estudos acerca das equações de transferência de massa, anteriormente propostas por Burger, para modelar os mecanismos de difusão molecular e dispersão cisalhante foram conduzidos (Brown, 1993). Para testar a contribuição da dispersão cisalhante um loop de escoamento foi empregado com temperaturas de entrada e parede constantes, para diferentes taxas de cisalhamento. Este aparato experimental permitia a deposição de parafina para um longo tempo experimental em regime laminar. Segundo as equações de Burger, a deposição

deveria apresentar um crescimento linear com o aumento da taxa de cisalhamento, porém este resultado não foi observado. Adicionalmente, experimentos foram conduzidos para a mesma temperatura do escoamento e da parede sem nenhuma deposição. Baseado nessas conclusões, os autores afirmaram que a dispersão por cisalhamento não contribuiria para a formação do depósito e, assim sendo, o modelo numérico por eles desenvolvido foi baseado no mecanismo de difusão molecular.

Um ano depois foi publicado um estudo sobre a deposição para condições de elevadas pressões, em escoamentos turbulentos (Hsu, 1994). Uma seção de testes foi construída com a finalidade de estudar diferentes regimes de escoamento, composições de óleo e testar diferentes inibidores químicos. Os resultados experimentais demonstraram que a deposição de parafinas depende da composição do óleo, das temperaturas do fluido e do duto, das condições do escoamento, da geometria e isolamento da tubulação e, por fim, da pressão do sistema. Os autores concluíram que o processo de deposição de parafinas pode ser reduzido significativamente em condições de regime turbulento. Outra hipótese apresentada pelo estudo apresenta a possibilidade de que a deposição aconteça para três condições de fluxo de calor (zero, positivo e negativo), uma vez que ambas as temperaturas do óleo e da parede se encontrem abaixo da TIAC.

No ano de 95, ensaios foram conduzidos em uma seção tubular dividida em três setores em série (Hamouda e Davidsen, 1995). Seu objetivo era verificar a importância dos mecanismos de deposição por difusão molecular e dispersão por cisalhamento. No primeiro setor, a parede do tubo era resfriada, enquanto no segundo setor a parede era termicamente isolada. No último setor, a parede era, novamente, resfriada. Os autores observaram deposições no primeiro módulo, quase nenhuma no setor isolado e novamente deposição no terceiro setor. Desta forma, a conclusão a que chegaram foi de que mecanismos de deposição baseados em movimentação lateral de cristais, tais como dispersão cisalhante ou movimentação Browniana não eram relevantes, caso contrário deveria haver deposição na seção intermediária do experimento. Os autores sugeriram que uma remoção de depósitos aconteceria em presença de altas taxas de cisalhamento, tornando assim impossível para a parafina se depositar na parede.

No final da década de 90, experimentos de deposição foram elaborados em uma nova seção em loop e tinham como objetivo mensurar a taxa de deposição por intermédio de cinco técnicas distintas (Creek, 1999). A taxa de deposição foi demonstrada como sendo inversamente proporcional à taxa de escoamento. A temperatura inicial do óleo no sistema não apresentou influência significativa na espessura de regime permanente do depósito. Foi observado, porém, que uma maior diferença entre a temperatura do escoamento e da parede resultou em depósitos mais espessos e macios. Adicionalmente, os depósitos foram quimicamente analisados por cromatografia a gás ao final dos experimentos. Os resultados mostraram que os depósitos se tornavam mais concentrados em termos de espécies de parafinas pesadas ao longo do tempo. Foi também determinado que depósitos gerados de testes em regime de escoamento turbulento apresentaram uma quantidade significativamente maior de moléculas de maior massa molecular.

Uma contribuição relevante para a compreensão do processo de deposição de parafina foi publicada no início da década seguinte (Sing, 2000). Estes estudos foram conduzidos com o intuito de investigar a fina camada de parafina e óleo, formada ao início do processo de deposição. Logo após a formação de uma fina camada gelificada, nos primeiros instantes do teste, moléculas de parafina continuaram a difundir para o gel, aumentando sua quantidade de parafina, o que é conhecido como envelhecimento do depósito. Experimentos com óleos modelo foram realizados, incluindo a análise de mudanças na composição do depósito com a passagem do tempo. Os autores concluíram que o envelhecimento do depósito é um processo contra-difusivo, tendo um número crítico de carbono, acima do qual as moléculas de parafina difundem para o depósito gelificado e abaixo do qual as moléculas de óleo difundem para fora do depósito. Um modelo matemático foi desenvolvido baseado em leis conservativas e mecanismos de deposição molecular. A curva de solubilidade foi utilizada para estabelecer a concentração da interface do depósito. O modelo foi capaz de prever a taxa com que o depósito cresceu e a relação sólido/líquido do mesmo. O modelo necessitou de parâmetros de ajuste, que foram baseados na razão de aspecto dos cristais de parafina.

Nos anos de 2004 e 2005 foram elaboradas as propostas que o fenômeno de deposição de parafina era somente governado pela troca de calor, sendo modelado como um problema de mudança de fase e fronteiras móveis (Bidmus, 2004; Bhat,

2005). Os autores obtiveram uma boa concordância entre os resultados de suas simulações e seus experimentos. Adicionalmente, foram feitas medições da temperatura da interface depósito-líquido, e identificado que essa se desenvolveu à temperatura idêntica à da TIAC da solução.

Em 2007, estudos apontaram que a prática comum de utilizar parâmetros de ajuste para ajustar modelos para os dados de campo poderia mascarar erros associados ao desenvolvimento de modelos que incorporavam mecanismos físicos de forma inadequada (Merino-Garcia, 2007). O modelo proposto pelos autores destes estudos se baseava na gelificação e no transporte axial de parafina. Os trabalhos sugeriam que a deposição ocorria basicamente pela gelificação da parafina que era axialmente transportada na interface depósito-líquido. Os argumentos apresentados indicavam que taxas de difusão radial seriam muito menores que as taxas de convecção axial. Os autores apresentaram questionamentos direcionados às condições da interface depósito-líquido e sugeriram que investigações futuras viriam a ser necessárias para permitir a determinação das condições em que o depósito finda o seu crescimento. Outra incerteza levantada foi se seria o cisalhamento na região da interface o responsável pelo impedimento de deposições posteriores, ou se seria por razões da temperatura da interface alcançar a TIAC, cessando assim a formação de depósito.

No ano seguinte, foi proposto um modelo que tratava a região líquida e o depósito como um domínio computacional integrado, sem interfaces (Banki, 2008). Os campos de pressão e velocidade foram calculados a partir da equação de Navier-Stokes na região líquida e da combinação das equações de Navier-Stokes e Darcy para a região do gel. A região gelificada foi tratada como um meio poroso preenchido por líquido. Um termo fonte dependente da fração sólido-líquido automaticamente controlava a relevância relativa dos termos de Navier-Stokes, transformando esta em uma equação semelhante à uma equação de Darcy, na medida que a fração sólida crescia. Um modelo termodinâmico presente na literatura foi utilizado para o cálculo da proporção sólido-líquido (Lira-Galeana, 1996). Os campos de concentração das espécies foram determinados por convecção, difusão molecular e pela difusão térmica de Soret. A convecção na camada porosa de gel também foi levada em conta. A espessura do depósito foi determinada como a região no domínio computacional em que a fração sólida era

superior à 2%, um número obtido de experimentos documentados na literatura na década de 60 (Holder, 1965) e posteriormente confirmado no final daquele século (Singh, 1999). Este modelo foi capaz de produzir informações relevantes acerca da composição do depósito, fração sólida e espessura, além dos campos de velocidade e temperatura.

Em 2010, experimentos monofásicos em um loop fechado foram elaborados, com o objetivo de medir a espessura de depósitos por meio de três metodologias distintas (Hoffmann, 2010). Tal estudo experimental explorou os efeitos de três parâmetros sobre a taxa de deposição de parafina, sendo estes a diferença de temperatura entre o escoamento e a parede, temperatura de refrigeração e velocidade de escoamento. Para temperaturas de resfriamento constantes, quando se variava a taxa de escoamento, a taxa de deposição foi observada como não relacionada ao gradiente de parafina dissolvida. Vale lembrar que este gradiente é utilizado como força motriz para modelos baseados em difusão, especialmente para taxas de escoamento mais elevadas. Os autores discutiram que modelos puramente baseados em difusão poderiam não ser apropriados para descrever a deposição de parafina quando efeitos de cisalhamento na parede são significativos.

Uma interessante descoberta foi publicada pelos mesmos autores foi que o depósito ficava mais rico em componentes pesados com o aumento do nível da temperatura, para diferenças constantes de temperatura parede-escoamento (Hoffmann, 2010). Os autores associaram este fenômeno ao fato de que, para casos de baixas temperaturas, os componentes pesados seriam precipitados no escoamento e então carregados, onde somente sobriam componentes leves para passar pelo processo de deposição por difusão. Adicionalmente, comentários foram tecidos sobre os efeitos de remoção do depósito em níveis de temperaturas que se aproximavam da TIAC.

Posteriormente, um modelo foi elaborado com intuito de prever a espessura do depósito e a variação de fração sólida por intermédio das equações matemáticas para momento, temperatura e concentração, para escoamentos turbulento e laminar (Huag, 2011). Os autores analisaram as distintas metodologias de abordagem para lidar com a precipitação de parafina, tais como não considerar nenhuma precipitação no escoamento e precipitação instantânea. As análises demonstraram

que estas abordagens formam, respectivamente, os limites superior e inferior da taxa de deposição, subestimando e superestimando assim a espessura do depósito. No ponto de vista dos pesquisadores, existiria uma região adjacente à interface depósito-líquido, mais fria que a TIAC, onde sólidos fora de solução existiriam, porém não seriam capazes de depositar devido às condições do escoamento. Os autores propuseram a utilização de uma constante de precipitação para considerar a cinética da precipitação de parafina imposta pelo escoamento. Por um ajuste adequado dessa constante, foi obtida uma ótima concordância entre os dados de campo e laboratório.

A questão da contribuição da parafina precipitada no escoamento para a formação do depósito encontra-se atualmente ainda indefinida na literatura. Costumeiramente, uma aproximação simplificada é utilizada para tratar os sólidos que se encontram fora da interface sólido-líquido. Uma das estratégias de modelagem é a remoção completa dos sólidos do domínio de cálculo (Venkatesan, 2004) ou então mantê-los imóveis, com velocidade igual a zero (Banki, 2008). Nenhum modelo foi encontrado na literatura em que o transporte de sólidos fosse levado em conta. Sólidos em suspensão podem alterar a viscosidade aparente da solução, influenciando assim o seu campo de velocidades. Adicionalmente, sólidos poderiam ser transportados para regiões próximas da interface e criar assim um acúmulo em regiões do depósito (Cabanillas, 2016). Sólidos precipitados poderiam também ser transportados para regiões onde as condições termodinâmicas seriam tais que estes poderiam vir a se dissolver novamente em solução.

Outra questão que ainda necessita de estudos futuros seria a evolução temporal da temperatura da interface depósito-líquido. Diferentes grupos de pesquisa trataram a temperatura da interface de forma distinta. Modelos propostos na literatura consideraram que a temperatura da interface evoluía de forma a alcançar um valor igual ao da TIAC, quando o depósito teria o seu crescimento interrompido. Evidências indicam que a temperatura termodinâmica de mudança de fase, ou temperatura *liquidus*, seria o limitador de temperatura para o crescimento do depósito (Bhat, 2004).

A evolução temporal da fração sólida e composicional do depósito, ou seja, o processo de envelhecimento, é uma parte do problema de deposição de parafina que

recebe atenção dentro da literatura. Como previamente mencionado, alguns autores sugeriram que os depósitos se tornariam ricos em componentes de maior peso molecular com o aumento do tempo e o do número de Reynolds (Creek, 1999; Singh, 2000; Banki, 2008; Hoffmann, 2010). Infelizmente, a justificativa para este fenômeno ainda não é um consenso dentro da literatura.

Uma das abordagens para avaliar o processo de envelhecimento foi de modelar o fenômeno como um mecanismo baseado em forças cisalhantes, onde a compressão do depósito induzida pelo cisalhamento forçaria a expulsão do líquido do depósito (Bhat, 2008). O efeito de esforços cisalhantes de longa duração seria de endurecer a camada de depósito. O parâmetro de ajuste dos dados numéricos utilizado foi a deformação causada no depósito pelas forças cisalhantes. Em outro estudo (Singh et al., 2000), sugeriu-se que os mecanismos de baseados em esforços cisalhantes não seriam responsáveis pelo envelhecimento do depósito, uma vez que os dados experimentais mostravam que tal envelhecimento cessava uma vez que o gradiente de temperatura ao longo do depósito era reduzido. Ainda neste estudo, os autores apresentaram resultados experimentais onde uma temperatura da parede mais baixa geraria uma maior quantidade de parafina no depósito, para a mesma vazão.

Uma nova interpretação do processo de envelhecimento do depósito foi posteriormente publicada na literatura, e avaliava o fenômeno em termos difusivos (Singh, 2001). Para os autores, moléculas de parafina abaixo do número crítico de carbonos viriam a difundir para fora do depósito, enquanto as que estavam acima deste número difundiriam para dentro do depósito, passando por um processo contra difusivo. Foi ressaltado que o envelhecimento é fortemente dependente das diferenças de temperatura ao longo do depósito, o que indicaria um processo de difusão controlada.

Outros autores associaram o envelhecimento do depósito com o fenômeno de recristalização (Creek, 1999; Silva, 2004; da Silva, 2007). Por meio destes trabalhos foi observado que o enriquecimento do depósito não seria um processo induzido pelo calor (Silva, 2004). Estes pesquisadores descobriram que o envelhecimento ocorreria mesmo em condições isotérmicas. Eles reportaram um aumento dos picos de difração de raio X, o que indicaria um aumento no tamanho dos cristais de

parafina o que levava à conclusão de que um processo do tipo *Ostwald Ripening* poderia ser responsável pelo comportamento do depósito. Este mecanismo está relacionado à organização de moléculas causada pelo excesso de energia livre na superfície das partículas e, assim sendo, um processo que não é induzido termicamente. Os autores também sugeriram que a recristalização poderia ser um mecanismo de envelhecimento. A recristalização, ou cristalização secundária, é frequentemente associada a efeitos que aumentariam a cristalização após a primeira nucleação.

Uma visão global da grande quantidade de material disponível na literatura sobre o assunto de deposição de parafina, do qual o presente trabalho representa somente uma breve revisão, permite que seja elaborada uma descrição de possíveis cenários e equações governando o processo de deposição de parafina.

A solução das equações de quantidade de movimento linear incorporando relações constitutivas apropriadas, juntamente com equações de energia e concentração de espécies químicas permitem determinar os campos de velocidade, pressão, temperatura e concentração, para um dado conjunto de condições iniciais e de contorno. Um modelo termodinâmico pode então ser utilizado para prever as frações locais de sólido e líquido de cada espécie que compõe a solução em escoamento. Nas equações de conservação de concentração dos componentes da mistura, ambos os termos convectivo e difusivo aparentam ser relevantes para determinar o campo de concentração de cada espécie. Outros mecanismos como, por exemplo, a difusão térmica, poderiam também ser relevantes e, assim sendo, devem ser incorporados nas equações de conservação. Essa, porém, é ainda uma área de pesquisa em aberto, já que não há consenso sobre este ponto na literatura.

Uma vez que a distribuição da fração sólida foi determinada, a próxima questão a ser considerada é se os sólidos seriam carregados pelo escoamento ou se formariam uma estrutura gelificada que constituiria o depósito. A relação entre o conteúdo sólido e as propriedades reológicas da camada de gel parecem ser um ponto chave para o problema, merecendo pesquisas futuras sobre o tópico. As propriedades reológicas do fluido e do gel devem afetar diretamente o campo de velocidades e acoplar fortemente as equações que governam o problema. A compreensão adequada da formação e comportamento da camada gelificada

permitirá que a camada de depósito seja definida, substituindo as informações empíricas atualmente utilizadas para definir o depósito como, por exemplo, o valor amplamente empregado de 2% de sólidos necessários para formar o depósito.

O transporte pelo escoamento de sólidos em solução que não chegaram a formar um depósito fixo, é outra questão que merece atenção. Tais sólidos podem ser transportados para regiões onde podem ser reincorporados na solução, alterando assim as características composicionais do fluido. A modelagem do transporte de sólidos pode requerer equações de conservação adicionais, o que viria a aumentar a complexidade ao problema.

O cenário descrito envolve cálculos de alta complexidade e assume que as propriedades dos componentes da solução, assim como as propriedades térmicas e físicas do depósito são bem conhecidas, o que pode não ser verdade em alguns casos. Extensas pesquisas ainda precisam ser feitas dentro desta área.

Mesmo que se assuma que as propriedades sejam bem conhecidas, os cálculos complexos podem ser apropriados para investigações fundamentais do problema, porém podem não ser adequados para resolver problemas de campo, onde longos dutos e misturas complexas são comuns. Pesquisas são necessárias abordando modelos simplificados que capturem a essência da física da deposição sem necessitar resolver uma série de complexas equações de conservação não lineares. Modelos de deposição que empregam somente fluxos difusivos na interface, calculados a partir de curvas de solubilidade, simulações puramente de transferência de calor, modelagem reológica de formação de gel, dentre outros, devem ser comparados com modelos mais completos e com dados provenientes de experimentos laboratoriais de alta qualidade, com o objetivo de estabelecer suas capacidades de previsão e validar suas aplicações.

A pesquisa apresentada no presente trabalho tem como meta contribuir com os esforços de compreender os mecanismos físicos fundamentais de deposição de parafina, respondendo a algumas das perguntas em aberto dentro da literatura, relacionados a formações de depósitos. A estratégia do trabalho foi de realizar experiências simples, com propriedades do fluido bem conhecidas e condições de contorno bem controladas, que fossem capazes de representar bem situações de operação de dutos de escoamento submarinos. Desta forma, foram realizados

experimentos de visualização do fenômeno de deposição para diferentes condições de temperatura da superfície de deposição, taxa de resfriamento da mesma e regimes de escoamento.

### 3. Experimentos

Os experimentos de deposição de parafina foram conduzidos empregando a montagem experimental que será apresentada no presente capítulo. A seção de testes onde se processava a deposição de parafina era formada por uma região anular com dimensões 1050 x 34 x 19 mm (comprimento x diâmetro externo x diâmetro interno) especialmente projetada para garantir condições bem controladas dos experimentos, permitindo a visualização do processo de deposição. A seção de testes foi projetada para permitir também o acesso de sondas para a medição de perfis de temperatura no interior do depósito e temperatura da interface sólido-líquido. Os experimentos foram conduzidos utilizando uma solução de teste com propriedades bem definidas, composta de dodecano, atuando como solvente, e uma mistura específica de componentes parafínicos obtidos por um processo de destilação. As propriedades do fluido de teste encontram-se descritas no Capítulo 4.

#### 3.1 Descrição da seção de testes anular

##### 3.1.1 Descrição geral da montagem experimental

Um esquema da montagem experimental utilizada pode ser observado na Figura 3.1. Esta montagem experimental foi projetada e construída anteriormente como parte do projeto de pesquisa voltado para o estudo de deposição de parafina em dutos realizado em parceria com o CENPES/Petrobras. Detalhes adicionais sobre a montagem experimental podem ser obtidos no trabalho de Veiga (2016). Para o presente estudo a seção de testes sofreu modificações para permitir a melhor visualização do processo de deposição. Também, foram implementadas melhorias nas sondas de medição de temperatura. Para facilitar o entendimento do leitor, uma breve descrição será apresentada a seguir.

A seção de testes onde ocorria a deposição de parafina era uma região anular de aproximadamente um metro de comprimento, formada por dois tubos

concêntricos, como indicado esquematicamente na Figura 3.1. A tubulação de menor diâmetro, que atuou como a parede interna do anular e superfície para deposição dos cristais de parafina, foi construída a partir de um tubo de cobre, em razão de sua elevada condutividade térmica. A tubulação de maior diâmetro, limite externo do anular, foi construída a partir de um tubo de acrílico transparente, uma vez que se buscava acesso visual à região de deposição.

A ideia geral do experimento era de escoar um fluido teste, constituído de solvente e compostos parafínicos, pelo anular construído usando as duas tubulações supracitadas e, durante o processo experimental, modificar a temperatura da parede interna de forma a gerar cenários adequados para aparecimento e deposição dos cristais de parafina.

A solução de parafina era armazenada e mantida em temperatura controlada em um reservatório cilíndrico de aço inoxidável, de aproximadamente 30 litros de capacidade. Uma bomba volumétrica foi empregada para circular o fluido armazenado neste reservatório, passando por um filtro, pela seção anular e, por fim, de volta para o tanque, criando assim um circuito fechado. Tanto as linhas por onde escoava o fluido de trabalho quanto o corpo da bomba foram envoltos por fitas de aquecimento elétricas e isolados termicamente, para minimizar a possibilidade de deposição ou aparecimento de cristais de parafina nestes segmentos da seção. Um sistema de controle PID acoplado a um dispositivo de *switch* eletrônico foi construído para regular a alimentação elétrica das linhas de aquecimento e, assim, permitir a manutenção automatizada da temperatura das mesmas nos valores desejados.

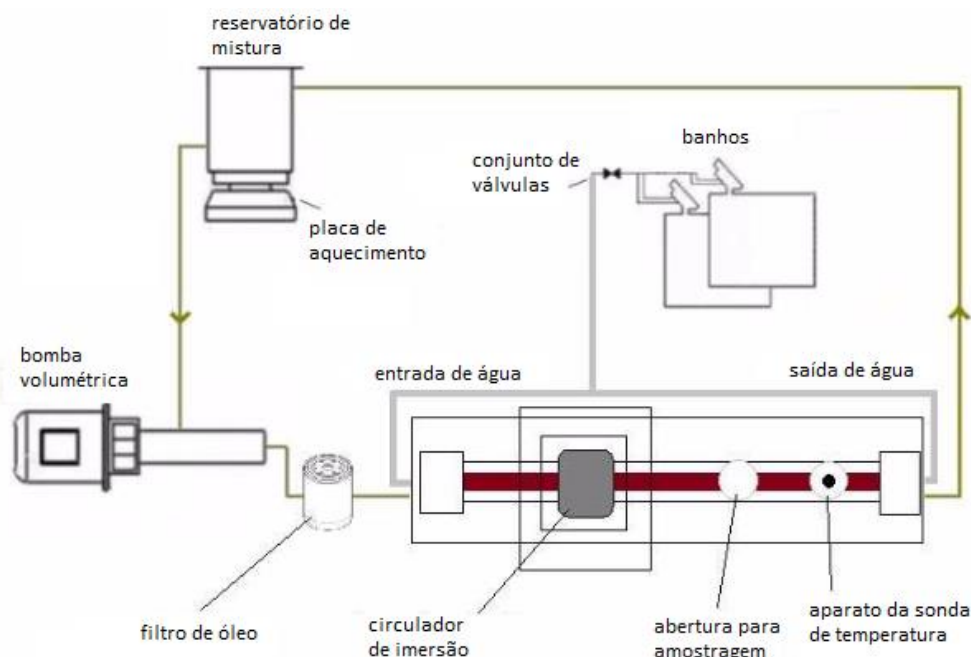


Figura 3.1 Vista esquemática da montagem experimental utilizando seção de testes anular.

Por meio de um conjunto de válvulas, dois banhos térmicos poderiam, alternadamente, fornecer água a temperaturas distintas para o interior do cilindro de cobre. Um dos banhos foi mantido a temperatura superior à temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) da parafina presente no fluido de trabalho, com finalidade de alcançar e manter uma condição de regime permanente durante o condicionamento da seção, que antecedia o início do processo de deposição. O segundo banho, contendo água a uma temperatura abaixo da TIAC era bombeada para iniciar e manter o resfriamento da parede de cobre, permitindo assim o aparecimento e crescimento do depósito de parafina em seu exterior. O conjunto de válvulas mencionado permitia uma rápida mudança do fluxo de água aquecida para água resfriada, possibilitando uma queda brusca na temperatura da parede interna do anular. Posteriormente, foram feitos experimentos onde se impunha uma rampa controlada de resfriamento, onde a temperatura inicial era superior à TIAC e a temperatura final era inferior à TIAC. Estes experimentos foram colocados em prática com o intuito de investigar o comportamento morfológico dos depósitos formados sob gradientes de temperatura diferentes. Uma fotografia deste sistema de controle térmico de encontra apresentado na Figura 3.2, abaixo.



Figura 3.2 - Sistema de válvulas utilizado para o controle da temperatura da parede interna da seção anular onde ocorria a deposição de parafina.

Para receber e acomodar a seção de testes, um tanque de água foi construído. Este tinha como finalidade manter a seção de testes submersa e sob temperatura controlada a partir de um banho termostático de imersão. Esta configuração teve como objetivo garantir a condição de temperatura constante na parede externa da seção anular, desacoplando a seção de testes das variações de temperatura as quais o ambiente do laboratório está sujeito.

Termopares conectados a um sistema de aquisição de dados foram dispostos ao longo da parede interna do anular, assim como nas regiões de entrada e saída da seção, permitindo o registro das temperaturas nestas regiões durante os experimentos.

Uma descrição detalhada de cada componente da montagem experimental é apresentada a seguir.

### 3.1.2 Seção de testes

A seção de teste era composta de dois tubos, posicionados de forma concêntrica, formando uma região anular. Esta montagem criou uma região de 1050 mm de comprimento, por onde se dava o escoamento e ocorria o depósito de parafina durante os experimentos. O tubo externo, de acrílico, possuía diâmetro interno de 34 mm, e o tubo interno, de cobre, diâmetro externo de 19 mm, resultando assim em um espaço anular de 7,5 milímetros. As Figura 3.3 e a Figura 3.4 ilustram a montagem destes componentes da seção.

Duas peças de polipropileno foram projetadas para oferecer suporte físico para ambas as tubulações supracitadas, além de garantir a concentricidade das mesmas, e foram posicionadas nas extremidades da seção anular. Outra serventia destas peças foi conduzir a água vinda dos banhos para o interior da peça de cobre e, paralelamente, a solução teste pela região anular. Desenhos mecânicos destas peças podem ser encontrados no trabalho de Veiga (2016).



Figura 3.3 - Vista lateral da seção de testes anular.

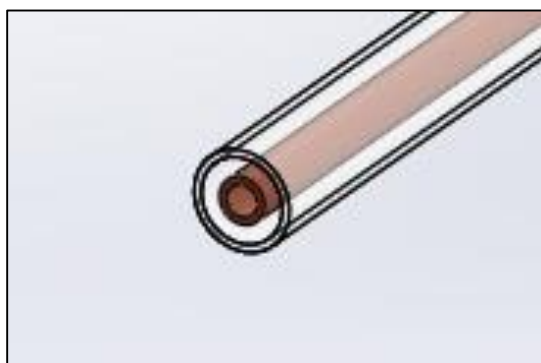


Figura 3.4 - Vista em corte da seção de testes anular.

### 3.1.3 Tubulação de cobre

A tubulação interna da seção de teste, feita de cobre, tinha características geométricas de 19 mm de diâmetro externo e espessura da parede de 3,5 mm. Um total de 11 termopares de *chromel/constantan* foi distribuído de forma axial na parede do tubo de cobre, equidistantes entre si, objetivando permitir a aquisição das informações sobre a variação de temperatura ao longo da superfície onde ocorreria o depósito. Os fios utilizados na fabricação dos termopares tinham diâmetro de 0,076 mm de diâmetro e foram soldados para formar uma junção em forma de esfera de 0,2 mm de diâmetro. Uma ilustração da vista de corte do componente está presente na Figura 3.5. Nesta, é possível observar uma abertura feita no tubo de cobre para inserção de um plugue, do mesmo material. Este plugue teve como função acomodar a ponta do termopar, a 0,5 mm da superfície externa deste plugue, e fixado por meio de uma resina termicamente condutiva. O mesmo procedimento foi feito para cada um dos 11 termopares citados. Tais plugues foram fabricados de forma a ficarem justos nos furos usinados na parede do tubo de cobre, garantindo assim um contato térmico adequado. Uma fotografia desses componentes está apresentada na Figura 3.6. Os fios dos termopares foram guiados pelo interior do tubo de cobre até alcançarem um conector impermeabilizado, saindo assim da seção de teste. Após a fixação dos termopares, o tubo passou por um processo mecânico de polimento, diminuído seu diâmetro externo em aproximadamente 0,2 mm. Como resultado desta operação, as protuberâncias formadas pelos plugues foram removidas, resultando em uma superfície externa homogênea e lisa, ideal para a deposição de parafina a acontecer nos experimentos, uma vez que não influenciaria no escoamento.

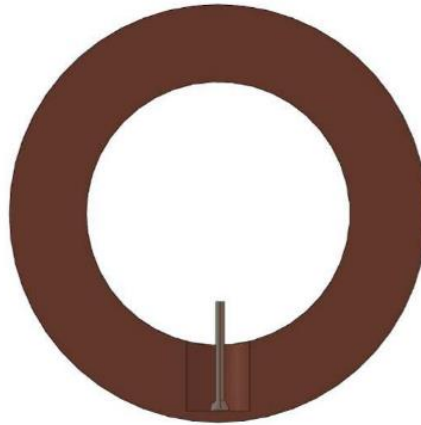


Figura 3.5 - Vista de corte da tubulação de cobre. Detalhe da junção do termopar instalado por intermédio de um plugue de cobre.



Figura 3.6 - Fotografia dos plugues de cobre, onde foram instalados os termopares.

### 3.1.4 Tubo de acrílico

O tubo de acrílico, delimitador externo do anular, encontra-se ilustrado na Figura 3.7. **Erro! Fonte de referência não encontrada..** Este foi fabricado em acrílico transparente, com o comprimento total de 1120 mm. O material foi escolhido pela sua transparência, permitindo visualização dos depósitos de parafina a serem formados na superfície interna do anular. A geometria do tubo foi projetada para que a espessura de sua parede fosse de 3 mm, e seu diâmetro externo de 34 mm. No desenho do tubo, também foram adicionados acessos para diversos fins. Esta montagem da seção de testes foi construída em etapas anteriores ao presente trabalho (Veiga, 2016), e apresentava alguns problemas inerentes ao seu projeto, que serão comentados a seguir.

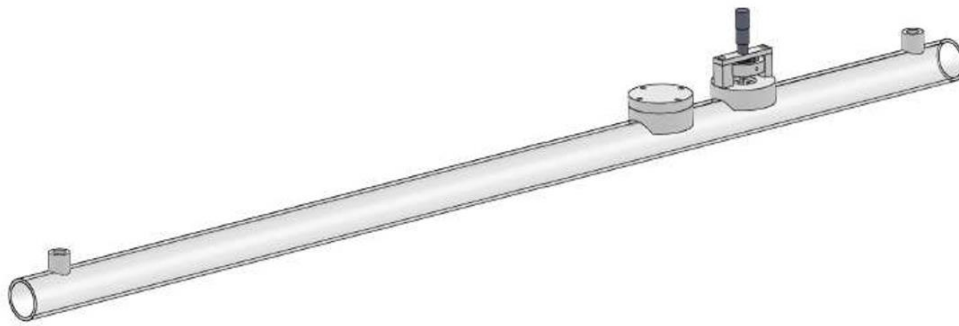


Figura 3.7 - Tubulação externa de acrílico.

Durante o período de testes, algumas modificações foram implementadas na seção de testes, permitindo melhorias nos procedimentos experimentais e na obtenção de dados. Uma nova configuração, semelhante à apresentada acima, foi projetada e construída. O novo aparato foi composto de seções de acrílico transparente, com o comprimento total de 1120 mm. Suas dimensões radiais foram mantidas iguais à seção de tubular anterior, visto que somente este componente da seção veio a ser substituído. O principal objetivo desta modificação foi alterar a região em que eram feitas as tomadas de temperaturas pela sonda. Uma vez que a configuração anterior utilizava uma peça feita de plástico opaco para sustentação da sonda usada para medir a temperatura, o acesso visual desta etapa do experimento não era possível. Esta deficiência, inerente à construção da seção de testes, foi sanada pela substituição da peça por uma nova luva de acoplamento feita de acrílico, permitindo assim a visualização da sonda usada para a medida de temperatura, incluindo toda sua movimentação dentro do anular.

A nova montagem da tubulação que constitui o limite externo do anular é apresentada na Figura 3.8. Uma vez que se pretendia realizar medições de perfis de temperatura em outras posições axiais, outra luva, idêntica à descrita no parágrafo anterior, foi construída e posicionada em uma região mais próxima da entrada do anular. Assim, o novo tubo externo de acrílico foi composto de três seções tubulares e duas luvas. Das seções tubulares, duas delas tinham o comprimento de 230 mm, e a terceira de 580 mm, sendo todas elas de 34 mm de diâmetro interno e 40 mm de diâmetro externo. As luvas tinham dimensões externas de 100 mm de comprimento por 48 mm de largura por 56 mm de altura. Para o encaixe das tubulações na parte

anterior e posterior da luva foram feitos furos de 30 mm de profundidade e de diâmetro 40 mm. Dois *o-rings* foram utilizados, um em cada lado, para garantir a vedação do anular. Um furo de 1,5 mm de diâmetro foi feito na sua região superior, para permitir a entrada da sonda na região anular. Sua construção foi feita de forma a utilizar a mesma estrutura de suporte para a sonda de temperatura existente na configuração anterior, supracitada. Da mesma forma que a configuração anterior, uma janela permitia acesso ao interior da região anular, para a eventual retirada de amostras. Esta janela se encontrava posicionada a 70% do comprimento total da seção de testes. Vistas destes componentes são apresentadas nas Figura 3.8 e Figura 3.9.

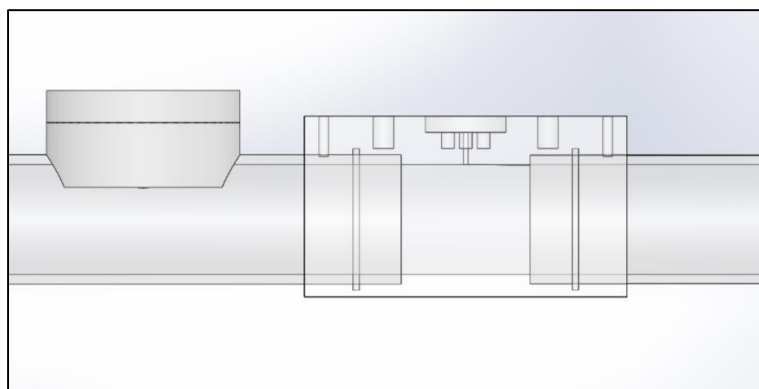


Figura 3.8 - Luva transparente para sustentação da sonda de temperatura na seção de teste. Aperfeiçoada em relação ao trabalho de Veiga (2016), para permitir a visualização do processo de deposição de parafina.

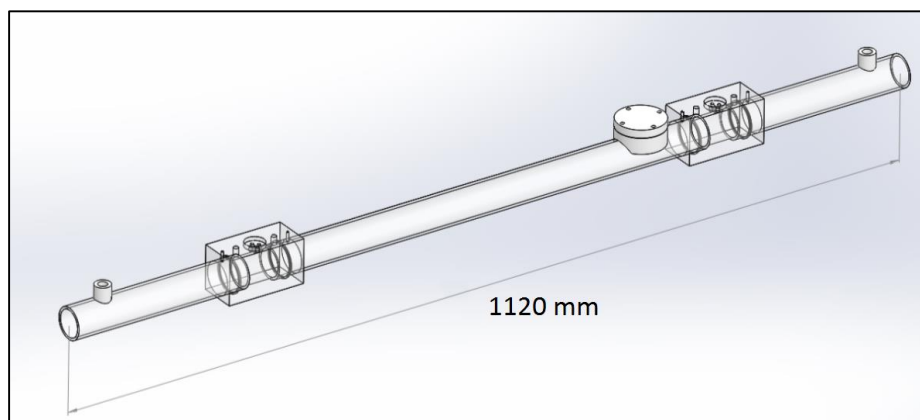


Figura 3.9 - Montagem do novo tubo externo da seção de testes anular, mostrando as duas luvas transparentes onde foram montadas as sondas de medição de temperatura. Uma janela para retirada de amostras de depósitos também é apresentada.

O tubo de acrílico também foi possuído dois acessos radiais, um na região anterior e outra na região posterior. Estes acessos tinham como finalidade permitir a inserção de termopares para medidas da temperatura do fluido escoando. Os outros dois acessos ao interior da região anular eram através das pessoas descritas no parágrafo anterior para fins de inserção da sonda de temperatura. Estes dois acessos ao anular foram dispostos a 20% e 80% do comprimento total da seção de testes, e projetados para permitir a montagem de um aparato que sustentava a sonda térmica utilizada para a tomada de temperatura. Estes componentes foram apresentados anteriormente como as luvas de acrílico e se encontram na Figura 3.8 e na Figura 3.9, anteriormente apresentadas.

A sonda de temperatura mencionada, juntamente com uma descrição do seu processo de fabricação, se encontra melhor apresentada nas seções seguintes do presente capítulo. Uma fotografia desta montagem pode ser observada na Figura 3.10, a seguir, tirada enquanto a seção de testes se encontrava fora de operação, com a parafina congelada em seu interior.



Figura 3.10 - Imagem mostrando a janela de acesso para retirada de amostras de depósito de parafina (à esquerda), e luva transparente para permitir o acesso da sonda de temperatura ao interior da região anular.

A janela de acesso ao anular para remoção de amostras de depósitos de parafina era composta de um anteparo e uma tampa. O anteparo foi projetado com 60 mm de diâmetro externo e um furo de 28 mm em seu centro. A região interna da

tampa foi construída de forma a ter a mesma curvatura interna da parede externa do anular, a tubulação de acrílico, de forma a não influenciar no escoamento. Uma imagem da janela de acesso aberta durante o processo de remoção de amostras está apresentada na Figura 3.11. Durante os estudos, foram retiradas amostras do depósito para fins de controle e análise. Porém, estes resultados não serão apresentados no presente trabalho, uma vez que esta parte dos experimentos foge do escopo do presente trabalho.

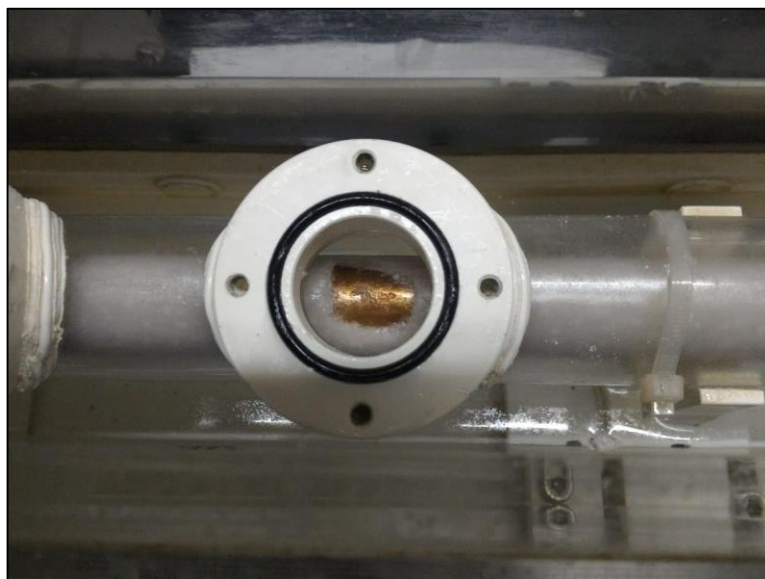


Figura 3.11 - Vista superior da janela para retirada de amostras de depósito de parafina. Janela aberta mostrando parte do depósito retirado após drenagem do fluido de teste.

### 3.1.5 Sonda de temperatura

Para que fosse possível a medição de temperatura no interior do anular, uma sonda de temperatura foi construída. Esta sonda de temperatura era composta de um termopar posicionado no interior de um tubo de vidro. O termopar foi fabricado pela soldagem de dois fios de 0,076 milímetros de diâmetro, um de *chromel* e outro de *constantan*. O processo de soldagem produziu uma junção para o termopar na forma de aproximada de uma esfera com cerca de 0,2 mm de diâmetro. Os fios do termopar foram passados pelo interior do tubo de vidro de 1,2 mm milímetros de diâmetro externo. Vidro foi escolhido para o material do suporte da sonda de forma a minimizar a influência térmica do escoamento sobre leitura da sonda. Este conjunto de termopar e suporte foi fixado em um pequeno cilindro de polipropileno, e este fixado ao aparato de suporte da sonda.

O aparato que oferecia suporte para a sonda de temperatura é apresentado a seguir. Dois pilares de polipropileno foram fixados no topo da luva, e exerciam a sustentação da cabeça de um micrômetro, juntamente com uma placa retangular disposta na horizontal, também de polipropileno. Ao girar a cabeça do micrômetro no sentido horário, o aparato deslizante era empurrado, fazendo com que a sonda, afixada nele, penetrasse na região anular. De forma análoga, ao girar a cabeça do micrômetro no sentido anti-horário, a sonda era retraída. A cabeça do micrômetro permitia um alcance de 10 mm, o suficiente para varrer por completo o *gap* do anular, de 7,5 mm. Também contido no conjunto do aparato, um rolamento vedado funcionava de forma a permitir uma movimentação puramente vertical do tubo de vidro que suportava o corpo do termopar, evitando assim uma eventual torção e danificação dos fios do termopar. Em caso de movimentação do tambor do micrômetro, somente a parte interna do rolamento girava, de forma que apenas a movimentação vertical fosse transmitida para o tubo de vidro. Tal tubo oferecia proteção mecânica para os fios do termopar, além de conduzir estes no interior do anular. Uma fotografia desta sonda, já construída e posicionada no interior do anular, se encontra na Figura 3.12.

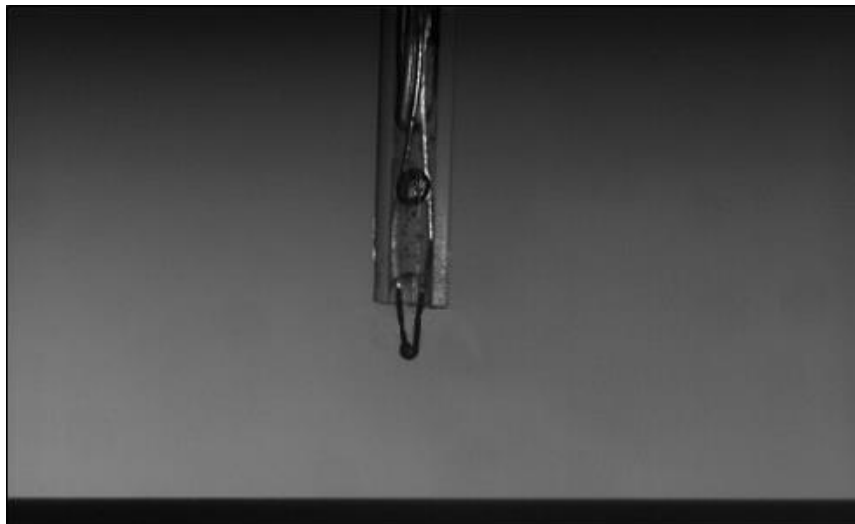


Figura 3.12 - Imagem da sonda de temperatura montada em seu suporte de vidro e posicionada dentro da seção de testes anular.

Uma imagem da sonda, fotografada durante um dos experimentos para ilustração, se encontra na Figura 3.13.



Figura 3.13 - Ponta da sonda de temperatura durante o experimento próxima ao depósito de parafina.

Para a determinação da posição de referência da parede de cobre, um dos fios ligados ao tubo de cobre, dentre os 11 termopares distribuídos em seu interior, era conectado a um multímetro. Outro fio, este ligado à sonda, também era conectado a este multímetro. O aparelho foi configurado para leituras de resistência ôhmica. Após essa preparação, a sonda era baixada de forma muito cuidadosa, entrando no anular, enquanto a leitura do multímetro era monitorada. Uma vez que a ponta do termopar encostava na parede do tubo de cobre, um circuito elétrico era formado, e era possível observar um sinal na leitura do multímetro. O valor lido no micrometro neste instante era então anotado e utilizado como sendo a posição da parede, ou como o raio zero do *gap*. A incerteza associada a este método de calibração foi estimada da ordem de 0,01 mm.

Vale ressaltar que este procedimento de calibração foi colocado em prática antes do início de cada experimento, para minimizar erros de posicionamento, além de verificar eventuais danos sofridos pela sonda. Deve-se mencionar que, apesar da nova seção de testes possuir duas luvas com possibilidade de receber sondas de temperatura, apenas uma delas foi utilizada no presente projeto.

### 3.1.6 Distribuidor de água e solução de parafina

A vista de corte das peças de polipropileno instaladas nos planos de entrada e saída da região anular encontra-se ilustrada na Figura 3.14. Como previamente mencionado, estas peças tinham como função o suporte mecânico e posicionamento concêntrico dos tubos exterior e interior do anular, além da distribuição da água e da solução de parafina.

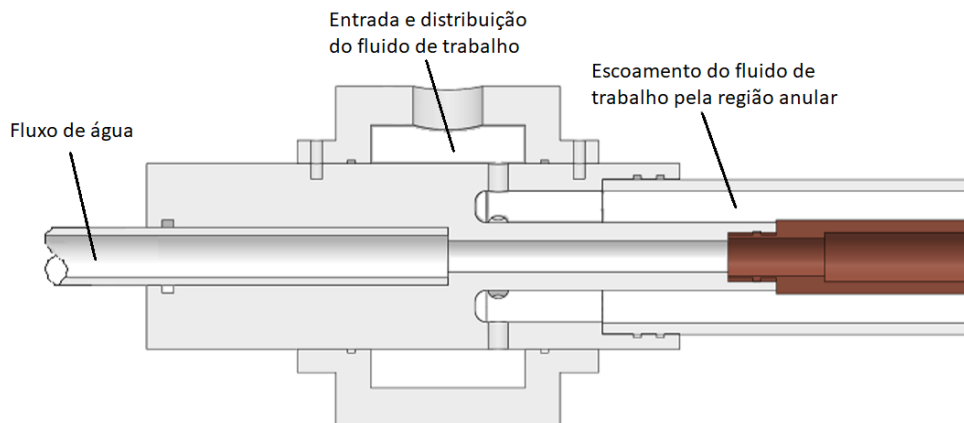


Figura 3.14 - Vista de corte do distribuidor de água e solução de parafina.

O distribuidor era composto de uma seção central de 163 mm de comprimento e um anel externo de 78 mm de extensão. O tubo de cobre coincidia com a região interna do distribuidor, formando assim uma transição suave entre os dois elementos da montagem, de forma que nenhum degrau ou reentrância influenciasse o escoamento no anular. Água vinda das unidades de circulação era conduzida pela parte central do distribuidor e do tubo de cobre. Uma abertura na região central do distribuidor foi projetada para receber a tubulação de acrílico.

O anel exterior foi construído e fixado sobre a região central do distribuidor, e tinha como função misturar e distribuir a solução teste para o anular de maneira uniforme. Desta região, o fluido entrava em uma região anular formada entre o anel e a região central através de um furo de  $\frac{1}{2}$  polegada. O fluxo da câmara anular era guiado ao anular por meio de seis perfurações distribuídas por igual ao redor da região de centro do distribuidor. Uma peça idêntica se encontrava no final da seção de teste, que conduzia o fluido de trabalho de volta ao tanque onde este ficava armazenado.

### 3.1.7 Tanque externo

A seção de testes anular formada pelos tubos de acrílico e cobre, fixadas pelos distribuidores, foi posicionada dentro de um tanque de PVC preenchido com água. Um desenho desta montagem pode ser observado na Figura 3.15. O objetivo deste tanque era estabelecer uma boa condição de contorno térmica para o tubo exterior, assim como isolar a seção de teste de flutuações de temperatura oriundas do ambiente do laboratório.

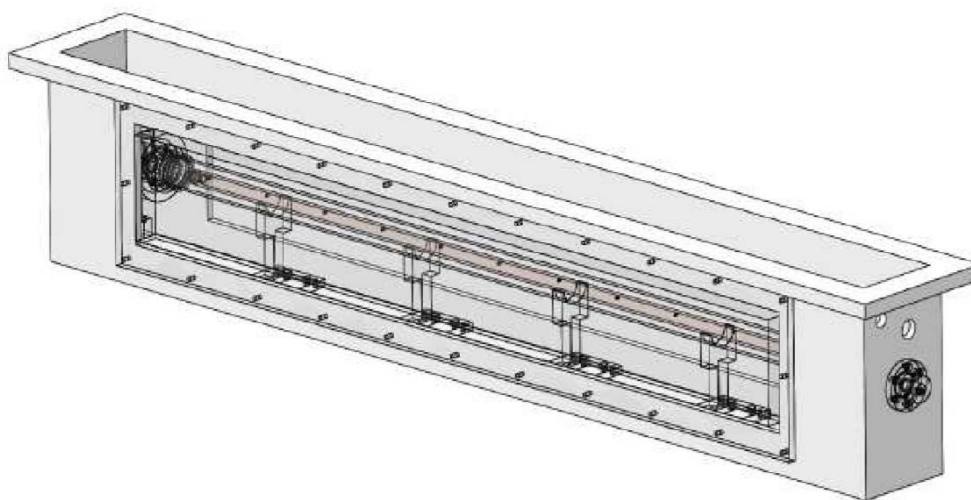


Figura 3.15 - Tanque de água, com a seção tubular no seu interior.

Durante os testes, a água presente no tanque foi mantida à mesma temperatura que a solução de teste ao entrar na seção. Este ajuste de temperaturas minimizava as perdas de calor através do tubo de acrílico.

O tanque tinha dimensões de 1400 x 270 x 200 mm, respectivamente comprimento, altura e largura. As paredes frontal e traseira do tanque possuíam duas janelas de acrílico para permitir visualização do depósito de parafina formado no anular durante os testes. O tanque era aberto na parte superior, de forma a permitir a instalação de uma unidade de aquecimento e circulação imersa, que fazia o controle da temperatura da água. O tanque era coberto tampas de isopor que auxiliavam no isolamento térmico.

### 3.1.8 Reservatório e misturador

O reservatório cilíndrico de aço inoxidável que foi empregado para armazenar a solução de parafina encontra-se ilustrado na Figura 3.16. Este possuía dimensões internas de 340 x 421 mm, respectivamente diâmetro e altura, e uma capacidade volumétrica aproximada de 36 litros. Porém, durante a operação, este reservatório não se encontrava completamente cheio, e o volume ocupado era de 23,2 litros. Este volume de solução teste foi determinado baseado na depleção de parafina causada pela sua deposição no tubo de cobre.

O reservatório foi posicionado sobre uma placa de aquecimento, envolto em fitas aquecidas e coberto de um tecido termicamente isolante de lã. A placa de aquecimento possuía a função de agitador magnético, proporcionando assim uma mistura constante da solução e melhor homogeneização da temperatura do fluido. A tampa do tanque foi feita de acrílico, permitindo acesso visual do seu interior e verificação de existência de eventuais cristais sólidos na solução.

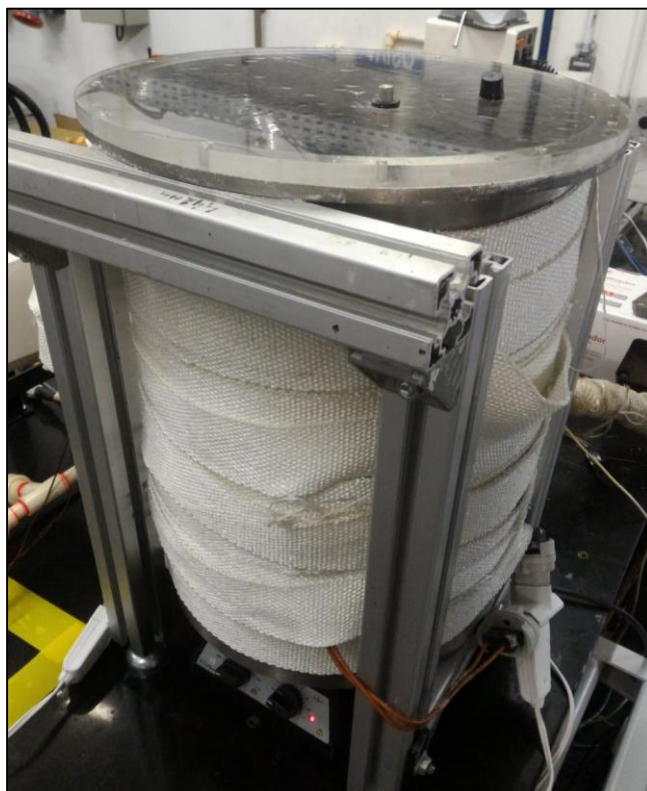


Figura 3.16 - Tanque de armazenamento e aquecimento da solução.

### 3.1.9 Bomba volumétrica e sistema de filtragem

Uma bomba volumétrica do tipo de cavidades progressivas da marca NEMO021 foi empregada para circular a solução de teste do reservatório para a seção anular, e de volta para o reservatório. A vazão da bomba era controlada por um inversor de frequência, que tinha um intervalo de funcionamento de 0 a 60 Hz. A vazão máxima produzida pela bomba foi de 2,1 m<sup>3</sup>/h. A bomba foi calibrada a partir do método gravimétrico usando querosene a 40° C. A curva de calibração relacionando a frequência da bomba com a vazão se encontra apresentada na Figura 3.17.

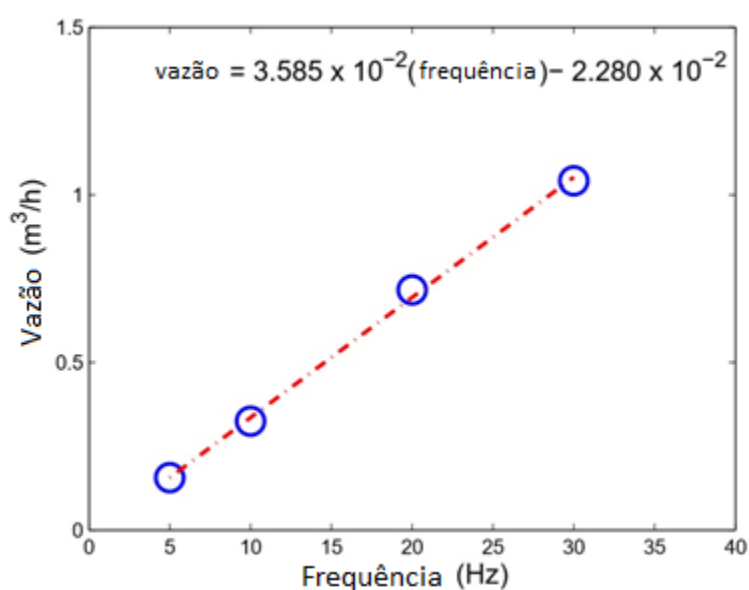


Figura 3.17 - Curva de calibração da bomba.

A bomba foi envolvida em fitas térmicas e tecido isolante de lã, para evitar a formação de cristais de parafina em seu interior. Na saída da bomba volumétrica, um filtro de óleo de 2 µm foi instalado para garantir que nenhum sólido entraria na seção de teste. De forma semelhante, este filtro também foi aquecido e isolado termicamente por meio de fitas aquecidas e tecido de lã.

### 3.1.10 Sistema de aquisição de temperatura

O sistema de aquisição de temperatura empregado foi um Agilent 34972A, com interface USB e equipado com um módulo de 20 canais, permitindo uma taxa de aquisição máxima de 500 leituras por segundo para um único canal e taxas de leitura de até 250 canais por segundo. As medidas de temperatura foram obtidas utilizando a referência interna da placa. Um programa foi desenvolvido na plataforma Labview para controlar a aquisição de dados, e registrar essas informações em um arquivos de texto. Estes dados foram tratados utilizando rotinas de Matlab e por meio *software* Excel.

### 3.1.11 Câmeras para visualização da deposição de parafina

Duas câmeras foram utilizadas para a obtenção das imagens da deposição de parafina no presente trabalho. Uma delas, de baixa taxa de aquisição de imagens, para vídeos longos que tinham como objetivo a documentação do depósito como um todo, e outra de alta taxa de aquisição, para filmes curtos, para capturar o movimento de cristais. Ambas serão descritas a seguir. Tanto o suporte da câmera quanto a iluminação utilizada nos procedimentos eram montados em trilhos de forma que fosse possível varrer todo o comprimento da seção de testes.

Uma câmera de modelo AxioCam MRx da marca Axio Vision foi utilizada, pela vantagem de possuir a função de *time lapse*. Esta era digital e era capaz de gerar imagens de até 1,4 Megapixels, e foi empregada para adquirir imagens da seção de teste durante os experimentos de deposição, que ocorriam sobre o tubo de cobre.

A resolução máxima da câmera era de 1388 x 1040, e possuía um sensor CCD de 2/3 polegadas, com tamanho de pixel de 6,5  $\mu\text{m}$ . Em conjunto a esta, foi utilizada uma lente de 30-80 mm. A montagem da câmera e lente foi fixada em uma mesa de coordenadas tridimensional, com faixa de alcance de 1100 x 150 x 100 mm, respectivamente nas direções longitudinal, transversa e vertical. A resolução de posicionamento da mesa de coordenadas era da ordem de 0,1 mm.

Iluminação de fundo e frente foi utilizada para obter imagens dos depósitos de parafina. Este método de iluminação permitiu a produção de imagens que

facilitaram as técnicas de processamento utilizadas para extrair suas características geométricas.

A iluminação de fundo foi implementada utilizando um painel retangular, onde foram instaladas células de LED, assim como fitas iluminadas, ambas de luz branca. Uma vez que este tipo de iluminação produzia um baixo aquecimento, a escolha desta configuração se mostrou ideal para os experimentos conduzidos. Uma foto do sistema de iluminação construído se encontra na Figura 3.18 assim como a montagem final na Figura 3.19. Um exemplo de foto tirada do anular se encontra apresentado na Figura 3.20.

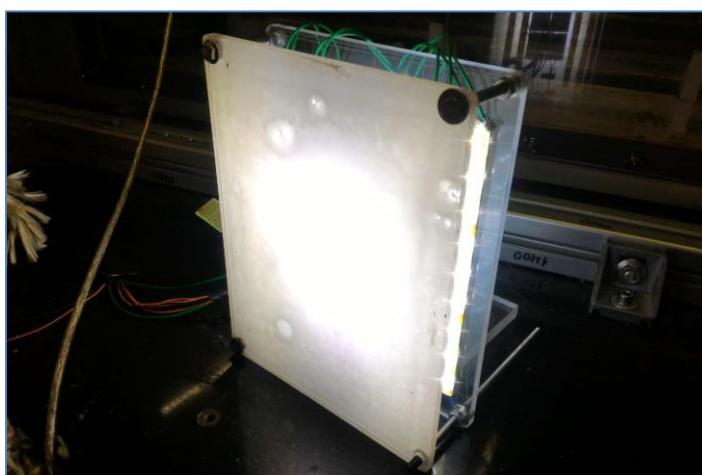


Figura 3.18 - Painel de LED para iluminação traseira.



Figura 3.19 - Montagem da seção de teste para aquisição de imagens do processo de deposição de parafina com iluminação de fundo.



Figura 3.20 - Fotografia do perfil externo do tubo interno de cobre da seção anular utilizando a iluminação traseira, obtido com a câmera Axio Vision.

Ainda na Figura 3.20, é possível se observar com detalhes a região do anular da seção de teste. A região escurecida é referente ao tubo liso de cobre, parede interior do anular, que se encontra envolvido pela solução teste. As extremidades do tubo de acrílico podem ser observadas nas partes inferior e superior da imagem. Esta foto da tubulação limpa, anterior ao experimento, foi utilizada para calibração pixel-milímetro, necessária para as medidas de espessura do depósito. As medidas dos depósitos de parafina registradas em cada quadro de imagem adquirido foram obtidas por meio de uma rotina escrita em Matlab e por meio do próprio programa Axio Vision.

A iluminação de frente foi realizada por meio de um equipamento para iluminação de microscópio modelo KL 1500 LCD da marca Schott, que direcionava a luz de uma lâmpada dicróica de 60 W para a superfície do depósito por meio de duas hastes flexíveis. Esta iluminação foi necessária para que se tornasse possível a visualização dos cristais de parafina se formando e escoando durante o experimento, uma vez que a câmera utilizada necessitava de boa iluminação, de forma a gerar imagens coloridas e ampliadas.

Posteriormente, foi utilizada uma nova câmera, com o intuito de permitir a aquisição de um maior número de imagens por segundo, possibilitando assim a produção de vídeos mais em câmera lenta. A nova câmera utilizada na seção de testes era de modelo Motion Pro X3 Plus da marca Redlake. Esta câmera possuía uma resolução máxima de 1280 x 1024 e uma taxa de aquisição que variava de 1000 quadros por segundo, nesta resolução, a até 64000 quadros por segundo com sua resolução mínima, com tamanho de pixel de 12  $\mu\text{m}$ , monocromático. Em conjunto

a esta, foi utilizada uma lente Nikon de 105 mm. A montagem da câmera e lente foi fixada em uma mesa de coordenadas tridimensional, com faixa de alcance de 1100 x 150 x 100 mm, respectivamente nas direções longitudinal, transversal e vertical. A resolução de posicionamento da mesa de coordenadas era da ordem de 0,1 mm. Uma fotografia tomada antes do início do experimento está apresentada na Figura 3.21, para fins de demonstração da montagem de iluminação, tanto anterior quanto posterior. A imagem gerada pela câmera, durante o mesmo experimento, foi anteriormente apresentada na Figura 3.12.

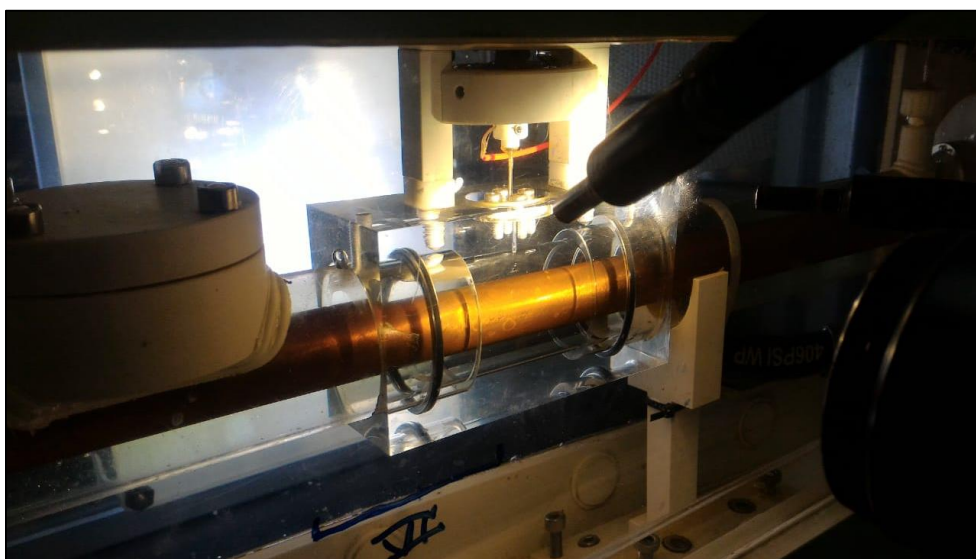


Figura 3.21 - Iluminação frontal e traseira, anterior ao experimento.

Ainda observando a Figura 3.12, podemos observar uma imagem ampliada da sonda, com o termopar em sua ponta, ao centro da imagem, e da parede de cobre, na área escura da região inferior da imagem.

Esta foto da tubulação limpa, anterior ao experimento, foi utilizada para calibração de foco da imagem e iluminação, para permitir a produção de vídeos de maior qualidade. As imagens foram adquiridas utilizando o programa Motion Studio em diferentes resoluções, taxas de aquisição e posições.

## 4. Fluido de teste

No presente capítulo será apresentada uma descrição do fluido de teste utilizado nos experimentos.

O fluido de teste foi especialmente produzido de maneira a apresentar uma clara distinção entre o número de carbono das moléculas do solvente e dos componentes parafínicos. A utilização de uma mistura simples, com propriedades bem definidas é também uma característica importante para o fluido de testes, pois permite comparações mais acuradas entre resultados experimentais e simulações computacionais que venham a ser desenvolvidas para reproduzir os experimentos. Esta comparação entre experimentos e simulações computacionais tem sido uma das linhas de pesquisa do Laboratório de Engenharia de Fluidos da PUC-Rio na área de deposição de parafina. O trabalho de Veiga (2016) é um exemplo recente destes estudos.

As medições da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais, TIAC, da Temperatura de Desaparecimento de Cristais, TDC, para o fluido teste, assim como os resultados das análises composicionais e medições de propriedades serão descritos a seguir. O fluido de testes utilizado no presente estudo foi preparado e caracterizado durante o trabalho de Veiga (2016).

### 4.1 Caracterização do fluido de teste

O fluido de teste utilizado nos experimentos realizados no presente trabalho era formado por uma mistura, de 20% em massa de parafina de elevado peso molecular com solvente C<sub>12</sub>. A parafina foi obtida a partir da destilação de um petróleo parafínico, que passou por um processo de purificação no Laboratório de Garantia de Escoamento no Cenpes/Petrobras. A parafina utilizada no presente projeto, denominada WAX2, consistia de hidrocarbonetos que variavam entre C<sub>24</sub> a C<sub>37</sub>, sendo a sua temperatura de fusão igual à 54,8°C e sua densidade 732,0 kg/m<sup>3</sup> a 60°C. A massa molar média dessa parafina era de 400,5 kg/kmol, o que corresponde a um número de carbono médio de 29. Após testes feitos no

laboratório, foi demonstrado que a massa específica da parafina apresentava uma variação linearmente proporcional à temperatura, como pode ser observado na Figura 4.1, abaixo (Veiga, 2016).

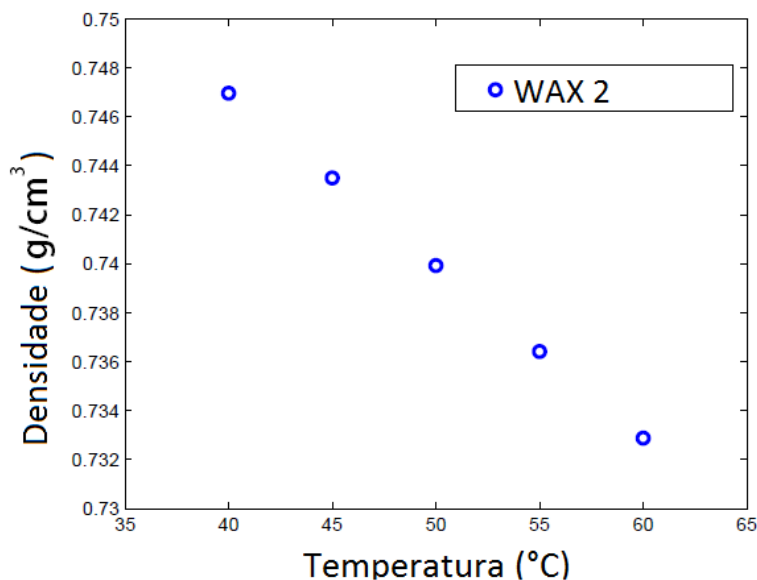


Figura 4.1 - Variação da massa específica com a temperatura da mistura empregada como fluido de teste.

O solvente foi obtido da empresa Shangai IS Chemical Technology e era constituído 99% de C<sub>12</sub>, de acordo com as especificações do produto. Porém, as análises realizadas por Veiga (2016) demonstraram que o solvente continha 99,4% de C<sub>12</sub>, 0,5% de C<sub>11</sub> e 0,1% de C<sub>13</sub>. A massa molecular média do solvente era de 170,3 kg/kmol. A variação da massa específica do solvente com a temperatura encontra-se apresentada na Figura 4.2 (Veiga, 2016).

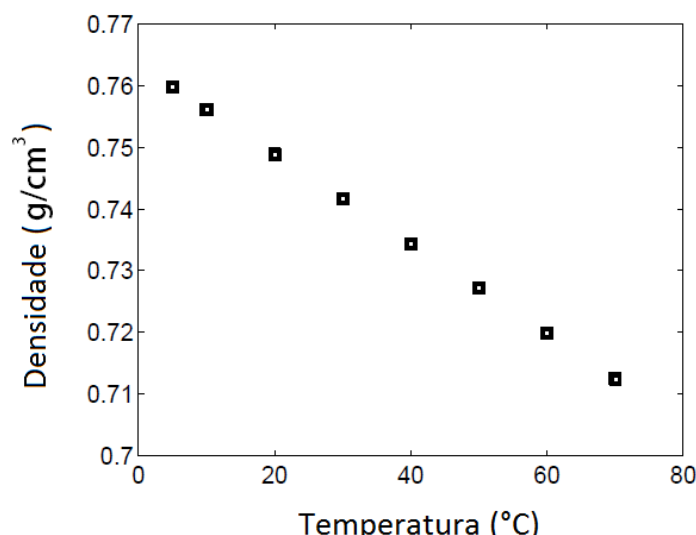


Figura 4.2 - Variação de massa específica com a temperatura do solvente C12.

## 4.2 Medições de TIAC e TDC

Parafinas são moléculas de longas cadeias de hidrocarbonetos, que apresentam um número de carbonos que varia desde C<sub>18</sub> até C<sub>75</sub>. Naturalmente cristalinas, as parafinas possuem a tendência de se cristalizar ou precipitar em temperaturas iguais ou abaixo da temperatura termodinâmica de solidificação. O processo de cristalização é onde uma estrutura sólida e organizada é originada a partir de um estado desorganizado (Uba e Ikeji, 2004). Tal processo usualmente envolve dois estágios distintos, denominados nucleação e crescimento. À medida que a temperatura da solução é baixada até sua temperatura de solidificação, a energia cinética das moléculas decai e, por conseguinte, estas apresentam uma tendência de se aglomerarem e formarem agregados de cadeias alinhadas. As moléculas de parafina continuam a se agregar e destacar destes aglomerados até que estes alcancem um tamanho crítico e se tornem estáveis. Tal processo é denominado nucleação, e tais aglomerados são conhecidos como núcleos. Os núcleos são somente estáveis abaixo da temperatura de dissolução da parafina, uma vez que são perturbados pelos movimentos térmicos acima desta temperatura. Uma vez que estes núcleos são formados e a temperatura é mantida no patamar da temperatura de solidificação ou abaixo, moléculas adicionais precipitam sucessivamente nas regiões de nucleação e se tornam parte da crescente estrutura laminada. Este mecanismo, por sua vez, é denominado processo de crescimento.

Duas temperaturas críticas distintas definem o processo de solidificação de parafina. A primeira delas é denominada TDC, temperatura de desaparecimento de cristais. Bhat e Mehrotra (2004) mostraram que a TDC se aproxima da temperatura termodinâmica de solidificação. A temperatura inicial de aparecimento de cristais, TIAC, caracteriza o nível de sub-resfriamento necessário para o surgimento dos primeiros núcleos de cristais. A TIAC depende do processo de resfriamento e de características de cada experimento, tais como, rugosidade superficial, taxa de resfriamento e presença de impurezas.

No presente trabalho, ambas as medições de TIAC e TDC foram determinadas pela metodologia de DSC, ou calorimetria diferencial de varredura, que é uma técnica termodinâmica onde a quantidade de calor requerida para aumentar ou reduzir a temperatura de uma amostra é avaliada em relação a uma amostra de referência, e medida em função da temperatura.

Esta técnica foi desenvolvida no ano de 1962 e sua denominação foi cunhada para descrever o equipamento empregado, que era capaz de medir a energia diretamente, permitindo medidas precisas de capacidade térmica (O'Neill, 1964). O equipamento utilizado é amplamente empregado para estudar mudanças de fase, uma vez que permite a detecção do calor latente de mudança de fase. As medições de TIAC e TDC por meio de DSC consistem, em resumo, na detecção da temperatura onde ocorre o início da liberação ou absorção do calor latente, devido à cristalização de parafinas, sendo essa a temperatura de transição da fase líquida e sólida. A determinação dos valores de TIAC e TDC, além dos resultados das análises de composição e estabelecimento das propriedades foram conduzidas no Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras. Na Tabela 4.1, abaixo, encontram-se os valores obtidos para a TIAC e TDC pelo método de DSC.

Tabela 4.1 - Valores de TIAC e TDC obtidos pelo método de DSC.

	Temperatura
TIAC	35,8° C
TDC	36,9° C

### 4.3 Análise por Cromatografia

A cromatografia é uma técnica analítica através da qual os componentes presentes em misturas são separados e então analisados, permitindo a obtenção de informações acerca da identidade de tais componentes e composição da mistura. As amostras do fluido de teste utilizado foram analisadas por meio da técnica de cromatografia gasosa de alta temperatura, HTCG, pela sigla em inglês.

A Figura 4.3 apresenta os resultados da análise cromatográfica do fluido utilizado nos experimentos do presente trabalho, WAX2. O eixo das abcissas representa o número de carbonos presentes na amostra, enquanto o eixo esquerdo representa a porcentagem em massa do componente  $C_{12}$ , e o eixo direito representa a distribuição percentual dos componentes parafínicos mais pesados da amostra (Veiga, 2016).

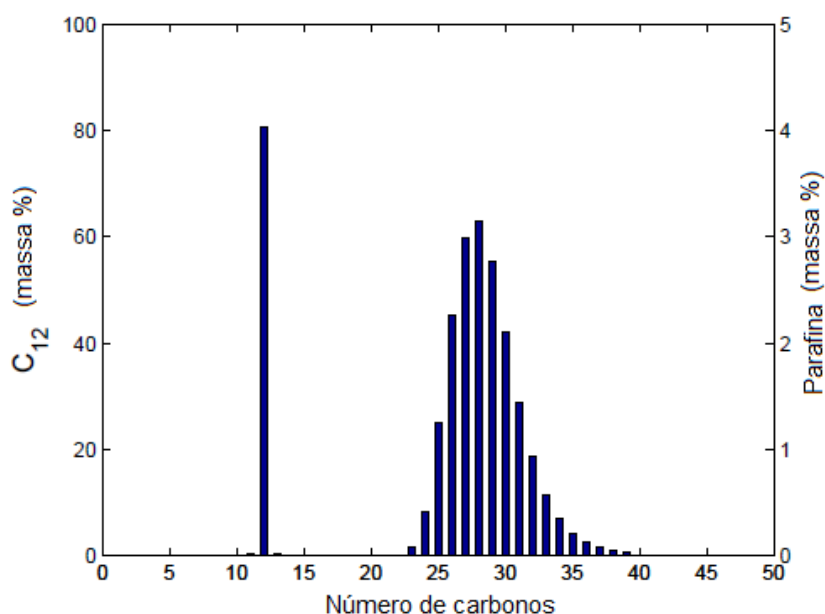


Figura 4.3 - Resultados da análise cromatográfica da solução WAX2.

## 5. Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados com a seção de testes e os procedimentos experimentais descritos no capítulo 3. A apresentação se inicia com resultados obtidos para a espessura do depósito de parafina na região anular, para as mesmas condições de testes utilizadas no trabalho de Veiga (2016). O objetivo destes testes foi validar as modificações introduzidas na seção de testes, através da comparação com os resultados de Veiga (2016). Em seguida são apresentados resultados dos perfis de temperatura medidos dentro do depósito. Os resultados considerados mais relevantes e originais do presente estudo são então apresentados, a saber, medições da temperatura da interface do depósito em formação, imagens capturadas durante a formação do depósito e dos cristais em escoamento e, finalmente, medição da temperatura da região contendo cristais em escoamento.

### 5.1 Validação da seção de testes

Como mencionado o capítulo 3, a seção de testes originalmente construída para o trabalho de Veiga (2016) sofreu algumas modificações para facilitar a medição de temperatura na região anular, e também para permitir uma melhor visualização da formação dos depósitos. Por esta razão, foram conduzidos testes de validação onde as espessuras de depósito de parafina foram medidas para dois valores do número de Reynolds, 736 e 2053, para uma temperatura de parede de 12°C, e para a taxa de resfriamento de 1,7°C/min.

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam os resultados destas comparações para as espessuras dos depósitos. Nas figuras é apresentada a evolução temporal da distribuição espacial da espessura do depósito, respectivamente para os Reynolds 736 e 2053. Os resultados do presente trabalho e aqueles de Veiga (2016) são apresentados com os diferentes símbolos indicados no interior das figuras. Como pode ser observado, os resultados para a espessura de depósito obtidos na seção de testes modificada reproduziram os dados anteriores de Veiga (2016), indicando que a nova seção de testes e os procedimentos experimentais empregados apresentaram desempenho satisfatório.

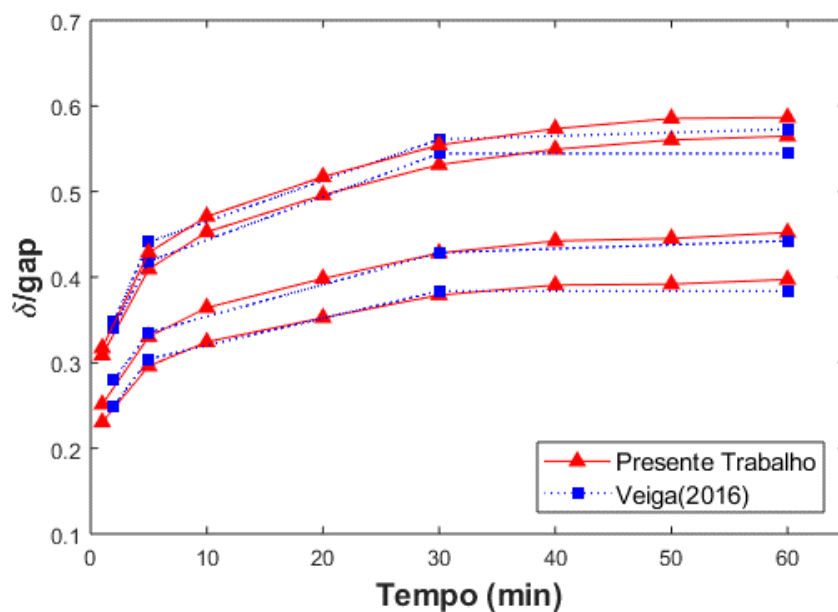


Figura 5.1 - Variação espacial e temporal da espessura adimensional de depósito de parafina na região anular para Reynolds igual a 736, temperatura da parede fria igual a 12oC, taxa de resfriamento de 1,7 oC/min. Comparação com os dados de Veiga (2016).

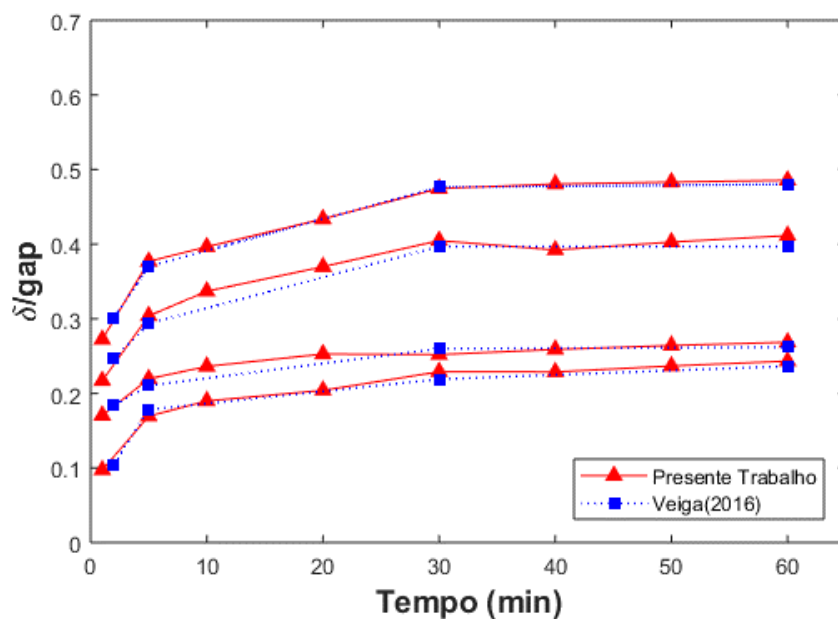


Figura 5.2 - Variação espacial e temporal da espessura adimensional de depósito de parafina na região anular para Reynolds igual a 2053, temperatura da parede fria igual a 12oC, taxa de resfriamento de 1,7 °C/min. Comparação com os dados de Veiga (2016).

## 5.2 Perfis de temperatura no depósito de parafina

A sonda de temperatura descrita no Capítulo 3 foi utilizada na medição de perfis de temperatura no interior do depósito de parafina. Os testes foram realizados para números de Reynolds iguais a 736 e 2053, para uma temperatura da parede fria de 20°C e uma taxa de resfriamento de 1,7 °C/mim. Perfis de temperatura no depósito foram obtidos para os seguintes intervalos de tempo medidos após o início do resfriamento do tubo interno do anular: 5, 30, 60, 120 e 240 minutos.

Cada teste era iniciado mantendo-se o fluido de teste circulando em temperatura constante e igual a 38°C ( $\pm 0,2^\circ\text{C}$ ). Água proveniente do banho termostático na mesma temperatura era bombeada para o interior do tubo interno de cobre da seção anular. A água do tanque onde a seção anular estava imersa também era mantida na mesma temperatura. A rotação da bomba era selecionada no inversor de frequência de modo a produzir o número de Reynolds desejado para o experimento. As fitas de aquecimento que envolviam as mangueiras eram acionadas para evitar a deposição de parafina nestes dutos que conduziam a solução do tanque até a seção de testes. Após a condição de equilíbrio térmico ser atingida, o teste era iniciado posicionando-se o conjunto de válvulas localizado na saída dos banhos termostáticos de modo que água a 20°C previamente resfriada no banho fosse direcionada para o interior do tubo de cobre que forma o tubo interno da seção de testes anular. A temperatura da superfície do tubo de cobre era reduzida para 20°C, de acordo com a rampa de temperatura apresentada na Figura 5.3. Na figura, a temperatura apresentada é a média das leituras dos 11 termopares instalados na parede do tubo de cobre, como descrito na Seção 3.1.3. A opção pela apresentação da temperatura média ao longo do comprimento do tubo é justificada pela pequena variação espacial observada na temperatura em cada instante de tempo, Devido à alta condutividade térmica da parede de cobre, esta variação foi sempre inferior a 1% da diferença de temperatura entre o fluido e a temperatura da parede.

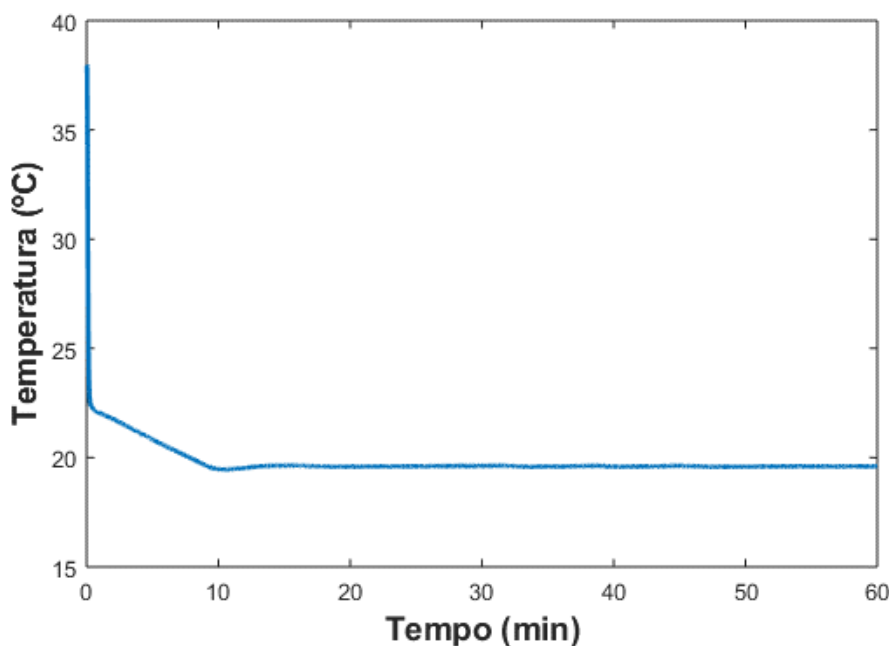


Figura 5.3 - Variação temporal da temperatura média da superfície do tubo interno da região anular.

Quando a temperatura da parede atingia um certo grau de sub-resfriamento em relação à TDC da solução, a deposição de parafina na superfície do tubo se iniciava. Para alguns valores pré-determinados do intervalo de tempo após o início do resfriamento, a sonda de temperatura foi utilizada para a medição dos perfis de temperatura dentro do depósito. Como mencionado acima, os intervalos de tempo selecionados foram 5, 30, 60, 120 e 240 minutos. Antes de iniciar uma medição do perfil de temperatura dentro do depósito, a sonda de temperatura era posicionada de modo que a junção do termopar, apresentando uma geometria aproximada a uma esfera de 0,2 mm de diâmetro, se acomodasse dentro da parede de acrílico do tubo externo que forma a região anular. Dessa forma, a sonda não perturbava o escoamento durante o período de formação do depósito.

Quando o depósito associado a um determinado tempo de experimento era formado, a sonda de temperatura era rapidamente abaixada através da rotação manual do tambor do micrômetro que acionava a haste da sonda. O deslocamento da sonda era acompanhado através da imagem capturada pela câmera de vídeo. Durante todo o processo de deslocamento, a temperatura da sonda era registrada no sistema de aquisição de dados a uma taxa de 1 Hz. O início do registro da temperatura pelo sistema de aquisição de dados era sincronizado com o início da

captura das imagens, de modo que, posteriormente, era possível associar cada valor registrado da temperatura com um dado quadro de imagem do filme capturado. Uma vez atingida a superfície do depósito, a sonda era abaixada com deslocamentos discretos correspondente ao diâmetro da junção do termopar, ou seja, 0,2 mm. Para cada posição, a sonda era deixada parada por cerca de 10 segundos para que uma série de dez leituras fosse registrada pelo sistema de aquisição de dados. Este procedimento de abaixar a sonda dentro do depósito e aguardar um período de registro de dados era seguido até que a parede do tubo de cobre fosse atingida. Devido à fragilidade da sonda de temperatura empregada, este era um processo delicado que exigia cuidados. O toque da sonda na parede de cobre era detectado pela queda abrupta no valor da resistência elétrica registrada por um medidor de resistência elétrica ligado ao fio do termopar da sonda e à parede do tubo de cobre. Após o término da leitura do perfil de temperatura dentro do depósito de parafina, a sonda era recolhida através da rotação do tambor do micrômetro até sua posição de descanso dentro da parede do tubo de acrílico. As válvulas na saída dos banhos termostáticos eram então reposicionadas de modo a direcionar água a 38°C para o interior do tubo de cobre, encerrando assim o experimento. A parafina depositada era removida devido ao aquecimento da parede de cobre e, após o período de equilíbrio térmico, um novo experimento para um outro tempo de formação de depósito era iniciado.

As Figuras 5.4 e 5.5 apresentam os perfis de temperatura medidos dentro dos depósitos para os dois valores do número de Reynolds investigados, 736 e 2053, respectivamente. Nas figuras, os perfis de temperatura são apresentados adimensionalizados e normalizados pelas temperaturas da interface e da parede, em função da posição radial no espaço anular, esta, adimensionalizada pela dimensão do espaço anular, dada pela metade da diferença dos diâmetros dos tubos externo e interno. Os dados referentes a cada tempo de formação do depósito são indicados com os símbolos identificados nas figuras. A linha sólida em cada figura representa a solução exata, na forma logarítmica, para o problema de condução de calor em uma geometria cilíndrica, em regime permanente considerando propriedades térmicas constantes. As condições de contorno impostas para a obtenção da solução são as temperaturas medidas da parede e interface.

Uma observação geral dos resultados apresentados na Figura 5.4 indica que para Reynolds igual a 736, os perfis de temperatura adimensionais medidos para todos os instantes de tempo apresentam excelente concordância com o perfil logarítmico representando a solução para a condução de calor no depósito. O espalhamento observado está dentro dos níveis de incerteza estimados para as medições realizadas, cerca de  $\pm 10\%$ . Deve ser mencionado que esta estimativa de incerteza levou em consideração a contribuição da incerteza de calibração do termopar da sonda, o desvio padrão das dez medições em cada posição, assim como a incerteza associada à dimensão da junção do termopar da sonda. Este último componente era a parcela dominante da incerteza, apesar da pequena dimensão da junção utilizada, apenas 0,2 mm.

A concordância com o perfil logarítmico é uma indicação que a distribuição de temperatura no depósito é governada pelo processo de condução para todos os tempos investigados, desde o início da formação do depósito, 5 minutos, até a configuração de regime permanente da espessura do depósito, 240 minutos. O desvio dos perfis medidos em relação à solução analítica puramente condutiva seria uma indicação que mecanismos convectivos de transporte de energia poderiam estar agindo no interior da matriz porosa do depósito. Como argumentado por Veiga (2016), este suposto escoamento dentro de depósito seria induzido pela tensão cisalhante exercida pelo escoamento do fluido na interface depósito-líquido. A concordância entre a solução condutiva e as medições verificadas na Figura 5.4 indica que o fluido aprisionado no depósito não apresenta movimento significativo que venha alterar a distribuição de temperatura.

A análise dos resultados para os perfis de temperatura medidos para o número de Reynolds igual a 2053 apresentados na Figura 5.5 leva a conclusões semelhantes às aquelas apresentadas para o caso de Reynolds igual a 736 mostrado na Figura 5.4. Mesmo para as maiores tensões cisalhantes impostas pelo fluido sobre o depósito para este maior valor do número de Reynolds, não foram verificados desvios significativos dos perfis de temperatura medidos em relação à solução puramente condutiva.

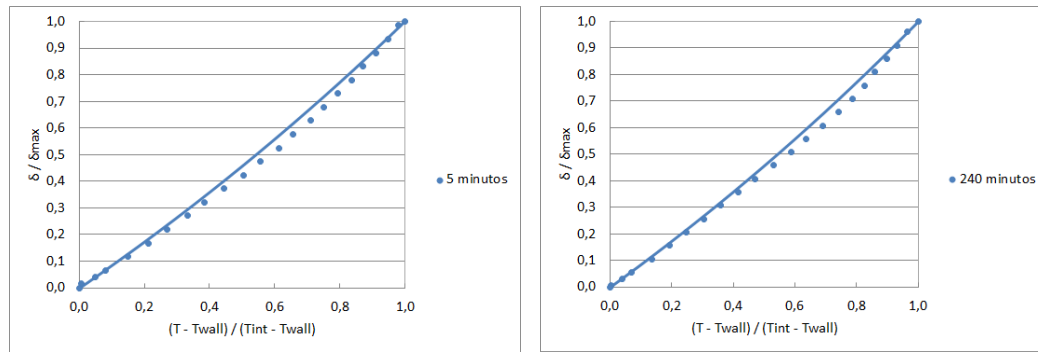


Figura 5.4 - Perfis adimensionais de temperatura medidos dentro do depósito de parafina para diversos instantes de tempo contados a partir do início do resfriamento. Reynolds igual a 736, temperatura da parede fria  $T_w$  igual a  $20^\circ\text{C}$  e taxa de resfriamento igual a  $1,7^\circ\text{C/min}$ . Linha sólida representa a solução logarítmica exata para condução de calor no depósito.

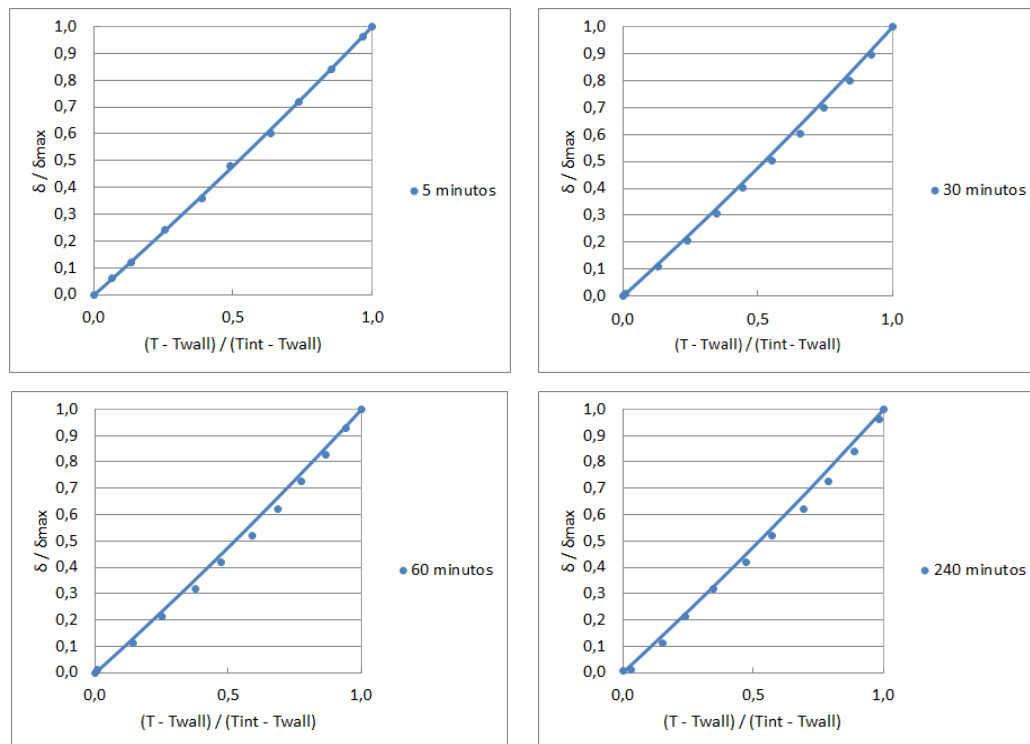


Figura 5.5 - Perfis adimensionais de temperatura medidos dentro do depósito de parafina para diversos instantes de tempo contados a partir do início do resfriamento. Reynolds igual a 2053, temperatura da parede fria  $T_w$  igual a  $20^\circ\text{C}$  e taxa de resfriamento igual a 1

### 5.3 Temperatura da interface

Uma informação relevante para o entendimento do processo de formação de depósitos de parafina está relacionada com a evolução temporal da temperatura da interface depósito-líquido, desde o início da formação do depósito, até a obtenção da espessura de regime permanente. Modelos disponíveis na literatura para a

previsão da formação de depósitos de parafina na parede de dutos diferem quanto à abordagem empregada para lidar com a temperatura da interface. Ainda que estas divergências não levem a diferenças quantitativamente significativas no que diz respeito à previsão da espessura do depósito, elas estão relacionadas a questões relevantes sobre a física fundamental do processo, onde ainda não há consenso na comunidade científica.

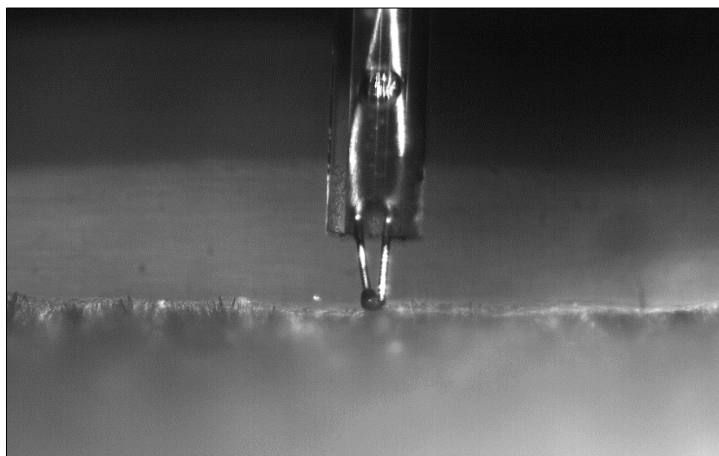
Os modelos de deposição que utilizam a difusão molecular como principal mecanismo de deposição são amplamente utilizados na indústria e por grupos de pesquisa acadêmicos como, por exemplo, o do Departamento de Engenharia Química da Universidade do Michigan (Singh, 2000), e o grupo de projetos de deposição de parafina e escoamento da Universidade de Tulsa (Couto, 2006). Como mencionado por Veiga (2016), os trabalhos conduzidos pelo grupo de pesquisa do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio consideram que não há evidências experimentais suficientes para corroborar esta afirmação. Nos modelos difusivos propostos pelo grupo da Universidade de Michigan (Singh 2000), por exemplo, a temperatura da interface depósito-líquido é obtida pela solução da equação de energia considerando a resistência térmica imposta pelo depósito. A concentração de equilíbrio na temperatura da interface é avaliada pela curva de solubilidade da solução em escoamento. Esta concentração é utilizada como condição de contorno para o cálculo do campo de concentração dos componentes da parafina no fluido. O fluxo difusivo para o depósito pode ser avaliado pelo gradiente de concentração calculado na interface. De acordo com Huang et al. (2011) este processo de deposição ocorre enquanto a temperatura da interface aumenta de um valor abaixo da TIAC até igualar-se à TIAC, quando o processo de deposição cessa. Bhat e Mehrotra (2004) propuseram um modelo puramente térmico pelo qual a formação do depósito se dá como um processo de mudança de fase, onde a temperatura da interface é constante e, de acordo com os autores, igual à TIAC.

Veiga (2016) realizou medições detalhadas da evolução temporal da temperatura da interface durante a formação de depósito de parafina. Estes testes foram realizados em duas geometrias distintas, uma geometria de canal retangular e outra anular. A seção de testes com geometria anular, assim como a solução de teste, foram as mesmas utilizadas no presente trabalho. No entanto, como já descrito

no capítulo 3, algumas melhorias foram introduzidas na seção de testes com o intuito de permitir a visualização da sonda de temperatura utilizada na medição da temperatura da interface. Na montagem de Veiga (2016), o suporte da sonda de temperatura bloqueava a visão da junção do termopar, o que obrigou ao desenvolvimento de um procedimento alternativo para a medição da temperatura da interface para diferentes posições ao longo do tempo. Neste procedimento, a imagem da evolução da interface do depósito era registrada pela câmera de vídeo em uma posição axial cerca de 50 mm a montante da posição da sonda de temperatura. Quando o fluido frio era direcionado para a seção de testes iniciando o processo de deposição de parafina, a câmera de vídeo era acionada. Simultaneamente, o sistema de aquisição de dados era acionado e a sonda era movida em direção à parede do tubo, partindo de sua posição inicial acomodada dentro da parede externa de acrílico do tubo externo do anular. O movimento manual do tambor do micrômetro acionava a sonda levando-a até tocar na parede interna do anular, varrendo desta forma todo o espaço anular. Neste trajeto, a sonda tocava na interface e penetrava no depósito até atingir a parede interna de cobre. A temperatura da interface do depósito formado após o decorrer de um dado intervalo de tempo era obtida pelo cruzamento das informações da posição da interface obtida da câmera de vídeo com os dados do sistema de aquisição de dados e da posição lida no micrômetro.

A visualização da sonda no mesmo campo de visão que a interface foi possível após as modificações introduzidas na seção de teste utilizada por Veiga (2016). Esta visualização simultânea melhorou substancialmente a qualidade dos dados obtidos para a temperatura da interface. De fato, testes preliminares conduzidos mostraram que pequenas variações na posição da junção do termopar da sonda em relação à interface produziam leituras diferentes da temperatura. A junção da sonda tem a forma aproximada de uma esfera com 0,2 mm de diâmetro. Mesmo para esta sonda de pequenas dimensões, foram observadas variações na temperatura da interface, dependendo de quanto a sonda penetrasse na interface, i.e., se a sonda estivesse apenas tocando a interface, se estivesse metade dentro do depósito e metade fora, ou totalmente imersa no depósito. A Figura 5.6 mostra duas imagens da sonda na região da interface. Na Figura 5.6(a) a sonda apenas toca a interface, enquanto na Figura 5.6(b) a junção da sonda encontra-se totalmente

imersa na interface. Os resultados da temperatura da interface que serão apresentados a seguir foram obtidos com a sonda totalmente imersa na interface.



(a)



(b)

Figura 5.6 - Imagens da sonda de temperatura posicionada na região da interface do depósito de parafina. (a) junção do termopar tocando a interface. (b) junção do termopar totalmente imersa na interface.

O procedimento experimental utilizado na medição da temperatura da interface foi basicamente o mesmo descrito na seção anterior para a medição dos perfis de temperatura no depósito. A vazão era ajustada na bomba, o regime permanente com a solução aquecida acima da TIAC era estabelecido, até que água fria era bombeada para o tubo interno de cobre, iniciando o teste de deposição. Neste instante a câmera de vídeo e o sistema de aquisição de dados para registro da temperatura eram acionados. A câmera foi ajustada para uma taxa de aquisição de imagens de 250 quadros por segundo, enquanto o sistema de aquisição de dados

trabalhava a uma frequência de 4 Hz. As medidas foram realizadas na posição axial correspondendo a 80% do comprimento total da seção anular, onde estava instalada a sonda de medição de temperatura. Foram obtidas medidas da temperatura da interface para depósitos com espessuras de 1, 2, 3, 4, 5 mm, quando as condições permitiam tais espessuras, e para a espessura final de regime permanente. Para cada taxa de resfriamento e temperatura de parede testadas, estas espessuras correspondiam a tempos de formação do depósito distintos. Os experimentos foram realizados para um único valor do número de Reynolds igual a 736.

Para os tempos iniciais, a taxa de crescimento dos depósitos é elevada. Assim, não havia tempo suficiente para o deslocamento manual da sonda desde sua posição de descanso até a posição da interface. Este problema foi já apontado no trabalho de Veiga (2016), o que limitou suas medidas de temperatura da interface a tempos maiores, onde a taxa de crescimento do depósito era menor e era possível o deslocamento da sonda sem que a interface se movesse apreciavelmente.

Para contornar esta dificuldade associada à medição da temperatura da interface nos tempos iniciais, foi desenvolvido um procedimento alternativo de medição. Neste procedimento, a sonda de temperatura era posicionada a uma pequena distância pré-definida da parede interna. Experimentos preliminares determinavam o tempo necessário para a interface atingir esta posição, o que fornecia relação entre tempo do experimento e posição da interface. A sonda era colocada na posição desejada para um dado experimento ainda durante a fase de equilíbrio térmico, antes do início da deposição. Após o início da deposição pelo resfriamento do tubo interno, o depósito era formado levando a interface a passar pela posição da sonda enquanto imagens e temperatura eram registradas de forma simultânea e sincronizada. Após o término do experimento, as imagens eram analisadas junto com os registros de temperatura de modo a identificar a temperatura correspondente ao momento em que a interface encobria a sonda.

O procedimento de medição descrito acima apresentou bom desempenho para os instantes iniciais de formação do depósito. No entanto, para tempos mais longos, o posicionamento da sonda e sua haste de suporte produziam deformações na superfície do depósito, levando a medições errôneas. A ação dos escoamentos secundários gerados pela haste cilíndrica por períodos mais longos removia o

depósito, expondo a junção do termopar ao fluido mais quente, produzindo medidas erradas. A Figura 5.7 apresenta uma imagem onde pode-se identificar que a interface apresenta uma posição diferente a montante e a jusante da sonda. Também pode ser observada uma grande região de recirculação do escoamento na esteira da haste, onde cristais de parafina são transportados pelo fluido recirculante para a parte central da região anular. A imagem apresentada na Figura 5.7 foi extraída de um vídeo que é parte integrante do presente trabalho e pode ser observado pelo leitor (Recirculacao\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7.mp4).

Para evitar os problemas descritos acima, as temperaturas da interface de depósitos mais espessos, obtidos com maiores tempos de deposição, foram medidas utilizando o procedimento onde a sonda inicialmente acomodada em sua sede na parede de acrílico era movimentada manualmente até atingir a interface, o que era determinado visualmente com o auxílio das imagens da câmera de vídeo. Testes foram conduzidos para tempos intermediários, onde os dois procedimentos apresentavam desempenho satisfatório. Nestes testes os dois procedimentos apresentaram resultados equivalentes. Assim, os resultados que serão apresentados a seguir foram obtidos com os dois procedimentos, ou seja, para os tempos iniciais o procedimento com a posição da sonda pré-fixada, e para tempos mais longos com a movimentação da sonda até a interface.



Figura 5.7 - Imagem da interface do depósito afetada pela presença da sonda de temperatura. Recirculação a jusante da sonda também pode ser observada, onde cristais de parafina são transportados para longe da interface. Imagem extraída do vídeo Recirculacao\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7.mp4.

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os resultados da temperatura da interface medidos para as temperaturas da parede fria de 12°C e 20°C, e para duas taxas de resfriamento testadas 1,7°C/min e 0,1°C/min. Para ambos os casos o número de Reynolds foi mantido em 736.

Tabela 5.1 - Temperaturas da interface depósito-líquido, medidas para taxa de resfriamento de 1,7°C/min e Re = 736.

Re = 736, taxa de resfriamento = 1,7°C/min					
Tw = 12			Tw = 20		
$\delta$ (mm)	Tempo (min)	T interface (°C)	$\delta$ (mm)	Tempo (min)	T interface (°C)
1	0,4	36,44	1	0,5	36,40
2	2,5	36,48	2	3,0	36,42
3	3,7	36,37	3	8,0	36,53
4	8,0	36,38	$\delta_{\max}$	240,0	36,44
5	36,7	36,42			
5	120	36,42			
$\delta_{\max}$	420,0	36,45			

Tabela 5.2 - Temperaturas da interface depósito-líquido, medidas para taxa de resfriamento de 0,1°C/min e Re = 736.

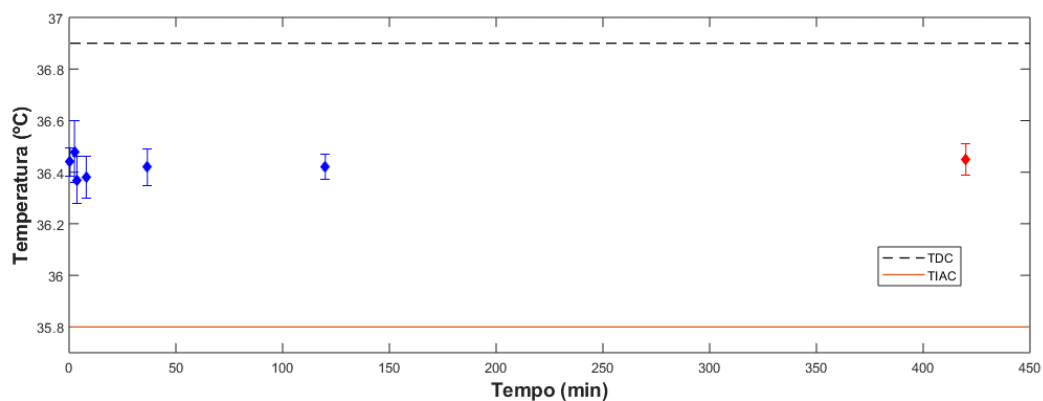
Re = 736, taxa de resfriamento = 0,1°C/min					
Tw = 12			Tw = 20		
$\delta$ (mm)	Tempo (min)	T interface (°C)	$\delta$ (mm)	Tempo (min)	T interface (°C)
1	30	36,45	1	30	36,41
2	60	36,42	2	60	36,43
3	120	36,47	3	120	36,44
$\delta_{\max}$	180	36,42	$\delta_{\max}$	180	36,48

Os resultados apresentados nas tabelas acima são também apresentados em forma gráfica nas Figuras 5.8 e 5.9, respectivamente para as taxas de resfriamento de 1,7°C/min e 0,1°C/min. Nas figuras, as temperaturas da interface são apresentadas em função do tempo, a partir do início do resfriamento. Os dados para as duas temperaturas de parede, 12°C e 20°C, são apresentados com os símbolos. Os valores da temperatura da interface para a condição de regime permanente são indicados por símbolos de cor diferente dos demais, e marcados na extrema direita do gráfico, ou seja, o dado correspondente ao maior tempo. No caso específico da Figura 5.8, o tempo para o atingimento da condição de regime permanente foi muito

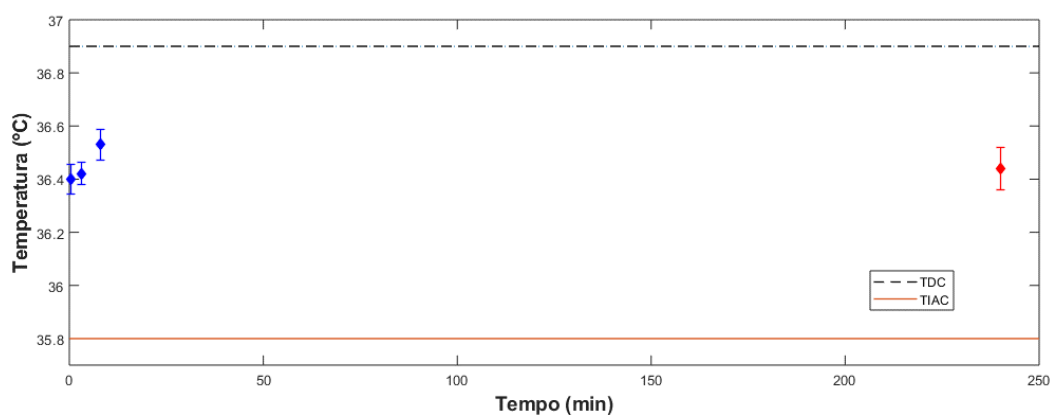
longo. Por esta razão a escala do tempo nesta figura foi interrompida para permitir a visualização no mesmo gráfico da espessura de depósito correspondente a esta condição. Linhas tracejadas horizontais nas figuras indicam, para referência, a TIAC e TDC da solução utilizada. Os níveis de incerteza experimental estimados para as medidas de temperatura são indicados pelas barras verticais em cada símbolo de dado experimental.

Uma análise dos resultados das Figuras 5.8 e 5.9 indica que a interface evolui com temperatura aproximadamente constante, e cerca de  $0,6^{\circ}\text{C}$  acima da TIAC medida para a solução. Este resultado deve ser analisado levando-se em consideração os níveis de incerteza que prevalecem para as medidas tanto da temperatura da interface quanto da TIAC e TDC. Pode-se observar que não foi possível verificar qualquer efeito significativo na evolução da temperatura da interface decorrente da taxa de resfriamento ou temperatura da parede.

A temperatura medida não apresenta uma evolução temporal qualitativamente semelhante àquela reportada por Veiga (2016) em seus experimentos com canal retangular e com a versão original anular utilizada no presente estudo. Naquele trabalho, a temperatura da interface apresentava um comportamento crescente, inicialmente um pouco acima da TIAC e atingindo a TDC, quando o depósito atingia sua espessura de regime permanente. Acredita-se que as modificações implementadas neste trabalho na seção de testes anular que permitiram a visualização da sonda, resultaram em medidas mais exatas da temperatura da interface. A diferença encontrada em relação ao trabalho de Veiga (2016) requer uma investigação mais detalhada, o que não foi possível de ser realizado devido a limitações de tempo.

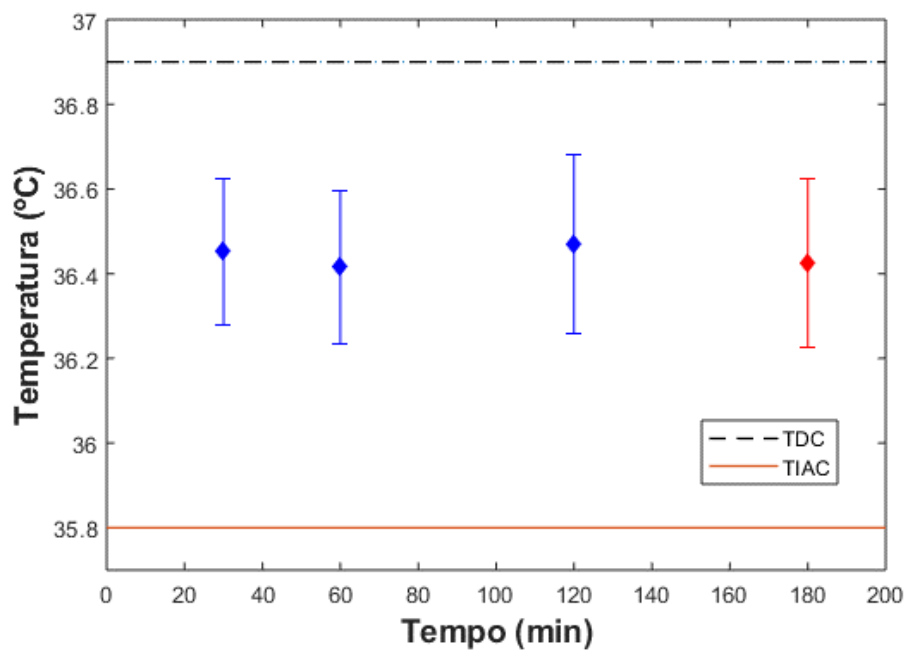


(a)

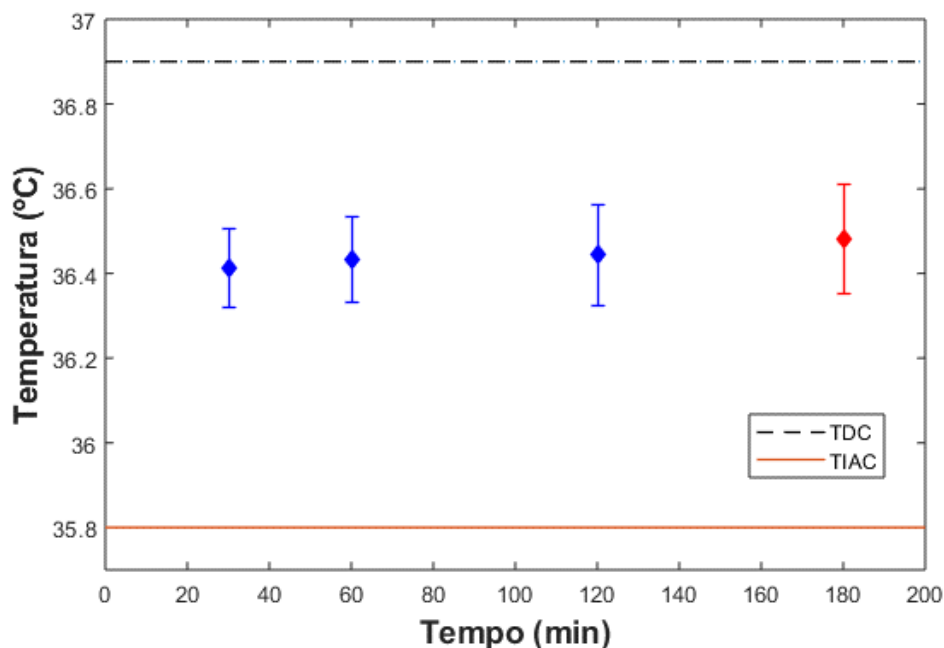


(b)

Figura 5.8 - Variação da temperatura da interface do depósito de parafina em função do tempo de formação do depósito para taxa de resfriamento de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para dois valores da temperatura da parede fria,  $12^{\circ}\text{C}$  (a) e  $20^{\circ}\text{C}$  (b). Reynolds igual a 736.



(a)



(b)

Figura 5.9 - Variação da temperatura da interface do depósito de parafina em função do tempo de formação do depósito para taxa de resfriamento de  $0,1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , para dois valores da temperatura da parede fria,  $12^{\circ}\text{C}$  (a) e  $20^{\circ}\text{C}$  (b). Reynolds igual a 736.

A Figura 5.10 apresenta os resultados de temperatura da interface obtidos por Veiga, em 2016, na seção de testes anular antes de serem feitas as alterações citadas no Capítulo 3. É possível observar que, apesar de o comportamento da temperatura medida ser diferente do apresentado neste trabalho, é possível notar algumas semelhanças, que serão comentadas a seguir.

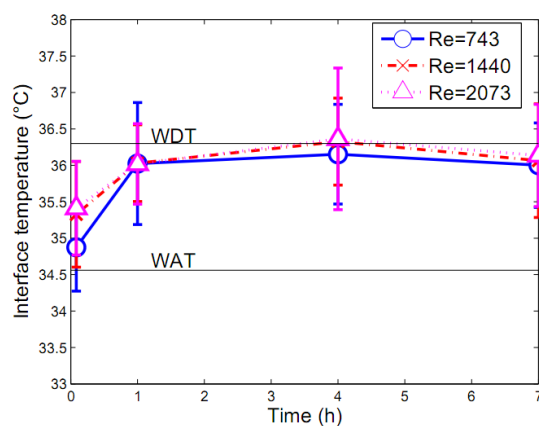


Figura 5.10 - Temperatura da interface obtida por Veiga (2016).

De forma similar aos dados apresentados nas Figuras 5.8 e 5.9, foi documentada que a temperatura da interface não era alterada de forma significativa pelo número de Reynolds do escoamento. No presente trabalho, a dependência no número de Reynolds não foi investigada, pois apenas um valor para o número de Reynolds foi estudado. Adicionalmente, a temperatura da interface obtida por Veiga (2016) para longos tempos de experimentos foi muito próxima aos valores do presente trabalho, estabilizando-se entre 36,0° e 36,4°C. Porém, para curtos tempos de experimento, o trabalho de Veiga observou níveis de temperatura da interface mais baixos que aqueles obtidos no presente trabalho. Como mencionado anteriormente, a nova metodologia experimental implementada permitia a obtenção de dados mais confiáveis, principalmente em momentos em que o depósito se encontrava em formação, indicando que os experimentos de Veiga (2106) podem estar associados a incertezas mais elevadas nos instantes iniciais de formação da interface. Investigações adicionais sobre esta questão são recomendadas.

#### **5.4 Imagens da formação e movimento de cristais de parafina**

As modificações introduzidas na seção de testes anular permitiram a obtenção de imagens de boa qualidade da formação dos depósitos de parafina. A utilização de câmeras de vídeo com elevadas taxas de aquisição de imagens forneceu imagens interessantes, que nos parecem ainda não registradas na literatura. Apesar das imagens serem informações qualitativas, acredita-se que possam ser de grande valia para o melhor entendimento e modelagem do processo de deposição de parafina.

Na descrição dos resultados que se segue serão apresentadas figuras com conjuntos de fotografias que permitem descrever o fenômeno observado. Estas fotografias são, no entanto, quadros extraídos dos vídeos capturados. A observação destes vídeos fornece informações ricas que devem ser apreciadas pelo leitor. Estes vídeos são parte integrante do presente texto em sua forma digital. O Apêndice 1 apresenta as informações sobre cada um dos vídeos discutidos neste documento.

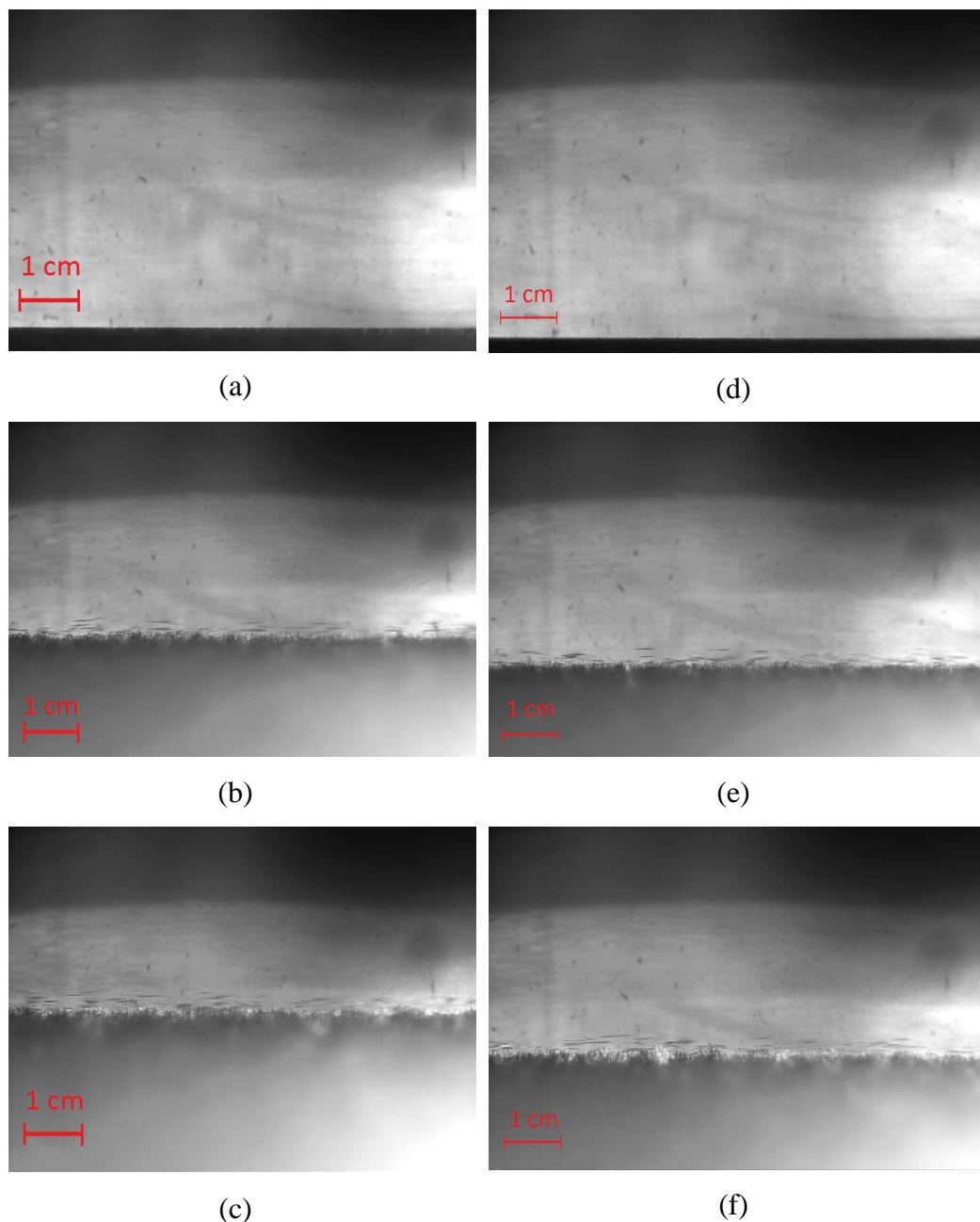


Figura 5.11 - Evolução temporal da interface do depósito para o Reynolds igual a 736 e taxa de resfriamento de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Temperatura da parede de  $12^{\circ}\text{C}$  nos tempos: (a) 1 segundo, (b) 30 segundos e (c) 60 segundos, respectivamente. Temperatura da parede de  $20^{\circ}\text{C}$  nos

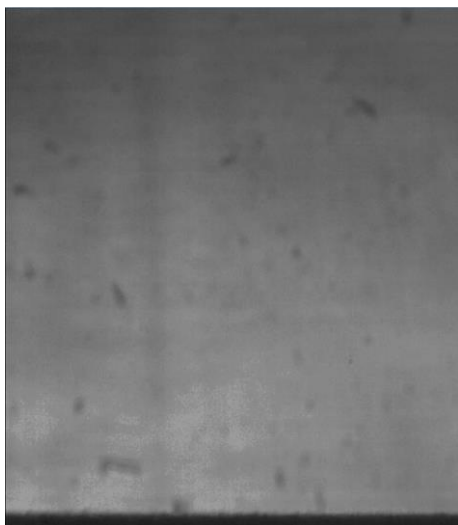
A Figura 5.11 apresenta duas séries de imagens extraídas dos vídeos indicados na legenda da figura, para duas temperaturas da parede fria,  $12^{\circ}\text{C}$  e  $20^{\circ}\text{C}$ . A taxa de resfriamento e o número de Reynolds para os dois casos foram, respectivamente,  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e 736. As imagens (a) e (d) correspondem ao intervalo de tempo de 1 segundo após o início do resfriamento. Uma observação comparativa destas duas imagens mostra que nesta fase inicial já há uma pequena diferença na espessura do depósito, onde o caso correspondente à temperatura da parede mais baixa, Figura 5.11(a), apresenta uma maior espessura de depósito. Para o intervalo

de 30 segundos, figuras (b) e (e), nota-se uma diferença maior na espessura do depósito, mas, mais relevante, nota-se o surgimento de cristais de parafina em movimento preponderantemente paralelo à interface. Estas observações quanto à espessura comparativa dos depósitos e presença de cristais ficam ainda mais claras nas figuras (c) e (f) correspondentes ao intervalo de 60 segundos após o início do resfriamento.

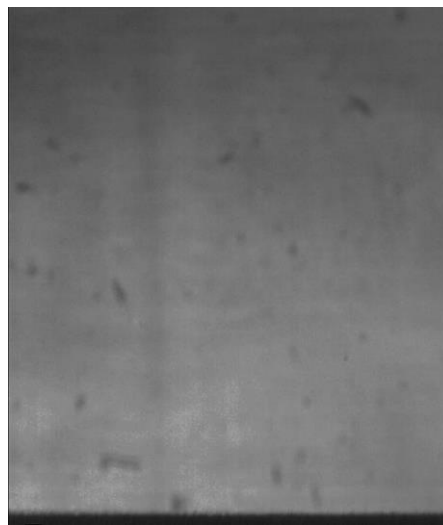
A observação completa dos vídeos correspondentes às imagens apresentadas revela com clareza que o processo de formação do depósito de parafina se inicia com a formação de uma camada de depósito imóvel. Em seguida, observa-se o aparecimento de cristais isolados de parafina deslocando-se por sobre a superfície. O número de cristais em escoamento por unidade de volume cresce até atingir um valor máximo, decrescendo em seguida até o desaparecimento completo dos cristais. Esta região povoada por cristais é relativamente estreita, como pode ser observado nas imagens. Uma comparação com o tamanho da sonda de termopar utilizada nas medições de temperatura que apresentava dimensões da ordem de 0,2 mm, indicou que a região povoada por cristais apresentava espessura da ordem de dois ou três diâmetros da sonda, ou seja, de 0,4 a 0,6 mm. Ainda, observações cuidadosas dos vídeos correspondentes a estas figuras indicaram que, como dito acima, o movimento dos cristais carregados pelo fluido é preponderantemente paralelo à interface. Um número insignificante de cristais incorporando-se à interface foi observado.

As imagens da Figura 5.12 e os vídeos a ela associados, foram registrados na posição axial correspondente a 80% do comprimento do canal anular. Os cristais observados nesta posição poderiam ter sido originados de cristais arrancados do depósito formado em posições a montante da posição de observação, próximo à entrada da seção de testes. Para verificar esta hipótese, a câmera de vídeo foi instalada na outra janela de observação disponível na seção de testes, situada a 10% do comprimento do canal anular, ou seja, na região de entrada. As imagens observadas nesta posição de entrada eram semelhantes às aquelas mostradas na Figura 5.11 para a posição axial de 80% do comprimento. Não foi observado o arrancamento e transporte de cristais nesta região.

Uma explicação plausível para o aparecimento e posterior desaparecimento dos cristais próximo à interface é baseada em argumentos de termodinâmica e transferência de calor. Ao ser iniciado o resfriamento da parede interna de cobre da seção anular, sua temperatura é reduzida e, quando atingido um determinado grau de sub-resfriamento, inicia-se a formação de cristais que, de acordo com as imagens apresentadas, crescem na parede. O fluido que escoava sobre este depósito inicial é também resfriado atingindo também o grau de sub-resfriamento necessário para que cristais sejam formados no seio do fluido. A concentração em volume destes cristais cresce à medida que a região é resfriada. O crescimento do depósito imóvel junto à parede, no entanto, produz um efeito de isolamento térmico na parede, já que a condutividade térmica do depósito é inferior àquela do líquido. Assim, à medida que o depósito imóvel cresce, a temperatura do fluido escoando sobre a interface se aproxima da temperatura mais elevada da solução escoando longe da parede, e as condições termodinâmicas para a formação de cristais deixam de existir.



(a)



(d)

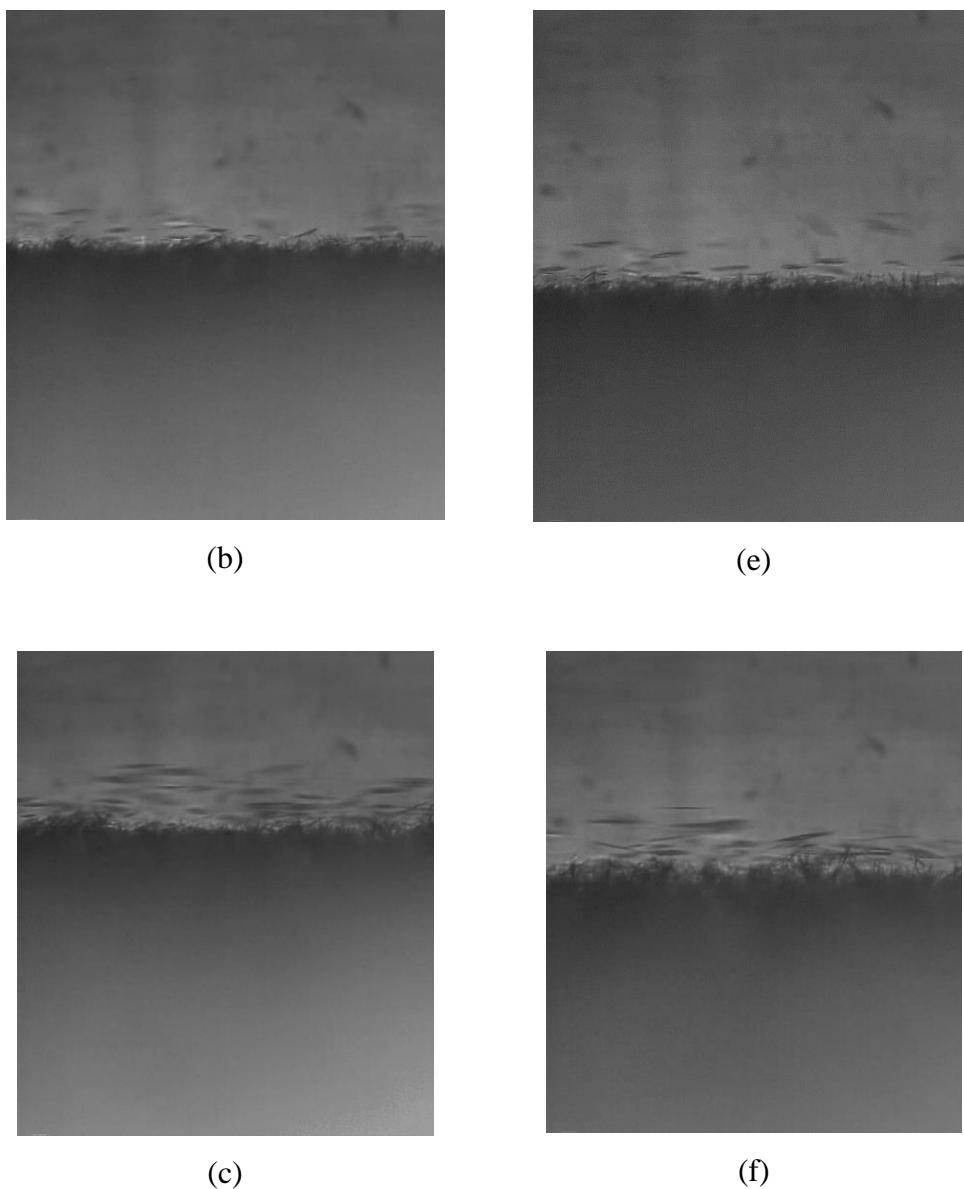


Figura 5.12 - Imagens ampliadas da evolução temporal da interface do depósito para o Reynolds igual a 736 e taxa de resfriamento de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Temperatura da parede de  $12^{\circ}\text{C}$  nos tempos: (a) 1 segundo, (b) 20 segundos e (c) 40 segundos, respectivamente. Temperatura da parede de  $20^{\circ}\text{C}$  nos tempos: (d) 1 segundo, (e) 20 segundos e (f) 40 segundos, respectivamente. Posição axial das imagens corresponde a 80% do comprimento da seção de testes. Imagens (a) – (c) extraídas do vídeo `Deposicao_Re736_Twall12_Taxa1,7_inicio_zoom.mp4`. Do vídeo `Deposicao_Re736_Twall20_Taxa1,7_inicio_zoom.mp4` foram extraídas as imagens (d) – (e).

A Figura 5.12 apresenta resultados de experimentos semelhantes àqueles mostrados na figura anterior. Neste caso, porém, as imagens foram digitalmente ampliadas para mostrar os cristais de modo mais claro. Os intervalos de tempos correspondentes às imagens desta figura são ligeiramente diferentes daqueles da figura anterior.

## 5.5 Temperatura da região de cristais em movimento

Uma informação relevante para o entendimento do processo de deposição está relacionada com a temperatura da região povoada por cristais, revelada nas imagens apresentadas na seção anterior, e sua relação com a TIAC e TDC. Nesta seção, são apresentados os resultados de experimentos exploratórios conduzidos com o intuito de fornecer informações sobre a temperatura desta região. A metodologia utilizada para a medição da evolução temporal da temperatura da região de cristais em movimento é apresentada a seguir.

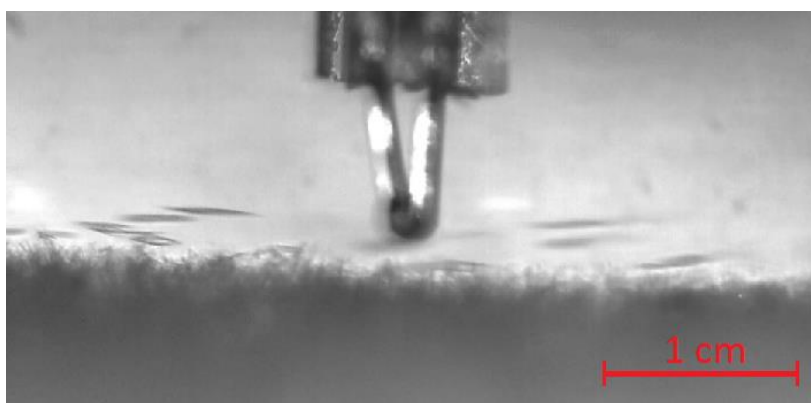
Como nos experimentos já descritos anteriormente, aguardava-se que a condição de regime permanente fosse atingida para a temperatura do fluido em um nível acima da TIAC. Ainda durante o regime permanente, a sonda de temperatura era posicionada a uma distância da parede do tubo de cobre previamente estabelecida, e mantida fixa nesta posição. Esta distância da sonda à parede era determinada pela observação de experimentos preliminares, como aqueles cujas imagens foram apresentadas na seção anterior. Como já descrito anteriormente, as imagens indicavam que, para as condições de operação daqueles experimentos, após o início do resfriamento da parede, um depósito imóvel de pequena espessura se formava. Após alguns instantes, formava-se uma região povoada por cristais em movimento por sobre o depósito. À medida que o depósito crescia, esta região passava por um período de máxima concentração de cristais que depois diminuía, até desaparecer. A observação de várias replicações de experimentos sob as mesmas condições nominais de operação permitiu a determinação aproximada da distância da parede ao longo da qual o ciclo de aparecimento e desaparecimento dos cristais se desenvolvia. Esta foi a distância utilizada no posicionamento prévio da sonda.

Após o posicionamento da sonda, o resfriamento do tubo era promovido, iniciando o experimento de deposição. A câmera de vídeo e o sistema de aquisição de imagens eram acionados para registrar simultaneamente a evolução da interface do depósito e da região de cristais em escoamento. O experimento era terminado quando o depósito havia crescido o suficiente para envolver a haste da sonda de temperatura.

A análise posterior das imagens e dos registros de temperatura permitia determinar o exato instante de tempo em que a região de cristais em escoamento

cobria completamente a junção esférica da sonda. A temperatura correspondente a este instante de tempo era considerada a temperatura inicial da região de cristais. À medida que o depósito crescia, a interface se aproximava da sonda, registrando a história da temperatura dentro da região de cristais. A temperatura final da região de cristais era observada quando a interface cobria completamente a junção da sonda.

As Figuras 5.13(a) - (c) são imagens extraídas de um dos filmes registrados pela câmera de vídeo durante os experimentos para a determinação da temperatura da região de cristais. A Figura 5.13(a) corresponde ao instante em que a região de cristais primeiro envolve a sonda, enquanto a Figura 5.13(c) indica o fim do experimento, quando a interface do depósito envolve a sonda. A Figura 5.13 (b) será comentada mais adiante. Estas imagens foram extraídas do vídeo Nuvem\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7\_zoom.mp4, que é parte integrante da versão digital deste documento.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.13 - Imagens da sonda de temperatura durante a medição da temperatura da região com cristais em movimento: (a) instante em que a região de cristais primeiro envolve a sonda, correspondendo ao instante 32 segundos na Figura 5.12. (b) instante em que a sonda se encontra no seio da região de cristais, instante de tempo 52 segundos na Figura 5.12. (c) instante em que a sonda é envolvida pela interface do depósito, instante de tempo 60 segundos na Figura 5.12.

Imagens extraídas do vídeo Nuvem\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7\_zoom.mp4.

A Figura 5.14 apresenta o resultado da evolução temporal da temperatura da região de cristais medida pelo procedimento descrito acima. Os dados da figura foram obtidos para o caso de Reynolds igual a 736, taxa de resfriamento de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e temperatura de parede de  $12^{\circ}\text{C}$ . Na figura, para referência, as linhas cheias horizontais indicam a TIAC e TDC, enquanto linhas tracejadas indicam as incertezas experimentais esperadas para estas temperaturas. Na abscissa, o tempo em segundos é contado a partir do início do resfriamento da parede do tubo de cobre. No entanto, os dados experimentais são apresentados somente a partir do instante em que a região de cristais envolve a junção da sonda, ou seja, a aproximadamente 32 segundo após o início do resfriamento. O último dado de temperatura apresentado corresponde ao instante em que a interface do depósito envolve a sonda, aproximadamente 60 segundos. As imagens da sonda de temperatura nestes instantes de tempo podem ser observadas na Figura 5.13.

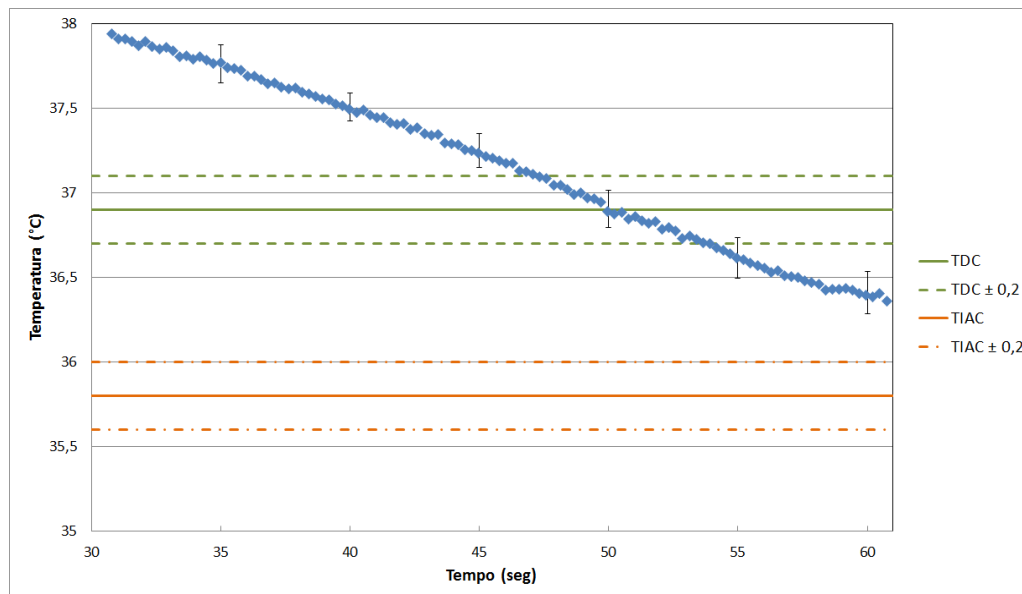


Figura 5.14 - Evolução da temperatura da região de cristais de parafina em função do tempo para taxa de resfriamento de  $1,7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , temperatura da parede fria de  $12^{\circ}\text{C}$  e Reynolds igual a 736.

Como pode ser observado na figura, a região contendo cristais em suspensão existe por aproximadamente 30 segundos e, como já comentado na seção anterior, apresenta uma espessura aproximada de 0,4 a 0,6 mm. O resultado apresentado na Figura 5.14 é, de alguma forma, surpreendente pois contraria a expectativa termodinâmica para a formação dos cristais. Em princípio, não é esperado que a fase sólida, os cristais, existam em regiões onde a temperatura é superior à TDC, o limite termodinâmico acima do qual somente a fase líquida estará presente. Os resultados da figura indicam que do instante 30 segundos ao instante 52 segundos após o resfriamento, cristais foram observados em temperaturas acima da TDC. Mesmo levando-se em conta os níveis de incerteza experimental indicados na figura, as observações feitas prevalecem. Os resultados da figura mostram que o fim da região contendo cristais acontece quando a interface envolve a sonda, no instante 60 segundos. Neste instante a temperatura da interface era superior à TIAC em cerca de um grau, como já apresentado na seção 5.3.

Os resultados apresentados na Figura 5.14 foram replicados em diversos experimentos apresentando sempre o mesmo comportamento. Algumas possíveis explicações para este comportamento são apresentadas a seguir.

Os resultados inesperados podem ser fruto de erros de medição. De fato, a região de cristais apresenta pequenas dimensões, e a faixa de temperatura na qual

os cristais são observados é também estreita. Incertezas menores na determinação da temperatura da região, da TIAC e da TDC poderiam auxiliar as observações, mas as incertezas reportadas, da ordem de  $\pm 0,2^{\circ}\text{C}$  já podem ser consideradas baixas, e valores ainda menores são de difícil obtenção.

As medidas de TIAC e TDC para a solução em uso foram obtidas de amostras retiradas do tanque do experimento e que foram enviadas aos laboratórios do CENPES/Petrobras para análise. É possível que diferenças entre calibrações dos sensores do CENPES/Petrobras e aqueles utilizados no presente experimento produzam pequenas diferenças na TDC, mas que seriam suficientes para explicar os resultados encontrados. Uma célula para medição da TDC e TIAC junto à bancada experimental e utilizando sensores de temperatura calibrados contra os mesmos padrões utilizados na calibração da sonda de temperatura foi projetada em nosso laboratório. Assim, espera-se que as amostras sejam retiradas logo após os experimentos e analisadas com sensores equivalentes àqueles usados nas medições na seção de testes. Infelizmente, esta seção para medição da TIAC e TDC ainda não se encontrava pronta quando da preparação deste documento.

Outra possibilidade considerada estava relacionada com o tempo de resposta do termopar utilizado na sonda de temperatura. A medição em questão envolve um fenômeno de troca de calor transiente. De fato, como visto, a região de cristais move-se por alguns segundos cruzando a posição fixa da sonda. Assim, caso o tempo característico de movimentação da região de cristais fosse da ordem da constante de tempo do termopar da sonda, as medias registradas poderiam apresentar erro. O tempo de resposta do termopar da sonda foi estimado baseado na velocidade e propriedade termofísicas da solução em escoamento, nas dimensões e propriedades do material da junção do termopar. O cálculo mostrou que o tempo de resposta do termopar é da ordem de 1 segundo, enquanto a movimentação da sonda acontece em tempos da ordem de 30 segundos. Portanto, a sonda utilizada foi adequada para registrar o transiente de passagem da região de cristais.

A discussão associada à Figura 5.7 pode indicar uma razão plausível para os resultados apresentados na 5.13. Na discussão foi mencionado que a haste da sonda de temperatura, um pequeno cilindro de vidro de 1,2 mm de diâmetro externo, provocava recirculações significativas em sua esteira. De fato, uma considerável

região de recirculação foi observada na imagem, e no vídeo de onde a imagem foi extraída. Este escoamento secundário poderia, em princípio, trazer fluido quente para a região da junção do termopar da sonda, produzindo uma temperatura mais elevada do que aquela que seria registrada caso a recirculação não estivesse presente. Para contornar este difícil problema, uma nova sonda deverá ser construída apresentando um perfil geométrico que minimizasse as regiões de separação do escoamento. Esta não é uma tarefa trivial devido a problemas mecânicos de vedação entre a sonda na seção de testes, mas encontrava-se em estudos quando da elaboração deste documento. Sondas de dimensões ainda menores devem ser testadas, apesar de sua fragilidade.

Como pode ser depreendido do texto nos parágrafos acima, ainda não temos uma explicação convincente para os resultados encontrados, notadamente para o fato que cristais são encontrados em regiões onde a temperatura é maior que a TDC. Novos estudos neste sentido devem ser conduzidos.

## 6. Conclusões

O objetivo das pesquisas apresentadas neste documento foi fornecer informações originais sobre os processos envolvidos no fenômeno de deposição de parafina, e utilizar este novo entendimento para guiar novas investigações nessa linha de pesquisas. Inicialmente, foi demonstrada a confiabilidade da seção de teste modificada, por meio da reprodução experimentos realizados por Veiga (2016), com condições de trabalho idênticas, que tinham como objetivo investigar o comportamento do depósito de parafina. Os resultados indicaram que a nova seção de testes e os procedimentos experimentais empregados reproduziam bem os dados obtidos por Veiga (2016), validando assim o experimento. Posteriormente, foram feitos experimentos que tinham como meta investigar o perfil térmico do depósito em diversos tempos, reproduzindo experimentos feitos por Veiga (2016), aumentando a temperatura da parede onde se dava a deposição para 20° C. Os resultados obtidos apresentaram uma ótima concordância com a solução analítica puramente condutiva, para todos os tempos investigados, o que indicou que a contribuição de transporte de energia por mecanismos condutivos tornaria os demais irrelevantes por comparação.

Em seguida, foi investigada a temperatura da interface do depósito ao longo de sua formação até alcançar seu regime permanente. Por meio das alterações feitas na seção de testes, novos procedimentos foram possíveis, permitindo gerar dados de maior confiabilidade. Pelos dados obtidos, foi possível constatar que não haveria efeito relevante na evolução da temperatura da interface oriundos da taxa de resfriamento ou da temperatura da parede onde se dava a deposição. Esta conclusão não reproduz bem as propostas por Veiga (2016), e uma hipótese desta discordância seria que a seção modificada permitiu uma medida da temperatura da interface mais confiável, e um melhor controle deste procedimento. Este tópico é vital para a compreensão do fenômeno de deposição de parafina e são necessários mais estudos sobre as variáveis que regem a temperatura da interface do depósito.

Em seguida, foram apresentados alguns registros em vídeo do comportamento da nuvem de cristais que se formava no início do experimento. Esta visualização foi de extrema valia para melhor compreender os processos de formação de

depósitos de parafina. Foi possível identificar que a deposição se inicia pela formação de uma fina camada imóvel de cristais e, em seguida, alguns cristais isolados se deslocando pela superfície. Pela observação dos vídeos integrantes do presente trabalho, é possível concluir que os cristais escoam na região vizinha à interface, não se dispersando pelo escoamento. Não foi possível notar uma incorporação significativa de cristais à interface.

Por fim, esforços foram dedicados a mensurar a temperatura da nuvem de cristais em uma determinada espessura do depósito. Os resultados obtidos vão de encontro às expectativas relacionadas ao fenômeno, visto que não é esperada a presença de parafina sólida em temperaturas superiores à TDC, que seria o limite termodinâmico acima do qual somente a fase líquida estaria presente. Algumas justificativas podem ser tecidas sobre estas observações, como por exemplo a influência de recirculações geradas pela haste da sonda, ou então os níveis de incerteza nos valores utilizados para determinar tanto a TDC quanto a TIAC. Assim sendo, esta parte do presente trabalho ainda se encontra em estudos, onde algumas modificações da seção de testes e de procedimentos empregados devem ser modificados para melhor compreensão do fenômeno em experimentos futuros.

## 7. Referências bibliográficas

Azevedo, L. F. A. e Teixeira, A. M. (2003). A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. *Petroleum Science and Technology*, **21** (3 e 4).

Banki, R., Hoteit, H., e Firoozabadi, A. (2008). 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).

Bhat, N. V. e Mehrotra, A, K. (2004). Measurement and prediction of the phase behaviour of wax-solvent mixtures: Significance of the wax disappearance temperature. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**(12), 3451-3461.

Bhat, N. V. e Mehrotra, A, K. (2005). Modeling of deposit formation from ‘waxy’ mixtures via moving boundary formulation: Radial heat transfer under static and laminar flow conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **44**(17), 6948-6962.

Bhat, N.V. and A.K. Mehrotra (2008). Modeling the effect of shear stress on composition and growth of deposit-layer from ‘waxy’ mixtures under laminar flow in a pipeline. *Energy & Fuels*, **22** (5).

Bidmus, H.O. and A.K. Mehrotra, 2004, "Heat-transfer analogy for wax deposition from paraffinic mixtures". *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **43**(3), 791-803.

Bott, T. R. e Gudmundsson, J. S. (1977). Deposition of paraffin wax from kerosene in cooled heat exchanger tubes. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, **55**.

BP: Statistical Review of World Energy, 67th edition (2018).

Brenner, H. (1966). Hydrodynamic resistance of particles at small Reynolds numbers. *Advances in Chemical Engineering*, **6**(1).

Brown, T. S., Niesen, V. G., e Erickson, D. D. (1993). Measurement and prediction of the kinetics of paraffin deposition. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*.

Burger, E. D., Perkins, T. K., e Striegler, J. H. (1981). Studies of wax deposition in the trans-Alaska pipeline. *Journal of Petroleum Technology*, 1075-1086.

Cabanillas, J. P., Leiroz, A. T., e Azevedo, L. F. A. (2016). Wax deposition in the presence of suspended crystals. *Energy and Fuels*, **30**:1-11.

Correra, S., Fasano, A., e Merino-Garcia, D. (2007). Calculating deposit formation in the pipelining of waxy crude oil. *Meccanica* **165**:149-165.

Couto, G. H., Chen, H., Dellecase, E., Sarica, C., e Volk, M. (2006). An investigation of two-phase oil water paraffin deposition. *Offshore Technology Conference*.

Cox, R. G., e Mason, S. G., (1971). Suspended particles in fluid through tubes. *Annual Review of Fluid Mechanics*, **3**(1).

Creek, J. L., Lund, H. J., Brill, P. J., e Volk, M. (1999). Wax deposition in single-phase flow. *Fluid Phase Equilibria*, **158-160**:801-811.

da Silva, J. A. L., e Coutinho, J. A. P. (2007). Analysis of the isothermal structure development in waxy crude oils under quiescent conditions. *Energy and Fuels*, **21**(6).

Guo, X., Pethica, B. A., Huang, J. S., Adamson, D. H. (2014). Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oil with microcrystalline poly(ethylene butene). *Energy Fuels*, **20**:250-256.

Hamouda, A. A., e Davidsen, S. (1995). Na approach for simulation of paraffin deposition in pipelines as a function of flow characteristics with a reference to teeside oil pipeine. *SPE International Sumposium on Oilfield Chemistry*.

Hartley, R., e Bin Jadid, M. (1989). Use of laboratory and field testing to identify potential production problems in the Troll field. *SPE Production Engineering*.

Ho, B. P., e Leal, L. G. (1974). Inertial migration of riding spheres in two-dimensional unidirectional flows. *Journal of Fluid Mechanics*, **65**(1).

Hoffmann, R., e Amundsen, L. (2010). Single-phase wax deposition experiments. *Energy and Fuels*, **24**:1069-1080.

Holder, G. A., e Winkler, J. (1965). Wax crystallization from distillate fuels. *Journal of the Intitute of Petroleum*, **51** (499).

Hoteit, H., Banki, R., e Firoozabadi, A. (2008). Wax deposition and aging in flowlines from irreversible thermodynamics. *Energy and Fuels*, **22**(4).

Hsu, J. J. C., Santamaria, M. M. (1994). Wax deposition of waxy live crudes under turbulent flow conditions. *Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition*.

Huang, Z., Lee, H. S., Senra, M., e Fogler, H. S. (2011). A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. *Aiche Journal*, **57**(11).

Huang, Z., Zheng, S., e Fogler, H. S. (2015). Wax Deposition: Experimental characterizations, theoretical modeling and field practices. *CRC Press*.

Hunt, E. B. (1962). Laboratiry study of paraffin deposition. *Journal of Petroleum Technology*, **14**(11).

Jessen, F. W., e Howell, J. N. (1958). Effect of flow rate in paraffin accumulation in plastic, steel and coated pipe. *Petroleum transactions*, **213**.

Kang, P., e J.Lim, D. L. (2014). Status of wax mitigation technologies in offshore oil production. *International Ocean and Polar Engineering Conference*.

Kasumu, A. S., e Mehrotra, A. K. (2015). Solids deposition from wax-solvent-water waxy mixtures using a cold finger apparatus. *Energy and Fuels*, **29**:501-511.

Lira-Galeana, C., Firoozabadi, A., e Prausnitz, J. M. (1996). Thermodynamics of wax precipitation in petroleum mixtures. *Thermodynamics*, **42**(1).

Lira-Galeana, C., e Hammami, A. (2000). Wax precipitation from petroleum fluids: a review. *Developments in Petroleum Science*, **40**.

McClaflin, G. G., e Whitfill, D. L. (1984). Control of paraffin deposition in production operations. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*.

Merino-Garcia, D., Mergarone, M. e Correra, S. (2007). Kinetics of waxy gel formation from batch experiments. *Energy and Fuels*, **21**(3).

Ministério de Minas e Energia. Acessado em 23 set. 2018, disponível em: <<http://educacao.globo.com/artigo/questao-energetica-na-atualidade.html>>

Oneill, M. J. (1964). The analysis of a temperature-controlled scanning calorimeter. *Analytical Chemistry*, 1238-1245.

Reistle, C. E. (1932). Paraffin and gongeling-oil problems. *Department of Commerce, Bureau of Mines and University of Wyoming*.

Segrè, G., e Silberberg, A. (1962). Behaviour of macroscopic rigid spheres in poiseuille flow, part 1. *Journal of Fluid Mechanics*, **14**(136).

Silva, J. A. L., e Coutinho, J. A. P. (2004). Dynamic rheological analysis of the gelation behavior of waxy crude oils. *Rheologic Acta*, **43**:433-441.

Singh, P., e Fogler, H. S. (1999). Prediction of the waxy content of the incipient gel wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer. *Journal of Rheology*, **43**(6).

Singh, P., Venkatesan, R., Fogler, H. S., Nagarajan, N. (2000). Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels. *Aiche Journal-Materials, Interfaces and Electrochemical*, **46**(5).

Singh, P., Venkatesan, R., Fogler, H. S. (2001). Morphological evolution of thick wax deposits during aging. *Aiche Journal-Materials, Interfaces and Electrochemical*, **47**(1).

Speight, J. G., e El-Gendy, N. S. (2018). *Introduction to Petroleum Biotechnology*, **1**:1-39.

Svetgof, J. (1984). Paraffin problem can be resolved with chemicals. *Oil and Gas Journal*, **79**.

Uba, E., Ikeji, K., Onyekonwu, M. (2004). Measurement of wax appearance temperature of an offshore live crude oil using laboratory light transmission method. *Nigeria Annual International Conference and Exhibition*.

Veiga, H. M. B. (2016). Study of wax deposits in pipelines. Dissertação de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Venkatesan, R., Fogler, H. S. (2004). Comments on analogies for correlated heat and mass transfer in turbulent flow. *Aiche Journal*, **50**(7).

Weingarten, J. S., e Euchner, J. A. (1988). Methods for predicting wax precipitation and deposition. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*.

## 8. Apêndice

Neste apêndice é apresentada uma breve descrição dos vídeos discutidos no presente trabalho. As discussões referentes a cada um dos vídeos apresentados se encontra no Capítulo 5.

- Recirculacao\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7.mp4

Documenta o comportamento do escoamento imediatamente a jusante da sonda de temperatura. É possível notar ao longo do vídeo a aparente recirculação de cristais de parafina, onde estes são carregados para longe da interface do depósito. Este vídeo foi feito por meio da câmera Motion Pro X3 Plus a uma taxa de aquisição de 60 quadros por segundo. A temperatura da parede onde se daria a deposição era de 12° C e o Reynolds do escoamento era 736. A taxa de resfriamento era de 1,7° C/min.

- Deposicao\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7\_inicio.mp4

Documenta a evolução temporal do depósito de parafina, a partir do momento inicial do experimento até seus primeiros dois minutos, sem influência da sonda de temperatura. Este vídeo foi feito por meio da câmera Motion Pro X3 Plus a uma taxa de aquisição de 30 quadros por segundo. A temperatura da parede onde se daria a deposição era de 12° C e o Reynolds do escoamento era 736. A taxa de resfriamento era de 1,7° C/min.

- Deposicao\_Re736\_Twall20\_Taxa1,7\_inicio.mp4

Documenta a evolução temporal do depósito de parafina, a partir do momento inicial do experimento até seus primeiros dois minutos, sem influência da sonda de temperatura. Este vídeo foi feito por meio da câmera Motion Pro X3 Plus a uma taxa de aquisição de 30 quadros por segundo. A temperatura da parede onde se daria a deposição era de 20° C e o Reynolds do escoamento era 736. A taxa de resfriamento era de 1,7° C/min.

- Deposicao\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7\_inicio\_zoom.mp4

Documenta a evolução temporal do depósito de parafina, a partir do momento inicial do experimento até seus primeiros 40 segundos, sem influência da sonda de temperatura. As imagens foram digitalmente ampliadas para uma análise mais detalhada. Este vídeo foi feito por meio da câmera Motion Pro X3 Plus a uma taxa de aquisição de 150 quadros por segundo. A temperatura da parede onde se daria a deposição era de 12°C e o Reynolds do escoamento era 736. A taxa de resfriamento era de 1,7°C/min. Este vídeo se encontra em câmera lenta, para melhor visualização do comportamento dos cristais.

- Deposicao\_Re736\_Twall20\_Taxa1,7\_inicio\_zoom.mp4

Documenta a evolução temporal do depósito de parafina, a partir do momento inicial do experimento até seus primeiros 40 segundos, sem influência da sonda de temperatura. As imagens foram digitalmente ampliadas para uma análise mais detalhada. Este vídeo foi feito por meio da câmera Motion Pro X3 Plus a uma taxa de aquisição de 150 quadros por segundo. A temperatura da parede onde se daria a deposição era de 20°C e o Reynolds do escoamento era 736. A taxa de resfriamento era de 1,7°C/min. Este vídeo se encontra em câmera lenta, para melhor visualização do comportamento dos cristais.

- Nuvem\_Re736\_Twall12\_Taxa1,7\_zoom.mp4

Apresenta o comportamento da nuvem de cristais próxima à ponta da sonda de temperatura, que se encontrava à 1 mm da parede onde se dava a deposição. As imagens foram digitalmente ampliadas para uma análise mais detalhada. Este vídeo foi feito por meio da câmera Motion Pro X3 Plus a uma taxa de aquisição de 200 quadros por segundo. A temperatura da parede onde se daria a deposição era de 20°C e o Reynolds do escoamento era 736. A taxa de resfriamento era de 1,7°C/min. Este vídeo se encontra em câmera lenta, para melhor visualização do comportamento dos cristais.