

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Formação de Depósitos de Parafina

As parafinas podem ser encontradas em grandes quantidades na natureza, porém podem ser obtidas como produto principal ou sub-produto de alguns processos industriais (Morrison et al, 1973). A palavra parafina deriva do latim *parum affinis* que significa “pouca afinidade” e expressa a pouca reatividade dos compostos parafínicos com a grande maioria das substâncias (Cardoso, 1994). Parafinas de baixa massa molar são os principais constituintes do gás natural, podendo também ser encontradas em amostras de petróleo, conforme as condições de temperatura e pressão (Freund et al, 1982).

As parafinas de alta e média massa molar predominam no petróleo e em seus destilados de alto e médio ponto de ebulição. A Tabela 1 apresenta as características físicas de alguns n-alcanos normalmente presentes no petróleo (Freund et al, 1982). Pode-se notar que as propriedades físicas das parafinas variam acentuadamente em função do seu número de átomos de carbono. A Figura 1 mostra a variação da temperatura de solidificação das parafinas normais em função do número de átomos de carbono (Bruning, 1990).

Tabela 1 – Características físicas de algumas parafinas normalmente encontradas no petróleo

Composto	Fórmula	Massa Molar	Ponto de fusão a 1 atm (°C)
Etano	C ₂ H ₆	30	-183,0
Propano	C ₃ H ₈	44	-187,0
Butano	C ₄ H ₁₀	58	-138,5
Pentano	C ₅ H ₁₂	72	-129,5
Hexano	C ₆ H ₁₄	86	-94,0

Heptano	C_7H_{16}	100	-99,5
Octano	C_8H_{18}	114	-57,0
Nonano	C_9H_{20}	128	-53,3
Decano	$C_{10}H_{22}$	142	-29,5
Undecano	$C_{11}H_{24}$	156	-25,5
Dodecano	$C_{12}H_{26}$	170	-9,5
N-tetradecano	$C_{14}H_{30}$	198	5,5
Hexadecano	$C_{16}H_{34}$	226	18,0
Octadecano	$C_{18}H_{38}$	254	28,0
Eicosano	$C_{20}H_{42}$	282	36,5
Pentacosano	$C_{25}H_{52}$	352	53,5
Triacontano	$C_{30}H_{62}$	422	66,0
Tetracontano	$C_{40}H_{82}$	562	81,5
Octatetracontano	$C_{48}H_{98}$	674	90,3
Pentacontano	$C_{50}H_{102}$	702	92,0

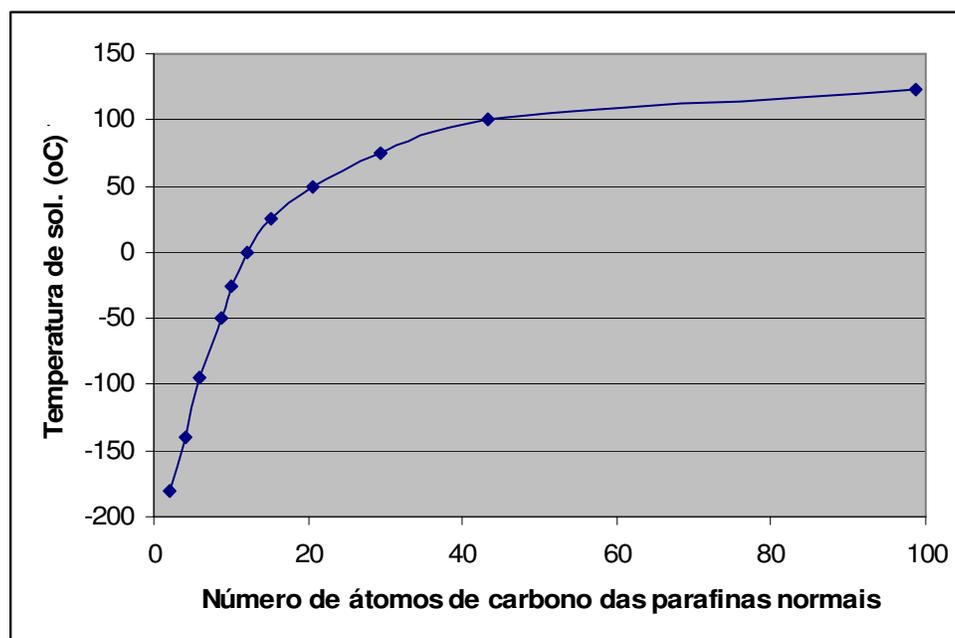


Figura 1 – Variação da temperatura de solidificação de parafinas normais *versus* número de átomos de carbono

As parafinas podem ser divididas em dois grupos distintos: macrocristalinas e microcristalinas. O grupo das parafinas macrocristalinas é constituído de parafinas de cadeia normal com número de átomos de carbono entre 18 e 30. Essas parafinas possuem cristais bem definidos e visíveis a olho nu. Parafinas com número de átomos de carbono acima de 40 e também as parafinas de cadeia ramificada são classificadas no grupo denominado parafinas microcristalinas (Oliveira et al, 1991; Howell et al, 1956) (Figura 2).

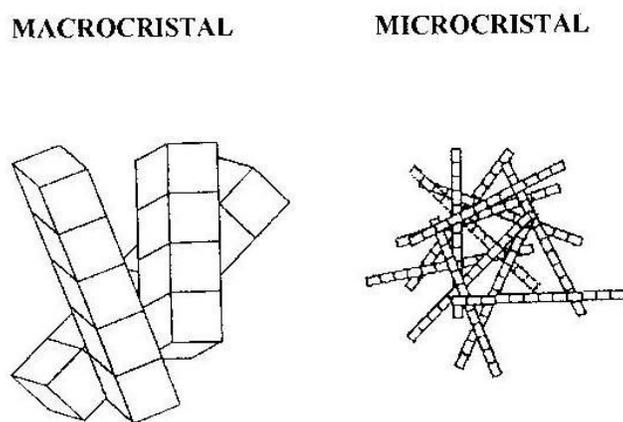


Figura 2 – Parafinas macrocristalinas e microcristalinas

Dependendo da composição do petróleo e das condições de temperatura e pressão, parte das parafinas nele contidas tendem a cristalizar dando origem a uma fase sólida, que pode causar diversos problemas à produção de petróleo. A temperatura na qual ocorre a formação do primeiro cristal é chamada de ponto de névoa ou temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC). Uma vez atingida a TIAC, algumas parafinas presentes no meio darão início ao processo de formação de cristais. O fenômeno de cristalização de parafinas pode ser dividido em três etapas (Coutinho et al, 1996):

- A primeira etapa seria a de nucleação. Nessa etapa surgem os primeiros núcleos a partir dos quais irão crescer os cristais de parafina.

- A segunda etapa é de crescimento, onde ocorre o transporte de massa da solução em direção aos núcleos que foram formados na etapa de nucleação.

- A terceira etapa é a aglomeração, onde ocorre a junção de cristais em crescimento, dando origem a cristais de dimensões maiores.

O crescimento do núcleo formado ocorre tão logo ele surja na solução (Chichakli et al, 1967). A partir do núcleo formado, novas moléculas de parafinas incorporam-se ao cristal em locais denominados sítios de crescimento. Dependendo das condições sob as quais o cristal cresce, são possíveis variadas formas de célula unitária cristalina. As parafinas exibem normalmente as seguintes células unitárias: hexagonal, ortorrômbica, monoclínica e triclínica (Figura 3).

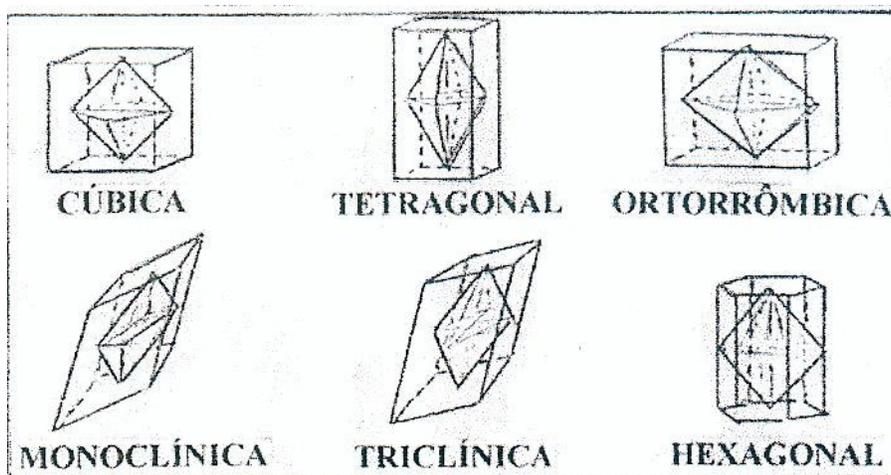


Figura 3 – Células unitárias dos cristais de parafinas (Edwards, 1957)

Em função da estrutura da célula unitária, os cristais de parafinas podem exibir diferentes morfologias. Estudos realizados por Chichakli et al (1967) reportam duas formas cristalográficas principais:

- a) plaquetas ou lamelas, que são lâminas finas em forma losangular medindo de 2 a 3 mm. O empilhamento das camadas se dá em forma de espiral, devido às irregularidades nas faces do cristal. As

lamelas são a forma dominante se o resfriamento se dá a baixa velocidade;

b) agulhas, obtidas principalmente quando o resfriamento é muito rápido e em presença de impurezas.

Embora o problema da cristalização e deposição de parafinas nas paredes internas dos dutos possa ser potencializado em áreas de produção de petróleo *offshore*, onde os diferenciais de temperatura são mais acentuados, tais ocorrências não se restringem à produção em águas profundas. Há também vários registros desse tipo de ocorrência em poços terrestres. Contudo, a busca pela solução de problemas semelhantes a esse em poços terrestres é muito mais simples e menos onerosa que em situações de produção submarina, especialmente em condições de águas profundas.

Conforme mencionado acima, o escoamento de petróleo no interior de um duto em temperatura igual ou inferior à TIAC favorece a formação de depósitos parafínicos no interior do duto. Weingarten et al (1986) propõem uma equação para a contribuição da difusão no processo de transporte de massa baseada na Primeira Lei de Fick:

$$dW / dt = \rho.A.D.(dC / dt).(dT / dr) \quad \text{Eq. (1)}$$

onde dW / dt é a taxa de transporte de cristais de parafina para a superfície da tubulação, ρ é a massa específica dos cristais de parafina, A é a área exposta para a ocorrência da deposição, D é o coeficiente de difusão de Fick, dC / dt é o coeficiente de solubilidade da parafina e dT / dr é o gradiente de temperatura radial da linha de escoamento. Weingarten et al (1986) propõem também uma equação empírica para a contribuição do transporte por cisalhamento no processo da deposição de parafinas:

$$dW / dt = k.C_w.\gamma.A \quad \text{Eq. (2)}$$

onde k é uma constante experimental, C_w é a concentração de parafinas na superfície metálica e γ é a taxa de cisalhamento. Segundo a Equação 2, a taxa de deposição aumenta linearmente com a taxa de cisalhamento. Entretanto, de acordo com as observações de Weingarten et al (1986), a equação só é válida para o regime de escoamento laminar. Hartley & bin-Jadid (1986) mencionam que o transporte de massa é baixo no regime laminar, passa por um máximo no regime intermediário e decresce no regime turbulento.

A composição química dos depósitos ditos parafínicos aponta para a coexistência, em maior ou menor grau, de outras frações orgânicas presentes no petróleo, tais como asfaltenos e resinas. Contudo, nos depósitos parafínicos ocorrerá a predominância de hidrocarbonetos parafínicos, em relação às outras frações orgânicas que podem estar presentes. Além das frações orgânicas mencionadas, alguns materiais de origem inorgânica, tais como areia, argila e resíduos do processo de corrosão podem estar presentes nos depósitos de parafinas (Oliveira et al, 1991).

Um outro sério problema advindo pela cristalização de parafinas é o aumento da viscosidade aparente no petróleo. Uma vez formados, os cristais de parafina, ao atingirem um determinado tamanho, apresentam comportamento semelhante a moléculas sólidas e efetuam alguns movimentos ao longo da corrente de escoamento. Esses movimentos (como por exemplo a rotação em torno do próprio eixo) desperdiçam parte da energia disponível para vencer o atrito entre as camadas do fluido em escoamento. Isso resulta em uma maior demanda energética para ocorrer o escoamento, o que implica num aumento abrupto da viscosidade. O efeito da variação da viscosidade do petróleo devido à cristalização das parafinas é tão pronunciado, que existe uma metodologia de determinação da TIAC baseada na mudança abrupta da viscosidade do petróleo neste ponto. Estudos realizados por Marques et al (1991) mostram uma boa concordância

entre as medidas de TIAC obtidas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) e por viscosimetria, para dois petróleos com altos teores de parafinas.

2.2 Utilização de Pigs Para Remoção de Depósitos de Parafina

Entre as opções existentes para remoção de depósitos de parafina no interior de dutos, a utilização de *pigs* tem sido reconhecida como a mais eficiente e economicamente viável. Esse método tem se mostrado mais vantajoso quando comparado com outros métodos existentes, como por exemplo: isolamento térmico, método magnético, métodos químicos, etc (Lino et al., 1997; Kershaw & Hersaw, 1997).

Os *pigs* são dispositivos deslocados no interior do duto, impulsionados pelo próprio fluido, tendo por finalidades básicas:

- remoção de líquidos,
- separação de produtos dissimilares,
- inspeção interna (*pigs* instrumentados),
- prevenir a formação de depósitos orgânicos e inorgânicos,
- limpeza interna e remoção de sólidos.

A origem do nome *pig* possui algumas versões, sendo as mais aceitas as que relacionam o dispositivo ao animal de mesmo nome, tanto pela semelhança entre o grunhido dos porcos e o som emitido pelo dispositivo ao se deslocar na linha, como pela estreita relação entre pig e detritos. A Figura 4 ilustra a passagem de um pig no interior de um duto para remoção de depósitos.

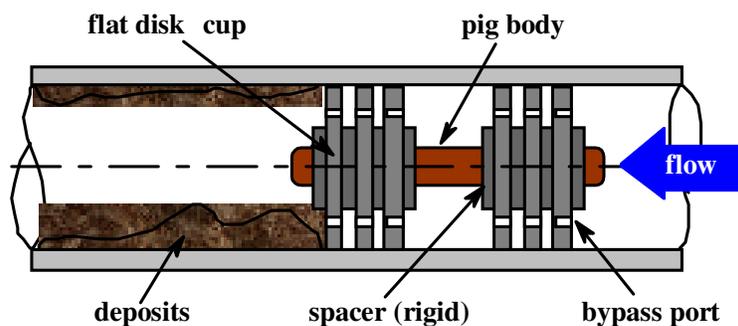


Figura 4 – Passagem de pig para remoção de depósitos

Com a finalidade de aumentar a eficiência operacional, vários tipos de pigs, de formas e materiais diversos foram desenvolvidos (copos, discos e espumas) conforme ilustrado nas Figuras 5, 6 e 7. Embora seja cada vez mais difundida a utilização de pigs na indústria do petróleo, muitas dúvidas e incertezas ainda existem nas operações com esses dispositivos.



Figura 5 – Pig de copo



Figura 6 – Pig de disco



Figura 7 – Pig de espuma

Se, por um lado, a literatura aberta é farta em trabalhos relacionados à deposição de parafina, o mesmo não pode ser dito sobre o problema da remoção dos depósitos acumulados. Existem alguns trabalhos de caráter operacional realizados por profissionais da indústria. Entre esses pode ser citado o trabalho de Lima et al (1995) que descreve três operações realizadas em unidades da Petrobras para remoção de parafina utilizando pigs de espuma de baixa densidade. Uma dessas operações foi realizada num oleoduto de 12 polegadas de diâmetro, com 9,6 km de extensão, que liga as plataformas PAT-2 e PXA-3 em região *offshore* localizada no estado do Ceará.

Após nove anos de operação esse duto encontrava-se parcialmente obstruído pela deposição de parafina, apresentando uma área de passagem equivalente a um duto com diâmetro interno de 7 polegadas. Após a cubagem (estimativa do volume sem depósito) da linha parcialmente obstruída verificou-se que o volume de parafina acumulada dentro do duto

era superior a 200.000 litros. Foram lançados 18 pigs de espuma de baixa densidade (33 kgf/m^3), com diâmetros variando de forma crescente entre 6 e 13 polegadas, tendo água como fluido bombeado. Após a passagem desses pigs, a parafina até então aderida soltou-se, sendo foi removida pelo bombeamento da água. Ao final da operação, foi recolhido um volume de parafina equivalente a cerca de 200 tambores, conforme mostrado na Figura 7. Após essa operação pigs espuma passaram a ser lançados regularmente nesse duto visando evitar o acúmulo de parafina.



Figura 8 – Operação de remoção de parafina na Plataforma PXA-3

A determinação das forças de contato entre o pig e o tubo está diretamente associada à pressão necessária para deslocar o pig no interior de um duto. Modelos simplificados podem ser empregados para a estimativa dessas forças. Para estudos mais criteriosos, métodos computacionais, como o método dos elementos finitos, podem ser utilizados na determinação das forças de contato entre o pig e o tubo e entre o pig e camada de depósito.

De maneira geral, investigações a respeito dessas forças, particularmente envolvendo a passagem de pigs têm sido ainda muito pouco

realizadas. Torna-se de grande utilidade a realização de experimentos para validação dos modelos já desenvolvidos para a previsão dessas forças.

Em trabalhos desenvolvidos por Azevedo et al (1996 e 1997) do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio foram realizados estudos sobre as forças de contato exercidas por pigs de espuma e pigs de disco contra a parede de um duto, utilizando a técnica de elementos finitos. Como resultado desses trabalhos foi desenvolvido um módulo para a estimativa de forças de contato que foi incluído no Programa PIGSIM, utilizado para simulação da passagem de pigs no interior de dutos. Esses trabalhos serão abordados no capítulo 3 desta dissertação.

Em trabalho desenvolvido por Souza Mendes et al (1999), também do Departamento de Engenharia Mecânica da PUC-Rio, foi apresentado um procedimento com intuito de avaliar a força exercida por um pig sobre um determinado depósito de parafina localizado no interior de um duto. Uma das etapas desse trabalho apresenta uma metodologia para caracterização da parafina determinando sua resistência ao cisalhamento a partir de um teste de compressão de uma amostra, utilizando o critério de Tresca. O trabalho inclui também uma etapa de modelagem numérica utilizando o método dos elementos finitos.

Ainda nesse mesmo trabalho, na modelagem numérica pelo método dos elementos finitos, tratou-se do problema com dois diferentes modelos de carregamento, visando obter a tensão máxima no depósito. Com esses dados, estimou-se a pressão requerida pelo pig para causar a máxima tensão no depósito, de modo a igualá-la ao valor de resistência ao cisalhamento. Esse trabalho será apresentado de forma mais detalhada no capítulo 3.

Em outro trabalho semelhante ao desenvolvido nesta pesquisa, Wang et al (2001) desenvolveram um sistema experimental de estimativa da força de remoção de depósito parafínico durante uma passagem de pig. Nesse trabalho utilizou-se um mecanismo particular de deposição, no qual o

depósito era moldado sob um molde de madeira e resfriado a ar utilizando-se ventiladores.

Os testes foram desenvolvidos variando-se as espessuras das camadas depositadas e os tipos de pig, estudando a influência destes parâmetros nas forças de remoção. Utilizou-se uma estrutura de aço na qual foi montado um trecho de tubo de 3 polegadas de diâmetro em cuja parede interna era depositada parafina com espessura controlada. O pig era puxado no interior do duto por um cabo de aço movimentado por uma talha elétrica, passando ainda por uma polia. A força exercida sobre o pig para sua movimentação era medida por uma célula de carga instalada no cabo de aço. A Figura 9 apresenta um desenho esquemático desse sistema.

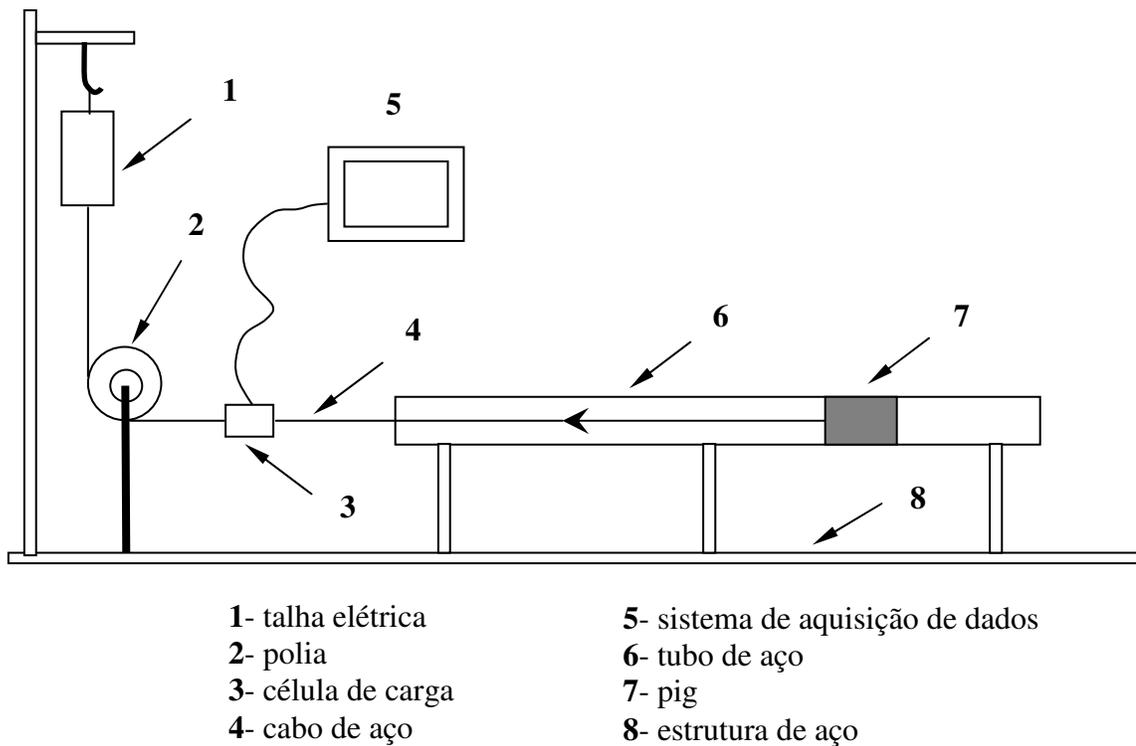


Figura 9 – Aparato experimental de Wang et al (2001)

Wang et al (2001) consideraram que a força exercida no cabo, F_t , pode ser dividida em três componentes:

- a força provocada pelo atrito entre o pig e a parede do duto - F_b

- a força necessária para quebrar a parafina - F_s
- a força provocada pelo atrito entre o plug de parafina e a superfície da parafina ainda presa a parede do duto - F_{ws}

Tem-se então que:

$$F_t = F_b + F_s + F_{ws} \quad \text{Eq. (3)}$$

Conforme ilustrado na Figura 10:

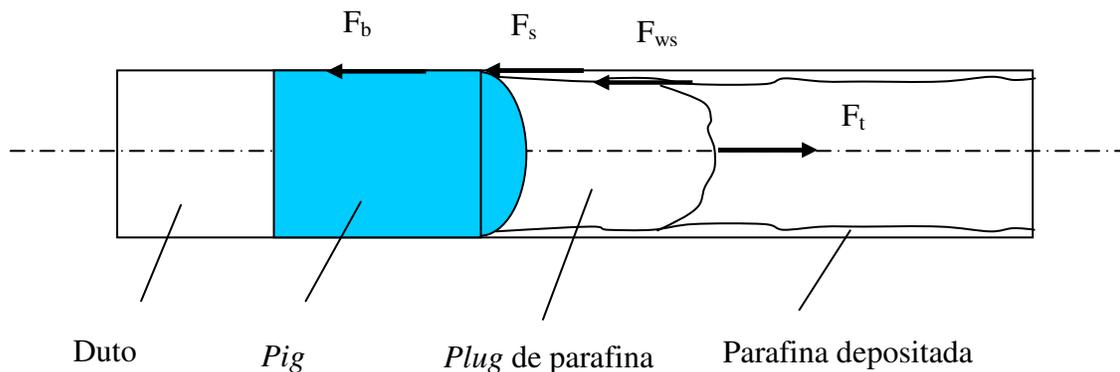
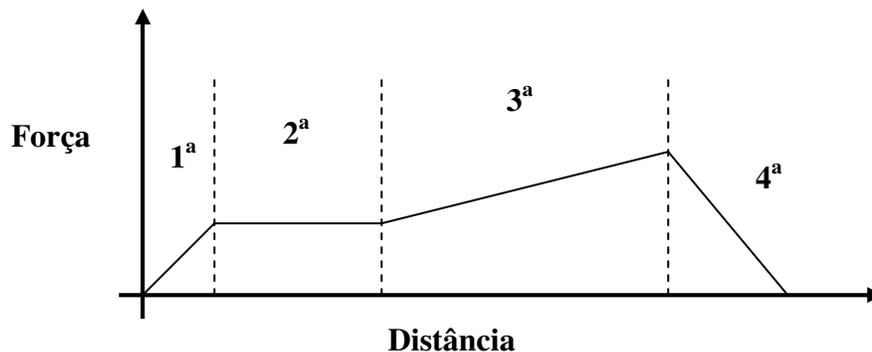


Figura 10 – Forças atuantes no pig

Wang et al (2001) observaram durante os testes experimentais que cada passagem de pig apresentava fases distintas:

- 1ª fase (fase inicial) – a força cresce até atingir um patamar suficiente para a quebra do depósito de parafina;
- 2ª fase (fase de pré-*plug*) – a força praticamente se mantém constante;
- 3ª fase (fase de *plugueamento*) – nessa fase a parafina removida começa a se aglomerar à frente do pig formando um plug de parafina. Ocorre um aumento significativo na força de remoção;
- 4ª fase (fase de produção) – inicia-se quando o *plug* de parafina começa a sair na extremidade do tubo, provocando uma queda bastante acentuada na força de remoção conforme mostrado na Figura 11.



- 1ª – fase inicial
- 2ª – fase de pré-plug
- 3ª – fase de plugueamento
- 4ª – fase de produção

Figura 11 – Fases de teste (Wang et al, 2001)

O trabalho de Wang et al (2001) tem o mérito de apresentar qualitativamente os mecanismos envolvidos na remoção de parafina por pigs. No entanto, não propõe qualquer modelo que possa ser utilizado para previsões de operações de campo.

Num trabalho desenvolvido por Dykhno et al. (2002) foram feitas diversas análises numéricas com o Simulador Olga-2000 para simular operações com pigs em linhas submarinas localizadas em águas profundas. Nesse trabalho foram consideradas diversas condições de operação como, por exemplo, os efeitos provocados no separador de produção de uma plataforma pela variação na velocidade do pig num riser de produção. Embora não tenham incluído em seu trabalho simulações de passagem de pig para remoção de parafina, Dykhno et al concluíram que as operações com pigs não podem ser consideradas como procedimentos triviais, devendo ser minuciosamente planejadas e cuidadosamente executadas.

Em trabalho desenvolvido por Barroso (2003) foi utilizada metodologia semelhante a que é utilizada no presente trabalho. Foi utilizado um aparato experimental incluindo um trecho de tubo de 3 polegadas de diâmetro, no qual foram testados alguns tipos de pigs. Esse trabalho apresentou alguns resultados experimentais que foram comparados com previsões de modelos simplificados para forças de contato pig / tubo e pig / depósito de parafina. Para alguns desses modelos, como por exemplo o modelo para força de contato pig / tubo, os resultados alcançados por Barroso demonstraram boa concordância entre as previsões dos modelos e os resultados obtidos nos testes. Porém, para os modelos para previsão das forças de remoção Barroso não conseguiu apresentar resultados que possam ser considerados conclusivos.

De uma forma geral, o trabalho de pesquisa para revisão bibliográfica demonstrou que existem vários artigos relacionados deposição de parafina em dutos. Contudo, poucos trabalhos foram escritos falando sobre remoção mecânica desses depósitos utilizando pigs. Os únicos trabalhos diretamente relacionados ao assunto encontrados na literatura foram os desenvolvidos por Souza Mendes et al (1999), Wang et al (2001) e Barroso (2003).

O presente trabalho tem por objetivo dar continuidade ao trabalho iniciado por Barroso (2003), aprofundando os estudos realizados através de testes em tubos com outro diâmetro de maneira a gerar um banco de dados mais amplo, que possa melhor avaliar a exatidão dos modelos de previsão de força de contato disponíveis.