

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA
ENGENHARIA MECÂNICA

TALITA JANAINA HELLER

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA MÁXIMA TAXA DE DEFORMAÇÃO NA
MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE PARAFINA E NA
IRREVERSIBILIDADE DAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE
ÓLEOS PARAFÍNICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CURITIBA

2018

TALITA JANAINA HELLER

**ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA MÁXIMA TAXA DE DEFORMAÇÃO NA
MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE PARAFINA E NA
IRREVERSIBILIDADE DAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE
ÓLEOS PARAFÍNICOS**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - TCC2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. Cezar O. R. Negrão, PhD.

Coorientador: Eng. Diogo E. V. Andrade, Dr.

CURITIBA

2018

TERMO DE APROVAÇÃO

Talita Janaina Heller

ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DA MÁXIMA TAXA DE DEFORMAÇÃO NA MORFOLOGIA DOS CRISTAIS DE PARAFINA E NA IRREVERSIBILIDADE DAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE ÓLEOS PARAFÍNICOS

Por meio deste termo, aprovamos a Proposta do Projeto de Pesquisa "Análise da influência da máxima taxa de deformação na morfologia dos cristais de parafina e na irreversibilidade das características reológicas de óleos parafínicos", realizado pela aluna Talita Janaina Heller, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Ph.D. Cezar O. R. Negrão

Departamento Acadêmico de Mecânica,
UTFPR

Orientador

Prof. Dr. Moisés A. Marcelino Neto

Departamento Acadêmico de Mecânica,
UTFPR

Avaliador

Prof. Dr. Admilson T. Franco

Departamento Acadêmico de Mecânica,
UTFPR

Avaliador

Curitiba, 21 de junho de 2018.

DEDICATÓRIA

Ao meu pai Juan Pablo que, com muito carinho e apoio, não mediu esforços para que eu chegasse até esta etapa.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço ao meu pai Juan Pablo, que desde sempre me orientou, aconselhou e ensinou mais do que qualquer instituição de ensino um dia fará. À minha madrasta Tânia e minha irmã Clarice pela amizade e incentivo, à minha vó Haydée pelo carinho imensurável e à minha família de forma geral, por serem essenciais em minha vida. Ao meu namorado Raul, que me ajudou a manter o foco em meus objetivos durante estes anos de graduação, por estar sempre ao meu lado e pelo apoio contínuo. Agradeço também aos meus amigos e colegas pelo incentivo e pelos momentos de distração.

Ao meu professor orientador Cezar Negrão pela ajuda. Ao meu coorientador engenheiro Diogo Andrade pelo apoio ao longo desses anos dentro do laboratório de reologia e pela oportunidade de realizar esse trabalho. Agradeço pela paciência, incentivo, disponibilidade e por acreditar no meu trabalho. Agradeço também pela instrução constante e pelo apoio em todos os momentos do trabalho, o que o fizeram não apenas coorientador, mas também mentor, exemplo e amigo.

Aos professores da banca, Dr. Admilson T. Franco e Dr. Moisés A. Marcelino Neto, por aceitarem o convite e pela disposição em corrigir e contribuir para o êxito deste trabalho. Agradeço também a todos os professores do curso, que foram tão importantes na minha vida acadêmica e no desenvolvimento desta monografia.

Aos integrantes do Centro de Pesquisa em Reologia e Fluidos Não Newtonianos (CERNN), pelo convívio. Em especial à técnica do laboratório de reologia, Flávia Krügel, que tanta ajuda forneceu para que este trabalho fosse concluído.

Agradeço à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao CERNN pela disponibilização dos materiais e equipamentos necessários para as pesquisas técnicas e à Petrobras pelo suporte financeiro e técnico.

“A persistência é o caminho do êxito.”

Charles Chaplin

RESUMO

HELLER, Talita Janaina. **Análise da influência da máxima taxa de deformação na morfologia dos cristais de parafina e na irreversibilidade das características reológicas de óleos parafínicos.** 76 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Engenharia Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2018.

Durante a produção o petróleo parafínico apresenta precipitação de parafinas em baixas temperaturas, o que acarreta em aumento significativo da viscosidade, na deposição de parafina nas paredes internas da tubulação e na gelificação em eventuais paradas da produção. A partir deste contexto é realizada revisão bibliográfica em torno da classificação dos fluidos e das formas experimentais de classificá-los, especialmente da curva de escoamento. Características do óleo parafínico estudado e formas de aquisição de imagens dos cristais de parafina foram apresentadas. Os trabalhos disponíveis na literatura mostram que o óleo parafínico apresenta variação de comportamento em função de seu histórico térmico e de cisalhamento. Além disso, trabalhos recentes indicam que o óleo parafínico é influenciado pela taxa de deformação máxima à qual foi submetido. Testes iniciais foram executados e discutidos para avaliar comparativamente o comportamento de fluidos newtonianos, viscoplásticos, tixotrópicos e dependentes do tempo. A partir destes testes, conclui-se que o óleo parafínico sofre um processo irreversível quando submetido a uma taxa de deformação suficientemente alta. Em outras palavras, as características reológicas do material são diretamente influenciadas pela solicitação imposta ao material, ou seja, ocorre alterações no comportamento reológico desses materiais após altas taxas de deformações ou tensões impostas durante o escoamento. Testes com variação da máxima taxa de deformação foram executados: Com rampas para comparação com Mendes et al. (2015a) e com patamares para análise da curva de escoamento. Embora tenha-se notado que o óleo parafínico estudado não atinge condição de equilíbrio, foi observado que a máxima taxa de deformação alterou o comportamento do fluido. Testes de aquisição de imagens dos cristais de parafina foram realizados e verificou-se a ocorrência de *shear banding* em testes com o sistema *Rheoscope*[®]. Os resultados foram discutidos e sugestões para trabalhos futuros foram elaboradas.

Palavras-chave: Óleo parafínico formulado; reometria; curva de escoamento; taxa de deformação máxima; irreversibilidade das características reológicas; morfologia dos cristais de parafina.

ABSTRACT

HELLER, Talita Janaina. **Influence of the highest shear rate on the crystals morphology and on the irreversibility of the rheological characteristics of waxy oil.** 76 f. Undergraduate Project – Mechanical Engineering, Federal University of Technology-Paraná. Curitiba, 2018.

Waxy oil shows paraffin precipitation at low temperatures during its production, which leads to a significant increase in its viscosity, the paraffin's deposition in the inner surface of the pipelines and the oil's gelation at any production stoppages. In this sense, a bibliographical revision was made around the classification of fluids and the experimental forms of classification, especially of the flow curve. The papers available in the literature show that the waxy oil rheological characteristics are affected by the thermal and shear history. In addition, recent studies indicate that waxy oil is influenced by the maximum shear rate at which it was subjected. Early tests were performed and discussed to evaluate comparatively the Newtonian, viscoplastic, thixotropic and time dependent fluids behavior. It can be showed from these preliminary tests that paraffinic oil undergoes an irreversible process when subjected to a sufficiently high deformation rate. In other words, the rheological characteristics of the material are directly influenced by the shear rate imposed on the material, it means that changes occur in the rheological behavior of these materials after high rates of strains or stresses imposed during the flow. Based on these initial results, the methodology and the next steps to be performed are detailed to evaluate the influence of this maximum deformation rate on the waxy oil flow curve and how this phenomenon is related to the paraffin crystals morphology. Variation of the maximum deformation rate tests were performed: With ramps for comparison with Mendes et al. (2015a) and with levels for analysis of the flow curve. Although it was noticed that the paraffinic oil studied does not present equilibrium conditions, it was observed that the maximum deformation rate changed the fluid behavior. Image acquisition of the paraffin crystals tests were performed and the occurrence of shear banding was verified in tests with the Rheoscope® system. Results were discussed and suggestions for future work were elaborated.

Keywords: Waxy oil; rheometry; flow curve; maximum shear rate; irreversibility of rheological characteristics; morphology of paraffin crystals.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Oleoduto com da seção útil de escoamento reduzida devido à deposição.	14
Figura 2.1 Camadas hipotéticas em um escoamento.	17
Figura 2.2. Esquemática de um escoamento unidirecional com perfil de velocidades linear.	18
Figura 2.3. Exemplos de curvas de escoamento para fluidos independentes do tempo.	21
Figura 2.4. Esquemática da solicitação de tensão ou taxa de deformação em função do tempo de teste em (a) patamares e (b) rampas crescente e decrescente, subsequentemente.	23
Figura 2.5. Ilustração da técnica de visualização MLP.	26
Figura 2.6. Cristais de parafina de um óleo formulado resfriado em condições estáticas utilizando duas técnicas de visualização diferentes (a) MLP, Taxa de resfriamento de 10,8 °F/min; (b) MCC, 10 °F/min.	27
Figura 2.7. Cristais de parafinas formados em baixas temperaturas utilizando as técnicas: (a) MET em um petróleo parafínico (adaptado de Kané et al. 2003); (b) MEV em uma mistura binária de alcanos (adaptado de Imai et al. 2001).	28
Figura 2.8. Imagens dos cristais de parafina obtidas utilizando o método DIC. Solução de nC ₃₆ + nC ₁₀ (a) após um resfriamento estático (adaptado de Guo et al. 2006) e (b) após um resfriamento estático, porém com a adição de Poli(etileno-buteno)(adaptado de Guo et al. 2004).	28
Figura 3.1. (a) Distribuição de n-alcanos e de isoalcanos presentes na parafina branca (SA 327212) e (b) Distribuição de n-alcanos no óleo formulado com 20 wt% de parafina branca em óleo. Os valores estão apresentados em relação à porcentagem em massa (wt%) de cada cadeia carbônica em relação à solução.	31
Figura 3.2. (a) Reômetro HAAKE MARS III [®] , (b) placas paralelas ranhuradas com 35 mm e (c) geometria cilíndrica de 25 mm de diâmetro com ponta cônica e seu respectivo copo.	32
Figura 3.3. (a) Reômetro HAAKE MARS III [®] com o sistema <i>Rheoscope</i> [®] acoplado, (b) geometria polida e placa de vidro utilizadas com o <i>Rheoscope</i> [®] e (c) detalhes do posicionamento da câmera.	34
Figura 3.4. Representação da solicitação nos testes de rampa de taxa de deformação para $\dot{\gamma}$ de (a) 1,67s ⁻² e (b) 0,167 s ⁻² .	35
Figura 3.5. Representação da solicitação nos testes de patamares de taxa de deformação para as amostras de (a) óleo padrão e solução de carbopol comercial e (b) óleo formulado.	36
Figura 3.6. Procedimento experimental da etapa 2.	37
Figura 3.7. Representação da taxa de deformação em função do tempo durante os testes de visualização dos cristais de parafina.	40
Figura 4.1. Tensão em função da taxa de deformação para os testes de (a) rampas e (b) patamares para o óleo padrão.	42
Figura 4.2. Sobreposição dos resultados de (a) tensão e (b) viscosidade pela taxa de deformação para a amostra de óleo padrão.	43
Figura 4.3 Tensão em função da taxa de deformação para os testes de (a) rampas e (b) patamares para o carbopol comercial.	45

Figura 4.4. Sobreposição dos resultados de (a) tensão e (b) viscosidade pela taxa de deformação para a amostra de carbopol comercial.	47
Figura 4.5. Tensão em função da taxa de deformação para os testes de (a) rampas e (b) patamares para o fluido de perfuração.	48
Figura 4.6. Sobreposição dos resultados de (a) tensão e (b) viscosidade pela taxa de deformação para a amostra de fluido de perfuração.	50
Figura 4.7. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os testes de (a) rampas e (b) patamares para o óleo parafínico.	52
Figura 4.8. Sobreposição dos resultados de (a) tensão e (b) viscosidade pela taxa de deformação para a amostra de óleo parafínico.	54
Figura 4.9. (a) Resultados de Mendes et al. (2015a) em comparação com (b) os resultados obtidos para experimento similar.	56
Figura 4.10. Tensão de cisalhamento aparente em função do tempo para taxa de deformação constante de 10,0 s ⁻¹ .	58
Figura 4.11. Curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação com patamar máximo de 500,0 s ⁻¹ .	59
Figura 4.12. Curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação com patamar máximo de 5,0; 50,0 e 500,0 s ⁻¹ .	60
Figura 4.13. Comparação das curvas do óleo parafínico com a curva de escoamento do óleo mineral puro.	61
Figura 4.14. Resolução dos cristais de parafina com a variação do <i>gap</i> .	63
Figura 4.15. Cristais de parafina (a) antes e (b) depois do cisalhamento de 5,0 s ⁻¹ .	65
Figura 4.16. Cristais de parafina (a) antes e (b) depois do cisalhamento de 50,0 s ⁻¹ .	65
Figura 4.17. Tensão de cisalhamento pelo tempo do patamar de taxa de deformação de 500,0 s ⁻¹ para geometria placa-placa ranhurada e placa polida com base de vidro.	66
Figura 4.18. Ilustração de escoamento entre placas (a) sem deslizamento e (b) com <i>shear bending</i> .	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Valores dos patamares de taxa de deformação para a etapa 2.	38
Tabela 4.1. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos e área de histerese do óleo padrão a 20 °C.	44
Tabela 4.2. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos e área de histerese da solução de carbopol comercial.	46
Tabela 4.3. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos e área de histerese do fluido de perfuração.	49
Tabela 4.4. Parâmetros dos ajustes dos modelos matemáticos e área de histerese do óleo parafínico.	53

NOMENCLATURA

Letras Romanas

A	Área	[m ²]
F	Força	[N]
K	Índice de consistência da equação de Herschel-Bulkley	[Pa.s ⁿ]
n	Expoente da lei de potências no ajuste Herschel-Bulkley	[-]
R^2	Coefficiente de determinação	[-]
$T_{eq,SL}$	Temperatura de equilíbrio sólido líquido	[°C]
T_f	Temperatura final de resfriamento	[°C]
T_i	Temperatura inicial de resfriamento	[°C]

Letras Gregas

γ	Deformação	[-]
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	[s ⁻¹]
$\ddot{\gamma}$	Variação temporal da taxa de deformação	[s ⁻²]
η	Viscosidade dinâmica aparente	[Pas]
μ	Viscosidade newtoniana	[Pas]
τ	Tensão de cisalhamento	[Pa]
τ_0	Tensão limite de escoamento	[Pa]

Abreviaturas

CERNN	Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos
UTFPR	Universidade Tecnológica Federal do Paraná
TCC	Trabalho de Conclusão de Curso

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Contexto e Motivação	14
1.2	Objetivo e Conteúdo do trabalho	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	Reologia	17
2.2	Classificação dos fluidos	20
2.3	Formas de obter a curva de escoamento	22
2.4	Petróleo e óleo parafínicos	24
2.4.1	Propriedades reológicas	24
2.4.2	Morfologia e aquisição de imagens	25
2.5	Objetivos Específicos	28
2.6	Síntese do Capítulo 2	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1	Materiais	31
3.2	Equipamentos	32
3.3	Metodologia	34
3.3.1	Etapa 1 – Caracterização dos diferentes fluidos	34
3.3.2	Etapa 2 – Avaliação reológica do óleo parafínico	37
3.3.3	Etapa 3 – Visualização	39
3.4	Equações de Ajustes para curva de escoamento	40
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
4.1	Etapa 1	42
4.1.1	Óleo padrão	42
4.1.2	Solução de carbopol comercial	45
4.1.3	Fluido de perfuração	47
4.1.4	Óleo parafínico	51
4.1.5	Síntese dos resultados obtidos na etapa 1	54
4.2	Etapa 2	56
4.3	Etapa 3 – Visualização	62
4.4	Síntese do Capítulo 4	68
5	CONCLUSÕES	70
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	71
	REFERÊNCIAS	72

1 INTRODUÇÃO

1.1 Contexto e Motivação

Durante a sua produção o petróleo pode atingir temperaturas baixas, pois a tubulação que o contém está em contato com o fundo do oceano a temperatura média de 4 °C (Marchesini et al., 2012). O petróleo bruto é uma mistura de hidrocarbonetos com cadeias de diversos tamanhos, do metano, com apenas um átomo de carbono, a compostos contendo 300 ou mais átomos de carbono (Jones e Pujad’O, 2006). O petróleo parafínico contém porção significativa de hidrocarbonetos pesados que precipitam quando abaixo da temperatura de cristalização, o que pode acontecer nas linhas de produção localizadas no fundo do mar (Rønningsen, 1992). Durante o transporte e o armazenamento, a precipitação dessas parafinas prejudica a produção de petróleo em diversos aspectos (Da Silva e Coutinho, 2004). Surge então a necessidade de conhecer algumas características reológicas do petróleo transportado para viabilizar os projetos dos oleodutos e para melhorar o planejamento da produção e transporte (Paso et al., 2014). Através de trabalhos disponíveis na literatura sabe-se que em temperaturas superiores a 35 °C a maioria dos petróleos parafínicos apresentam o comportamento de fluido newtoniano. Abaixo da temperatura crítica, ocorre a precipitação de cristais de parafina, o que acarreta em aumento expressivo de viscosidade (Andrade et al., 2015a; Andrade et al., 2015b), na deposição de cristais nas paredes internas das tubulações, exemplificada na figura 1.1 (Rønningsen, 1992) e na gelificação da estrutura em eventuais paradas de produção (Wardhaugh e Boger, 1987).



Figura 1.1. Oleoduto com da seção útil de escoamento reduzida devido à deposição.

(Fonte: Baker Hughes, 2018)

A gelificação do petróleo parafínico gera a necessidade de aumento significativo da pressão para reiniciar o escoamento no oleoduto. Logo, o estudo da estruturação dos cristais de parafinas em baixas temperaturas é primordial. No caso de pressões estimadas inferiores às reais, o reinício do escoamento pode acarretar em danos irreparáveis às tubulações e vazamentos. Por outro lado, pressões superestimadas acarretam em altas perdas de recursos financeiros, uma vez que os oleodutos seriam superdimensionados (Oliveira e Negrão, 2015). Andrade (2017) verificou que os trabalhos encontrados na literatura avaliam o problema de gelificação e reinício de escoamento a partir de quatro frentes distintas:

- (i) Representação do comportamento do petróleo parafínico gelificado por meio de equações constitutivas;
- (ii) Experimentos reológicos para avaliação do comportamento reológico do material;
- (iii) Previsão das pressões e tempo necessários para reinício do escoamento por meio de modelagem matemática;
- (iv) Simulação de condições similares às do transporte de petróleos através de aparatos experimentais para avaliar o comportamento do fluido durante o reinício do escoamento.

Os procedimentos citados podem ser executados e avaliados separadamente, entretanto, seus resultados são complementares e devem ser relacionados para melhor entendimento do fenômeno de reinício de escoamento e do transporte do petróleo parafínico (Andrade, 2017). No presente trabalho, optou-se por executar análises por meio de estudos reológicos.

Em trabalhos recentes observou-se que o petróleo parafínico apresenta característica reológica irreversível quando submetido a altas taxas de deformação (Tarcha et al., 2015; Mendes et al., 2015a; Geri et al., 2017). Este fenômeno foi também observado em testes realizados no Centro de Pesquisa em Fluidos Não Newtonianos, da UTFPR. Entretanto, este estudo é recente e ainda não existem explicações para a ocorrência desta irreversibilidade¹.

Uma das formas de caracterizar e classificar o comportamento reológico de fluidos é através da curva de escoamento. Em suma, a curva de escoamento é curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação do fluido em equilíbrio (Dimitriou e McKinley, 2014). A curva de escoamento será utilizada no presente trabalho para avaliar a irreversibilidade reológica citada. Além disso, a definição da curva de escoamento do petróleo parafínico é

¹ No presente trabalho, os termos “reversibilidade” e “irreversibilidade” são utilizados para referenciar a reversibilidade das características reológicas do fluido, não devendo ser confundida com a reversibilidade termodinâmica.

necessária para a calibração de constantes em modelos matemáticos que abrangem esse fluido (Santos, 2013; Santos e Negrão, 2017).

Sabe-se que não é possível prever as características reológicas do óleo parafínico apenas por sua composição, uma vez que o histórico térmico e de cisalhamento influenciam no comportamento do material (Wardhaugh e Boger, 1991). Sabe-se também que a morfologia dos cristais de parafina também é influenciada pelos históricos térmico e de cisalhamento (Andrade, 2017). Portanto, a análise da morfologia dos cristais de parafinas e a ligação entre esses cristais pode explicar a influência da taxa máxima de deformação.

Desta forma, no presente trabalho pretende-se contribuir para o entendimento da influência da solitação mecânica nas características reológicas de óleos parafínicos ao relacionar a irreversibilidade com a morfologia dos cristais de parafina antes e após o cisalhamento.

1.2 Objetivo e Conteúdo do trabalho

Neste trabalho, pretende-se avaliar a influência da taxa de deformação máxima que o material é submetido nas dimensões dos cristais de parafinas e nas propriedades reológicas do óleo parafínico. Para a análise serão utilizados testes reométricos e testes de microscopia óptica de campo claro para aquisição de imagens da morfologia cristalina.

O trabalho está segmentado em cinco capítulos, incluindo a introdução. No Capítulo 2, está retratada a fundamentação teórica necessária para o desenvolvimento do trabalho e os objetivos específicos. No Capítulo 3, são descritos de forma detalhada os materiais e métodos utilizados durante os experimentos. No Capítulo 4, são apresentados e discutidos resultados dos testes reológicos. Por fim, no Capítulo 6, encontram-se dissertadas as conclusões decorrentes dos resultados obtidos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são abordados conceitos e definições fundamentais para o entendimento do trabalho. Ao final do capítulo são definidos os objetivos específicos do presente trabalho.

2.1 Reologia

Reologia, derivada de *rheo* (escoamento em Grego), é o estudo da deformação e escoamento da matéria (Morrison, 2001). A reologia surge com o objetivo de compreender o comportamento de materiais que não se enquadram inteiramente na classificação de “líquido” ou “sólido” (Malkin, 1994). O conjunto de técnicas e procedimentos utilizados para medir propriedades reológicas é denominado Reometria (Barnes, 2000). Para compreender o estudo reológico, é fundamental entender o conceito de escoamento.

Escoamento pode ser definido como a movimentação relativa de camadas paralelas de fluido, como apresentado na Figura 2.1. Para o caso retratado, o vetor na figura indica aplicação de força no plano superior que movimenta a camada de fluido em contato com o plano superior. Como o plano inferior está estacionário e, por consequência, a camada de fluido em contato com este plano, ocorre a movimentação relativa das camadas de fluido que se encontram entre os planos superior e inferior. Esta movimentação, quando ocorre de forma irreversível, é denominada escoamento.

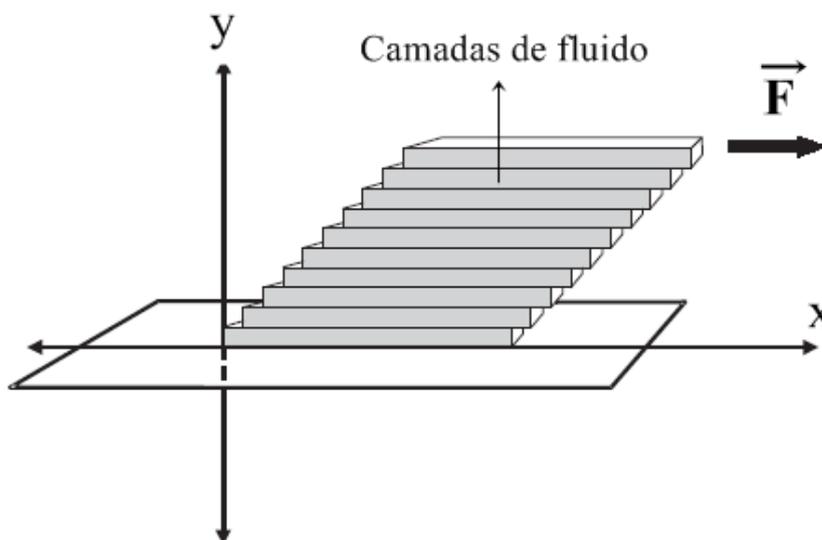


Figura 2.1 Camadas hipotéticas em um escoamento.
(Adaptado de Morrison, 2001).

Para escoamento entre placa-placa, o perfil de velocidade das camadas de fluido é linear, como ilustrado na Figura 2.2. A variação da velocidade na direção perpendicular ao escoamento é chamada de taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, e a força responsável pelo escoamento por unidade de área é a tensão de cisalhamento, τ (Barnes et al., 1989; Astarita e Marrucci, 1974; Macosko, 1994). Para certos tipos de fluidos, denominados newtonianos, há relação de proporcionalidade entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, apresentada na equação (1) (Chhabra e Richardson, 1999; Fox et al., 2010).

$$\frac{F}{A} = \tau_{yx} = \mu \left(-\frac{dV_x}{dy} \right) = \mu \dot{\gamma}_{yx} \tag{1}$$

sendo F a força aplicada no cisalhamento do fluido, A a área superficial da placa, dV_x/dy o gradiente de velocidade com relação à direção y e μ a viscosidade dinâmica do fluido. Pelo Sistema Internacional de Unidades (SI), as unidades da taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, da tensão de cisalhamento, τ , e da viscosidade, μ , são, respectivamente, s^{-1} , Pa e Pa.s.

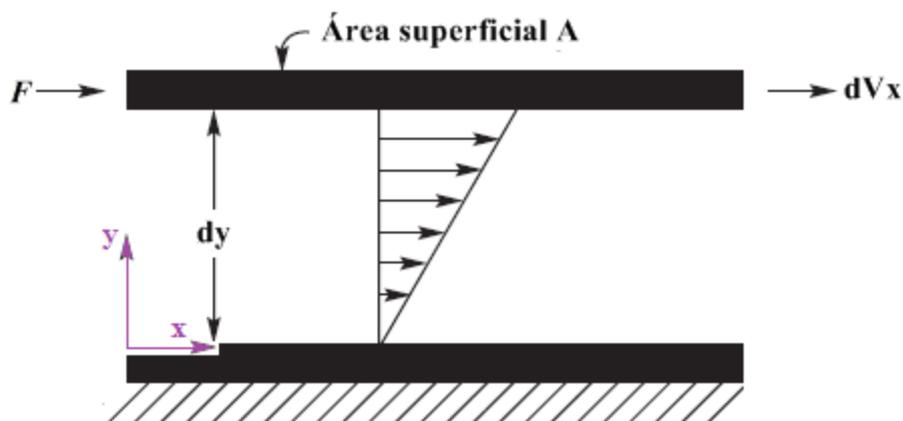


Figura 2.2. Esquemática de um escoamento unidirecional com perfil de velocidades linear. (Adaptado de Chhabra e Richardson, 1999)

Para fluidos newtonianos denomina-se viscosidade dinâmica (ou viscosidade absoluta) a tensão de cisalhamento dividida pela taxa de deformação, a qual independe do ponto avaliado (Bird et al. 1987). A viscosidade dinâmica representa de forma quantitativa a resistência do fluido ao escoamento. A divisão da viscosidade dinâmica pela massa específica do fluido é denominada de viscosidade cinemática (Bird et al. 1987). Usualmente o valor da viscosidade dinâmica é utilizado para caracterização do fluido. Entretanto, para fluidos nos quais a viscosidade não é constante (fluidos não newtonianos, principalmente os dependentes do

tempo) utiliza-se o termo “aparente”. A viscosidade dinâmica aparente retrata a divisão da tensão de cisalhamento pela taxa de deformação do fluido em um instante de tempo.

Como exemplo prático, se forem derramados copos contendo a mesma massa de água ou mel, seriam aplicadas as mesmas tensões nos dois fluidos. Se fosse possível medir a taxa de deformação nos dois fluidos, poderia ser visto que a taxa de deformação é maior para a água e menor para o mel. Em outras palavras, a água escoará mais rápido que o mel, esvaziando o copo antes. Pode-se avaliar ainda que a viscosidade dinâmica apresenta relação inversa à taxa de deformação, ou seja, o fluido que escoar com maior velocidade terá a menor viscosidade dinâmica e vice-versa. Vale ressaltar que o exemplo é didático e uma análise mais profunda é necessária para o estudo.

Os reômetros, equipamentos utilizados para medição de propriedades reológicas, medem e controlam a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação em uma amostra de fluido. Diversos parâmetros podem ser controlados durante o experimento, como a temperatura, o tempo, a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento, além de poderem ser variados de diversas formas, por meio de patamares, rampas e oscilações. Conforme definido pelo operador, diversas propriedades dos fluidos podem ser avaliadas.

2.2 Classificação dos fluidos

O fluido mais simples de ser analisado é o newtoniano. Para que um fluido possa ser caracterizado como newtoniano, quatro condições fundamentais devem ser consideradas (Barnes, 1989):

- (i) A tensão de cisalhamento é a única gerada sob cisalhamento, em outras palavras, as tensões normais são nulas;
- (ii) A viscosidade não varia com a taxa de deformação;
- (iii) A viscosidade independe do tempo de cisalhamento e a tensão de cisalhamento se torna imediatamente nula quando o escoamento é interrompido;
- (iv) As viscosidades dinâmica e extensional estão sempre em proporção entre si.

Os fluidos que não atendem todas estas características são classificados como não newtonianos. Os fluidos não newtonianos podem ainda ser classificados quanto à sua

dependência em relação ao tempo e características viscosas. Com relação ao tempo, Sochi e Blunt (2008) categorizam os fluidos não newtonianos da seguinte forma:

- (i) Independentes do tempo: Taxa de deformação depende apenas da tensão de cisalhamento instantânea aplicada;
- (ii) Dependentes do tempo: Taxa de deformação é função da magnitude e da duração da tensão de cisalhamento aplicada;
- (iii) Viscoelásticos: Mostram uma recuperação elástica após a remoção da tensão de cisalhamento.

Além disso, Deshpande et al. (2010) classificam os fluidos independentes do tempo, também chamados de fluidos não newtonianos generalizados, em três categorias distintas: Fluidos pseudoplásticos, dilatantes e viscoplásticos. Esse comportamento pode ser identificado pela curva de escoamento do fluido (Nguyen e Boger, 1992; Barnes, 1999; Dimitriou et al., 2011; Dimitriou e McKinley, 2014; Fernandes, 2014; Bonn et al., 2015; Fernandes et al., 2017b), que é construída através de um gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação em condição de equilíbrio, i.e., em regime permanente (Dimitriou e McKinley, 2014). A Figura 2.3 exibe a curva de escoamento esquemática dos principais fluidos independentes do tempo.

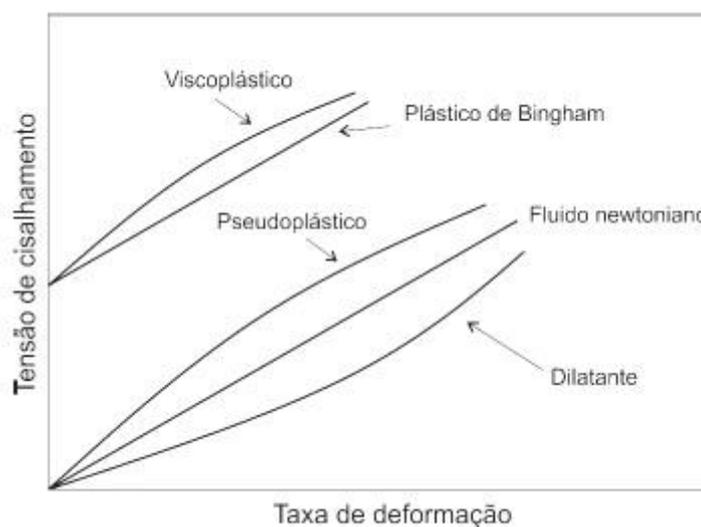


Figura 2.3. Exemplos de curvas de escoamento para fluidos independentes do tempo.

(Fonte: Fernandes, 2014)

Os fluidos pseudoplásticos apresentam viscosidade dinâmica aparente, $\eta = \tau_{yx} / \dot{\gamma}_{yx}$, decrescente com o aumento da taxa de deformação. O inverso pode ser verificado para fluidos dilatantes, i.e. os fluidos dilatantes apresentam crescimento da viscosidade dinâmica aparente com o aumento da taxa de deformação (Bird et al., 1987; Fernandes, 2014).

Os fluidos viscoplásticos apresentam uma propriedade característica: a presença de tensão limite de escoamento. Abaixo desta tensão, o fluido apresenta comportamento puramente elástico, sem escoamento. A partir deste tensão cisalhante o fluido escoar (Barnes et al., 1989). Um caso particular dos fluidos viscoplásticos são os chamados “Plásticos de Bingham” ou “Fluidos de Bingham”, os quais apresentam viscosidade constante para tensões superiores à tensão limite de escoamento.

Por sua vez, os fluidos dependentes do tempo, por possuírem certo nível de estruturação que varia com o tempo, podem ser categorizados como reversíveis ou irreversíveis. Os fluidos dependentes do tempo reversíveis são classificados em tixotrópicos ou reopéticos, de acordo com a influência do cisalhamento na viscosidade (Santos e Negrão, 2017). A viscosidade durante o cisalhamento decresce em materiais tixotrópicos e aumenta em materiais reopéticos. Vale ressaltar que com a interrupção do escoamento esses fluidos recuperam completamente o seu nível estrutural apresentando a mesma viscosidade que tinham no início do escoamento anterior. Apesar de também apresentarem variações de viscosidade com o tempo, os fluidos dependentes do tempo irreversíveis sofrem degradação ou alteração estrutural de forma irreversível, de tal forma que a sua viscosidade não pode mais ser recuperada após uma sollicitação (Fernandes, 2014).

2.3 Formas de obter a curva de escoamento

Para levantamento da curva de escoamento de um fluido, o teste mais utilizado é a imposição de patamares de taxa de deformação ou de tensão de cisalhamento. A Figura 2.4 (a) apresenta de forma esquemática a configuração de um experimento de patamares de taxa de deformação ou tensão. Neste caso, a determinação da duração de cada patamar é definida de forma que o material atinja a condição de equilíbrio, isto é, que a resposta obtida não seja mais dependente do tempo. Visando a análise da influência do tempo, os fluidos são frequentemente submetidos a patamares ou rampas crescentes e decrescentes, subsequentemente.

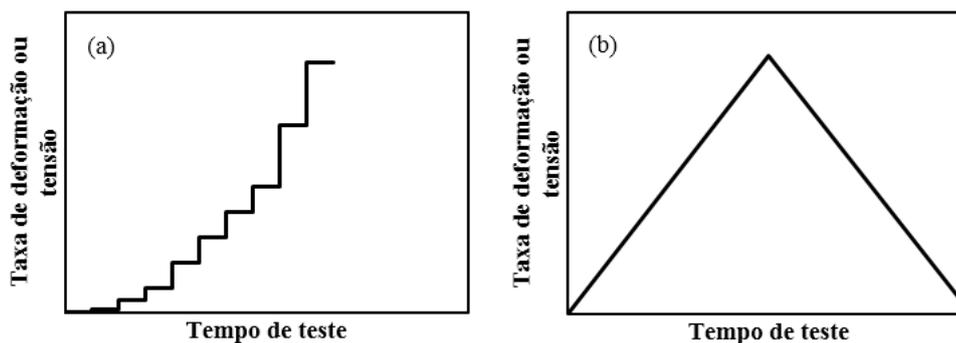


Figura 2.4. Esquemática da solicitação de tensão ou taxa de deformação em função do tempo de teste em (a) patamares e (b) rampas crescente e decrescente, subsequentemente.

Para avaliar o comportamento de fluidos com relação à tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, diversos autores (Tarcha et al., 2015; Mendes et al., 2015a; Mendes et al., 2015b) utilizam também testes de rampa de taxa de deformação ou tensão, esquematizado na Figura 2.4 (b). Apesar de válida, esta análise deve ser feita de forma cautelosa, principalmente quando o resultado obtido é intitulado como curva de escoamento. Retomando a definição, a curva de escoamento é obtida para fluidos em condição de equilíbrio. Para alguns fluidos, como os newtonianos e os não newtonianos independentes do tempo, a resposta de tensão pela taxa de deformação dos testes de rampas pode estar em situação de equilíbrio. Entretanto, para os fluidos dependentes do tempo, reversíveis ou não, os testes de rampa não necessariamente coincidem com a curva de escoamento do material, uma vez que a condição de equilíbrio pode não ser atingida para o tempo de rampa utilizado.

Quando da avaliação da curva de escoamento de fluidos viscoelásticos e dependentes do tempo, alguns cuidados devem ser tomados. Como a curva de escoamento é obtida para o fluido em condição de equilíbrio, torna-se necessário avaliar qual seria a condição de equilíbrio para cada fluido.

Para fluidos tixotrópicos o tempo pode influenciar as características reológicas do fluido de formas mais ou menos acentuadas. Popularmente, esta distinção é denominada como fluidos “muito” ou “pouco” tixotrópicos. Pretendendo quantificar a influência de forma não subjetiva, diversos autores avaliam a área de histerese, a qual é calculada como sendo a área entre as curvas de subida e descida da resposta de tensão em função da taxa de deformação em testes de rampas de taxa de deformação. Quanto maior a área de histerese, maior a influência do tempo no comportamento do material (Deshpande et al., 2010).

2.4 Petróleo e óleo parafínicos

2.4.1 Propriedades reológicas

Com relação ao petróleo parafínico sabe-se que o nível de estruturação é influenciado por diversos parâmetros, conseqüentemente, o seu comportamento reológico depende não apenas do cisalhamento instantâneo, mas também dos seus históricos de cisalhamento e térmico (Wardhaugh e Boger, 1991). De forma análoga, pode-se dizer que estes parâmetros alteram também a curva de escoamento. Esta dependência ocorre devido à presença dos cristais de parafina mesmo com concentrações relativamente baixas como 0,5% wt (Yao et al. 2016) e 2% wt (Kané et al., 2003)². Entretanto, pouco se sabe sobre os mecanismos que levam a tais comportamentos (Webber, 1999; Paso e Fogler, 2004; Paso et al., 2005; Geri et al. 2017).

Embora grandes avanços tenham sido realizados no estudo reológico do petróleo parafínico, alguns fatores complicadores, como a evaporação de voláteis, a complexidade de sua composição e sua opacidade, tornam intrincada a análise e execução dos experimentos. Surge então a necessidade da utilização de um fluido modelo de composição mais simples que possa representar o comportamento do petróleo parafínico. Uma mistura de óleo mineral com parafina, intitulado óleo parafínico, tem sido foco de diversos estudos para avaliação dos efeitos da precipitação desses hidrocarbonetos (Dimitriou et al., 2011; Dimitriou, 2013; Dimitriou e McKinley, 2014; Mendes, 2015; Mendes et al., 2015a; Geri et al., 2017; Andrade, 2017; Andrade et al. 2017).

Considerando o comportamento da tensão em função da taxa de deformação, Tarcha et al. (2015) relatam que o petróleo parafínico apresenta respostas diferentes para as curvas obtidas a partir de patamares crescente e decrescente. Utilizando amostra de óleo parafínico com 5% wt de parafina em óleo, Mendes et al. (2015a) estudaram como a curva de tensão pela taxa de deformação em testes de rampas seguida de patamares é influenciada pela variação da taxa de deformação máxima. Em outras palavras, os autores impuseram rampas de taxa de deformação crescentes e decrescentes sucessivamente, variando progressivamente o patamar de maior valor. Os autores concluíram que o fluido sofre efeitos irreversíveis durante a aplicação de elevadas taxas de deformação, o que altera conseqüentemente sua curva de escoamento. Vale ressaltar que no trabalho citado foram utilizados testes de rampa para tal

² “%wt” corresponde a porcentagem da massa total.

avaliação, portanto os resultados podem não representar o comportamento do óleo parafínico em condição de equilíbrio.

Em estudo recente, Geri et al. (2017) avaliaram de forma detalhada a influência da máxima taxa de deformação em amostra de óleo parafínico. Buscando melhor repetitividade, os autores aplicam a taxa de deformação máxima durante o resfriamento da amostra e propõem um modelo matemático para ajuste dos resultados. Como previamente citado, o histórico térmico e de cisalhamento alteram a estruturação da amostra. Ou seja, os autores variaram a taxa de deformação durante o resfriamento e verificaram como isso afetou a estruturação. É interessante notar que o presente trabalho difere-se do trabalho de Geri et al. (2017) por, entre outras razões, avaliar a influência da taxa máxima de deformação a partir de uma estrutura sempre igual, i.e. a partir de uma estrutura com histórico térmico e de cisalhamento constante.

Surge então a necessidade de conhecer a influência da taxa de deformação máxima na curva de escoamento do óleo parafínico. Para compreender melhor este fenômeno e aprimorar hipóteses futuras, torna-se relevante a análise morfológica dos cristais de parafina.

2.4.2 Morfologia e aquisição de imagens

Morfologia pode ser definida como o estudo da forma e da aparência da matéria (Michaelis, 2018). Em se tratando de óleos parafínicos, associa-se a morfologia ao tamanho e formato dos cristais de parafina. Embora os formatos dos cristais de parafina mais comumente citados na literatura sejam os de placas e agulhas (Padgett et al., 1926), outros autores observaram um formato irregular com cristais de dimensões menores, o qual foi nomeado “cristais mal formados” – também chamado de formato mal cristalizado ou fase amorfa (Ferris e Cowles, 1945). No presente trabalho, considerou-se a comparação morfológica como sendo a comparação do tamanho dos cristais, uma vez que o formato dos cristais formados no óleo estudado foi sempre na forma de agulhas.

Como detalhado por Dunke (2015) as cinco formas mais comuns para a obtenção de imagens dos cristais dos óleos parafínicos são: (1) MCC – Microscopia de Campo Claro; (2) MLP – Microscopia Óptica de Luz Polarizada; (3) MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura; (4) MET – Microscopia Eletrônica de Transmissão e (5) DIC – Microscopia com Contraste Diferencial de Interferência. A Microscopia de Campo Claro (MCC) consiste, basicamente, em atravessar um feixe de luz pela amostra. Uma das limitações dessa técnica é a necessidade de grande contraste entre as fases da amostra. Com o uso desta técnica observa-se

o material sólido escuro em solução clara. Esta foi a técnica de obtenção de imagens utilizada no presente trabalho.

A Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MLP) se distingue da técnica anterior pela utilização de dois filtros polarizadores (um deles chamado de analisador) com frestas unidirecionais no caminho da luz. As frestas dos filtros são responsáveis pela polarização do feixe de luz. Como ilustrado na Figura 2.5(a), o feixe de luz é inicialmente polarizado em uma direção. Em seguida, o segundo polarizador é posicionado de forma a polarizar a luz em sentido perpendicular ao primeiro. Neste caso, nenhuma luz passa pelo segundo polarizador, como mostra a Figura 2.5(b). Ao inserir a amostra entre os polarizadores, os materiais anisotrópicos irão desviar o plano da luz polarizada. Este desvio da polarização faz com que seja captada luz após o segundo polarizador, como ilustra a Figura 2.5(c) (Dunke, 2015). Nos testes com óleos parafínicos os cristais geram formas claras em uma base escura.

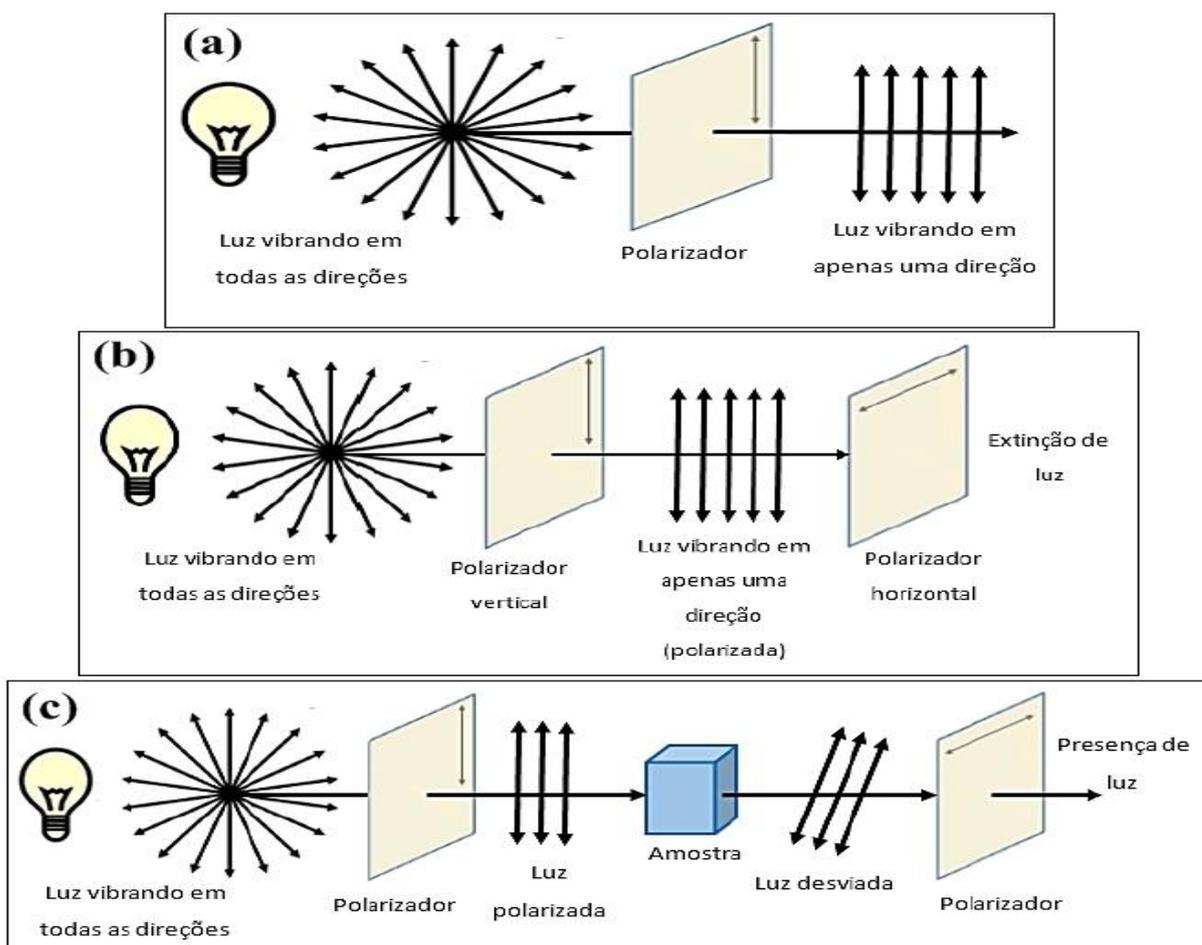


Figura 2.5. Ilustração da técnica de visualização MLP.
(Adaptado de Dunke, 2015)

Pode-se verificar a diferença dos métodos MLP e MCC a partir da Figura 2.6. Nota-se claramente a diferença dos contrastes. Como previamente citado, na MLP os cristais de parafina aparecem brancas em fundo preto, enquanto na MCC os cristais são pretos em fundo mais claro. O alto contraste entre as cores da MLP facilitam a contagem de cristais de parafina através de softwares de imagens. O fundo da imagem da MCC mostra-se de tom acinzentado com diversas sombras. A falta de contraste acentuado dificulta a utilização de softwares de imagens.

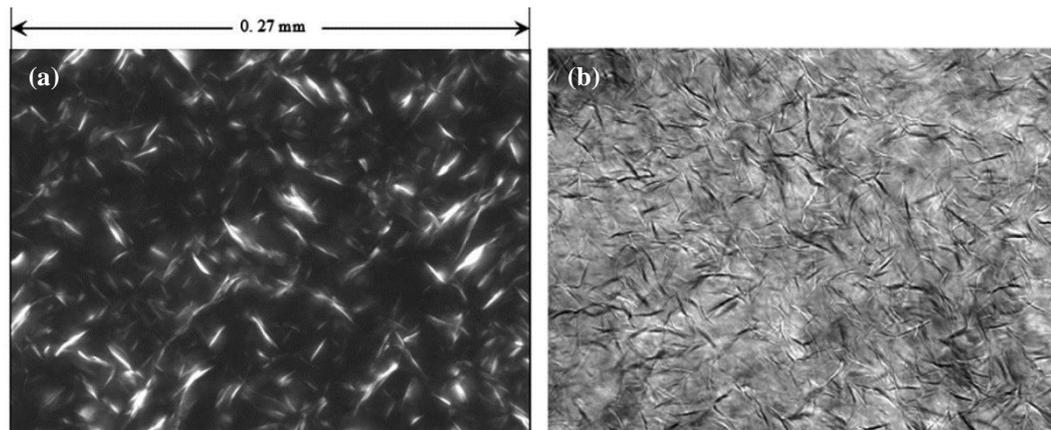


Figura 2.6. Cristais de parafina de um óleo formulado resfriado em condições estáticas utilizando duas técnicas de visualização diferentes (a) MLP, Taxa de resfriamento de 10,8 °F/min; (b) MCC, 10 °F/min.

(Adaptado de Venkatesan et al. 2005).

Nas técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) o principal elemento de captura de imagem é o feixe de elétrons. Estas técnicas requerem maior preparação da amostra. No MEV as imagens são geradas a partir da captação de feixes secundários, gerados a partir da interação da amostra com o feixe de elétrons. Para a utilização do MEV com amostras não metálicas, como petróleo e óleo parafínico, a amostra deve ser desidratada e coberta por uma fina camada metálica, muitas vezes de ouro. Por sua vez, o MET substitui o feixe luminoso por feixe de elétrons, o que acarreta em maior eficácia com amostras extremamente finas, de escala nanométrica (Dunke, 2015). A Figura 2.7 apresenta exemplos destas duas técnicas.

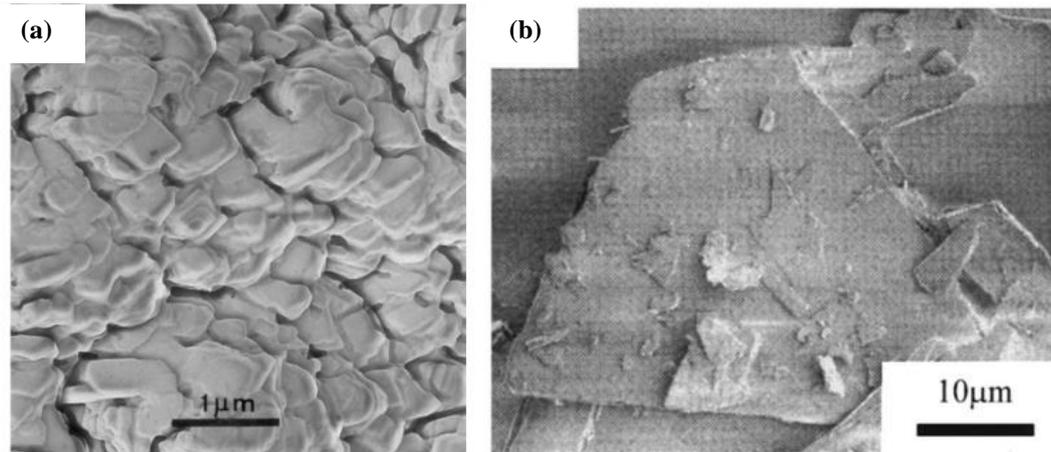


Figura 2.7. Cristais de parafinas formados em baixas temperaturas utilizando as técnicas: (a) MET em um petróleo parafínico (adaptado de Kané et al. 2003); (b) MEV em uma mistura binária de alcanos (adaptado de Imai et al. 2001).

Por fim, a Microscopia com Contraste Diferencial de Interferência (DIC), também chamada de microscopia de Normarski, gera alto contraste através da utilização de prismas ópticos posicionados no caminho da luz. No exemplo apresentado na Figura 2.8 pode-se verificar que as imagens obtidas pelo método DIC apresentam alto contraste, possibilitando a visualização da profundidade.

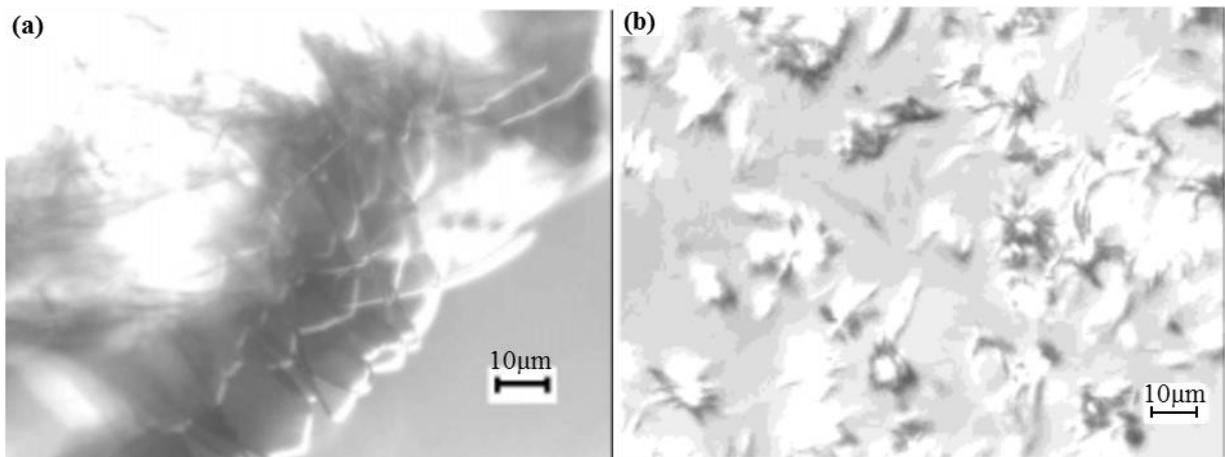


Figura 2.8. Imagens dos cristais de parafina obtidas utilizando o método DIC. Solução de $nC_{36} + nC_{10}$ (a) após um resfriamento estático (adaptado de Guo et al. 2006) e (b) após um resfriamento estático, porém com a adição de Poli(etileno-buteno)(adaptado de Guo et al. 2004).

2.5 Objetivos Específicos

Como previamente destacado, a composição do óleo parafínico influencia de forma significativa seu comportamento reológico. No presente trabalho escolheu-se trabalhar com

uma amostra formulada de óleo parafínico com concentração de 5% wt de parafina, a qual está descrita com detalhes no Capítulo 3.1.

Para atingir o objetivo geral anteriormente apresentado, objetivos específicos foram definidos:

- (i) Comparar as curvas de escoamento de materiais newtonianos, viscoplásticos, tixotrópicos e dependentes do tempo;
- (ii) Avaliar as respostas de tensão em testes de rampa de taxa de deformação para materiais newtonianos, viscoplásticos, tixotrópicos e dependentes do tempo;
- (iii) Estudar a influência da máxima taxa de deformação nos testes de rampa de taxa de deformação do óleo parafínico;
- (iv) Estudar a influência da máxima taxa de deformação na curva de escoamento do óleo parafínico;
- (v) Relacionar a morfologia dos cristais de parafinas à irreversibilidade das características reológicas do óleo parafínico analisado.

A partir dessas análises, será possível caracterizar como a variação da taxa de deformação máxima influencia no comportamento reológico do óleo parafínico, correlacionando o fenômeno com a estrutura cristalina. Importante ressaltar que os testes realizados com fluidos newtoniano, viscoplástico e tixotrópico serviram como base de comparação para as análises que serão realizadas com o óleo parafínico. A partir dos resultados obtidos com estes fluidos, que apresentam características reológicas mais simples, será possível definir conclusões mais precisas sobre as características reológicas do óleo parafínico. O intuito é certificar-se do nível de precisão do equipamento em diferentes experimentos e da repetitividade obtida com substâncias mais simples. Assim, possíveis faltas de controle do reômetro não serão atribuídas ao comportamento do óleo parafínico.

2.6 Síntese do Capítulo 2

Neste capítulo foram apresentadas as definições gerais de fluidos newtonianos e fluidos não newtonianos. Foram descritas as características da curva de escoamento e dos testes de rampa de taxa de deformação, testes que serão fundamentais para o entendimento e análises dos resultados desse projeto. Em seguida foi realizada uma breve revisão dos trabalhos que analisam a influência da máxima taxa de deformação nas características reológicas de petróleos

e óleos parafínicos. Por fim, foram apresentados os conceitos de morfologia e as técnicas mais comuns de obtenção de imagens dos cristais de parafina. Com esse conhecimento, os objetivos específicos do trabalho foram traçados.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais, equipamentos e métodos utilizados nos testes apresentados nesta monografia.

3.1 Materiais

Como descrito na Seção 2.4, o principal material utilizado no presente trabalho será óleo parafínico formulado, composto por óleo mineral transparente (Marca: Sigma Aldrich - 330779) e parafina branca com ponto de fusão entre 58 e 62 °C (Sigma Aldrich - 327212). O óleo mineral foi utilizado puro durante a etapa 2. A concentração escolhida para o óleo parafínico foi de 95%wt de óleo mineral e 5%wt de parafina branca, para corroborar com trabalhos recentes (Andrade, 2017; Mendes et al., 2015a) e por limitação de equipamento evidenciada por Andrade (2017) em teste de reinício de escoamento com teores de parafina iguais e superiores à 5%wt. Segundo o autor, não foi possível reiniciar o escoamento do óleo parafínico com 10%wt de parafina em temperatura de 4 °C pois o reômetro atinge o torque máximo antes de ser superada a tensão limite de escoamento do material. O autor apresenta também análise da distribuição de alcanos da parafina e do óleo parafínico formulado com 20%wt de parafina, como mostrado na Figura 3.1.

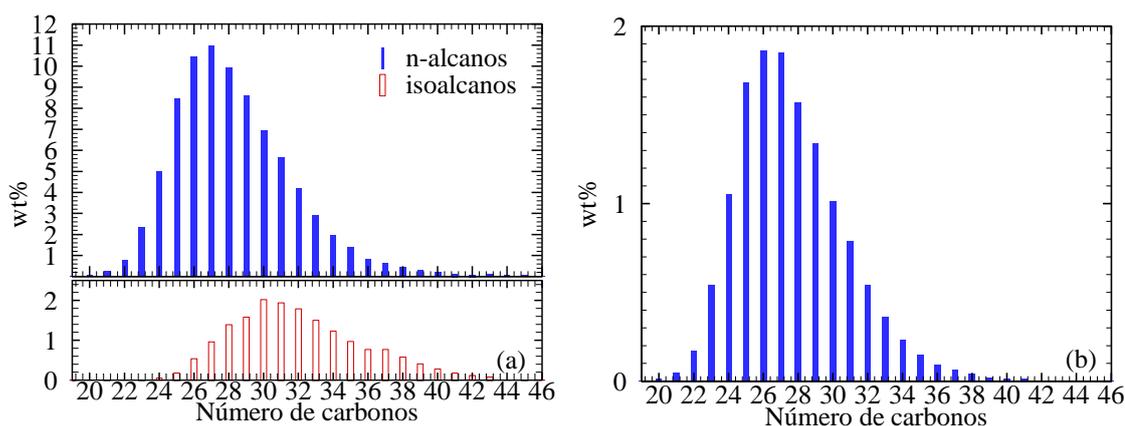


Figura 3.1. (a) Distribuição de n-alcanos e de isoalcanos presentes na parafina branca (SA 327212) e (b) Distribuição de n-alcanos no óleo formulado com 20 wt% de parafina branca em óleo. Os valores estão apresentados em relação à porcentagem em massa (wt%) de cada cadeia carbônica em relação à solução.

(Fonte: Andrade, 2017).

Além do óleo parafínico, para os experimentos iniciais, foram utilizados três materiais distintos: (i) Fluido newtoniano – amostra de óleo padrão IPT 89 fabricado pelo Instituto de

Pesquisas Tecnológicas e utilizado para verificar calibração de reômetros e viscosímetros, Óleo Sintético OP 1000; (ii) fluido viscoplástico – solução de carbopol comercial ou gel clínico, da marca RMC, composto por polímero carboxivinílico, conservantes, espessante e água deionizada e (iii) fluido tixotrópico – fluido de perfuração BR-MUL 117 fornecido pela Petrobras ao CERNN.

3.2 Equipamentos

Na execução dos testes experimentais foi utilizado o reômetro rotacional com controle de tensão HAAKE MARS III[®], mostrado na Figura 3.2 (a), fabricado pela Thermo Scientific e disponibilizado pelo CERNN. Como especificação técnica, o equipamento apresenta torques mínimo e máximo de, respectivamente, $5 \cdot 10^{-8}$ Nm e 0,2 Nm. O controle de temperatura é realizado por sistema eletrônico Peltier e banho termostático NesLab RTE-111.

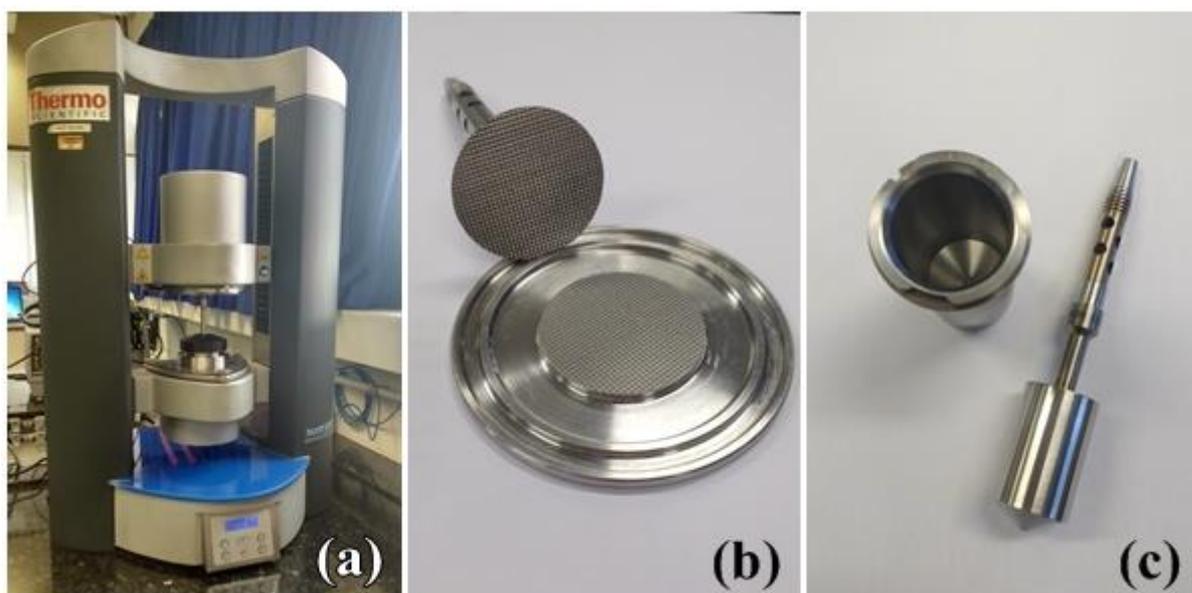


Figura 3.2. (a) Reômetro HAAKE MARS III[®], (b) placas paralelas ranhuradas com 35 mm e (c) geometria cilíndrica de 25 mm de diâmetro com ponta cônica e seu respectivo copo.

A geometria de medição escolhida para os experimentos com o óleo parafínico foi a placa-placa ranhurada, com diâmetro de 35 mm, como apresentado na Figura 3.2(b). É importante ressaltar que a geometria utilizada para estudo de óleos e petróleo parafínicos não é um consenso na literatura. Geri et al. (2017), por exemplo, utiliza geometria cônica com lixa colada na superfície. Tal alternativa apresenta diversas complicações para sua execução. A geometria cônica tem por finalidade garantir a aplicação da mesma taxa de deformação em todos os pontos da amostra, entretanto, sua característica lisa proporciona deslizamento,

acarretando erro de medição. Uma solução comum é a utilização de lixas, todavia, sua espessura e permeabilidade podem comprometer os dados. Logo, no presente trabalho optou-se por utilizar base e geometria ranhuradas para evitar o escorregamento da amostra na interface com as placas.

Um dos parâmetros relevantes para o estudo é o espaçamento (*gap* em inglês), i.e. a distância entre a geometria e a placa inferior que permanece preenchida com amostra durante o teste. Para suspensões espaçamentos pequenos podem gerar interferência no escoamento, uma vez que pode ocorrer o travamento dessas partículas entre as geometrias, o que acarretaria em alteração do resultado do teste. Frigaard et al. (2017) sugerem que o espaçamento seja de pelo menos 10 vezes maior que o tamanho característico da partícula. Pode-se considerar que o óleo formulado é uma suspensão de partículas – cristais sólidos em uma base de óleo mineral. Nesse caso o diâmetro da partícula para referência é o tamanho dos cristais de parafina. Para uma amostra com a mesma composição que a utilizada neste trabalho, Andrade (2017) mostra que os cristais de parafina tem tamanho médio de 50 μm . Desta forma, o espaçamento mínimo a ser cogitado para os experimentos seria de 0,5 mm. Em testes internos realizados no CERNN, da UTFPR, notou-se que espaçamentos superiores a 1,0 mm em geometrias placa-placa poderiam ser críticos por causarem vazamento da amostra. Considerando essas duas limitações, o espaçamento escolhido para os experimentos foi de 1,0 mm.

Para as amostras de fluido de perfuração e carbopol comercial também foram utilizadas a geometria e a base ranhuradas, também com espaçamento de 1,0 mm, ao passo que uma geometria cilíndrica com ponta cônica e diâmetro de 25,0 mm foi usada para os testes com óleo padrão, mostrada na Figura 3.2 (c). No caso da geometria cilíndrica o espaçamento é determinado pelo reômetro como sendo 0,051 mm.

Para a aquisição das imagens dos cristais de parafinas foi utilizado o *Rheoscope*[®] – sistema de microscopia de campo claro. O sistema é vinculado ao reômetro HAAKE MARS III[®] e utiliza uma lente de 20 vezes, resolução de 1 μm e câmera com 1024 por 768 pixels. Para possibilitar a visualização da amostra, a placa inferior utilizada é de vidro e a placa superior é polida, ambas com diâmetro de 35 mm, respectivamente. Os equipamentos citados são mostrados na Figura 3.3. É importante salientar que pode ocorrer deslizamento da amostra em placas lisas/polidas. Portanto, o *Rheoscope*[®] foi utilizado apenas para aquisição de imagens após os testes quantitativos.

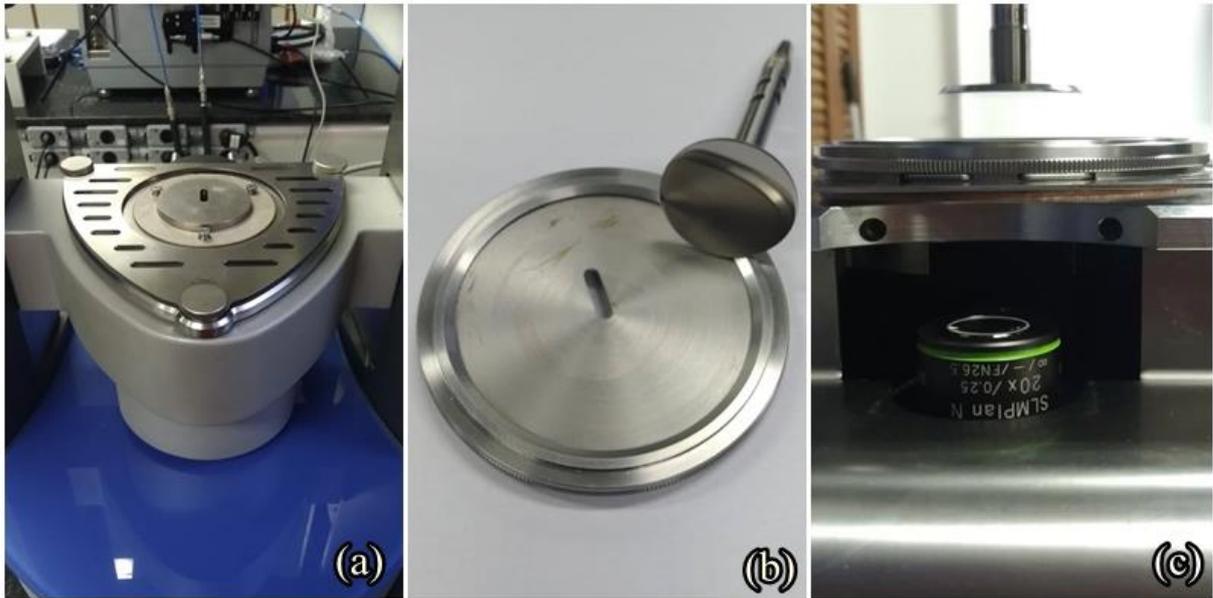


Figura 3.3. (a) Reômetro HAAKE MARS III[®] com o sistema *Rheoscope*[®] acoplado, (b) geometria polida e placa de vidro utilizadas com o *Rheoscope*[®] e (c) detalhes do posicionamento da câmera.

Como equipamentos de apoio são utilizados uma estufa térmica, produzida pela Ethik[®], para aquecimento da amostra de óleo parafínico e um misturador Hamilton Beach[®] para homogeneização da amostra de fluido de perfuração.

3.3 Metodologia

Nessa seção será apresentada de forma detalhada a metodologia utilizada para aquisição dos resultados posteriormente apresentados. O capítulo está dividido em três etapas: Etapa 1 – caracterização dos diferentes fluidos; etapa 2 – avaliação reológica do óleo parafínico e etapa 3 – visualização.

3.3.1 Etapa 1 – Caracterização dos diferentes fluidos

Previamente ao início dos testes, cada amostra foi sujeita a estágios de preparação e homogeneização. Por apresentar grande variação de acordo com o fluido estudado, essa etapa será descrita diretamente no capítulo de resultados e discussões.

Nos experimentos que serão apresentados foi realizada troca de amostra entre cada teste, ou seja, para cada fluido foram executados três testes separadamente, dois de rampa e um de patamares de taxa de deformação, descritos a seguir.

3.3.1.1 Testes de rampa de taxa de deformação

Inicialmente, os fluidos foram submetidos a testes de rampa de taxa de deformação. O teste pode ser descrito como uma rampa crescente de taxa de deformação desde uma taxa de deformação mínima, fixada como nula, até uma máxima taxa de deformação, a partir da qual se inicia a rampa decrescente. A taxa de deformação máxima foi escolhida como 300 s^{-1} para evitar vazamento da amostra, o que ocorre com altas taxas de deformação. Foram utilizadas durações de rampas de 3 e 30 minutos, i.e. variações temporais de taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, de $1,0$ e $10,0 \text{ s}^{-1}$ por minuto, ou seja, $1,67 \text{ s}^{-2}$ e $0,167 \text{ s}^{-2}$, como demonstrado na Figura 3.4(a) e (b). A resposta de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação foi avaliada para cada caso.

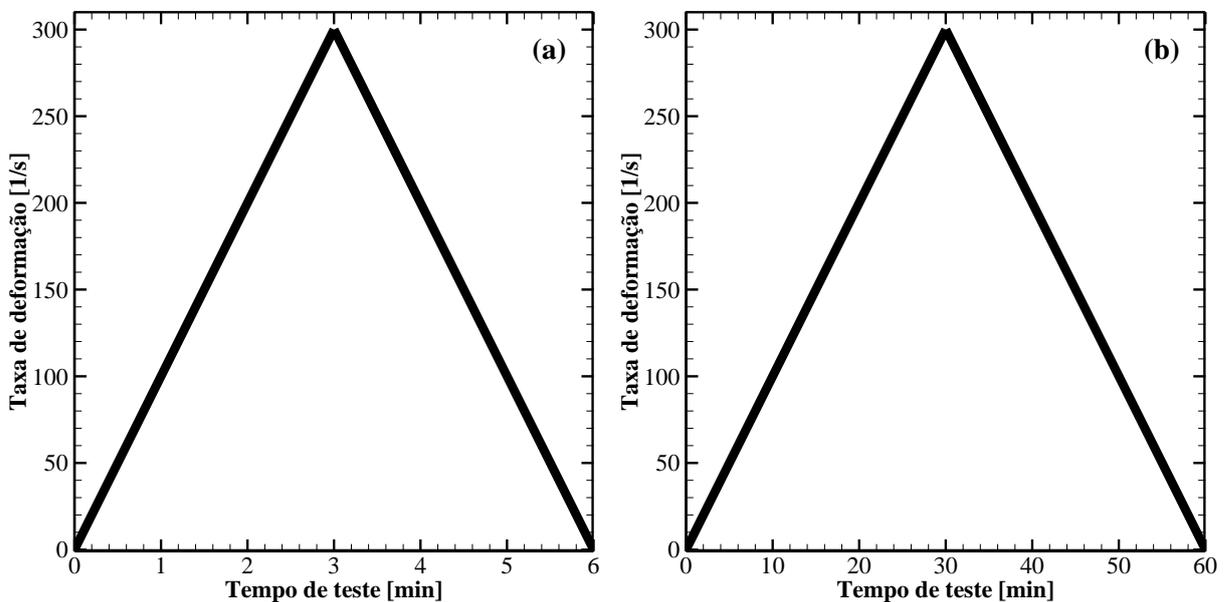


Figura 3.4. Representação da solicitação nos testes de rampa de taxa de deformação para $\dot{\gamma}$ de (a) $1,67 \text{ s}^{-2}$ e (b) $0,167 \text{ s}^{-2}$.

3.3.1.2 Testes de patamares de taxa de deformação

Para avaliar a curva de escoamento, i.e., a curva de tensão em função da taxa de deformação em equilíbrio, foram executados testes de patamares de taxa de deformação. Para as amostras de óleo padrão, solução de carbopol comercial e fluido de perfuração as taxas de deformação escolhidas para os patamares foram de 0,1; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 75,0 e 100,0 s^{-1} . Os valores dos patamares de taxa de deformação foram escolhidos de forma a prover a análise da curva de escoamento de forma abrangente levando em consideração possíveis limitações do teste reológico, como vazamento da amostra e limitações do reômetro. Nota-se que o tempo dos patamares deve ser suficientemente grande para garantir a situação de equilíbrio e este parâmetro varia conforme o material estudado. Sendo assim, o tempo escolhido em cada patamar foi de 1 minuto para as amostras de óleo padrão e solução de carbopol e de 10 minutos para o fluido de perfuração. Posteriormente a condição de equilíbrio foi verificada.

De forma análoga, a amostra de óleo parafínico foi exposta a patamares de taxa de deformação. Entretanto, a taxa de deformação máxima foi aumentada para 300 s^{-1} para coincidir com a máxima taxa de deformação dos testes de rampa de taxa de deformação. Pontos intermediários também foram inseridos para refino do resultado. Com isso, as taxas de deformação arbitradas foram de 0,1; 1,0; 5,0; 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50,0; 75,0; 100,0; 150,0; 200,0; 250,0; 275,0 e 300,0 s^{-1} . A Figura 3.5 representa de forma esquemática a solicitação imposta pelo reômetro nos testes de patamares para as taxas máximas de deformação de 100 s^{-1} e 300 s^{-1} .

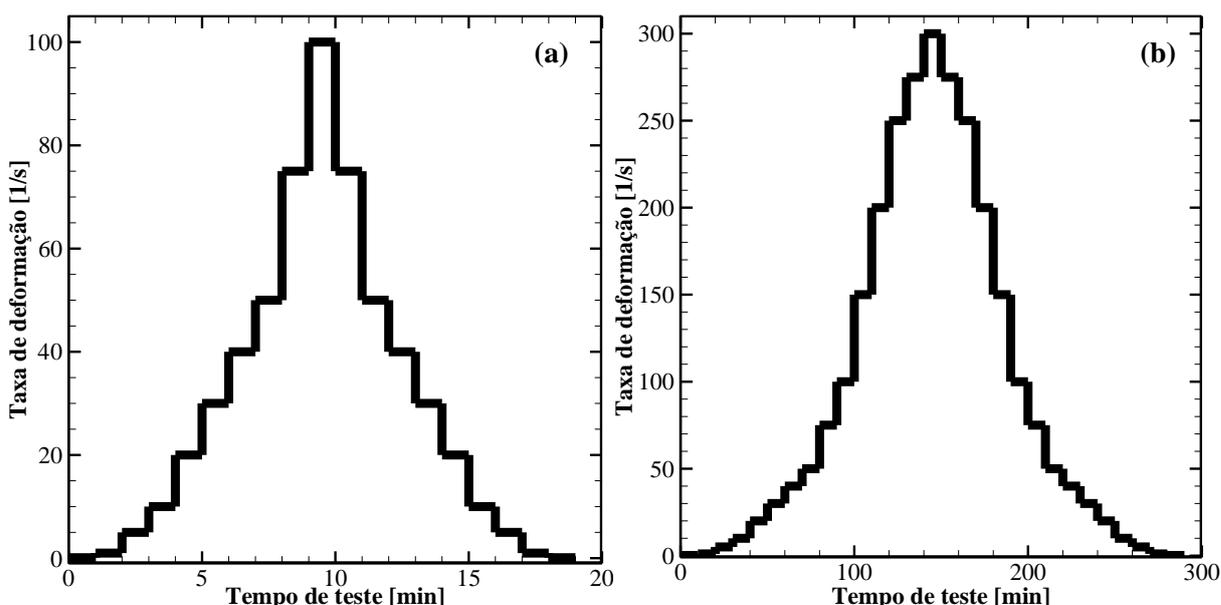


Figura 3.5. Representação da solicitação nos testes de patamares de taxa de deformação para as amostras de (a) óleo padrão e solução de carbopol comercial e (b) óleo formulado.

3.3.2 Etapa 2 – Avaliação reológica do óleo parafínico

Na Etapa 2, são executadas rampas de taxa de deformação com variação da máxima taxa de deformação, em um único experimento. O procedimento experimental foi realizado de forma análoga ao desenvolvido por Mendes et al. (2015a), com o intuito de possibilitar uma análise comparativa com os resultados obtidos no referido trabalho. O procedimento está esquematizado na Figura 3.6. Na representação esquemática são apresentadas a taxa de deformação e a temperatura em função do tempo do teste. A taxa de deformação é apresentada em escala logarítmica no eixo das ordenadas e a temperatura no eixo auxiliar. Inicialmente, a amostra foi submetida a resfriamento dinâmico, com taxa de deformação de 1 s^{-1} e taxa de resfriamento de 1 K/min , o que resulta em 27 minutos de resfriamento. Em seguida, o fluido é mantido sob cisalhamento durante uma hora e 30 minutos, do Ponto 1 ao 2 na figura. A partir desse momento, são aplicadas rampas de taxa de deformação intercaladas com patamares, para as taxas de deformação máximas de $10,0$ e $100,0 \text{ s}^{-1}$, respectivamente, do Ponto 4 ao 5 e do Ponto 7 ao 8. Os patamares têm duração de uma hora cada, enquanto as rampas que interligam os patamares têm duração total de seis minutos. É interessante observar também que as rampas chegam a taxa de deformação de 10^{-4} s^{-1} , entretanto, por limitação do equipamento, os pontos nos quais são realizadas as aquisições desses dados apresentam valores superiores.

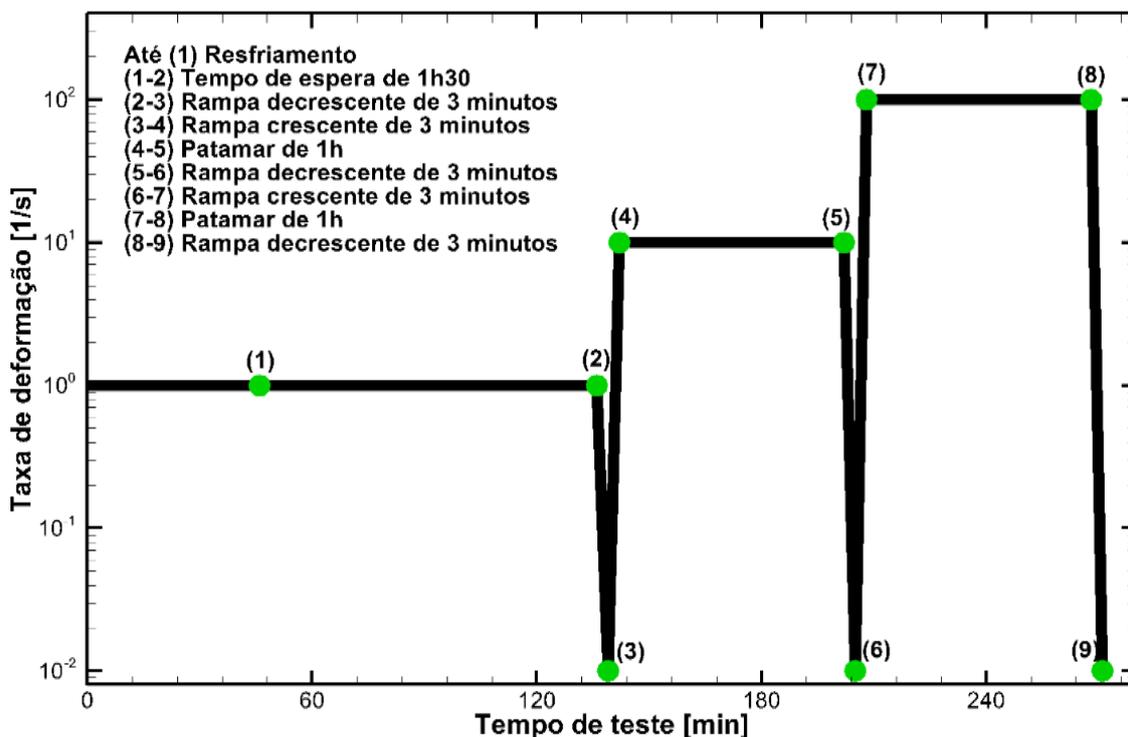


Figura 3.6. Procedimento experimental da etapa 2. (Adaptado de Mendes et al., 2015a)

Com o objetivo de comparação, a metodologia descrita por Mendes et al. (2015a) foi executada no presente trabalho. Para coerência com os testes realizados nas outras etapas com o óleo formulado, a temperatura final do resfriamento foi alterada para 4°C, enquanto no trabalho de referência os autores utilizaram temperatura de 23 °C. A taxa de resfriamento foi mantida em 1 K/min, o que acarretou em uma duração de resfriamento de 46 minutos.

Após a análise dos efeitos da máxima taxa de deformação nas respostas de rampa de taxa de deformação, conforme a metodologia proposta por Mendes et al. (2015a), estudou-se a influência da máxima taxa de deformação na curva de escoamento do óleo parafínico formulado.

Para isso foram executados três diferentes testes, cada um deles repetidos três vezes para verificar a repetitividade dos experimentos. As etapas iniciais são as mesmas para os três testes. Após aquecida no forno por no mínimo 30 minutos, a amostra foi inserida no reômetro e mantida por 30 minutos a 50°C sem cisalhamento para a homogeneização da temperatura. Foi executado resfriamento estático de 50 até 4°C com taxa de resfriamento de 1 K/min, seguido por 30 minutos de repouso – imposição de tensão nula para completa relaxação de possíveis tensões residuais que possam estar presentes ao final do resfriamento.

Portanto, é importante enfatizar, que o histórico térmico e de cisalhamento das amostras em todos os testes é exatamente igual. A distinção entre os testes ocorre a partir dos patamares de taxa de deformação executados na sequência. A máxima taxa de deformação foi definida como sendo 5,0, 50,0 e 500,0 s⁻¹. A escolha desses valores tem como base a limitação do reômetro e na tentativa de abranger variação significativa da taxa de deformação, neste caso a variação da taxa de deformação máxima é de duas ordens de grandeza. Pontos intermediários foram definidos para a construção da curva de escoamento. Os valores dos patamares são apresentados na Tabela 3.1. Para avaliar a influência da máxima taxa de deformação na curva de escoamento foram executados patamares crescentes seguidos de decrescentes.

Tabela 3.1. Valores dos patamares de taxa de deformação para a etapa 2.

Máxima taxa de deformação	Sequência de patamares de taxa de deformação [s ⁻¹]												
	0,1	1,0	5,0	1,0	0,1								
5,0 s ⁻¹	0,1	1,0	5,0	1,0	0,1								
50,0 s ⁻¹	0,1	1,0	5,0	25,0	50,0	25,0	5,0	1,0	0,1				
500,0 s ⁻¹	0,1	1,0	5,0	50,0	100,0	250,0	500,0	250,0	100,0	50,0	5,0	1,0	0,1

Objetivando aprofundamento de análises posteriores foi executado um experimento para obter a curva de escoamento do óleo mineral. A partir de testes internos do CERNN, da UTFPR, sabe-se que geometrias ranhuradas não são recomendadas para testes com amostras que não apresentam tensão limite de escoamento. Como o óleo mineral é um fluido newtoniano, portanto sem tensão limite de escoamento, foi escolhida a geometria cilíndrica com ponta cônica e diâmetro de 25 mm, previamente apresentada na Figura 3.2 (c). O espaçamento com essa geometria é fixo de 0,051 mm. Foi executada uma rampa de taxa de deformação de 0,0 até 500,0 s⁻¹ com duração de 5 minutos. Como será apresentado na Seção de resultados, a curva de escoamento em equilíbrio pode ser obtida para fluidos newtonianos a partir de rampas de taxa de deformação.

3.3.3 Etapa 3 – Visualização

Visando a coerência entre as imagens e os testes com placas ranhuradas optou-se por manter constantes os parâmetros prévios ao cisalhamento. Ou seja, a amostra foi deixada em repouso por 20 minutos, seguido por resfriamento de 50 até 4°C com taxa de resfriamento de 1 K/min e repouso de 20 minutos. Ao fim destas etapas foram obtidas imagens ao longo do raio da geometria, mais especificamente nos raios aproximados de 0,5; 1,7; 2,6; 3,5; 4,5; 5,5; 6,7; 9,0; 11,5 e 14,3. Estes valores foram escolhidos como referência após a execução do primeiro teste, no qual observou-se o passo dado pela câmera. O passo do posicionamento da câmera não condiz com a escala métrica usual, o que acarreta nos valores incomuns citados. Para possibilitar a aquisição das imagens a amostra foi mantida estática, i.e. com taxa de cisalhamento nula, por um período de 10 minutos

Como a análise visa avaliar o que ocorre com a amostra após o cisalhamento máximo, não foram executados os patamares de taxa de deformação intermediários. Para evitar picos de tensão provenientes do reômetro, a amostra foi submetida a rampas crescentes de taxa de deformação até atingir a taxa de deformação máxima. As taxas de deformação máximas foram definidas como 5,0, 50,0 e 500,0 s⁻¹. As etapas dos testes são ilustradas na Figura 3.7, exemplificadas para a taxa de deformação máxima de 500,0 s⁻¹. Por fim as imagens pré e pós cisalhamento foram comparadas.

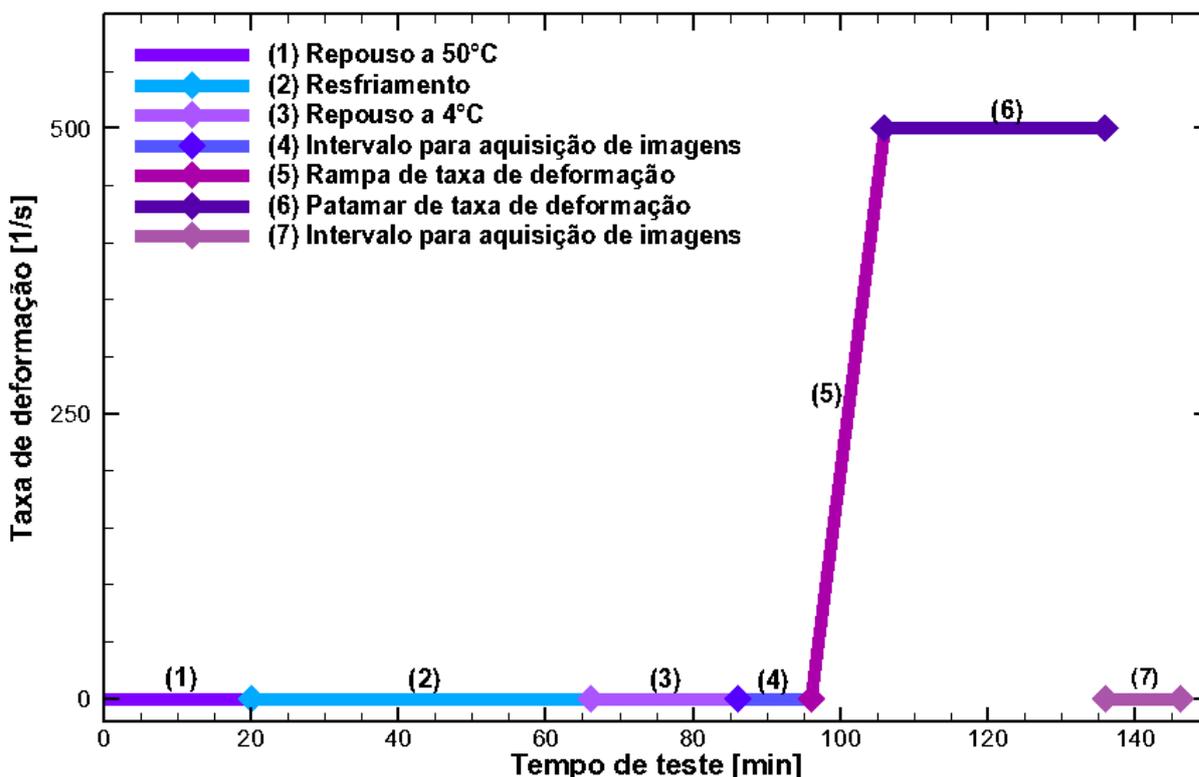


Figura 3.7. Representação da taxa de deformação em função do tempo durante os testes de visualização dos cristais de parafina.

3.4 Equações de ajustes para curva de escoamento

Como previamente explicado, o fluido cuja viscosidade dinâmica independe da taxa de deformação imposta é denominado newtoniano. Nesse caso, a curva de escoamento consiste em uma reta, descrita pela equação (1).

Para a análise do comportamento de materiais viscoplásticos, diversas equações já foram propostas. Para casos em que são observados apenas tensões de cisalhamento em regime permanente, destacam-se as equações de Bingham, Herschel-Bulkley e Casson (Mitsoulis, 2007). Como será descrito posteriormente, a equação proposta por Herschel e Bulkley foi aplicada para o ajuste das curvas de escoamento para as amostras de solução de carbopol comercial, fluido de perfuração e óleo parafínico.

A equação de Herschel-Bulkley foi estabelecida para materiais que apresentam tensão limite de escoamento (τ_0) e exibem comportamento não linear da curva de escoamento (Sousa, 2014). Esse ajuste pode ser visto na equação (2), na qual τ_0 é a tensão limite de escoamento, K

é o índice de consistência da equação de Herschel-Bulkley e n é o expoente de lei de potência (Fernandes, 2014). É importante verificar que esse ajuste evidencia que o material não escoava quando são aplicadas tensões menores que a tensão limite de escoamento (Mitsoulis, 2007) como apresentado na equação (3).

$$\tau_{yx} = \tau_0 + K(\dot{\gamma}_{yx})^n \text{ para } |\tau_{yx}| \geq |\tau_0| \quad (2)$$

$$\dot{\gamma}_{yx} = 0 \text{ para } |\tau_{yx}| < |\tau_0| \quad (3)$$

É importante ressaltar que os ajustes são propostos para a curva de escoamento. Entretanto, no presente trabalho essas equações serão extrapoladas para avaliar quantitativamente a resposta de tensão em função da taxa de deformação para os testes de rampa de taxa de deformação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos para os testes reométricos.

4.1 Etapa 1

Nesta secção são apresentados primeiramente os resultados para cada fluido e em seguida a comparação é discutida.

4.1.1 Óleo padrão

Para condicionamento da amostra, o óleo padrão foi introduzido no reômetro e mantido à temperatura de 20 °C durante 30 minutos, com tensão imposta nula, i.e., a geometria do reômetro é liberada para completa relaxação da amostra e eliminação de qualquer tensão residual.

Para classificar e compreender o comportamento do óleo padrão foram executados os testes de rampa de taxa de deformação de subida e descida com três e 30 minutos de duração conforme exibidos na Figura 4.1 (a). Pode-se notar que a diferença entre as curvas é mínima e que o comportamento do óleo padrão reflete o de fluido newtoniano, em concordância com sua especificação de calibração. Vale ressaltar que a curva de tensão de cisalhamento por taxa de deformação só poderá ser considerada como curva de escoamento do fluido quando coincidir com a condição de equilíbrio.

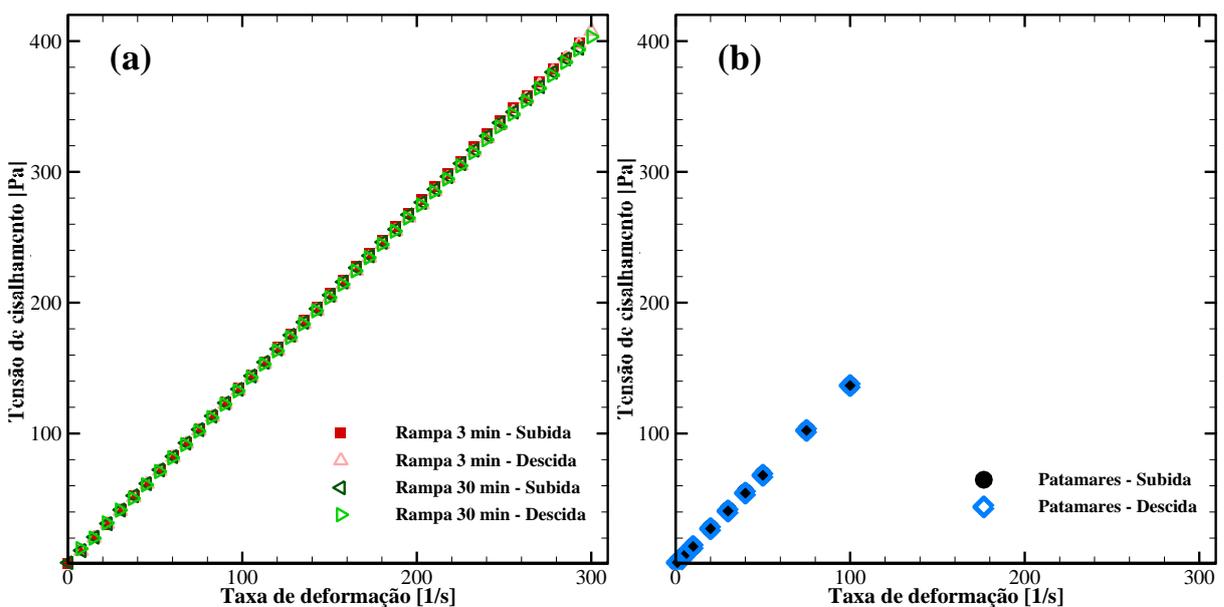


Figura 4.1. Tensão em função da taxa de deformação para os testes de (a) rampas e (b) patamares para o óleo padrão.

Em seguida são apresentados na Figura 4.1 (b) os resultados do teste de patamares de taxa de deformação para taxas crescentes e decrescentes. A Figura 4.2 (a) apresenta os resultados compilados das curvas de tensão em função da taxa de deformação para comparação. Com estes resultados, pode-se observar que a curva de escoamento do óleo padrão, definida pelos patamares de taxa de deformação, coincide os resultados dos testes de rampa. Esta coincidência ocorre devido à resposta quase instantânea do fluido para a taxa de deformação aplicada. Em outras palavras, a viscosidade do óleo padrão não varia com o tempo de imposição da taxa de deformação.

É interessante notar que, como expõe a Figura 4.2 (b), a viscosidade da amostra de óleo padrão é praticamente constante durante todos os experimentos. Uma variação pode ser observada para baixas taxas de deformação, tanto para os testes de rampa quanto de patamares. Este fenômeno no teste de patamares pode ser atribuído à um comportamento do fluido quando submetido às baixas taxas de deformação. Entretanto, nota-se que nos testes de patamares de taxa de deformação a variação dos valores de viscosidade medidos são consideravelmente menores. Possivelmente isto se deve a inércia do reômetro no início e no final do teste. O experimento se mostrou muito útil para futuras análises com fluidos não newtonianos, pois possíveis variações de tensões no início e no final dos testes de rampa de taxa de deformação podem não ser características reológicas do fluido, e sim falta de controle do reômetro.

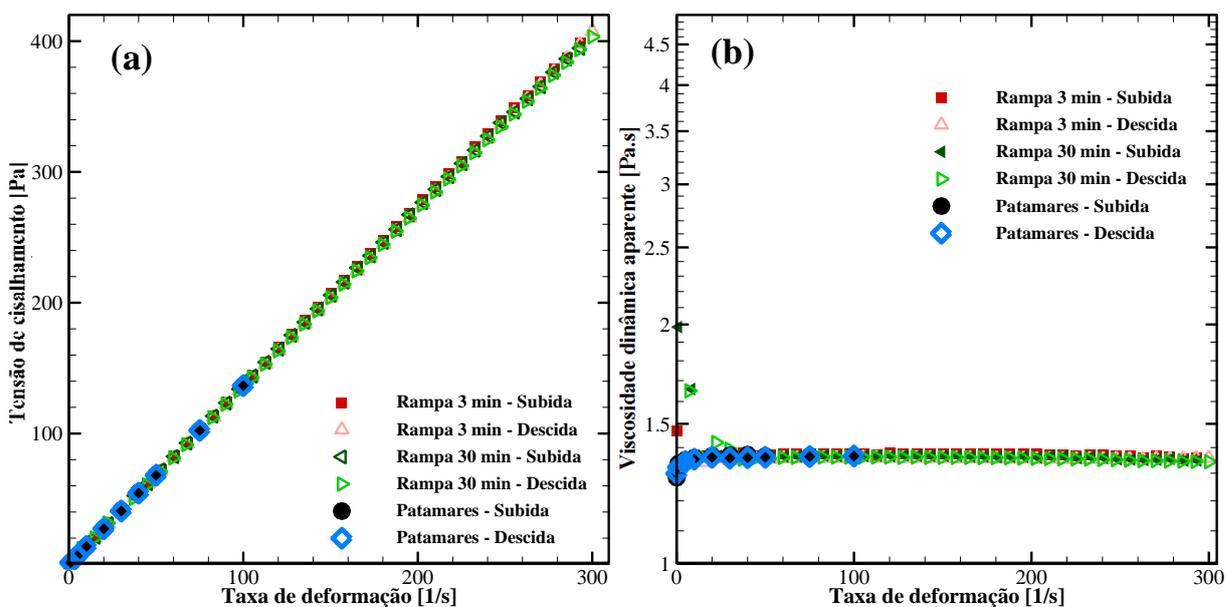


Figura 4.2. Sobreposição dos resultados de (a) tensão e (b) viscosidade pela taxa de deformação para a amostra de óleo padrão.

Com relação à viscosidade, a Tabela 4.1 mostra as viscosidades calculadas a partir de ajustes lineares, tanto para valores crescentes quanto decrescentes de taxa de deformação, além dos valores de área de histerese em porcentagem. A área de histerese foi calculada com o objetivo de avaliar a tixotropia dos fluidos. Entretanto, o valor absoluto das áreas não mensura propriamente a tixotropia para efeitos comparativos, uma vez que há uma grande variação de ordem de grandeza das viscosidades dos fluidos. Dessa forma, a área de histerese percentual foi calculada como a diferença entre as áreas abaixo das curvas de tensão por taxa de deformação dos testes de subida e descida dividida pela média entre estas áreas.

Tabela 4.1. Parâmetros dos ajustes das curvas e área de histerese do óleo padrão a 20 °C.

	Parâmetros dos ajustes				Área de histerese (Diferença percentual) [%]
	Subida		Descida		
	μ [Pa.s]	R^2 [-]	μ [Pa.s]	R^2 [-]	
Rampa 3 min	1,368	0,999	1,356	0,999	1,47
Rampa 30 min	1,358	0,999	1,353	0,999	0,39
Patamares	1,367	0,999	1,364	0,999	0,18

De acordo com o certificado calibração do óleo padrão estudado, sua viscosidade na temperatura de 20 °C é 1,469 Pa.s, comparando com os resultados obtidos, observa-se uma diferença de 7,7; 7,9 e 7,1 %, respectivamente, para os testes decrescentes de rampa de 3 minutos, de 30 minutos e de patamares. Esta variação pode ser resultante do vencimento da validade do certificado de calibração do óleo padrão utilizado. Em outras palavras, a viscosidade real do fluido pode não ser mais 1,469 Pa.s. É importante salientar que a amostra foi utilizada, mesmo com certificado de calibração vencido, por se tratar de uma análise comparativa. Para a verificação de calibração do reômetro, feita mensalmente pelo CERNN, outro óleo padrão, com viscosidade catalogada válida, é utilizado, em virtude desta verificação ser imprescindível para validação dos dados experimentais obtidos pelo equipamento.

Para tais resultados, pode-se destacar a forma como todas as curvas obtidas para o óleo padrão coincidem. Em síntese, a coincidência com os pontos de patamares e a não influência significativa do tempo de imposição da rampa de taxa de deformação indicam que o comportamento da amostra manteve-se próximo à sua condição de equilíbrio. Por outro lado, vale ressaltar que houve uma diferença maior entre as áreas das curvas de tensão pela taxa de deformação para o caso com $\dot{\gamma} = 1,67 \text{ s}^{-2}$, i.e., rampa de 3 minutos. Este aumento da diferença entre as curvas de tensão de cisalhamento pode estar relacionado ao comportamento do fluido

que talvez apresente uma dependência temporal pequena, ou muito provavelmente a falta de controle do reômetro ao ser solicitados com variações temporais elevadas.

4.1.2 Solução de carbopol comercial

De forma similar ao condicionamento do óleo padrão, a amostra de solução de carbopol comercial foi mantida no reômetro durante 30 minutos à 20 °C com tensão nula no início de cada procedimento experimental.

Estudando os testes de rampa e patamares de taxa de deformação, os resultados expostos na Figura 4.3 evidenciam o comportamento não newtoniano da amostra. Assim como para a amostra de óleo padrão, a diferença entre as respostas para as rampas de taxa de deformação distintas não se mostrou acentuada, assim como a desigualdade entre as curvas de subida e descida de cada rampa. Esta diferença pode ser avaliada pela área percentual de histerese, calculada a partir de ajustes de Herschel-Bulkley. Os valores calculados são expostos na Tabela 4.2.

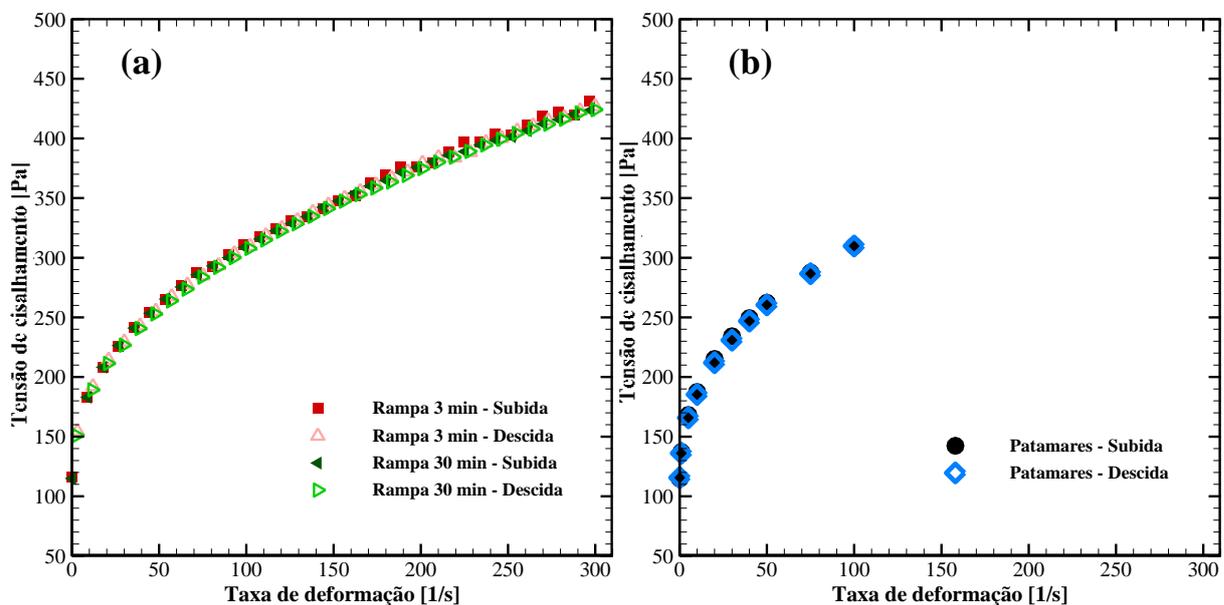


Figura 4.3 Tensão em função da taxa de deformação para os testes de (a) rampas e (b) patamares para o carbopol comercial.

Os patamares de taxa de deformação, cujos resultados estão exibidos na Figura 4.3 (b), não apenas consolidam o comportamento verificado nos testes de rampa, mas também definem a classificação da solução de carbopol comercial. Pode-se observar que a diferença entre os resultados de subida e descida é mínima, evidenciando uma única tensão de equilíbrio para cada taxa de deformação aplicada.

A Tabela 4.2 apresenta as áreas percentuais de histerese e os parâmetros dos ajustes de Herschel-Bulkley para cada teste. Com valores inferiores a 1 %, as áreas de histerese para os testes do carbopol comercial podem ser atribuídas à precisão do reômetro. Ainda assim, alguns autores, como Souza Mendes et al. (2014), classificam soluções de carbopol como sendo um material pouco tixotrópico, o que pode ser avaliado com a imposição de baixas taxas de deformação. Vale ressaltar que em trabalho recente realizado no grupo (Fernandes et al., 2017b) as variações da tensão crítica obtidas com uma solução de carbopol em testes realizados em diferentes escalas de tempo, podem indicar que o material apresenta dependência temporal nos testes de reinício de escoamento. Porém, ao menos nas escalas observadas no presente trabalho, durante o escoamento do material não foi observada dependência temporal nos resultados.

Tabela 4.2. Parâmetros dos ajustes das curvas e área de histerese da solução de carbopol comercial.

	Parâmetros dos ajustes								Área de histerese (Diferença percentual) [%]
	Subida				Descida				
	τ_0 [Pa]	K [Pa.s ⁿ]	n [-]	R^2 [-]	τ_0 [Pa]	K [Pa.s ⁿ]	n [-]	R^2 [-]	
Rampa 3 min	103,1	32,81	0,40	0,999	108,7	28,98	0,42	0,999	0,83
Rampa 30 min	107,8	30,50	0,42	0,999	109,7	27,44	0,43	0,999	0,82
Patamares	98,5	38,38	0,40	0,999	102,2	33,61	0,40	0,999	0,70

Pode-se observar na Figura 4.4 (a) que as rampas coincidiram com os pontos dos patamares de taxa de deformação, evidenciando a rápida estruturação e desestruturação da amostra, ou seja, a aparente independência temporal dos resultados. Além disso, na Figura 4.4 (b), nota-se que a viscosidade também não apresentou diferenças relevantes. É interessante observar que a viscosidade variou praticamente três ordens de grandeza, o que é expressivamente superior ao maior valor de variação de viscosidade do óleo padrão (1 Pa). Este resultado justifica a análise percentual da área de histerese ao invés da área absoluta.

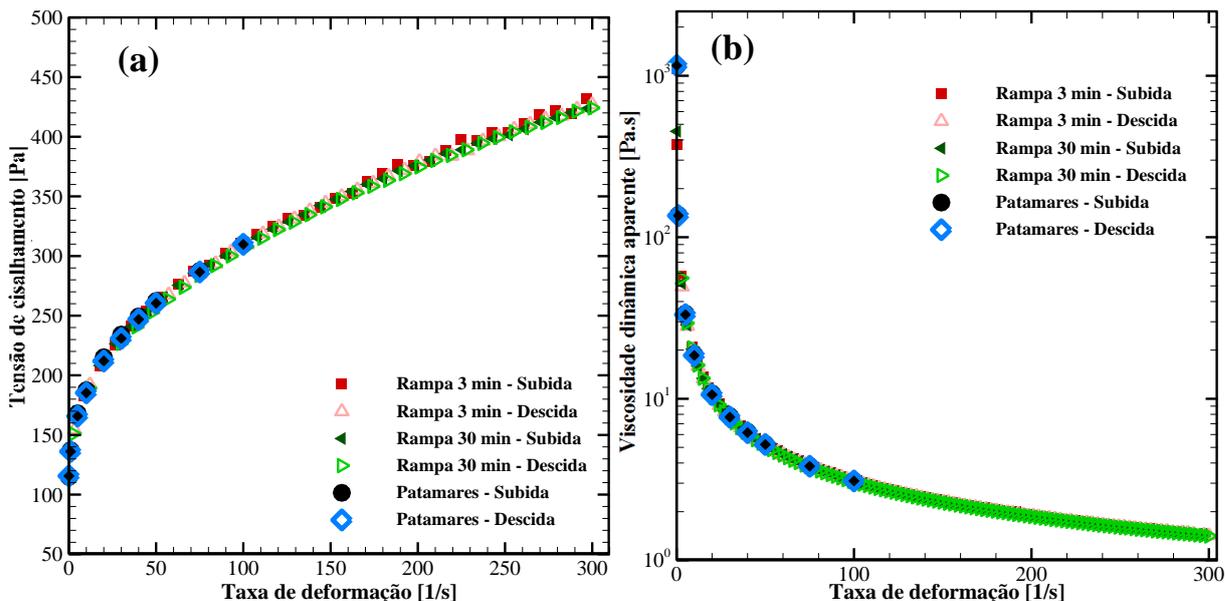


Figura 4.4. Sobreposição dos resultados de (a) tensão e (b) viscosidade pela taxa de deformação para a amostra de carbopol comercial.

A resposta da viscosidade da solução de carbopol dependente da taxa de deformação aplicada indicou que este é um fluido não newtoniano, enquanto a coincidência de suas curvas de rampas reflete sua característica independente do tempo. Portanto, para esse material pode-se dizer que um teste de rampa de taxa de deformação pode ser usado para determinar a curva de escoamento. Por fim, pelo comportamento evidenciado na curva de escoamento, a solução de carbopol foi categorizada como viscoplástica.

4.1.3 Fluido de perfuração

Para a preparação da amostra de fluido de perfuração foram requeridas etapas complementares, devido a sua composição mais complexa. Primeiramente, foi efetuado um pré-cisalhamento da amostra no misturador Hamilton Beach com alta rotação pelo período de dois minutos. Em seguida, o tempo para que a amostra fosse inserida no reômetro foi cronometrado e fixado em quatro minutos e 40 segundos para todos os testes. Finalmente, o fluido de perfuração foi mantido a 20 °C durante 30 minutos no reômetro.

Para avaliar a relação do comportamento da amostra de fluido de perfuração com o tempo, foram utilizados os mesmos testes de rampas de taxa de deformação previamente descritos, com seus resultados explicitados na Figura 4.5 (a). Tais resultados destacam-se dos

anteriores pela diferença entre as curvas medidas. Comparando inicialmente as curvas para as diferentes variações de taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, pode-se observar que o aumento do tempo de teste diminuiu significativamente a área de histerese. Este evento retrata o comportamento de um fluido tixotrópico, i.e. a resposta do fluido a uma tensão ou taxa de deformação irá variar com o tempo até atingir uma condição de equilíbrio. Quando a medida experimental é realizada após tempo suficiente para estabilização da resposta, os pontos coincidem com a curva de escoamento do material. Uma avaliação quantitativa da área de histerese pode ser observada a partir dos valores apresentados na Tabela 4.3.

Nota-se a presença de um pico no início das rampas de subida nos dois testes. Este fenômeno está associado à rápida imposição da taxa de deformação, e é resultado do comportamento elástico e tixotrópico do material. A partir do pico de tensões, o material passa por uma transição entre um estado predominantemente elástico para o estado predominantemente viscoso (Andrade et al., 2016) O mesmo evento é observado no início de cada patamar de taxa de deformação, todavia, a duração dos patamares é suficiente para que o pico seja ultrapassado e a condição de equilíbrio atingida. Esse comportamento é característico dos fluidos tixotrópicos e os diferenciam dos fluidos puramente viscoelásticos (Santos e Negrão, 2017).

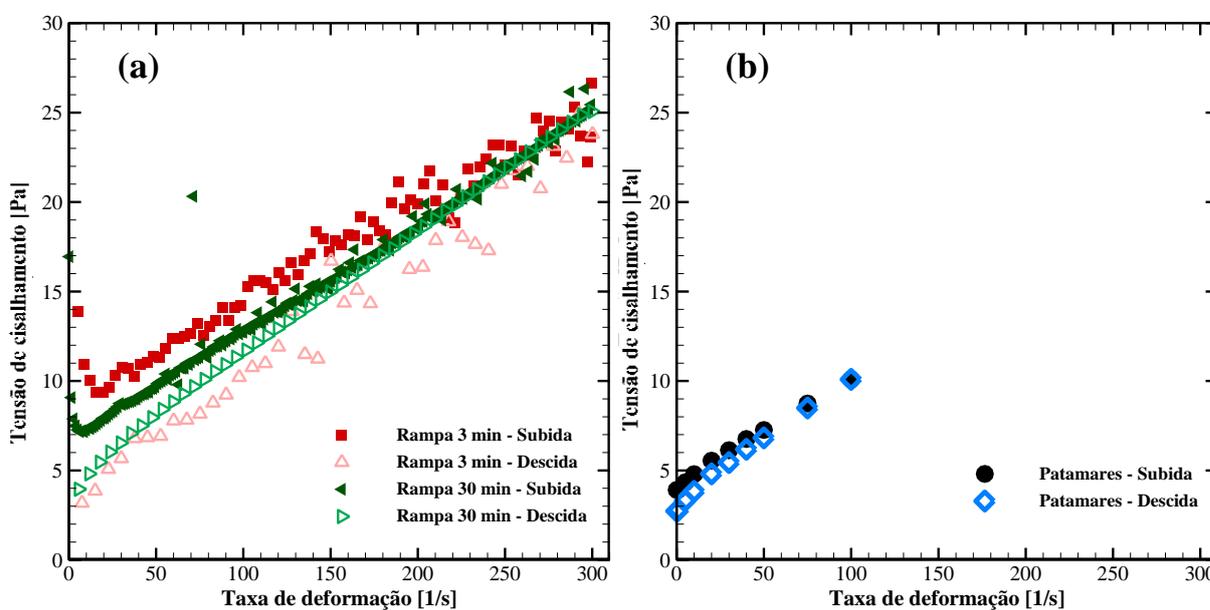


Figura 4.5. Tensão em função da taxa de deformação para os testes de (a) rampas e (b) patamares para o fluido de perfuração.

Subsequentemente, os testes de patamares de taxa de deformação expostos na Figura 4.5 (b) foram analisados. Nesse experimento, ambas as curvas de subida e descida representam o comportamento do material em condição de equilíbrio, entretanto, seus pontos não coincidem. Neste ponto, o fluido de perfuração poderia ser entendido com um fluido dependente do tempo com características irreversíveis. Entretanto, para que isso seja afirmado, a amostra avaliada nos patamares crescentes e decrescentes deve ser igual. Fernandes et al. (2017a) também observaram um fenômeno similar ao mostrado neste experimento. Naquele trabalho, mostrou-se que uma taxa de deformação alta imposta ao fluido de perfuração alterou o valor da viscosidade do material em testes realizados após esse pré-cisalhamento. Em outras palavras, a utilização de um pré-cisalhamento em geometrias de placas paralelas afetou os resultados obtidos com taxas de deformação inferiores à utilizada nesse cisalhamento anterior. Os autores propõem que este fenômeno esteja associado à migração das partículas sólidas para as extremidades da geometria de medição. Dessa forma, a alta taxa de deformação compromete a homogeneização da amostra. Logo, a curva de escoamento do fluido de perfuração estudado pode ser avaliada como sendo a curva de tensão pela taxa de deformação para os patamares crescentes, uma vez que a amostra dos patamares decrescentes não é a mesma. Para os fluidos tixotrópicos em geral, assim como para os fluidos viscoplástico e newtonianos, a curva de escoamento é singular, uma vez que a condição de equilíbrio do fluido é única (Barnes, 1989). Em outras palavras, se não houvesse a migração de partículas sólidas para as extremidades da geometria de medição, os patamares de taxa de deformação do fluido de perfuração poderiam coincidir. É importante ressaltar que esta análise não exclui a possibilidade de que o fluido de perfuração apresente característica reológica irreversível.

Tabela 4.3. Parâmetros dos ajustes das curvas e área de histerese do fluido de perfuração.

	Parâmetros dos ajustes								Área de histerese (Diferença percentual) [%]
	Subida				Descida				
	τ_0 [Pa]	K [Pa.s ⁿ]	n [-]	R^2 [-]	τ_0 [Pa]	K [Pa.s ⁿ]	n [-]	R^2 [-]	
Rampa 3 min	10,11	0,027	1,11	0,737	2,18	0,222	0,79	0,962	15,21
Rampa 30 min	7,70	0,029	1,12	0,926	3,68	0,123	0,90	0,998	6,44
Patamares	3,86	0,134	0,83	0,999	2,68	0,179	0,81	0,999	6,98

Para avaliação numérica, a Tabela 4.3 apresenta os valores do ajuste de Herschel-Bulkley e a área de histerese em diferença percentual. Vale ressaltar a grande diferença dos valores ajustados entre os fluidos. Nesse caso, por exemplo, o índice de consistência de

Herschel-Bulkley ficou entre $0,02 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ e $0,23 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$, enquanto os valores calculados para a solução de carbopol comercial permaneceram em torno de $30 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$. Além disso, pode-se notar que o pico de tensão no início das rampas de subida, fizeram com que o modelo de Herschel-Bulkley não se ajustasse tão bem para estas rampas, com valores de coeficiente de determinação de 0,72 e 0,92, para a rampa de 3 e 30 minutos, respectivamente.

É interessante observar que, como exibe a Figura 4.6 (a), as curvas resultantes das rampas que mais se aproximaram da curva de escoamento do fluido de perfuração, neste caso, a curva dos patamares de taxa de deformação crescentes, foram as de descida. Este comportamento poderia indicar que a amostra de fluido de perfuração apresenta uma desestruturação lenta e uma reestruturação suficientemente rápida para que os pontos de descida estejam em regime permanente. Uma vez que esse resultado não era o esperado um estudo mais aprofundado poderia ser desenvolvido, entretanto, tal análise foge do escopo do presente trabalho.

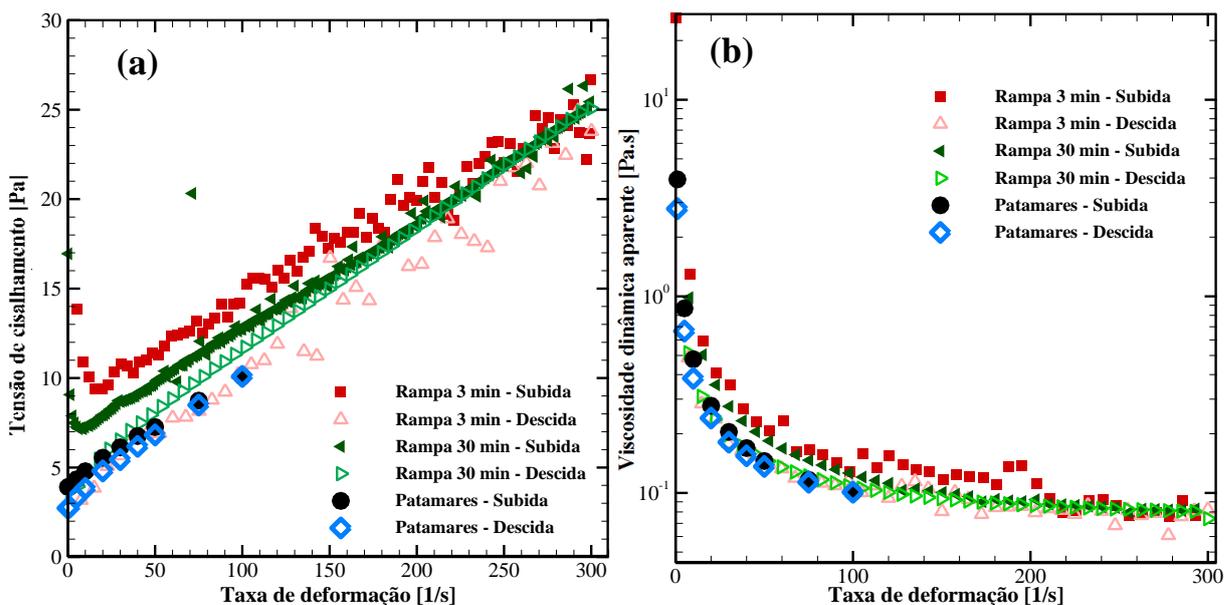


Figura 4.6. Sobreposição dos resultados de (a) tensão e (b) viscosidade pela taxa de deformação para a amostra de fluido de perfuração.

Com relação à viscosidade do fluido de perfuração, exposta na Figura 4.6 (b), nota-se que quanto mais rápida a rampa de taxa de deformação crescente, maior a diferença entre a viscosidade dinâmica medida e a viscosidade do fluido em equilíbrio. Este evento caracteriza a dependência do tempo de um fluido tixotrópico, para o qual a viscosidade decairia até a viscosidade de equilíbrio se a taxa de deformação fosse aplicada durante um período

suficientemente grande. Além disso, pode-se ressaltar que a viscosidade do fluido de perfuração, assim como a da solução de carbopol comercial, variou três ordens de grandeza durante os experimentos.

4.1.4 Óleo parafínico

Como apresentado por Andrade et al. (2017), a temperatura de equilíbrio sólido líquido, $T_{eq,SL}$, da amostra de óleo parafínico com 5% wt de parafina é de 32 °C. Dessa forma, em temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), este óleo parafínico encontra-se com viscosidade muito alta, o que dificulta sua homogeneização e inserção no reômetro. Logo, a amostra foi aquecida a 50 °C durante um dia. Essa temperatura, denominada nesse trabalho como temperatura inicial de resfriamento (T_i), foi arbitrada levando em consideração a faixa de temperaturas suportada pela estufa disponível, a melhor repetitividade de testes prévios e por ser superior à $T_{eq,SL}$. Sabe-se também que se o tempo de permanência da amostra nessa temperatura não for suficientemente grande, haverá influência em seu comportamento, portanto, o tempo mínimo foi definido como 24 horas.

Após o período na estufa, a amostra foi inserida no reômetro e submetida à temperatura de 50 °C durante 30 minutos com tensão nula. Em seguida, foi executado um resfriamento com taxa de variação de temperatura de 1 K/min até a temperatura de 4 °C, chamada de temperatura final de resfriamento (T_f). A amostra foi, então, mantida a 4 °C por 30 minutos com tensão imposta nula. O valor da taxa de resfriamento foi escolhido de forma a não prolongar de forma excessiva o tempo do experimento e manter-se dentro da faixa de taxas de resfriamento que o reômetro consegue controlar. A temperatura final de resfriamento foi definida como 4 °C para coincidir com a temperatura mínima à qual o petróleo é exposto em sua extração e transporte, i.e. temperatura do fundo do mar.

Subsequentemente, os testes de rampa de taxa de deformação foram executados. A Figura 4.7 (a) exibe as curvas resultantes. Pode-se constatar que o mesmo fenômeno de pico inicial observado para o fluido de perfuração também ocorre na amostra de óleo parafínico no teste de rampa crescente com duração de três minutos. Além disso, a diferença entre as curvas é notável. Para a rampa mais rápida, o material apresentou tensões mais altas do que quando submetido à rampa mais lenta. Uma explicação deste fenômeno é a de que a rápida variação da taxa de deformação não fornece tempo suficiente para a relaxação da estrutura cristalina. Em

outras palavras, a estrutura se apresenta ainda com tensões internas não dissipadas, distanciando seu comportamento da condição de equilíbrio.

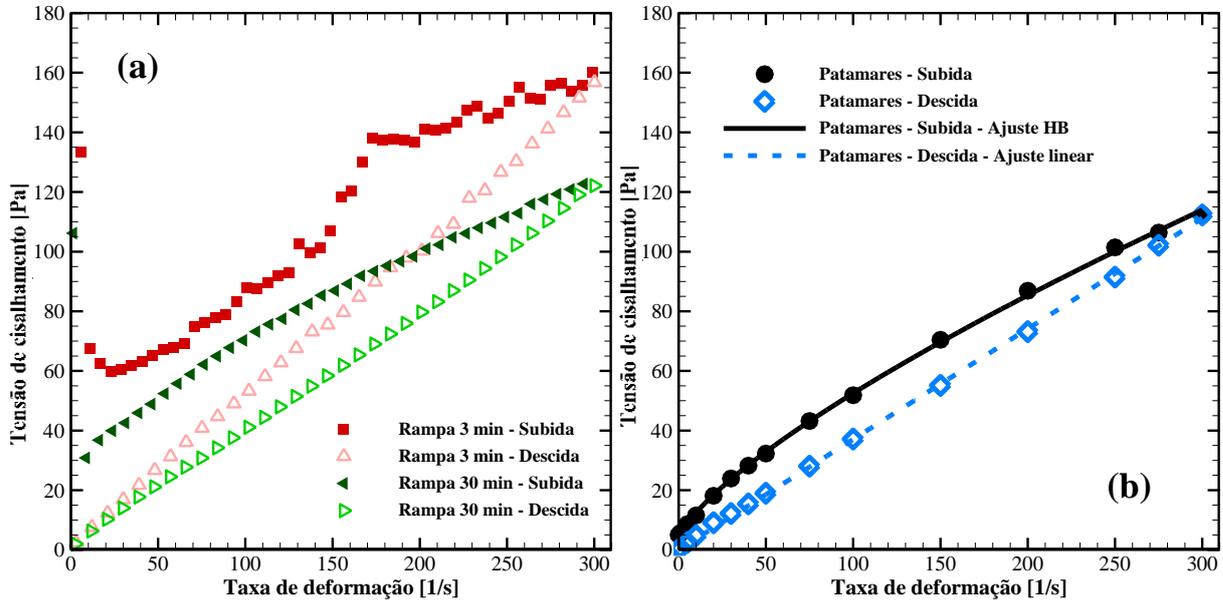


Figura 4.7. Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os testes de (a) rampas e (b) patamares para o óleo parafínico.

O resultado do teste de patamares de taxa de deformação para o óleo parafínico, exposto na Figura 4.7 (b), assim como o das rampas puderam ser ajustados pela equação de Herschel-Bulkley para a subida e por um ajuste newtoniano para a descida. Diferente do caso do fluido de perfuração, ambas as curvas representam um estado de equilíbrio para a amostra de óleo parafínico. Este fenômeno foi previamente observado por outros autores (Tarcha et al., 2015; Mendes et al., 2015a; Geri et al., 2017).

É pertinente lembrar que o óleo mineral utilizado para formulação do óleo parafínico apresenta comportamento newtoniano (Andrade, 2017), logo, torna-se interessante estudar como as curvas de patamares de taxa de deformação decrescentes, ajustadas como fluidos newtonianos, se aproximam da curva de escoamento do óleo mineral. Este estudo será apresentado na Etapa 2.

Na sequência, uma comparação entre os diferentes ajustes para as curvas de subida, utilizando o ajuste de Herschel-Bulkley e para as curvas de descida, empregando o modelo newtoniano, foi realizada. Os valores calculados são mostrados na

Tabela 4.4. Com o ajuste, foi evidenciada a distinção entre os resultados de cada procedimento. Esta diferença pode ser avaliada também na Figura 4.8 (a). Nota-se que o coeficiente de determinação (R^2) ficou com valor muito próximo ao da unidade nos ajustes newtonianos para as curvas decrescentes dos três testes.

Tabela 4.4. Parâmetros dos ajustes das curvas e área de histerese do óleo parafínico.

	Parâmetros dos ajustes						Área de histerese (Diferença percentual) [%]
	Subida				Descida		
	τ_0 [Pa]	K [Pa.s ⁿ]	n [-]	R^2 [-]	μ [Pa.s]	R^2 [-]	
Rampa 3 min	32,46	1,70	0,77	0,960	0,516	0,999	13,64
Rampa 30 min	18,65	2,68	0,64	0,999	0,402	0,999	10,74
Patamares	3,67	1,61	0,74	0,999	0,371	0,999	18,61

A partir desse fenômeno, uma divergência de opiniões pode ser gerada. A problemática se inicia à medida que a curva de escoamento é uma das formas mais difundidas de caracterização de um fluido (Souza Mendes et al. 2014). Surge, então, uma necessidade de refinar a definição de curva de escoamento previamente utilizada, uma vez que o óleo parafínico, assim como os outros fluidos intitulados dependentes do tempo e irreversíveis, apresenta mais de uma curva de tensão em função da taxa de deformação em condição de equilíbrio. Desta forma, existem dois posicionamentos possíveis: (i) Pode-se manter a definição de curva de escoamento como sendo a curva em equilíbrio, em que os fluidos dependentes do tempo apresentariam diversas curvas de escoamento e não poderiam mais caracterizar esses fluidos, (ii) ou englobar na definição que a curva de escoamento de um fluido dependente do tempo deve ser obtida para uma amostra do fluido com histórico de taxa de deformação específico. Este histórico pode ser arbitrado como, por exemplo, um patamar de taxa de deformação com valor específico ou que a amostra não tenha sido previamente submetida a uma taxa de deformação maior que a taxa de deformação imposta pelo patamar avaliado. Neste âmbito, pretende-se propor uma solução para esta questão a partir dos estudos desenvolvidos nas etapas seguintes.

Analisando os resultados obtidos para os patamares de taxa de deformação, nota-se que, para o óleo parafínico, a área percentual de histerese apresenta valor superior quando

comparado aos outros fluidos estudados. Pode-se perceber também que, assim como verificado para o fluido de perfuração, a área de histerese diminuiu com o aumento do tempo de duração da rampa ou com a diminuição da variação temporal da taxa de deformação.

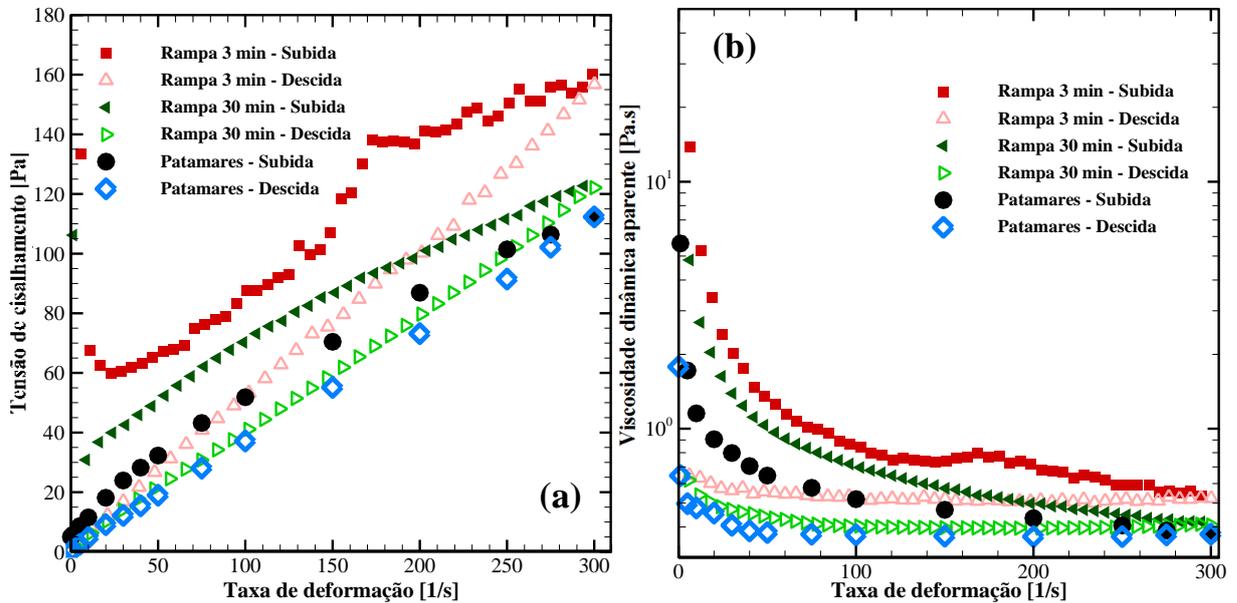


Figura 4.8. Sobreposição dos resultados de (a) tensão e (b) viscosidade pela taxa de deformação para a amostra de óleo parafínico.

Pode-se observar na Figura 4.8 (b) que as curvas de viscosidade para as rampas crescentes apresentam comportamento similar ao do fluido de perfuração, i.e. a viscosidade medida instantaneamente é superior à viscosidade da curva em equilíbrio. Para as curvas de subida (taxa de deformação crescentes), supõem-se que estas viscosidades instantâneas tenderiam ao valor da viscosidade em condição de equilíbrio com o aumento do tempo de duração da rampa. O mesmo pode ser cogitado para as curvas de descida (taxa de deformação decrescente), todavia, um estudo mais aprofundado é necessário para verificar esta afirmação, uma vez que o fluido passou por um processo reologicamente irreversível. Além disso, vale ressaltar que quanto maior a duração da rampa, mais a curva de viscosidade medida se aproxima da curva de viscosidade dos patamares de taxa de deformação, ou seja, mais próximo o fluido se encontra de sua condição de equilíbrio.

4.1.5 Síntese dos resultados obtidos na etapa 1

A partir das respostas de tensão nos testes de rampa de taxa de deformação pode-se avaliar a influência do tempo no comportamento dos fluidos. Em outras palavras, elucidar como

o aumento da duração da rampa alterava a resposta do material. Mostrou-se que as amostras de óleo padrão e solução de carbopol praticamente independem do tempo para atingir a condição de equilíbrio. Por outro lado, o comportamento do fluido de perfuração e do óleo parafínico variaram substancialmente com a variação temporal da taxa de deformação, denominada de $\dot{\gamma}$ no presente trabalho.

Os testes de patamares de taxa de deformação possibilitaram, inicialmente, a caracterização das curvas de escoamento dos fluidos estudados. Em concordância com a literatura, verificou-se que a amostra de óleo padrão exibe um comportamento newtoniano. Por sua vez, o comportamento da solução de carbopol comercial correspondeu a fluido viscoplástico, pelo formato da curva de escoamento e independência do tempo. A curva de escoamento do fluido de perfuração pôde também ser ajustada pelo modelo de Herschel-Bulkley, o que classifica-o como não newtoniano. Neste ponto, a resposta do fluido de perfuração ao teste de rampa é englobada para defini-lo como tixotrópico. Em outras palavras, embora a tensão de resposta do fluido dependa da duração da taxa de deformação aplicada, após um período suficientemente longo, o fluido atinge um ponto equilíbrio, definido por sua curva de escoamento. Vale ressaltar que um fluido modelo tixotrópico não apresentaria diferença entre a curva de escoamento de subida e descida como foi o caso do fluido de perfuração, sendo está uma possibilidade de estudo para trabalhos futuros.

À primeira vista, a resposta do óleo parafínico às rampas de taxa de deformação induz à avaliação do fluido como tixotrópico. Entretanto, ao abranger as curvas de escoamento, nota-se que o fluido não se recupera totalmente após a aplicação de uma taxa de deformação alta. Em outras palavras, o óleo parafínico passa por um processo irreversível. Desta forma, o óleo parafínico é classificado como irreversível dependente do tempo. Além disso, o mesmo material apresenta diversas respostas de tensão para a aplicação de uma taxa de deformação específica em função da taxa de deformação máxima ao qual foi submetido previamente. Indaga-se então se a curva de escoamento de um material irreversível dependente do tempo deve ser obtida por patamares com valores de taxa de deformação inferiores aos experienciados previamente pela amostra.

Em síntese, foi possível verificar que durante os patamares de taxa de deformação o óleo parafínico sofreu uma irreversibilidade, a qual foi estudada nas etapas seguintes.

4.2 Etapa 2

Como previamente citado, Mendes et al. (2015a) avaliaram a influência da máxima taxa de deformação na curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação por meio de testes de rampas. Os autores obtiveram os resultados apresentados na Figura 4.9(a), a partir da qual pode-se verificar que a curva de tensão pela taxa de deformação se altera após o material ser submetido a elevadas taxas de deformação. Os pontos numerados na figura foram explicados na Figura 3.6. Os pontos representados como linha contínua indicam as rampas decrescentes de taxa de deformação, enquanto os símbolos indicam as rampas crescentes. As três quedas de tensão de cisalhamento em uma taxa de deformação constante indicam os patamares de taxa de deformação: (1) Dos pontos 1 até 2 – patamar de taxa de deformação de $1,0 \text{ s}^{-1}$ com duração de 1 hora e 30 minutos logo após o resfriamento para relaxação da amostra. (2) Dos pontos 4 até 5 – patamar de taxa de deformação de $10,0 \text{ s}^{-1}$ durante uma hora e (3) dos pontos 7 até 8 – patamar de $100,0 \text{ s}^{-1}$ com mesma duração.

Nota-se na Figura 4.9(a) que a tensão de cisalhamento caiu após os patamares citados. Se está variação não for relacionada com o tempo de duração do teste, pode-se dizer que o cisalhamento diminui a tensão de cisalhamento do material para uma taxa de deformação constante, i.e., a viscosidade dinâmica aparente diminui. Além disso, a diferença entre as

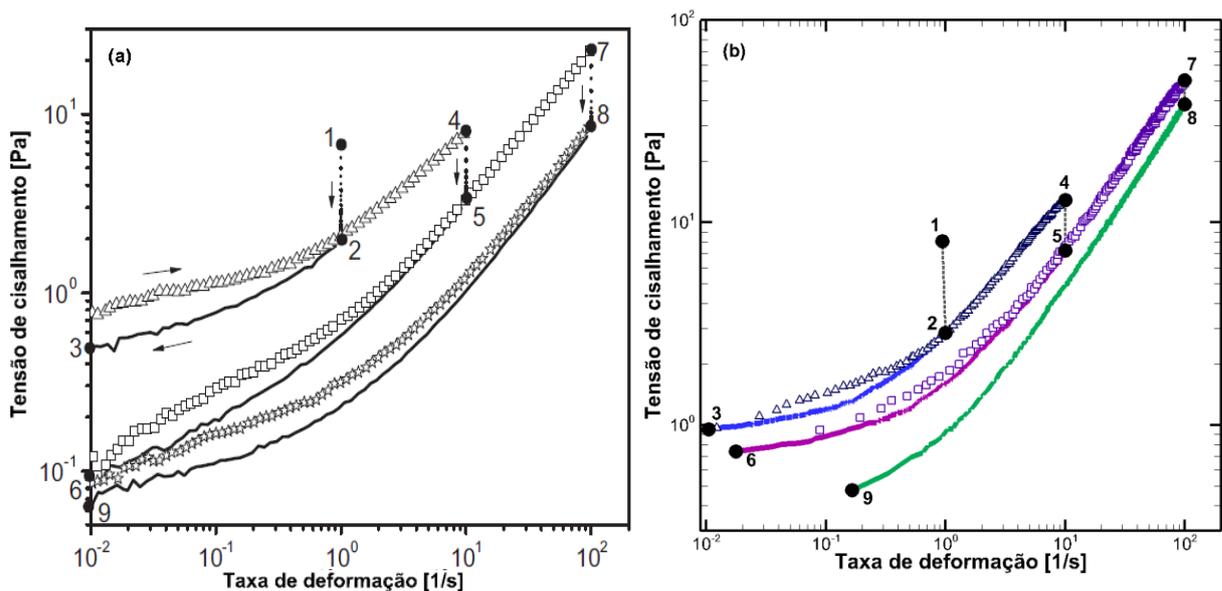


Figura 4.9. (a) Resultados de Mendes et al. (2015a) em comparação com (b) os resultados obtidos para experimento similar.

rampas antes e depois dos patamares de taxa de deformação evidenciam a possível influência da máxima taxa de deformação no comportamento reológico do óleo parafínico estudado.

Em suma Mendes et al. (2015a) concluíram que a taxa de deformação máxima a que o fluido é submetido influencia na posterior resposta de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação. É importante ressaltar que os autores denominam este resultado de curva de escoamento, o que não condiz com a definição utilizada no presente trabalho, uma vez que os testes de rampa não garantem o regime permanente de materiais que apresentam dependência do tempo.

Foram executados testes com etapas similares as de Mendes et al. (2015a), resultando na Figura 4.9. Visualmente, pode-se verificar que o comportamento da amostra estudada é coerente ao comportamento da amostra estudada pelos autores.

Após verificar que a máxima taxa de deformação influencia na curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação, torna-se relevante avaliar se esta influência também é vista para a curva de escoamento do óleo parafínico. Vale ressaltar, que dependendo do tempo de rampa, materiais puramente tixotrópicos, i.e., que apresentam completa reversibilidade de suas características reológicas, podem apresentar comportamentos similares aos apresentados na Figura 4.9. Portanto, avaliar a influência da máxima taxa de deformação na curva de escoamento em equilíbrio do material pode contribuir em dois aspectos importantes: (i) conseguir separar efeitos da dependência temporal da resposta de viscosidade do material e a influência da taxa de deformação máxima na viscosidade. Se o material não estiver em equilíbrio, os dois efeitos estão presentes na resposta do material. (ii) Como já abordado no presente trabalho, a curva de escoamento em equilíbrio é fundamental para a calibração de modelos constitutivos que buscam reproduzir o comportamento reológico do material. O primeiro passo para calibração de modelos constitutivos é a obtenção das constantes em regime permanente, portanto, a partir da curva de escoamento do material.

Antes de obter a curva de escoamento deve-se definir o tempo dos patamares de taxa de deformação, i.e. o tempo para que a viscosidade do fluido entre em regime permanente para cada taxa de deformação imposta. Para isso a amostra de óleo parafínico, após resfriamento, foi deixada sob cisalhamento constante pelo período de 14 horas. O resultado é mostrado na Figura 4.10. O resfriamento foi executado com taxa de resfriamento de 1 K/min de 50 até 4 °C. Em seguida o cisalhamento foi imposto com taxa de deformação de 10 s^{-1} .

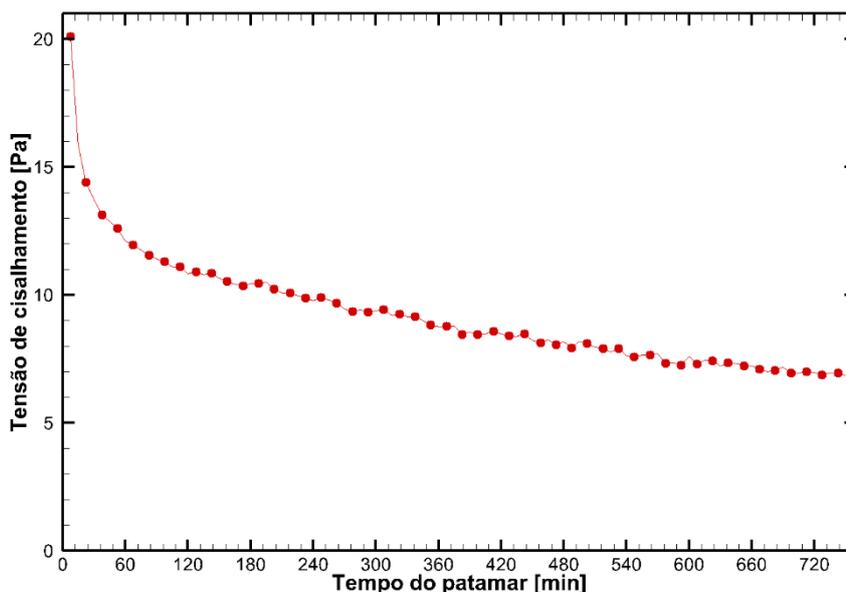


Figura 4.10. Tensão de cisalhamento aparente em função do tempo para taxa de deformação constante de $10,0 \text{ s}^{-1}$.

Observa-se que a tensão de cisalhamento diminui com o tempo e não atinge condição de equilíbrio. Sabe-se que longos períodos podem influenciar nos resultados reológicos pela degradação da amostra, entretanto, em nenhum momento observa-se um patamar de viscosidade, o que indicaria um regime permanente. O mesmo comportamento foi verificado por Vargas et al. (2018). Os autores constatam que a viscosidade do petróleo parafínico inicialmente decai de forma brusca para, em seguida, manter-se crescente durante o período de 7 horas por eles analisado. Durante o experimento, os autores mantiveram a taxa de deformação constante de $500,0 \text{ s}^{-1}$. Eles atribuem este comportamento a evaporação de voláteis da amostra de petróleo.

A falta de regime permanente é notória e estimula o estudo dos efeitos por trás deste fenômeno. Diversas hipóteses podem ser consideradas, como: (i) a migração contínua dos cristais para regiões de baixa taxa de deformação na geometria (Fernandes et al., 2017a); (ii) evaporação de voláteis durante o cisalhamento; (iii) a amostra pode estar secando durante o teste, com isso, diminuiria a quantidade de amostra no gap; (iv) pode estar acontecendo o fenômeno de bandas de cisalhamento (*shear banding*) ao longo da amostra, e por isso, o material não atinge condição de equilíbrio; e (v) esse pode ser o comportamento reológico do material. O estudo sobre o estado de equilíbrio do petróleo e do óleo parafínico ainda é recente e pode ser aprofundado em trabalhos futuros.

Conclui-se então que a amostra avaliada não atinge regime permanente, o que impossibilita a definição exata de uma curva de escoamento. Apesar disso, pode-se notar que a variação da viscosidade diminui consideravelmente com o tempo, principalmente nos primeiros minutos. Verifica-se então um impasse: Quanto maior o tempo do patamar, maior a influência da evaporação da amostra e quanto menor o patamar, mais acentuada a variação da viscosidade dinâmica aparente. Para continuidade do trabalho optou-se por utilizar patamares de taxa de deformação com duração de 30 minutos, região na qual a variação da viscosidade com o tempo já não é tão acentuada como nos primeiros minutos de teste.

Inicialmente, foram realizados testes de patamares de taxa de deformação com a máxima taxa de deformação de $500,0 \text{ s}^{-1}$. Foram executados patamares de subida seguidos por patamares de descida. O resultado é apresentado na Figura 4.11, na qual as setas indicam os patamares crescentes e decrescentes. Cada ponto mostrado equivale a média de três testes, realizados para garantir repetitividade experimental. Nota-se que as curvas – crescente e decrescente, diferem-se de forma significativa, principalmente para patamares relativamente baixos. A área entre as curvas foi calculada para efeitos comparativos. Vale ressaltar que o termo “área de histerese” é utilizado para indicação de tixotropia, uma vez que a variação entre

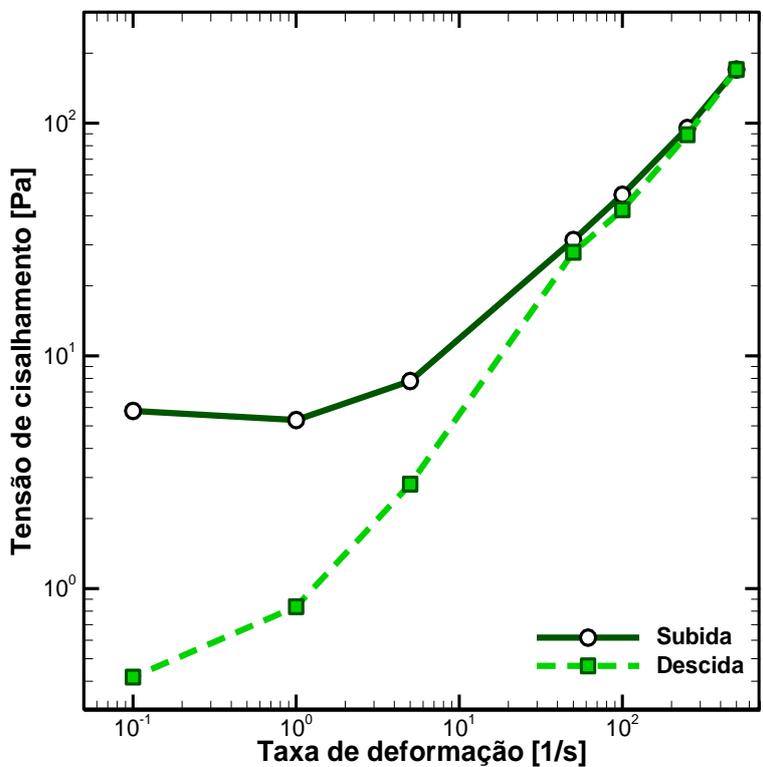


Figura 4.11. Curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação com patamar máximo de $500,0 \text{ s}^{-1}$.

as curvas que não estão em regime permanente se dá pela dependência do tempo. Portanto, este termo não será aplicado para a análise do óleo parafínico, considerando que a área pode depender não somente do tempo, mas também da máxima taxa de deformação. Para o resultado apresentado, o valor absoluto da área é de 2136,9 Pa/s.

Na sequência, foram executados os testes com máxima taxa de deformação de 5,0 e 50,0 s⁻¹ e os resultados são mostrados na Figura 4.12. Primeiramente, nota-se que os três experimentos apresentaram divergência entre as curvas de patamares crescentes e decrescentes. Verifica-se também que a diferença entre as curvas diminui para máximas taxas de deformações menores. Para as taxas de deformação máximas de 5,0 e 50,0 s⁻¹ a área entre as curvas equivale a 2,4 e 155,4 Pa/s, respectivamente.

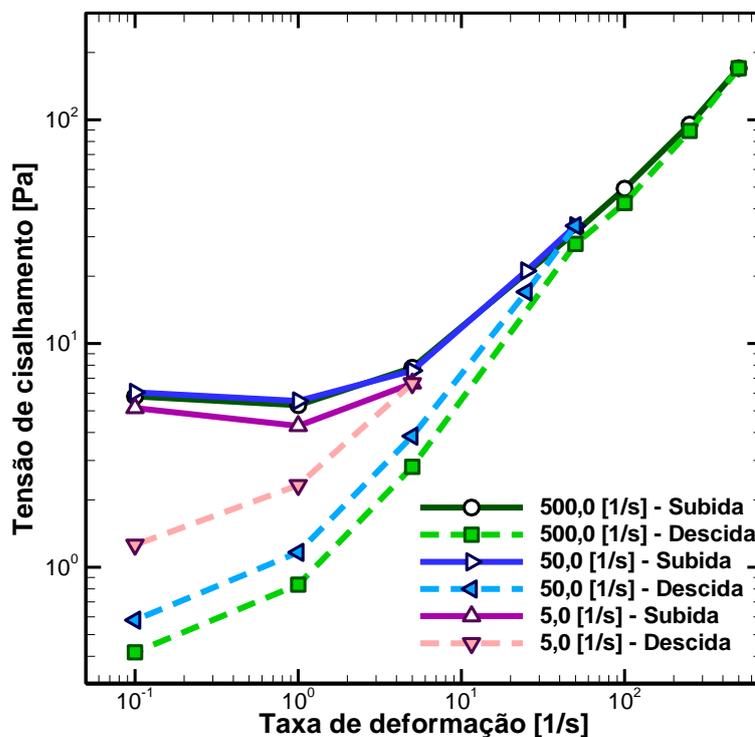


Figura 4.12. Curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação com patamar máximo de 5,0; 50,0 e 500,0 s⁻¹.

Para análise comparativa, a curva de escoamento do óleo mineral foi levantada. Sabe-se, a partir de testes internos, que o óleo mineral utilizado caracteriza-se como newtoniano. Portanto, sua curva de escoamento pôde ser obtida a partir de uma rampa de taxa de deformação. Com o resultado, apresentado na Figura 4.13, foi executado um ajuste linear, a partir do qual definiu-se que a viscosidade dinâmica do óleo mineral é de 84,4 mPa.s.

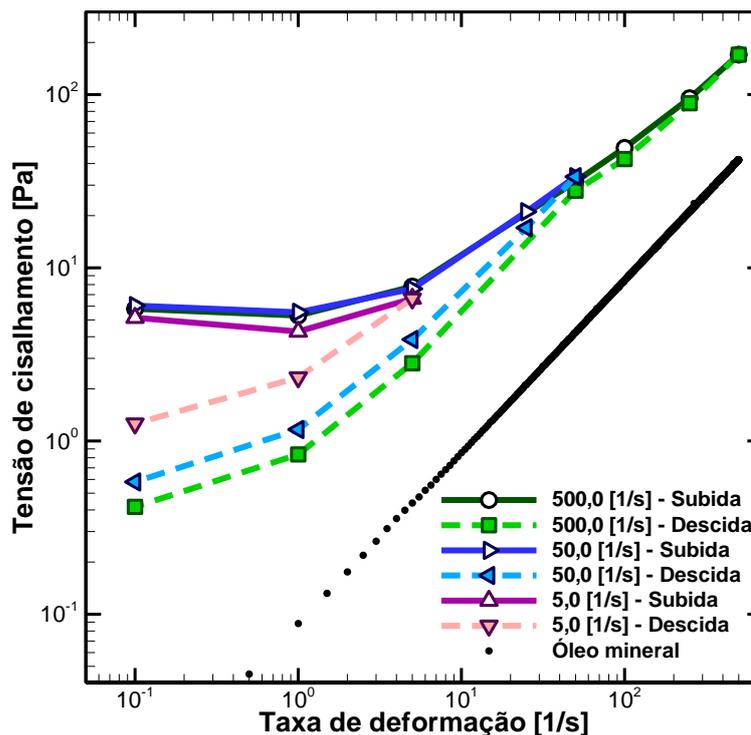


Figura 4.13. Comparação das curvas do óleo parafínico com a curva de escoamento do óleo mineral puro.

Para os resultados apresentados do óleo parafínico na etapa 1 foi verificado que a curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação apresentou comportamento não newtoniano para os patamares e rampas crescentes e comportamento newtoniano para as taxas decrescentes. É interessante notar que as curvas decrescentes se ajustam bem em regressão linear. Para a curva decrescente com máxima taxa de deformação de $500,0 \text{ s}^{-1}$, por exemplo, o ajuste linear resultou em viscosidade dinâmica de $347,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, com coeficiente de determinação igual a $0,995$. Apesar do valor do ajuste não ser parecido com o do óleo mineral, pode-se observar, pela Figura 4.13, que o óleo parafínico apresenta viscosidade dinâmica aparente significativamente parecida com a do óleo mineral entre alguns patamares. Por sua vez, para a máxima taxa de deformação de $50,0 \text{ s}^{-1}$ o ajuste linear apresentou coeficiente de determinação de $0,999$ e viscosidade dinâmica de $674,5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Resumidamente, foi observado que a curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação se alterou após o patamar de valor máximo. Quanto maior o patamar máximo, maior foi a diferença observada. Os testes de patamares maiores acarretam em testes mais longos, uma vez que mais pontos intermediários são medidos. Desta forma, torna-se difícil distinguir entre os efeitos do tempo dos efeitos da taxa de deformação máxima aplicada. Vale ressaltar que a dificuldade se dá pelo fato do óleo parafínico estudado não atingir condição de

equilíbrio, a qual possibilitaria a análise do comportamento do fluido de forma independente do tempo.

4.3 Etapa 3 – Visualização

Inicialmente, durante os testes com o óleo parafínico no sistema *Rheoscope*[®] notou-se que a resolução das imagens depende significativamente do espaçamento, como apresentado na Figura 4.14³. Com o espaçamento de 1,0 mm, o mesmo utilizado nos resultados apresentados dos testes com placas ranhuradas, a imagem se apresenta completamente fosca, não sendo possível a visualização dos cristais. Desta forma, tornou-se necessária a diminuição do espaçamento. Como previamente apresentado, o espaçamento não deve ser muito pequeno para que não ocorra o travamento de cristais na geometria, o que interferiria no escoamento. Em suma, quanto menor o espaçamento, melhor a resolução das imagens dos cristais e quanto maior o espaçamento, menor as chances de interferência da geometria no escoamento (Marchesini et al. 2012) e mais próximas as imagens estarão de retratar o estado da amostra nos testes com placas ranhuradas (espaçamento de 1 mm). Logo, foi escolhido o espaçamento de 0,6 mm. Após avaliar as imagens mostradas na Figura 4.14, avaliou-se que o tamanho médio dos cristais neste caso é de 68 µm. Retomando o critério de que o espaçamento deve ser pelo menos 10 vezes maior que o diâmetro da partícula (Frigaard et al. 2017), o espaçamento mínimo para este caso seria 0,68 mm. No caso dos testes com *Rheoscope*[®], o principal objetivo seria observar alterações nas parafinas, logo, a autora considerou a resolução das imagens como sendo um fator preferencial ao critério do máximo espaçamento entre placas para testes reológicos. Vale ressaltar que as decisões tiveram como base o fato de que, com exceção das imagens, os resultados obtidos com o *Rheoscope*[®] não serão utilizados para análises.

Um parâmetro fundamental para aquisição das imagens é o foco. O foco define em qual profundidade da amostra a câmera está filmando. O sistema *Rheoscope*[®] proporciona variação do foco maior que os espaçamentos usuais, ou seja, a câmera pode focar em posições abaixo da placa e a cima da geometria. A nitidez da imagem é utilizada como ferramenta para verificar se o foco está posicionado de forma a capturar o espaçamento entre a geometria e a placa³. O foco para as imagens mostradas foi definido como 2,96 mm. O valor 2,96 mm é utilizado pelo sistema *Rheoscope*[®] e representa a distância da lente até o ponto onde a imagem

³A forma de obter o foco foi filmada e disponibilizada no link: <https://youtu.be/fg7WQGg8YWE>

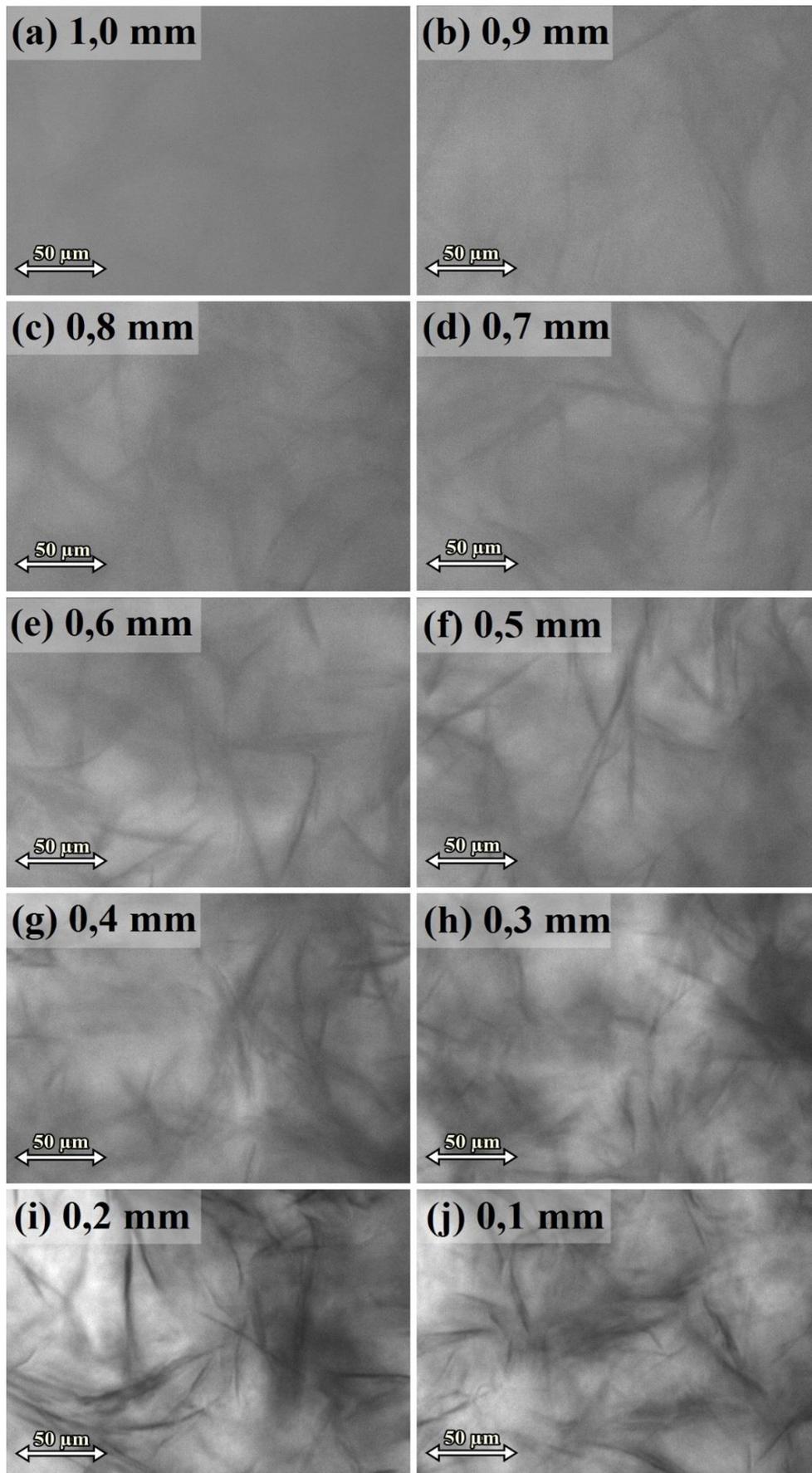


Figura 4.14. Resolução dos cristais de parafina com a variação do *gap*.

está sendo obtida. Como a lente está posicionada abaixo da placa inferior, faz sentido o foco ser superior ao tamanho do espaçamento entre placas.

Ao realizar os testes com o sistema de visualização de parafina busca-se retratar fielmente o que acontece durante os testes com placas ranhuradas. Apesar da diminuição do espaçamento, os outros parâmetros dos testes foram mantidos. Relembrando, para os três testes, assim como para os testes de placas ranhuradas, a amostra foi submetida a um histórico térmico e de cisalhamento similar. Na sequência, a amostra foi sujeita a uma rampa até atingir a máxima taxa de deformação, a qual foi mantida durante o patamar.

Apesar de mesmo histórico térmico e de cisalhamento, a amostra apresenta variação de posição dos cristais para cada troca de amostra, logo, foram adquiridas imagens após o resfriamento para todos os testes. Durante todo o cisalhamento que se seguiu as imagens foram monitoradas e salvas após o término do patamar. O primeiro teste executado foi com máxima taxa de deformação de $5,0 \text{ s}^{-1}$.

A câmera foi mantida com a configuração de foco 2,96 mm e posição radial de 6,86 mm durante o cisalhamento – rampa e patamar. Notou-se que a imagem se manteve estática apesar da taxa de deformação imposta pela geometria. Na Figura 4.15 pode-se observar a imagem de mesmas configurações antes e após o cisalhamento⁴. Este fenômeno pode ser explicado pelo deslizamento da geometria na interface com a amostra, o que era cogitado previamente ao experimento pela utilização da geometria polida. Para avaliar a hipótese de deslizamento três etapas complementares foram elaboradas: (1) Foram realizados os testes com as demais taxas de deformação para verificar se as imagens se mantinham estáticas; (2) foi executado um teste com geometria ranhurada, espaçamento de 0,6 mm e mesmas etapas do teste feito para a aquisição de imagens para comparação de tensão e (3) foi executado a variação do foco para definir se existe deslizamento ou bandas de deslizamento (*shear banding* em inglês). *Shear banding* é um fenômeno que pode ocorrer com materiais dependentes do tempo em que durante a rotação da geometria em teste reométrico, a amostra que está confinada entre as geometrias não apresenta taxa de deformação uniforme ao longo do espaçamento (Dimitriou et al., 2012; Mendes et al., 2015a). Em outras palavras, uma parte da amostra pode estar sendo cisalhada com taxa de deformação maior do que outra parte que está mais próxima à superfície da geometria que está parada. Mendes et al. (2015a) mostraram que esse fenômeno também ocorre para óleos parafínicos formulados.

⁴ Foi publicado um vídeo mostrando este fenômeno no link: <https://youtu.be/hiMp-BngYVI>

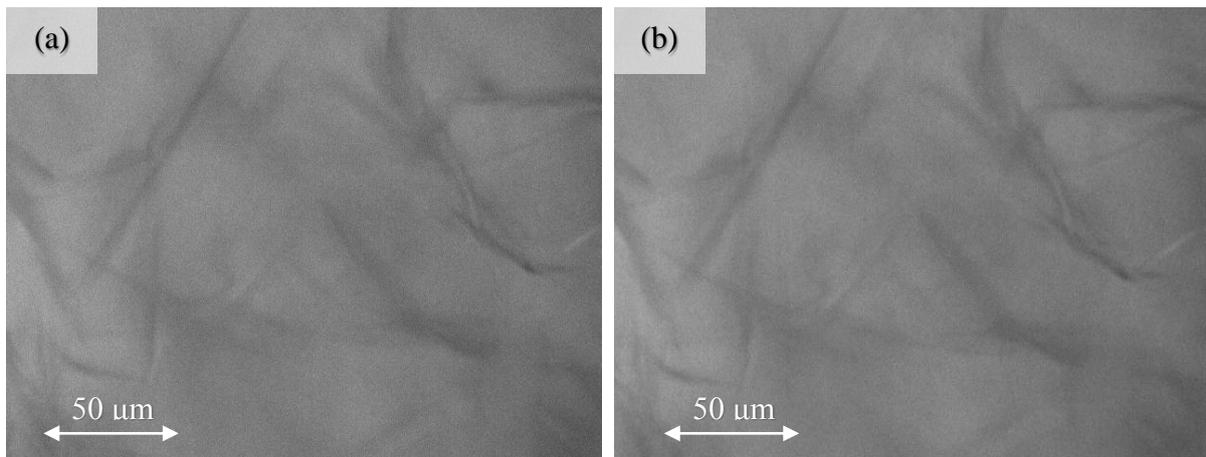


Figura 4.15. Cristais de parafina (a) antes e (b) depois do cisalhamento de $5,0 \text{ s}^{-1}$.

Para as outras duas taxas avaliadas, $50,0$ e $500,0 \text{ s}^{-1}$, o mesmo comportamento foi verificado. Para ilustração, as imagens antes e depois do cisalhamento de $50,0 \text{ s}^{-1}$ são apresentadas na Figura 4.16. Nota-se que as imagens são iguais. A análise é facilitada durante o teste, período no qual observa-se que a imagem permanece estática.

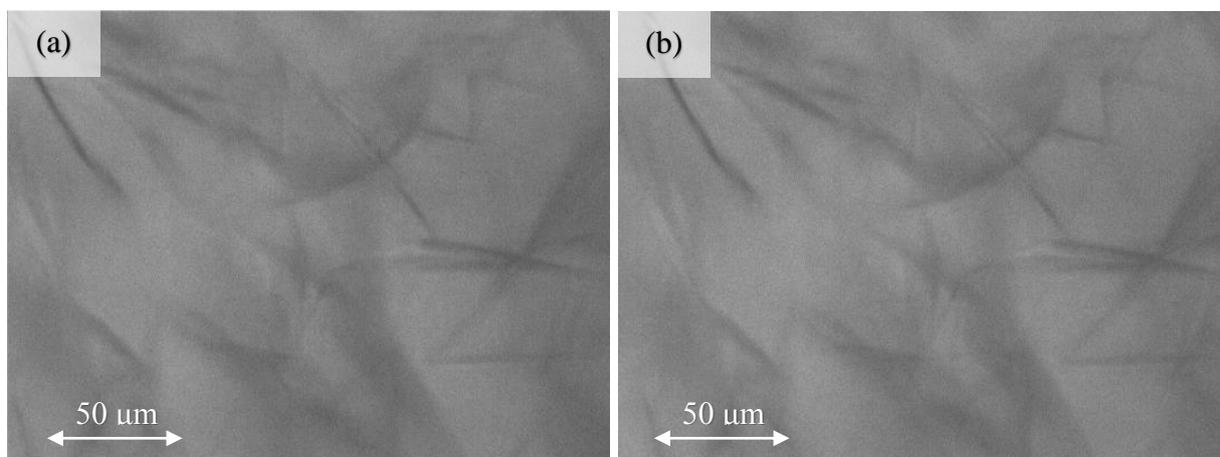


Figura 4.16. Cristais de parafina (a) antes e (b) depois do cisalhamento de $50,0 \text{ s}^{-1}$.

Para verificar a hipótese de deslizamento foram realizadas variações no foco. Ao variar o foco pode-se visualizar diferentes posições ao longo do espaçamento entre as placas paralelas e verificar a amostra nesses pontos. Pretendeu-se com esse experimento verificar se a amostra encontra-se estática em toda sua extensão ou se ocorre o fenômeno de bandas de cisalhamento. A variação foi executada durante o cisalhamento de $500,0 \text{ s}^{-1}$ e verificou-se que as imagens permanecem estáticas durante o cisalhamento mesmo com a variação do foco. Este resultado, em complemento aos apresentados anteriormente, mostra que a hipótese de deslizamento é

coerente. Em testes preliminares realizados por outros alunos no LabREO do CERNN, o mesmo comportamento foi observado durante resfriamento dinâmico da amostra de óleo parafínico.

Por fim, foram executados testes iguais com geometria polida e ranhurada. A estrutura do teste foi a mesma utilizada para a visualização das imagens com taxa de deformação de $500,0 \text{ s}^{-1}$: Tempo de 20 minutos para a homogeneização da temperatura de 50°C , resfriamento com taxa de 1 K/min , repouso de 20 minutos, intervalo de 10 minutos (durante o qual seriam adquiridas as imagens), rampa de $0,0$ até $500,0 \text{ s}^{-1}$ com duração de 5 minutos e patamar de $500,0 \text{ s}^{-1}$ com duração de 30 minutos. A tensão durante o patamar foi avaliada para comparação entre as geometrias. A comparação é apresentada na Figura 4.17.

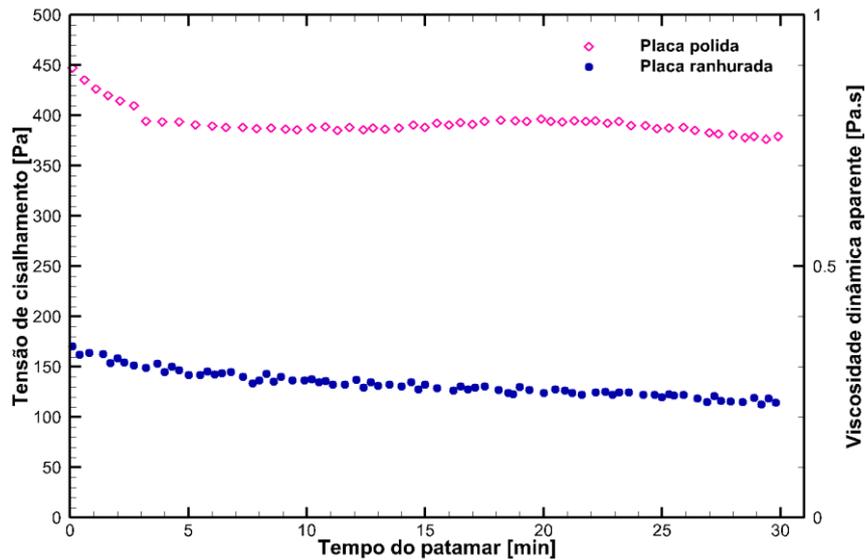


Figura 4.17. Tensão de cisalhamento pelo tempo do patamar de taxa de deformação de $500,0 \text{ s}^{-1}$ para geometria placa-placa ranhurada e placa polida com base de vidro.

Nota-se que a tensão de cisalhamento durante o patamar de taxa de deformação foi consideravelmente superior para a geometria polida do que para a geometria ranhurada. Sabe-se que o programa computacional acoplado ao reômetro calcula a taxa de deformação a partir do espaçamento definido ao início do teste. Como hipótese, o cálculo considera que o escoamento ocorre em todo o espaçamento gap. A taxa de deformação [s^{-1}] é calculada a partir da equação (4). Em seguida, a tensão de cisalhamento é calculada com a equação (5).

$$\dot{\gamma}_{yx} = \frac{v}{H} \quad (4)$$

$$\tau_{yx} = \mu \dot{\gamma}_{yx} \quad (5)$$

sendo v a velocidade em [m/s], H o espaçamento em [m] e μ a viscosidade dinâmica aparente em [Pa.s].

Se houver *shear banding*, o espaçamento real será inferior ao definido no reômetro, como ilustra a Figura 4.18(b). Avaliando a equação (4), percebe-se que ao diminuir a altura real do escoamento (h) a taxa de deformação real aumenta. Considerando que a viscosidade dinâmica aparente é a mesma ao longo da altura, a tensão também aumenta. Com isso, avalia-se que se houver *shear banding*, a taxa de deformação real no escoamento é superior à taxa de deformação definida pelo reômetro caso o escoamento ocorresse em toda a amostra. Dessa forma, apesar do reômetro indicar que está com a taxa de deformação de 500 s^{-1} , como a região que ocorre o escoamento é inferior ao espaçamento entre as placas, a taxa de deformação real nessa região é superior à 500 s^{-1} . Em outras palavras, a Figura 4.17 estaria apresentando a tensão de cisalhamento para diferentes taxas de deformação aplicadas na amostra. Em suma, pode-se dizer que isso ocorre uma vez que o reômetro considera o escoamento em todo o espaçamento para os cálculos. Se a geometria girasse livremente (deslizamento total) a tensão de cisalhamento seria nula.

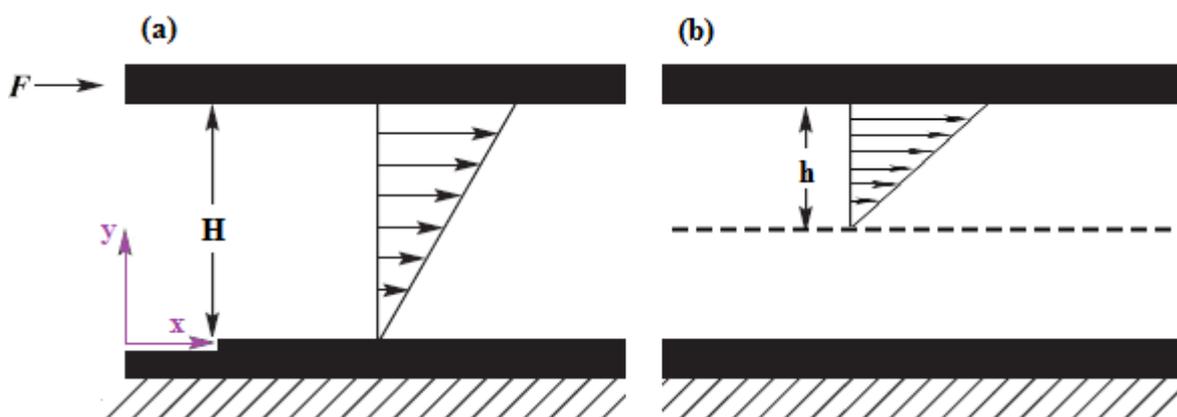


Figura 4.18. Ilustração de escoamento entre placas (a) sem deslizamento e (b) com *shear bending*.

Retomando o resultado apresentado na Figura 4.17, pode-se verificar que a tensão de cisalhamento da geometria polida foi superior à da geometria ranhurada. Este resultado mostra, de forma quantitativa, que o deslizamento não é total, i.e. que ocorre *shear banding*. É interessante notar que com as imagens obtidas nos testes anteriores, não foi possível observar movimentação da amostra, mesmo com a variação do foco. Diversas hipóteses podem ser levantadas, como, por exemplo: (1) Que a altura do *shear banding* (h) seja tão pequena que não foi possível observar pelo *Rheoscope*[®] ou (2) que a falta de foco na proximidade da geometria

mascare a movimentação dos cristais de parafina. Para validar qual ou se alguma dessas hipóteses é real, estudos mais aprofundados são necessários.

4.4 Síntese do Capítulo 4

Inicialmente, neste capítulo foram avaliadas as propriedades reológicas dos quatro fluidos estudados. Foram detalhados os resultados dos testes de rampas e de patamares de taxa de deformação. Os testes de patamares de taxa de deformação permitiram avaliar a curva de escoamento dos quatro fluidos. De forma análoga, os testes de rampa de taxa de deformação possibilitaram investigar a influência do tempo no comportamento reológico de cada amostra. A partir destes resultados foi possível categorizar o óleo padrão, a solução de carbopol comercial, o fluido de perfuração e o óleo parafínico como fluidos, respectivamente, newtoniano, viscoplástico, tixotrópico e irreversível dependente do tempo. É importante ressaltar que foi evidenciado que o óleo parafínico apresenta curva de escoamento crescente como fluido viscoplástico e decrescente como fluido newtoniano.

Dentre as características observadas no óleo parafínico, destacam-se sua grande dependência com relação ao tempo, averiguada pela magnitude percentual de sua área de histerese, sua irreversibilidade reológica após submissão a uma taxa de deformação relativamente alta e, por fim, sua característica newtoniana durante as curvas de taxa de deformação decrescentes.

A influência da máxima taxa de deformação no comportamento reológico do óleo parafínico foi averiguada a partir dos testes de rampas de taxa de deformação. Os testes seguiram a metodologia desenvolvida por Mendes et al. (2015) e os resultados obtidos foram compatíveis.

Em seguida, foi verificado que a amostra de óleo parafínico estudada não apresenta condição de equilíbrio. Os testes de patamares de taxa de deformação foram executados, apesar disso, e notou-se que a alteração da curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para a variação da máxima taxa de deformação. Definiu-se que aprofundamento dos testes são necessários para distinguir os efeitos causados pela máxima taxa de deformação dos causados pela variação da viscosidade dinâmica aparente com o tempo.

Durante o processo de aquisição de imagens dos cristais de parafina, notou-se que a nitidez da imagem depende do espaçamento, o qual foi diminuído para 0,6 mm. Averiguou-se que a imagem fica estática durante o cisalhamento para as três taxas aplicadas: 5,0, 50,0 e

500,0 s⁻¹. A variação do foco resultou em imagens também estáticas apesar da rotação da placa superior. Após a execução de testes reológico comparativos entre as geometrias, notou-se que a tensão de cisalhamento é superior durante o patamar com geometria polida quando comparada com o resultado para a geometria de placa-placa ranhurada. A partir desses resultados, a principal hipótese para explicar a diferença entre as tensões obtidas nos dois testes é a existência de bandas de cisalhamento (*shear banding*) ao longo da amostra.

5 CONCLUSÕES

Nos resultados apresentados abrange-se a classificação e caracterização de diferentes fluidos, a análise aprofundada da influência da taxa de deformação na curva de escoamento do óleo parafínico formulado e a avaliação das imagens dos cristais de parafina. Pode-se, em suma, concluir a partir dos resultados obtidos:

1. Para fluidos independentes do tempo a curva de escoamento pode ser obtida a partir de rampas de taxa de deformação;
2. As curvas de escoamento de fluidos dependentes do tempo devem ser obtidas a partir de patamares, sejam patamares de taxa de deformação ou de tensão de cisalhamento. Os patamares devem ser longos o suficiente para que o comportamento do fluido atinja o equilíbrio;
3. O escoamento do óleo parafínico estudado não atinge regime permanente com as condições avaliadas. O mesmo fenômeno foi verificado por Vargas et al. (2018) para uma amostra de petróleo parafínico;
4. A partir dos testes de rampas de taxa de deformação nota-se que a máxima taxa de deformação imposta altera a curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação do fluido. Foi executada metodologia similar à de Mendes et al. (2015a) e pôde-se verificar coerência entre os resultados obtidos. Ainda assim, mantém-se interessante a avaliação deste fenômeno a partir de uma condição de equilíbrio (regime permanente);
5. Os resultados dos patamares de taxa de deformação apresentaram também a influência da máxima taxa de deformação na curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação do óleo estudado. A falta de regime permanente do fluido dificulta a diferenciação da influência da máxima taxa de deformação e do tempo de teste. Sugere-se, como descrito na sessão 5.1, que o regime permanente do escoamento do óleo parafínico seja estudado de forma mais aprofundado em trabalhos futuros;
6. Para o fluido estudado notou-se que o espaçamento (*gap*) influencia de forma significativa a resolução dos cristais de parafina no sistema *Rheoscope*[®]. Quanto menor o espaçamento, mais nítida a imagem. Para a escolha do espaçamento deve-se avaliar as limitações impostas pelo reômetro e pelo fluido para que o espaçamento não interfira no escoamento entre as placas;
7. O *shear banding* da geometria polida do *Rheoscope*[®] na interface com a amostra foi verificado. Para suportar a hipótese de deslizamento parcial foram realizados testes adicionais, que abrangeram a variação do foco e a comparação com a placa-placa

ranhurada. Os resultados corroboraram fortemente com a hipótese de *shear banding*. Pode-se concluir que para o óleo parafínico formulado este método de aquisição de imagens não pode ser utilizado para a visualização das parafinas em testes dinâmicos sem considerar o este fenômeno.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

A partir das conclusões obtidas, sugere-se para trabalhos futuros:

1. Utilização de outras formas de visualização de parafinas que permitam o cisalhamento da amostra e o controle da temperatura. Vale citar que a UTFPR conta hoje com um sistema de aquisição de imagens MEV. Como previamente explicado, para a utilização desse método é necessária a desidratação da amostra seguida por aplicação de fina camada metálica. Além da dificuldade de execução, esta preparação da amostra dificulta o controle de temperatura – para os experimentos apresentados a amostra deveria ser mantida e desidratada em temperatura de 4°C, ou realizar todos os testes novamente em temperatura ambiente.
2. Aprofundamento da análise em regime permanente para óleos formulados. Diferentes abordagens de estudo podem ser escolhidas, principalmente para avaliar se algum parâmetro interfere na obtenção do regime permanente. Para este estudo pode-se variar diversos parâmetros, como a concentração de parafina, temperatura da amostra, histórico térmico e histórico de cisalhamento. Pode-se também buscar a análise do que acontece com os cristais de parafina ao longo do tempo utilizando imagens;
3. Execução de patamares de taxa de deformação crescentes e decrescentes seguidos por patamares crescentes até taxa de deformação máxima superior ao maior patamar anterior. A execução destas rampas em um teste único (mesma amostra) pode propiciar continuação da análise da influência da taxa de deformação máxima na curva de escoamento do óleo parafínico. Para definição da curva de escoamento seria interessante se a análise de regime permanente estivesse previamente concluída.

REFERÊNCIAS

- ANDRADE, D. E. V.; BAGGIO, S.C.F.; BALVEDI, G.A.S.; FRANCO, A.T.; NEGRÃO, C.O.R. **The influence of the thermal history on the mechanical behavior of waxy crude oil.** In: 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering - COBEM. 2015a.
- ANDRADE, D.E.V.; CRUZ, A.C.B.; FRANCO, A.T.; NEGRÃO, C.O.R. **Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils.** *Rheol Acta* 54:149–157. 2015b.
- ANDRADE, D.E.V.; FERNANDES, R.R.; SANTOS, T.G.M.; CECCON, E.V.; DA CRUZ, A.C.B.; FRANCO, A.T.; NEGRÃO, C.O.R. **Curve-fitting equation for prediction of the start-up stress overshoot of an oil-based drilling fluid.** *J Pet Sci Eng* 146:902–908. 2016.
- ANDRADE, D.E.V.; MARCELINO NETO, M.A.; NEGRÃO, C.O.R. **The importance of supersaturation on determining the solid-liquid equilibrium temperature of waxy oils.** *Fuel*, V. 206, 516-523, 2017.
- ANDRADE, Diogo E.V. **Influência do histórico térmico na morfologia dos cristais de parafina e nas características reológicas de óleos parafínicos em baixas temperaturas.** 150 f. Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.
- ASTARITA, G.; MARRUCCI, G. **Principles of non-Newtonian Fluid Mechanics.** McGraw-Hill, 1974.
- BAKER HUGHES. **Asphaltene and Paraffin Control.** Disponível em: <<https://www.bakerhughes.com/products-and-services/production/upstream-chemicals/flow-assurance-services/asphaltene-paraffin-control-ppds>>. Acesso em: Junho de 2018.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology.** Elsevier, 1989.
- BARNES, H. A. **The yield stress—a review or —παντα ρειλ—everything flows?** *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 81, n. 1–2, p. 133–178, 1999.
- BARNES, Howard A. **A handbook of elementary rheology.** Dyfed, Wales: The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Department of Mathematics, SY23 3BZ. 2000.
- BIRD, R.B.; ARMSTRONG, R.C.; HASSAGER, O. **Dynamics of Polymeric Liquids.** Vol. 1, 6nd ed., John Wiley and Sons: New York, USA. 1987.
- BONN, D.; PAREDES, J.; DENN, M.M.; BERTHIER, L.; DIVOUX, T.; MANNEVILLE, S. **Yield Stress Materials in Soft Condensed Matter.** arXiv:1502.05281v1. 2015.
- CHHABRA, R.P.; RICHARDSON, J.F. **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology,** IChemE. 1999.

- DA SILVA, J.A.L.; COUTINHO, J.A.P. **Dynamic rheological analysis of the gelation behaviour of waxy crude oils.** *Rheol Acta*, 43: 433. 2004.
- DESHPANDE, A. P.; KRISHNAN, J. M.; KUMAR, P. B. S. **Rheology of Complex Fluids.** Springer, 2010.
- DIMITRIOU, C.J.; MCKINLEY, G.H.; VENKATESAN, R. **Rheo-PIV analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils.** *Energy & Fuels* 25:3040–3052. 2011.
- DIMITRIOU, C. J. ; CASANELLAS, L.; OBER, T.J.; MCKINLEY, G.H. **Rheo-PIV of a shear-banding wormlike micellar solution under large amplitude oscillatory shear.** *Rheol Acta* 51:395–411. 2012.
- DIMITRIOU, C.J. **The rheological complexity of waxy crude oils : Yielding , thixotropy and shear heterogeneities.** Massachusetts Institute of Technology, PhD Thesis, USA. 2013.
- DIMITRIOU, C. J.; MCKINLEY, G. H. **A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: A thixotropic yield stress fluid.** *Soft Matter*, 10(35), 6619–6644. 2014.
- DUNCKE, Angela. **Morfologia de parafinas em petróleo, sistemas modelo e emulsões água/óleo por meio de microscopia óptica.** 10.13140/RG.2.1.4342.1922. 2015.
- FERNANDES, R.R. **Metodologia para Preparação de Amostras em Testes Reológicos e determinação da Tensão Limite de Escoamento de Fluidos de Perfuração.** Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica. Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR, Brasil. 2014.
- FERNANDES, R.R.; ANDRADE, D.E.V.; FRANCO, A.T.; NEGRÃO, C.O.R. **Influence of pre-shearing on rheometric measurements of an oil-based drilling fluid.** *Rheologica Acta*. 2017a.
- FERNANDES, R.R.; ANDRADE, D.E.V.; FRANCO, A.T.; NEGRÃO, C.O.R. **The yielding and the linear-to-nonlinear viscoelastic transition of an elastoviscoplastic material.** *J Rheol* 61:893–903. 2017b.
- FERRIS, S.W.; COWLES, H.C. **Crystal behavior of paraffin wax.** *Ind Eng Chem* 37:1054–1062. 1945.
- FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J. **Introdução à mecânica dos fluidos.** LTC, 2010.
- FRIGAARD, I.A.; PASO, K.G.; DE SOUZA MENDES, P.R. **Bingham’s model in the oil and gas industry.** *Rheol Acta* 56:259–282. 2017.
- GERI, Michela; VENKATESAN, Ramachandran; SAMBATH, Krishnaraj; MCKINLEY, Gareth H. **Thermokinematic memory and the thixotropicity elasto-viscoplasticity of waxy crude oils.** *Journal of Rheology* 61, 427. 2017.
- GUO, X.; PETHICA, B.A.; HUANG, J.S.; PRUD’HOMME, R.K.; ADAMSON, D.H.; FETTERS, L.J. **Crystallization of mixed paraffin from model waxy oils and the influence**

of micro-crystalline poly(ethylene-butene) random copolymers. *Energy & Fuels* 18:930–937. 2004.

GUO, X.; PETHICA, B.A.; HUANG, J.S.; ADAMSON, D.H.; PRUD'HOMME, R.K. **Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene).** *Energy & Fuels* 20:250–256. 2006.

IMAI, T.; NAKAMURA, K.; SHIBATA, M. **Relationship between the hardness of an oil-wax gel and the surface structure of the wax crystals.** *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 194:233–237. 2001.

JONES, S.J.; PUJAD'O, P.R. **Handbook of Petroleum Processing.** P.O. Box 17, 3300 AA Dordrecht, the Netherlands. 2006.

JONES, S.J.; PUJAD'O, P.R. **Handbook of Petroleum Processing.** Dordrecht, Holanda: P.O. Box 17, 3300 AA. 2006.

KANÉ, M.; DJABOUROV, M.; VOLLE, J.L.; LECHAIRE, J.P.; FREBOURG, G. **Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow.** *Fuel* 82:127–135. 2003.

MACOSKO, C.W. **Rheology: Principles, Measurements and Applications.** John Wiley & Sons, Estados Unidos. 1994.

MALKIN, Aleksandr Y. **Rheology fundamentals.** Toronto, Canada: ChemTec Publishing. 1994.

MARCHESINI, F.H.; ALICKE, A.A.; DE SOUZA MENDES, P.R.; ZIGLIO, C.M. **Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation.** *Energy & Fuels* 26:2566–2577. 2012.

MENDES, R. **Rheological behavior and modeling of waxy crude oils in transient flows.** Tese de Doutorado, Université Paris-EST, França. 2015.

MENDES, R.; VINAY, G.; OVARLEZ, G.; COUSSOT, P. **Reversible and irreversible destructuring flow in waxy oils: An MRI study.** *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 220:77-86. 2015a.

MENDES, R.; VINAY, G.; OVARLEZ, G.; COUSSOT, P. **Modeling the rheological behavior of waxy crude oils as a function of flow and temperature history.** *J Rheol* 59:703–732. 2015b.

MICHAELIS. **Morfologia.** Dicionário online Michaelis. Disponível em: <<http://michaelis.uol.com.br/moderno-portugues/busca/portugues-brasileiro/morfologia/>>. Acesso em: Maio de 2018.

MITSOULIS, E. **Flows of Viscoplastic materials: Models and Computations.** The British Society of Rheology, 135 – 178. 2007.

MORRISON, Faith A. **Understanding rheology.** New York, USA: Oxford University Press, Inc. 2001.

- NGUYEN, Q.D.; BOGER, D.V. **Measuring the Flow Properties of Yield Stress Fluids**. Annual Review of Fluid Mechanics, v. 24, n. 1, p. 47–88. 1992.
- OLIVEIRA, G.M.; NEGRÃO, C.O.R. **The effect of compressibility on flow start-up of waxy crude oils**. J Nonnewton Fluid Mech 220:137–147. 2015.
- PADGETT, P.W.; HEFLEY, D.G.; HENRIKSEN, A. **Wax crystallization a preliminary report**. Ind Eng Chem Res 18:832–835. 1925.
- PASO, K. G.; FOGLER, H. S. **Bulk stabilization in wax deposition systems**. Energy & Fuels 18(4), 1005–1013. 2004.
- PASO, K.G.; SENRA, M.; YI, Y.; SASTRY, A.M.; FOGLER, H.S. **Paraffin Polydispersity Facilitates Mechanical Gelation**. Ind Eng Chem Res 44:7242–7254. 2005.
- PASO, K.G., KRÜCKERT, K.K.; OSCHMANN, H-J.; ALI, H.; SJÖBLOM, J. **PPD architecture development via polymer–crystal interaction assessment**. J Pet Sci Eng 115:38–49. 2014.
- RØNNINGSSEN, P.H. **Rheological behaviour of gelled, waxy North Sea crude oils**. J Pet Sci Eng 7:177–213. 1992.
- SANTOS, Tainan G.M. **Avaliação de modelos de tixotropia aplicados a fluidos de perfuração**. Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica. Departamento Acadêmico de Mecânica, UTFPR, Brasil. 2013.
- SANTOS, Tainan, G.M.; NEGRÃO, Cezar O.R. **A new constitutive model for time-dependent fluids**. In: The Annual European Rheology Conference, Copenhagen. 2017.
- SOCHI, T.; BLUNT, M.J. **Pore-scale network modeling of Ellis and Herschel–Bulkley fluids**. Journal of Petroleum Science and Engineering, 60:105-124. 2008.
- SOUSA, E.P. **Comportamento reológico e efeito da temperatura da polpa de pequi em diferentes concentrações**. Food Technol, Campinas, V. 17, 3, 226-235, 2014.
- SOUZA MENDES, P.R.; THOMPSON, R.L.; ALICKE, A.A.; LEITE, R.T. **The quasilinear large-amplitude viscoelastic regime and its significance in the rheological characterization of soft matter**. J. Rheol. 58:537–561. 2014
- TARCHA, B.A.; FORTE, B.P.P.; SOARES, E.J.; THOMPSON, R.L. **Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils**. Rheol Acta 479–499. 2015.
- VARGAS, G.; SOARES, E.; THOMPSON, R.; BARRIENTOS SANDOVAL, G.; ANDRADE, R.; CAMPOS, F.; TEIXEIRA, A. **Emulsion effects on the yield stress of gelled waxy crude oils**. Fuel. 222. 10.1016/j.fuel.2018.01.105. 2018.
- VENKATESAN, R.; NAGARAJAN, N.R.; PASO, K.; YI, Y.B.; SASTRY, A.M.; FOGLER, H.S. **The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions**. Chem Eng Sci 60:3587–3598. 2005.
- WARDHAUGH, L.T.; BOGER, D.V. **Measurement of the unique flow properties of waxy**

crude oils. Chem Eng Res Des, 65:74–83. 1987.

WEBBER, R.M. Low temperature rheology of lubricating mineral oils: Effects of cooling rate and wax crystallization on flow properties of base oils. J Rheol 43:911–931. 1999.

YAO, B.; LI, C.; YANG, F.; ZHANG, Y.; XIAO, Z.; SUN, G. Structural properties of gelled Changqing waxy crude oil benefitted with nanocomposite pour point depressant. Fuel 184:544–554. 2016.