

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA E DE MATERIAIS

DIOGO ELIAS DA VINHA ANDRADE

**INFLUÊNCIA DO HISTÓRICO TÉRMICO NA MORFOLOGIA DE
CRISTAIS DE PARAFINA E NAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE
ÓLEOS PARAFÍNICOS EM BAIXAS TEMPERATURAS**

TESE DE DOUTORADO

CURITIBA

2017

DIOGO ELIAS DA VINHA ANDRADE

**INFLUÊNCIA DO HISTÓRICO TÉRMICO NA MORFOLOGIA DE
CRISTAIS DE PARAFINA E NAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS
DE ÓLEOS PARAFÍNICOS EM BAIXAS TEMPERATURAS**

Tese de doutorado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Curitiba, como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia – Área de Concentração: Engenharia Térmica.

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

Coorientador: Prof. Moisés A. Marcelino Neto, Dr.

CURITIBA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação

A553i
2017
Andrade, Diogo Elias da Vinha
Influência do histórico térmico na morfologia de cristais de parafina e nas características reológicas de óleos parafínicos em baixas temperaturas / Diogo Elias da Vinha Andrade -- 2017.
167 f. : il. ; 30 cm.

Disponível também via World Wide Web.

Texto em português, com resumo em inglês.

Tese (Doutorado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Curitiba, 2017.

Bibliografia: f. 131-144.

1. Produtos petroquímicos. 2. Engenharia do petróleo. 3. Oleodutos de petróleo. 4. Reologia. 5. Cera de parafina. 6. Engenharia Mecânica – Teses. I. Negrão, Cezar Otaviano Ribeiro, orient. II. Marcelino Neto, Moisés A. III. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais. IV. Título.

CDD: Ed. 22 – 620.1

Biblioteca Central da UTFPR, Câmpus Curitiba
Bibliotecária: Anna T. R. Caruso CRB9/935



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação

TERMO DE APROVAÇÃO DE TESE N° 10

A Tese de Doutorado intitulada: **Influência do histórico térmico na morfologia dos cristais de parafina e nas características reológicas de óleos parafínicos em baixas temperaturas**, defendida em sessão pública pelo Candidato Diogo Elias da Vinha Andrade, no dia 31 de agosto de 2017, foi julgada para a obtenção do título de Doutor em Engenharia, área de concentração: Engenharia Térmica, e aprovada em sua forma final, pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais – PPGEM.

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Cezar Otaviano Riberiro Negrão, Ph.D. - Presidente - UTFPR

Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco – UTFPR/PPGEM

Prof. Dr. Edson José Soares – UFES/ PPGEM

Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza – UFPR/ PPGEQ

Dr. Rafael Mendes – Petrobras/ CENPES

A via original deste documento encontra-se arquivada na Secretaria do Programa, contendo a assinatura da Coordenação após a entrega da versão corrigida do trabalho.

Curitiba, 31 de agosto de 2017.

Carimbo e assinatura do Coordenador do Programa

À minha amada esposa Amanda pelo apoio, pela paciência e pelo grande suporte dado neste período. Sem esse apoio seria muito mais difícil chegar até aqui.

Aos meus pais, meus irmãos e meus sobrinhos que sempre tiveram ao meu lado e me ajudaram, muitas vezes sem saber, a ter coragem para continuar.

AGRADECIMENTOS

Aprendizado e gratidão! Duas palavras que podem resumir os últimos quatro anos e meio em que estive envolvido nesse projeto. Tenho a clara noção da diminuta importância que uma tese de doutorado representa para o dia a dia da humanidade. Em uma escala mais ampla, consigo perceber que esse é apenas mais um pequeno passo no infinito caminho da evolução. Talvez esse tenha sido um dos grandes aprendizados.

Os conhecimentos técnico e científico adquiridos não foram os aprendizados mais relevantes nessa trajetória. Durante o planejamento e a execução de uma tese de doutorado se aprende a importância que as pessoas próximas têm para sua vida. Aprende-se como são importantes momentos de descanso e descontração; como boas conversas são tão importantes quanto bons momentos de silêncio; como a solução sempre está em um nível diferente do problema que criamos para nós mesmos; como somos capazes de vencer desafios quando temos foco e disciplina; como pessoas sábias e calmas podem auxiliar simplesmente com a sua presença; como ainda nos preocupamos com coisas tão pequenas diante da profundidade da nossa vida. A gratidão é principalmente por ter tido a oportunidade de traçar esse caminho ao lado de pessoas que me ajudaram a aprender tudo isso.

Agradeço a Deus pela vida, pelas pessoas que fizeram parte até esse momento da minha existência, pelas situações vividas e por todas as ferramentas que tive acesso para vencer os obstáculos.

Agradeço a todas as pessoas que cruzaram meu caminho durante alguns minutos ou durante muitos anos e que em cada encontro me ensinaram algo. Desde professores da infância até os professores do doutorado que me auxiliaram muito na minha formação. Aos meus familiares: avós, tios e primos. E aos muitos grandes amigos que trago, alguns desde o jardim, e outros que tive a honra e tenho profunda gratidão e de ter conhecido até chegar nesse momento. Muito obrigado.

Devo especiais agradecimentos:

À Amanda, meu amor, por me apoiar e estar ao meu lado nos momentos de angústias e de incertezas. Meu amor, “um sonho que se sonha só é só um sonho, um sonho que sonhamos juntos vira realidade”. Conseguimos!

Aos meus pais, Juscélio e Tânia, meus primeiros professores, por me ensinarem nem tanto pelas palavras e instruções, mas principalmente pelo exemplo.

Aos meus irmãos, Aline, Alcione, Otávio e Elisa, pelo companheirismo e amizade desde a infância até os dias de hoje. Talvez vocês não tenham a noção da diferença que fazem na minha vida. Aos meus cunhados, irmãos do coração, Dinho, Vinicius e Daniel, pelas diversas parcerias e momentos de descontração. E aos meus sobrinhos Joaquim, Joana e Martina, por me ensinarem como um sorriso de criança pode tirar uma tonelada de preocupação das costas.

Ao professor e amigo Cezar Negrão meu orientador desde o ano de 2007 no início da iniciação científica, passando pelo TCC, dissertação de mestrado até chegar ao final dessa etapa de conclusão de doutorado no ano de 2017. Muito da experiência e dos conhecimentos adquiridos ao longo desses últimos 10 anos devo ao professor Negrão, que com sua grande capacidade intelectual me ajudou a entender um pouco melhor como fazer ciência. As discussões técnicas e principalmente as conversas filosóficas tiveram grande influência na minha vida.

Ao professor Moisés, meu coorientador de doutorado, por ter aceito o desafio proposto e por ter me auxiliado a encontrar uma saída em um momento crítico e de decisão do projeto. Obrigado pelas discussões e pelos momentos de descontração.

Aos membros da banca que examinaram o trabalho: Prof. Admilson T. Franco, Prof. Edson Soares, Prof. Marcos Corazza e Eng. Rafael Mendes pela prontidão em aceitar o convite de avaliar e contribuir para a melhora do trabalho.

Aos professores, engenheiros, técnicos e alunos do CERNN pela interação e parceria ao longo de todos esses anos. Em especial aos alunos que tive a oportunidade de auxiliar na orientação durante o doutorado: Ana Cristine, Fernando Bacelar, Matheus Toneli, Bruna Takii, Talita Heller, Suelen Baggio, Filipe Casagrande, Guilherme Balvedi, Bianca Basseto, Éwerton Barreto, Tainan Gabardo e Rubens Fernandes; devido a esses momentos de orientação nas pesquisas, pude aprender como é bom ensinar e aprender ensinando. Agradeço especialmente à Flávia Krügel pelo grande suporte dado ao LabReo e pela realização de experimentos para essa tese, aos alunos de iniciação científica Éwerton e Talita que foram fundamentais na realização dos testes reométricos e aos alunos de doutorado Joviano e Fabrício por me auxiliarem com a realização de simulações numéricas que complementaram este trabalho.

Aos engenheiros pesquisadores e grandes amigos: Fernando De Lai, Gabriel Merhy, Nezia de Rosso, Rubens Fernandes e Tainan Gabardo pelos inúmeros momentos de alegria e divertimento durante esses últimos anos e as profundas discussões técnicas e filosóficas.

Às engenheiras da Petrobras, Lenise Couto e Marcia Khalil, pela realização dos experimentos e por fornecer os resultados de calorimetria e de cromatografia gasosa utilizados nessa tese.

Agradeço, por fim, à Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR), ao Programa de Pós-Graduação em Mecânica e de Materiais (PPGEM) e ao Centro de Pesquisa em Reologia e Fluidos Não Newtonianos (CERNN), pela disponibilização do espaço físico e suporte computacional e experimental fornecidos para o desenvolvimento dessa tese. E a Petrobras pelo apoio financeiro a esse projeto.

Diogo Elias da Vinha Andrade

Inverno de 2017

“A ciência experimental será sempre insuficiente, a despeito das vantagens que oferece e das conquistas que realiza, se não for completada pela intuição, por essa espécie de adivinhação interior que nos faz descobrir as verdades essenciais. Há uma maravilha que se avanta a todas as do exterior. Essa maravilha somos nós mesmos; é o espelho oculto no homem e que reflete todo o Universo.

Aqueles que se absorvem no estudo exclusivo dos fenômenos, em busca das formas mutáveis e dos fatos exteriores, procuram, muitas vezes bem longe, essa certeza, esse ‘criterium’, que está neles. Deixam de escutar as vozes íntimas, de consultar as faculdades de entendimento que se desenvolvem e apuram no estudo silencioso e recolhido. É esta a razão por que as coisas do invisível, do impalpável, do divino, imperceptíveis para tantos sábios, são percebidas às vezes por ignorantes. O mais belo livro está em nós mesmos; o Infinito revela-se nele. Feliz daquele que nele pode ler!”

Léon Denis (1922)

(Livro: O problema do ser, do destino e da dor)

RESUMO

ANDRADE, Diogo Elias da Vinha. **Influência do histórico térmico na morfologia dos cristais de parafina e nas características reológicas de óleos parafínicos em baixas temperaturas**. 2017. 167 f. Tese de doutorado - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

Petróleos parafínicos são complexas misturas de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, naftênicos e, em menor quantidade, de componentes que apresentam heteroátomos como resinas e asfaltenos. Em baixas temperaturas, a solubilidade das parafinas em solução diminui e ocorre a precipitação de hidrocarbonetos no petróleo. Devido à cristalização nota-se não apenas o aumento considerável da viscosidade dos petróleos em baixas temperaturas, mas também a deposição de parafina nas paredes internas da tubulação e a gelificação do petróleo nos oleodutos em eventuais paradas da produção. Os trabalhos disponíveis na literatura mostram que os históricos térmico e de cisalhamento influenciam o comportamento mecânico de petróleos parafínicos em baixas temperaturas. No presente trabalho são apresentados resultados da influência da temperatura inicial de resfriamento na temperatura de cristalização, na temperatura de gelificação e na tensão crítica necessária para reiniciar o escoamento de petróleos parafínicos. A temperatura em que o material é submetido antes do resfriamento influencia nas propriedades reológicas do petróleo. A partir da revisão de conceitos de cristalização define-se que para a precipitação do primeiro cristal é necessário a ocorrência de super-resfriamento na solução. Em outras palavras, não é possível que ocorra a cristalização da parafina exatamente na temperatura de equilíbrio sólido-líquido, $T_{eq,SL}$. É proposta uma metodologia experimental para determinar a temperatura de saturação de óleos parafínicos. A partir de resultados reométricos pode-se notar que a magnitude do super-resfriamento influencia a taxa de nucleação e o tamanho final dos cristais precipitados. O tamanho da região metaestável é influenciado pela taxa de resfriamento e pela temperatura inicial do teste. A partir de microscopia de campo claro observa-se que quanto maior o super-resfriamento maior o número de cristais formados. Pode-se adiantar que a morfologia e o tamanho dos cristais formados influenciam o comportamento reológico do óleo parafínico em baixas temperaturas.

Palavras-chave: Óleo parafínico formulado; cristalização de parafina; supersaturação; histórico térmico; morfologia dos cristais; reologia.

ABSTRACT

ANDRADE, Diogo Elias da Vinha. **The influence of the thermal history on the crystal morphology and rheological characteristics of waxy oils**. 2017. 167 f. Postgraduate Program in Mechanical and Materials Engineering, Federal University of Technology – Paraná. Curitiba, 2017.

Waxy crude oil is a complex mixture of hydrocarbons consisting of paraffins, aromatics, naphthenes, asphaltenes and resins. At low temperatures the solubility of high molecular weight components in the oil is decreased and especially the n-paraffins tend to precipitate as crystal structures. These crystals provide a non-Newtonian behavior to the fluid, tend to deposit in the inner surface of pipelines and are responsible for the gelation of the oil when the flow is interrupted. In such cases, the pressure needed to restart the oil flow in subsea pipelines can be much larger than the usual steady-state pressure as the temperature in such environment can be as low as 4 °C. The literature has shown that not only the temperature itself but also the fluid shear and thermal histories have significant influence on the yield stress of waxy crude oils. The current work shows the effect of the initial cooling temperature on the waxy crude oil viscosity, gelation temperature and critical stress. It is showed that the initial cooling temperature affects the mechanical behavior of crude oils at low temperature. It is presented that crystallization is the process where an ordered solid structure is formed from a disordered phase. This process involves two main stages, namely nucleation and crystals growth. As paraffins nucleation is a stochastic process, a supercooling is needed to the onset of this phenomenon. In other words precipitation of crystals could not take place at the solid-liquid equilibrium thermodynamic temperature, $T_{eq,SL}$. Therefore, during the cooling, it is required that the fluid reaches a certain temperature, below the $T_{eq,SL}$, to initiate the nucleation process. This work proposes an experimental procedure to determine consistently the highest solid-liquid thermodynamic equilibrium temperature. By means of rheometric tests, it is showed that the supercooling affects the nucleation rate and the crystals morphology, and also it is influenced by the cooling rate and the initial cooling temperature. One can conclude that the higher the supercooling the higher the number of crystals and, as consequence, the lower the crystals length. Finally, the crystals morphology and the length affect the mechanical properties of the waxy oil.

Keywords: Waxy oil; crystallization; supersaturation; thermal history; crystal morphology; rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Representação esquemática de oleodutos em contato com o fundo do mar em uma produção <i>offshore</i> de petróleo. Adaptado de Petrobras (2015).	20
Figura 1.2. Petróleo parafínico brasileiro em temperatura inferior à temperatura de cristalização.	22
Figura 2.1. Representação esquemática das estruturas cristalinas possíveis para hidrocarbonetos. Adaptado de ICL (2013).	30
Figura 2.2. Esquema de funcionamento da técnica de MLP. (a) Sem a presença de amostra entre os polarizadores; (b) com a presença de uma amostra anisotrópica entre os polarizadores. Adaptado de Duncke (2015).	31
Figura 2.3. Cristais de parafina de 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).	32
Figura 2.4. Cristais de parafinas formados em baixas temperaturas utilizando as técnicas: (a) MET em petróleo parafínico, adaptado de Kané et al. (2003); (b) MEV em mistura binária de alcanos, $nC_{32} + nC_{14}$, adaptado de Imai et al. (2001).	33
Figura 2.5. Imagens dos cristais de parafina obtidas utilizando o método DIC. Solução de $nC_{36} + nC_{10}$ (a) após resfriamento estático, adaptado de Guo et al. (2006a); e (b) após resfriamento estático, porém com a adição de Poli(etileno-buteno), adaptado de Guo et al. (2004).	33
Figura 2.6. (a) Efeito da taxa de resfriamento na tensão de falha de um óleo parafínico formulado após resfriamentos estáticos. Adaptado de Lee et al. (2008). (b) Efeito da tensão aplicada durante o resfriamento na tensão limite de escoamento de um óleo parafínico formulado. Adaptado de Venkatesan et al. (2005).	37
Figura 2.7. Representação esquemática do super-resfriamento ou supersolubilidade. Adaptado de Mullin (2001).	50
Figura 2.8. Temperatura de cristalização e de dissolução em função da taxa de variação de temperatura para o hidrocarboneto puro $C_{18}H_{38}$. Adaptado de Taggart et al. (1996).	53
Figura 2.9. Diagrama esquemático da energia livre durante a nucleação de partículas sólidas. Adaptado de Mullin (2001).	56
Figura 2.10. Relação da razão de supersaturação com o raio crítico do núcleo da fase sólida.	58
Figura 2.11. Efeito da supersaturação na taxa de nucleação. Adaptado de Mullin (2001).	59
Figura 2.12. (a) Efeito da supersaturação na taxa de nucleação e de crescimento dos cristais. Adaptado de Cardoso (2005). (b) Efeito da supersaturação no tamanho médio dos cristais formados. Adaptado de Nývlt et al. (2001).	62
Figura 2.13. Dependência do período de indução da nucleação com a supersaturação. Adaptado de Nývlt et al. (2001).	63
Figura 2.14. (a) Influência da taxa de resfriamento na largura da região metaestável. (b) Efeito da temperatura inicial, T_i , e do tempo mantido a essa temperatura, t_i , na largura da zona metaestável. Adaptado de Nývlt et al. (2001).	65

Figura 3.1. (a) Distribuição de n-alcenos e de isoalcenos presentes na parafina branca (SA 327212) e (b) Distribuição de n-alcenos 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.	68
Figura 3.2. Estufa rotativa FANN 704ES e célula com tampa em rosca utilizada para formulação das amostras.	69
Figura 3.3. Fotos do óleo parafínico formulado (a) gelificado a 25 °C e (b) a 80 °C com toda parafina dissolvida na fase líquida.	70
Figura 3.4. Reômetro Haake Mars III instalado no Laboratório de Reometria do CERNN e utilizado no presente trabalho.	71
Figura 3.5. Placas paralelas de 35 mm utilizadas na realização dos experimentos. (a) Superfícies jateadas; (b) Superfícies ranhuradas; (c) Superfície polida e placa inferior de vidro para passagem da luz do sistema de microscopia de campo claro.	71
Figura 3.6. Placa polida acoplada ao reômetro refletindo a luz proveniente do rheoscope.	72
Figura 3.7. Microcalorímetro modelo HP DSC VIIa utilizado nos experimentos com óleo formulado. Fonte: Setaram (2017)	73
Figura 3.8. Procedimento de apara de amostras. Fonte: Küchenmeister e Oldörp (2011)	75
Figura 3.9. G' e G'' a 4 °C em função do tempo de repouso após um resfriamento estático realizado com um petróleo parafínico. Adaptado de Andrade et al. (2015a).	76
Figura 3.10. Fluxograma do procedimento de cálculo.	85
Figura 4.1. Viscosidade dinâmica aparente do óleo mineral e do óleo formulado com 20 wt% de parafina para $\dot{T}=1,0$ K/min em função da (a) Temperatura e (b) $1000/T$ Temperatura, com ajuste de Arrhenius, $\mu_{ref}(80\text{ °C})=5,8$ mPa.s; $\Delta H/R=2.700$ K.	88
Figura 4.2. Fluxo de calor em teste de μ DSC do óleo formulado com 20 wt% de parafina para $\dot{T}=0.8$ K/min em função da temperatura para (a) resfriamento e (b) aquecimento.	89
Figura 4.3. (a) Influência da taxa de variação de temperatura nas temperaturas de cristalização e de dissolução medidas utilizando testes reométricos com o óleo formulado com 20 wt% de parafina. (b) O mesmo resultado é apresentado com escala entre 0,0 e 1,0 K/min.	91
Figura 4.4. Influência da taxa de variação de temperatura nas temperaturas de cristalização e de dissolução medidas nos testes reométricos realizados com (a) 10 wt% e (b) 5 wt% de parafina em óleo.	92
Figura 4.5. Influência da taxa de variação de temperatura nas temperaturas de cristalização e de dissolução medidas nos testes reométricos compostos por 20 wt% de parafina em óleo medidas utilizando (a) testes de μ DSC e (b) testes reométricos.	93
Figura 4.6. (a) Temperatura de cristalização e de dissolução determinadas em testes reométricos com petróleo parafínico brasileiro em função da taxa de variação de temperatura; (b) Variação de T_c e T_d com \dot{T} para os valores de 1,0 e 0,1 K/min.	95
Figura 4.7. Esquema das geometrias de placas paralelas utilizadas nos testes reométricos.	96
Figura 4.8. Representação esquemática da geometria simplificada.	96
Figura 4.9. Temperatura em quatro pontos da amostra durante um resfriamento realizado com taxa de variação de temperatura de 8,5 K/min.	97

Figura 4.10. $\ln C$ em função do inverso da temperatura e ajuste linear dos dados experimentais.	103
Figura 5.1. Imagens: nucleação e crescimento dos cristais. $\dot{T} = 6,4$ K/min. Concentração: 5 wt% de parafina.	106
Figura 5.2. Viscosidade dinâmica em função da temperatura de um petróleo parafínico e do óleo formulado com 5 wt% de parafina. Taxa de resfriamento utilizada nos dois testes é de 1,0 K/min.	107
Figura 5.3. Cristais de parafina formados após resfriamentos estáticos com taxas de resfriamento de: (a) 6,4; (b) 5,0; (c) 1,0; (d) 0,5; (e) 0,1 e (f) 0,05 K/min. Com uma hora de repouso.	109
Figura 5.4. Tamanho característico dos cristais de parafina em função da taxa de resfriamento. Eixos apresentados em (a) escalas lineares e (b) escalas logarítmicas.	109
Figura 5.5. Módulo de armazenamento (G'), módulo de dissipação (G'') e ângulo de fase (δ) após um resfriamento com taxa de variação de temperatura de 1,0 K/min e tempo de repouso de uma hora.	111
Figura 5.6. Tensão crítica medida após resfriamento estático com taxa de resfriamento de 1,0 e 8,5 K/min e após diferentes tempos de repouso.	111
Figura 5.7. Influência da taxa de resfriamento na tensão crítica obtida a 4 °C após uma hora de repouso: (a) Escala linear dos eixos das ordenadas; (b) escala logarítmica.	113
Figura 5.8. Influência da taxa de resfriamento (a) nos módulos G' , G'' e $ G^* $ e no ângulo de fase, δ , e (b) na deformação crítica. Grandezas medidas a 4 °C após uma hora de repouso.	114
Figura 5.9. Tensão crítica em função do módulo de armazenamento na região de viscoelasticidade linear. Valores medidos após resfriamentos estáticos a 4 °C, realizados com diferentes taxas de resfriamento, após uma hora de repouso.	116
Figura 5.10. Diagrama esquemático da morfologia e do tamanho das parafinas precipitadas em três condições hipotéticas de taxas de resfriamento: (a) \dot{T} tendendo para o infinito; (b) \dot{T} que propicia o maior número de ligações entre os cristais de parafina; (c) \dot{T} tendendo para zero.	117
Figura 5.11. Influência da temperatura inicial de resfriamento na temperatura de cristalização do óleo formulado com 5 wt% e $\dot{T} = 1,0$ K/min.	120
Figura 5.12. Influência da temperatura inicial de resfriamento na (a) tensão crítica do material e (b) módulos dinâmicos e ângulo de fase na região de viscoelasticidade linear em 4 °C depois de um resfriamento dinâmico, com $\dot{\gamma} = 5$ s ⁻¹ , $\dot{T} = 1,0$ K/min, e uma hora de repouso.	121
Figura 5.13. Influência da temperatura inicial de resfriamento na (a) tensão crítica do material e (b) módulos dinâmicos e ângulo de fase na região de viscoelasticidade linear em 4 °C depois de resfriamentos estáticos, com $\tau = 0$ Pa, $\dot{T} = 1,0$ K/min, e uma hora de repouso.	122

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Classificação dos petróleos. Adaptado de Tissot e Welte (1984).	28
Tabela 2.2. Composição química de um petróleo brasileiro típico. Adaptado de Thomas et al. (2001).	29
Tabela 2.3. Características e principais conclusões dos trabalhos que analisam a morfologia dos cristais de parafina precipitados em soluções.	39
Tabela 4.1. Valores obtidos de $T_{c,max}$, $T_{eq,SL}$ e $\Delta T_{c,min}$ para os três óleos formulados.	93
Tabela 4.2. Influência da taxa de variação de temperatura (\dot{T}) no super-resfriamento (ΔT_{sup}) para os três óleos formulados analisados.	94
Tabela 4.3. Distribuição de temperaturas na amostra considerando as cinco condições experimentais e assumindo como referência a temperatura de cristalização obtida para o óleo com 5 wt% de parafina.	98
Tabela 4.4. Composição do sistema de hidrocarbonetos formulado por Oliveira (1998).	100
Tabela 4.5. Composição do sistema de hidrocarbonetos formulado por Oliveira (1998).	100
Tabela 4.6. Composição dos três óleos formulados, massa molar e temperatura de fusão de cada componente.	102
Tabela 4.7. Valores experimentais e previstos da $T_{eq,SL}$ dos três óleos formulados.	102

NOMENCLATURA

Letras Romanas

A	Área	$[m^2]$
A_j	Fator de colisão	adimensional
$A_1 ; B_1$	Constantes da equação de BCF (eq. (2.24))	adimensionais
$A_2 ; A_3$	Constantes da equação de B+S (eq.(2.26))	adimensionais
a_1	Constante da equação para cálculo de $\Delta C_{p,i}^{SL}$ (eq.(3.3))	$[cal\ g^{-1}\ K^{-1}]$
a_2	Constante da equação para cálculo de $\Delta C_{p,i}^{SL}$ (eq.(3.3))	$[cal\ g^{-1}\ K^{-2}]$
C	Concentração de soluto na solução	$[mol]$
ΔC_{sup}	Supersaturação	$[mol]$
C_p	Calor específico a pressão constante	$[J\ kg^{-1}\ K^{-1}]$
f	Fugacidade de um componente puro	$[Pa]$
\hat{f}	Fugacidade de um componente em solução	$[Pa]$
F	Número de moles total de uma mistura	$[-]$
$F_1 ; F_2 ; F(S_m)$	Funções objetivos para cálculo de <i>flash</i> bifásico sólido-líquido	$[-]$
G	Energia de Gibbs	$[J\ mol^{-1}]$
G'	Módulo de Armazenamento	$[Pa]$
G''	Módulo de dissipação	$[Pa]$
ΔG	Variação total da energia livre de Gibbs	$[J\ mol^{-1}]$
ΔG_s	Energia livre em excesso devido a superfície sólida	$[J\ mol^{-1}]$
ΔG_v	Energia livre em excesso devido ao volume da partícula	$[J\ mol^{-1}]$
ΔG_v	Energia livre em excesso devido ao volume da partícula por unidade de volume	$[J\ mol^{-1}\ m^{-3}]$
ΔH^F	Calor latente de Fusão	$[J]$
ΔH	Energia de ativação do escoamento	$[J\ mol^{-1}]$
H	Entalpia	$[J]$
h	Entalpia específica	$[J\ kg^{-1}]$
J	Taxa de nucleação	$[s^{-1}\ m^{-3}]$
k	Constante de Boltzmann = $1,3805 \times 10^{-23}$	$[J\ k^{-1}]$
k_m	Coefficiente de transferência de massa	$[kg\ s^{-1}\ m^{-2}\ mol^{-1}]$
k_T	Condutividade térmica	$[W\ m^{-1}\ K^{-1}]$
K_i^{SL}	Coefficiente de equilíbrio sólido-líquido	adimensional
L_c	Tamanho característico dos cristais	$[m]$
L_T	Número de moles da fase líquida de uma mistura	$[-]$
L_m	Fração molar da fase líquida em uma mistura	$[-]$
m	Massa	$[kg]$
MW_i	Massa molar do componente “ <i>i</i> ”	$[g\ mol^{-1}]$
n	Número de carbono no hidrocarboneto	$[-]$
P	Pressão	$[Pa]$
Q	Calor de um sistema termodinâmico	$[J]$
r	Raio do núcleo sólido formado na solução	$[m]$
R	Constante universal dos gases = 8,31	$[J\ mol^{-1}\ K^{-1}]$
R_G	Taxa de crescimento cristalino	$[s^{-1}\ m^{-3}]$
s	Entropia molar	$[J\ mol^{-1}\ K^{-1}]$
S	Entropia	$[J\ K^{-1}]$
S_m	Fração molar da fase líquida em uma mistura	$[-]$
S_s	Razão de supersaturação	adimensional

S_T	Número de moles da fase sólida de uma mistura	[-]
t	Tempo	[s]
t_n	Período de indução da nucleação	[s]
T	Temperatura	[K]
\dot{T}	Taxa de variação de temperatura	[K min ⁻¹]
T_c	Temperatura de cristalização	[K]
T_d	Temperatura de dissolução	[K]
$T_{eq,SL}$	Maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido	[K]
T_g	Temperatura de gelificação	[K]
T_i	Temperatura inicial do resfriamento	[K]
T_{ref}	Temperatura de referência	[K]
ΔT_{sup}	Super-resfriamento	[K]
ΔT_{saq}	Superaquecimento	[K]
U	Energia interna	[J]
v	Volume molar	[m ³ mol ⁻¹]
V	Volume	[m ³]
V_{wi}	Volume de van der Waals do componente “i”	[cm ³ mol ⁻¹]
W	Trabalho de um sistema	[J]
x	Fração molar	adimensional
z_i	Fração molar total do componente “i” na mistura	adimensional

Letras Gregas

α	Difusividade térmica	[m ² s ⁻¹]
δ	Parâmetro de solubilidade	[(cal cm ³) ^{0,5}]
$\Phi(\varphi)$	Fator de diminuição da barreira energética – Nucleação heterogênea	adimensional
ϕ_i	Fração volumétrica do componente “i” em solução	adimensional
γ_i	Coefficiente de atividade do componente “i”	adimensional
γ_s	Tensão superficial	[J mol ⁻¹ m ⁻²]
η	Viscosidade dinâmica aparente	[Pas]
μ	Potencial químico	[J mol ⁻¹]
μ_d	Viscosidade dinâmica de um fluido newtoniano	[Pas]
μ_{ref}	Viscosidade dinâmica a uma temperatura de referência	[Pas]
ρ	Massa específica	[kg m ³]
τ	Tensão de cisalhamento	[Pa]
τ_0	Tensão crítica para iniciar o escoamento	[Pa]

Índices

$()^0$	Estado termodinâmico de referência
$()_c$	Crítico
$()^{comb}$	Fator Combinatório responsável pela não idealidade de uma solução
$()^E$	Excesso
$()_{eq}$	Equilíbrio sólido-líquido
$()^F$	Fusão
$()^{si}$	Gás ideal
$()_i$	Componente “i” da mistura
$()^{id}$	Solução ideal

$()^L$	Estado líquido
$()_m$	Mistura
$()_{\min}$	Mínimo
$()_{\max}$	Máximo
$()^{res}$	Fator residual responsável pela não idealidade de uma solução
$()_{ref}$	Condição de referência
$()_{rev}$	Processo termodinamicamente reversível
$()^S$	Estado Sólido
$()^{SL}$	Transição Sólido-Líquido
$()_{sup}$	Super-resfriamento ou supersaturação
$()^{vl}$	Fator de volume livre responsável pela não idealidade de uma solução

Abreviaturas

CERNN	Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos
DPF	Depressores de Ponto de Fluidez
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial - <i>Differential Scanning Calorimeter</i>
DTA	Análise Térmica Diferencial - <i>Differential Thermal Analysis</i>
ESL	Equilíbrio Sólido-Líquido
MCC	Microscopia de Campo Claro
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MLP	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
MSZW	Largura da Região Metaestável - <i>Metastable Zone Width</i>
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
TIAC	Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais
WAT	<i>Wax Appearance Temperature</i>

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Contexto	20
1.2	Objetivo	25
1.3	Conteúdo do trabalho	26
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	27
2.1	Nomenclaturas e Classificações	27
2.2	Comportamento Reológico de Óleos Parafínicos	30
2.2.1	Técnicas de visualização de parafina	30
2.2.2	Parâmetros que influenciam o comportamento reológico de óleos parafínicos e a morfologia dos cristais	34
2.3	Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido	42
2.4	Cristalização	48
2.4.1	Nucleação	55
2.4.2	Crescimento do cristal	60
2.4.3	Tamanho da região metaestável	63
2.5	Síntese do Capítulo 2	66
2.6	Objetivos Específicos da Tese	66
3	MATERIAIS E MÉTODOS	68
3.1	Materiais Testados	68
3.2	Equipamentos	70
3.2.1	Reometria	70
3.2.2	Calorimetria	73
3.3	Testes Experimentais	74
3.3.1	Resfriamento e aquecimento dinâmicos	74
3.3.2	Determinação do tempo de repouso	75
3.3.3	Visualização dos cristais de parafina	77
3.3.4	Determinação da tensão crítica	77
3.3.5	Calorimetria: resfriamento e aquecimento	78
3.4	Programa de Equilíbrio Termodinâmico Sólido-Líquido	78
3.4.1	Fase líquida – óleo formulado	80
3.4.2	Fase sólida – óleo formulado	80
3.4.3	Cálculo do <i>flash</i> bifásico sólido-líquido	81
3.4.4	Determinação da $T_{eq,SL}$	83
3.4.5	Processo computacional	84
3.5	Síntese do Capítulo 3	86
4	DETERMINAÇÃO DA $T_{eq,SL}$	87
4.1	Análise reométrica	87
4.2	Análise calorimétrica	89
4.3	Discussão de resultados experimentais	90
4.4	Homogeneidade térmica do fluido	95
4.5	Resultados do modelo termodinâmico de equilíbrio sólido-líquido	99

4.5.1	Comparação com resultados da literatura	99
4.5.2	Comparação entre $T_{eq,SL}$ prevista e experimental	101
4.6	Síntese do Capítulo 4	104
5	INFLUÊNCIA DO HISTÓRICO TÉRMICO	105
5.1	Influência de \dot{T} na morfologia dos cristais de parafina	105
5.2	Influência de \dot{T} nas características reológicas do óleo formulado	110
5.3	Influência da temperatura inicial de resfriamento	118
5.4	Síntese do Capítulo 5	123
6	CONCLUSÕES	125
6.1	Sugestões para trabalhos Futuros	128
	ARTIGOS PUBLICADOS E CONFERÊNCIAS	129
	REFERÊNCIAS	131
	APÊNDICE A – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA INICIAL DE RESFRIAMENTO NAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE PETRÓLEOS PARAFÍNICOS	145
	APÊNDICE B – EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO SÓLIDO-LÍQUIDO	157
	APÊNDICE C – TESTES REOMÉTRICOS OSCILATÓRIOS	165

1 INTRODUÇÃO

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.” (Albert Einstein)

1.1 Contexto

A descoberta de reservas petrolíferas em águas profundas ao longo da costa marítima brasileira tem proporcionado grandes desafios por causa das dificuldades de produção e transporte dos petróleos encontrados nessas bacias. Durante as atividades de produção de petróleo em ambientes marítimos (*offshore*) são utilizadas tubulações que transportam o petróleo bruto do fundo do poço até a plataforma e da plataforma até a costa marítima. Os reservatórios de petróleo encontram-se em elevadas temperaturas (70 a 150 °C) e pressões (50 a 100 MPa) e os oleodutos estão frequentemente em contato com o fundo do mar que se encontra aproximadamente a 4 °C (Venkatesan et al. 2005; Vieira 2008; COPPE 2009), como apresentado na Figura 1.1.

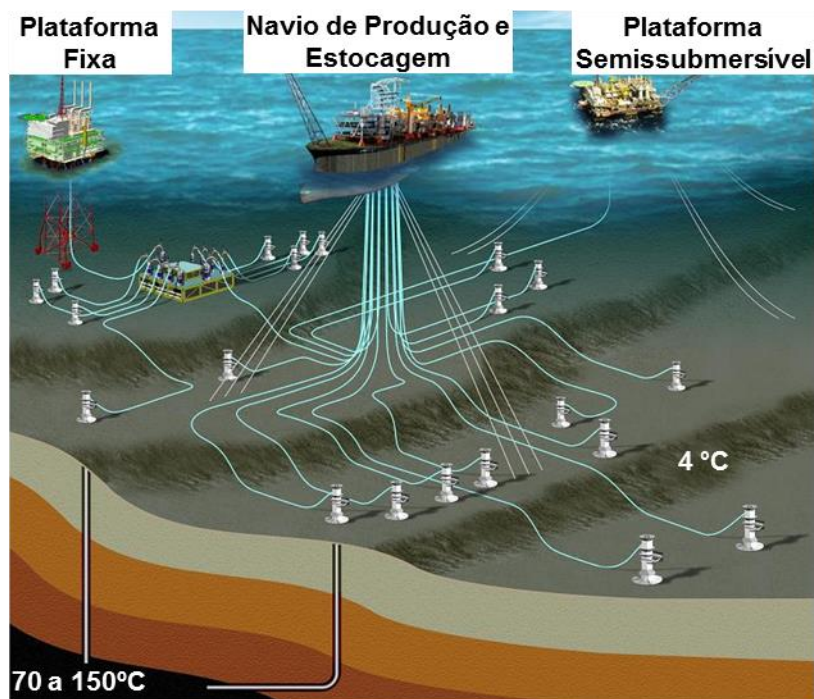


Figura 1.1. Representação esquemática de oleodutos em contato com o fundo do mar em uma produção *offshore* de petróleo. Adaptado de Petrobras (2015).

Apesar de apresentar uma composição complexa, dificultando a determinação da composição exata (Vieira 2008), o petróleo pode ser entendido como uma mistura de hidrocarbonetos e, em menor quantidade, de derivados orgânicos com a presença de

heteroátomos como oxigênio, nitrogênio e enxofre (Zílio e Pinto 2002; Venkatesan et al. 2003; Vieira 2008), além de sais inorgânicos e água (Sadeghzad et al. 2000; Santos 2009). Os hidrocarbonetos podem chegar a mais de 90% da composição do petróleo (Zílio e Pinto 2002) e em elevadas temperaturas todos os hidrocarbonetos encontram-se dissolvidos, não havendo parafinas precipitadas na solução (Venkatesan et al. 2005).

Devido à longa extensão dos dutos submarinos, o petróleo proveniente dos reservatórios em altas temperaturas é resfriado a partir de trocas térmicas com o ambiente do fundo do mar. Com a diminuição da temperatura do petróleo, há uma consequente redução da solubilidade dos hidrocarbonetos mais pesados dissolvidos. Abaixo de determinada temperatura, denominada temperatura de cristalização, ocorre a precipitação de cristais de parafina no petróleo (Venkatesan et al. 2003).

Como consequência à precipitação de parafina, o petróleo passa do comportamento newtoniano em altas temperaturas para comportamento não newtoniano, como o de uma suspensão, quando submetido a temperaturas inferiores à temperatura de cristalização (Rønningsen et al. 1991; Venkatesan et al. 2005). Nessas situações, como é o caso do petróleo brasileiro analisado por Andrade (2015b), a viscosidade do petróleo pode aumentar de 100 mPa.s, quando avaliada em temperaturas acima da temperatura de cristalização, para valores da ordem de 10.000 mPa.s em 4 °C. A perda de carga e, consequentemente, o gasto energético necessário para transportar o material mais viscoso aumenta consideravelmente.

O segundo problema decorrente da precipitação de parafinas no petróleo é a deposição dos cristais nas paredes internas dos oleodutos (Ribeiro et al. 1997; Azevedo e Teixeira 2003; Guozhong e Gang 2010; Aiyejina et al. 2011). A deposição de parafina reduz a área útil da tubulação, aumentando a perda de carga do escoamento e reduzindo a produção (Kjøraas 2013). O problema de deposição de parafina é comumente enfrentado utilizando inibidores químicos adicionados ao petróleo, aquecimento da linha de produção ou através da remoção mecânica da parafina aderida à parede com a utilização de *pigs* (Cabanillas 2006). O custo relacionado à utilização de métodos de prevenção, ou de remoção da parafina depositada, aumenta consideravelmente em águas profundas, sendo fator crucial para a viabilidade econômica da produção *offshore* de petróleo (Azevedo e Teixeira 2003).

Além do aumento de viscosidade e da deposição de parafina, em eventuais paradas da produção, os cristais suspensos no petróleo podem se interligarem e gelificar o material nas tubulações (Wardhaugh e Boger 1987; Oliveira et al. 2012). Como exemplo, a Figura 1.2 apresenta um petróleo parafínico brasileiro gelificado devido à precipitação de parafinas. É importante salientar que apenas 0,5% em massa (wt%) de parafina no estado sólido é suficiente para gelificar um petróleo (Yao et al. 2016). Nesse cenário são necessárias elevadas

pressões para desestruturar o gel e reiniciar o escoamento (Zhao et al. 2012; Magda et al. 2013; Oliveira e Negrão 2015; Frigaard et al. 2017). O entendimento das variáveis que influenciam a gelificação do petróleo em baixas temperaturas é de fundamental importância para o projeto dos oleodutos, pois o aumento da pressão durante o reinício do escoamento do petróleo gelificado implica em possíveis danos à tubulação. Se o aumento da pressão for superestimado, tubulações robustas seriam necessárias, inviabilizando os projetos dos oleodutos (Oliveira e Negrão 2015). Uma pesquisa realizada com 110 companhias de energia apontou a garantia de escoamento (*flow assurance*) como o principal fator técnico encontrado em produções *offshore* de petróleo (Sloan 2005). Além da formação de hidratos (Sloan e Koh 2008) a precipitação de parafinas em oleodutos é a preocupação relevante na área de garantia de escoamento (Martos et al. 2010).



Figura 1.2. Petróleo parafínico brasileiro em temperatura inferior à temperatura de cristalização.

Grandes esforços têm sido realizados ao longo das últimas décadas para entender o fenômeno de reinício de escoamento de petróleos gelificados. O problema é usualmente abordado em quatro frentes: (i) equações constitutivas para representar o comportamento desses materiais em baixas temperaturas sob diferentes solicitações externas (Houska 1981; Pedersen e Rønningsen 2000; Visintin et al. 2005; Dullaert e Mewis 2006; de Souza Mendes 2009; de Souza Mendes 2011; Dimitriou e McKinley 2014; Mendes et al. 2015a; Palermo e Tournis 2015; Geri et al. 2017); (ii) estudos reológicos do comportamento de petróleos, com auxílios de reômetros, com a intenção de avaliar como as variáveis envolvidas durante a redução de temperatura influenciam o comportamento mecânico do material durante e após resfriamentos estáticos e dinâmicos (Davenport e Somper 1971; Wardhaugh e Boger 1987; Rønningsen 1992; El-Gamal 1998; Singh et al. 1999; Hou e Zhang 2010; Lin et al. 2011; Ghannam et al. 2012; Hou 2012; Marchesini et al. 2012; Magda et al. 2013; Tarcha et al. 2015; Andrade et al. 2015b); (iii) simulações numéricas para prever os picos de pressão e tempo para reinício do escoamento (Cawkwell e Charles 1987; Sestak et al. 1987; Chang et al. 1999; Davidson et al. 2004; Wachs et al. 2009; Souza Mendes et al. 2012; Kumar et al. 2014;

Kumar et al. 2015; Oliveira e Negrão 2015; Kumar et al. 2016); e, por fim, (iv) aparatos experimentais que reproduzem condições similares às encontradas durante o transporte de petróleo com objetivos de analisar o comportamento do material durante o reinício do escoamento (Smith e Ramsden 1978; Rønningsen 1992; Borghi et al. 2003; Margarone et al. 2010; Phillips et al. 2011; El-Gendy et al. 2012; Fossen et al. 2013; Magda et al. 2013; Rosso 2014; Rosso et al. 2015; Kumar et al. 2016). Apesar da possibilidade de uma análise ser abordada independentemente das outras, as quatro frentes descritas são complementares para auxiliar o entendimento do transporte e o reinício de escoamento de petróleos parafínicos. No presente trabalho o foco é a análise reométrica do material.

Analisando os trabalhos apresentados na literatura pode-se concluir que as propriedades reológicas dos petróleos parafínicos em baixas temperaturas estão relacionadas não apenas à composição do petróleo e à temperatura em que estão sendo avaliadas, mas também aos históricos térmico e de cisalhamento que o material foi submetido. A partir da análise de testes reométricos e de trabalhos realizados utilizando aparatos experimentais e reômetros, nota-se que as influências dos históricos térmico e de cisalhamento nas propriedades mecânicas do petróleo em baixas temperaturas são amplamente estudadas principalmente a partir da avaliação de quatro parâmetros:

- (a) Temperatura do teste (Davenport e Somper 1971; Wardhaugh e Boger 1987; El-Gamal 1998; Visintin et al. 2005; Hou e Zhang 2010; Ghannam et al. 2012; Hou 2012; Rosso 2014; Andrade et al. 2015a; Mendes et al. 2015a);
- (b) Taxa de resfriamento do material (Rønningsen 1992; Chang et al. 2000; Webber 2001; Kané et al. 2003; Venkatesan et al. 2005; Visintin et al. 2005; Chen et al. 2006; Lee et al. 2008; Lin et al. 2011; Andrade et al. 2013; Rosso 2014; Andrade et al. 2015c);
- (c) Magnitude do cisalhamento imposto durante o resfriamento (Davenport e Somper 1971; Rønningsen et al. 1991; Wardhaugh e Boger 1991; El-Gamal 1998; Singh et al. 1999; Webber 1999; Kané et al. 2003; Venkatesan et al. 2005; Lin et al. 2011; Andrade et al. 2013);
- (d) Tempo de repouso do material antes do reinício do escoamento (Wardhaugh e Boger 1991; Chang et al. 2000; Visintin et al. 2005; Lopes-da-Silva e Coutinho 2007; Lin et al. 2011; Andrade et al. 2015a; Rosso et al. 2015; Andrade et al. 2015b).

Existe o quinto fator que pode influenciar o comportamento do petróleo e que tem sido muito pouco estudado na literatura: a temperatura de aquecimento ou, como mencionada no presente trabalho, a temperatura inicial de resfriamento, T_i .

Quase todos dos trabalhos publicados relatam que o petróleo, ou o óleo formulado, inicialmente foi aquecido a uma temperatura elevada para dissolver a parafina na solução e eliminar o histórico térmico do material, posteriormente, o material é resfriado à temperatura de teste. Os autores assumem que ao submeter o óleo parafínico a temperaturas elevadas o teste subsequente estaria livre de qualquer histórico térmico, ou seja, os resultados não seriam influenciados nem mesmo pela temperatura de aquecimento. Apenas quatro trabalhos comentam que a temperatura inicial de resfriamento teria certa influência no comportamento do petróleo. Smith e Ramsden (1978) foram os primeiros a observarem essa influência. Esses autores observaram uma temperatura inicial “crítica” que resulta no maior ponto de fluidez¹ quando a amostra foi submetida a um resfriamento estático. Para temperaturas iniciais maiores ou menores que esse valor, o ponto de fluidez determinado foi menor que o observado no valor crítico.

Seguindo a mesma ideia, Rønningsen et al. (1991) analisaram 17 amostras de petróleo a duas temperaturas iniciais diferentes: 40 e 80 °C. Com exceção de uma amostra, em que o ponto de fluidez não foi afetado pela temperatura inicial, o aumento de T_i reduziu o ponto de fluidez do material. Marchesini et al. (2012) também mostraram uma temperatura inicial “crítica” que resultou em maior viscosidade e em maior temperatura de cristalização ao final do resfriamento de um petróleo parafínico brasileiro. Utilizando óleo formulado em *loop* experimental, Jemmett et al. (2013) analisaram a influência da temperatura inicial na pressão necessária para quebrar a estrutura gelificada e reiniciar o escoamento. Os autores concluíram que a temperatura inicial de resfriamento afeta significativamente a pressão necessária para reiniciar o escoamento do óleo a 4 °C. Eles notaram que a pressão de reinício duplicou quando a temperatura inicial variou apenas 5 °C.

Nota-se que apesar da temperatura inicial de resfriamento ter sido observada como fator relevante para determinar o comportamento de óleos parafínicos em baixas temperaturas, nenhum trabalho disponível na literatura analisou a influência da T_i diretamente na tensão necessária para reiniciar o escoamento de petróleos parafínicos. Observando essa lacuna na literatura, os primeiros testes do doutorado foram realizados para determinar a influência de T_i no comportamento mecânico de um petróleo parafínico em baixas temperaturas, e principalmente, na tensão crítica necessária para reiniciar o escoamento desse material.

¹ Ponto de Fluidez (*Pour Point*, em inglês) é a menor temperatura em que o material ainda esco sob a ação da gravidade quando um tubo de ensaio, que originalmente estava na posição vertical, é colocado na posição horizontal. Segundo as normas ASTM D97-96a e ABNT NBR 11349, o teste para determinação do ponto de fluidez são realizados com resfriamento estático em um banho térmico, e a condição da amostra é verificada a cada 3 °C.

Os resultados e discussões dessa análise estão descritos com detalhes no Apêndice A e foram publicados no periódico *Rheologica Acta* (Andrade et al. 2015b). A principal conclusão obtida é que a temperatura inicial de resfriamento apresenta grande influência no comportamento de petróleos parafínicos em baixas temperaturas. Observou-se que os máximos valores de viscosidade, temperatura de gelificação² e tensão crítica são obtidos quando a temperatura inicial de resfriamento encontra-se em uma faixa crítica. Para o petróleo analisado a faixa crítica é de 45 a 50 °C. Variando apenas a temperatura inicial de resfriamento notou-se que a viscosidade dinâmica do petróleo avaliada a 4 °C teve variação de quatro vezes em sua magnitude. A temperatura de gelificação variou de 10 para 23 °C, os módulos dinâmicos e a tensão crítica variaram uma ordem de grandeza na faixa avaliada. Em temperaturas iniciais superiores a faixa crítica observa-se que a tensão crítica necessária para reiniciar o escoamento em 4 °C diminui com o aumento de T_i .

Como se pode observar, inúmeros trabalhos foram realizados verificando diversas condições de resfriamento e a influência desses parâmetros nas propriedades reológicas do material. Sabe-se que o fator que confere comportamento não newtoniano para os petróleos parafínicos é a cristalização de parafinas em baixas temperaturas (Marchesini et al. 2012). Mendes (2015) afirma que não se pode prever as propriedades macroscópicas do petróleo com base apenas em sua composição. Sabe-se que as propriedades reológicas dos petróleos parafínicos são definidas pela quantidade, tamanho e morfologia dos cristais de parafina formados (Smith e Ramsden 1978; Geri et al. 2017). Conforme abordado por Marchesini (2012), a quantidade, o tamanho e a forma dos cristais de parafina precipitados são governados pelos históricos térmico e de cisalhamento do material, efeito denominado por Geri et al. (2017) de “memória termocinemática”. Apesar dos grandes esforços realizados, os mesmos autores (Geri et al. 2017) afirmam que ainda hoje se conhece pouco sobre os mecanismos presentes na interação entre os cristais de parafina e na consequente gelificação do material.

1.2 Objetivo

Tendo em mente que o histórico térmico apresenta uma grande influência nas propriedades reológicas de petróleos parafínicos e sabendo que a cristalização de parafinas é responsável pelo comportamento não newtoniano desses materiais, o objetivo no presente

² A temperatura de gelificação, T_g , e o ponto de fluidez representam o mesmo fenômeno que ocorre com óleos parafínicos: a gelificação do óleo em baixas temperaturas. Enquanto o ponto de fluidez é determinado a partir de um teste normalizado, a temperatura de gelificação é determinada a partir de um teste reométrico oscilatório (Venkatesan et al. 2002). Como discutido em Andrade et al. (2015b), T_g não pode ser definida como uma propriedade do material, pois depende não apenas das condições do resfriamento mas também da frequência utilizada no teste oscilatório. Da mesma forma, por depender do teste realizado, o ponto de fluidez também não é uma propriedade termodinâmica do material.

trabalho é avaliar a relação existente entre o histórico térmico de óleos parafínicos, a morfologia dos cristais formados e as propriedades reológicas do material. Serão utilizados óleos parafínicos formulados com diferentes composições de parafinas e realizados testes reométricos, de calorimetria e de microscopia óptica de campo claro. Ao final do Capítulo 2 (Seção 2.6), em que é realizada a fundamentação teórica necessária para realização e entendimento do trabalho, são traçados e detalhados os objetivos específicos da tese.

1.3 Conteúdo do trabalho

O presente trabalho está dividido em seis capítulos e três apêndices. Inicialmente neste primeiro capítulo, foi realizada uma contextualização do tema e foi traçado o objetivo geral do trabalho. Também foram apresentados resultados preliminares obtidos com um petróleo parafínico que serviram como a principal motivação para traçar os objetivos da tese.

No Capítulo 2 é realizada a fundamentação teórica sobre tópicos essenciais para execução e entendimento do trabalho e, a partir da definição de termos e consolidação de conceitos, são apresentados os objetivos específicos da tese. No terceiro capítulo, são apresentados os materiais utilizados e os testes experimentais realizados para a execução da tese. No Capítulo 4, com base em toda fundamentação teórica apresentada, é proposta uma metodologia mais coerente para medição experimental da maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido de óleos parafínicos. A partir dos resultados experimentais obtidos, são apresentados os resultados previstos a partir de um modelo termodinâmico de equilíbrio de fases sólido-líquido. O principal objetivo do modelo é determinar a temperatura de saturação de soluções de hidrocarbonetos.

No quinto capítulo é analisada a influência da taxa de resfriamento e da temperatura inicial na morfologia dos cristais de parafina formados e nas características reológicas do óleo parafínico em baixas temperaturas. No sexto capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho, e são sugeridos temas para trabalhos futuros. Na sequência são apresentados os trabalhos publicados em periódicos e apresentados em conferências relacionados ao tema desta tese. No Apêndice A são apresentados os resultados obtidos da influência da temperatura inicial de resfriamento nas características reológicas de dois petróleos parafínicos avaliados em baixas temperaturas. No Apêndice B são apresentados desenvolvimentos matemáticos utilizados para definições das equações de equilíbrio termodinâmico sólido-líquido. Por fim no Apêndice C é explicado como são realizados testes reométricos oscilatórios e como são determinados os módulos de armazenamento e de dissipação, além do ângulo de fase, funções materiais muito discutidas ao longo do trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

“Até agora temos colecionado muitas soluções, mas ainda não sabemos qual é o problema.”

(Dzogchen Ponlop Rinpoche)

Neste capítulo é realizada a apresentação de conceitos fundamentais para o entendimento do trabalho. Inicialmente, na Seção 2.1, são abordadas definições e nomenclaturas utilizadas na área de petróleo. Na Seção 2.2, são apresentados os principais fatores que influenciam na morfologia dos cristais de parafina e os métodos experimentais de visualização mais utilizados para análise dos cristais formados. Na terceira seção, são discutidos conceitos e modelos termodinâmicos de equilíbrio sólido-líquido. Na Seção 2.4, são abordados e definidos importantes conceitos sobre cristalização. É importante ressaltar que apesar dos conceitos estarem bem consolidados na área de cristalização de materiais inorgânicos, na área de petróleos parafínicos são confundidos ou ignorados pela grande maioria dos autores. Por fim, na Seção 2.5, é realizada uma síntese do capítulo e, com base na revisão bibliográfica e na fundamentação teórica apresentadas, na Seção 2.6 são traçados os objetivos específicos deste trabalho.

2.1 Nomenclaturas e Classificações

Os petróleos podem ser classificados quanto a sua composição. Uma forma típica de analisar os petróleos é a partir da “análise de SARA”, que determina a quantidade de **Saturados**, **Aromáticos**, **Resinas** e **Asfaltenos** no petróleo (Oliveira et al. 2012). Os ‘Saturados’ são hidrocarbonetos compostos apenas por ligações simples entre os átomos de carbono e de hidrogênio, compostos também conhecidos como alcanos. Podem ser divididos em alcanos de cadeia normal (n-parafinas), de cadeia ramificada (isoparafinas) ou com cadeias cíclicas (naftenos). Os alcanos de cadeias normais e ramificadas apresentam a fórmula geral C_nH_{2n+2} ⁽³⁾, sendo “n” o número de carbonos da molécula. Os compostos ‘Aromáticos’ possuem um ou mais anéis benzênicos. Por fim, as ‘Resinas’ e ‘Asfaltenos’ são as frações de compostos mais pesados do petróleo, sendo moléculas que contém heteroátomos (nitrogênio, enxofre e oxigênio). As resinas são menos polares e apresentam pesos moleculares inferiores aos asfaltenos (Thomas et al. 2001). Os asfaltenos constituem a fração mais polar do petróleo e são compostos por cadeias aromáticas com heteroátomos (Venkatesan 2004).

³ Para efeito de simplificação de nomenclatura, no presente trabalho os alcanos de cadeia normal serão referidos como “nC_n” (e.g., C₁₀H₂₂ = decano = ‘nC₁₀’)

Como explicado por Zílio e Pinto (2002), existem várias propostas de classificações para os petróleos na literatura, como o grau API e o método UOP (UOP 1959; apud Zílio e Pinto 2002). O grau API é diretamente relacionado à densidade do petróleo. Segundo Vieira (2008), o grau API pode ser calculado por, $^{\circ}\text{API} = (141,5/d_r) - 131,5$, sendo d_r a razão entre a massa específica do óleo e a da água a 60 °F. O método UOP determina o fator de caracterização, K_{UOP} , a partir do $^{\circ}\text{API}$ e da viscosidade cinemática do petróleo (Zílio e Pinto 2002). Uma classificação mais detalhada com base na análise de SARA do petróleo é proposta por Tissot e Welte (1984), como apresentado na Tabela 2.1. Nota-se que a relação entre parafinas e naftenos é levada em consideração nessa classificação, o que traz mais informação do óleo quando comparada aos métodos $^{\circ}\text{API}$ e UOP. Segundo esta proposta, existem duas grandes classes: (i) petróleos compostos por mais de 50% de hidrocarbonetos saturados, que são subdivididos em parafínicos, parafínicos-naftênicos e naftênicos; e (ii) petróleos que apresentam menos de 50% de alcanos, sendo subdivididos em aromáticos intermediários, aromáticos alifáticos e aromáticos naftênicos. As subdivisões apresentadas tem como base a relação entre a quantidade de parafinas e naftenos.

Tabela 2.1. Classificação dos petróleos. Adaptado de Tissot e Welte (1984).

Concentração no petróleo (Temperatura > 210°C)		Teor de Enxofre no petróleo	Classificação do Petróleo
Saturados > 50% Aromáticos + Resinas + Asfaltenos } < 50%	Parafinas > Naftenos e Parafinas > 40%	< 1%	Parafínicos
	Parafinas ≤ 40% e Naftenos ≤ 40%		Parafínicos-naftênicos
	Naftenos > Parafinas e Naftenos > 40%		Naftênicos
Saturados ≤ 50% Aromáticos + Resinas + Asfaltenos } ≥ 50%	Parafinas > 10%	> 1%	Aromáticos intermediários
	Parafinas ≤ 10% e Naftenos ≤ 25%		Aromáticos asfálticos
	Parafinas ≤ 10% e Naftenos > 25%	Geralmente < 1%	Aromáticos naftênicos

Como discutido no Capítulo 1, as características reológicas de um petróleo em baixas temperaturas são influenciadas não apenas pela sua composição, mas também pelos históricos térmico e de cisalhamento (Rønningsen et al. 1991; Yi e Zhang 2011; Soares et al. 2013; Yang et al. 2013; Andrade et al. 2015b; Mendes et al. 2016). Os hidrocarbonetos com cadeias normais de alto peso molecular são um dos primeiros componentes a precipitarem no petróleo (Pan et al. 1997; Hammami e Raines 1999; Kané et al. 2003) e são os principais responsáveis pela formação da estrutura gelificada quando o óleo é mantido em repouso. Por serem moléculas ramificadas, as isoparafinas demoram mais para precipitarem e tendem a formar

sólidos instáveis. Os hidrocarbonetos aromáticos são bons solventes dos alcanos e, por sua vez, os naftenos têm a tendência de perturbar o processo de nucleação e crescimento dos cristais de parafina (Hammami e Raines 1999).

Segundo Thomas et al. (2001), no petróleo as parafinas normais e ramificadas são distribuídas desde o metano até moléculas com 45 átomos de carbono, sendo que as parafinas normais usualmente representam de 15 a 20% do petróleo. No entanto, a quantidade de n-parafina pode variar entre 3 e 35%. Apenas como parâmetro de comparação, a Tabela 2.2 apresenta a composição química de um petróleo brasileiro típico. Segundo a classificação proposta por Tissot e Welte (1984), esse é um petróleo parafínico-naftênico. É interessante notar, em complemento às informações da Tabela 2.2, que em trabalho recente, Oliveira et al. (2012) mostraram que a quantidade de asfaltenos é muito pequena em relação à quantidade de resinas em dois petróleos parafínicos brasileiros estudados. Como será discutido ao longo desse capítulo, diversos autores utilizaram soluções de hidrocarbonetos com diferentes composições para entender a influência de cada componente no comportamento do material em temperaturas inferiores à temperatura de cristalização.

Tabela 2.2. Composição química de um petróleo brasileiro típico. Adaptado de Thomas et al. (2001).

Parafinas normais	14%
Parafinas Ramificadas	16%
Naftenos	30%
Aromáticos	30%
Resinas e Asfaltenos	10%

Segundo Broadhurst (1962), Turner (1971) e Plomp et al. (2003), os alcanos normais, com número ímpar de carbonos com cadeias maiores que nC_9 e com número de carbonos pares maiores que nC_4 , podem cristalizar em quatro estruturas cristalinas diferentes: monoclinica, triclínica, hexagonal e ortorrômbica. A Figura 2.1 mostra um esquema dessas quatro estruturas. Mais de 70% das misturas binárias de alcanos ou de misturas multicomponentes apresentam a estrutura ortorrômbica (Coutinho e Stenby 1996). A estrutura ortorrômbica também foi observada e assumida em formulações matemáticas para prever a temperatura de cristalização por diversos outros autores (Hansen et al. 1988; Dirand et al. 1998; Briard et al. 2004; Senra et al. 2008; He et al. 2016). Segundo Duncke (2015), o cristal formado por estruturas ortorrômbicas apresenta uma morfologia de agulha (bastão) (como será apresentado na Figura 2.3), e de acordo com Dirand et al. (1998), a gelificação de um óleo parafínico é devida à agregação de cristais com estruturas ortorrômbicas que precipitam na solução durante o resfriamento.

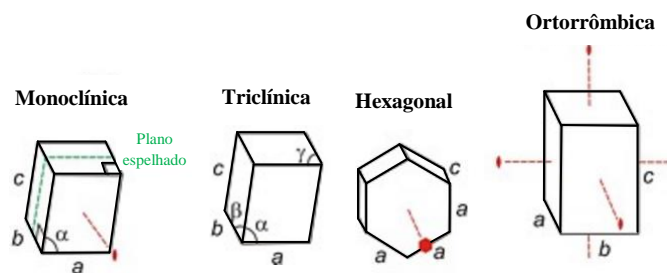


Figura 2.1. Representação esquemática das estruturas cristalinas possíveis para hidrocarbonetos. Adaptado de ICL (2013).

Após essa breve explicação sobre os principais componentes do petróleo, no presente capítulo é apresentada uma base teórica que foi utilizada como fundamento para execução dos testes e das análises ao longo de todo o trabalho. Na Seção 2.2 são apresentadas não apenas as técnicas de visualização utilizadas na literatura para determinar a influência de diversos fatores na morfologia dos cristais de parafina, como também uma revisão bibliográfica de trabalhos que determinam como a composição do óleo e os históricos térmico e de cisalhamento influenciam o comportamento mecânico do material.

2.2 Comportamento Reológico de Óleos Parafínicos

Como já observado na introdução (do item ‘a’ ao item ‘d’ da página 23, na Seção 1.1) diversos fatores influenciam o comportamento mecânico de óleos parafínicos em baixas temperaturas. A utilização de reômetros é amplamente difundida no meio científico para determinar a influência desses fatores nas propriedades reológicas desses materiais. Como forma de auxiliar as investigações, muitos autores utilizam técnicas de visualização para entenderem como a morfologia dos cristais de parafina é afetada pela composição da solução e pelos históricos térmico e de cisalhamento que o material foi submetido. Nesta seção, inicialmente são abordadas as principais técnicas de visualização utilizadas e então, é apresentada a revisão bibliográfica dos trabalhos que avaliam o comportamento reológico de óleos parafínicos.

2.2.1 Técnicas de visualização de parafina

Diversas técnicas de visualização foram utilizadas na literatura para buscar entender a influência de diferentes fatores na morfologia dos cristais de parafina formados em baixas temperaturas. Cinco técnicas de microscopia óptica são frequentemente utilizadas nos trabalhos encontrados na área de cristalização de parafinas: Microscopia de Campo Claro (MCC), Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MLP), Microscopia Eletrônica de Varredura

(MEV), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Microscopia com Contraste Diferencial de Interferência (DIC).

Duncke (2015) apresenta uma explicação detalhada de cada técnica experimental. De uma forma geral, a microscopia de campo claro é a técnica básica de um microscópio em que as propriedades da luz utilizada não são alteradas. Por outro lado, a técnica de MLP, método mais usual na área de cristalização de parafina, utiliza dois polarizadores para análise das imagens, conforme apresentado na Figura 2.2(a). Para a visualização dos cristais, a amostra em análise é colocada entre os dois polarizadores. Como os cristais de parafina de estrutura não cúbica são anisotrópicos, esses sólidos rotacionam o plano da luz transmitida (Rønningsen et al. 1991; Paiva et al. 2017), sendo possível a visualização após o segundo polarizador Figura 2.2(b).

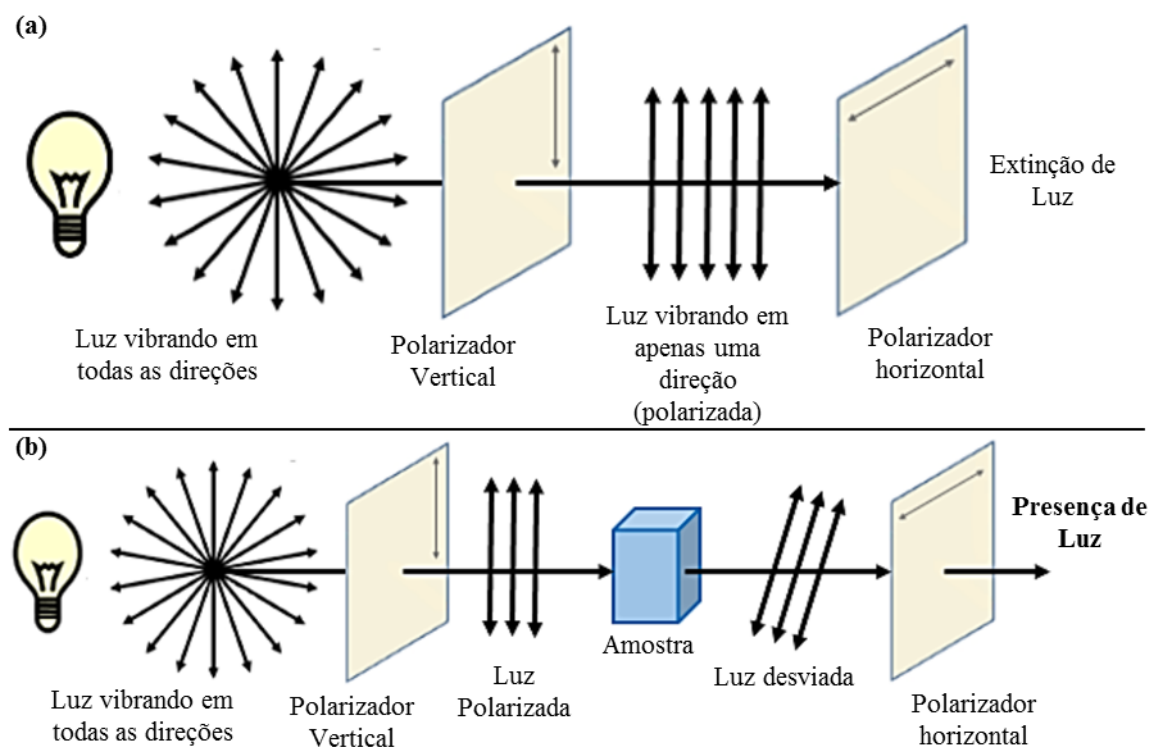


Figura 2.2. Esquema de funcionamento da técnica de MLP. (a) Sem a presença de amostra entre os polarizadores; (b) com a presença de uma amostra anisotrópica entre os polarizadores. Adaptado de Duncke (2015).

Devido às limitações dos equipamentos, Venkatesan et al. (2005) utilizaram as duas técnicas MCC e MLP no mesmo trabalho para analisar a morfologia das parafinas precipitadas em um óleo formulado transparente. Apenas para efeito comparativo das imagens obtidas com essas técnicas, a Figura 2.3 apresenta duas imagens obtidas pelos autores. Nota-se na Figura 2.3(a) que ao utilizar MLP os cristais de parafina são visualizados com tons

brancos, enquanto o óleo transparente, por não alterar o plano da luz transmitida, aparece na imagem com cor preta. Como apresentado por Senra et al. (2009), se toda a parafina estiver dissolvida no óleo uma imagem completamente preta é observada. A Figura 2.3(b) apresenta uma imagem obtida utilizando a técnica de MCC. Nota-se que os cristais de parafina nesse caso são observados com coloração escura, enquanto o óleo aparece com tons mais claros. É importante ressaltar que os autores não utilizam a comparação entre as duas imagens para conclusões do trabalho, e como pode-se observar, a Figura 2.3(b) não apresenta escala, portanto, não se pode comparar o tamanho dos cristais formados. As taxas de resfriamento utilizadas são de 10,8 °F/min na Figura 2.3(a) e 10 °F/min na Figura 2.3(b).

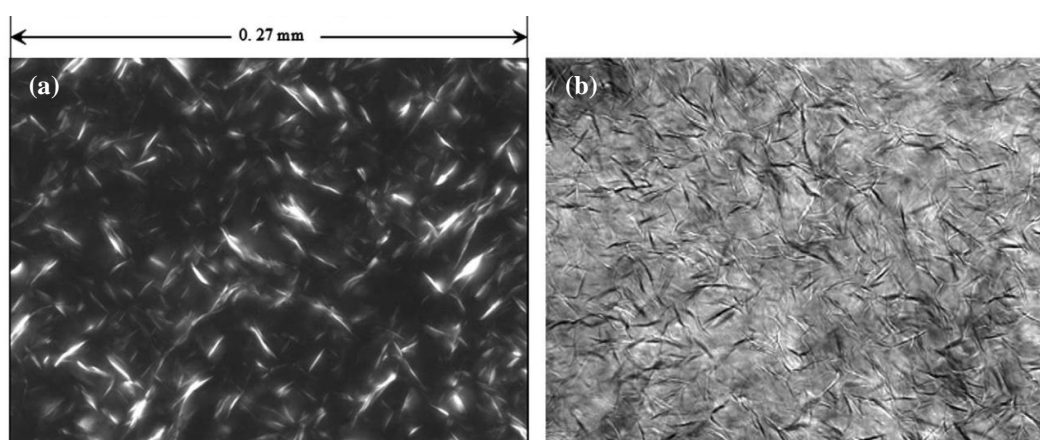


Figura 2.3. Cristais de parafina de óleo formulado resfriado em condições estáticas utilizando duas técnicas de visualização diferentes (a) MLP, Taxa de resfriamento de 10,8 °F/min; (b) MCC, 10 °F/min. Adaptado de Venkatesan et al. (2005).

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizam feixes de elétrons para produzir imagens no lugar dos feixes luminosos e, por isso, são técnicas que necessitam de maior preparação da amostra para serem utilizadas (Duncke 2015). Para utilizar a MET devem-se preparar amostras muito finas – da ordem de centenas de nanômetros de espessura, enquanto a microscopia eletrônica de varredura (MEV), segundo Mannheimer (2002), utiliza feixes de elétrons que mapeiam as interações com a superfície da amostra; por isso, nesse último caso, o solvente da amostra precisa ser eliminado e deve-se cobri-la com uma pequena camada de metal. Apenas para efeitos de comparação qualitativa, a Figura 2.4 apresenta imagens obtidas utilizando a técnica de MET em petróleo parafínico, resfriado de forma estática, obtida por Kané et al. (2003) (Figura 2.4(a)) e utilizando MEV em uma mistura binária de hidrocarbonetos (i.e., $nC_{32} + nC_{14}$), resfriada estaticamente, obtida por Imai et al. (2001) (Figura 2.4(b)).

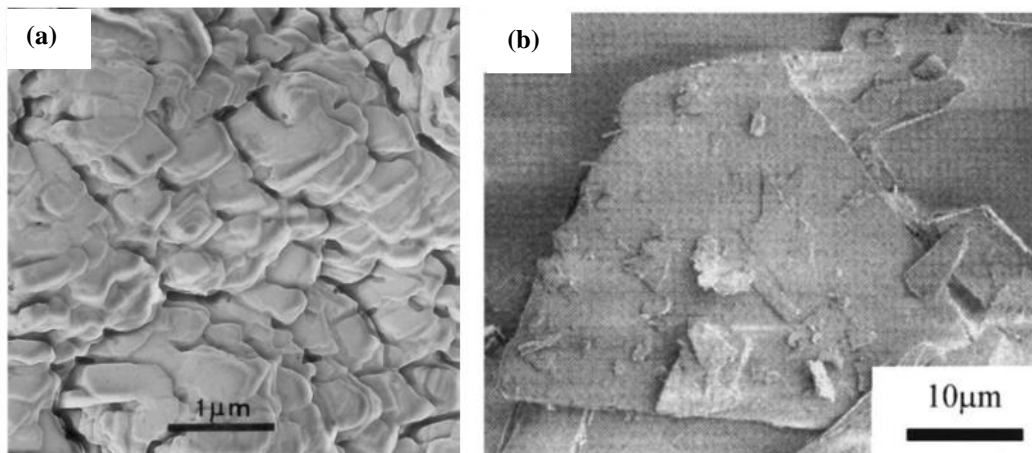


Figura 2.4. Cristais de parafinas formados em baixas temperaturas utilizando as técnicas: (a) MET em petróleo parafínico, adaptado de Kané et al. (2003); (b) MEV em mistura binária de alcanos, $nC_{32} + nC_{14}$, adaptado de Imai et al. (2001).

Por fim, a microscopia com contraste diferencial de interferência (DIC), conhecida como interferometria de Nomarski, utiliza polarizadores de luz e prismas para realçar diferenças de profundidade nas amostras (Miranda e Miscow 2002). Com o intuito de comparação qualitativa com as técnicas apresentadas anteriormente, a Figura 2.5(a) mostra a imagem obtida utilizando a técnica DIC apresentada por Guo et al. (2006a) para a solução de $nC_{36} + nC_{10}$ resfriada estaticamente, e a Figura 2.5(b) mostra o efeito da adição de Poli(etileno-buteno) na morfologia dos cristais (Guo et al. 2004). Nota-se na figura, que com a adição do Poli(etileno-buteno) os cristais formados são menores e ficam dispersos na solução.

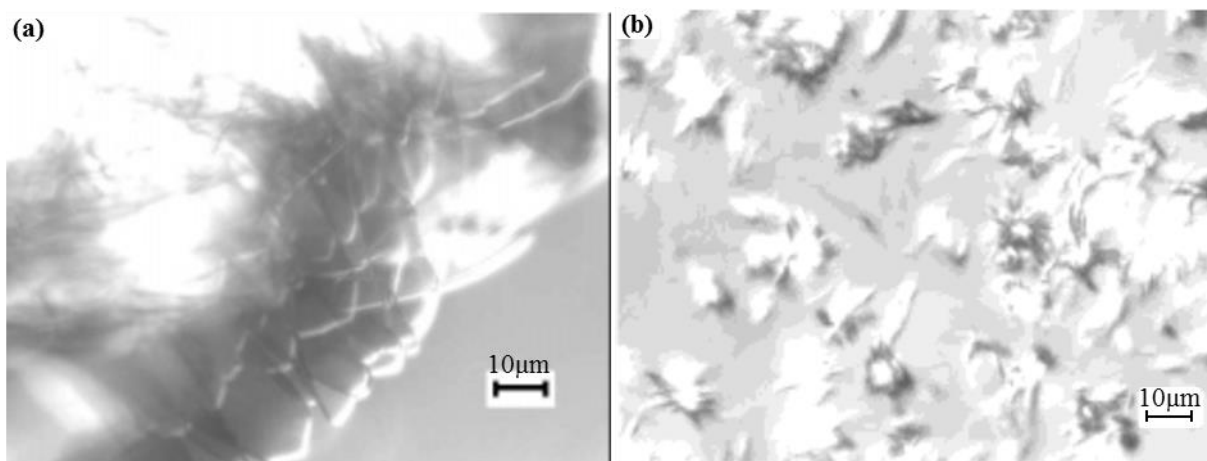


Figura 2.5. Imagens dos cristais de parafina obtidas utilizando o método DIC. Solução de $nC_{36} + nC_{10}$ (a) após resfriamento estático, adaptado de Guo et al. (2006a); e (b) após resfriamento estático, porém com a adição de Poli(etileno-buteno), adaptado de Guo et al. (2004).

Ao analisar os trabalhos apresentadas na literatura, nota-se que as imagens obtidas utilizando MEV e MET trazem detalhes mais precisos de cada cristal de parafina (e.g., Figura 2.4), enquanto as imagens obtidas por MLP, MCC e DIC geralmente são apresentadas com

uma menor ampliação e mostram características mais gerais dos cristais como morfologia e tamanho dos precipitados (e.g., Figura 2.3 e Figura 2.5). Na próxima seção são apresentados os parâmetros que influenciam na morfologia dos cristais de parafina e quais técnicas de visualização são utilizadas nos trabalhos disponíveis na literatura.

2.2.2 Parâmetros que influenciam o comportamento reológico de óleos parafínicos e a morfologia dos cristais

A morfologia dos cristais de parafinas é objeto de estudos a mais de 90 anos. Em trabalho pioneiro Padgett et al. (1926) utilizaram a técnica de microscopia de luz polarizada e mostraram que os cristais podem assumir formatos de agulha ou de placas. Duas décadas depois, Ferris e Cowles (1945) utilizaram a técnica de microscopia de campo claro e concluíram que os cristais de parafina podem assumir três formatos dependendo apenas do tipo de hidrocarboneto que compõe o cristal: (i) formato de placas – alcanos normais; (ii) agulhas - naftenos; (iii) ou ainda na forma de “cristais mal formados” - isoparafinas. Mais recentemente os termos parafinas macro e microcristalinas têm sido utilizados para designar cristais formados, respectivamente, a partir de alcanos normais ou formados a partir de naftenos e isoparafinas (Edwards e Redelius 2003; Zaky e Mohamed 2010; Pereira et al. 2014). Segundo Edwards e Redelius (2003) as parafinas macrocristalinas precipitam na solução em forma de placas ou agulhas e as microcristalinas em formato de pequenas agulhas. Em trabalhos realizados com soluções formuladas de hidrocarbonetos, Venkatesan et al. (2003) e Dimitriou et al. (2011) observaram que os cristais de parafina apresentam formatos de agulhas, enquanto, para petróleo parafínico Kané et al. (2003) observaram precipitados na forma de placas (Figura 2.4a).

A temperatura de análise apresenta grande influência no tamanho dos cristais formados. Sabe-se que a diminuição da temperatura causa o aumento da tensão limite de escoamento do material, do módulo de armazenamento⁴, G' , do módulo de dissipação, G'' , e da viscosidade no caso de resfriamento dinâmico (Wardhaugh e Boger 1987; El-Gamal 1998; Chang et al. 2000; Remizov 2000; Webber 2001; Lee et al. 2008; Hou e Zhang 2010; Dimitriou et al. 2011; Ghannam et al. 2012). Webber (1999) desenvolveu interessante trabalho com óleo mineral a temperaturas inferiores a 0 °C e mostrou, utilizando MLP, que os cristais tem a morfologia de agulhas e aumentam com a diminuição da temperatura de análise. Senra et al. (2009), a partir da mesma técnica de visualização, utilizaram soluções binárias e

⁴ O Apêndice C apresenta maiores detalhes de como são realizados testes reométricos oscilatórios e, conseqüentemente, como são determinados os módulos de armazenamento, G' , e de dissipação, G'' .

ternárias de hidrocarbonetos e mostraram que apesar da morfologia dos cristais ser diretamente relacionada à composição da solução, quanto menor a temperatura de análise, maior o tamanho dos precipitados.

A maioria dos trabalhos disponibilizados na literatura, que utilizam métodos de microscopia óptica para visualização das parafinas, tem o objetivo de avaliar a influência de Depressores de Ponto de Fluidez (DPF) (Rønningsen et al. 1991; Venkatesan et al. 2003; Guo et al. 2004; Hutter et al. 2004; Guo et al. 2006a). Por atuarem no processo de agregação dos cristais de parafina (Venkatesan et al. 2003), além de reduzir consideravelmente o ponto de fluidez do óleo (Rønningsen et al. 1991) os DPFs podem também diminuir a temperatura de formação do primeiro cristal em solução (Cao et al. 2013). Sabe-se que os componentes polares do petróleo, resinas e asfaltenos, agem como depressores naturais de ponto de fluidez (Rønningsen et al. 1991; Venkatesan et al. 2003; Tinsley et al. 2009; Yi e Zhang 2011), porém, em trabalhos realizados utilizando técnicas de microscopia óptica, diferentes conclusões foram obtidas quanto à influência das resinas e asfaltenos na morfologia dos cristais de parafina.

Rønningsen et al. (1991) mostraram que esses componentes reduzem o ponto de fluidez de um petróleo parafínico ao agregar cristais que originalmente estão no formato de agulhas e, portanto, reduzem a interação entre os agregados. Por outro lado, Venkatesan et al. (2003) observaram que a adição de asfalteno reduz o ponto de fluidez de um óleo formulado através da diminuição do tamanho dos cristais de parafina. As divergências obtidas quanto a influência dos DPFs naturais na morfologia dos cristais de parafina possivelmente estão correlacionadas à composição dos óleos estudados, pois no primeiro trabalho citado utilizou-se um petróleo parafínico enquanto no segundo um óleo formulado com adição de asfalteno. Depressores de ponto de fluidez artificiais foram utilizados por Hutter et al. (2004), Guo et al. (2004) e Guo et al. (2006a) em soluções de alcanos com cadeias normais. Os autores concluíram que a adição de DPF reduz o tamanho dos cristais formados, alterando o formato dos cristais de placas para pequenas agulhas (Hutter et al. 2004). Segundo Guo et al. (2006a) os DPFs tem mais influência na morfologia dos cristais de parafina do que a taxa de resfriamento imposta à amostra. Por outro lado, em um estudo recente, Yang et al. (2017) mostraram a eficiência da adição de microesferas de polímero (PMSQ – Poli metil silsesquioxane) na diminuição da temperatura de gelificação, viscosidade aparente e na tensão limite de escoamento, sem a alteração do formato ou do tamanho dos cristais de parafina formados. Os autores afirmam que as microesferas interferem na agregação dos cristais formados, dificultando a formação da estrutura gelificada.

Nota-se que mesmo sem a adição de DPFs a morfologia e o tamanho dos cristais formados dependem diretamente da composição da solução. Imai et al. (2001) mostram que a polaridade do óleo, em que o alcano normal é dissolvido, influencia na superfície do cristal formado; quanto maior a polaridade do óleo, maior a rugosidade superficial do cristal. A Figura 2.4(b) apresentada na seção anterior (página 33) mostra uma imagem obtida pelos autores. O aumento da rugosidade da superfície também foi observado ao misturar dois alcanos com tamanhos próximos (nC_{30} e nC_{32}). Os autores propõem uma interessante hipótese de que a resistência mecânica do material gelificado à compressão estaria relacionada à rugosidade da superfície dos cristais; i.e., quanto maior a rugosidade do cristal maior a resistência do gel. Paso et al. (2005) mostraram que precipitados formados por apenas uma cadeia de alcanos normais (nC_{35} ou nC_{36}) apresentam cristais maiores, porém, menor probabilidade de gelificar quando comparados aos cristais formados em soluções com diversas cadeias de hidrocarbonetos. Por outro lado, Guo et al. (2004) concluíram que misturas binárias de hidrocarbonetos (e.g. nC_{36} dissolvido em nC_{10}) apresentam cristais e a tensão limite de escoamento muito maiores do que misturas ternárias (e.g. $nC_{36} + nC_{32}$ dissolvidos em nC_{10}). Em um estudo mais detalhado, Senra et al. (2009) mostraram que alcanos normais com número de carbonos pares, e com diferença pequena entre o número de carbonos, cocristalizam (i.e., o sólido precipitado é formado pela combinação de moléculas de hidrocarbonetos de diferentes tamanhos) e formam cristais menores em relação aos cristais formados apenas por um único tipo de hidrocarboneto. Além disso, se a diferença entre o número de carbonos for grande - maior do que quatro - não há cocristalização de hidrocarbonetos, porém, há uma diminuição da temperatura de gelificação pela diminuição dos cristais precipitados.

O efeito da taxa de resfriamento em casos em que nenhum cisalhamento é imposto ao material, denominado de resfriamento estático no presente trabalho, foi analisado em diversos trabalhos. A maioria dos autores concluiu que quanto maior a taxa de resfriamento, menor a tensão limite de escoamento do material (Rønningsen 1992; Venkatesan et al. 2005; Chen e Zhao 2006; Lin et al. 2011; Andrade et al. 2013) e menor a temperatura de gelificação (Visintin et al. 2005). Um comportamento inverso foi observado por Webber (2001) para óleos minerais lubrificantes e por Rosso (2014) para um aparato experimental de reinício de escoamento de petróleo parafínico. Ambos os trabalhos mostram aumento da tensão limite de escoamento com o aumento da taxa de resfriamento. Lee et al. (2008) propuseram uma discussão para explicar o fenômeno físico que ocorre durante o reinício do escoamento dos óleos gelificados. Citando o trabalho de Venkatesan (2004), os autores propõem que o escoamento pode ser reiniciado pela quebra da estrutura do gel, denominada falha coesiva, ou

pelo escorregamento do gel na parede da tubulação, denominada falha adesiva. Segundo os autores, de acordo com a magnitude da tensão de cisalhamento aplicada, ambas as fraturas podem ocorrer simultaneamente afetando o comportamento do material. Importante antecipar que no Capítulo 5 essa hipótese é confrontada com resultados experimentais.

A partir de resultados de testes reológicos, Lee et al. (2008) observaram que a tensão de falha do material aumenta com o aumento da taxa de resfriamento para baixos valores de taxa de resfriamento e diminui para altos valores, como apresentado pelos autores na Figura 2.6(a). Os autores também utilizaram microscopia óptica de luz polarizada e mostraram que os cristais formados em baixas taxa de variação de temperatura são maiores que os precipitados quando há brusca variação de temperatura. Segundo Lee et al. (2008), em taxas de resfriamentos pequenas as moléculas de hidrocarbonetos têm tempo suficiente para se organizarem e formarem cristais maiores. Resultados similares são obtidos por Webber (1999) e Venkatesan et al. (2005) ao utilizarem, respectivamente, um óleo mineral lubrificante e um óleo parafínico formulado. Os autores concluíram, a partir de análise microscópica dos cristais de parafina, que quanto maior a taxa de resfriamento menor o tamanho dos cristais formados. Por fim, Guo et al. (2006a) concluíram que a influência da taxa de resfriamento na tensão limite de escoamento do material está diretamente relacionada à composição da solução analisada. Os autores mostraram que ao dissolver 4% de nC_{28} em decano (nC_{10}) observa-se, em temperaturas abaixo do ponto de fluidez, uma diminuição da tensão limite de escoamento do material com o aumento da taxa de resfriamento. Por outro lado, as composições formadas por 4% de nC_{36} ou 4% de nC_{32} em decano mostraram comportamento contrário.

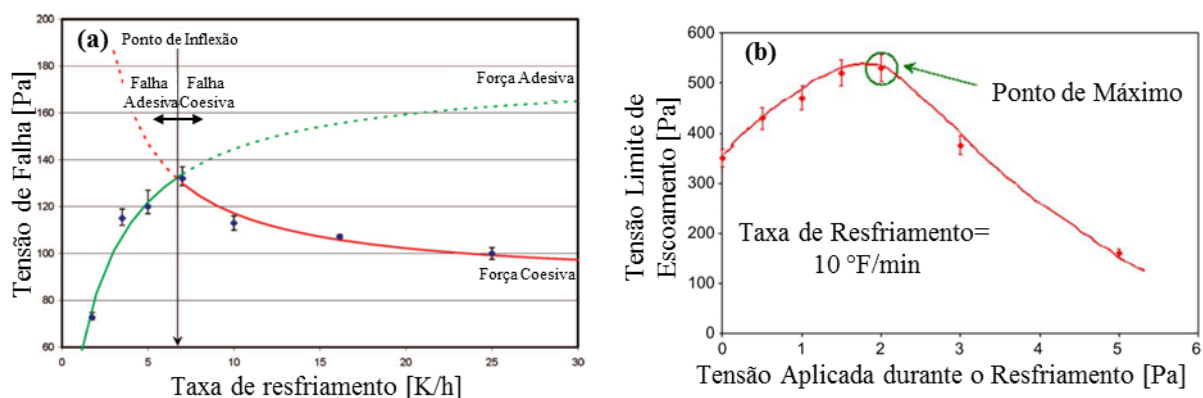


Figura 2.6. (a) Efeito da taxa de resfriamento na tensão de falha de um óleo parafínico formulado após resfriamentos estáticos. Adaptado de Lee et al. (2008). (b) Efeito da tensão aplicada durante o resfriamento na tensão limite de escoamento de um óleo parafínico formulado. Adaptado de Venkatesan et al. (2005).

Diversos autores investigaram o efeito do cisalhamento durante o resfriamento do material, denominado ao longo do trabalho de resfriamento dinâmico. Alguns autores mostraram que o aumento da taxa de resfriamento aplicada durante testes dinâmicos não somente aumenta a temperatura de gelificação (Singh et al. 1999), como também a viscosidade ao final do resfriamento (Webber 1999). Os autores defendem que o aumento da taxa de resfriamento reduz o tempo de cisalhamento da amostra e, conseqüentemente, a influência do cisalhamento na agregação da parafina. Por outro lado, Rønningsen et al. (1991) observaram que o aumento da taxa de resfriamento reduz a viscosidade na temperatura final de teste. De forma análoga aos trabalhos de Singh et al. (1999) e de Webber (1999), Lin et al. (2011) e Andrade et al. (2013) notaram que a tensão limite de escoamento do material gelificado, após um resfriamento dinâmico, aumenta com o aumento da taxa de resfriamento.

A partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão, Kané et al. (2003) mostraram que cristais de parafina formados com a imposição de taxa de deformação constante durante o resfriamento, apresentaram tamanhos menores em comparação ao resfriamento estático (Figura 2.4(a)). Venkatesan et al. (2005) observaram que a tensão limite de escoamento aumenta para baixos valores de tensão de cisalhamento aplicados na amostra de óleo durante o resfriamento e diminui para altos valores de tensão de cisalhamento, como apresentado na Figura 2.6(b). Os autores propõem uma explicação com base em imagens obtidas utilizando a técnica de microscopia de campo claro. A hipótese é que esse comportamento não intuitivo pode ser explicado por dois efeitos concorrentes que ocorrem durante o resfriamento dinâmico: a melhora da mobilidade dos cristais, que favorece a agregação de cristais de parafina, e a destruição dos agregados pelo cisalhamento imposto ao material. Os autores mostraram que, para determinada tensão aplicada, os cristais de parafina são maiores do que nos casos em que são impostas tensões abaixo ou acima desse valor durante o resfriamento. De acordo com Venkatesan et al. (2005), uma máxima tensão limite de escoamento ocorre quando a tensão imposta no resfriamento é suficiente para permitir um tamanho máximo dos cristais e não quebrar a estrutura do gel.

Nota-se que o comportamento mecânico de óleo parafínicos em baixas temperaturas é influenciado por diversos parâmetros, sendo os principais: composição da amostra, histórico térmico e histórico de cisalhamento. Porém, a principal conclusão obtida é que a influência de um parâmetro não pode ser avaliada sem a análise dos outros parâmetros do teste. A Tabela 2.3 apresenta um resumo dos trabalhos que utilizaram técnicas de visualização para analisar a morfologia dos cristais de parafina, bem como as principais conclusões obtidas.

Tabela 2.3. Características e principais conclusões dos trabalhos que analisam a morfologia dos cristais de parafina precipitados em soluções.

(a Tabela 2.3 continua)

Trabalho	Material analisado	Técnica utilizada	Análises	Conclusões
Ferris e Cowles (1945)	Hidrocarbonetos	MCC	(i) Morfologia dos cristais de parafina	<ul style="list-style-type: none"> • Hidrocarbonetos lineares (cadeia normal) formam cristais no formato de placas; hidrocarbonetos cíclicos formam cristais na forma de agulha; e hidrocarbonetos com cadeia ramificada precipitam como cristais “mal formados”; • Cristais com morfologias diferentes não são observados mesmo em soluções com diferentes tipos de cadeias carbônicas.
Rønningsen et al. (1991)	Petróleo paraffínico	MLP	(i) Influência da adição de depressores de ponto de fluidez (DPF)	<ul style="list-style-type: none"> • Os DPF são responsáveis por formar maiores agregados de cristais, e portanto, maiores espaços sem a presença de cristais; • Segundo os autores, devido aos espaços sem a presença de cristais, a presença dos DPFs diminui a viscosidade do material.
Webber (1999)	Oleo mineral lubrificante	MLP	(i) Influência da temperatura final de teste; (ii) Influência da taxa de resfriamento.	<ul style="list-style-type: none"> • Cristais em formato de agulhas; • Quanto menor a temperatura, maior o tamanho dos cristais; • Quanto menor a taxa de resfriamento, maior o tamanho médio dos cristais; • Quanto menor a taxa de resfriamento, menor a tensão limite de escoamento. (Obs: Os autores não mencionam se as imagens foram obtidas em resfriamento estático ou dinâmico).
Imai et al. (2001)	Óleos formulados – Óleo mineral com hidrocarbonetos de cadeias normais	MEV	(i) Influência da polaridade do óleo na estrutura do gel formado; (ii) Comparação entre resultados obtidos com um ou dois alcanos adicionados ao óleo.	<ul style="list-style-type: none"> • Cristais em formato de placas em uma estrutura de “castelo de cartas”; • O tamanho dos cristais não foi afetado pelo tipo de óleo utilizado na mistura; • Óleos com menor polaridade formam cristais com superfícies lisas, ao aumentar a polaridade do óleo há o aumento da rugosidade da superfície dos cristais, aumentando a resistência mecânica do gel à compressão; • Ao adicionar dois alcanos (nC_{30} e nC_{32}) ao óleo há um aumento da rugosidade dos cristais formados em relação a composição com apenas um alcano no óleo, aumentando a resistência do gel à compressão.
Venkatesan et al. (2003)	Óleo paraffínico formulado	MLP	(i) Influência da adição de asfalteno no óleo formulado;	<ul style="list-style-type: none"> • A presença de asfaltenos faz com que os cristais, que tem formas de agulha sem a influência dos asfaltenos, passem a ter formatos globulares; • A rede cristalina formada sem a presença asfalteno, por ser composta por cristais mais alongados, é mais “emaranhada” e apresenta maior tensão limite de escoamento.

Tabela 2.3 - Características e principais conclusões dos trabalhos que analisam a morfologia dos cristais de parafina precipitados em soluções.

(a Tabela 2.3 continua)

Trabalho	Material analisado	Técnica utilizada	Análises	Conclusões
Kané et al. (2003)	Petróleo parafínico e óleo parafínico formulado	MET	(i) Morfologia dos cristais de parafina formados; (ii) Influência do cisalhamento durante o resfriamento.	<ul style="list-style-type: none"> Os cristais precipitados nos petróleos parafínicos analisados apresentam formas de placas; Cristais formados durante um resfriamento dinâmico, com a imposição de uma taxa de deformação, apresentam tamanhos menores em comparação ao resfriamento estático.
Hutter et al (2004)	Solução binária Hidrocarbonetos ($nC_{12} + nC_{13}$)	MCC	(i) Influência de inibidores de crescimento de cristais.	<ul style="list-style-type: none"> Sem a presença de inibidores, os cristais tem o formato de placas. Com a presença de inibidor, os cristais crescem em formato de agulhas de pequenas espessuras, formando uma rede ramificada.
Guo et al. (2004)	Solução de hidrocarbonetos de cadeias normais	DIC	(i) Diferença da morfologia entre soluções binárias e ternárias; (ii) Influência da adição de um polímero, Poli(etileno-buteno), utilizado como depressor de ponto de fluidez.	<ul style="list-style-type: none"> Cristais precipitados de uma mistura binária (e.g. nC_{36} dissolvido em nC_{10}) são significativamente maiores do que cristais formados de misturas ternárias (e.g. $nC_{36} + nC_{32}$ dissolvidos em nC_{10}). Além disso, misturas binárias apresentam tensão limite de escoamento maiores do que misturas ternárias; A inserção de polímero na amostra reduz o tamanho dos cristais formados e a tensão limite de escoamento.
Venkatesan et al. (2005)	Óleo parafínico formulado	MLP e MCC	(i) Influência da taxa de resfriamento; (ii) Influência do cisalhamento durante o resfriamento.	<ul style="list-style-type: none"> Quanto maior a taxa de resfriamento, menor o tamanho dos cristais formados; Dependendo da magnitude da tensão imposta durante o resfriamento, o cisalhamento pode aumentar o tamanho dos cristais auxiliando a agregação das parafinas, ou diminuir o tamanho final dos cristais evitando que os cristais se agreguem; Quanto maior o tamanho dos cristais de parafina, maior a tensão limite de escoamento do material.
Paso et al. (2005)	Óleo parafínico formulado	MLP	(i) Influência do número de cadeias de hidrocarbonetos na parafina; (ii) Influência da fração mássica de parafina dissolvida no óleo.	<ul style="list-style-type: none"> Parafinas com apenas uma cadeia de hidrocarboneto (nC_{35} ou nC_{36}) apresentam cristais maiores em relação a parafinas com diversas cadeias de hidrocarbonetos; Óleos formulados com parafinas composta apenas por hidrocarboneto de cadeia única (nC_{35} ou nC_{36}) apresentam menor probabilidade de gelificar em relação aos óleos formulados com a mesma fração mássica de parafinas com diversas cadeias de hidrocarbonetos.

Tabela 2.3 - Características e principais conclusões dos trabalhos que analisam a morfologia dos cristais de parafina precipitados em soluções.

(conclusão da Tabela 2.3)

Trabalho	Material analisado	Técnica utilizada	Análises	Conclusões
Guo et al. (2006a)	Solução de hidrocarbonetos lineares	DIC	(i) Influência da taxa de resfriamento e da adição de polímeros em misturas binárias de hidrocarbonetos.	<ul style="list-style-type: none"> • A taxa de resfriamento apresenta pouca influência na morfologia dos cristais de parafina quando comparada a influência da adição de polímeros (i.e., Poli(etileno-buteno)).
Lee et al. (2008)	Óleo parafínico formulado	MLP	(i) Influência da taxa de resfriamento	<ul style="list-style-type: none"> • Quanto maior a taxa de resfriamento menor o tamanho dos cristais formados; • Cristais no formato em agulha são observados quando são realizados experimentos com altas taxas de resfriamento, para baixas taxas de resfriamento observa-se cristais no formato de placas.
Senra et al. (2009)	Solução binárias e ternárias de hidrocarbonetos lineares	MLP	(i) Influência da redução da temperatura; (ii) Influência do número de carbonos em solução ternárias.	<ul style="list-style-type: none"> • Com a redução da temperatura há um aumento do tamanho dos cristais; • Alcanos com número de carbonos pares, e com diferença pequena entre o número de carbonos, cocrystalizam e formam cristais menores em relação aos cristais formados apenas por um hidrocarboneto; • Se a diferença entre o número de carbonos for grande, não há cocrystalização de hidrocarbonetos, porém, há uma diminuição da temperatura de gelificação pela diminuição dos cristais precipitados.
Dimitriou et al. (2011)	Óleo parafínico formulados	MLP	(i) Morfologia e tamanho dos cristais de parafina.	<ul style="list-style-type: none"> • Os cristais formados em um resfriamento estático apresentam formato de agulha e comprimento da ordem de 30 μm.
Yang et al (2017)	Petróleo parafínico e óleo formulado	MLP e MCC	(i) Morfologia e agregação dos cristais de parafina.	<ul style="list-style-type: none"> • As microesferas de polímero têm uma grande influência na temperatura de gelificação e na tensão limite de escoamento tanto do óleo formulado quanto de petróleos parafínicos. • Não há alteração na morfologia e no tamanho dos cristais formados. Os DPFs influenciam na capacidade de agregação dos cristais.

2.3 Equilíbrio de Fases Sólido-Líquido

A cristalização é o processo em que uma estrutura sólida ordenada é formada a partir da fase líquida desordenada (Hammami e Raines 1999). Na indústria de petróleo a correta determinação da temperatura de cristalização é muito importante para planejar a produção e/ou para projetar os oleodutos para que durante o transporte o petróleo esteja acima dessa temperatura. Ou, em casos que isso não seja possível, possa ter formas de remediar os efeitos da deposição de parafina e da gelificação do material. É importante ressaltar que essa temperatura é diferente da maior temperatura em que sólido e líquido podem coexistir na solução em equilíbrio em uma pressão fixa. Essa última, a temperatura de saturação, é propriedade termodinâmica do material e é conhecida como maior temperatura de equilíbrio sólido líquido, $T_{eq,SL}$. Na área de cristalização de parafinas, essa temperatura é usualmente denominada Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais – TIAC, termo muito utilizado em inglês como WAT (*Wax Appearance Temperature*). Em muitos trabalhos essa temperatura é referenciada como ponto de névoa ou *cloud point* em inglês. Tiwary e Mehrotra (2004) afirmam que “WAT é a verdadeira temperatura de equilíbrio sólido-líquido”.

Diversos autores estudaram modelos termodinâmicos de equilíbrio de fases com o objetivo de prever a temperatura de equilíbrio sólido-líquido e a quantidade de sólido precipitado em função da temperatura (Pedersen et al. 1984; Won 1986; Hansen et al. 1988; Won 1989; Pedersen et al. 1991; Erickson et al. 1993; Coutinho e Stenby 1996; Zhou et al. 1996; Coutinho e Ruffier-Méray 1997; Coutinho 1998; Ji et al. 2004; Chen e Zhao 2006; Ghanaei et al. 2012; Zhao et al. 2014; Bagherinia et al. 2016; Yang et al. 2016). A ideia principal dos autores é obter um modelo termodinâmico de equilíbrio sólido-líquido (ESL) com o objetivo de avaliar a influência de diversos componentes na $T_{eq,SL}$. No presente trabalho, a determinação da condição de equilíbrio é muito importante para determinar como o histórico térmico influencia as propriedades mecânicas abaixo da $T_{eq,SL}$, como será discutido na Seção 2.4.

O cálculo do equilíbrio de fases sólido-líquido é usualmente realizado utilizando condições termodinâmicas que podem se expressas pelos seguintes critérios (Prausnitz et al. 1986):

$$T^L = T^S \quad (2.1)$$

$$P^L = P^S \quad (2.2)$$

$$\mu_i^L = \mu_i^S \quad (2.3)$$

em que T representa a temperatura, P a pressão e μ o potencial químico, os índices “L” e “S” representam, respectivamente, os estados líquido e sólido, e o subscrito “i” representa um componente da mistura. No caso do presente trabalho, cada hidrocarboneto da solução é referenciado pelo índice “i”.

Como desenvolvido e apresentado nas Seções B1 e B2 do Apêndice B, a condição termodinâmica de igualdade de potenciais químicos pode ser reescrita, sem perda de generalidade, utilizando o conceito de fugacidades⁽⁵⁾. Nesse critério, cada componente em solução apresenta fugacidades idênticas em todas as fases presentes no sistema (Prausnitz et al. 1986):

$$\hat{f}_i^L = \hat{f}_i^S \quad (2.4)$$

sendo que \hat{f} representa a fugacidade do componente “i” em solução. Portanto, em equilíbrio, a fugacidade de cada componente na solução deve ser igual em todas as fases presentes na condição termodinâmica analisada.

Como desenvolvido na Seção B2 do Apêndice B, a fugacidade em solução de cada componente nos estados sólido e líquido podem ser descritas, respectivamente, pelas equações (2.5) e (2.6):

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i^L x_i^L f_i^{0,L} \exp \int_0^P \frac{V_i^L dP}{RT} \quad (2.5)$$

$$\hat{f}_i^S = \gamma_i^S x_i^S f_i^{0,S} \exp \int_0^P \frac{V_i^S dP}{RT} \quad (2.6)$$

sendo f_i^0 a fugacidade do componente “i” da mistura em um estado de referência, x a fração molar, V o volume do componente, R a constante universal dos gases e γ_i o coeficiente de atividade do componente “i”, que por definição é dado por:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (2.7)$$

portanto, por definição, como mostrado na Seção B2 do Apêndice B, para uma solução ideal $\hat{f}_i = x_i f_i$ e $\gamma_i = 1$. Sendo solução ideal aquela em que as forças intermoleculares são iguais entre todas as moléculas presentes na solução, dessa forma, não existe aumento de entalpia da

⁵ A fugacidade pode ser entendida como uma “pressão corrigida” para substâncias que não se comportam como um gás ideal. Gás ideal é uma substância teórica composta por partículas pontuais que se deslocam aleatoriamente e não interagem entre si. Quando forças intermoleculares e o tamanho das moléculas da substância não podem ser desprezados, a substância não pode ser modelada como um gás ideal (Prausnitz et al. 1986).

mistura devido à interação entre essas diferentes moléculas. Importante ressaltar que a diferença entre f_i e \hat{f}_i é que a primeira é a fugacidade do componente “ i ” e o segundo termo representa a fugacidade do componente “ i ” na solução.

Substituindo as equações (2.5) e (2.6) na equação (2.4), definindo o coeficiente de equilíbrio sólido-líquido $K_i^{SL} = x_i^S / x_i^L$ e rearranjando a equação resultante, tem-se,

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \frac{f_i^{0,L}}{f_i^{0,S}} \exp \int_0^P \frac{(V_i^L - V_i^S) dP}{RT} \quad (2.8)$$

Como desenvolvida na Seção B3 do Apêndice B, a relação entre as fugacidades no estado de referência pode ser descrita por:

$$\frac{f_i^{0,L}}{f_i^{0,S}} = \exp \left[\frac{\Delta H_i^F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^F} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}^{SL}}{R} \left(1 - \frac{T_i^F}{T} + \ln \frac{T_i^F}{T} \right) \right] \quad (2.9)$$

sendo T_i^F e ΔH_i^F , respectivamente, a temperatura de fusão e o calor latente de fusão do componente “ i ”, e $\Delta C_{p,i}^{SL}$, a variação de calor específico a pressão constante na transição entre os estados sólido e líquido.

Por fim, a equação de equilíbrio pode ser definida substituindo a equação (2.9) na equação (2.8):

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp \left[\frac{\Delta H_i^F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^F} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}^{SL}}{R} \left(1 - \frac{T_i^F}{T} + \ln \frac{T_i^F}{T} \right) + \int_0^P \frac{(V_i^L - V_i^S) dP}{RT} \right] \quad (2.10)$$

Na equação (2.10), o coeficiente de equilíbrio, K_i^{SL} , apresenta a relação entre a fração molar de sólido e de líquido do componente “ i ” na solução, como essa equação só é válida para equilíbrio sólido-líquido, pode-se concluir que $0 < K_i^{SL} < 1$. O primeiro termo do lado direito da equação é a relação entre os coeficientes de atividade do componente em análise, respectivamente, nas fases líquida e sólida. O primeiro termo dentro da exponencial está relacionado à diferença de entalpia do componente em estudo nas fases sólida e líquida. O segundo termo considera a diferença de calor específico entre as duas fases e o terceiro termo leva em consideração a diferença de volume entre o componente “ i ” nas fases líquida e sólida.

Como apresentado por Smith et al. (2001), o coeficiente de atividade pode ser relacionado à energia de Gibbs⁶ em excesso, G^E , através da equação (2.11). Importante enfatizar que como explicado no Apêndice B, uma propriedade em excesso indica o quanto o fluido se afasta da situação de solução ideal.

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} \quad (2.11)$$

Smith et al. (2001) mostram que a energia de Gibbs em excesso e consequentemente o coeficiente de atividade podem ser obtidos, em sistemas em equilíbrio de fases, a partir de modelos que têm como base a composição local da solução, como exemplo: Modelo de Wilson, NRTL (*Non-Random-Two-Liquid*), UNIQUAC (*UNI*versal *QU*asi-*C*hemical) e UNIFAC (*UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients*).

Na área de petróleo, a grande maioria dos modelos de equilíbrio sólido-líquido tem como base a equação (2.10) e diferem nas simplificações e hipóteses utilizadas, na forma de calcular os parâmetros: ΔH_i^F , $\Delta C_{p,i}^{SL}$, T_i^F , V_i^L , V_i^S ; e principalmente na abordagem para o cálculo dos coeficientes de atividade, γ_i^L e γ_i^S . Em diversos trabalhos (Won 1986; Hansen et al. 1988; Won 1989; Pedersen et al. 1991; Erickson et al. 1993; Coutinho e Ruffier-Méray 1997) despreza-se a diferença entre os calores específicos dos componentes nos estados sólido e líquido, i.e., $\Delta C_{p,i}^{SL}=0$. Nos trabalhos em que a diferença entre calores específicos não é negligenciada, os autores utilizam equações algébricas que relacionam essa grandeza à massa molecular e à temperatura de fusão de cada componente da mistura. Na maioria dos casos, relações algébricas relacionadas à massa molecular, obtidas a partir de dados experimentais, também são utilizadas para determinar a temperatura de fusão e o calor latente dos componentes da mistura.

Won (1986; 1989) utiliza a teoria de solução regular para modelar o comportamento não ideal das fases sólida e líquida, ou seja, os coeficientes de atividade foram determinados diretamente a partir de dados de solubilidade de cada componente. A teoria de solução regular é a forma mais simples de prever as não idealidades da solução tanto na fase líquida quanto na fase sólida. Segundo esse modelo, a interação entre as diferentes moléculas que compõe a solução não interferem na entropia e no volume final do sistema. Em outras palavras, a entropia do sistema é igual à de uma solução ideal e o volume final é igual a soma dos

⁶ Como apresentado no Apêndice B, a energia livre de Gibbs é definida como: $G \equiv H - TS$, e pode ser entendida como a parcela da energia de um sistema que está disponível para realização de trabalho útil.

volumes de todos os componentes. O que confere não idealidade ao modelo, e portanto é responsável pela energia de Gibbs em excesso, é a variação de entalpia proveniente da interação entre as moléculas (Santos 1994).

Ao utilizar o modelo de solução regular proposto por Won (1986), Hansen et al. (1988) observaram que os resultados obtidos apresentaram diferenças de até 58 °C (sendo que para esse caso $T_{eq,SL} = 25$ °C) quando comparadas com resultados experimentais de 17 petróleos do Mar do Norte. Com isso, Hansen et al. (1988) utilizaram para o cálculo do coeficiente de atividade da fase líquida a teoria desenvolvida para soluções poliméricas proposta por Flory (1953) – modelo muito utilizado em equilíbrio de fases conhecido como Flory-Huggins (Flory 1941; Huggins 1941) – e para a fase sólida assumem a hipótese de solução ideal, $\gamma_i^S = 1$; segundo os autores as diferenças entre resultados experimentais e calculados da $T_{eq,SL}$ foi de no máximo 6 °C no caso em que a $T_{eq,SL} = 25$ °C.

Pedersen et al. (1991) utilizaram dados experimentais para comprovar que a mudança de estado de líquido para sólido de um hidrocarboneto representa uma diminuição de volume inferior a 10%; com base nessa informação assumiram que a variação de volume é pequena e, para facilitar o cálculo, eliminaram a contribuição do último termo da equação (2.10). Os autores ainda compararam os modelos de Won (1986; 1989) e Hansen et al. (1988) com dados experimentais e mostraram que os modelos propostos superestimam a $T_{eq,SL}$ e a quantidade de parafina precipitada em baixas temperaturas. Neste trabalho, Pedersen et al. (1991) utilizaram a teoria de solução regular proposta por Won (1986; 1989), porém, alteram as constantes do cálculo da solubilidade dos componentes e do calor latente de fusão ao considerar a contribuição não apenas de n-parafinas, mas também de isoparafinas, naftenos e compostos aromáticos. Os autores ainda levaram em consideração a diferença entre os calores específicos dos componentes nos estados sólido e líquido ($\Delta C_{p,i}^{SL} \neq 0$) no modelo. Os resultados obtidos, tanto de $T_{eq,SL}$ como de fração de sólido, foram mais próximos aos experimentais para os 17 petróleos testados quando comparados aos modelos de Won (1986; 1989) e Hansen et al. (1988), porém, diferenças superiores a 20 K em relação aos dados experimentais foram observadas em algumas comparações.

Erickson et al. (1993) propuseram alterações e simplificações do modelo proposto por Won (1986) e utilizaram um modelo com apenas uma constante ajustada em um simulador da extinta companhia petrolífera Conoco Inc. dos Estados Unidos. Os autores adicionaram o efeito da presença de n-parafinas para o cálculo da temperatura de fusão dos componentes, e assumiram soluções ideais tanto para a fase sólida quanto para a fase líquida. O modelo foi comparado com resultados experimentais de 16 petróleos e apresentou bons

resultados para a fração de sólido precipitado e para $T_{eq,SL}$ de alguns petróleos testados. Por outro lado, diferenças superiores a 15 °F na $T_{eq,SL}$ foram observadas em outros casos.

Coutinho e Stenby (1996) consideraram tanto a fase líquida como a fase sólida como sendo soluções não ideais. Em um trabalho anterior (Coutinho et al. 1995), os autores afirmaram que a não idealidade de uma fase líquida pode ser devida à contribuição de três fatores: (i) diferenças de tamanho e forma entre as moléculas, denominada parte combinatória; (ii) aos efeitos dos volumes livres existentes em soluções com grande diferença de tamanho de moléculas; e (iii) a interação energética entre os componentes da solução, denominada parte residual; os três efeitos são referenciados, respectivamente, com os índices: *comb*, *vl* e *res*, conforme apresentado na equação (2.12).

$$\gamma_i = \gamma_i^{comb} \gamma_i^{vl} \gamma_i^{res} \quad (2.12)$$

Para misturas de alcanos, os autores afirmaram que a contribuição residual é muito pequena e pode ser desprezada, i.e., $\gamma_i^{res} \rightarrow 1$. Em trabalho posterior (Coutinho e Stenby 1996), os autores concluíram que para petróleos parafínicos a contribuição residual não pode ser desprezada no cálculo do coeficiente de atividade. A presença de hidrocarbonetos aromáticos em petróleos faz com que o termo residual deva ser considerado. Com isso, os autores utilizaram um modelo de “Volume Livre de Flory” (*Flory free volume*, nome dado pelos autores) que leva em consideração os dois primeiros termos, combinatório e de volume livre, adicionado de uma parte residual obtido do modelo UNIFAC desenvolvido por Fredenslund et al. (1975).

Para a fase sólida, Coutinho e Stenby (1996) utilizaram o modelo de Wilson modificado apresentado em trabalho anterior (Coutinho et al. 1996) em que os autores mostraram que os alcanos de cadeias normais inicialmente cristalizam em estrutura hexagonal e, posteriormente, sofrem transformação de fase sólido-sólido resultando em estrutura ortorrômbica ou triclínica dependendo da composição da solução. Os autores compararam os resultados do modelo com resultados de misturas de hidrocarbonetos disponíveis na literatura e mostraram diferenças, entre a $T_{eq,SL}$ experimental e calculada, inferiores a 5 K para a maioria dos casos.

O modelo anterior foi aprimorado por Coutinho (1998). Nesse trabalho o autor modificou a forma de cálculo do coeficiente de atividade para a fase sólida, ao utilizar o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz 1975). Ao comparar com resultados experimentais de soluções formuladas de hidrocarbonetos, os autores mostraram que os resultados do comportamento qualitativo e dos valores de fração de sólido e de $T_{eq,SL}$ são melhores do que

os resultados obtidos utilizando o modelo de Wilson para o coeficiente de atividade da fase sólida.

Chen e Zhao (2006) utilizaram o conceito da teoria de solução regular proposta por Won (1986) tanto para a fase líquida quanto para a fase sólida, e adicionaram novas formas para cálculo dos parâmetros de solubilidade e novos valores para o calor de fusão dos componentes. Os autores comparam o modelo com valores experimentais de três petróleos e mostraram que a diferença entre $T_{eq,SL}$ calculada e experimental é da ordem de 3 K.

Em trabalho recente, Ghanaei et al. (2012) propuseram uma metodologia para calcular a variação de calor específico a pressão constante não apenas na transição de líquido para sólido, mas também da transição sólido-sólido, denominada pelos autores de sólido desordenado para sólido ordenado. Neste trabalho foi utilizada uma versão modificada do modelo P-UNIQUAC (Coutinho 1998) para a fase sólida e a fase líquida foi assumida como sendo solução ideal. Os autores compararam os resultados calculados com experimentais de soluções de alcanos de cadeias normais e mostraram de forma gráfica que o modelo proposto representa melhor a fração de parafina precipitada com a temperatura para as soluções testadas.

Zhao et al. (2014) utilizaram um modelo de “*Flory Volume-Livre*” (Coutinho et al. 1995) para determinar o coeficiente de atividade da fase líquida. Assumindo que a fase sólida tem estrutura ortorrômbica, o modelo de UNIQUAC foi utilizado para o cálculo de γ_i^S . O modelo é comparado com resultados experimentais de óleo formulado e mostra diferença da ordem de 3 K para a $T_{eq,SL}$ e diferenças grandes no cálculo da fração de sólido em temperaturas muito inferiores a temperatura inicial de aparecimento de cristais.

Observa-se nos trabalhos analisados que as hipóteses utilizadas e, conseqüentemente, os modelos para cálculo do coeficiente de atividade das fases sólida e líquida são diretamente relacionados à composição da solução. Com isso, nota-se que não há um modelo final que seja capaz de determinar com precisão a $T_{eq,SL}$ de qualquer petróleo ou solução de hidrocarbonetos.

O desenvolvimento do programa para cálculo da $T_{eq,SL}$ está apresentado na Seção 3.4 e a comparação com resultados experimentais para o óleo parafínico formulado no presente trabalho é apresentada no Capítulo 4.

2.4 Cristalização

A cristalização é o processo de mudança de fase líquida para fase sólida em uma solução. O processo de cristalização envolve dois estágios distintos que podem ser

considerados separadamente, denominados nucleação e crescimento do cristal (Hammami e Raines 1999). A combinação da influência dos dois estágios determina o número, o tamanho e a distribuição de tamanho dos cristais (Nývlt et al. 2001).

O processo de nucleação pode ser dividido em primário quando um novo núcleo da fase sólida é formado na ausência de cristais já precipitados, ou secundário quando a formação da nova fase ocorre sobre uma partícula sólida do soluto já presente na solução (Mullin 2001; Nývlt et al. 2001; Jones 2002; Ewkeribe 2008). Mullin (2001) mostra que o processo de nucleação primária ainda pode ser classificado em nucleação homogênea, quando não ocorre em pontos preferenciais da amostra, ou heterogênea, quando há pontos preferenciais para a nucleação dos primeiros cristais. Sabe-se que em misturas de hidrocarbonetos (Singh et al. 1999; Paso et al. 2005) e para óleos minerais lubrificantes (Webber 1999; 2001) pode-se assumir na maioria dos casos um processo homogêneo. Por outro lado, em petróleos parafínicos, geralmente assume-se que o processo de nucleação de parafina ocorre de forma heterogênea (Hammami e Raines 1999; Lopes-da-Silva e Coutinho 2007), pois os primeiros núcleos se formam em alguma superfície, em torno de alguma impureza do material ou em torno de pequenos núcleos de resinas e asfaltenos, que se tornam pontos preferenciais para o surgimento dos primeiros embriões da nova fase sólida.

Como discutido em muitos trabalhos que estudam a mudança de fase em diversos tipos de materiais (Stefanescu 1988; Taggart et al. 1996; Bott 1997; Coutinho e Ruffier-Méray 1997; Mullin 2001; Nývlt et al. 2001; Jones 2002; Paso et al. 2005), durante o resfriamento de uma solução, o primeiro núcleo da fase sólida não se forma exatamente na Temperatura de Equilíbrio Sólido-Líquido, $T_{eq,SL}$, em que teoricamente deveriam estar presentes a fase sólida e líquida em equilíbrio. Como definido anteriormente, essa temperatura é uma propriedade termodinâmica e muitas vezes denominada de TIAC na área de petróleo. Segundo esses autores, é necessário um resfriamento adicional, abaixo da temperatura de equilíbrio sólido-líquido, para que seja possível a nucleação do primeiro sólido na solução. A diferença entre a maior temperatura de equilíbrio, $T_{eq,SL}$, e a temperatura em que realmente houve o aparecimento do primeiro núcleo sólido, T_c , é denominada de super-resfriamento, $\Delta T_{sup} = T_{eq,SL} - T_c$. É importante ressaltar que a temperatura determinada pelos modelos de equilíbrio sólido-líquido é a $T_{eq,SL}$, i.e., a temperatura de equilíbrio em determinada pressão.

A Figura 2.7 apresenta o diagrama esquemático da concentração de soluto em solução pela temperatura para mostrar o super-resfriamento (também denominado de supersolubilidade ou supersaturação, ΔC_{sup}) como proposto por Mullin (2001) e Nývlt et al. (2001). Em temperaturas elevadas, acima de $T_{eq,SL}$ toda a solução se encontra no estado líquido. Essa condição é representada pela faixa à direita da linha contínua e é denominada de

“região estável”. A linha contínua representa a maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido ($T_{eq,SL}$) para cada concentração de soluto na solução em estudo. Segundo Nývlt et al. (2001), no ponto X a solução está saturada e se já houver uma fase sólida prévia, essa fase sólida estará em equilíbrio com a fase líquida. Porém, em casos em que toda a mistura está previamente na fase líquida, ao resfriar a amostra até o ponto X, não há a possibilidade da formação do primeiro sólido. Para temperaturas inferiores à $T_{eq,SL}$ há uma região metaestável. Segundo Mullin (2001) nessa região, apesar da temperatura ser inferiores à $T_{eq,SL}$, não há nucleação da nova fase sólida. A partir de determinada temperatura observa-se uma região instável ou lábil, onde há uma grande probabilidade de nucleação da nova fase sólida. Uma solução com concentração de soluto e temperatura iguais às do ponto Z estaria nessa condição. A separação esquemática entre a região instável e a região metaestável é apresentada pela linha tracejada na Figura 2.7. Nessa figura o super-resfriamento é calculado por $\Delta T_{sup} = T_X - T_Y$ para uma solução com concentração determinada pela linha traço e ponto.

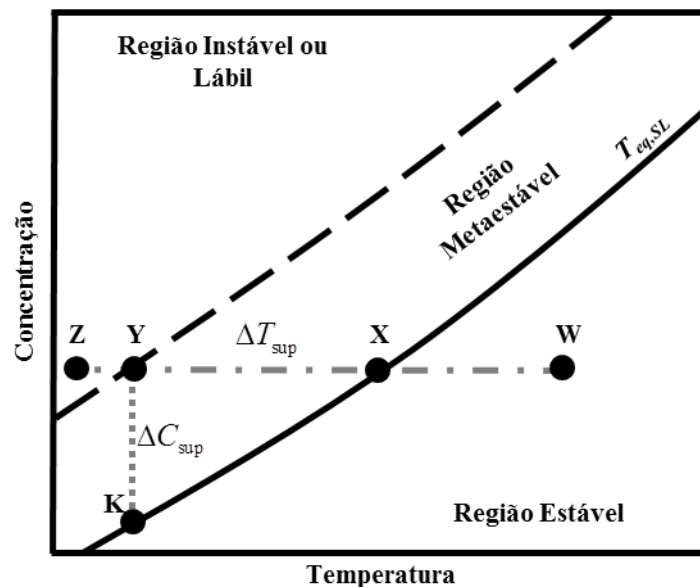


Figura 2.7. Representação esquemática do super-resfriamento ou supersolubilidade. Adaptado de Mullin (2001).

Outro termo também muito utilizado para determinar o super-resfriamento é a razão de supersaturação, S_s , que relaciona a concentração de soluto em solução, C , com a concentração em equilíbrio, C_{eq} , à temperatura de análise.

$$S_s = \frac{C}{C_{eq}} \quad (2.13)$$

No caso esquemático da Figura 2.7, S_s seria a razão entre a concentração da solução no ponto Y pela concentração da solução no ponto K. É importante mencionar que a supersaturação, $\Delta C_{\text{sup}} = C - C_{eq} = C_Y - C_K$, também é uma expressão utilizada na literatura.

Na área de cristalização de parafina em soluções de hidrocarbonetos ou petróleo, diversas técnicas experimentais são utilizadas para determinação da temperatura de cristalização:

- (a) Método visual como proposto pela norma ASTM (2011) (Ashbaugh et al. 2002; Bhat e Mehrotra 2004; Tiwary e Mehrotra 2004);
- (b) Método de filtragem (em inglês *Filter Plugging* - FP) (Monger-McClure et al. 1999; Ijeomah et al. 2008);
- (c) Viscosimetria (Rønningsen et al. 1991; Wardhaugh e Boger 1991; Kok et al. 1996; Singh et al. 1999; Ijeomah et al. 2008; Magda et al. 2009);
- (d) Densitometria (Kruka et al. 1995);
- (e) Microscopia (Rønningsen et al. 1991; Kok et al. 1996; Tiwary e Mehrotra 2004);
- (f) Calorimetria Exploratória Diferencial (*Differential Scanning Calorimeter* - DSC) (Claudy et al. 1986; Hansen et al. 1991; Gimzewski e Audley 1993; Elsharkawy et al. 2000; Jiang et al. 2001; Oliveira et al. 2012; Mendes et al. 2015a; Tarcha et al. 2015; He et al. 2016; Yao et al. 2016);
- (g) Condensador de dedo frio (muito conhecida em inglês como *Cold finger*) (Monger-McClure et al. 1999);
- (h) Experimentos de ultrassom (Meray et al. 1993);
- (i) Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Monger-McClure et al. 1999);
- (j) Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR) (Paso et al. 2009).

Rønningsen et al. (1991) analisaram 17 petróleos e comparam os três métodos mais usuais: (i) microscopia; (ii) calorimetria exploratória diferencial e (iii) viscosimetria. Nos três métodos investigados pelos autores, a amostra em análise é aquecida para que ocorra a dissolução de toda a parafina e posteriormente resfriada à temperatura final a uma taxa de resfriamento constante. No primeiro caso, a detecção do aparecimento do primeiro cristal de parafina é realizada de forma visual através das imagens microscópicas. No DSC mede-se o fluxo de calor retirado da amostra para manter a taxa de resfriamento constante; como a cristalização é um processo exotérmico, no momento em que houver grande variação do fluxo de calor, constata-se o início da cristalização. No terceiro caso, com auxílio de um reômetro mede-se a viscosidade do material ao longo do resfriamento. Quando a viscosidade sofrer um

aumento abrupto com a diminuição da temperatura, detecta-se que há cristais de parafina influenciando no comportamento do material.

Rønningsen et al. (1991) concluem que, para a maioria dos petróleos avaliados, a técnica de microscopia proporciona os valores mais elevados de TIAC e, portanto, assumem ser esse o método mais indicado para determinação da temperatura inicial de aparecimento dos cristais. A mesma comparação foi realizada por Kok et al. (1996) que analisaram 15 petróleos com composições diferentes e concluíram que não é possível definir qual a melhor técnica a ser utilizada, pois depende muito da composição da solução. Os autores sugerem que sejam utilizadas as duas técnicas em conjunto, DSC e microscopia, para obter resultados mais confiáveis. Tiwary e Mehrotra (2004) examinaram diferentes óleos parafínicos formulados utilizando exatamente as mesmas três técnicas e compararam com o método visual proposto pela norma ASTM (2011). Os autores concluíram que o método de DSC é o melhor para determinar a temperatura de cristalização, pois foi o que obteve maiores valores de TIAC. Em um trabalho recente, Japper-Jaafar et al (2016) concluem ao analisar três petróleos parafínicos que a técnica de microscopia é muito subjetiva por depender da percepção do operador. Os autores concluem que o teste de μ DSC e de viscosimetria apresentam boa sensibilidade para determinar a TIAC.

Diferentes técnicas têm sido propostas para determinar a TIAC de forma mais precisa (Meray et al. 1993; Kruka et al. 1995; Monger-McClure et al. 1999; Ijeomah et al. 2008; Paso et al. 2009) e algumas conclusões interessantes tem sido obtidas. Embora Marchesini et al. (2012) tenham proposto uma discussão mais técnica e sensata ao afirmarem que a temperatura determinada através da curva de viscosidade por temperatura não é a $T_{eq,SL}$, pois o primeiro cristal precipitado na solução é muito pequeno e não altera a viscosidade da solução – e embora a mesma conclusão pode ser obtida a partir dos outros métodos experimentais (Tiwary e Mehrotra 2004) – um ponto fundamental em cristalização, i.e., o super-resfriamento tem sido esquecido ou negligenciado pela grande maioria dos autores na área de petróleo.

Por outro lado, não desconsiderando o necessário super-resfriamento presente na cristalização de parafina nas soluções de hidrocarbonetos, Coutinho e Ruffier-Méray (1997) propuseram que a forma mais correta de determinar a $T_{eq,SL}$ é a partir da dissolução dos cristais, ou seja, a partir do aquecimento da mistura no lugar do resfriamento; método muito utilizado e difundido para determinação da curva de equilíbrio em formação de hidratos (Sloan e Koh 2008; Kakitani 2014). Sabe-se que para a mesma taxa de variação de temperatura o superaquecimento presente em muitos casos na dissolução do cristal de

parafina é muito menor do que o super-resfriamento necessário para a cristalização (Hammami e Mehrotra 1995a).

Taggart et al. (1996) sugeriram uma ideia interessante ao mostrarem que a $T_{eq,SL}$ foi determinada em testes realizados para dissolução dos cristais quando a taxa de aquecimento é muito baixa e tende a zero. Os autores utilizaram uma técnica de DTA⁷ (*Differential Thermal Analysis*) que analisa a diferença de temperatura entre a amostra de interesse e uma amostra inerte quando uma mesma quantidade de calor é fornecida às amostras. Eles realizaram testes de resfriamento e aquecimento com diferentes taxas de variação de temperatura (\dot{T}) com hidrocarbonetos. A Figura 2.8 mostra os resultados obtidos por Taggart et al. (1996) para a temperatura de cristalização (T_c) e para a temperatura de dissolução (T_d) dos cristais em função de \dot{T} para um hidrocarboneto puro ($C_{18}H_{38}$). Os autores denominam de “Largura da Região Metaestável” (MSZW – *Metastable Zone Width*) a diferença entre a temperatura de dissolução e a temperatura de cristalização para cada valor de \dot{T} . Nota-se que quanto menor \dot{T} , menor o valor de T_d e maior o valor de T_c . Para os autores, a temperatura de equilíbrio sólido-líquido é determinada a partir da temperatura de dissolução aproximando $\dot{T} \rightarrow 0$, nesse caso $T_{eq,SL}=27,75\text{ }^\circ\text{C}$.

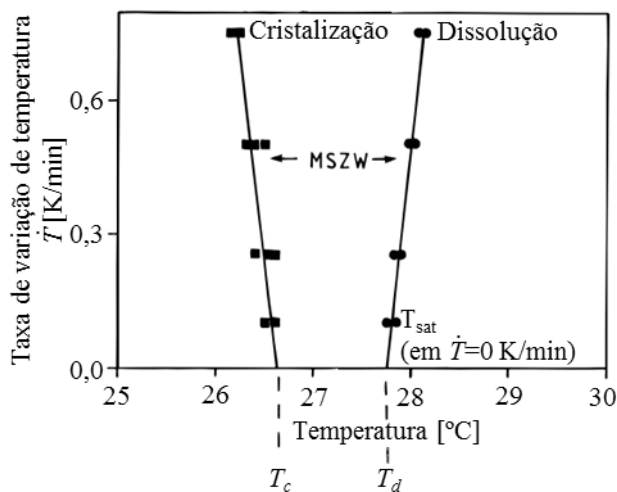


Figura 2.8. Temperatura de cristalização e de dissolução em função da taxa de variação de temperatura para o hidrocarboneto puro $C_{18}H_{38}$. Adaptado de Taggart et al. (1996).

Segundo Sloan e Koh (2008), a explicação da necessidade do super-resfriamento durante a transição da fase líquida para a fase sólida está relacionada à entropia do sistema. Como para o sistema atingir o equilíbrio termodinâmico a entropia deve ser sempre

⁷ Segundo Mullin (2001) na técnica DTA a quantidade de calor imposta às amostras é constante e é medida a variação de temperatura enquanto no DSC impõe-se uma taxa de variação de temperatura constante e mede-se a quantidade de calor fornecida ou retirada do material para manter a taxa de variação constante.

maximizada, quando o sistema sofre a transição da fase líquida (desordenada, com maior entropia associada) para a fase sólida (ordenada, com menor entropia associada) deve haver maior energia envolvida no processo de ordenação das moléculas durante a mudança de fase.

A hipótese de que a temperatura de dissolução tende para a temperatura de saturação quando a taxa de aquecimento tende para zero tem também como base a condição termodinâmica de máxima entropia no equilíbrio. Durante a dissolução dos cristais o material passa do estado sólido (ordenado, com menor entropia) para o estado líquido que é desordenado em nível molecular e, portanto, apresenta maior entropia. Consequentemente, a supersaturação não é necessária para o sistema atingir o equilíbrio durante a dissolução dos cristais. Porém, é importante ressaltar que pode haver um superaquecimento se a dissolução for realizada com uma taxa de variação de temperatura muito alta e não for dado tempo suficiente para o material atingir o equilíbrio em cada temperatura. Por isso, quando a taxa de aquecimento for baixa o suficiente a temperatura de dissolução tende para a $T_{eq,SL}$.

Observa-se na área de cristalização de parafina em petróleos e soluções de hidrocarbonetos, que os conceitos para a nucleação de uma fase sólida em solução são confundidos ou desconhecidos pela maior parte dos autores. A $T_{eq,SL}$ na grande maioria das vezes é determinada a partir do resfriamento do material, e alguns autores seguem o mesmo conceito apresentado por Rønningsen et al. (1991) quando dizem que o valor medido da $T_{eq,SL}$ é dependente da taxa de resfriamento e que quando a taxa de resfriamento tende à zero, o valor experimental medido seria igual à propriedade termodinâmica, $T_{eq,SL}$. Como não faz sentido uma propriedade termodinâmica ser dependente de parâmetros do teste realizado para determiná-la, e como já é de conhecimento geral – ao menos na área de cristalização de materiais inorgânicos – que para ocorrer a precipitação do primeiro sólido em solução é necessário um super-resfriamento, a terminologia da área deve ser melhor definida.

Portanto, no presente trabalho será utilizada a seguinte definição: (i) temperatura de cristalização, T_c , é a aquela que indica o início da precipitação de cristais de parafina na solução e é determinada a partir do resfriamento do material, sendo dependente de inúmeros fatores: taxa de resfriamento, tipo de teste realizado para determiná-la, agitação mecânica, geometria de medição no caso de viscosimetria, entre outros; (ii) Temperatura de dissolução, T_d , é determinada a partir do aquecimento da amostra em diferentes tipos de testes, sendo também dependente dos parâmetros do ensaio, como por exemplo a taxa de aquecimento; (iii) por fim, a $T_{eq,SL}$, maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido, é a temperatura de saturação de uma solução em determinada pressão; uma propriedade termodinâmica do material. Com rigor científico, esta temperatura só pode ser medida a partir de testes que determinam a temperatura de dissolução do material em taxas de aquecimento suficientemente baixas para

que o material se mantenha em equilíbrio durante o aquecimento. É importante ressaltar que para evitar confusão de conceitos, a partir desse ponto, o termo TIAC (ou WAT) não será mais utilizado no presente trabalho.

2.4.1 Nucleação

Durante o resfriamento de um material, especificamente uma solução de hidrocarbonetos no caso do presente trabalho, o sistema sempre tende à mínima energia de Gibbs ou, em outras palavras, à máxima entropia (Hansen et al. 1988). Quando a solução está super-resfriada, surge uma pequena partícula da nova fase sólida e, conseqüentemente, há uma diminuição da energia livre, representada matematicamente por um termo negativo denominado energia livre por unidade de volume, ΔG_v , o que contribui para a estabilidade do sistema. Porém, associado ao surgimento da nova fase, há uma tensão superficial entre a fase sólida e a fase líquida, γ_s . A tensão superficial tende a aumentar a energia livre do sistema e, portanto, a redissolver a pequena partícula de sólido formado. Como explicado por Mullin (2001) e Nývlt et al. (2001) muitas dessas pequenas partículas sólidas tendem a se redissolverem na solução por serem extremamente instáveis. Portanto, as novas partículas podem crescer ou redissolver-se, sendo que há um tamanho crítico que distingue as partículas que se dissolvem denominadas de embriões, das partículas que crescem chamadas de núcleos (Reed-Hill 1982).

Quando há o surgimento de uma nova partícula sólida na solução, a variação total de energia livre, ΔG , entre a pequena partícula sólida e a fase líquida em solução desse mesmo soluto, é calculada a partir da soma de duas contribuições: a energia livre em excesso devido à formação de uma superfície entre as fases líquida e sólida, ΔG_s , e a energia livre em excesso devido ao volume da nova fase sólida, ΔG_v , (Mullin 2001; Nývlt et al. 2001):

$$\Delta G = \Delta G_s + \Delta G_v \quad (2.14)$$

Assumindo, para efeito de simplicidade e facilidade de entendimento, que a nova pequena partícula é uma esfera de raio r (Mullin 2001) pode-se reescrever a equação (2.14) como:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_s + \frac{4}{3} \pi r^3 \Delta G_v \quad (2.15)$$

sendo que, ΔG_v é uma contribuição por unidade de volume devida ao surgimento do novo volume sólido. Esta quantidade tem sinal negativo na equação pois tende a diminuir a energia

livre em excesso. γ_s é a tensão superficial⁸ entre a superfície sólida e líquida, e representa uma contribuição positiva na equação.

Portanto, os dois termos do lado direito da equação (2.15) apresentam sinais opostos. O primeiro ($\Delta G_s = 4\pi r^2 \gamma_s$) é uma contribuição positiva que tende a aumentar a energia livre do sistema e é proporcional ao quadrado do raio da nova partícula sólida. O segundo ($\Delta G_v = 4/3 \pi r^3 \Delta G_v$) é uma contribuição que tende a diminuir a energia livre do sistema e é proporcional a r^3 . Com isso, quando há o surgimento de uma nova partícula sólida, a energia livre total, ΔG , apresenta um máximo (ΔG_{crit}) como apresentado pela Figura 2.9 que mostra a variação das três parcelas da equação (2.14) com o raio da nova partícula.

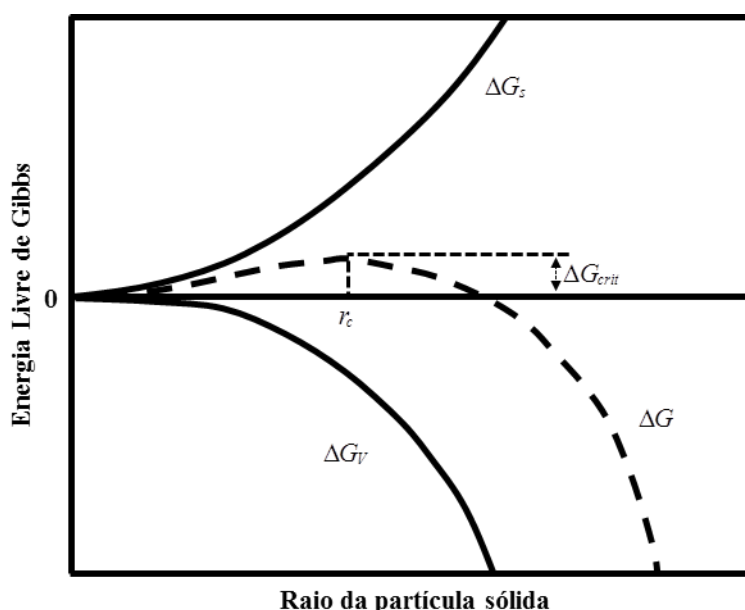


Figura 2.9. Diagrama esquemático da energia livre durante a nucleação de partículas sólidas. Adaptado de Mullin (2001).

Como a energia livre do sistema deve sempre ser minimizada, ou em outras palavras a entropia maximizada para que o sistema atinja o equilíbrio, o comportamento da nova partícula sólida no sistema dependerá do seu tamanho. Se a nova partícula sólida tiver um raio menor do que o raio crítico, r_c , o novo embrião tende a redissolver-se na solução para que a energia livre do sistema diminua. Por outro lado, partículas com dimensões maiores que r_c serão estáveis e continuarão a crescer, como apresentado na Figura 2.9. A quantidade ΔG_{crit} representa a barreira energética associada à formação de um núcleo de tamanho crítico.

⁸ O termo ‘energia superficial’ por unidade de área é muitas vezes utilizado. Porém, como explicado por Mullin (2001), o termo ‘tensão superficial’ é mais correto e explica melhor esse parâmetro e portanto, será utilizado no presente trabalho.

Apesar de ficar claro a partir do diagrama de energia livre que as novas partículas só serão estáveis se tiverem tamanhos superiores ao raio crítico, apenas com o diagrama não se pode entender o porquê de algumas partículas terem uma quantidade de energia superior à ΔG_{crit} . Segundo Mullin (2001), a explicação mais viável é que apesar de toda solução ter uma energia constante, quando a pressão e a temperatura do sistema forem constantes, o nível de energia não é sempre o mesmo em todas as partes do sistema. Há uma flutuação de energia em torno do valor médio devido aos movimentos das moléculas que constituem a solução. Portanto, nos pontos da solução que temporariamente apresentam uma maior supersaturação o nível de energia aumenta e favorece o surgimento da nova fase sólida.

Para determinar o raio e a energia de Gibbs críticos, basta determinar o máximo da equação (2.15), fazendo $d\Delta G/dr = 0$:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = 8\pi r\gamma_s + 4\pi r^2\Delta G_v = 0 \quad (2.16)$$

com isso, rearranjando a equação (2.16), obtém-se:

$$r_c = \frac{-2\gamma_s}{\Delta G_v} \quad (2.17)$$

sendo que, como já explicado, ΔG_v tem sinal negativo. Substituindo a equação (2.17) na equação (2.15), obtém-se:

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma_s^3}{3(\Delta G_v)^2} = \frac{4\pi\gamma_s r_c^2}{3} \quad (2.18)$$

A partir da equação (2.18) e da Figura 2.9 observa-se que a barreira energética, ΔG_{crit} , para a formação de partículas estáveis está diretamente relacionada ao raio crítico e à tensão superficial do novo núcleo. A taxa de nucleação, J , i.e., o número de núcleos formados por unidade de tempo e por unidade de volume, pode ser representada na forma de uma equação de Arrhenius para a velocidade de reações (Mullin 2001):

$$J = A_J \exp(-\Delta G / kT) \quad (2.19)$$

sendo k a constante de Boltzmann e A_J uma constante denominada de fator de colisão (Paso et al. 2005).

Como proposto por Mullin (2001), a relação entre o tamanho crítico da partícula e a supersaturação pode ser expressa pela equação de Gibbs-Thomson:

$$\ln S_s = \frac{2\gamma_s v}{kTr_c} \quad (2.20)$$

sendo S_s a razão de supersaturação definida pela equação (2.13) e v o volume molecular do componente que está sofrendo a mudança de fase. A equação de Gibbs-Thomson foi originalmente proposta, a partir de observações experimentais, para pressão de vapor em sistemas de líquido-vapor por Thomson em 1871 e, posteriormente, utilizada por Gibbs (Mullin 2001)⁹.

A Figura 2.10 apresenta de forma esquemática a relação entre a razão de supersaturação, expressa pela equação (2.20), e o raio crítico do novo núcleo sólido. É importante ressaltar que pela própria definição $S_s \geq 1$. Observa-se que quanto menor a razão de supersaturação maior o tamanho mínimo do novo núcleo para que esse seja estável e não se dissolva na solução. Para reforçar o que foi definido anteriormente, a equação de Gibbs-Thomson e a Figura 2.10 mostram que quando o super-resfriamento tender a zero ($\Delta T_{\text{sup}} \rightarrow 0$), ou em outras palavras quando $S_s \rightarrow 1$, o raio crítico tende ao infinito. Portanto, a equação proposta respeita e representa o conceito de que é estritamente necessário algum super-resfriamento para que ocorra a nucleação do primeiro sólido em solução.

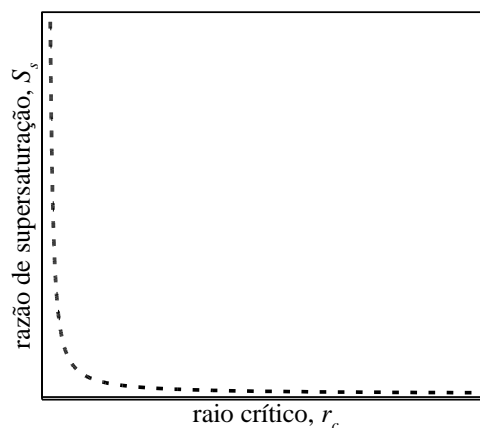


Figura 2.10. Relação da razão de supersaturação com o raio crítico do núcleo da fase sólida.

Substituindo a equação (2.20) na equação (2.17), tem-se:

⁹ Segundo Mullin (2001), como a equação (2.20) foi utilizada para equilíbrio sólido líquido por Ostwald (1900) e Freundlich (1926) e como Thomson passou a ser o Lord Kelvin em 1892, essa equação é referenciada na literatura de diferentes maneiras: Gibbs-Thomson, Gibbs-Kelvin e Ostwald-Freundlich.

$$-\Delta G_v = \frac{2\gamma_s}{r_c} = \frac{kT \ln S_s}{v} \quad (2.21)$$

Substituindo a equação (2.21) na equação (2.18) obtém-se:

$$\Delta G_{crit} = \frac{16\pi\gamma_s^3 v^2}{3(kT \ln S_s)^2} \quad (2.22)$$

Por fim, substituindo a equação (2.22) na equação (2.19) obtém-se a equação (2.23) que é a expressão final para o cálculo da taxa de nucleação. Por essa equação, pode-se concluir que as três principais variáveis que influenciam na taxa de nucleação em uma solução são: a temperatura, T , o grau de supersaturação, S_s , e a tensão superficial, γ_s .

$$J = A_J \exp\left[-\frac{16\pi\gamma_s^3 v^2}{3k^3 T^3 (\ln S_s)^2}\right] \quad (2.23)$$

A taxa de nucleação, J , como descrita pela equação (2.23), aumenta de forma exponencial com o aumento da supersaturação. Porém, como explicado por Mullin (2001), observa-se experimentalmente que a taxa de nucleação apresenta um valor máximo em determinado valor de S_s e então começa a ter seu valor reduzido como apresentado na Figura 2.11. Tamman (1925) apud Mullin (2001) propõe que esse comportamento é explicado pelo grande aumento da viscosidade do fluido com o aumento da supersaturação, restringindo a movimentação molecular do soluto na solução e, portanto, reduzindo a agregação de moléculas e posterior formação de núcleos cristalinos.

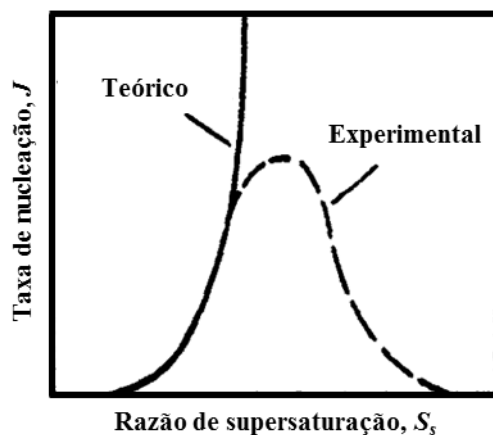


Figura 2.11. Efeito da supersaturação na taxa de nucleação. Adaptado de Mullin (2001).

2.4.2 Crescimento do cristal

Logo após o aparecimento de núcleos estáveis na solução (com tamanhos superiores ao raio crítico), há um imediato crescimento dos cristais. Sabe-se que o tamanho final dos cristais está diretamente relacionado à taxa de nucleação e à velocidade de crescimento dos núcleos cristalinos (Nývlt et al. 2001). Existem diversas teorias para descrever o processo de crescimento da nova fase após a nucleação, porém, esse é um processo complexo e ainda não totalmente entendido (Mullin 2001). Após a precipitação de partículas sólidas o seu crescimento ocorrerá por adição de unidades estruturais, átomos ou moléculas, ao núcleo (Cardoso 2005). Segundo Jones (2002), de forma simplificada o crescimento dos cristais envolve dois processos: (i) transporte de massa da solução para a superfície do cristal por difusão, advecção ou combinação dos dois mecanismos; (ii) incorporação das moléculas do soluto na superfície do cristal, também conhecido como processo de reação de superfície. Enquanto Nývlt et al. (2001) citam as teorias de crescimento de cristais mais utilizadas, Mullin (2001) faz uma extensa revisão dessas teorias. De forma geral seis teorias podem ser destacadas:

- (a) Teoria da Energia de Superfície;
- (b) Teoria de Camada de Adsorção / Teoria de Gibbs-Volmer / Teoria BCF;
- (c) Teoria Cinemática;
- (d) Teoria da Camada de Difusão;
- (e) Teoria de Difusão-Reação;
- (f) Teoria de Nascimento e Propagação / Teoria B+S.

A Teoria da Energia de Superfície proposta por Gibbs tem como princípio que o crescimento da nova fase deve ocorrer de forma que a energia de superfície é sempre minimizada para um determinado volume. A Teoria de Camada de Adsorção, conhecida como Teoria de Gibbs-Volmer, propõe que apesar de haver moléculas ou átomos do soluto próximos da partícula sólida, não há uma imediata integração dessa molécula ao sólido cristalino. Nesse caso, haverá uma formação de uma camada de adsorção na interface entre a fase sólida e a fase líquida. Alguns autores denominam essa camada de uma terceira fase por não ser tão estável quanto o sólido. Burton, Cabrera e Frank propuseram uma relação para a taxa de crescimento do cristal (R_G) e a supersaturação (ΔC_{sup}), conhecida como equação BCF:

$$R_G = A_1 \Delta C_{sup}^2 \tanh\left(\frac{B_1}{\Delta C_{sup}}\right) \quad (2.24)$$

sendo A_I e B_I constantes dependentes da temperatura. Nota-se que segundo essa equação, para pequenas supersaturações obtém-se que a taxa de crescimento é proporcional à ΔC_{sup}^2 , enquanto para altos valores de supersaturação a taxa de crescimento é proporcional a ΔC_{sup} . Em outras palavras, R_G passa de comportamento parabólico para comportamento linear com o aumento de ΔC_{sup} .

A Teoria Cinemática assume que diversos pontos com diferentes velocidades irão crescer ao longo da nova partícula. A Teoria da Camada de Difusão admite que o crescimento do cristal é devido apenas ao processo difusivo na face da partícula. Assume-se que o processo é governado pela diferença de concentração da solução e a concentração de equilíbrio:

$$\frac{dm}{dt} = k_m A (C - C_{eq}) \quad (2.25)$$

sendo m a quantidade de massa depositada na superfície da partícula no tempo t , k_m o coeficiente de transferência de massa, A a área da superfície do cristal. Com base em descobertas experimentais realizadas com materiais inorgânicos, em que foi observada uma camada supersaturada na superfície do sólido, foi proposta a teoria de Difusão-Reação. A hipótese utilizada nessa teoria é de que a molécula sofre o processo de difusão até a camada supersaturada na superfície do sólido, e então sofre uma reação de mudança de fase de líquido para sólido. Por fim, uma teoria criada mais recentemente é denominada de Teoria de Nascimento e Propagação ou “Modelo B+S” (termo em inglês: *Birth and Spread*). A hipótese utilizada nessa teoria é de que há o surgimento de zonas preferenciais de crescimento sobre a nova partícula e essa camada se propaga na superfície do cristal. A relação entre taxa de crescimento e supersaturação proposta pelo Modelo B+S pode ser expressa por:

$$R_G = A_2 \Delta C_{sup}^{5/6} \exp\left(\frac{A_3}{\Delta C_{sup}}\right) \quad (2.26)$$

sendo A_2 e A_3 constantes referentes ao sistema em análise.

Nota-se que independente da teoria utilizada para determinar o processo de crescimento do cristal, é necessária ao menos uma pequena supersaturação para que ocorra o crescimento da fase sólida. Cardoso (2005) propõe que a taxa de crescimento apresenta um comportamento em relação ao super-resfriamento semelhante ao comportamento apresentado pela taxa de nucleação, como apresentado na Figura 2.12(a). Nota-se que para pequenos valores de super-resfriamento, a taxa de crescimento do cristal tende a aumentar com o

aumento de ΔT_{sup} . Porém, a curva tem um máximo e para supersaturações muito elevadas, a taxa de crescimento do cristal tende a um valor nulo. Portanto, em situações com super-resfriamento pequenos, poucos núcleos são formados, mas seu crescimento é rápido. Neste caso, o sistema conterá poucos, porém grandes, cristais. Em temperaturas mais baixas a velocidade de nucleação é relativamente grande, mas a velocidade de crescimento é relativamente pequena. Como consequência, a transformação de fase em baixas temperaturas produzirá um grande número de pequenos grãos.

De forma simplificada, para facilitar o entendimento, Nývlt et al. (2001) apresenta uma relação entre o tamanho médio dos cristais formados e a supersaturação do sistema como mostrada na Figura 2.12(b). Nota-se que como previsto através das conclusões da Figura 2.12(a), o aumento da região de metaestável faz com que aumente a taxa de nucleação de novos cristais e, como consequência, diminua o tamanho final dos cristais formados.

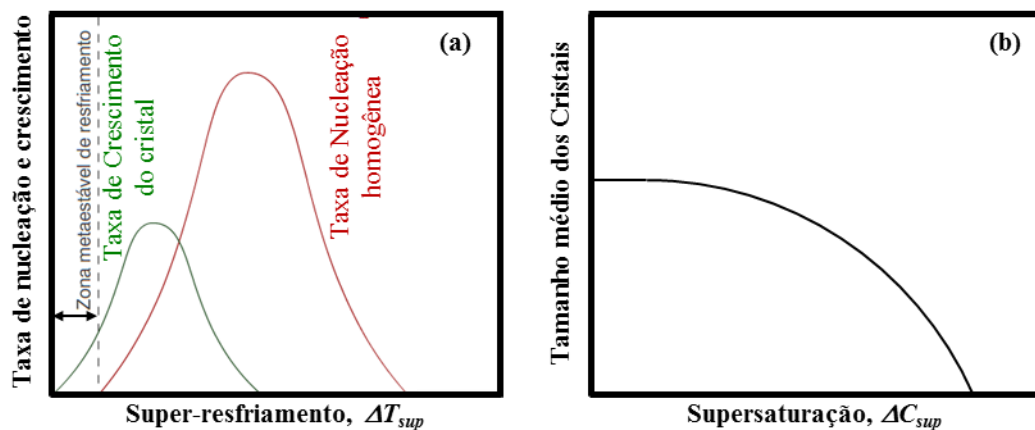


Figura 2.12. (a) Efeito da supersaturação na taxa de nucleação e de crescimento dos cristais. Adaptado de Cardoso (2005). (b) Efeito da supersaturação no tamanho médio dos cristais formados. Adaptado de Nývlt et al. (2001).

É importante mencionar que como consequência da nucleação e do crescimento dos cristais há uma natural dessupersaturação da solução. Em outras palavras, os cristais formados “absorvem” a supersaturação criada pelo resfriamento (Nývlt et al. 2001). Isto é, a concentração de soluto na solução (C) diminui com a cristalização, pois a nova fase sólida é composta por moléculas do soluto que estavam dissolvidas na solução. Com isso, ocorre uma diminuição da supersaturação do sistema até o momento que o equilíbrio é alcançado, ponto em que não há mais super-resfriamento ou supersaturação presentes. Mullin (2001) afirma que o crescimento dos cristais predomina durante a dessupersaturação, fato que pode ser comprovado analisando a Figura 2.12(a), ou seja, para menores valores de supersaturação há um maior crescimento dos cristais em relação à taxa de nucleação.

2.4.3 Tamanho da região metaestável

Como já observado anteriormente, o super-resfriamento necessário para que ocorra a nucleação do primeiro sólido em solução não é uma constante para cada solução analisada. Após atingir certo super-resfriamento a solução necessita de determinado período para que se forme o primeiro núcleo, denominado período de indução da nucleação, t_n . A determinação exata do tamanho da região metaestável não é fácil de ser medida devido ao período de indução. A partir de resultados experimentais, Nývlt et al. (2001) propõem uma relação entre o período de indução e a supersaturação, como a apresentada na Figura 2.13. Convencionalmente utiliza-se o período de indução igual a um segundo ($t_n=1$ s) para definir o tamanho da zona metaestável.

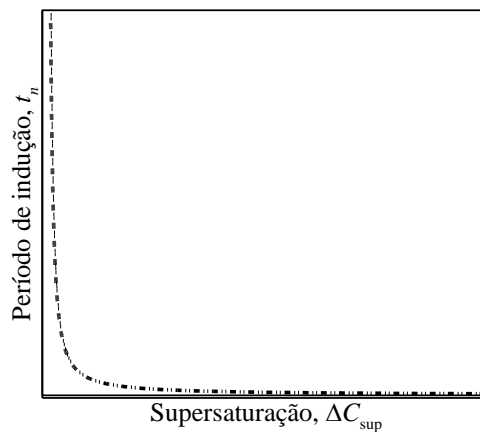


Figura 2.13. Dependência do período de indução da nucleação com a supersaturação.
Adaptado de Nývlt et al. (2001).

A largura da região metaestável é influenciada por diversos fatores, podendo-se destacar (Nývlt et al. 2001):

- (a) Impurezas / Nucleação Heterogênea;
- (b) Temperatura de equilíbrio (que depende da concentração de soluto na solução);
- (c) Adição de aditivos na solução;
- (d) Agitação mecânica;
- (e) Taxa de resfriamento;
- (f) Temperatura de aquecimento (Temperatura inicial de resfriamento).

A presença de impurezas na solução tem um importante efeito na largura da região metaestável. Essas impurezas são pontos preferenciais para nucleação da nova fase e são responsáveis pela diminuição da barreira energética, ΔG_{crit} , para a formação de um núcleo estável. Esses são denominados casos de nucleação heterogênea. Como citado anteriormente, devido à presença de resinas e asfaltenos normalmente considera-se que há nucleação

heterogênea em petróleos parafínicos (Hammami e Raines 1999; Lopes-da-Silva e Coutinho 2007). Como proposto por Nývlt et al. (2001) e Jones (2002), a diminuição da região metaestável devido à nucleação heterogênea pode ser contabilizada a partir da adição de um fator na equação (2.23), ou seja,

$$J = A_J \exp \left[-\frac{16\pi\gamma_s^3 v^2 \Phi(\varphi)}{3k^3 T^3 (\ln S_s)^2} \right] \quad (2.27)$$

sendo $\Phi(\varphi)$ o fator que representa a diminuição da barreira energética (ΔG_{crit}) para casos de nucleação heterogênea.

Nývlt et al. (2001) afirmam que o aumento da temperatura de saturação da solução diminui a largura da região metaestável, ou seja, soluções mais concentradas tem menores regiões de super-resfriamento. Os aditivos são adicionados à solução justamente para retardar o aparecimento dos cristais, portanto, aumentam a largura da região metaestável. Adicionalmente, o quarto fator de diminuição do super-resfriamento necessário, a agitação mecânica da solução reduz o tempo de indução de nucleação e reduz a largura da região metaestável.

Por fim, dois fatores que influenciam no tamanho da região metaestável merecem especial atenção no presente trabalho: a taxa de resfriamento e a temperatura de aquecimento da solução. Como já antecipado na Figura 2.8 (página 53), a taxa de resfriamento apresenta uma influência significativa no valor da supersaturação necessário antes da formação do primeiro cristal. Mullin (2001) mostrou que existe uma relação linear entre $\log(\Delta T_{sup})$ e $\log(-\dot{T})$. Nývlt et al. (2001) mostraram de forma gráfica essa relação, sem mencionarem qual solução e a técnica experimental que utilizaram para determinação da curva, como apresentado na Figura 2.14(a). Os autores afirmam que, como só é possível determinar o início da cristalização depois que os cristais atinjam determinado tamanho (dependente da precisão do método utilizado para detectá-los), a inclinação da curva é dependente da nucleação e do crescimento dos cristais. Interessante notar que na área de cristalização de parafinas diversos autores (Hammami e Mehrotra 1995b; Paso et al. 2009; Kasumu et al. 2013; Zhao et al. 2014) obtiveram uma relação linear entre a temperatura de cristalização e a taxa de resfriamento.

A temperatura de aquecimento, no presente trabalho denominada de temperatura inicial do resfriamento, T_i , é um dos fatores menos comentados na literatura, porém, também afeta a largura da região metaestável de soluções. Sabe-se que soluções mantidas por diversas horas em temperaturas significativamente acima de suas temperaturas de equilíbrio

apresentam maiores supersaturações do que as soluções que não tiveram a temperatura elevada muito acima de $T_{eq,SL}$ (Mullin 2001; Nývlt et al. 2001) como apresentado na Figura 2.14(b).

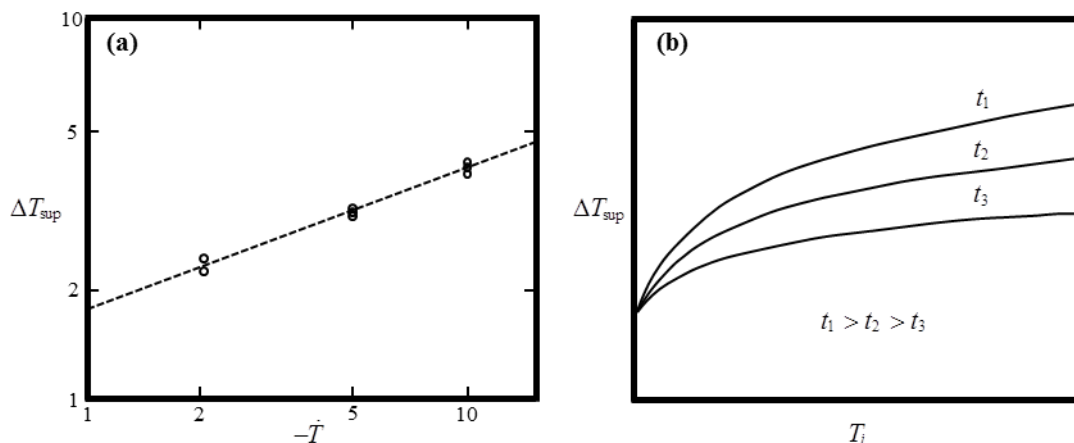


Figura 2.14. (a) Influência da taxa de resfriamento na largura da região metaestável. (b) Efeito da temperatura inicial, T_i , e do tempo mantido a essa temperatura, t_i , na largura da zona metaestável. Adaptado de Nývlt et al. (2001).

Mullin (2001) e Nývlt et al. (2001) afirmam que a magnitude da temperatura inicial de resfriamento e o tempo mantido a essa temperatura apresentam uma influência no tempo de indução e na largura da região metaestável. Söhnel e Garside (1992) apud Mullin (2001) afirmaram que há uma diminuição do número de cristais formados com o aumento de T_i . Ainda não há uma explicação totalmente aceita do porquê a temperatura de aquecimento influenciaria na largura da região metaestável. Mullin (2001) propõe que elevadas temperaturas iniciais desativam heteronúcleos que seriam pontos preferenciais para a posterior nucleação heterogênea. Por outro lado, Nývlt et al. (2001) propõem que temperaturas de aquecimento elevadas influenciam na distribuição das moléculas de soluto na solução, nas palavras dos autores: influenciam na “redistribuição de aglomerações de partículas de soluto”. Este fato afeta o tempo de indução para formação dos núcleos sólidos, t_n , e, como consequência, o super-resfriamento necessário para a precipitação do primeiro sólido em solução.

É importante lembrar que no Apêndice A foi apresentado que a temperatura inicial de resfriamento apresentou uma grande influência nas propriedades reológicas de dois petróleos estudados em baixas temperaturas. Além da proposta de explicação apresentada por Smith e Ramsden (1978) e reforçada por Marchesini et al. (2012), de que a presença de resinas e asfaltenos nos petróleos parafínicos faz com que o comportamento mecânico desses materiais seja dependente a temperatura inicial de resfriamento, a teoria de que a temperatura

de aquecimento aumenta a largura da região metaestável pode ser outra explicação para essa influência.

2.5 Síntese do Capítulo 2

No início deste capítulo foram discutidas nomenclaturas e classificações utilizadas na área de produção petróleo e de cristalização de parafinas. Na sequência, foram apresentadas não apenas as principais técnicas de visualização de parafinas utilizadas para verificar a morfologia e tamanho dos cristais formados em baixas temperaturas, como também a influência de diferentes fatores nas propriedades mecânicas de óleos parafínicos. Uma extensa revisão bibliográfica foi apresentada mostrando que o histórico térmico e de cisalhamento têm grande influência na morfologia dos cristais e nas propriedades mecânicas: como temperatura de gelificação, viscosidade, módulo de armazenamento e tensão limite de escoamento do material.

Na sequência foram apresentados modelos de equilíbrio sólido-líquido para determinação da $T_{eq,SL}$, propriedade termodinâmica que representa a maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido da solução em análise. Por fim, foi introduzido o conceito de região metaestável que pode estar presente não apenas no resfriamento, mas também na dissolução dos cristais em uma solução. Com isso, foi destacada a necessidade da presença de um super-resfriamento no material para que ocorra a precipitação do primeiro sólido em solução. Mostrou-se que a magnitude do super-resfriamento tem grande influência na taxa de nucleação e crescimento dos cristais, e como consequência, na quantidade e tamanho dos cristais formados ao término do resfriamento. Além disso, foi apresentado que alguns fatores influenciam no tamanho da região metaestável, sendo que certa ênfase foi dada para a taxa de resfriamento e à temperatura inicial de resfriamento.

2.6 Objetivos Específicos da Tese

Como enfatizado ao longo deste capítulo, a composição do óleo parafínico tem grande influência no comportamento do material. Devido aos diversos componentes presentes no petróleo – como, por exemplo, resinas e asfaltenos que influenciam no processo de cristalização e, por consequência, nas propriedades reológicas do material em baixas temperaturas – a investigação experimental durante a tese de doutorado foi conduzida utilizando óleos formulados apenas com hidrocarbonetos. Além de eliminar a influência dos depressores naturais de ponto de fluidez (i.e., resinas e asfaltenos), podem ser listadas muitas

outras vantagens de se utilizar óleos formulados na presente pesquisa, sendo as principais: (a) a possibilidade de avaliar o efeito da concentração de parafina em óleo, ao formular amostras com diferentes concentrações de hidrocarbonetos; (b) há um maior controle da composição do óleo parafínico; (c) ao eliminar influência de diferentes componentes do petróleo, aumenta-se a possibilidade de obter conclusões e explicações mais coerentes a partir de resultados experimentais; (d) por serem amostras transparentes, existe a possibilidade de se utilizar um sistema de microscopia de campo claro, disponível no laboratório de reometria do CERNN, para avaliar a morfologia dos cristais formados; (e) por fim, há a possibilidade da formulação das mesmas amostras e a reprodução dos experimentos em outros laboratórios, fator relevante em pesquisas científicas.

Com base na fundamentação teórica apresentada neste capítulo e no objetivo geral traçado no Capítulo 1 (Seção 1.2, página 25), os objetivos específicos da tese são:

- (i) Utilizar um modelo termodinâmico de equilíbrio de fases sólido-líquido para auxiliar a identificação da $T_{eq,SL}$ dos óleos formulados, com o intuito de melhor estudar o super-resfriamento nas diversas condições abordadas no trabalho;
- (ii) Apresentar uma discussão sobre como avaliar de forma consistente a maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido, $T_{eq,SL}$, de óleo parafínico;
- (iii) Estudar a influência da taxa de resfriamento na morfologia dos cristais formados e nas propriedades mecânicas dos óleos parafínicos em baixas temperaturas;
- (iv) Estudar a influência da temperatura inicial do resfriamento nas propriedades mecânicas dos óleos formulados. O objetivo é estudar se a temperatura inicial do resfriamento também influencia as propriedades mecânicas de sistemas compostos apenas por hidrocarbonetos;
- (v) Relacionar tamanho e formato dos cristais de parafinas às propriedades mecânicas dos óleos parafínicos analisados;
- (vi) Verificar se há relação, conforme proposto na literatura (Mullin 2001; Nývlt et al. 2001), entre a temperatura inicial de resfriamento, T_i , e a taxa de resfriamento, \dot{T} , com a variação do tamanho da região metaestável ΔT_{sup} .
- (vii) Verificar se a hipótese de que a influência do histórico térmico, representado aqui por T_i e \dot{T} , no comportamento dos óleos parafínicos pode ser relacionada somente à influência de apenas uma variável, ou seja, a largura da região metaestável, ΔT_{sup} . A partir dessa análise, estudar se é possível correlacionar a influência de ΔT_{sup} às propriedades mecânicas do petróleo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

“Hipótese é uma coisa que não é, que fazemos de conta que é, para ver como seria se ela fosse!”
(Autor desconhecido)

Neste capítulo são apresentados os materiais testados, os equipamentos utilizados e as metodologias experimentais e matemáticas empregadas para atingir os objetivos traçados no trabalho.

3.1 Materiais Testados

Como discutido na Seção 2.6 as investigações experimentais durante a tese de doutorado foram conduzidas utilizando óleos formulados. As amostras modeladas são compostas adicionando parafina branca com ponto de fusão entre 58 e 62 °C (Sigma Aldrich – 327212 CAS-No: 8002-74-2) a um óleo mineral transparente (Sigma Aldrich – 330779 CAS-No: 8042-47-5). A parafina e o óleo são os mesmos utilizados por outros dois grupos de pesquisa que trabalham na área de cristalização de parafina: o grupo do professor Mckinley do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) (Dimitriou et al. 2011; Dimitriou 2013; Dimitriou e McKinley 2014; Geri et al. 2017) e o Instituto Francês do Petróleo (IFP) (Mendes 2015; Mendes et al. 2015b). As distribuições de alcanos da parafina e do óleo formulado, apresentadas na Figura 3.1, foram determinadas a partir de testes de cromatografia gasosa no CENPES/Petrobras e os resultados foram fornecidos ao CERNN. O equipamento utilizado na análise foi o Cromatógrafo Agilent 7890A.

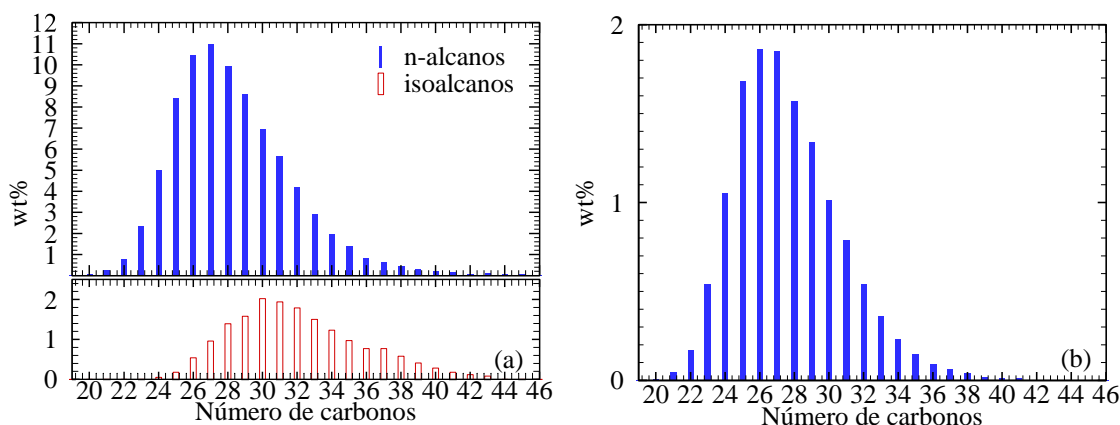


Figura 3.1. (a) Distribuição de n-alcanos e de isoalcanos presentes na parafina branca (SA 327212) e (b) Distribuição de n-alcanos no óleo formulado com 20 wt% de parafina branca em óleo. Os valores estão apresentados em relação à porcentagem em massa (wt%) de cada cadeia carbônica em relação à solução.

A Figura 3.1(a) apresenta a distribuição em massa de n-alcenos e de isoalcenos presentes na parafina branca (SA 327212). Pode-se observar que a concentração de n-alcenos varia na faixa de nC_{19} a nC_{46} e que há um maior número de hidrocarbonetos com cadeias lineares com 27 carbonos em sua composição. Nota-se ainda que a quantidade de isoalcenos na parafina é bem menor do que a de alcenos lineares. A concentração maior de isoalcenos encontra-se na cadeia que apresenta 30 carbonos por molécula. A partir dessa análise conclui-se que 82 wt% da parafina branca (SA 327212) é composta por alcenos lineares.

A Figura 3.1(b) mostra a análise de cromatografia realizada com o óleo formulado com 20 wt% de parafina branca no óleo mineral. Importante salientar que o próprio óleo mineral é composto por hidrocarbonetos, porém, o cromatógrafo utilizado na análise não foi capaz de detectar e quantificar os hidrocarbonetos com cadeias mais leves. Portanto, os n-alcenos presentes no óleo formulado com 20 wt% de parafina branca são a soma dos hidrocarbonetos lineares presentes no óleo e na parafina. Nota-se que a maior concentração de n-alcenos neste óleo formulado encontra-se nas cadeias com 26 e 27 carbonos.

Três diferentes composições foram testadas: 5, 10 e 20 wt% de parafina em óleo. As amostras foram colocadas em recipientes hermeticamente fechados e inseridos em uma estufa rotativa, apresentados na Figura 3.2, a 80 °C durante 30 minutos para completa dissolução da parafina no óleo. Apenas para facilitar o entendimento, a Figura 3.3 apresenta um óleo formulado com 80 wt% de óleo mineral e 20 wt% de parafina em duas situações: à temperatura ambiente que está abaixo da temperatura de gelificação (Figura 3.3(a)) e acima da $T_{eq,SL}$ (Figura 3.3(b)).



Figura 3.2. Estufa rotativa FANN 704ES e célula com tampa em rosca utilizada para formulação das amostras.

Como enfatizado anteriormente, um dos motivos de utilizar óleo transparente é a possibilidade de visualizar a influência do histórico térmico na morfologia dos cristais de parafina utilizando a técnica de microscopia de campo claro, como está apresentado na próxima seção.

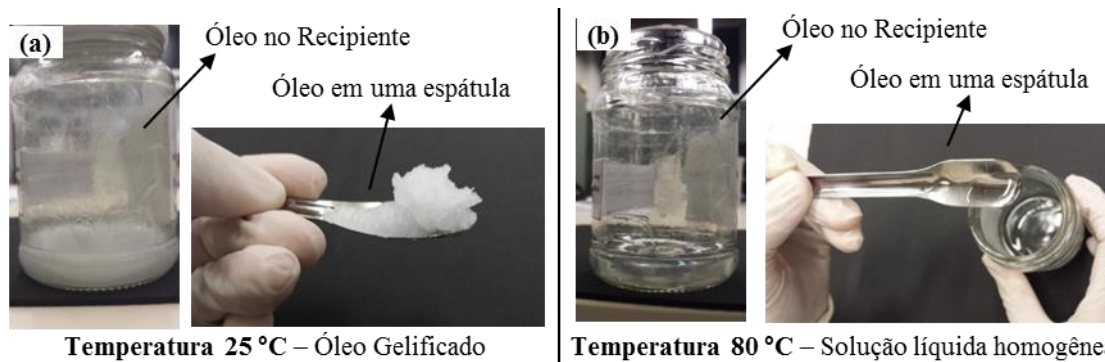


Figura 3.3. Fotos do óleo parafínico formulado (a) gelificado a 25 °C e (b) a 80 °C com toda parafina dissolvida na fase líquida.

3.2 Equipamentos

As investigações experimentais foram realizadas utilizando reômetros rotacionais disponíveis no Centro de Pesquisas em Reologia e Fluidos Não Newtonianos (CERNN) da UTFPR, além da realização de testes de calorimetria diferencial (μ DSC) em laboratórios do CENPES/Petrobras.

3.2.1 Reometria

Para a realização dos experimentos foi utilizado o reômetro rotacional HAAKE MARS III fabricado pela Thermo Scientific, apresentado na Figura 3.4. O torque mínimo do reômetro é de 5.10^{-8} Nm. Apresenta controle de tensão, mas pode realizar testes com controle de deformação através de um sistema de controle interno de *loop* fechado. A temperatura da base do reômetro é controlada a partir de um sistema eletrônico Peltier, com o auxílio de banho termostático. Para realização dos experimentos foram utilizadas placas paralelas com três tratamentos superficiais diferentes: (a) Placas jateadas; (b) Placas ranhuradas e (c) Placa polida, conforme apresentado na Figura 3.5. Como se pode observar, ainda na Figura 3.4, em todos os experimentos foi utilizada uma capa protetora de amostras (conhecida em inglês como: *sample hood*) para evitar evaporação de voláteis e a influência de correntes de ar externas.

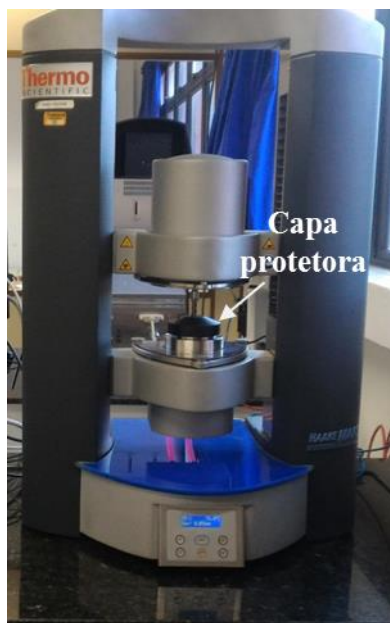


Figura 3.4. Reômetro Haake Mars III instalado no Laboratório de Reometria do CERNN e utilizado no presente trabalho.

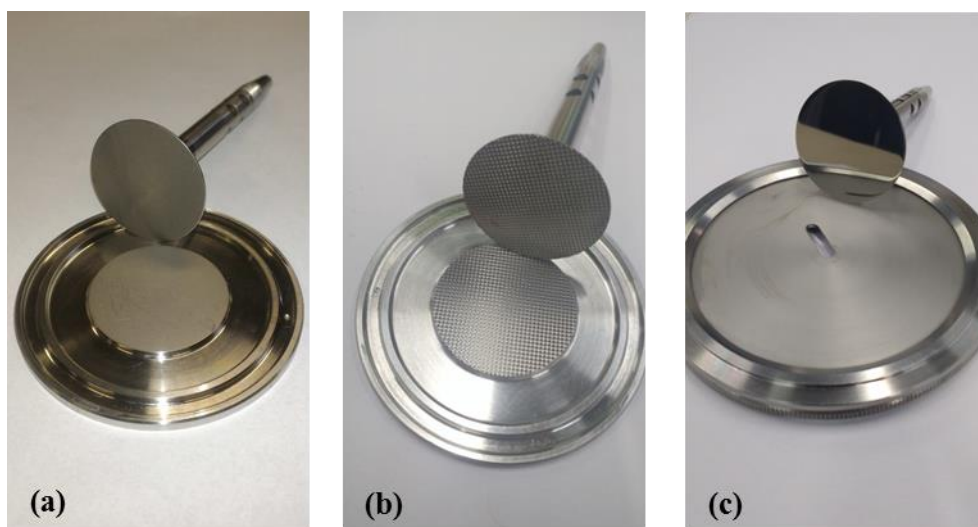


Figura 3.5. Placas paralelas de 35 mm utilizadas na realização dos experimentos. (a) Superfícies jateadas; (b) Superfícies ranhuradas; (c) Superfície polida e placa inferior de vidro para passagem da luz do sistema de microscopia de campo claro.

Nos testes dinâmicos, aqueles em que uma taxa de deformação constante é aplicada ao longo do resfriamento e do aquecimento do material, foram utilizadas as geometrias com superfícies jateadas, Figura 3.5(a). Nos experimentos de determinação da tensão crítica necessária para reinício de escoamento, foram utilizadas placas ranhuradas, Figura 3.5(b), para evitar o escorregamento das amostras como proposto por Dimitriou et al. (2011). Para visualização das parafinas foi utilizado o *Rheoscope*, sistema de microscopia de campo claro acoplado ao reômetro Haake Mars III, com lente de $20\times$, resolução de $1\ \mu\text{m}$ e câmera

“Black-and-white 'progressive' scan CCD” com 1024×768 pixels. Para o funcionamento desse sistema a geometria com superfície polida, Figura 3.5(c), é utilizada nos testes para que ocorra a reflexão da luz e seja possível visualizar as parafinas. A Figura 3.6 apresenta a geometria de placa polida acoplada ao reômetro refletindo a luz proveniente do Rheoscope. É importante salientar que a placa está posicionada afastada da base do reômetro apenas para mostrar a reflexão da luz.

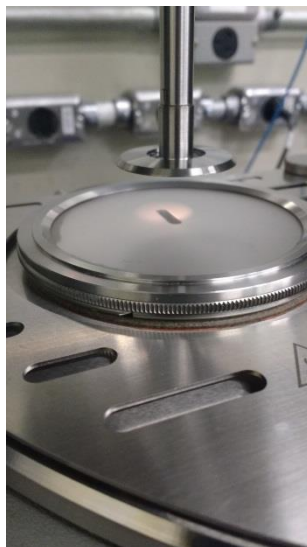


Figura 3.6. Placa polida acoplada ao reômetro refletindo a luz proveniente do rheoscope.

Devido à presença do sistema de visualização, a base do reômetro com o *Rheoscope* não contém o controle Peltier de temperatura. Nesse caso, o controle de temperatura é realizado por um banho termostático. Portanto, não é possível a realização de experimentos com elevadas taxas de resfriamento utilizando a base *Rheoscope*. A desvantagem da utilização do *Rheoscope* em relação a microscópios convencionais é a pouca flexibilidade na ampliação obtida e baixa resolução da imagem. Por outro lado, o maior benefício é a possibilidade de realizar testes reométricos com controle de tensão ou deformação e obter imagens ao longo do teste.

Nota-se que em alguns trabalhos (Venkatesan et al. 2005; Dimitriou et al. 2011; Dimitriou 2013) um microscópio com rotação (Linkan CSS450) é utilizado. Porém, esse equipamento é capaz de controlar apenas rotação e, portanto, algumas dificuldades são encontradas quando testes com controle de tensão são necessários. Essa foi uma dificuldade encontrada nos testes apresentados por Venkatesan et al. (2005). Nos testes propostos, os autores verificaram a influência da tensão aplicada durante o resfriamento (como já apresentado na Figura 2.6(b) da página 37). Porém, não foi possível obter imagens nessas

regiões, pois o microscópio só permite controle de rotação. A saída obtida pelos autores foi realizar testes com controle de rotação e fazer uma comparação qualitativa das imagens (apenas como curiosidade, uma imagem obtida pelos autores utilizando o microscópio CSS450 já foi apresentada no presente trabalho na Figura 2.3(b) da página 32).

Com o intuito de facilitar a visualização dos cristais de parafina e de aumentar a homogeneidade térmica da amostra durante o teste reométrico, em todos os experimentos realizados no presente trabalho utilizou-se um espaçamento (*gap*) entre as placas de 0,3 mm.

3.2.2 Calorimetria

Os testes de calorimetria foram realizados em um microcalorímetro modelo HP DSC VIIa da SETARAM, apresentado na Figura 3.7 que trabalha na faixa de temperatura de -45 a 120 °C, emprega células cilíndricas, confeccionadas de Hastelloy C276, com volume máximo de 1,0 mL. A medida do fluxo de calor neste tipo de microcalorímetro está baseada no princípio Calvet em que os dois sensores de calor são independentes e formados por um grande número de termopares situados de forma a circundarem as células de amostra, o que assegura uma boa sensibilidade e precisão nas medições.



Figura 3.7. Microcalorímetro modelo HP DSC VIIa utilizado nos experimentos com óleo formulado.
Fonte: Setaram (2017)

Como apresentado por alguns autores (Gimzewski e Audley 1993; Vieira et al. 2010; Palermo et al. 2014) e discutido em um trabalho recente (Paiva et al. 2017), os microcalorímetros possuem melhor resolução e sensibilidade em relação aos calorímetros convencionais. Dessa forma, o μ DSC permite a realização de análise com baixas taxas de variação de temperatura, i.e., da ordem ou inferior a 1,0 K/min, sem comprometer os resultados experimentais.

3.3 Testes Experimentais

Nesta seção são detalhados os procedimentos experimentais utilizados nos testes avaliados no trabalho. Os resultados obtidos com cada procedimento estão apresentados nos capítulos 4 e 5.

3.3.1 Resfriamento e aquecimento dinâmicos

Com o principal objetivo de determinar a temperatura de cristalização e de dissolução, e de propor uma metodologia experimental coerente para estimar a maior temperatura de equilíbrio termodinâmico sólido-líquido, $T_{eq,SL}$, inicialmente foram realizados testes reométricos com taxa de deformação constante de 5 s^{-1} que consistiram em resfriamento e posterior aquecimento da amostra. Para esses experimentos, como já informado anteriormente, foram utilizadas placas paralelas com superfície jateadas.

Antes desses experimentos reométricos, o recipiente fechado com o óleo formulado é aquecido na estufa rotativa a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos para dissolução da parafina no óleo. A amostra é então inserida no reômetro com o auxílio de uma seringa com agulha. Importante informar que tanto as placas do reômetro quanto a seringa também estão a $80 \text{ }^\circ\text{C}$. O espaçamento entre placas utilizado nos experimentos é de 0,3 mm, o que resulta em uma quantidade de amostra de 0,3 ml. Esse volume de amostras é informado pelo reômetro. Para diminuir a incerteza na medição de volume de amostra em cada teste e para aumentar a repetibilidade entre os experimentos, um procedimento de aparado de amostra (*trimming*) foi utilizado em todos os testes reométricos.

Nesse procedimento, representado na Figura 3.8, uma quantidade maior do que a indicada de amostra é inserida na base do reômetro e a placa superior é posicionada 0,1 mm acima do espaçamento indicado para o teste, neste caso, a 0,4 mm. A placa superior é travada, o excesso de amostra é retirado com uma haste flexível e então a geometria é posicionada na posição de medida (i.e., 0,3mm). Com isso, ao final do procedimento um perfil abaulado de amostra é formado entre as placas de medição, como indicado para realização dos testes reométricos.

Após o procedimento de aparado, a amostra é mantida 30 minutos a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ no reômetro para garantir homogeneidade térmica entre as placas de medição e a amostra de óleo. É importante lembrar que a capa protetora (apresentada na Figura 3.4, página 71) é utilizada em todos os experimentos. Um óleo mineral é aplicado na junção da capa para isolar o ambiente

da amostra. Com isso, um ambiente saturado é criado no interior da placa para reduzir a evaporação de amostras durante o experimento.

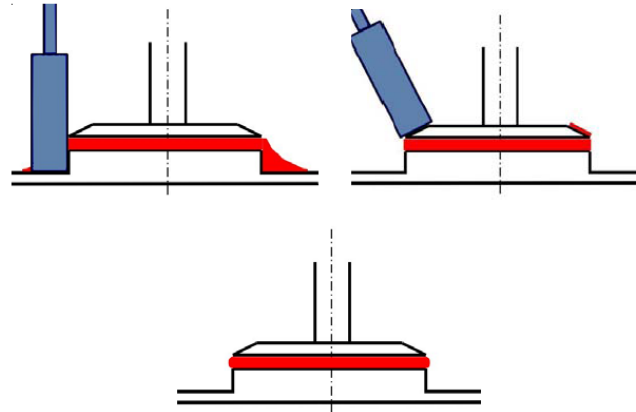


Figura 3.8. Procedimento de apara de amostras. Fonte: Küchenmeister e Oldörp (2011)

Ao iniciar o teste, a amostra é submetida a uma taxa de deformação constante de 5 s^{-1} que é mantida durante todo o experimento. A amostra é então resfriada a uma taxa de variação de temperatura constante, \dot{T} , de 80 °C até uma temperatura inferior à temperatura de cristalização e então aquecida novamente à temperatura inicial de teste com a mesma \dot{T} . Com exceção de \dot{T} que é variado de um teste para outro, todos os outros parâmetros do experimento foram mantidos constantes. Cinco diferentes valores de \dot{T} foram avaliados: 8,5; 5,0; 1,0; 0,5; e 0,1 K/min. O máximo valor de taxa de variação de temperatura de 8,5 K/min foi utilizado devido à limitação do sistema de controle de temperatura do reômetro.

3.3.2 Determinação do tempo de repouso

Como utilizado para petróleo parafínicos (Andrade et al. 2015a) e como apresentado com detalhes por (Fernandes et al. 2016), testes oscilatórios de baixa amplitude de deformação podem ser utilizados para determinar o tempo de repouso necessário para a estruturação completa de materiais dependentes do tempo. Após o pré-teste (resfriamento no caso de óleos parafínicos e pré-cisalhamento no caso de fluidos tixotrópicos), é aplicado um teste oscilatório com baixa amplitude de deformação e monitorados os módulos de armazenamento, G' , e de dissipação, G'' . Com a estruturação do material, os dois módulos tendem a aumentar e em determinado momento atingem um valor final e se mantêm constantes como apresentado para um petróleo parafínico na Figura 3.9. Após a estabilização de G' e G'' , o material está completamente estruturado e seu comportamento reológico fica

independente do tempo de repouso. Para esse petróleo apresentado, o tempo de repouso necessário para completa estruturação do material foi da ordem de duas horas.

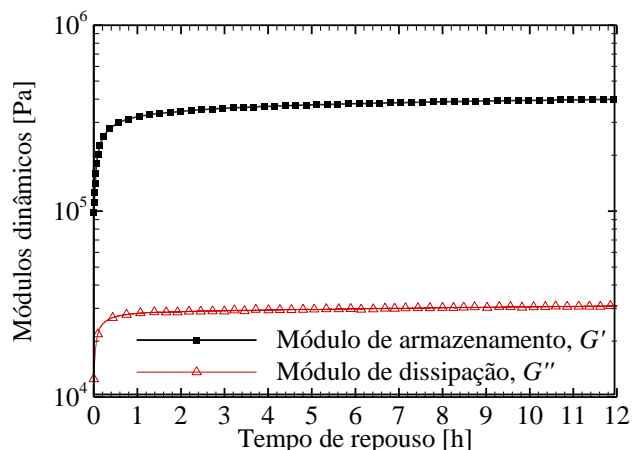


Figura 3.9. G' e G'' a 4°C em função do tempo de repouso após um resfriamento estático realizado com um petróleo parafínico. Adaptado de Andrade et al. (2015a).

Para os óleos formulados testados no presente trabalho, uma grande dificuldade foi encontrada na determinação do tempo de repouso utilizando testes oscilatórios de baixa amplitude de deformação. Além da baixa repetibilidade desses experimentos, nos primeiros minutos do teste, o módulo de armazenamento apresentava um pico seguido de uma redução de seu valor medido e, por fim, não atingiu um patamar final com valor constante. Algumas variações de parâmetros foram testadas sem êxito, tais como: concentração de parafina em óleo, temperatura final do experimento, magnitude da amplitude de deformação e frequência do teste oscilatório.

Para contornar o problema, um conceito discutido em artigo recente (Fernandes et al. 2016) foi utilizado no presente trabalho. Fernandes et al. (2016) mostraram para material tixotrópico que no momento em que os módulos dinâmicos não variam mais com o tempo de repouso, a tensão crítica necessária para reiniciar o escoamento também não varia. Em outras palavras, ambos aumentam com o tempo de repouso e atingem um valor constante quando material está completamente estruturado. Vale ressaltar que Mendes et al. (2016) também mostraram uma correlação entre o comportamento de G' e da tensão crítica para um petróleo parafínico brasileiro.

Com base nessa ideia, todo o procedimento de preparação de amostra foi repetido conforme já apresentado na Seção 3.3.1. Para evitar qualquer influência do teste oscilatório no comportamento do material, o resfriamento foi realizado de forma estática, ou seja, com tensão, τ , imposta igual a zero. Ao final do resfriamento, em 4°C , a amostra foi mantida em

repouso também com a imposição de $\tau = 0$ Pa. Foram realizados experimentos com taxas de resfriamento de 1,0 e 8,5 K/min e avaliou-se a influência do tempo de repouso na tensão crítica medida. Para determinar a tensão crítica em cada condição, foram realizados testes de varredura oscilatória de tensão com frequência de 1,0 Hz, com amplitude de tensão variando de 10 a $2 \cdot 10^4$ Pa com 20 pontos medidos por década. Seis tempos de repouso diferentes foram avaliados: 10, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos. Para esses testes, com o objetivo de eliminar o possível deslizamento de amostrar foram utilizadas placas paralelas com superfícies ranhuradas.

3.3.3 Visualização dos cristais de parafina

Após a realização de todo procedimento de preparação do óleo formulado, uma pequena amostra é inserida no reômetro equipado com o *Rheoscope* e com a geometria de placa polida. Nesses experimentos, o resfriamento é também realizado de forma estática, neste caso com imposição de taxa de deformação, $\dot{\gamma}$, igual a zero para garantir que se consiga capturar imagens da mesma posição do fluido. Imagens são obtidas durante o resfriamento do material e ao final do resfriamento, a 4°C, em diferentes tempos de repouso. Seis diferentes valores de \dot{T} foram avaliados: 8,5; 5,0; 1,0; 0,5; 0,1 e 0,05 K/min.

3.3.4 Determinação da tensão crítica

Para determinar a tensão crítica necessária para reiniciar o escoamento, foram utilizados testes oscilatórios de varredura de tensão com frequência de 1,0 Hz, com amplitude de tensão variando de 10 a $2 \cdot 10^4$ Pa com 20 pontos medidos por década e com três ciclos para obtenção de cada ponto experimental. Como discutido no Apêndice A, outros métodos se mostram mais adequados para estimar com maior precisão a tensão limite de escoamento de materiais gelificados, porém, são procedimentos muito demorados e que aumentariam consideravelmente o tempo de cada teste. Por isso, a tensão crítica do material foi medida utilizando teste oscilatório com varredura de tensão.

Vale ressaltar que em trabalho apresentado em conferência durante a realização da tese de doutorado (Andrade et al. 2014) foram mostrados resultados de tensões críticas de um petróleo obtidas utilizando diferentes testes reométricos. Foi abordada inclusive a construção da curva de escoamento em equilíbrio, o método mais indicado para estimar a TLE de materiais elastoviscoplasticos (Fernandes et al. 2017). A partir desses resultados, pode-se

concluir que apesar de valores diferentes para a tensão crítica serem obtidos com diferentes métodos, a influência do histórico térmico pode ser determinada utilizando quaisquer dos testes escolhidos. Em outras palavras, como no presente trabalho é utilizado sempre o mesmo protocolo de teste oscilatório para determinação da tensão crítica, a influência da taxa de resfriamento ou da temperatura inicial no valor de tensão crítica obtido do teste oscilatório, representa a influência desses fatores no comportamento mecânico do material.

3.3.5 Calorimetria: resfriamento e aquecimento

Os testes de calorimetria foram utilizados para confirmar as tendências observadas a partir dos testes reométricos. Nestes experimentos, aproximadamente 37 mg de óleo formulado é inserido na célula do microcalorímetro e mantida a 80 °C por cinco minutos. A amostra é então resfriada a -10 °C e posteriormente aquecida novamente à temperatura inicial do teste. Duas taxas de variação de temperatura foram utilizadas nesses experimentos: 0,8 e 0,1 K/min. A célula de referência nestes testes é mantida vazia. Esses experimentos foram conduzidos no CENPES/Petrobras pela engenheira Lenise Couto Vieira e os resultados foram fornecidos ao CERNN.

3.4 Programa de Equilíbrio Termodinâmico Sólido-Líquido

Esta seção apresenta o modelo termodinâmico de equilíbrio de fases, as hipóteses e equações utilizadas para modelar o comportamento das fases sólida e líquida, além do programa computacional desenvolvido para cálculo da temperatura de equilíbrio sólido-líquido de sistemas de hidrocarbonetos. Os resultados desse programa são comparados aos resultados experimentais no Capítulo 4.

Utilizando o desenvolvimento apresentado no Capítulo 2 (Seção 2.3, página 42) e reescrevendo a equação de equilíbrio para facilitar o entendimento, tem-se:

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp \left[\frac{\Delta H_i^F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^F} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}^{SL}}{R} \left(1 - \frac{T_i^F}{T} + \ln \frac{T_i^F}{T} \right) + \int_0^P \frac{(V_i^L - V_i^S) dP}{RT} \right] \quad (2.10)$$

Assumindo que a variação do volume do componente analisado devido à solidificação é de apenas 10%, assim como considerado em diversos trabalhos (Coutinho e Stenby 1996; Zhao et al. 2014; Bagherinia et al. 2016), assume-se a hipótese proposta por

Pedersen et al. (1991) de que a contribuição do termo correspondente à diferença entre os volumes é desprezível. Portanto, simplificando a equação (2.10):

$$K_i^{SL} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp \left[\frac{\Delta H_i^F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^F} \right) + \frac{\Delta C_{p,i}^{SL}}{R} \left(1 - \frac{T_i^F}{T} + \ln \frac{T_i^F}{T} \right) \right] \quad (3.1)$$

Para o cálculo do calor latente, utilizou-se a equação algébrica proposta por Won (1986), válida para alcanos lineares:

$$\Delta H_i^F = 0,1426 MW_i T_i^F \quad (3.2)$$

sendo, MW_i a massa molar do componente “ i ” da mistura dada em $[\text{g mol}^{-1}]$. Nessa equação as unidades de T_i^F e ΔH_i^F são, respectivamente, em $[\text{K}]$ e $[\text{cal}]$. Importante salientar que apesar de Won (1986) também propor uma equação algébrica para cálculo da temperatura de fusão dos alcanos que é muito utilizada na literatura, tal equação se mostrou válida apenas para alcanos com hidrocarbonetos lineares que apresentam 17 ou mais carbonos. Como no presente trabalho foram realizados diversos estudos de casos com soluções que apresentam hidrocarbonetos com menores números de carbonos, a temperatura de fusão de cada componente foi assumida como um dado de entrada do programa.

Para o cálculo da diferença entre os calores específicos na fase sólida e da fase líquida, utilizou-se a equação algébrica proposta por Pedersen et al. (1991):

$$\Delta C_{p,i}^{SL} = a_1 MW_i + a_2 MW_i T \quad (3.3)$$

sendo $a_1 = 0,3033 \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e $a_2 = -4,635 \cdot 10^{-4} \text{ cal g}^{-1} \text{ K}^{-2}$ constantes do modelo, e $\Delta C_{p,i}^{SL}$ dada em $[\text{cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}]$.

Como discutido com detalhes na Seção 2.3, os modelos propostos na literatura para determinação do equilíbrio sólido-líquido de soluções de hidrocarbonetos buscam aprimorar o cálculo dos coeficientes de atividade das fases sólida, γ_i^S , e líquida, γ_i^L . Nos estudos de casos iniciais, para ajuste do programa computacional, foram consideradas as fases sólida e líquida como soluções ideais, i.e., $\gamma_i^S = \gamma_i^L = 1$. As não idealidades das soluções são consideradas a partir de modelos apresentados nas próximas seções. Importante ressaltar que o termo exponencial da equação (3.1) não é alterado nas diferentes propostas.

3.4.1 Fase líquida – óleo formulado

Para os óleos parafínicos formulados, as não idealidades da fase líquida foram consideradas ao utilizar o modelo de *Flory free volume* como proposto por Coutinho e Stenby (1996). Este modelo foi escolhido para calcular o coeficiente de atividade da fase líquida, pois foi utilizado em trabalho recente de Zhao et al. (2014) que calcularam a $T_{eq,SL}$ de óleos formulados e obtiveram resultados próximos aos experimentais. O coeficiente de atividade da fase líquida pode ser descrito pelo modelo a partir da equação:

$$\ln \gamma_i^L = \ln \frac{\phi_i^L}{x_i^L} + 1 - \frac{\phi_i^L}{x_i^L} \quad (3.4)$$

sendo que, como explicado em detalhes por Coutinho et al. (1995), para o modelo a fração volumétrica do componente “i” na fase líquida é calculada por :

$$\phi_i^L = \frac{x_i^L (V_i^{1/3} - V_{wi}^{1/3})^{3.3}}{x_i^L (V_i^{1/3} - V_{wi}^{1/3})^{3.3}} \quad (3.5)$$

em que V_{wi} é o volume de van der Waals do componente em análise. O volume de van der Waals pode ser definido como o espaço mínimo que poderia ser ocupado pela molécula, e é calculado para alcanos lineares como proposto por Bondi (1964):

$$V_{wi} = 6,88 + 10,23n_i \text{ [cm}^3 \text{ mol}^{-1}] \quad (3.6)$$

3.4.2 Fase sólida – óleo formulado

As não idealidades da fase sólida são consideradas utilizando o modelo proposto por Ghanaei et al. (2012), que é uma versão modificada do modelo de P-UNQUAC (Coutinho 1998). Este modelo foi escolhido no presente trabalho pois também foi utilizado por Zhao et al. (2014) para calcular o coeficiente de atividade da fase sólida. Para esse modelo:

$$\ln \gamma_i^S = \ln \left(\frac{\Phi_i}{x_i^S} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{x_i^S} - \frac{Z}{2} q_i \left(\ln \left(\frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + 1 - \frac{\Phi_i}{\theta_i} \right) + q_i - q_i \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - q_i \sum_j \frac{\theta_j \sigma_{ji}}{\sum_k \theta_k \sigma_{kj}} \quad (3.7)$$

$$\sigma_{ij} = \exp \left(- \frac{\lambda_{ji} - \lambda_{ii}}{q_i RT} \right) \quad (3.8)$$

sendo λ_{ji} a energia de interação entre os componentes da mistura, Z o número de coordenação que é considerado igual a 6 para cristais ortorrômnicos (Coutinho 1998) e, respectivamente, q_i , θ_i e Φ_i , são: um parâmetro estrutural do modelo, a fração de área e a fração de segmento que são calculados por:

$$q_i = 0,1n_i + 0,1141 \quad (3.9)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (3.10)$$

$$\Phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (3.11)$$

sendo n_i o número de carbonos do hidrocarboneto e r_i outro parâmetro estrutural do modelo que pode ser definido por:

$$r_i = 0,1n_i + 0,0672 \quad (3.12)$$

Segundo Ghanaei et al. (2012), pode-se utilizar a simplificação de que as energias de interação entre componentes de diferentes tamanhos de cadeia são aproximadas por:

$$\lambda_{ji} = \lambda_{ij} = \lambda_{jj} \quad (3.13)$$

3.4.3 Cálculo do *flash* bifásico sólido-líquido

Para determinar a temperatura de equilíbrio sólido-líquido ou a fração de sólido precipitada em determinada temperatura, situações em que as fases sólida e líquida estão presentes na solução, pode-se calcular o *flash* bifásico sólido-líquido (Santos 1994; Smith et al. 2001; Baldotto 2004). O *flash* bifásico é o desenvolvimento matemático de separação das fases quando o sistema está em equilíbrio. Resumidamente, é realizado um balanço de massa em cada fase para determinar a quantidade de sólido e líquido na solução.

Considera-se que F moles de uma mistura com composição $\{z_i\} \equiv (z_1, z_2, z_3, \dots, z_n)$ sejam submetidos a determinada temperatura e pressão e que nessas condições a mistura sofrerá separação de fases, sólido-líquido. Sendo z_i a fração molar total de cada componente na mistura. Dessa separação, resultarão L_T moles da fase líquida, com composição

$\{x_i^L\} \equiv (x_1^L, x_2^L, x_3^L, \dots, x_n^L)$ e S_T moles da fase sólida, com composição $\{x_i^S\} \equiv (x_1^S, x_2^S, x_3^S, \dots, x_n^S)$. O balanço molar resulta:

$$F = S_T + L_T \quad (3.14)$$

Ou ainda, dividindo toda a equação por F e fazendo S_m e L_m serem, respectivamente, as frações molares de sólido e de líquido na mistura, tem-se:

$$S_m + L_m = 1 \quad (3.15)$$

Fazendo o balanço molar para cada componente, obtém-se:

$$S_m x_i^S + L_m x_i^L = z_i \quad (3.16)$$

Substituindo a equação (3.15) na equação (3.16) obtém-se:

$$x_i^S = \frac{z_i - (1 - S_m) x_i^L}{S_m} \quad (3.17)$$

Sabendo-se que $K_i^{SL} = x_i^S / x_i^L$, a equação (3.17) pode ser reescrita para cálculo de x_i^L ou para cálculo de x_i^S , respectivamente:

$$x_i^L = \frac{z_i}{1 + (K_i^{SL} - 1) S_m} \quad (3.18)$$

$$x_i^S = \frac{K_i^{SL} z_i}{1 + (K_i^{SL} - 1) S_m} \quad (3.19)$$

Além disso, da própria definição da fração molar de cada componente na solução, pode-se concluir que:

$$\sum_{i=1}^n x_i^L = \sum_{i=1}^n x_i^S = \sum_{i=1}^n z_i = 1 \quad (3.20)$$

Por fim, o cálculo de *flash* bifásico tem como base a determinação do valor de S_m ($0 < S_m < 1$) para o qual a equação (3.20) seja satisfeita. Ou ainda, substituindo as equações (3.18) e (3.19) na equação (3.20), as seguintes condições devem ser satisfeitas:

$$F_1(S_m) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i}{1 + (K_i^{SL} - 1)S_m} - 1 = 0 \quad (3.21)$$

$$F_2(S_m) = \sum_{i=1}^n \frac{K_i^{SL} z_i}{1 + (K_i^{SL} - 1)S_m} - 1 = 0 \quad (3.22)$$

sendo F_1 e F_2 funções objetivos que devem ser resolvidas para determinar a condição de equilíbrio. Devido as não linearidades em S_m , Rachford e Rice (1952) apud Smith et al. (2001) propuseram um método que define uma nova função objetivo $F(S_m)$ que é a subtração entre as duas equações anteriores:

$$F(S_m) = F_1(S_m) - F_2(S_m) = \sum_{i=1}^n \frac{z_i (K_i^{SL} - 1)}{1 + (K_i^{SL} - 1)S_m} = 0 \quad (3.23)$$

essa equação é utilizada por diversos autores para o cálculo do *flash* bifásico sólido-líquido (Won 1986; Santos 1994; Coutinho 1998; Baldotto 2004).

Portanto, para um conjunto de temperatura e pressão correspondente a uma condição em que há sólido e líquido em equilíbrio, determina-se um valor de S_m que satisfaça a equação (3.23) e, com isso, pode-se calcular a fração de sólido e de líquido na solução.

3.4.4 Determinação da $T_{eq,SL}$

Na maior temperatura em que há sólido e líquido em equilíbrio em uma solução, pode-se assumir duas hipóteses: (i) A massa do sólido é desprezível em relação à massa total do sistema, portanto, $S_m \rightarrow 0$; (ii) A variação da composição da fase líquida, após a formação do primeiro cristal é desprezível, com isso, $x_i^L = z_i$.

Com isso, assumindo matematicamente que $S_m=0$ a equação (3.23) pode ser reescrita como:

$$\sum_{i=1}^n z_i (K_i^{SL} - 1) = 0 \quad (3.24)$$

ou ainda,

$$\sum_{i=1}^n z_i K_i^{SL} - \sum_{i=1}^n z_i = 0 \quad (3.25)$$

Substituindo a equação (3.20) na equação (3.25), tem-se:

$$\sum_{i=1}^n z_i K_i^{SL} = 1 \quad (3.26)$$

Utilizando-se a hipótese de que na maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido a quantidade de sólido seja tão pequena e que pode-se aproximar $x_i^L = z_i$, a equação (3.26) pode ser reescrita como:

$$\sum_{i=1}^n x_i^L K_i^{SL} = 1 \quad (3.27)$$

Por fim, retornando à definição do coeficiente de equilíbrio sólido-líquido, $K_i^{SL} = x_i^S / x_i^L$, para determinação da $T_{eq,SL}$ deve-se satisfazer apenas a seguinte equação:

$$\sum_{i=1}^n x_i^S = 1 \quad (3.28)$$

3.4.5 Processo computacional

O programa computacional foi desenvolvido inicialmente em linguagem FORTRAN para soluções ideais ($\gamma_i^S = \gamma_i^L = 1$), utilizando o método da secante para determinação da temperatura que satisfaça as equações propostas, conforme apresentado no fluxograma da Figura 3.10. Como pode-se observar, os dados de entradas são: composição da solução, massa molar e temperatura de fusão de cada componente. No início da resolução, uma temperatura inicial inferior (e.g., 290 K) é imposta e então as equações são calculadas. Em seguida as mesmas equações são resolvidas com uma temperatura imposta elevada (e.g., 330 K). Nos dois casos a função objetivo $F(S_m)$ representada pela equação (3.23) é resolvida.

O objetivo final do algoritmo computacional é fazer com que a função objetivo $F(S_m)$ tenha seu valor tendendo para zero. Para isso, a cada passo do programa a temperatura é recalculada pelo método das secantes e a função $F(S_m)$ é estimada novamente até que seu valor seja inferior a um critério estabelecido, neste caso, inferior a 10^{-8} . A temperatura que satisfaça a condição expressa pela equação (3.23) é a temperatura de equilíbrio sólido-líquido, $T_{eq,SL}$, calculada pelo modelo.

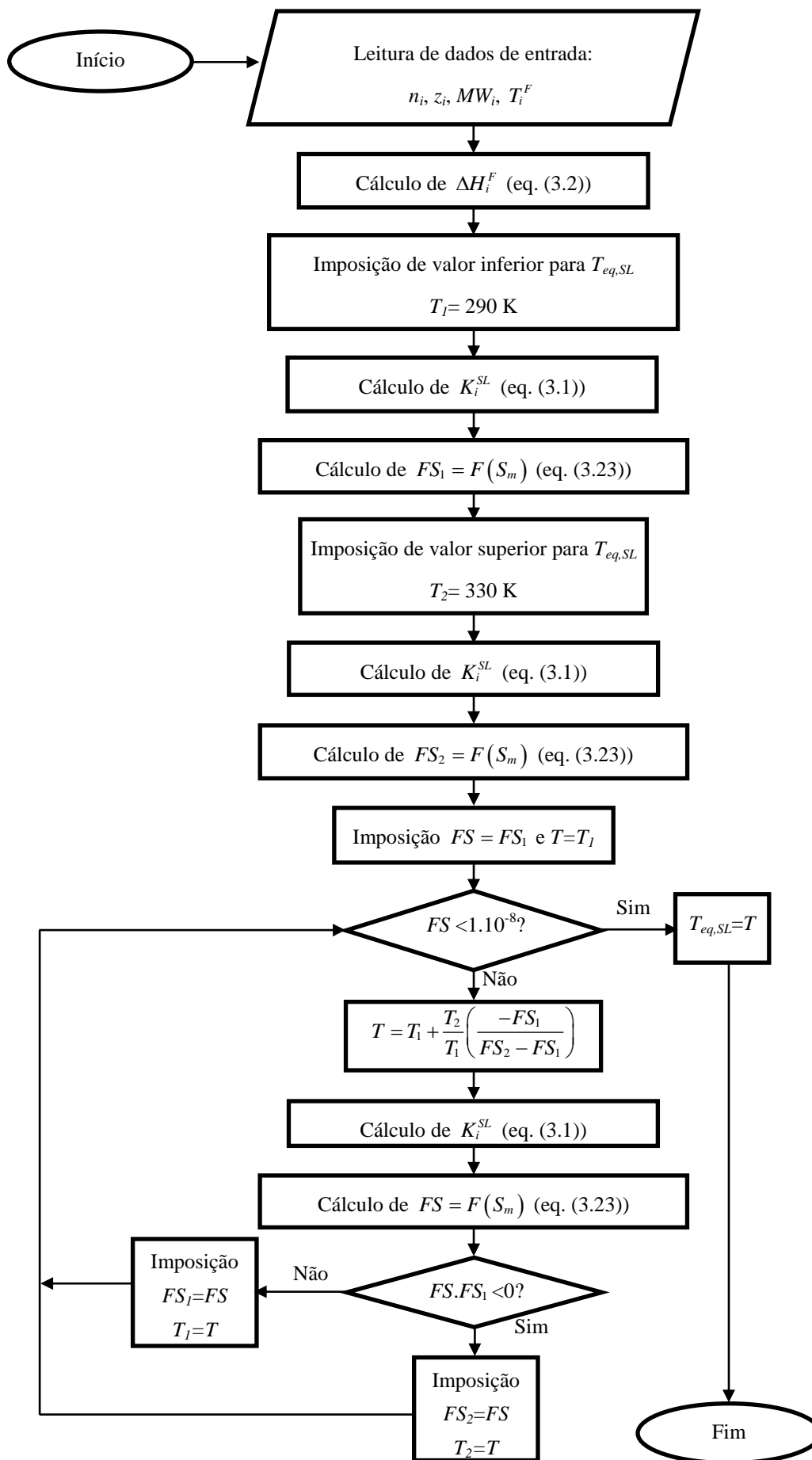


Figura 3.10. Fluxograma do procedimento de cálculo.

Como o modelo termodinâmico é composto apenas por equações algébricas, para facilitar a solução, o software EES (2015) foi também utilizado para resolver o sistema de equações. O EES permite a resolução do conjunto de equações como um bloco único. Ao impor o mesmo número de equações e de variáveis, o programa utiliza métodos de otimização para determinar a temperatura calculada que satisfaça as equações. Dessa forma, o programa computacional desenvolvido em EES foi utilizado para os casos em que o cálculo dos coeficientes de atividade para a fase líquida e para a fase sólida foram determinados pelos modelos de *Flory Free Volume*, Seção 3.4.1, e de P-UNIQUAC, Seção 3.4.2, respectivamente.

É importante ressaltar que para os casos iniciais, em que as hipótese de soluções ideais foram utilizadas, os cálculos foram realizados tanto em linguagem FORTRAN quanto em EES para validação do algoritmo computacional.

3.5 Síntese do Capítulo 3

Neste capítulo foram apresentados os materiais utilizados para a realização do trabalho, além dos equipamentos e das metodologias experimentais e matemáticas empregadas. Em síntese, todas as análises do presente trabalho foram realizadas a partir de óleos parafínicos formulados. O principal objetivo é excluir a influência de outros componentes do petróleo – como resinas e asfaltenos, estudar o efeito do histórico térmico na cristalização de parafinas e, conseqüentemente, no comportamento mecânico do óleo parafínico em baixas temperaturas.

Foram descritos os testes reométricos realizados para: (i) determinar a maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido, $T_{eq,SL}$; (ii) obter o tempo de repouso necessário para a completa estruturação do material; (iii) obtenção de imagens microscópicas dos cristais formados; (iv) determinar a tensão crítica para reiniciar o escoamento e, por fim, foram descritos os testes de μ DSC utilizados para comprovar tendências observadas nos testes reométricos.

No final do capítulo foram apresentados não apenas os modelos escolhidos para cálculo dos coeficientes de atividade da solução e as equações matemáticas utilizadas, como também o algoritmo computacional desenvolvido para o cálculo da temperatura de equilíbrio sólido-líquido. No próximo capítulo são apresentados resultados experimentais e calculados de $T_{eq,SL}$. Os resultados e análises da influência do histórico térmico nas características reológicas do óleo formulado são apresentados no Capítulo 5.

4 DETERMINAÇÃO DA $T_{eq,SL}$

“Educação não transforma o mundo. Educação muda pessoas. Pessoas transformam o mundo”.

(Paulo Freire)

Neste capítulo, é proposta uma metodologia experimental para determinar de forma mais coerente a maior temperatura de equilíbrio termodinâmico sólido-líquido de soluções de hidrocarbonetos. Posteriormente, são apresentados os resultados do modelo termodinâmico utilizado para cálculo do equilíbrio sólido-líquido de óleos parafínicos.

Como discutido na Seção 2.4, diversas técnicas experimentais são propostas na literatura para determinação da temperatura em que o primeiro cristal precipita em uma solução. O objetivo do presente trabalho não é contribuir com a discussão de qual técnica experimental é mais precisa e qual deveria ser utilizada para determinar o ponto em que se inicia a cristalização de parafina. O principal intuito deste capítulo é discutir a importância da supersaturação na determinação da temperatura de equilíbrio sólido-líquido. Esta análise é realizada utilizando resultados reométricos e corroborada com resultados de calorimetria exploratória diferencial. Ao final da discussão uma metodologia experimental é então proposta.

4.1 Análise reométrica

O procedimento experimental apresentado na Seção 3.3.1, isto é, resfriamento com posterior aquecimento dinâmico, foi realizado utilizando óleos formulados com três composições: 5, 10 e 20 wt% de parafina. A Figura 4.1(a) apresenta a viscosidade dinâmica aparente em função da temperatura para o óleo formulado com 20 wt% de parafina e taxa de variação de temperatura de 1,0 K/min, enquanto a Figura 4.1(b) apresenta o mesmo resultado em função do inverso da temperatura absoluta. São apresentados valores da relação entre tensão e taxa de deformação (i.e., viscosidade dinâmica aparente) obtidos durante o resfriamento (\square) e durante o aquecimento (Δ) da amostra. Nas mesmas figuras, também são apresentados os resultados da variação da viscosidade do óleo mineral puro (\bullet), sem a adição de parafina. Interessante observar que a viscosidade do óleo formulado é aproximadamente igual a viscosidade do óleo mineral puro em altas temperaturas. Nota-se na Figura 4.1(b) que, assim como apresentado no Apêndice A (Seção A2, página 147) para um petróleo parafínico, a equação de Arrhenius ($\log \mu \sim 1/T$) representa muito bem a variação da viscosidade do óleo formulado em altas temperaturas, i.e., do início do teste a 80 °C até aproximadamente 40 °C.

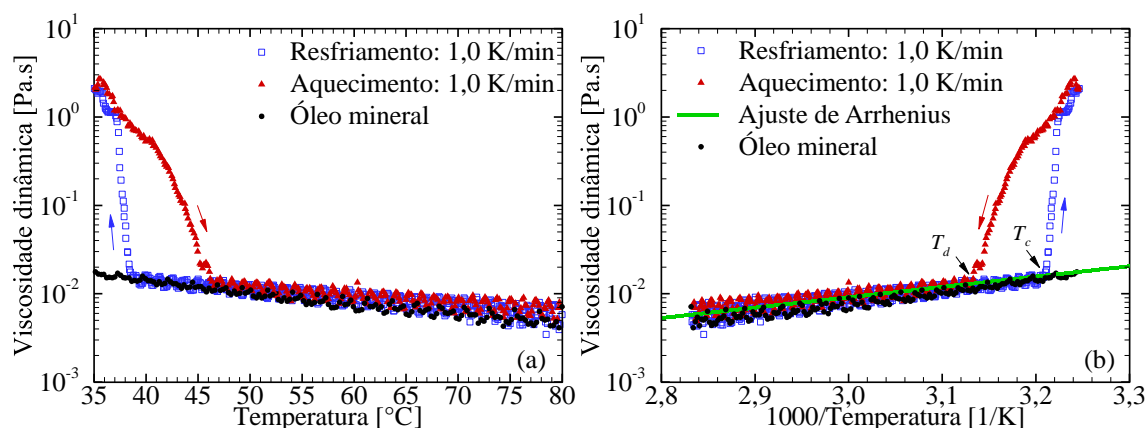


Figura 4.1. Viscosidade dinâmica aparente do óleo mineral e do óleo formulado com 20 wt% de parafina para $\dot{T}=1,0$ K/min em função da (a) Temperatura e (b) $1000/\text{Temperatura}$ [1/K], com ajuste de Arrhenius, $\mu_{ref}(80\text{ °C})=5,8$ mPa.s; $\Delta H/R=2.700$ K.

É importante notar que Rønningsen et al. (1991) relatam que a energia de ativação do escoamento para alcanos puros é inferior a 10.000 J mol^{-1} (i.e., $\Delta H/R < 1.200$ K) e para óleos que apresentam componentes de grande massa molecular em sua composição, ΔH seria da ordem de 40.000 J mol^{-1} (i.e., $\Delta H/R \sim 4.800$ K). Como reportado no Apêndice A (Seção A2, página 148), para o petróleo parafínico apresentado $\Delta H/R = 4.300$ K e para o óleo formulado mostrado na Figura 4.1(b) $\Delta H/R = 2.700$ K. Vale ressaltar que valores similares foram obtidos para o mesmo óleo formulado por Dimitriou et al. (2011). A partir dos valores de $\Delta H/R$ obtidos no presente trabalho, conclui-se que o petróleo apresenta componentes de maior massa molecular em sua composição em comparação ao óleo formulado. Isso pode ser confirmado inclusive ao comparar a viscosidade de referência em elevadas temperaturas. A μ_{ref} do petróleo (apresentada na Figura A.2 na página 148) é uma ordem de grandeza maior que a μ_{ref} do óleo formulado.

Ao analisar os resultados apresentados na Figura 4.1, nota-se que durante o resfriamento há a diminuição da solubilidade das moléculas de parafina em solução e em algum ponto os cristais de parafina começam a precipitar na solução. Desse ponto em diante, a equação de Arrhenius não é mais capaz de representar a variação de viscosidade do fluido, e então nesse ponto determina-se a temperatura de cristalização, T_c . Para esse caso particular, $T_c = 39\text{ °C}$. Vale ressaltar que devido a cristalização de parafina, a viscosidade aparente da solução aumenta de 0,01 para 2,0 Pa.s quando a temperatura é reduzida de 40 para 35 °C .

Ao final do resfriamento a 35 °C , a amostra é aquecida novamente utilizando a mesma taxa de variação de temperatura até 80 °C . Com o aumento da temperatura, a solubilidade da parafina na solução aumenta, os cristais começam a se dissolverem novamente

no óleo, diminuindo a viscosidade aparente do material. Quando toda parafina é dissolvida na solução, o comportamento do óleo formulado passa a ser novamente o de fluido newtoniano. O ponto no qual a equação de Arrhenius passa a ser capaz de prever a variação de viscosidade do fluido é denominado no presente trabalho de temperatura de dissolução, T_d . Para o caso apresentado, $T_d = 46\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2 Análise calorimétrica

A curva de μDSC para o óleo formulado com 20 wt% de parafina é apresentada na Figura 4.2 ao utilizar a taxa de variação de temperatura de 0,8 K/min. A Figura 4.2(a) apresenta a taxa de transferência de calor por unidade de massa retirada da amostra durante o resfriamento em função da temperatura. Observa-se uma pequena variação da taxa de transferência de calor retirado para resfriar a amostra de 80 °C para aproximadamente 40 °C, ponto em que é observada uma significativa alteração de comportamento da curva. Como a cristalização é um processo exotérmico, no momento em que ocorre a mudança de fase de líquido para sólido, a taxa de transferência de calor retirado do material deve ser muito maior para que \dot{T} seja mantida constante. Com isso, a temperatura de cristalização é determinada como o início do evento exotérmico, para esse caso específico, $T_c = 40,5\text{ }^\circ\text{C}$.

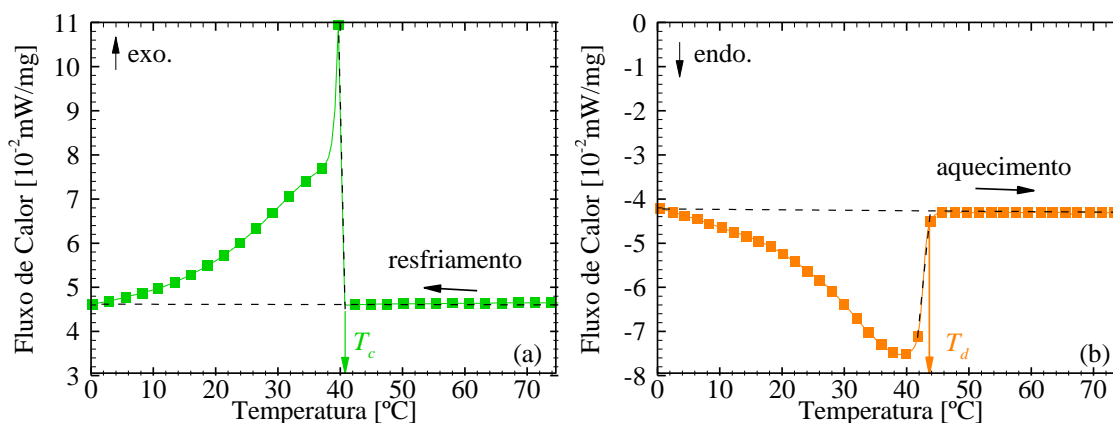


Figura 4.2. Fluxo de calor em teste de μDSC do óleo formulado com 20 wt% de parafina para $\dot{T} = 0.8\text{ K/min}$ em função da temperatura para (a) resfriamento e (b) aquecimento.

A Figura 4.2(b) apresenta a variação da taxa de transferência de calor por unidade de massa fornecida para a amostra no posterior aquecimento. Por ser um processo endotérmico, para dissolver os cristais de parafina há um aumento da energia fornecida ao material para que a taxa de variação de temperatura seja mantida constante em 0,8 K/min. Em 43,9 °C há o fim do evento endotérmico, caracterizando assim a T_d . A taxa de transferência de calor fornecida a partir desse ponto é praticamente constante até o aquecimento completo da amostra.

Importante enfatizar que apesar de ser utilizado o mesmo valor de \dot{T} tanto para o resfriamento quanto para o aquecimento do material, a temperatura de dissolução é 3,4 °C maior do que a temperatura de cristalização.

4.3 Discussão de resultados experimentais

Como discutido com detalhes na Seção 2.4, muitos trabalhos disponíveis na literatura mostram que a taxa de variação de temperatura afeta o início da cristalização de parafina (Kruka et al. 1995; Monger-McClure et al. 1999; Jiang et al. 2001; Guo et al. 2006b; Aftab et al. 2015). Adicionalmente, vários autores mostram que quanto menor a taxa de resfriamento, maior a temperatura de cristalização e também que essa dependência é linear (Hammami e Mehrotra 1995b; Paso et al. 2009; Kasumu et al. 2013; Zhao et al. 2014). Tendo em mente a explicação já apresentada na Figura 2.7 (página 50), sabe-se que a razão para a influência de \dot{T} em T_c é a supersaturação. Supersaturação é uma condição metaestável na qual pode haver líquido super-resfriado abaixo da temperatura de saturação e sólido superaquecido acima desta temperatura.

Com base na informação de que para a mesma taxa de variação de temperatura o superaquecimento é menor do que o super-resfriamento (Gimzewski e Audley 1993; Kruka et al. 1995; Bhat e Mehrotra 2004; Merino-Garcia et al. 2007), alguns poucos autores da área de petróleo propõe que a $T_{eq,SL}$ está mais próxima da temperatura de dissolução do que da temperatura de cristalização (Hammami e Mehrotra 1995a; Coutinho e Ruffier-Méray 1997; Metivaud et al. 1999; Ji et al. 2004), como proposto na área de hidratos (Sloan e Koh 2008). A partir desse conhecimento e tendo em mente os resultados de Taggart et al. (1996) obtidos com um alcano puro (já apresentados na Figura 2.8, página 53), nesta seção são realizados experimentos de determinação de T_c e T_d de óleos formulados, utilizando diferentes taxas de variação de temperatura.

A Figura 4.3(a) apresenta \dot{T} no eixo das ordenadas e T_c e T_d no eixo das abscissas. Os resultados apresentados foram medidos a partir de testes reométricos realizados com o óleo formulado com 20 wt% de parafina. Vale ressaltar que, a partir desse ponto, todos os resultados reométricos são apresentados como a média obtida de três repetições realizadas com amostras diferentes e as barras de erro representam um desvio padrão para cada condição experimental. Como já reportado (Hammami e Mehrotra 1995b; Paso et al. 2009), a temperatura de cristalização é inversamente proporcional à taxa de resfriamento, i.e., quanto menor \dot{T} maior o valor de T_c . A máxima temperatura de cristalização pode ser estimada extrapolando a taxa de resfriamento para zero a partir do ajuste da tendência linear da

variação de $\dot{T} \times T_c$. Neste caso, $T_{c,max}$ (obtido com $\dot{T} \rightarrow 0$ K/min) = 41.3 °C. É importante mencionar que o coeficiente de correlação (R^2) do ajuste linear é superior a 0,99.

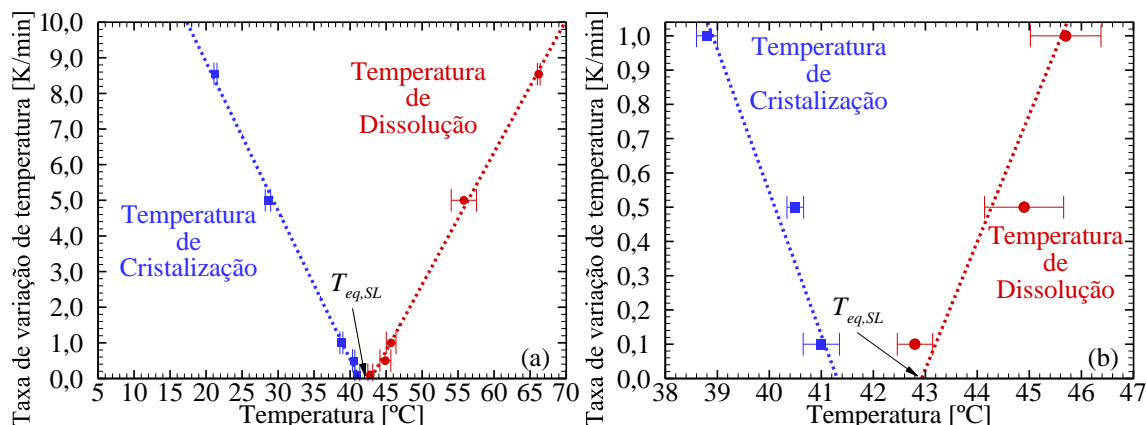


Figura 4.3. (a) Influência da taxa de variação de temperatura nas temperaturas de cristalização e de dissolução medidas utilizando testes reométricos com o óleo formulado com 20 wt% de parafina. (b) O mesmo resultado é apresentado com escala entre 0,0 e 1,0 K/min.

Como apresentado, não apenas a temperatura de cristalização mas também a temperatura de dissolução é dependente da taxa de variação de temperatura, i.e., quanto menor \dot{T} menor o valor de T_d . Portanto, deve-se ter cuidado ao utilizar a temperatura de dissolução para estimar a temperatura de equilíbrio termodinâmico sólido-líquido, uma vez que uma propriedade termodinâmica não pode ser dependente da condição experimental. Considerando que o superaquecimento estará presente na dissolução caso não exista tempo suficiente para o equilíbrio do material (discussão apresentada na página 53), pode-se concluir que a melhor aproximação para temperatura de equilíbrio sólido-líquido, $T_{eq,SL}$, seria o valor da temperatura de dissolução quando a taxa de aquecimento tender a zero. Importante ressaltar que a precisão do valor estimado de $T_{eq,SL}$ depende do equipamento e da técnica utilizada para determinar a temperatura de dissolução em diferentes taxas de aquecimentos. A partir do ajuste linear aos pontos da Figura 4.3, a $T_{eq,SL}$ (T_d com $\dot{T} \rightarrow 0$ K/min) é estimada como sendo 42,9 °C para esse óleo formulado utilizando a técnica de reometria.

Para melhorar a visualização dos valores de T_c e T_d obtidos em baixas taxas de variação de temperatura, os resultados apresentados na Figura 4.3(a) são mostrados na Figura 4.3(b) para \dot{T} variando de 0 a 1,0 K/min. Interessante observar que mesmo para a taxa de variação de temperatura mais baixa, 0,1 K/min, a temperatura de cristalização não se iguala à de dissolução. A largura mínima da região metaestável é assumida como sendo obtida quando $\dot{T} \rightarrow 0$ K/min. Neste caso, $\Delta T_{sup,min} = 42,9 - 41,3 = 1,6$ °C.

Os mesmos experimentos foram realizados para os outros dois óleos formulados. O efeito da taxa de variação de temperatura em T_c e T_d está apresentado na Figura 4.4(a) para o

óleo com 10 wt% de parafina e na Figura 4.4(b) para o óleo com 5 wt% de parafina. Ajustes lineares dos pontos experimentais são novamente utilizados para definir a dependência das temperaturas de cristalização e de dissolução com a variação de \dot{T} . Os coeficientes de correlação encontrados para as curvas apresentadas na Figura 4.4(a) e na Figura 4.4(b) são maiores que 0,99 e 0,95, respectivamente. A Tabela 4.1 apresenta os valores de $T_{c,max}$ (obtido com $\dot{T} \rightarrow 0$ K/min), $T_{eq,SL}$ (T_d com $\dot{T} \rightarrow 0$ K/min) e do mínimo valor de super-resfriamento para os três óleos formulados.

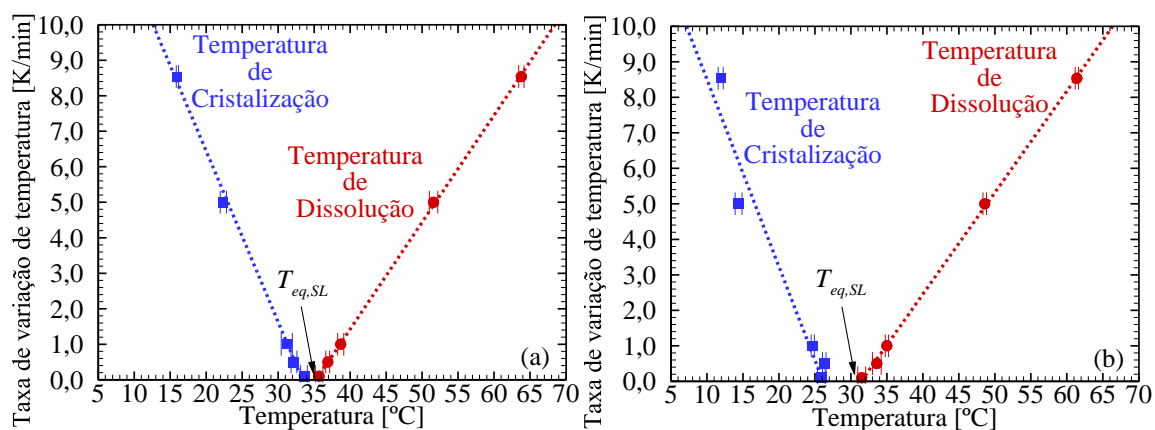


Figura 4.4. Influência da taxa de variação de temperatura nas temperaturas de cristalização e de dissolução medidas nos testes reométricos realizados com (a) 10 wt% e (b) 5 wt% de parafina em óleo.

Importante ressaltar que o aumento da concentração de parafina em óleo diminui as temperaturas de cristalização e de dissolução e aumenta a largura da região metaestável aumenta. Em outras palavras, a redução de concentração de soluto diminui a temperatura de saturação e conseqüentemente, aumenta o super-resfriamento necessário para precipitação do primeiro cristal em solução (Mullin 2001; Nývlt et al. 2001).

Como forma de comparação a mesma análise foi realizada com o óleo 20 wt% de parafina utilizando a técnica de μ DSC. As temperaturas de cristalização e de dissolução para os experimentos realizados com 0,8 e 0,1 K/min estão apresentadas na Figura 4.5(a). Os pontos representam valores médios de resultados de T_c e T_d obtidos de testes realizados em duplicata e as barras de erro representam o desvio padrão de cada condição experimental. Pode-se notar que as mesmas tendências dos resultados reométricos são observadas nos resultados de teste de μ DSC, i.e., quanto maior a \dot{T} menor a T_c e maior a T_d . A partir dos ajustes lineares aos pontos experimentais apresentados na Figura 4.5(a) e os valores estimados de $T_{c,max}$, $T_{eq,SL}$ e $\Delta T_{sup,min}$ estão apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Valores obtidos de $T_{c,max}$, $T_{eq,SL}$ e $\Delta T_{c,min}$ para os três óleos formulados.

Composição de Parafina no óleo formulado	$T_{c,max}$ [°C]	$T_{eq,SL}$ [°C]	$\Delta T_{c,min}$ [°C]
Óleo com 20 wt% de parafina, dados obtidos a partir de testes reométricos	41,3	42,9	1,6
Óleo com 20 wt% de parafina, dados obtidos a partir de testes de μ DSC	40,8	42,6	1,8
Óleo com 10 wt% de parafina, dados obtidos a partir de testes reométricos	34,2	36,0	1,8
Óleo com 50 wt% de parafina, dados obtidos a partir de testes reométricos	26,7	32,0	5,3

A Figura 4.5(b) compara os resultados obtidos nos testes de calorimetria com os resultados reométricos na faixa entre 0,0 e 1,0 K/min. Nota-se que resultados muito similares são obtidos com $\dot{T} = 0,1$ K/min para esse óleo específico. Com exceção da temperatura de cristalização a 0,5 K/min na qual o resultado reométrico é bem representado pela linha de tendência do teste de μ DSC, os resultados de μ DSC e do reômetro divergem em altas taxas de variação de temperatura. Por outro, a $T_{eq,SL}$ determinada por ambos os experimentos foi muito similar. Enquanto a temperatura de equilíbrio sólido-líquido estimada pelos testes reométricos foi de 42,9 °C, a mesma temperatura obtida a partir das medidas do μ DSC foi de 42,6 °C.

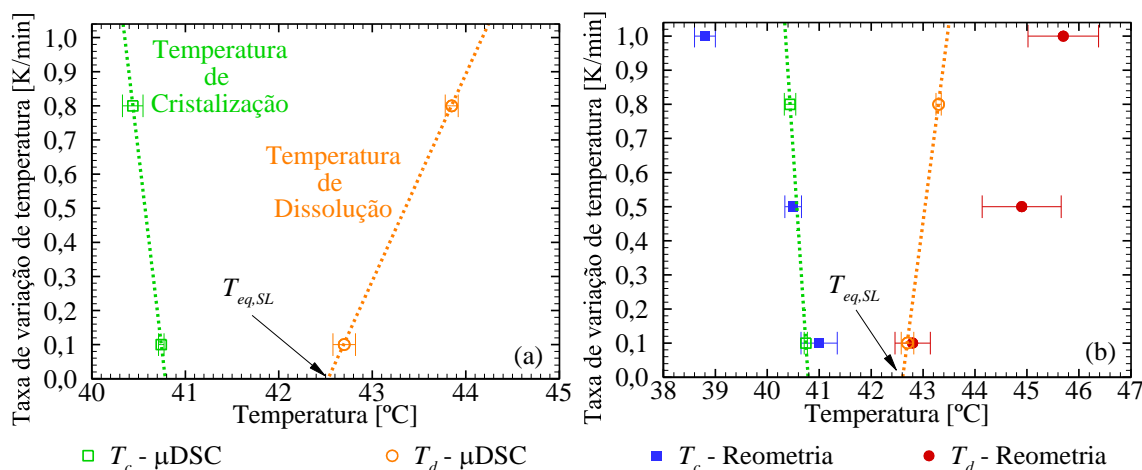


Figura 4.5. Influência da taxa de variação de temperatura nas temperaturas de cristalização e de dissolução medidas nos testes reométricos compostos por 20 wt% de parafina em óleo medidas utilizando (a) testes de μ DSC e (b) testes reométricos.

Como já destacado por alguns autores, testes reométricos não são os mais adequados para determinar com precisão o início da cristalização (Rønningsen et al. 1991; Marchesini et al. 2012) e o final da dissolução das parafinas (Marchesini et al. 2012). Porém, é importante lembrar que o principal objetivo desta discussão é chamar a atenção para a existência não

apenas do super-resfriamento presente no início do processo de cristalização, mas também do superaquecimento que pode ocorrer na dissolução das parafinas caso o aquecimento seja realizado com altas taxas de variação de temperatura (Andrade et al. 2017). Com isso, foi mostrada que a supersaturação é sempre necessária durante o processo de precipitação e, como consequência, a temperatura na qual ocorre a nucleação do primeiro sólido em solução – a temperatura de cristalização – não será igual à maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido da solução.

A partir da metodologia proposta, mostra-se que a $T_{eq,SL}$ seria mais coerentemente estimada a partir da temperatura de dissolução quando a taxa de variação de temperatura tende a zero. Dessa forma, utilizando a $T_{eq,SL}$ como referência, pode-se determinar o super-resfriamento presente para cada taxa de resfriamento imposta. A Tabela 4.2 apresenta o cálculo do valor do super-resfriamento, $\Delta T_{sup} = T_{eq,SL} - T_c$, necessário para a cristalização do primeiro cristal de parafina para os três óleos formulados. Com exceção do caso com maior taxa de resfriamento em que o super-resfriamento é da mesma ordem para as três composições, i.e., da ordem de 20 °C, para todos os outros valores de \dot{T} , quanto menor a concentração de parafina maior o super-resfriamento necessário para o início do processo de cristalização. Isso corrobora a teoria de que quanto maior a concentração de soluto menor o tamanho da região metaestável.

Tabela 4.2. Influência da taxa de variação de temperatura (\dot{T}) no super-resfriamento (ΔT_{sup}) para os três óleos formulados analisados.

Variáveis analisadas	$\dot{T} = 8,5$ K/min	$\dot{T} = 5,0$ K/min	$\dot{T} = 1,0$ K/min	$\dot{T} = 0,5$ K/min	$\dot{T} = 0,1$ K/min
ΔT_{sup} [°C] Óleo com 20 wt% de parafina ($T_{eq,SL} = 42,9$ °C)	21,6	14,3	4,1	2,4	1,9
ΔT_{sup} [°C] Óleo com 10 wt% de parafina ($T_{eq,SL} = 36,0$ °C)	20,0	13,6	4,8	3,8	2,4
ΔT_{sup} [°C] Óleo com 5 wt% de parafina ($T_{eq,SL} = 32,0$ °C)	20,1	17,6	7,3	5,7	6,0

Importante informar que esta metodologia de determinação da $T_{eq,SL}$ foi utilizada com um petróleo parafínico brasileiro. Como discutido em detalhes em artigo de congresso recente (Andrade et al. 2016b), os testes reométrico com petróleo foram realizados com taxa de deformação de 2 s^{-1} , com resfriamento e posterior aquecimento realizados entre 60 e 4 °C. A Figura 4.6 apresenta os resultados obtidos das temperaturas de cristalização e de dissolução com o petróleo para quatro diferentes taxas de variação de temperatura utilizadas. Para esse

caso a $T_{eq,SL} = 33,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $\Delta T_{c,min} = 3,6\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nota-se que as mesmas tendências observadas com óleos formulados (Figura 4.3 e Figura 4.4) foram notadas nos resultados obtidos com petróleo (Figura 4.6), fato que corrobora a metodologia proposta no presente trabalho.

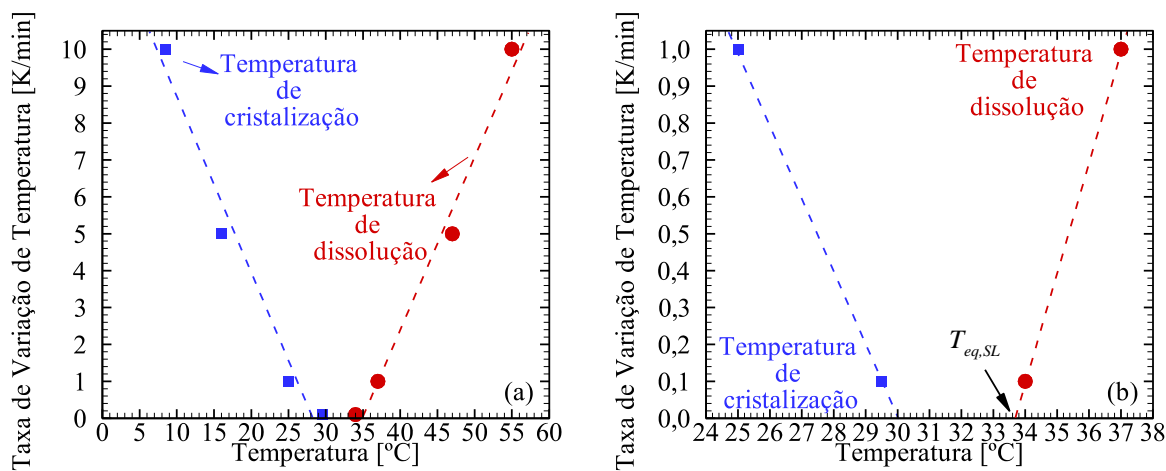


Figura 4.6. (a) Temperatura de cristalização e de dissolução determinadas em testes reométricos com petróleo parafínico brasileiro em função da taxa de variação de temperatura; (b) Variação de T_c e T_d com \dot{T} para os valores de 1,0 e 0,1 K/min.

4.4 Homogeneidade térmica do fluido

A partir dos resultados apresentados nos testes reométricos pode-se levantar uma hipótese de que a influência de \dot{T} nos valores medidos de T_c e T_d , seja o resultado de uma não homogeneidade térmica da amostra quando experimentos com altas taxas de variação de temperatura são realizados. Em outras palavras, que o fluido não está exatamente na temperatura da placa inferior do reômetro durante o resfriamento e posteriormente, durante o aquecimento. Isso faria com que, no momento da cristalização, a temperatura do fluido estivesse na realidade maior do que a temperatura da base e no momento da dissolução estivesse em uma temperatura menor do que a indicada. Essa hipótese seria uma forma de explicar os resultados obtidos na Seção 4.3 e invalidaria a explicação proposta com base na região metaestável.

Como forma de investigar essa hipótese, foi calculada a troca de calor no conjunto de placas paralelas com 35 mm de diâmetro durante os testes de variação de temperatura. A Figura 4.7 apresenta um esquema da amostra inserida entre as placas paralelas do reômetro.

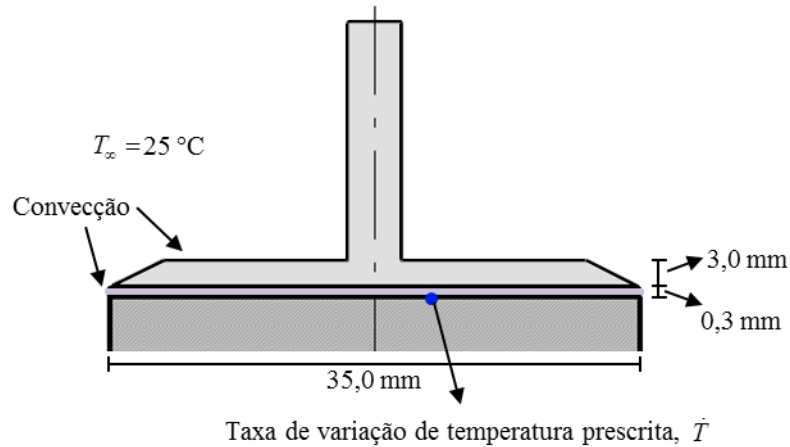


Figura 4.7. Esquema das geometrias de placas paralelas utilizadas nos testes reométricos.

Assume-se a hipótese de troca de calor com as duas placas paradas (denominada no presente trabalho de resfriamento estático) e considera-se apenas o efeito de condução de calor no fluido. Em outras palavras, a velocidade angular da placa e a velocidade do fluido em qualquer direção são nulas nestas simulações. Com isso, pode-se simplificar a geometria para um caso bidimensional com condição de simetria conforme apresentado na Figura 4.8.

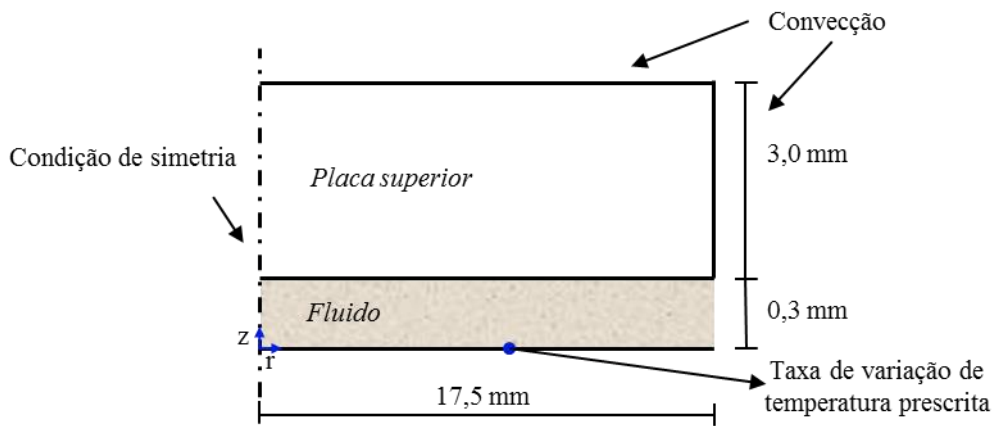


Figura 4.8. Representação esquemática da geometria simplificada.

A equação da conservação da energia pode ser escrita para problema difusivo, bidimensional, transiente, e assumindo que as propriedades ρ, k_T, C_p são constantes ao longo de toda a faixa de temperatura avaliada, como:

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\partial(T)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial T}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (4.1)$$

sendo $\alpha = k_T / \rho C_p$, em que α é a difusividade térmica do material, k_T a condutividade térmica, ρ a massa específica e C_p o calor específico a pressão constante.

As condições de contorno adotadas são de taxa de variação de temperatura prescrita na base, convecção natural na placa superior e na lateral tanto para a placa quanto para o fluido, temperatura ambiente de 25 °C e espaçamento entre placas de 0,3 mm. Foram consideradas as propriedades do titânio para a placa superior e difusividade térmica de $7,49 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ para o óleo mineral como proposto por Mendes (2015). Como condição inicial da simulação, assume-se que todo o sistema está à temperatura inicial de 80 °C e como condição final, temperatura da base igual a 4 °C. A Figura 4.9 apresenta o perfil calculado de temperatura em quatro pontos da amostra durante o resfriamento com $\dot{T} = 8,5 \text{ K/min}$. São apresentadas as temperaturas calculadas em quatro pontos distribuídos ao longo do fluido exatamente no centro da amostra, no eixo de simetria: o primeiro posicionado na base do reômetro (indicado por 0,0 mm) que representa a temperatura imposta pelo reômetro e os seguintes à 0,1; 0,2 e 0,3 mm da base. O ponto a 0,3 mm da base representa a temperatura da superfície de contato entre a placa superior e o fluido. A simulação foi realizada no Laboratório de Simulação do CERNN utilizando o software comercial Star-CCM+.

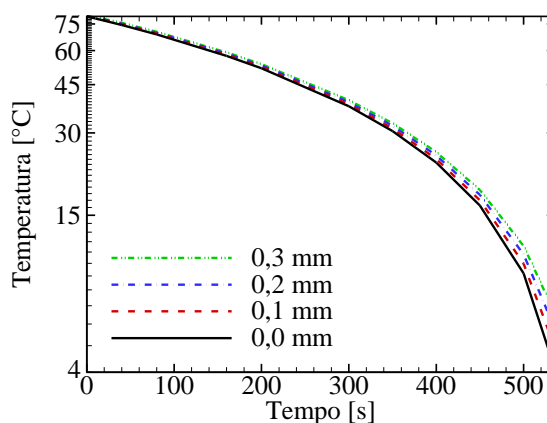


Figura 4.9. Temperatura em quatro pontos da amostra durante um resfriamento realizado com taxa de variação de temperatura de 8,5 K/min.

Interessante observar que ao final do resfriamento em 536 segundos, quando a base da placa atinge 4 °C, a temperatura da placa superior (0,3 mm) ainda está 2,5 °C acima da temperatura indicada no teste. Por outro lado, é importante comparar a distribuição de temperatura na amostra no instante em que é assumida a precipitação de parafina na amostra, por exemplo, quando a base do reômetro está a 11,9 °C, que é a temperatura de cristalização do óleo formulado com 5 wt% de parafina quando $\dot{T} = 8,5 \text{ K/min}$.

A Tabela 4.3 apresenta a comparação da temperatura ao longo da amostra para as cinco taxas de variação de temperatura testadas no reômetro. A temperatura de referência é assumida como sendo a temperatura de cristalização indicada na Figura 4.4(b) para os

diferentes testes realizados com o óleo com 5 wt% de parafina. Os resultados obtidos com a menor concentração de parafina foram escolhidos para a análise por serem os casos com menores temperaturas de cristalização e, portanto, por serem os testes em que a não homogeneidade térmica é mais crítica. Observa-se na Figura 4.9 que quanto menor a temperatura menos homogênea é a temperatura ao longo do fluido. No caso mais crítico, i.e., $\dot{T} = 8,5$ K/min e 5 wt% de parafina em óleo, a temperatura de interesse é de 11,9 °C, e a maior diferença de temperatura na amostra é de 2,3 °C. Porém, é interessante observar que no ponto P2, localizado a 0,1 mm acima da base placa, a diferença de temperatura em relação à base placa é de apenas 0,7 °C.

Tabela 4.3. Distribuição de temperaturas na amostra considerando as cinco condições experimentais e assumindo como referência a temperatura de cristalização obtida para o óleo com 5 wt% de parafina.

Variáveis analisadas	$\dot{T} = 8,5$ K/min	$\dot{T} = 5,0$ K/min	$\dot{T} = 1,0$ K/min	$\dot{T} = 0,5$ K/min	$\dot{T} = 0,1$ K/min
Temperatura da base [°C]= (T_c - Referência)	11,9	14,4	24,7	26,3	26,0
Temperatura a 0,1 mm [°C]=	12,6	14,8	24,8	26,4	26,0
Temperatura a 0,2 mm [°C]=	13,4	15,3	24,9	26,4	26,0
Temperatura a 0,3 mm [°C]=	14,2	15,8	25,0	26,5	26,0
Diferença entre temperatura a base e temperatura a 0,1 mm da base [°C]=	0,7	0,4	0,1	0,1	0,0
Diferença entre temperatura a base e temperatura a 0,3 mm da base [°C]=	2,3	1,4	0,3	0,2	0,0

Observa-se que quanto menor a taxa de resfriamento, menor a diferença de temperatura entre as placas. É importante lembrar que o desvio padrão em todos os casos pontos experimentais mostrados na Figura 4.3 e Figura 4.4 é da ordem de 0,5 °C. Com isso, podem-se obter algumas conclusões interessantes dessa análise térmica da amostra:

- (i) Para taxas de resfriamento muito altas a hipótese de homogeneidade térmica da amostra no reômetro não é válida;
- (ii) A partir da taxa de resfriamento de 1,0 K/min, pode-se assumir a hipótese de homogeneidade térmica ao longo do resfriamento. Portanto, considera-se que os resultados obtidos com \dot{T} inferiores a 1,0 K/min não são afetados pela inércia térmica do fluido. Dessa forma, a diferença entre temperatura de cristalização para esses casos, seria explicada somente pela existência do super-resfriamento presente para a precipitação do primeiro sólido na solução.
- (iii) Apesar da maior diferença de temperatura ser de 2,3 °C no caso em que $\dot{T} = 8,5$ K/min, o fluido próximo à base do reômetro está muito próximo à temperatura da placa inferior. Como a tendência é que o primeiro sólido em solução nucleie na superfície mais fria, possivelmente a temperatura indicada

referente à placa inferior seja uma boa referência para a temperatura de cristalização do material.

- (iv) Mesmo desconsiderando a hipótese de que a nucleação do primeiro cristal de parafina ocorresse próximo à base placa, portanto, muito próxima à temperatura indicada pelo reômetro, a consideração da inércia térmica apenas faria com que as temperaturas de cristalização obtidas para os casos com $\dot{T} > 1,0$ K/min fossem maiores do que as indicadas. Porém, importante enfatizar que os valores de T_c continuariam sendo dependentes dos valores de \dot{T} impostas no resfriamento. Como exemplo, assumindo o caso extremo em que a maior temperatura da amostra (a 0,3 mm da base) fosse considerada, a temperatura de cristalização seria de 14,2 e 15,8 °C, respectivamente, para os casos com $\dot{T} = 8,5$ e 5,0 K/min. Pode-se observar que a influência de \dot{T} no valor obtido de T_c continuaria presente. Assumindo esta hipótese, haveria apenas alterações nas linhas de tendências apresentadas na Figura 4.3 e na Figura 4.4;
- (v) Importante ressaltar que o problema da inércia térmica é ainda menor para os testes de calorimetria, pois, como apresentado no Capítulo 3, o volume de amostra é aproximadamente dez vezes menor do que o volume de amostra utilizado nos testes reométricos.

4.5 Resultados do modelo termodinâmico de equilíbrio sólido-líquido

Nesta seção, são apresentados os resultados do modelo matemático desenvolvido para cálculo do equilíbrio sólido-líquido de óleos parafínicos. Inicialmente, a hipótese de solução ideal é utilizada para validação do programa computacional com resultados da literatura e na sequência são apresentados os resultados obtidos para o óleo formulado no presente trabalho.

4.5.1 Comparação com resultados da literatura

Para validação inicial do programa computacional desenvolvido foram utilizados resultados experimentais e calculados apresentados por Oliveira (1998) e Baldotto (2004), respectivamente. Os autores utilizaram um sistema de hidrocarbonetos composto por apenas sete alcanos lineares. A fração molar de cada componente do sistema formulado está apresentada na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Composição do sistema de hidrocarbonetos formulado por Oliveira (1998).

Componente:	nC ₂₃	nC ₂₄	nC ₂₅	nC ₂₆	nC ₂₉	nC ₃₀	nC ₃₂
Fração molar:	0,1418	0,1462	0,1404	0,1454	0,1397	0,1441	0,1436

Oliveira (1998) determinou a $T_{eq,SL}$ do sistema a partir de testes de DSC, utilizando como referência a temperatura de dissolução quando a amostra é aquecida com uma taxa de variação de temperatura igual a 1,0 K/min. Importante ressaltar que no Capítulo 4 do presente trabalho é proposta uma metodologia experimental para determinação da $T_{eq,SL}$ e realizada uma discussão se a $T_{eq,SL}$ pode ser aproximada pela temperatura de dissolução do material. A $T_{eq,SL}$ obtida experimentalmente pelos autores foi de 62,60 °C (Oliveira 1998). Esse resultado foi obtido em pressão atmosférica.

Como o sistema de hidrocarbonetos formulado é composto apenas por alcanos lineares com cadeias carbônicas de tamanhos próximos, a hipótese de solução ideal tanto para a fase líquida quanto para a fase sólida pode representar bem o equilíbrio de fases sólido-líquido dessa solução. Ao utilizar o código computacional desenvolvido em linguagem FORTRAN, cujo algoritmo foi apresentado na Figura 3.10, e o programa desenvolvido em ESS, obtém-se o mesmo valor previsto para a $T_{eq,SL}$. A Tabela 4.5 apresenta a comparação entre os resultados previstos no presente trabalho, o resultado calculado por Baldotto (2004) e o resultado experimental de Oliveira (1998).

Tabela 4.5. Composição do sistema de hidrocarbonetos formulado por Oliveira (1998).

Variável analisada	$T_{eq,SL}$ [°C]	Diferença em relação ao experimental [°C]
Valor experimental - Oliveira (1998).	62,60	-
Valor previsto (soluções ideais) - Baldotto (2004)	63,61	1,01
Valor previsto (soluções ideais) - Presente trabalho	62,96	0,36

O resultado previsto no presente trabalho é muito próximo ao resultado experimental apresentado por Oliveira (1998). Por outro lado, é importante observar que houve uma diferença de 0,65 °C entre o resultado previsto no presente trabalho e o obtido por Baldotto (2004). Apesar da diferença pequena, os dois resultados deveriam ser idênticos, pois o mesmo modelo foi utilizado nos dois trabalhos. Uma hipótese para explicar essa diferença é que o autor (Baldotto 2004) pode ter utilizado algum valor, de temperatura de fusão ou de massa molar dos componentes, diferente do informado no seu trabalho.

Vale ressaltar que o trabalho de Baldotto (2004) foi utilizado como exercício para o desenvolvimento do modelo de equilíbrio termodinâmico sólido-líquido, pois foi o trabalho que apresentou todas as hipóteses e inclusive o modelo computacional utilizado no desenvolvimento do programa. Apesar da pequena diferença encontrada entre os resultados calculados por Baldotto (2004) e os resultados apresentados neste capítulo, o programa computacional desenvolvido foi considerado satisfatório e foi utilizado para cálculo da $T_{eq,SL}$ do óleo formulado no presente trabalho.

4.5.2 Comparação entre $T_{eq,SL}$ prevista e experimental

Como apresentado na Seção 3.1, o óleo formulado no presente trabalho é composto por um óleo mineral e uma parafina com ponto de fusão entre 58 e 62 °C. A composição de hidrocarbonetos na parafina e no óleo formulado com 20 wt% de parafina em óleo foi determinada a partir da técnica de cromatografia gasosa e estão apresentadas na Figura 3.1 (página 68). Como a quantidade de isoalcanos na parafina é muito menor do que a quantidade de n-alcanos, para os cálculos que são apresentados nessa seção considera-se que o óleo formulado apresenta apenas alcanos lineares. A partir da distribuição de carbonos na parafina e da distribuição de carbonos determinada no óleo formulado com 20 wt%, foi estimada a composição do óleo formulado com 10 e 5 wt% de parafina. A Tabela 4.6 apresenta a concentração de n-alcanos nas três amostras de óleos formulados, a massa molar e a temperatura de fusão de cada componente. A temperatura de fusão de alcanos lineares é um dado tabelado.

A Tabela 4.7 apresenta os valores previstos e experimentais para os três óleos formulados. A metodologia desenvolvida e os testes realizados para determinar a $T_{eq,SL}$ experimental foram apresentados na Seção 4.3. Os valores previstos foram obtidos a partir dos modelos de *Flory Free Volume* para a fase líquida (Seção 3.4.1) e de P-UNIQUAC para a fase sólida (Seção 3.4.2).

Nota-se na Tabela 4.7 que o modelo proposto representa muito bem a $T_{eq,SL}$ do óleo formulado com 20 wt% de parafina com diferença de apenas 0,5 °C em relação ao valor medido experimentalmente. Por outro lado, para as outras duas concentrações de parafina, diferenças superiores a 2 °C foram observadas. Uma possível causa de diferença entre os resultados experimentais e calculados pode ser a composição dos óleos formulados com 10 e 5 wt% de parafina. Vale lembrar que as composições de hidrocarbonetos utilizadas nesses dois casos (Tabela 4.6) foram estimadas a partir dos valores obtidos de análises experimentais realizadas com a parafina branca e o óleo formulado com 20 wt%.

Tabela 4.6. Composição dos três óleos formulados, massa molar e temperatura de fusão de cada componente.

Componentes	Fração molar			Massa molar [g/mol]	Temperatura de fusão [K]
	20 wt%	10 wt%	5 wt%		
nC ₁₈	9,070.10 ⁻¹	9,546. 10 ⁻¹	9,789. 10 ⁻¹	254	302,0
nC ₁₉	1,791.10 ⁻⁵	8,747. 10 ⁻⁶	1,000. 10 ⁻⁵	268	306,0
nC ₂₀	9,072.10 ⁻⁵	4,430. 10 ⁻⁵	2,215. 10 ⁻⁵	282	309,7
nC ₂₁	4,237.10 ⁻⁴	2,069.10 ⁻⁴	1,034.10 ⁻⁴	296	313,5
nC ₂₂	1,443.10 ⁻³	7,049.10 ⁻⁴	3,524.10 ⁻⁴	310	315,0
nC ₂₃	4,435.10 ⁻³	2,166.10 ⁻³	1,083.10 ⁻³	324	322,0
nC ₂₄	8,267.10 ⁻³	4,037.10 ⁻³	2,018.10 ⁻³	338	325,0
nC ₂₅	1,270.10 ⁻²	6,202.10 ⁻³	3,101.10 ⁻³	352	327,0
nC ₂₆	1,352.10 ⁻²	6,604.10 ⁻³	3,302.10 ⁻³	366	329,4
nC ₂₇	1,295.10 ⁻²	6,327.10 ⁻³	3,163.10 ⁻³	380	332,5
nC ₂₈	1,060.10 ⁻²	5,178.10 ⁻³	2,589.10 ⁻³	394	337,5
nC ₂₉	8,740.10 ⁻³	4,268.10 ⁻³	2,134.10 ⁻³	408	336,7
nC ₃₀	6,369.10 ⁻³	3,110.10 ⁻³	1,555.10 ⁻³	422	338,8
nC ₃₁	4,822.10 ⁻³	2,354.10 ⁻³	1,177.10 ⁻³	436	340,9
nC ₃₂	3,193.10 ⁻³	1,559.10 ⁻³	7,797.10 ⁻⁴	450	342,0
nC ₃₃	2,064.10 ⁻³	1,008.10 ⁻³	5,041.10 ⁻⁴	464	344,0
nC ₃₄	1,280.10 ⁻³	6,253.10 ⁻⁴	3,126.10 ⁻⁴	478	345,6
nC ₃₅	8,113.10 ⁻⁴	3,962.10 ⁻⁴	1,981.10 ⁻⁴	492	348,0
nC ₃₆	4,733.10 ⁻⁴	2,311.10 ⁻⁴	1,155.10 ⁻⁴	506	349,0
nC ₃₇	3,070.10 ⁻⁴	1,499.10 ⁻⁴	7,497.10 ⁻⁵	520	350,0
nC ₃₈	1,993.10 ⁻⁴	9,735.10 ⁻⁵	4,867.10 ⁻⁵	534	352,0
nC ₃₉	9,712.10 ⁻⁵	4,743.10 ⁻⁵	2,371.10 ⁻⁵	548	354,0
nC ₄₀	4,735.10 ⁻⁵	2,312.10 ⁻⁵	1,156.10 ⁻⁵	562	356,0
nC ₄₁	4,620.10 ⁻⁵	2,256.10 ⁻⁵	1,128.10 ⁻⁵	576	358,0

Tabela 4.7. Valores experimentais e previstos da $T_{eq,SL}$ dos três óleos formulados.

Variável analisada	$T_{eq,SL}$ [°C] experimental	$T_{eq,SL}$ [°C] prevista	Diferença em relação ao experimental [°C]
Óleo formulado 80 wt% de óleo + 20 wt% de parafina	42,9	42,4	- 0,5
Óleo formulado 90 wt% de óleo + 10 wt% de parafina	36,0	38,1	- 2,1
Óleo formulado 95 wt% de óleo + 5 wt% de parafina	32,0	34,7	- 2,7

Além da necessidade de medir a composição dos dois óleos formulados em testes de cromatografia gasosa para verificar se a frações molares apresentadas na Tabela 4.6 sugere-se também em trabalhos futuros a utilização de outros modelos para prever os coeficientes de atividade da fase sólida e da fase líquida.

Ao analisar os resultados experimentais apresentados na Tabela 4.7, pode-se utilizar a equação proposta por van't Hoff para ajustar a relação entre a concentração de parafina na solução e o inverso da temperatura de equilíbrio (Mullin 2001):

$$\ln C = \frac{\Delta S_d}{R} - \frac{\Delta H_d}{RT} \quad (4.2)$$

sendo C a concentração de soluto na solução, ΔS_d a entropia molar para dissolução de parafina dada em $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ e ΔH_d a entalpia molar para dissolução da parafina no óleo dada em J mol^{-1} .

A Figura 4.10 apresenta os valores obtidos de $\ln C$ em função do inverso da temperatura. Nota-se que é possível fazer um ajuste linear aos dados apresentados com um coeficiente de correlação superior a 0,97.

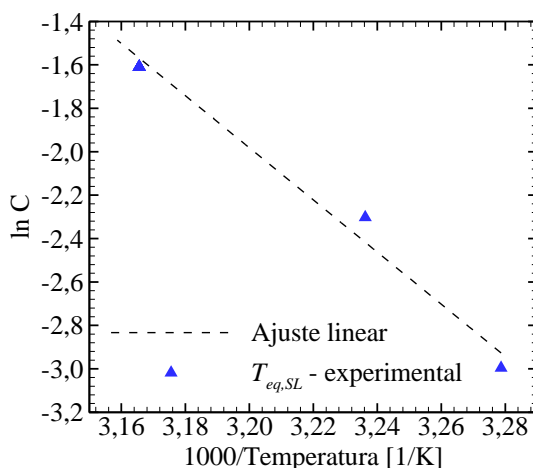


Figura 4.10. $\ln C$ em função do inverso da temperatura e ajuste linear dos dados experimentais.

Comparando os valores do ajuste com a equação (4.2) pode-se concluir que $\Delta S_d = 301,8 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ e $\Delta H_d = 9,98 \text{ KJ mol}^{-1}$. Segundo Mullin (2001), a partir da equação de van't Hoff pode-se comparar os valores de ΔS_d e ΔH_d obtidos da solução formulada com essas mesmas grandezas quando for formulado outra solução com o soluto e o solvente apresentando moléculas de tamanhos próximos. Dessa forma, nesse sistema hipotético, os valores de ΔS_d e ΔH_d obtidos representariam a situação de solução ideal.

Apesar do presente trabalho não ter os valores de referência para ΔS_d e ΔH_d , a equação (4.2) ainda é muito interessante. Nota-se que, ao menos para esses óleos formulados, pode-se estimar qual seria a temperatura de equilíbrio sólido-líquido para outras concentrações de parafina em óleo, sem a necessidade de formulação de outras amostras e de execução de testes experimentais. A grosso modo, seriam necessárias apenas formulações de óleos nos dois extremos de interesse, ou seja, formular amostras com a menor e a maior quantidade de parafina necessária para a análise. Os outros pontos experimentais poderiam ser determinados a partir da equação de van't Hoff.

4.6 Síntese do Capítulo 4

Neste capítulo foi apresentada uma metodologia experimental para determinar a maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido, $T_{eq,SL}$, e por fim, foram apresentados os resultados obtidos com o programa computacional desenvolvido para cálculo da $T_{eq,SL}$ de sistemas de hidrocarbonetos.

As principais conclusões obtidas dos resultados experimentais podem ser resumidas:

- (i) A temperatura em que ocorre precipitação do primeiro cristal na solução é denominada temperatura de cristalização, T_c , e devido ao necessário super-resfriamento, essa temperatura não coincide com a maior temperatura de equilíbrio sólido-líquido;
- (ii) Não apenas a concentração de soluto, mas também a taxa de resfriamento afeta a largura da região metaestável, ou seja, a magnitude do super-resfriamento. Quanto menor a concentração de soluto e maior a taxa de resfriamento, maior é o super-resfriamento;
- (iii) Embora ocorra uma redução do super-resfriamento com a diminuição da taxa de resfriamento, o super-resfriamento não é eliminado quando a taxa de variação de temperatura tende para zero. Por outro lado, não existe superaquecimento durante a dissolução dos cristais quando a taxa de aquecimento tende a zero;
- (iv) A maior temperatura de equilíbrio termodinâmico sólido-líquido é considerada como sendo a temperatura de dissolução quando o material é aquecido em uma taxa de variação de temperatura muito baixa.

Os resultados obtidos com o programa computacional desenvolvido para cálculo da $T_{eq,SL}$ de sistemas de hidrocarbonetos foram discutidos. Inicialmente foi realizado um estudo de caso com um sistema simples cujos resultados foram comparados com os obtidos na literatura. O programa computacional foi então utilizado para calcular a $T_{eq,SL}$ dos óleos parafínicos formulados no presente trabalho. Observou-se uma boa concordância para a amostra que apresenta maior concentração de parafina e diferenças superiores a 2 °C para as outras duas formulações. Por fim, os resultados experimentais foram ajustados à equação proposta por van't Hoff. Apesar de simples, esta equação mostrou-se capaz poupar a necessidade de realização de experimentos em análises com óleos formulados.

No Capítulo 5 é apresentada a influência da taxa de resfriamento e da temperatura inicial de resfriamento nas características reológicas do óleo parafínico formulado com 5 wt% de parafina.

5 INFLUÊNCIA DO HISTÓRICO TÉRMICO

“Quando falares, cuida para que tuas palavras sejam melhores que o silêncio.” (Provérbio indiano)

Neste capítulo é abordado o efeito do histórico térmico nas características reológicas do óleo formulado. A análise é realizada avaliando não apenas o efeito da taxa de resfriamento, mas também o efeito da temperatura inicial de resfriamento nas características reológicas do óleo em baixas temperaturas.

A influência da taxa de variação de temperatura durante o resfriamento foi avaliada em dois aspectos principais do óleo formulado: (i) na morfologia dos cristais formados em baixas temperaturas e (ii) nas propriedades mecânicas do óleo formulado ao final do resfriamento em 4 °C. Os resultados que são apresentados a partir deste capítulo foram obtidos com a amostra formulada com 5 wt% de parafina em óleo. A menor quantidade de soluto foi escolhida por duas razões principais: (a) a melhor visibilidade dos cristais de parafina por ter uma menor quantidade de sólidos precipitados; e (b) porque em determinadas condições não foi possível quebrar a estrutura do óleo com 20 wt% de parafina antes de se atingir o limite de torque máximo do reômetro.

5.1 Influência de \dot{T} na morfologia dos cristais de parafina

A análise da influência da taxa de variação de temperatura na morfologia dos cristais formados foi realizada utilizando o sistema de microscopia Rheoscope acoplado ao reômetro Haake Mars III, como detalhado na Seção 3.3.3. Importante lembrar que durante o resfriamento a amostra foi mantida em repouso (condição imposta de $\dot{\gamma} = 0 \text{ s}^{-1}$) para que fosse possível o acompanhamento visual do crescimento dos cristais.

Como já discutido na Seção 3.2.1, devido à questão de espaço físico, não existe um sistema Peltier de controle de temperatura na base do reômetro que contém o sistema Rheoscope, que quando acoplado ao reômetro o controle de temperatura é realizado por um banho termostático. Dessa forma, o controle de temperatura é prejudicado quando altas taxas de variação de temperatura são solicitadas. A maior taxa de resfriamento que o sistema atingiu foi de 6,4 K/min. As outras taxas de resfriamento de 5,0 a 0,05 K/min foram bem controladas. A Figura 5.1 apresenta as imagens obtidas durante um resfriamento realizado com $\dot{T} = 6,4 \text{ K/min}$.

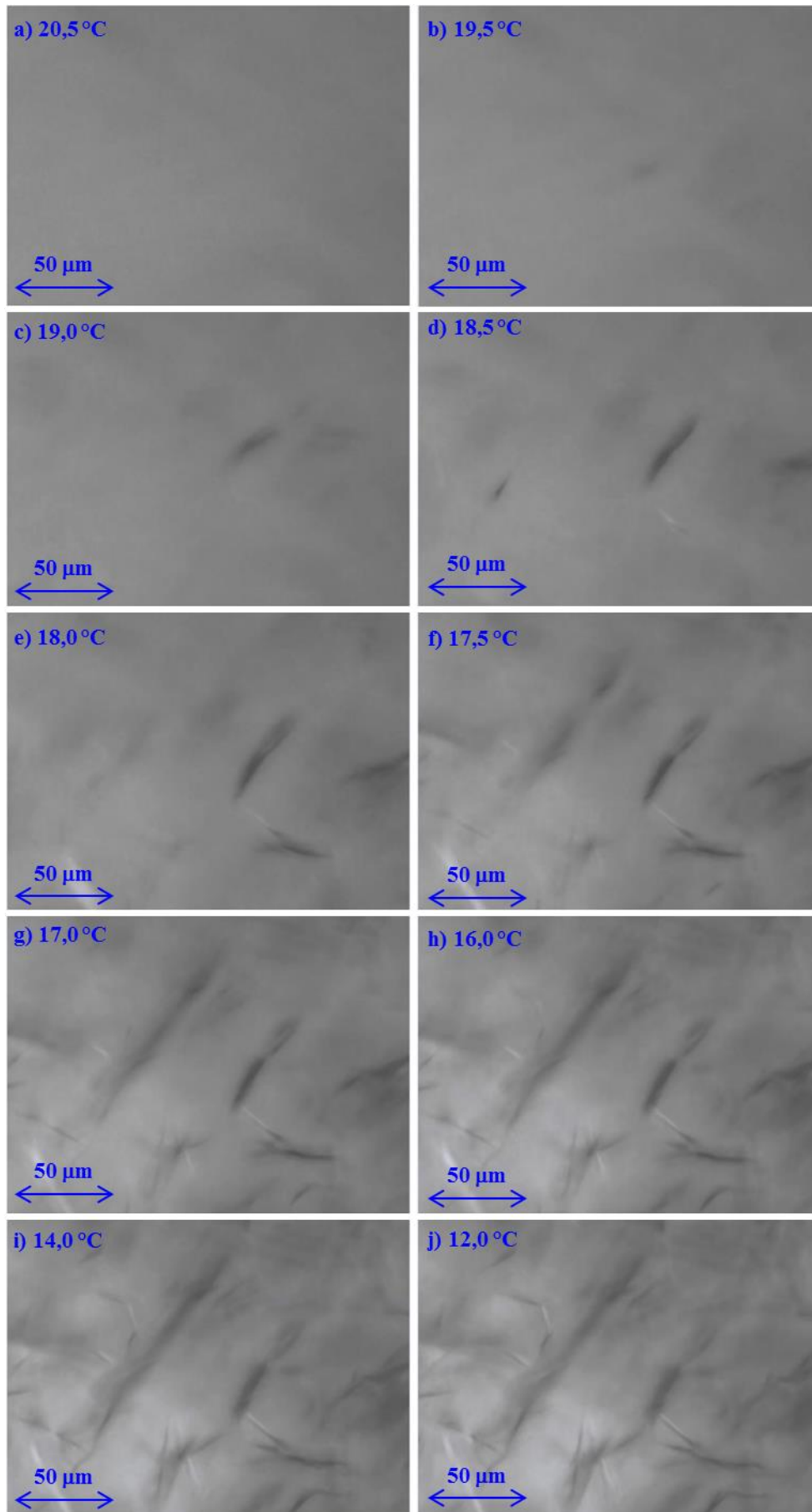


Figura 5.1. Imagens: nucleação e crescimento dos cristais. $\dot{T} = 6,4$ K/min. Concentração: 5 wt% de parafina.

As imagens apresentadas na Figura 5.1 foram obtidas em período de 80 segundos, que se inicia pouco antes da percepção visual do primeiro cristal de parafina formado em solução¹⁰. Nota-se que o primeiro cristal na imagem a partir da temperatura de 19,5 °C. Na sequência do resfriamento, nota-se não apenas o crescimento deste cristal, como também a precipitação e crescimento de outros cristais na solução. Interessante observar que o processo de nucleação e crescimento da fase sólida nesta solução ocorre em um intervalo curto de tempo. Em outras palavras, poucas alterações são observadas entre as imagens obtidas em 16,0 e 14,0 °C, e praticamente não ocorrem variações da quantidade e do tamanho dos cristais entre 14,0 e 12,0 °C.

A precipitação de sólidos em faixa pequena de temperatura faz com que a viscosidade dinâmica do óleo formulado seja muito alterada com a diminuição de alguns graus na temperatura. Apenas para efeito de comparação a Figura 5.2 mostra a variação das viscosidades dinâmicas aparentes de um petróleo parafínico, resultados apresentados no Apêndice A – Seção A2, e do óleo formulado com 5 wt% de parafina analisado no presente trabalho, para resfriamentos realizados com $\dot{T} = 1,0$ K/min. É interessante observar que com uma diminuição de apenas 2 °C abaixo da temperatura de cristalização, a viscosidade dinâmica do óleo formulado aumentou dez vezes, i.e., de 0,02 para 0,2 Pa.s. Nesse mesmo intervalo, a variação da viscosidade dinâmica do petróleo aumentou em apenas três vezes, i.e., de 0,2 para 0,6 Pa.s.

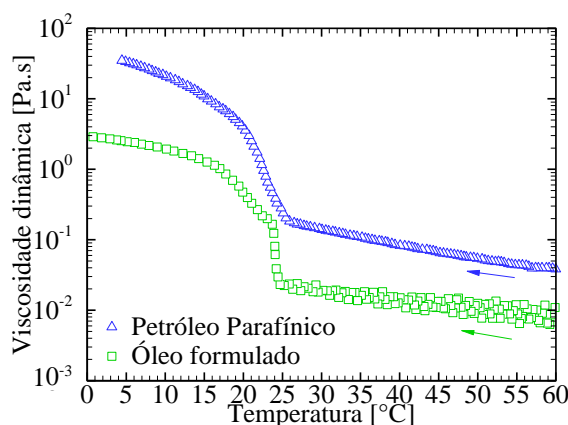


Figura 5.2. Viscosidade dinâmica em função da temperatura de um petróleo parafínico e do óleo formulado com 5 wt% de parafina. Taxa de resfriamento utilizada nos dois testes é de 1,0 K/min.

A precipitação de parafina em estreita faixa de variação de temperatura está relacionada à composição de hidrocarbonetos da solução. Possivelmente, o petróleo

¹⁰ O vídeo de onde foram geradas as imagens apresentadas na Figura 5.1 é um material complementar que está no link: <https://www.dropbox.com/s/nckn12h2gkdyqc6/DiogoEVAndrade2017-Video-Cristalizacao5wt-resfriamento6.4kmin.ppsx?dl=0>. Para a correta visualização, sugere-se baixar o arquivo no computador antes de iniciar o vídeo.

parafínico analisado por Andrade et al. (2015b), resultados mostrados no Apêndice A, apresenta uma maior distribuição de diferentes moléculas de hidrocarbonetos em sua composição em comparação com o óleo formulado. Dessa forma, a cristalização nesse petróleo ocorre em faixa maior de temperatura durante o resfriamento. É interessante observar ainda na Figura 5.2 que a curva de viscosidade dinâmica do óleo formulado tem inclinações muito próximas no início (entre 60°C e aproximadamente 25 °C) e no final do resfriamento (a partir de aproximadamente 10 °C até 0 °C). Muito possivelmente em temperaturas inferiores a 10 °C não ocorre mais precipitação de parafina para os parâmetros utilizados neste teste. Dessa forma, a partir deste ponto, o aumento da viscosidade dinâmica com a redução da temperatura é devido apenas ao aumento da viscosidade do solvente, i.e, do óleo mineral.

O mesmo processo de visualização apresentado na Figura 5.1 foi realizado utilizando taxas de variação de temperatura entre 5,0 a 0,05 K/min. A Figura 5.3 apresenta as imagens obtidas em 4 °C após uma hora de repouso para os seis casos analisados. Os testes foram realizados três vezes em cada condição experimental, mostraram boa repetibilidade e são apresentadas imagens de uma das repetições na Figura 5.3.

Nota-se que como proposto por Mullin (2001) e por Nývlt et al. (2001), quanto maior o super-resfriamento maior a taxa de nucleação. Como a amostra é mantida em repouso na temperatura final de 4 °C durante uma hora antes da obtenção das imagens, pode-se assumir que o material está em equilíbrio termodinâmico. Dessa forma, a fração de sólidos precipitados é a mesma ao final do resfriamento. Consequentemente, quanto maior a taxa de nucleação, menor o tamanho dos cristais formados, ou seja, quanto maior a taxa de resfriamento, menor o tamanho dos cristais presentes no material.

É interessante observar que, independentemente da taxa de resfriamento utilizada, para o óleo formulado os cristais de parafina apresentam formas de agulhas. Utilizando um tamanho característico, L_c , como sendo o comprimento dos cristais, pode-se quantificar o tamanho dos cristais formados em cada condição experimental. A Figura 5.4 apresenta o tamanho médio obtido a partir da medição de dez cristais e as barras de erro representam um desvio padrão. A medida do tamanho dos cristais foi realizada com o software comercial CorelDraw X5. Para facilitar a visualização da influência da taxa de resfriamento no tamanho dos cristais, a Figura 5.4(b) apresenta a mesma informação, porém com os eixos em escala logarítmica. Observa-se na Figura 5.4 que é possível ajustar os pontos com boa precisão ($R^2=0,967$) a partir de uma equação de lei de potência conforme equação (5.1).

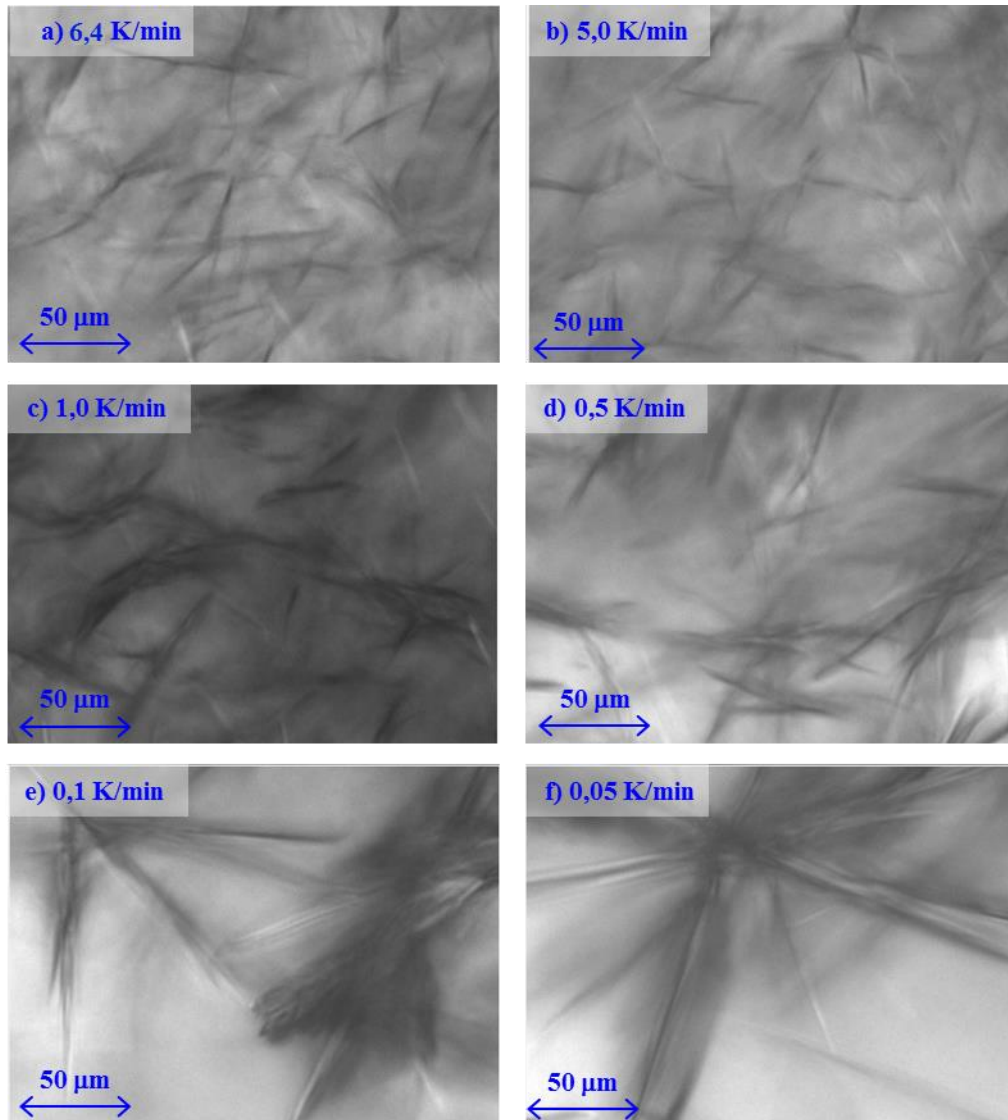


Figura 5.3. Cristais de parafina formados após resfriamentos estáticos com taxas de resfriamento de: (a) 6,4; (b) 5,0; (c) 1,0; (d) 0,5; (e) 0,1 e (f) 0,05 K/min. Com uma hora de repouso.

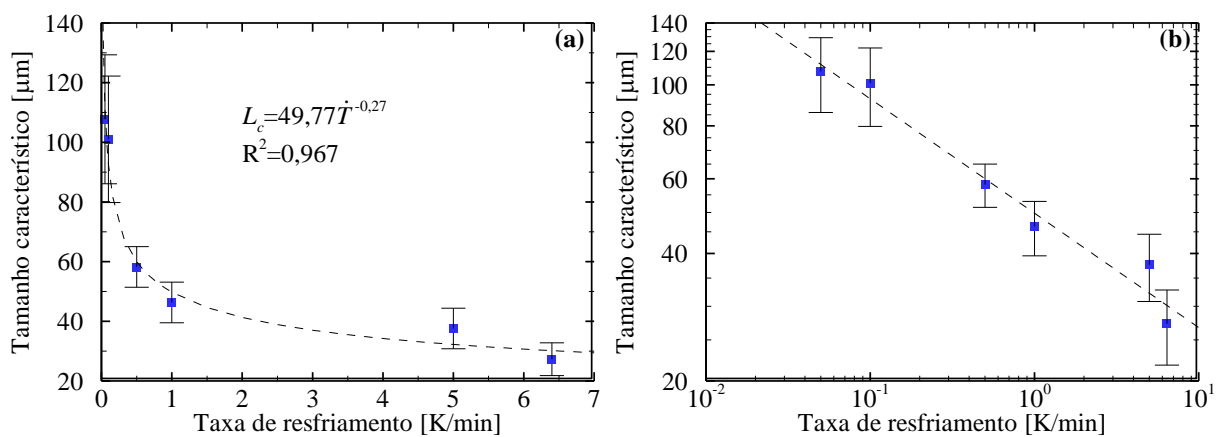


Figura 5.4. Tamanho característico dos cristais de parafina em função da taxa de resfriamento. Eixos apresentados em (a) escalas lineares e (b) escalas logarítmicas.

$$L_c = 49,77\dot{T}^{-0,27} \quad (5.1)$$

sendo que o comprimento característico, L_c , é dado em μm e a taxa de variação de temperatura, \dot{T} , em K/min. Pode-se notar que para o caso apresentado na Figura 5.3(a), $\dot{T}=6,4$ K/min, o tamanho médio dos cristais é de $30 \mu\text{m}$ e para a taxa de resfriamento mais baixa, $\dot{T}=0,05$ K/min, o tamanho médio dos cristais é de $110 \mu\text{m}$. Ocorre um aumento de aproximadamente 3,5 vezes no tamanho característico dos cristais com a diminuição da taxa de resfriamento em duas ordens de grandeza.

5.2 Influência de \dot{T} nas características reológicas do óleo formulado

Com o objetivo de verificar a relação entre a morfologia dos cristais formados e as propriedades mecânicas do óleo parafínico em baixas temperaturas, tais como módulos dinâmicos e tensão crítica, os mesmos experimentos foram executados novamente, porém, com placas paralelas ranhuradas. Neste caso, a base do reômetro com sistema eletrônico Peltier para controle de temperatura foi utilizada. É importante lembrar que para esse caso, o resfriamento foi realizado também em repouso, porém, com tensão imposta igual a zero para aliviar possíveis tensões residuais provenientes da cristalização, do crescimento e da aglomeração dos cristais. Após o resfriamento, a amostra foi mantida em repouso ($\tau=0$) e então o teste oscilatório com varredura de tensão foi executado, conforme parâmetros já descritos na Seção 3.3.4. Inicialmente foram realizados testes com diferentes tempos de repouso para verificar a partir de que momento o material estaria completamente estruturado.

Apenas para facilitar o entendimento, a Figura 5.5 apresenta a resposta obtida da variação do módulo de armazenamento, G' , do módulo de dissipação, G'' , e do ângulo de fase, δ , em teste de varredura oscilatória de tensão, realizado após o resfriamento com $\dot{T}=1,0$ K/min e uma hora de repouso. Observa-se que para baixas tensões aplicadas, na região de viscoelasticidade linear, G' é muito maior do que G'' e o material têm características predominantemente elásticas. Comportamento muito similar ao apresentado por petróleos parafínicos em baixas temperaturas, como apresentado no Apêndice A, especificamente na Seção A4 (página 152).

É interessante observar que o ângulo de fase é muito próximo de zero quando o material está completamente estruturado, ou seja, a resposta senoidal de deformação está praticamente em fase com a tensão senoidal imposta, resposta muito próxima à de um sólido, como discutido em detalhes em Fernandes et al. (2017). Com a continuidade do teste, em determinado momento, G' começa a ter seu valor reduzido e em certa tensão ocorre o

cruzamento de G' e G'' . Nesse ponto, em que o ângulo de fase é igual a 45° , é definida no presente trabalho a tensão crítica do material.

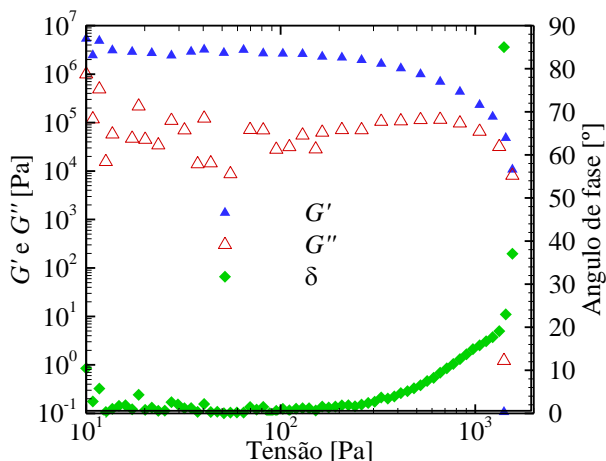


Figura 5.5. Módulo de armazenamento (G'), módulo de dissipação (G'') e ângulo de fase (δ) após um resfriamento com taxa de variação de temperatura de 1,0 K/min e tempo de repouso de uma hora.

A Figura 5.6 apresenta a tensão crítica em função do tempo de repouso para duas taxas de resfriamento avaliadas, 1,0 e 8,5 K/min. Foram avaliados seis tempos de repouso diferentes e cada condição experimental foi repetida três vezes. Nota-se inicialmente, que assim como observado para o petróleo parafínico, tem-se baixa repetibilidade no valor da tensão crítica obtida nos experimentos. Em outras palavras, o desvio padrão em cada condição experimental é relativamente grande. Por outro lado, a influência da taxa de resfriamento na tensão crítica é muito maior do que as barras de erro em cada condição experimental.

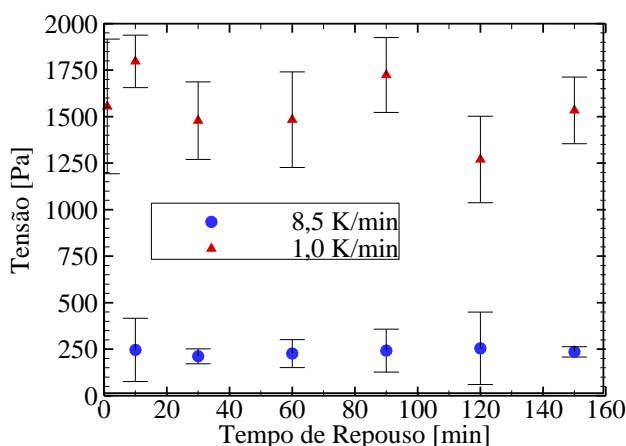


Figura 5.6. Tensão crítica medida após resfriamento estático com taxa de resfriamento de 1,0 e 8,5 K/min e após diferentes tempos de repouso.

Adicionalmente, é importante observar que para as duas taxas de resfriamento avaliadas, o tempo de repouso influencia muito pouco na tensão crítica do material, ou seja, a

tensão crítica avaliada em 4 °C para esse óleo formulado é praticamente independente do tempo de repouso. Muito possivelmente, como já apresentado na Figura 5.2, os cristais de parafina se precipitam em faixa pequena de temperatura durante o resfriamento. Com isso, até atingir a temperatura final de 4 °C, houve tempo suficiente para a aglomeração dos cristais e o material já atingiu o estado completamente estruturado. É válido lembrar que comportamento similar geralmente não é observado em petróleos parafínicos. Como exemplo, Tarcha et al. (2015) observaram que é necessário um tempo de três horas para que o material atinja o estado completamente estruturado, enquanto que Andrade et al. (2015a) mostraram que para o petróleo apresentado no Apêndice A, o tempo de repouso necessário para a estruturação completa do material é de duas horas.

É interessante ressaltar, ainda na Figura 5.6, que a tensão crítica diminui de 1.500 Pa para aproximadamente 250 Pa com o aumento da taxa de resfriamento de 1,0 para 8,5 K/min. Importante lembrar que esse comportamento, do aumento da tensão crítica do material com a diminuição da taxa de resfriamento em testes estáticos, foi observado na maioria dos trabalhos publicados com petróleo e óleo formulado (Rønningsen 1992; Venkatesan et al. 2005; Chen e Zhao 2006; Lin et al. 2011; Andrade et al. 2013). Após verificar a baixa influência do tempo de repouso na tensão crítica do óleo formulado, o teste foi realizado para as outras quatro taxas de resfriamento utilizando tempo de repouso de 60 minutos.

A Figura 5.7(a) apresenta a influência da taxa de variação de temperatura na tensão crítica medida a 4 °C. Observa-se que para valores altos de taxa de resfriamento foi mantida a tendência apresentada anteriormente e reportada na maioria dos trabalhos disponíveis na literatura, ou seja, a tensão crítica aumenta com a diminuição da taxa de resfriamento. Por outro lado, para baixos valores de taxa de resfriamento a tensão crítica do material diminuiu com a redução de \dot{T} . Essa segunda tendência foi observada por Webber (2001) para óleos minerais lubrificantes e por Rosso (2014) para um aparato experimental de reinício de escoamento de petróleo parafínico.

É interessante notar, que essa inversão de comportamento em determinada taxa de resfriamento também foi observada pelo grupo de pesquisas do professor Scott Fogler de Michigan/USA. A partir de resultados de testes reológicos, os autores (Lee et al. 2008) observaram um comportamento não monotônico da tensão de falha do material em relação à taxa de resfriamento, como se pode observar na Figura 2.6(a) apresentada na Seção 2.2.2 (página 37). No referido trabalho, a microscopia óptica de luz polarizada foi utilizada para mostrar que os cristais formados em baixas velocidades de resfriamento são maiores que os precipitados em velocidade de resfriamento mais altas, o que corrobora as imagens apresentadas na Figura 5.3.

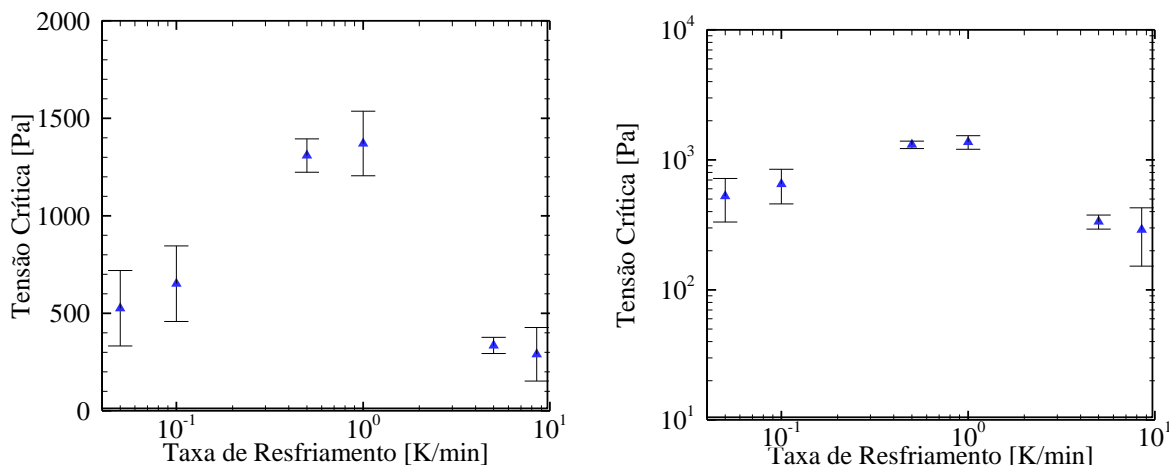


Figura 5.7. Influência da taxa de resfriamento na tensão crítica obtida a 4 °C após uma hora de repouso: (a) Escala linear dos eixos das ordenadas; (b) escala logarítmica.

Como já citado na fundamentação teórica, esses autores utilizam as hipóteses do trabalho de Venkatesan (2004) para explicar o comportamento não monotônico da tensão crítica em função da taxa de resfriamento. Eles propõem que o escoamento pode ser reiniciado pela quebra da estrutura do gel, denominada falha coesiva, ou pelo escorregamento do gel na parede da tubulação, denominada falha adesiva. Segundo essa proposta, quanto maior o tamanho dos cristais, maior a força coesiva do material, em outras palavras, maior a tensão limite de escoamento. Por outro lado, com a redução do número de cristais que estão em contato com a placa superior do reômetro a força adesiva da superfície sólida com o material gelificado diminui. Dessa forma, no momento em que é aplicada uma tensão para reiniciar o escoamento, ocorre o escorregamento da placa superior e não a quebra da estrutura gelificada. Os autores denominam o escorregamento da geometria de falha adesiva.

Nota-se que qualitativamente os resultados apresentados na Figura 5.7 (presente trabalho) e na Figura 2.6(a) (Lee et al. 2008) são muito parecidos. Por outro lado, a explicação proposta por esses autores parece não ser capaz de explicar os resultados apresentados no presente trabalho. Como primeiro ponto, é importante lembrar que para realização dos experimentos, cujos resultados estão apresentados na Figura 5.7, foram utilizadas placas paralelas com superfície ranhuradas, justamente para evitar o deslizamento de amostra, ou seja, evitar a falha adesiva.

Para verificar se houve falha adesiva (deslizamento) mesmo utilizando placas com superfícies ranhuradas, os resultados dos módulos dinâmicos e do ângulo de fase na região de viscoelasticidade linear são apresentados na Figura 5.8(a). Inicialmente, nota-se que para todos os casos G' é muito superior a G'' , o que é confirmado pelos baixos valores do ângulo de fase e pelos valores de $|G^*|$ que são praticamente iguais aos valores de G' . Pode-se notar que o comportamento dos módulos dinâmicos em relação à variação de temperatura é

qualitativamente semelhante ao comportamento da tensão crítica. Em outras palavras, para valores altos de taxa de resfriamento, quanto menor a \dot{T} , maior o valor dos módulos dinâmicos (i.e., G' , G'' , e $|G^*|$), e o comportamento se inverte a partir da taxa de resfriamento de 0,5 K/min. Interessante observar que qualitativamente as curvas de G' (Figura 5.8(a)) e da tensão crítica (Figura 5.7(b)) são muito semelhantes.

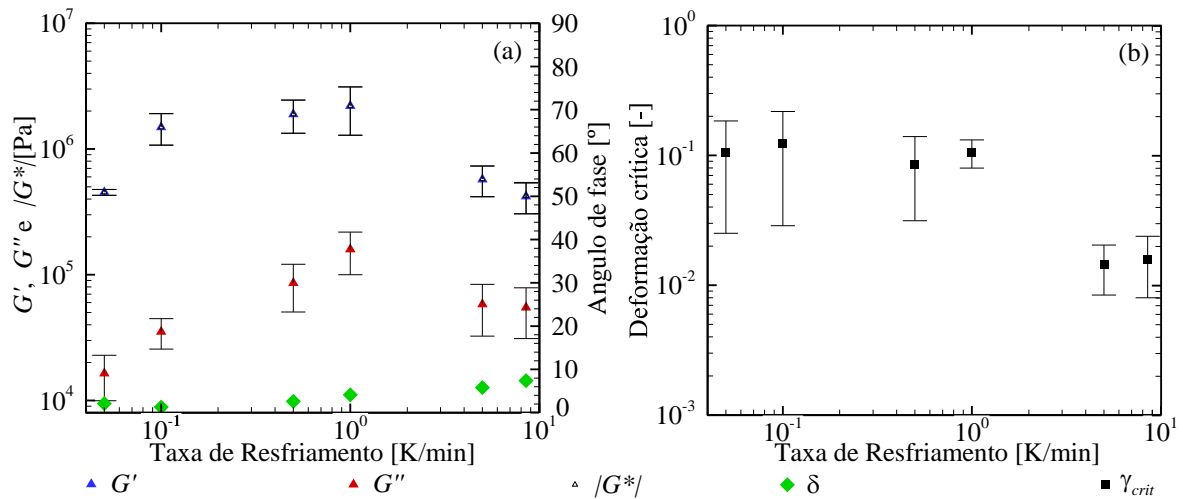


Figura 5.8. Influência da taxa de resfriamento (a) nos módulos G' , G'' e $|G^*|$ e no ângulo de fase, δ , e (b) na deformação crítica. Grandezas medidas a 4 °C após uma hora de repouso.

Pode-se questionar se ocorre deslizamento também na região de viscoelasticidade linear, ou seja, se o comportamento observado na Figura 5.8(a) também pode ser explicado por uma falha adesiva. Nesse caso, é importante observar o comportamento do ângulo de fase, δ , em cada um dos casos testados. Nota-se que quanto menor a taxa de resfriamento, menor a magnitude do ângulo de fase. Como observado por Yoshimura e Prud'homme (1988), a presença de deslizamento em um teste oscilatório faz com que o ângulo de fase seja maior do que deveria ser se o teste não apresentasse escorregamento de amostra. Nota-se que comportamento justamente oposto foi observado pelo ângulo de fase na Figura 5.8(a). Portanto, a hipótese proposta por Lee et al. (2008) não é suficiente para explicar o comportamento obtido no presente trabalho. O comportamento não monotônico apresentado tanto para a tensão crítica (Figura 5.7) quanto para os módulos dinâmicos (Figura 5.8(a)) representam uma mudança de resposta do material a partir da taxa de resfriamento de 1,0 K/min.

A Figura 5.8(b) apresenta a deformação crítica, γ_{crit} , para cada um dos casos. O valor apresentado é o da amplitude de deformação do teste oscilatório no ponto em que ocorre o cruzamento de G' e G'' . Interessante observar que para os resfriamentos com $\dot{T} = 0,05$ até

1,0 K/min a deformação crítica é aproximadamente constante, da ordem de 0,1. Para as taxas de variação de temperatura de 5,0 e 8,4 K/min, a deformação crítica é da ordem de 0,01, ou seja, é uma ordem de grandeza menor do que para os outros casos avaliados. Em alguns trabalhos recentes, realizados com petróleos parafínicos (Hou 2012; Tarcha et al. 2015) e com fluidos de perfuração (Andrade et al. 2016a), a deformação crítica foi menos influenciada pelas características do teste realizado para reiniciar o escoamento do que a tensão crítica. Nesses experimentos, os autores mantiveram o mesmo histórico térmico e de cisalhamento das amostras testadas e reiniciaram o escoamento com diferentes testes reométricos. Enquanto o valor medido da tensão crítica nos experimentos foi muito afetado pelos parâmetros do teste realizado, a deformação crítica se mostrou aproximadamente constante. Portanto, a γ_{crit} poderia ser considerada uma propriedade do material, por ser independente do experimento utilizado para quebrar o gel e reiniciar o escoamento.

É importante ressaltar que no presente trabalho o teste reométrico realizado para quebrar o gel foi sempre o mesmo, i.e., teste oscilatório com varredura de tensão com frequência de 1,0 Hz, com amplitude de tensão variando de 10 a $2 \cdot 10^4$ Pa e 20 pontos medidos por década. Apesar de grande variação entre os históricos térmicos das amostras, observou-se na Figura 5.8(b) uma deformação crítica aproximadamente constante para os experimentos realizados com taxa de variação de temperatura de até 1,0 K/min. Porém, é importante ressaltar, que tanto a tensão crítica (Figura 5.7) quanto o módulos dinâmicos na região de viscoelasticidade linear (Figura 5.8(a)) sofreram grande influência do histórico térmico imposto à amostra. Para esses casos, ocorre um aumento da tensão crítica, de G' e de G'' com a taxa de variação de temperatura. Portanto, para essas condições testadas não é possível determinar as características reológicas do material observando apenas a deformação crítica.

Outra análise interessante é proposta por Fernandes et al. (2016) para um fluido de perfuração e por Mendes et al. (2016) para um petróleo parafínico. Os autores propõem uma correlação entre a tensão crítica obtida em diferentes experimentos com o módulo elástico na região de viscoelasticidade linear. Embora representem características diferentes – enquanto τ_0 representa a tensão no momento da quebra do gel, G' representa a elasticidade do material – em ambos os trabalhos citados os autores observaram uma relação aproximadamente linear entre as duas grandezas. A Figura 5.9 mostra τ_0 em função de G' na região de viscoelasticidade linear para os testes apresentados na Figura 5.7. Nota-se que apesar de apresentar diferença superior a 30% em uma condição experimental, a maioria dos pontos estão dentro de uma faixa de $\pm 10\%$, e ao ajustar uma correlação linear entre os pontos obtém-se um coeficiente de determinação, R^2 , maior que 0,87.

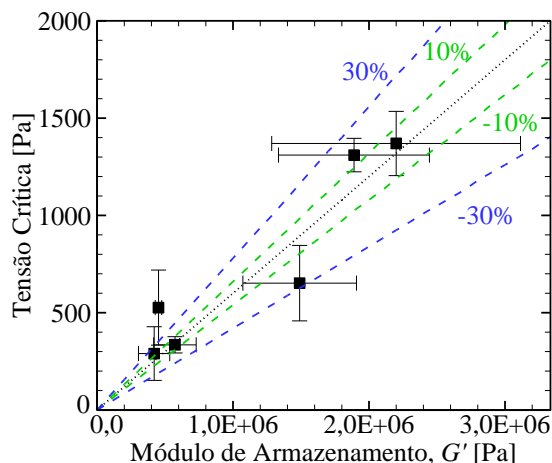


Figura 5.9. Tensão crítica em função do módulo de armazenamento na região de viscoelasticidade linear. Valores medidos após resfriamentos estáticos a 4 °C, realizados com diferentes taxas de resfriamento, após uma hora de repouso.

Como as magnitudes de ambas as grandezas são consequências das interações entre os cristais de parafinas nas diferentes condições experimentais, a relação aproximadamente linear entre τ_0 e G' é mais uma constatação que a hipótese de falha adesiva, para explicar o comportamento não monotônico da tensão crítica com a taxa de variação de temperatura durante o resfriamento (Figura 5.7), não é satisfatória para os testes apresentados no presente trabalho.

Vale ressaltar que em metais (soluções sólidas) uma inversão de comportamento muito semelhante é observada, denominada de “inversão no comportamento previsto por Hall-Petch” (Carlton e Ferreira 2007). A clássica equação de Hall-Petch pode ser escrita como (Hall 1951; Petch 1953):

$$\tau_y = \tau_0 + Kd^{-1/2} \tag{5.2}$$

sendo τ_y a tensão limite de escoamento do material, d o tamanho médio dos grãos cristalinos, τ_0 e K são propriedades do material. Segundo essa equação a tensão limite de escoamento do material aumenta com a diminuição do tamanho dos grãos. Porém, em trabalhos publicados nos últimos vinte anos, observou-se que para grãos muito pequenos ocorre uma inversão de comportamento do material e a equação de Hall-Petch não é mais capaz de prever a relação entre τ_y e d (Schiotz et al. 1998; Schuh e Nieh 2003; Hansen 2004; Kudinova 2017). Para soluções sólidas, cinco diferentes hipóteses já foram propostas para explicar a inversão de comportamento da rigidez do material com a diminuição dos grãos formados (Carlton e Ferreira 2007).

No presente trabalho, como foram apresentados fortes indícios de que não ocorre falha adesiva em condições experimentais de baixas taxas de resfriamento, sugere-se que a explicação da inversão de comportamento do óleo formulado também esteja relacionada à quantidade e à morfologia dos cristais formados. Quanto maior a taxa de resfriamento, menor o tamanho dos cristais (ver Figura 5.3). Em uma situação hipotética, com taxa de resfriamento tendendo para o infinito, haveria a precipitação de muitos núcleos sólidos e ao final do resfriamento os cristais formados seriam muito pequenos. Como a quantidade de parafina é de apenas 5 wt%, os sólidos precipitados seriam tão pequenos que as possibilidades de ligações entre os cristais se reduziriam muito e, conseqüentemente, não haveria a formação de uma estrutura percolada para gelificação do material. Para facilitar o entendimento, a Figura 5.10(a) apresenta um diagrama esquemático da condição hipotética de taxa de resfriamento tendendo para o infinito. Os blocos em cinza representam o sólido precipitado e a fase líquida, o óleo, está representada com a cor branca. Como já discutido na Figura 2.12 (página 62) quanto maior a taxa de resfriamento maior a taxa de nucleação e menor o tamanho final dos cristais.

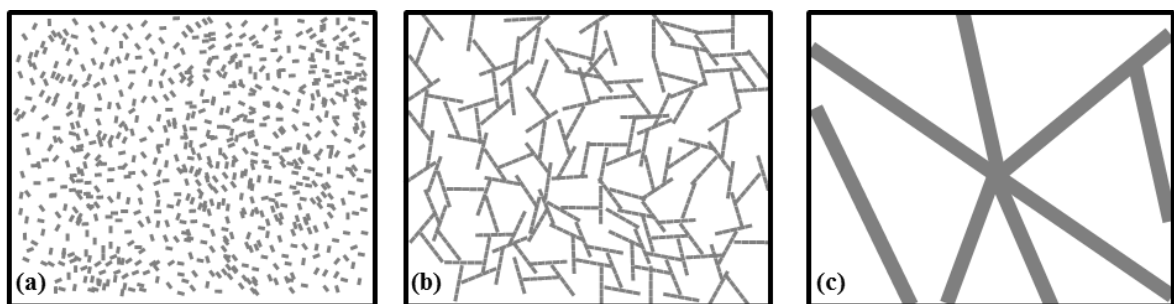


Figura 5.10. Diagrama esquemático da morfologia e do tamanho das parafinas precipitadas em três condições hipotéticas de taxas de resfriamento: (a) \dot{T} tendendo para o infinito; (b) \dot{T} que propicia o maior número de ligações entre os cristais de parafina; (c) \dot{T} tendendo para zero.

Com a diminuição da taxa de resfriamento, ocorre a redução da taxa de nucleação e, como consequência, o aumento do tamanho dos cristais formados. Neste caso, existe um acréscimo considerável da possibilidade de interação entre os cristais e, conseqüentemente, da gelificação do material. Sabe-se que forças de van der Waals são responsáveis pela atração entre os cristais de parafina (Abdallah e Weiss 2000; Lopes-da-Silva e Coutinho 2007; Mendes 2015). Portanto, quanto maior o número de ligações entre os cristais, maior a tensão limite de escoamento do material. A Figura 5.10(b) representa de forma esquemática essa condição experimental. Por outro lado, no caso extremo de taxa de resfriamento tendendo para zero, a taxa de nucleação é muito baixa e, como consequência, ao final do resfriamento

haveriam grandes, porém poucos, cristais de parafina. A Figura 5.10(c) representa de forma esquemática essa situação. É importante ressaltar que nos três diagramas esquemáticos da Figura 5.10, a quantidade de sólidos é exatamente a mesma, em outras palavras, a área preenchida nos três quadros é a mesma. O que muda de uma situação para a outra é a disposição dos sólidos na mistura, i.e., a morfologia dos cristais formados.

A partir dessa linha de raciocínio, a situação em que se observa a maior tensão crítica seria a que apresenta o tamanho médio de sólidos precipitados que possibilita o maior número de ligações entre os cristais de parafina. Para tamanhos de cristais maiores do que o observado na situação crítica, a quantidade de cristais e, conseqüentemente, o número de ligações entre esses cristais reduz consideravelmente, diminuindo a força coesiva do gel. Na situação oposta, para tamanhos menores de sólidos formados, os cristais passam a ser muito pequenos e, devido à redução do tamanho, diminui a possibilidade de ligação entre os cristais, fato que também diminui a força coesiva do gel.

5.3 Influência da temperatura inicial de resfriamento

Conforme apresentado no Capítulo 1, a temperatura inicial de resfriamento apresenta uma grande influência nas propriedades mecânicas de petróleos parafínicos em baixas temperaturas. Em suma, foi apresentado que a viscosidade dinâmica, a temperatura de gelificação e a tensão crítica do petróleo são dependentes da temperatura em que o material é aquecido antes do experimento. A única hipótese proposta até o momento para explicar esse comportamento é a influência dos depressores naturais de ponto de fluidez (DPFs), tais como resinas e asfaltenos. Smith e Ramsden (1978) propuseram que a presença de resinas e asfaltenos nos petróleos parafínicos faz com que o comportamento mecânico desses materiais seja dependente da temperatura inicial de resfriamento. Como citado anteriormente, os DPFs afetam diretamente na interação entre os cristais de parafina e, conseqüentemente, retardam a gelificação desses materiais (Rønningsen et al. 1991; Venkatesan et al. 2005).

Segundo Smith e Ramsden (1978), a temperatura inicial crítica é aquela que é grande o suficiente para dissolver os cristais de parafina, mas não tão grande para dissolver ou dissociar as resinas que se encontram vinculadas aos cristais. Então, no posterior resfriamento as resinas perdem mobilidade e as parafinas podem cristalizar sem a influência desses DPFs, o que resulta no valor máximo de ponto de fluidez ou temperatura de gelificação. Se o petróleo for aquecido a uma temperatura alta o suficiente para dissolver todos os cristais de parafina e os DPFs, as resinas estariam livres para atuarem, no posterior resfriamento, como depressores naturais do ponto de fluidez. No caso de temperaturas iniciais inferiores à temperatura crítica,

uma menor quantidade de parafina é dissolvida no óleo e as resinas e asfaltenos continuam vinculadas aos cristais remanescentes. Neste caso, no posterior resfriamento haveria uma menor quantidade de cristais precipitados sem a influência dos DPFs.

No presente trabalho é proposta outra hipótese para explicar a influência da temperatura inicial de resfriamento. Como apresentado na fundamentação teórica (Seção 2.4.3), a temperatura em que os cristais são dissolvidos influencia no tamanho da região metaestável existente no momento da cristalização de parafinas no óleo. Em outras palavras, o aumento da temperatura inicial reduziria a temperatura de cristalização, dessa forma, aumentaria a taxa de nucleação, reduziria o tamanho dos cristais formados e, como consequência, diminuiria a tensão limite de escoamento do material.

Importante lembrar que, como apresentado na Figura 2.14(b) (página 65), teoricamente o aumento do tempo de permanência na temperatura inicial de resfriamento, aumenta o super-resfriamento necessário para precipitação do primeiro sólido em solução. Portanto, antes da realização dos experimentos apresentados neste capítulo, todo o óleo formulado foi mantido em recipiente fechado durante no mínimo 24 horas dentro da estufa rotativa a temperatura de 80 °C. A estufa e a célula já foram apresentadas na Figura 3.2, (página 69). Após este pré-teste, a amostra foi inserida no reômetro na mesma temperatura do forno e foi realizado um resfriamento dinâmico com taxa de deformação imposta de 5 s⁻¹ e taxa de variação de temperatura de 1,0 K/min até 4 °C. É válido informar que a seringa e a agulha utilizadas para inserção da amostra no reômetro também foram inseridas dentro do forno para não haver o risco de precipitar parafina no contato do óleo com superfícies mais frias antes do início do teste. Ao final do resfriamento, a amostra foi mantida em repouso, com tensão imposta igual a zero, durante uma hora. Por fim, foi realizado o teste oscilatório de varredura de tensão.

Os testes com resfriamento dinâmico para determinação da temperatura de cristalização, T_c , e da tensão crítica após uma hora de repouso, foram realizados em triplicata. Em seguida foram realizados testes com resfriamento estático, com tensão imposta igual a zero. Importante salientar, que a amostra foi mantida no forno a 80 °C durante a realização de todos os experimentos.

Após as três repetições realizadas em cada condição experimental com a amostra que estava no forno a 80 °C, o recipiente fechado foi submetido a uma temperatura de 4 °C para completa precipitação de parafina em todo o óleo formulado. O objetivo da cristalização de toda parafina no óleo formulado é impor um novo histórico térmico para a amostra. Com isso, o recipiente fechado foi mantido a 4 °C por meia hora e então colocado na estufa rotativa a 65 °C por mais 24 horas. Após o tempo de forno, a amostra foi inserida no reômetro que,

assim como a seringa e a agulha, também estava a 65 °C. Foi então realizado o resfriamento dinâmico, acompanhado do tempo de repouso e da determinação da tensão crítica a partir do teste oscilatório. Na sequência foram realizados os mesmos experimentos porém com resfriamento estático. Após as três repetições em cada condição experimental nesta temperatura, todo o protocolo apresentado no presente parágrafo foi realizado novamente variando apenas a temperatura inicial de resfriamento. Duas temperaturas iniciais adicionais foram utilizadas, 50 e 35 °C. Vale lembrar que a temperatura de equilíbrio sólido-líquido para esse óleo formulado é de 32 °C.

A Figura 5.11 apresenta a influência da temperatura inicial de resfriamento, eixo das ordenadas, na temperatura de cristalização no eixo das abcissas. Interessante observar que, assim como previsto teoricamente por Mullin (2001) e Nývlt et al. (2001), quanto maior a T_i menor a T_c . Assim como para a influência da taxa de variação de temperatura, pode-se ajustar uma reta aos pontos experimentais com um coeficiente de correlação superior a 0,95. Porém, quando se observam as inclinações das curvas da Figura 4.4(b) (página 92) e da Figura 5.11, nota-se que a temperatura de cristalização é muito mais afetada pela taxa de resfriamento do que pela temperatura inicial de resfriamento. Em outras palavras, ocorre uma diminuição de 1 °C na temperatura de cristalização a cada acréscimo de 0,2 K/min na taxa de variação de temperatura, i.e., $\Delta T_c / \Delta \dot{T} = 5 \text{ K}/(\text{K}/\text{min})$. Por outro lado, para diminuir em 1 °C a T_c foi necessário aumentar em 45 °C a temperatura inicial de resfriamento, i.e., $\Delta T_c / \Delta T_i = 0,02 \text{ (K/K)}$.

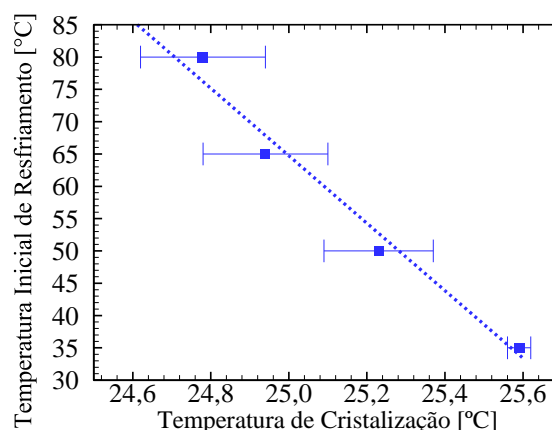


Figura 5.11. Influência da temperatura inicial de resfriamento na temperatura de cristalização do óleo formulado com 5 wt% e $\dot{T} = 1,0 \text{ K}/\text{min}$.

Importante ressaltar, a partir dos resultados apresentados, que não está correta a ideia de que é possível apagar o histórico térmico do óleo parafínico com a completa dissolução dos cristais. Vale lembrar que essa ideia é defendida pela totalidade dos autores na área de

cristalização de parafina (Silva e Coutinho 2004; Marchesini et al. 2012; Barbato et al. 2014; Geri et al. 2017). Como a temperatura em que os cristais são dissolvidos apresenta influência na largura da região metaestável, o mais correto seria afirmar que ao dissolver os cristais de parafina em temperatura superior à $T_{eq,SL}$, é imposto novo histórico térmico à amostra, pois a temperatura em que as parafinas são dissolvidas influencia diretamente na largura da região metaestável presente antes do início da cristalização. Dessa forma, o termo “zerar o histórico térmico” não representa corretamente o fenômeno que ocorre com óleos parafínicos.

Ao final do resfriamento, a amostra foi mantida a 4 °C por uma hora e então o teste oscilatório de varredura de tensão foi realizado. A Figura 5.12(a) apresenta a influência da temperatura inicial de resfriamento na tensão crítica obtida após resfriamentos dinâmicos. Comparando com os resultados da Figura 5.7 (página 113) nota-se que a tensão crítica após resfriamentos dinâmicos é bem menor que a obtida após resfriamentos estáticos; a tensão crítica após resfriamento estático com $T_i=80^{\circ}\text{C}$ e $\dot{T}=1,0\text{ K/min}$ é da ordem de 1300 Pa, enquanto para o resfriamento dinâmico a tensão crítica é da ordem 4 Pa. Por outro lado, é interessante observar que a tensão crítica também foi influenciada pela T_i . Quanto maior T_i , menor a tensão crítica obtida no teste. Este resultado condiz com a explicação apresentada na Seção 2.4.3 (página 63) de que o aumento do super-resfriamento aumenta a taxa de nucleação, com isso, diminui o tamanho dos cristais de parafina formados e, como consequência, diminui a tensão crítica.

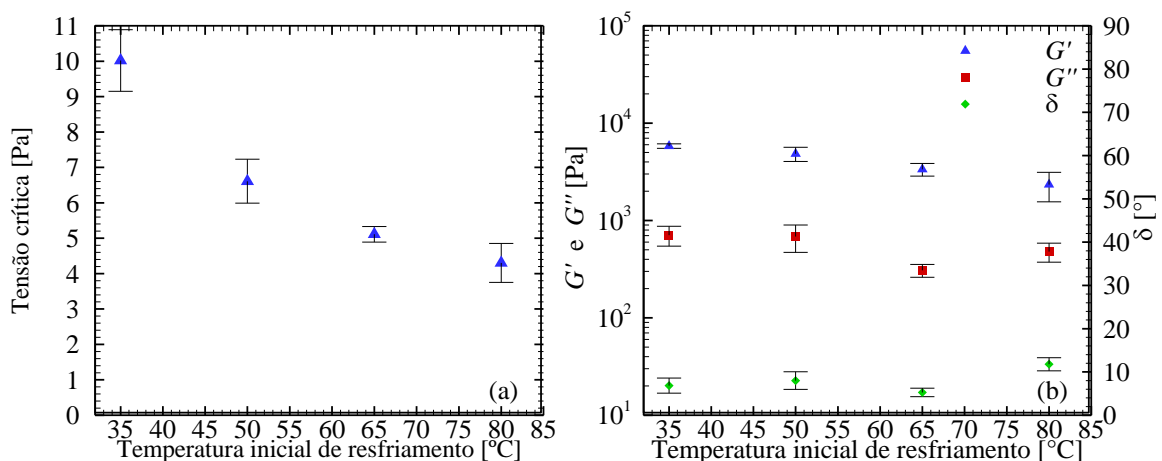


Figura 5.12. Influência da temperatura inicial de resfriamento na (a) tensão crítica do material e (b) módulos dinâmicos e ângulo de fase na região de viscoelasticidade linear em 4 °C depois de um resfriamento dinâmico, com $\dot{\gamma}=5\text{ s}^{-1}$, $\dot{T}=1,0\text{ K/min}$, e uma hora de repouso.

A Figura 5.12(b) apresenta os módulos dinâmicos e o ângulo de fase na região de viscoelasticidade linear obtidas após cada o resfriamento da amostra e repouso a 4 °C. Em todas as condições, o G' é muito superior ao G'' , o que é representado também pelo ângulo de

fase que é pequeno em todas as condições analisadas. Nota-se que quanto maior a temperatura inicial, menor o valor de G' . O ângulo de fase praticamente não é influenciado pela temperatura inicial com T_i entre 35 e 65 °C. Porém, com temperatura inicial de 80 °C o ângulo de fase aumentou e ficou da ordem de 10°, o que representa que o material passa a ter um comportamento viscoso mais pronunciado do que em relação às outras temperaturas.

Os mesmos testes foram realizados novamente, porém, com resfriamentos estáticos ($\tau=0$ Pa durante o resfriamento). A Figura 5.13(a) apresenta tensão crítica em função da temperatura inicial de resfriamento. Como ressaltado anteriormente, após resfriamentos estáticos os cristais formados são muito maiores e, portanto, obtém-se módulos dinâmicos e tensões críticas muito superiores do que os casos apresentados com resfriamentos dinâmicos. Nota-se que para os resfriamentos estáticos a temperatura inicial de resfriamento não apresentou influência significativa. Possivelmente, a variação de tamanho de cristais formados não seja grande o suficiente para impactar nos valores obtidos de tensões críticas.

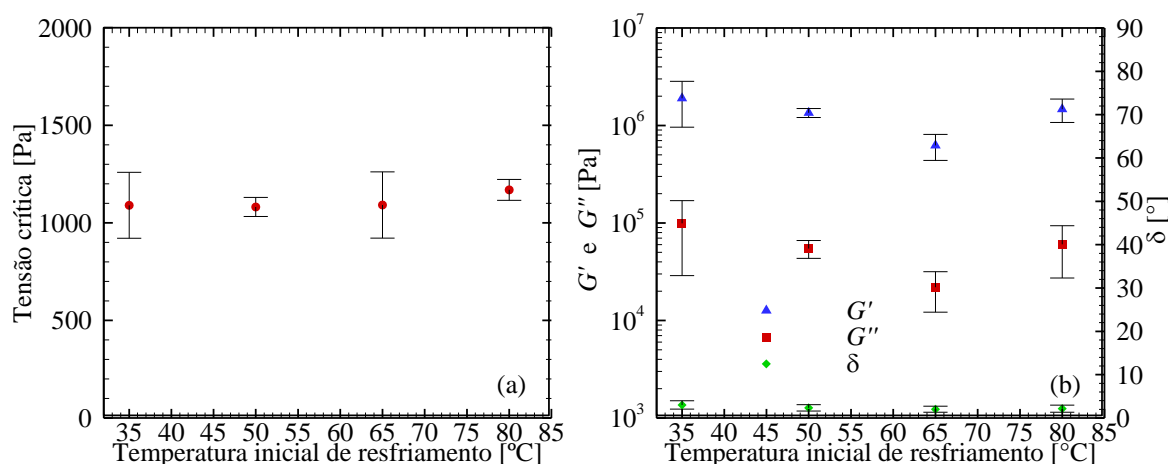


Figura 5.13. Influência da temperatura inicial de resfriamento na (a) tensão crítica do material e (b) módulos dinâmicos e ângulo de fase na região de viscoelasticidade linear em 4 °C depois de resfriamentos estáticos, com $\tau = 0$ Pa, $\dot{T} = 1,0$ K/min, e uma hora de repouso.

A Figura 5.13(b) apresenta os módulos dinâmicos e o ângulo de fase na região de viscoelasticidade linear obtidas após cada resfriamento estático. Nota-se que os módulos dinâmicos são duas ordens de grandeza superiores aos obtidos após resfriamentos dinâmicos e que o ângulo de fase é muito próximo de zero para todas as temperaturas iniciais. Além disso, com T_i entre 35 e 65 °C observa-se uma diminuição no valor dos módulos dinâmicos, com posterior aumento para $T_i=80$ °C.

Como o sistema de visualização Rheoscope foi avariado no início dos testes de variação de temperatura inicial e não houve tempo hábil para seu conserto até a entrega desta

tese não foi possível verificar o efeito da influência da temperatura inicial no tamanho dos cristais de parafina.

5.4 Síntese do Capítulo 5

No presente capítulo foi avaliado o efeito do histórico térmico nas características reológicas do óleo parafínico. Avaliou-se a taxa de resfriamento não apenas nas propriedades mecânicas do óleo formulado em baixas temperaturas, mas também na morfologia e tamanho dos cristais formados. As principais conclusões dessas análises podem ser sumarizadas como:

- (a) Quanto maior a taxa de resfriamento, maior o super-resfriamento do material e maior a taxa de nucleação; como consequência, menor o tamanho dos cristais formados;
- (b) Existe um comportamento não monotônico da tensão crítica e dos módulos dinâmicos com a taxa de resfriamento para o óleo formulado. Para baixos valores de taxa de resfriamento a tensão crítica e os módulos dinâmicos aumentam com a taxa de variação de temperatura, e o inverso é observado para altos valores de taxa de resfriamento;
- (c) A hipótese de falha adesiva, proposta por Lee et al. (2008) para explicar essa inversão de comportamento, foi descartada para os experimentos apresentados no presente trabalho;
- (d) Foi proposta uma explicação para o comportamento não monotônico. A explicação tem como base o tamanho dos cristais formados e o número de ligação entre os cristais. A condição que apresenta a maior tensão crítica e maiores módulos dinâmicos seria a que apresenta o maior número de cristais se interligando com tamanhos suficientes para que seja possível a formação de uma estrutura percolada.

Foi também avaliada a influência da temperatura inicial de resfriamento nas propriedades mecânicas do óleo formulado em baixas temperaturas. É válido ressaltar que esse é o primeiro trabalho na literatura que busca avaliar o efeito da temperatura inicial de resfriamento na cristalização de óleos formulados. As principais conclusões dessas análises são:

- (a) A temperatura inicial de resfriamento tem influência no super-resfriamento necessário para precipitação do primeiro sólido em solução;
- (b) Quanto maior a temperatura inicial de resfriamento, menor a temperatura de cristalização;

- (c) Nos resfriamentos dinâmicos, quanto maior a temperatura inicial de resfriamento menor a tensão crítica do material e menor o valor do módulo de armazenamento, G' , na região de viscoelasticidade linear;
- (d) Para resfriamentos estáticos, a temperatura inicial de resfriamento não apresentou influência na tensão crítica.

6 CONCLUSÕES

“O que mais me surpreende na humanidade são os homens. Porque perdem a saúde para juntar dinheiro, depois perdem o dinheiro para recuperar a saúde. Por pensarem ansiosamente no futuro, esquecem do presente de tal forma que acabam por não viver nem o presente nem o futuro. Vivem como se nunca fossem morrer, e morrem como se nunca tivessem vivido.”

(Dalai Lama)

A influência dos históricos térmico e de cisalhamento nas propriedades mecânicas de petróleos crus submetidos a temperaturas inferiores à de cristalização tem sido extensamente estudada na literatura. No presente trabalho, concluiu-se que além das quatro variáveis comumente abordadas – taxa de resfriamento, temperatura final do teste, cisalhamento da amostra durante o resfriamento e tempo de repouso – existe uma quinta variável cujo efeito tem sido pouco explorado: a temperatura inicial de resfriamento. As principais conclusões sobre o efeito da temperatura inicial obtidas a partir de testes reométricos realizados com dois petróleos parafínicos brasileiros, são: (i) a magnitude da temperatura inicial de resfriamento apresenta uma grande influência na tensão crítica necessária para reiniciar o escoamento do material em baixas temperaturas e (ii) para os dois petróleos parafínicos analisados, observou-se uma região de temperatura inicial crítica que resulta na maior temperatura de gelificação e maior tensão crítica para reiniciar o escoamento ao final do resfriamento. Experimentos iniciados em temperaturas superiores ou inferiores à região crítica apresentam tensões críticas e temperaturas de gelificação inferiores às obtidas naquelas situações;

No presente trabalho foi realizada uma extensa revisão bibliográfica dos trabalhos disponíveis na área de petróleo e na área de cristalização de materiais inorgânicos com o objetivo de entender o processo de nucleação e crescimento de sólidos na solução. Com base nessas análises e em resultados apresentados para óleos parafínicos formulados apenas com hidrocarbonetos, alguns conceitos foram melhor estabelecidos e propriedades definidas de forma mais criteriosa, tais como:

- (i) Durante o resfriamento, a temperatura em que é detectado o primeiro cristal de parafina é denominada temperatura de cristalização. Essa temperatura é dependente do histórico térmico e de cisalhamento do material;
- (ii) Durante o aquecimento de óleos parafínicos a temperatura em que os cristais de parafina não são mais detectados na solução é denominada temperatura de dissolução. Temperatura também dependente do histórico térmico do óleo parafínico;

- (iii) A $T_{eq,SL}$, maior temperatura em que pode haver sólido e líquido em equilíbrio em uma solução, é uma propriedade termodinâmica e, portanto, não pode ser dependente de históricos térmicos e de cisalhamento;
- (iv) A existência de um super-resfriamento é condição necessária para que ocorra a precipitação do primeiro sólido em solução. Portanto, mesmo em taxas de resfriamento muito baixas a temperatura de cristalização não é igual à $T_{eq,SL}$.
- (v) Uma metodologia experimental foi proposta para medir a $T_{eq,SL}$ de sistemas de hidrocarbonetos com base na existência da região metaestável. A partir da metodologia proposta, considera-se que a propriedade termodinâmica $T_{eq,SL}$ é igual a temperatura de dissolução quando o material é aquecido em taxas de aquecimento tendendo para zero;
- (vi) O termo TIAC – temperatura inicial de aparecimento dos cristais (em inglês, WAT) – não é utilizado no presente trabalho para evitar confusão de conceitos. De acordo com as definições existentes, TIAC seria a temperatura de cristalização. Como muitos autores negligenciam a existência do super-resfriamento, o termo normalmente se refere à temperatura de equilíbrio sólido-líquido.

Para a maior compreensão das condições de equilíbrio termodinâmico e para obter valores de referência para a temperatura de equilíbrio sólido-líquido, foi apresentado um modelo termodinâmico para determinar a $T_{eq,SL}$ de sistemas de hidrocarbonetos. Com base em um trabalho recente da literatura, o modelo de *Flory Free Volume* foi utilizado para calcular o coeficiente de atividade da fase líquida e o modelo de P-UNIQUAC para a fase sólida. O modelo foi validado utilizando uma mistura simples de n-alcenos e apresentou bons resultados na comparação com resultados experimentais do óleo formulado. A principal conclusão dessa análise é que os modelos termodinâmicos de equilíbrio sólido-líquido para determinar a $T_{eq,SL}$ não podem ser validados e comparados com valores de temperatura de cristalização obtidos durante o resfriamento de óleos parafínicos.

Com o objetivo de avaliar a influência do histórico térmico em sistemas compostos apenas por hidrocarbonetos, foram realizados testes reométricos com um óleo parafínico formulado variando não apenas a taxa de resfriamento imposta ao material mas também a temperatura inicial de resfriamento. Mostrou-se, a partir de um sistema de microscopia de campo claro, que quanto maior a taxa de resfriamento, maior a largura da região metaestável, maior a taxa de nucleação dos sólidos em solução e, conseqüentemente, menor o tamanho dos cristais formados ao final do teste.

Apesar de ser praticamente um consenso na literatura de que a tensão crítica necessária para reiniciar o escoamento diminui com a taxa de resfriamento observou-se para o óleo formulado um comportamento não monotônico da tensão crítica e dos módulos dinâmicos em função da taxa de resfriamento. Em outras palavras, existe uma faixa de valores impostos de taxa de resfriamento que proporcionam os maiores valores dos módulos dinâmicos e da tensão crítica para reiniciar o escoamento. A explicação existente na literatura, de que a diminuição da tensão crítica com a taxa de resfriamento para baixas magnitudes de \dot{T} estaria relacionada ao deslizamento do material (falha adesiva) foi descartada para os resultados apresentados. Foi apresentada uma hipótese para explicar a inversão de comportamento da tensão crítica e do módulo elástico na região de viscoelasticidade linear em função da taxa de resfriamento.

A situação em que se observa a maior tensão crítica seria a que apresenta o tamanho médio de sólidos precipitados no óleo formulado que possibilita o maior número de ligações entre os cristais de parafina. Quando maior o número de ligação entre os cristais, maior a tensão crítica e o módulo elástico do material. Para tamanhos de cristais maiores do que o observado na situação crítica, a quantidade de cristais e, conseqüentemente, o número de ligações entre esses cristais reduz consideravelmente, diminuindo a força coesiva do gel. Na situação oposta, para tamanhos menores de sólidos formados, os cristais passam a ser muito pequenos e, devido à redução do tamanho, diminui a possibilidade de ligação entre os cristais, fato que também diminui a força coesiva do gel.

Por fim, foi analisada a influência da temperatura inicial de resfriamento em óleos parafínicos compostos apenas por hidrocarbonetos. A partir de resultados reométricos, conclui-se que temperaturas iniciais elevadas aumentam o grau de super-resfriamento para a precipitação do primeiro cristal, ou seja, quanto maior a temperatura inicial imposta ao material e maior o tempo que o material é mantido nessa temperatura, menor a temperatura de cristalização durante o resfriamento. Apesar de afetar no comportamento do óleo formulado a influência da temperatura inicial de resfriamento é uma ordem de grandeza menor do que a influência da taxa de resfriamento. Portanto, os resultados apresentados das variações das propriedades reológicas de petróleos com variação da temperatura inicial não são explicados apenas pelo aumento da região metaestável. Como proposto por alguns autores, as resinas e os asfaltenos, depressores naturais de ponto de fluidez, devem ser outra forma de explicar esse fenômeno. Vale ressaltar que mesmo em temperaturas iniciais de teste superiores à $T_{eq,SL}$ o termo “eliminar o histórico térmico” amplamente utilizado na literatura não está correto. Ao menos para as situações testadas no presente trabalho, mesmo em temperaturas superiores à $T_{eq,SL}$, o termo correto seria “imposição de um novo histórico térmico” à amostra. Isso porque,

a temperatura inicial tem influência no comportamento de óleos parafínicos ao final do resfriamento.

6.1 Sugestões para trabalhos Futuros

Após as análises realizadas no presente trabalho propõe-se algumas possibilidades para estudos futuros:

- (a) Aprimorar os modelos para cálculo dos coeficientes de atividade tanto da fase líquida quanto da fase sólida e comparar com outros resultados experimentais;
- (b) Inserir moléculas de asfalto ou pequenas partículas sólidas no óleo formulado para verificar a influência desse novo componente na precipitação dos cristais de parafina. Teoricamente, a inserção desse novo componente faria com que a nucleação das parafinas fosse predominantemente heterogênea, i.e., com núcleos preferenciais para a precipitação dos primeiros cristais. Nesse caso, haveria a diminuição da largura da região metaestável e, conseqüentemente, um aumento do tamanho dos cristais formados;
- (c) Determinar a temperatura de cristalização e de dissolução utilizando outras taxas de deformação impostas durante o teste e inclusive utilizando testes oscilatórios que são muito próximos de testes estáticos. Dessa forma, é possível avaliar a influência da agitação mecânica na largura da região metaestável em sistemas de hidrocarbonetos;
- (d) Repetir os experimentos com temperatura inicial de resfriamento variadas e obter imagens dos cristais de parafina nessas diferentes situações. O objetivo seria avaliar se a temperatura inicial influencia no formato final dos cristais formados em baixas temperaturas.

ARTIGOS PUBLICADOS E CONFERÊNCIAS

Nesta seção são apresentados os artigos publicados em periódicos, os trabalhos apresentados pelo autor em diferentes conferências, além dos trabalhos que serão apresentados. Aqui são listados os trabalhos que tem relação direta com o tema apresentado nesta tese.

Artigos Publicados em Periódico

Andrade DEV, Cruz ACB, Franco AT, Negrão COR (2015) Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. *Rheologica Acta* 54:149–157.

Fernandes RR, Andrade DEV, Franco AT, Negrão COR (2017) The yielding and the linear-to-nonlinear viscoelastic transition of an elastoviscoplastic material. *J Rheol* 61:893–903.

Andrade DEV, Marcelino Neto MA, Negrão COR (2017) The importance of supersaturation on determining the solid-liquid equilibrium temperature of waxy oils. *Fuel* 206:516–523

Apresentação Oral em Conferências

Andrade DEV, Cruz ACB, Franco AT, Negrão COR (2013) The influence of cooling and shear on the gel strength of waxy crude oil. In: 22nd International Congress of Mechanical Engineering – COBEM, Ribeirão Preto – SP, Brasil.

Andrade DEV, Cruz ACB, Franco AT, Negrão COR (2013) The effect of initial temperature of cooling on the gel strength of waxy crude oil. In: *Viscoplastic Fluids: From Theory to Application*, Rueil-Malmaison – Île-de-France, França.

Andrade DEV, Takii BA, Franco AT, Negrão COR (2014) The influence of the initial cooling condition on the flow curve of waxy crude oil. In: 15th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering – ENCIT, Belém – PA, Brasil.

Andrade DEV, Marcelino Neto MA, Negrão COR (2015) Determination of the wax appearance temperature and the influence of the wax crystal morphology on the mechanical behavior of a model waxy-oil. In: VII Brazilian Conference on Rheology – BCR, Curitiba – PR, Brasil.

Andrade DEV, Baggio SCF, Balvedi GAS, Franco AT, Negrão COR (2015) The influence of the thermal history on the mechanical behavior of waxy crude oil. In: 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering – COBEM, Rio de Janeiro – RJ, Brasil.

Andrade DEV, Heller TJ, Marcelino Neto MA, Negrão COR (2016) The influence of the supercooling on the mechanical properties and crystal morphology of waxy oils. In: 16th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering - ENCIT, 2016, Vitória-ES, Brasil.

Andrade DEV, Marcelino Neto MA, Negrão COR (2017) A proposal to determine the thermodynamic solid-liquid equilibrium temperature of wax oils. In: 9th World Conference on Experimental Heat Transfer, Fluid Mechanics and Thermodynamics – ExHFT, Foz do Iguaçu – PR, Brasil. (Apresentado por professor Moisés A. Marcelino Neto).

Artigos Submetidos para Conferências

Andrade DEV, Marcelino Neto MA, Negrão COR (2017) An experimental study on determining the highest thermodynamic solid-liquid equilibrium temperature for waxy oils. In: 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering – COBEM, Curitiba – PR, Brasil. (Congresso ocorrerá em 3 a 8 de dezembro de 2017).

Andrade DEV, Marcelino Neto MA, Negrão COR (2017) Is there a direct relation among the cooling rate, the crystals morphology and the yield stress of waxy oils? In: 24th ABCM International Congress of Mechanical Engineering – COBEM, Curitiba – PR, Brasil. (Congresso ocorrerá em 3 a 8 de dezembro de 2017).

REFERÊNCIAS

- Abdallah DJ, Weiss RG (2000) n-Alkanes Gel n-Alkanes (and Many Other Organic Liquids). *Langmuir* 16:352–355.
- Abrams DS, Prausnitz JM (1975) Statistical thermodynamics of liquid mixtures: A new expression for the excess Gibbs energy of partly or completely miscible systems. *AIChE J* 21:116–128.
- Aftab S, Javanmardi J, Nasrifar K (2015) Experimental investigation and thermodynamic modeling of wax disappearance temperature for n-undecane+n-hexadecane+n-octadecane and n-tetradecane+n-hexadecane+n-octadecane ternary systems. *Fluid Phase Equilib* 403:70–77.
- Aiyejina A, Chakrabarti DP, Pilgrim A, Sastry MKS (2011) Wax formation in oil pipelines: A critical review. *Int J Multiph Flow* 37:671–694.
- Andrade DEV, Baggio SCF, Balvedi GAS, Franco AT, Negrão COR (2015a) The influence of the thermal history on the mechanical behavior of waxy crude oil. In: 23rd ABCM International Congress of Mechanical Engineering - COBEM.
- Andrade DEV, Cruz ACB, Franco AT, Negrão COR (2013) The influence of cooling and shear on the gel strength of waxy crude oil. In: 22nd International Congress of Mechanical Engineering - COBEM.
- Andrade DEV, Cruz ACB, Franco AT, Negrão COR (2015b) Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils. *Rheol Acta* 54:149–157.
- Andrade DEV, Fernandes RR, Santos TGM, Ceccon EV, da Cruz ACB, Franco AT, Negrão COR (2016a) Curve-fitting equation for prediction of the start-up stress overshoot of an oil-based drilling fluid. *J Pet Sci Eng*. doi: 10.1016/j.petrol.2016.07.037
- Andrade DEV, Heller TJ, Marcelino Neto MA, Negrão COR (2016b) The influence of the supercooling on the mechanical properties and crystal morphology of waxy oils. In: 16th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering.
- Andrade DEV, Marcelino Neto MA, Negrão COR (2015c) Determination of the wax appearance temperature and the influence of the wax crystal morphology on the mechanical behavior of a model waxy-oil. In: VII Brazilian Conference on Rheology – BCR.
- Andrade DEV, Marcelino Neto MA, Negrão COR (2017) The importance of supersaturation on determining the solid-liquid equilibrium temperature of waxy oils. *Fuel* 206:516–523.
- Andrade DEV, Takii BA, Franco AT, Negrão COR (2014) The influence of the initial cooling condition on the flow curve of waxy crude oil. In: 15th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering - ENCIT.
- Ashbaugh HS, Radulescu A, Prud RK, Schwahn D, Richter D, Fetters LJ (2002) Interaction of Paraffin Wax Gels with Random Crystalline / Amorphous Hydrocarbon Copolymers.

- Macromolecules 7044–7053.
- Astarita G (1990) Letter to the Editor: The engineering reality of the yield stress. *J Rheol* 34:275.
- ASTM (2011) D2500-11 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products, American Society for Testing and Materials.
- Azevedo LFA, Teixeira AM (2003) A Critical Review of the Modeling of Wax Deposition Mechanisms. *Pet Sci Technol* 21:393–408.
- Bagherinia R, Assareh M, Feyzi F (2016) An improved thermodynamic model for Wax precipitation using a UNIQUAC + PC-SAFT approach. *Fluid Phase Equilib* 425:21–30.
- Baldotto H. (2004) Avaliação da temperatura de início do aparecimento dos cristais (TIAC) e composição do primeiro cristal no fenômeno de precipitação parafínica em petróleos - método simplificado. Tese de doutorado, Universidade Estadual do Norte Fluminense, RJ, Brasil.
- Balmforth NJ, Frigaard IA, Ovarlez G (2014) Yielding to Stress: Recent Developments in Viscoplastic Fluid Mechanics. *Annu Rev Fluid Mech* 46:121–146.
- Barbato C, Nogueira B, Khalil M, Fonseca R, Gonçalves M, Pinto JC, Nele M (2014) Contribution to a more reproducible method for measuring yield stress of waxy crude oil emulsions. *Energy & Fuels* 28:1717–1725.
- Barnes HA, Walters K (1985) The yield stress myth? *Rheol Acta* 24:323–326.
- Bhat N V, Mehrotra AK (2004) Measurement and Prediction of the Phase Behavior of Wax - Solvent Mixtures : Significance of the Wax Dis appearance Temperature. *Ind Eng Chem Res* 43:3451–3461.
- Bird RB, Armstrong RC, Hassager O (1987) Dynamics of Polymeric Liquids. Vol. 1, 6nd ed., John Wiley and Sons: New York, USA
- Bondi A (1964) van der Waals Volumes and Radii. *J Phys Chem* 68:441–451.
- Bonn D, Paredes J, Denn MM, Berthier L, Divoux T, Manneville S (2015) Yield Stress Materials in Soft Condensed Matter. arXiv:1502.05281v1 [cond-mat.soft].
- Borghi G, Correra S, Merlini M, Carniani C (2003) Prediction and Scaleup of Waxy Oil Restart Behavior. *SPE J* 80259.
- Bott TR (1997) Aspects of crystallization fouling. *Exp Therm Fluid Sci* 14:356–360.
- Briard AJ, Bouroukba M, Petitjean D, Dirand M (2004) Thermodynamic properties of multialkane synthetic and real petroleum mixtures. *J Chem Eng Data* 49:1201–1213.
- Broadhurst MG (1962) An analysis of the solid phase behavior oh the normal paraffins. *J Res Natl Bur Stand - A Phys Chem* 66A:241–249.
- Cabanillas JLP (2006) Deposição de Parafina em Escoamento Laminar na Presença de

- Cristais em Suspensão. Dissertação de Mestrado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Cao K, Wei X, Li B, Zhang J, Yao Z (2013) Study of the Influence of Imidization Degree of Poly (styrene- co -octadecyl maleimide) as Waxy Crude Oil Flow Improvers. *Energy & Fuels* 27:640–645.
- Cardoso AV (2005) Ciência dos Materiais Multimídia. <<http://cienciadosmateriais.org>> Laboratório de Material Didático - Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC).
- Carlton C, Ferreira PJ (2007) What is Behind the Inverse Hall-Petch Behavior in Nanocrystalline Materials? *MRS Proc* 976:0976–EE01.
- Cawkwell MG, Charles ME (1987) An improved model for start-up of pipelines containing gelled crude oil. *J Pipelines* 7:41–52.
- Chang C, Boger DV, Nguyen QD (2000) Influence of Thermal History on the Waxy Structure of Statically Cooled Waxy Crude Oil. *SPE J* 5:2–3.
- Chang C, Boger DV, Nguyen QD (1998) The Yielding of Waxy Crude Oils. *Ind Eng Chem Res* 37:1551–1559.
- Chang C, Nguyen QD, Rønningsen HP (1999) Isothermal start-up of pipeline transporting waxy crude oil. *J Nonnewton Fluid Mech* 87:127–154.
- Chen S, Øye G, Sjoblom J (2006) Characterization and rheological properties of waxy oils. *Annu. Trans. Nord. Rheol. Soc.* 14:6–11.
- Chen W, Zhao Z (2006) Thermodynamic Modeling of Wax Precipitation in Crude Oils. *Chinese J Chem Eng* 14:685–689.
- Claudy P, Létoffé JM, Neff B, Damin B (1986) Diesel fuels: determination of onset crystallization temperature, pour point and filter plugging point by differential scanning calorimetry. Correlation with standard test methods. *Fuel* 65:861–864.
- COPPE (2009) Corrida para o mar - Os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal. <www.coppe.ufrj.br/pdf_revista/coppe_pre-sal.pdf>. Acessado em:22/08/2014
- Coutinho JAP (1998) Predictive UNIQUAC: A new model for the description of multiphase solid-liquid equilibria in complex hydrocarbon mixtures. *Ind Eng Chem Res* 37:4870–4875.
- Coutinho JAP, Andersen SI, Stenby EH (1995) Evaluation of activity coefficient models in prediction of alkane solid-liquid equilibria. *Fluid Phase Equilib* 103:23–39.
- Coutinho JAP, Knudsen K, Andersen SI, Stenby EH (1996) A local composition model for paraffinic solid solutions. *Chem Eng Sci* 51:3273–3282.
- Coutinho JAP, Ruffier-Méray V (1997) Experimental Measurements and Thermodynamic Modeling of Paraffinic Wax Formation in Undercooled Solutions. *IndEngChem Res* 36:4977–4983.

- Coutinho JAP, Stenby EH (1996) Predictive Local Composition Models for Solid / Liquid Equilibrium in n -Alkane Systems : Wilson Equation for Multicomponent Systems. *Ind Eng Chem Res* 35:918–925.
- Davenport TC, Somper RSH (1971) The Yield Value and Breakdown of Crude Oil Gels. *J Inst Pet* 57:86–105.
- Davidson MR, Nguyen QD, Chang C, Rønningsen HP (2004) A model for restart of a pipeline with compressible gelled waxy crude oil. *J Nonnewton Fluid Mech* 123:269–280.
- de Souza Mendes PR (2009) Modeling the thixotropic behavior of structured fluids. *J Nonnewton Fluid Mech* 164:66–75.
- de Souza Mendes PR (2011) Thixotropic elasto-viscoplastic model for structured fluids. *Soft Matter* 7:2471.
- Dimitriou CJ (2013) The rheological complexity of waxy crude oils : Yielding , thixotropy and shear heterogeneities. Massachusetts Institute of Technology, PhD Thesis, USA.
- Dimitriou CJ, McKinley GH (2014) A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: a thixotropic yield stress fluid. *Soft Matter* 10:6619–44.
- Dimitriou CJ, McKinley GH, Venkatesan R (2011) Rheo-PIV analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils. *Energy & Fuels* 25:3040–3052.
- Dirand M, Chevallier V, Provost E, Bouroukba M, Petitjean D (1998) Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid deposits: structural and thermodynamic state. *Fuel* 77:1253–1260.
- Dullaert K, Mewis J (2006) A structural kinetics model for thixotropy. *J Nonnewton Fluid Mech* 139:21–30.
- Duncke ACP (2015) Morfologia de parafinas em petróleo, sistemas modelo e emulsões água/óleo por meio de microscopia óptica. Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Edwards Y, Redelius P (2003) Rheological effects of waxes in bitumen. *Energy & Fuels* 17:511–520.
- EES - Klein SA (2015) Engineering Equation Solver User's Manual, F-Chart Software, Middletonm, WI, USA.
- El-Gamal IM (1998) Combined effects of shear and flow improvers: The optimum solution for handling waxy crudes below pour point. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 135:283–291.
- El-Gendy H, Alcoutlabi M, Jemmett M, Deo M, Magda J, Venkatesan R, Montesi A (2012) The propagation of pressure in a gelled waxy oil pipeline as studied by particle imaging velocimetry. *AIChE J* 58:302–311.
- Elsharkawy AM, Al-Sahhaf TA, Fahim MA (2000) Wax deposition from Middle East crudes.

- Fuel 79:1047–1055.
- Erickson DD, Niesen VG, Brown TS (1993) Thermodynamic measurement and prediction of paraffin precipitation in crude oil. Proc - SPE Annu Tech Conf Exhib Pi:933–948.
- Ewkeribe CK (2008) Quiescent gelation of waxy crudes and restart of shut-in subsea pipelines. University of Oklahoma, Master Thesis, Oklahoma, Norman, Estados Unidos.
- Fernandes RR, Andrade DEV, Franco AT, Negrão COR (2016) Correlation Between The Gel-Liquid Transition Stress And The Storage Modulus Of An Oil-Based Drilling Fluid. J Nonnewton Fluid Mech 231:6–10.
- Fernandes RR, Andrade DEV, Franco AT, Negrão COR (2017) The yielding and the linear-to-nonlinear viscoelastic transition of an elastoviscoplastic material. J Rheol 61:893–903.
- Ferris SW, Cowles HC (1945) Crystal behavior of paraffin wax. Ind Eng Chem 37:1054–1062.
- Flory PJ (1953) Principles of Polymer Chemistry. Cornell University Press, Ithaca, NY, Estados Unidos.
- Flory PJ (1941) Thermodynamics of High Polymer Solutions. J Chem Phys 9:660.
- Fossen M, Øyangen T, Velle OJ (2013) Effect of the pipe diameter on the restart pressure of a gelled waxy crude Oil. Energy & Fuels 27:3685–3691.
- Fredenslund A, Jones RL, Prausnitz JM (1975) Group-contribution estimation of activity coefficients in nonideal liquid mixtures. AIChE J 21:1086–1099.
- Frigaard IA, Paso KG, de Souza Mendes PR (2017) Bingham's model in the oil and gas industry. Rheol Acta 259–282.
- Geri M, Venkatesan R, Sambath K, McKinley GH (2017) Thermokinematic memory and the thixotropic elasto-viscoplasticity of waxy crude oils. J Rheol (N Y N Y) 61:427–454.
- Ghanaei E, Esmailzadeh F, Fathikalajahi J (2012) Wax formation from paraffinic mixtures: A simplified thermodynamic model based on sensitivity analysis together with a new modified predictive UNIQUAC. Fuel 99:235–244.
- Ghannam MT, Hasan SW, Abu-Jdayil B, Esmail N (2012) Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability. J Pet Sci Eng 81:122–128.
- Gimzewski E, Audley G (1993) Monitoring wax crystallisation in diesel using differential scanning calorimetry (DSC) and microcalorimetry. Thermochim Acta 214:149–155.
- Guo X, Pethica BA, Huang JS, Adamson DH, Prud'homme RK (2006a) Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene). Energy & Fuels 20:250–256.
- Guo X, Pethica BA, Huang JS, Adamson DH, Prud'homme RK (2006b) Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene). Energy & Fuels 20:250–256.

- Guo X, Pethica BA, Huang JS, Prud'homme RK, Adamson DH, Fetters LJ (2004) Crystallization of mixed paraffin from model waxy oils and the influence of microcrystalline poly(ethylene-butene) random copolymers. *Energy & Fuels* 18:930–937.
- Guozhong Z, Gang L (2010) Study on the wax deposition of waxy crude in pipelines and its application. *J Pet Sci Eng* 70:1–9.
- Hall EO (1951) The deformation and ageing of mild steel: III Discussion of results. *Proc Phys Soc* 64:747–753.
- Hammami A, Mehrotra AK (1995a) Liquid-solid-solid thermal behaviour of nC₄₄H₉₀+nC₅₀H₁₀₂ and nC₂₅H₅₂+nC₂₈H₅₈ paraffinic binary mixtures. *Fluid Phase Equilib* 111:253–272.
- Hammami A, Mehrotra AK (1995b) Thermal behaviour of polymorphic n-alkanes: effect of cooling rate on the major transition temperatures. *Fuel* 74:96–101.
- Hammami A, Raines MA (1999) Paraffin Deposition From Crude Oils: Comparison of Laboratory Results With Field Data. *SPE J* 4:9–18.
- Hansen AB, Larsen E, Pedersen WB, Nielsen AB, Rønningsen HP (1991) Wax precipitation from North Sea crude oils. 3. Precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry. *Energy & Fuels* 5:914–923.
- Hansen JH, Fredenslund A, Pedersen KS, Rønningesen HP (1988) A Thermodynamic Model for Predicting Wax Formation in Crude Oils. *AIChE J* 34:1937–1942.
- Hansen N (2004) Hall-petch relation and boundary strengthening. *Scr Mater* 51:801–806.
- Hartnett JP, Hu RYZ (1989) Technical note: The yield stress - an engineering reality. *J Rheol* 33:671–679.
- He C, Ding Y, Chen J, Wang F, Gao C, Zhang S, Yang M (2016) Influence of the nano-hybrid pour point depressant on flow properties of waxy crude oil. *Fuel* 167:40–48.
- Hou L (2012) Experimental study on yield behavior of Daqing crude oil. *Rheol Acta* 51:603–607.
- Hou L, Zhang J (2010) A Study on Creep Behavior of Gelled Daqing Crude Oil. *Pet Sci Technol* 28:690–699.
- Houska M (1981) Engineering aspects of the rheology of thixotropic liquids. Czech Technical University of Prague
- Huggins ML (1941) Solutions of long chain compounds. *J Chem Phys* 9:440.
- Hutter JL, Hudson S, Smith C, Tetervak A, Zhan J (2004) Banded crystallization of tricosane in the presence of kinetic inhibitors during directional solidification. *J Cryst Growth* 273:292–302.
- Hyun K, Baik ES, Ahn KH, Lee SJ, Sugimoto M, Koyama K (2007) Fourier-transform rheology under medium amplitude oscillatory shear for linear and branched polymer

- melts. *J Rheol* (N Y N Y) 51:1319–1342.
- Hyun K, Wilhelm M, Klein CO, Cho KS, Nam JG, Ahn KH, Lee SJ, Ewoldt RH, McKinley GH (2011) A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS). *Prog Polym Sci* 36:1697–1753.
- ICL - Imperial College London (2013) Rock Library - Glossary: Crystal System. <<https://wwwf.imperial.ac.uk>>. Acessado em:7/03/2016
- Ijeomah CE, Dandekar AY, Chukwu GA, Khataniar S, Patil SL, Baldwin AL (2008) Measurement of wax appearance temperature under simulated pipeline (dynamic) conditions. *Energy & Fuels* 22:2437–2442.
- Imai T, Nakamura K, Shibata M (2001) 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.
- Japper-Jaafar A, Bhaskoro PT, Mior ZS (2016) A new perspective on the measurements of wax appearance temperature: Comparison between DSC, thermomicroscopy and rheometry and the cooling rate effects. *J Pet Sci Eng* 147:672–681.
- Jemmett MR, Magda JJ, Deo MD (2013) Heterogeneous Organic Gels: Rheology and Restart. *Energy & Fuels* 27:1762–1771.
- Ji H-Y, Tohidi B, Danesh A, Todd AC (2004) Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach. *Fluid Phase Equilib* 216:201–217.
- Jiang Z, Hutchinson JM, Imrie CT (2001) Measurement of the wax appearance temperatures of crude oils by temperature modulated differential scanning calorimetry. *Fuel* 80:367–371.
- Jones AG (2002) *Crystallization process systems*. Butterworth-Heinemann, London, UK.
- Kakitani C (2014) Estudo do equilíbrio de fases de hidratos de metano e da mistura metano e dióxido de carbono. Dissertação de Mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, Brasil.
- Kané M, Djabourov M, Volle JL (2004) Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions. *Fuel* 83:1591–1605.
- Kané M, Djabourov M, Volle JL, Lechaire JP, Frebourg G (2003) Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. *Fuel* 82:127–135.
- Kasumu AS, Arumugam S, Mehrotra AK (2013) Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of “waxy” mixtures. *Fuel* 103:1144–1147.
- Kjøraas M (2013) *Structure of Paraffin Wax Deposits in Subsea Pipelines*. Master Thesis, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway.
- Kok M V, Létoffé JM, Claudy P, Martin D, Garcin M, Vollet JL (1996) Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry,

- thermomicroscopy and viscometry. *Fuel* 75:787–790.
- Kruka VR, Cadena ER, Long TE (1995) Cloud-Point Determination for Crude Oils. *J Pet Technol* 47:681–687.
- Küchenmeister C, Oldörp K (2011) Application note V-248: Well prepared - Good results.
- Kudinova NR (2017) Modeling plasticity of materials with nanostructure. *IOP Conf Ser Mater Sci Eng* 179:12045.
- Kumar L, Lawrence C, Sjöblom J (2014) Mechanism of pressure propagation and weakly compressible homogeneous and heterogeneous thixotropic gel breakage to study flow restart. *RSC Adv* 4:27493.
- Kumar L, Paso K, Sjöblom J (2015) Numerical study of flow restart in the pipeline filled with weakly compressible waxy crude oil in non-isothermal condition. *J Nonnewton Fluid Mech* 223:9–19.
- Kumar L, Skjæraasen O, Hald K, Paso K, Sjöblom J (2016) Nonlinear rheology and pressure wave propagation in a thixotropic elasto-viscoplastic fluids, in the context of flow restart. *J Nonnewton Fluid Mech* 231:11–25.
- Lee HS, Singh P, Thomason WH, Fogler HS (2008) Waxy oil gel breaking mechanisms: Adhesive versus cohesive failure. *Energy & Fuels* 22:480–487.
- Li C, Yang Q, Lin M (2009) Effects of stress and oscillatory frequency on the structural properties of Daqing gelled crude oil at different temperatures. *J Pet Sci Eng* 65:167–170.
- Lin M, Li C, Yang F, Ma Y (2011) Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling. *J Pet Sci Eng* 77:351–358.
- Lopes-da-Silva JA, Coutinho JAP (2007) Analysis of the isothermal structure development in waxy crude oils under quiescent conditions. *Energy & Fuels* 21:3612–3617.
- Magda JJ, El-Gendy H, Oh K, Deo MD, Montesi A, Venkatesan R (2009) Time-dependent rheology of a model waxy crude oil with relevance to gelled pipeline restart. *Energy & Fuels* 23:1311–1315.
- Magda JJ, Elmadhoun A, Wall P, Jemmett M, Deo MD, Greenhill KL, Venkatesan R (2013) Evolution of the Pressure Profile during the Gelation and Restart of a Model Waxy Crude Oil. *Energy & Fuels* 27:1909–1913.
- Mannheimer WA (2002) *Microscopia dos Materiais - Uma introdução*. E-Papers Serviços Editoriais, Rio de Janeiro - RJ
- Marchesini FH, Alicke AA, de Souza Mendes PR, Ziglio CM (2012) Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation. *Energy & Fuels* 26:2566–2577.
- Marchesini FHO (2012) *Rheology of Waxy Crude Oils*. Tese de Doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brasil.

- Margarone M, Borghi G, Correra S (2010) One Dimensional Modelling and Experimental Validation of Gelled Waxy Oils Restart. SPE J 128480.
- Martos C, Coto B, Espada JJ, Robustillo MD, Peña JL, Merino-Garcia D (2010) Characterization of Brazilian Crude Oil Samples To Improve the Prediction of Wax Precipitation in Flow Assurance Problems. Energy & Fuels 24:2221–2226.
- Mendes R (2015) Rheological behavior and modeling of waxy crude oils in transient flows. Tese de Doutorado, Université Paris-EST, França.
- Mendes R, Vinay G, Coussot P (2016) On the yield stress and minimum pressure for simulating the flow restart of a waxy crude oil pipeline. Energy & Fuels *acs.energyfuels.6b02576*.
- Mendes R, Vinay G, Ovarlez G, Coussot P (2015a) Modeling the rheological behavior of waxy crude oils as a function of flow and temperature history. J Rheol 59:703–732.
- Mendes R, Vinay G, Ovarlez G, Coussot P (2015b) Reversible and irreversible destructuring flow in waxy oils: An MRI study. J Nonnewton Fluid Mech 220:77–86.
- Meray VR, Volle J-L, Schranz CJP, Le Marechal P, Behar E (1993) Influence of Light Ends on the Onset Crystallization Temperature of Waxy Crudes Within the Frame of Multiphase Transport. SPE Annu Tech Conf Exhib 369–378.
- Merino-Garcia D, Margarone M, Correra S (2007) Kinetics of Waxy Gel Formation from Batch Experiments. Energy & Fuels 21:1287–1295.
- Metivaud V, Rajabalee F, Oonk HAJ, Mondieig D, Haget Y (1999) Complete determination of the solid (RI)-liquid equilibria of four consecutive n-alkane ternary systems in the range C₁₄H₃₀-C₂₁H₄₄ using only binary data. Can J Chem Can Chim 77:332–339.
- Miranda PEV, Miscow GF (2002) Utilização de contraste por interferência diferencial na identificação de bandas de deslizamento produzidas por fadiga. In: CONAMET / SAM - SIMPOSIO MATERIA.
- Monger-McClure TG, Tackett JE, Merrill LS (1999) Comparisons of Cloud Point Measurement and Paraffin Prediction Methods. SPE Prod Facil 14:5–8.
- Mullin JW (2001) Crystallization. 4th ed. Butterworth-Heinemann, London
- Nývlt J, Hostomsky J, Giulietti M (2001) Crystallization (in portuguese). EdUFSCar/IPT, São Carlos - SP/BR
- Oliveira GM, Negrão COR (2015) The effect of compressibility on flow start-up of waxy crude oils. J Nonnewton Fluid Mech 220:137–147.
- Oliveira MCK, Teixeira A, Vieira LC, Carvalho RM, Carvalho ABM, Couto BC (2012) Flow assurance study for waxy crude oils. Energy & Fuels 26:2688–2695.
- Oliveira AP de (1998) Estudo Experimental e Modelagem Termodinâmica da Precipitação de Parafinas em Sistemas Modelos. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil.

- Padgett PW, Hefley DG, Henriksen A (1926) Wax crystallization a preliminary report. *Ind Eng Chem Res* 18:832–835.
- Paiva FL, Marchesini FH, Calado VMA, Galliez AP (2017) Wax Precipitation Temperature Measurements Revisited: The Role of the Degree of Sample Confinement. *Energy & Fuels* [acs.energyfuels.7b00812](https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b00812).
- Palermo LCM, Souza Jr NF, Louzada HF, Bezerra MCM, Ferreira LS, Lucas EF (2014) Development of Multifunctional Formulations for Inhibition of Waxes and Asphaltenes Deposition. *Brazilian J Pet Gas* 7:181–192.
- Palermo T, Tournis E (2015) Viscosity prediction of waxy oils: Suspension of Fractal Aggregates (SoFA) model. *Ind Eng Chem Res* 54:4526–4534.
- Pan HQ, Firoozabadi A, Fotland P (1997) Pressure and composition effect on wax precipitation: Experimental data and model results. *Spe Prod Facil* 12:250–258.
- Paso K, Kallevik H, Sjöblom J (2009) Measurement of wax appearance temperature using near-infrared (NIR) scattering. *Energy & Fuels* 23:4988–4994.
- Paso K, Senra M, Yi Y, Sastry AM, Fogler HS (2005) Paraffin Polydispersity Facilitates Mechanical Gelation. *Ind Eng Chem Res* 44:7242–7254.
- Pedersen KS, Rønningsen HP (2000) Effect of precipitated wax on viscosity - a model for predicting non-Newtonian viscosity of crude oils. *Energy & Fuels* 14:43–51.
- Pedersen KS, Skovborg P, Rønningsen HP (1991) Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 4. Thermodynamic Modeling. *Energy & Fuels* 924–932.
- Pedersen KS, Thomassen P, Fredenslund A (1984) Thermodynamics of Petroleum Mixtures Containing Heavy Hydrocarbons. 1. Phase Envelope Calculations by Use of the Soave-Redlich-Kwong Equation of State. *Ind Eng Chem Process* 23:163–170.
- Pereira RCL, Carvalho M, Couto BC, Oliveira CK De, Eberlin MN, Vaz BG (2014) Waxy Crude Oil Emulsion Gel: Chemical Characterization of Emulsified Phase Extract Components. *Energy & Fuels* 7352–7358.
- Petch NJ (1953) The Cleavage Strength of Polycrystals. *J Iron Steel Inst* 174:25–28.
- Petrobras (2015) Diário do Pré-Sal. <<https://diariodopresal.wordpress.com/petroleo-e-gas/>>. Acessado em:11/06/2014
- Phillips DA, Forsdyke IN, McCracken IR, Ravenscroft PD (2011) Novel approaches to waxy crude restart: Part 1: Thermal shrinkage of waxy crude oil and the impact for pipeline restart. *J Pet Sci Eng* 77:237–253.
- Plomp M, Van Enkevort WJP, Van Hoof PJCM, Van de Streek CJ (2003) Morphology of and dislocation movement in n-C40H82 paraffin crystals grown from solution. *J Cryst Growth* 249:600–613.
- Prausnitz JM, Lichtenthaler RN, Azevedo EG (1986) *Molecular Thermodynamic of Fluid-Phase Equilibria*, 2nd edn. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, USA

- Rachford HH, Rice JD (1952) Procedure for Use of Electronic Digital Computers in Calculating Flash Vaporization Hydrocarbon Equilibrium. *J Pet Technol* 4:3–4.
- Reed-Hill RE (1982) *Princípios de Metalurgia Física*. 2^o ed. Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, Brasil.
- Remizov S (2000) Structural and rheological properties of microheterogeneous systems “solid hydrocarbons–liquid hydrocarbons.” *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 175:271–275.
- Ribeiro FS, Souza Mendes PR, Braga SL (1997) Obstruction of pipelines due to paraffin deposition during the flow of crude oils. *Int J Heat Mass Transf* 40:4319–4328.
- Rønningsen HP, Bjorndal B, Hansen AB, Pedersen WB (1991) Wax precipitation from North Sea crude oils. 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. *Energy & Fuels* 5:895–908.
- Rønningsen PH (1992) Rheological behaviour of gelled, waxy North Sea crude oils. *J Pet Sci Eng* 7:177–213.
- Rosso N (2014) Análise experimental do reinício do escoamento de petróleo parafínico em tubulações. Dissertação de Mestrado, PPGEM, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba-PR, Brasil.
- Rosso N, Andrade DEV, Negrão COR (2015) Flow Start-up of waxy crude oil in pipelines – An experimental analysis. In: VII Brazilian Conference on Rheology – BCR.
- Sadeghazad A, Christiansen RL, Sobhi GA, Edalat M (2000) The prediction of cloud point temperature: In wax deposition. *SPE J*. doi: 10.2118/64519-MS
- Santos JST (2009) Estudo experimental e numérico da parafinação em escoamento de hidrocarbonetos em dutos produtores. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Santos PC. (1994) Precipitação de parafina em misturas de petróleo: medidas experimentais e modelagem termodinâmica. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, SP, Brasil.
- Schiotz J, Tolla FD Di, Jacobsen KW (1998) Softening of nanocrystalline metals at very small grain sizes. *Nature* 391:561–563.
- Schuh CA, Nieh TG (2003) Hardness and Abrasion Resistance of Nanocrystalline Nickel Alloys Near the Hall-Petch Breakdown Regime. *Mat Res Soc Symp Proc Vol 740 © 2003 Mater Res Soc I181 740:1–6*.
- Schurz J (1990) The yield stress - An empirical reality. *Rheol Acta* 29:170–171.
- Senra M, Panacharoensawad E, Kraiwattanawong K, Singh P, Fogler HS (2008) Role of n-alkane polydispersity on the crystallization of n-alkanes from solution. *Energy & Fuels* 22:545–555.
- Senra M, Scholand T, Maxey C, Fogler HS (2009) Role of Polydispersity and

- Cocrystallization on the Gelation of Long-Chained n-Alkanes in Solution. *Energy & Fuels* 23:5947–5957.
- Sestak J, Charles ME, Cawkwell MG, Houska M (1987) Start-up of gelled crude oil pipelines. *J Pipelines* 6:15–24.
- Setaram (2017) MICRODSC7 EVO (Microcalorimetry). <http://www.setaram.com/product_categories/thermal-analysis/>. Acessado em:6/04/2016
- Silva JAL, Coutinho JAP (2004) Dynamic rheological analysis of the gelation behaviour of waxy crude oils. *Rheol Acta* 43:433–441.
- Singh P, Fogler HS, Nagarajan N (1999) Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer. *J Rheol* 43:1437–1459.
- Sloan ED (2005) A changing hydrate paradigm - From apprehension to avoidance to risk management. *Fluid Phase Equilib* 228–229:67–74.
- Sloan ED, Koh CA (2008) *Clathrate Hydrate of Natural Gases*. 3rd ed. Taylor & Francis Group, FL, USA
- Smith JM, Van Ness HC, Abbot MM (2001) *Introduction to chemical engineering thermodynamics*, Sixth Edit. McGraw-Hill, New York, EUA.
- Smith PB, Ramsden RMJ (1978) The prediction of oil gelation in submarine pipelines and the pressure required for restarting flow. In: *Europeans Offshore Petroleum Conference & Exhibition*.
- Soares EJ, Thompson RL, Machado A (2013) Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent-yield-stress nature. *Appl Rheol*. doi: 10.3933/ApplRheol-23-62798
- Söhnel O, Garside J (1992) *Precipitation: basic principles and industrial applications*. Butterworth-Heinemann, Oxford, England.
- Souza Mendes PR, Soares FSMA, Ziglio CM, Gonçalves M (2012) Startup flow of gelled crudes in pipelines. *J Nonnewton Fluid Mech* 179–180:23–31.
- Stefanescu DM (1988) *ASM Metals Handbook - Casting*. 9th ed. ASM International, USA
- Taggart AM, Voogt F, Clydesdale G, Roberts KJ (1996) An Examination of the Nucleation Kinetics of n-Alkanes in the Homologous Series C₁₃H₂₈ to C₃₂H₆₆, and Their Relationship to Structural Type, Associated with Crystallization from Stagnant Melts. *Langmuir* 12:5722–5728.
- Tamman G (1925) *States of aggregation*. (Translated by R.G. Mehl), van Nostrand, New York.
- Tarcha B a., P. Forte BP, Soares EJ, Thompson RL (2015) Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils. *Rheol Acta* 54:479–499.

- Thomas JE, Triggia AA, Correia CA, Verotti Filho C, Xavier JA Di, Machado JCV, Souza Filho JE, Paula JL, Rossi NCM, Pitombo NES, Gouvea PCVM, Carvalho RS, Barragan RV (2001) Fundamentos de Engenharia de Petroleo. Editora Interciência, Rio de Janeiro - RJ
- Tinsley JF, Jahnke JP, Dettman HD, Prud'home RK (2009) Waxy gels with asphaltenes 1: Characterization of precipitation, gelation, yield stress, and morphology. *Energy & Fuels* 23:2056–2064.
- Tissot BP, Welte DH (1984) *Petroleum Formation and Occurrence*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Tiwary D, Mehrotra AK (2004) Phase Transformation and Rheological Behaviour of Highly Paraffinic “ Waxy ” Mixtures. *Can J Chem Eng* 82:162–174.
- Turner W. (1971) Normal Alkane. *Ind Eng Chem Res Dev* 10:238–260.
- UOP (1959) Calculation of UOP characterization factor and estimation of molecular weight of petroleum oils. Illinois, (UOP 375-59) 561–580.
- Venkatesan R (2004) The deposition and rheology of organic gels. PhD thesis, University of Michigan, USA.
- Venkatesan R, Nagarajan NR, Paso K, Yi YB, Sastry AM, Fogler HS (2005) The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chem Eng Sci* 60:3587–3598.
- Venkatesan R, Östlund JA, Chawla H, Wattana P, Nydén M, Fogler HS (2003) The effect of Asphaltenes on the Gelation of Waxy Oils. *Energy & Fuels* 17:1630–1640.
- Venkatesan R, Probjot S, Fogler H (2002) Delineating the Pour Point and Gelation Temperature of Waxy Crude Oils. *SPE J* 7:349–352.
- Vieira LC (2008) Estudo do efeito da pressão sobre o fenômeno de cristalização de parafinas de petróleos. Tese de Doutorado, IMA, Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Vieira LC, Buchuid MB, Lucas EF (2010) Effect of pressure on the crystallization of crude oil waxes. I. selection of test conditions by microcalorimetry. *Energy and Fuels* 24:2208–2212.
- Visintin RFG, Lapasin R, Vignati E, D'Antona P, Lockhart TP (2005) Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels. *Langmuir* 21:6240–6249.
- Wachs A, Vinay G, Frigaard I (2009) A 1.5D numerical model for the start up of weakly compressible flow of a viscoplastic and thixotropic fluid in pipelines. *J Nonnewton Fluid Mech* 159:81–94.
- Wardhaugh LT, Boger DV (1987) Measurement of the unique flow properties of waxy crude oils. *Chem Eng Res Des* 65:74–83.
- Wardhaugh LT, Boger D V (1991) Flow Characteristics of Waxy Crude Oils - Application to Pipeline Design. *AIChE J* 37:871–885.

- Webber RM (2001) Yield Properties of Wax Crystal Structures Formed in Lubricant Mineral Oils. *Ind Eng Chem Res* 40:195–203.
- Webber RM (1999) 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.
- Winter HH (2002) The Critical Gel - The Universal Material State between Liquid and Solid. In: *Structure and Dynamics of Polymer and Colloidal Systems*. pp 439–470
- Won KW (1986) Thermodynamics for Solid Solution-Liquid-Vapor Equilibria: Wax Phase Formation. *Fluid Phase Equilib* 30:265–279.
- Won KW (1989) Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures. *Fluid Phase Equilib* 53:377–396.
- Yang F, Li C, Wang D (2013) Studies on the Structural Characteristics of Gelled Waxy Crude Oils Based on Scaling Model. *Energy & Fuels* 27:1307–1313.
- Yang F, Yao B, Li C, Sun G, Ma X (2017) Oil dispersible polymethylsilsesquioxane (PMSQ) microspheres improve the flow behavior of waxy crude oil through spacial hindrance effect. *Fuel* 199:4–13.
- Yang J, Wang W, Huang H, Shi G, Shi B, Cheng B, Gong J (2016) Prediction of solid-liquid equilibrium in paraffinic systems with new solid solution model. *Fluid Phase Equilib* 427:504–512.
- Yao B, Li C, Yang F, Zhang Y, Xiao Z, Sun G (2016) Structural properties of gelled Changqing waxy crude oil benefitted with nanocomposite pour point depressant. *Fuel* 184:544–554.
- Yi S, Zhang J (2011) Relationship between waxy crude oil composition and change in the morphology and structure of wax crystals induced by pour-point-depressant beneficiation. *Energy & Fuels* 25:1686–1696.
- Yoshimura AS, Prud'homme RK (1988) Wall Slip Effects on Dynamic Oscillatory Measurements. *J Rheol (N Y N Y)* 32:575–584.
- Zaky MT, Mohamed NH (2010) Comparative study on separation and characterization of high melting point macro- and micro-crystalline waxes. *J Taiwan Inst Chem Eng* 41:360–366.
- Zhao Y, Kumar L, Paso K, Ali H, Sa J, Sjo J (2012) Gelation and Breakage Behavior of Model Wax – Oil Systems: Rheological Properties and Model Development.
- Zhao Y, Paso K, Sjöblom J (2014) Thermal behavior and solid fraction dependent gel strength model of waxy oils. *J Therm Anal Calorim* 117:403–411.
- Zhou X, Thomas FB, Moore RG (1996) Modelling of Solid Precipitation from Reservoir Fluid. *J Can Pet Technol* 35:35–45.
- Zílio EL, Pinto UB (2002) Identification and distribution of the main groups of components present in brazilian crude oils. *Bol Técnico Petrobras* 45:21–25.

APÊNDICE A – INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA INICIAL DE RESFRIAMENTO NAS CARACTERÍSTICAS REOLÓGICAS DE PETRÓLEOS PARAFÍNICOS

“Devemos aceitar com serenidade as coisas que não podemos modificar, ter coragem para modificar as que podemos e sabedoria para distinguir umas das outras.”
(Francisco de Assis)

Como mencionado no Capítulo 1, inúmeros trabalhos foram realizados na literatura com o intuito de prever a influência de fatores relacionados aos históricos térmicos e de cisalhamento que afetam o comportamento mecânico de óleos parafínicos em baixas temperaturas. Mantendo a composição da solução constante, conclui-se que quatro fatores tiveram maior ênfase nos estudos apresentados: (i) temperatura de teste, (ii) taxa de resfriamento, (iii) taxa de deformação ou tensão de cisalhamento aplicadas durante o resfriamento e (iv) o tempo de repouso. Existe um quinto fator que pode influenciar o comportamento do petróleo e que foi muito pouco estudado na literatura: temperatura de aquecimento ou, como mencionada no presente trabalho, a temperatura inicial de resfriamento, T_i .

Nota-se que apesar da temperatura inicial de resfriamento ter sido observada como fator relevante para determinar o comportamento de óleos parafínicos em baixas temperaturas, nenhum trabalho disponível na literatura analisou a influência da T_i diretamente na tensão necessária para reiniciar o escoamento de petróleos parafínicos. Observando essa lacuna na literatura, os primeiros testes do doutorado foram realizados para determinar a influência de T_i no comportamento mecânico de um petróleo parafínico em baixas temperaturas, e principalmente, na tensão crítica necessária para reiniciar o escoamento desse material.

A1 Procedimentos

Um petróleo parafínico brasileiro foi utilizado para conduzir o estudo. Primeiramente, uma amostra do petróleo foi submetida ao tratamento térmico proposto por Wardhaugh e Boger (1987) e Marchesini et al. (2012). Segundo os autores, o objetivo do pré-tratamento é evaporar voláteis e melhorar a estabilidade da composição das amostras durante os testes reométricos, e como consequência, aumentar a repetibilidade dos resultados. O tratamento consistiu em aquecer 500 ml de petróleo a 50 °C em um recipiente aberto por três horas, elevar a temperatura a 60 °C e então manter a essa temperatura por mais uma hora.

Finalmente, toda a amostra foi naturalmente resfriada à temperatura ambiente ($\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$) e armazenada em um recipiente fechado.

Nesta primeira etapa do trabalho, os testes reométricos foram executados no reômetro Haake Mars III com uma geometria de placas paralelas de diâmetro de 35 mm com um espaçamento (*gap*) de 1 mm e superfície ranhurada. Antes de qualquer teste, a amostra do petróleo foi completamente misturada e uma pequena quantidade de material foi coletada e inserida na placa do reômetro a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ com o uso de uma seringa como apresentado na Figura A.1.



Figura A.1. Método de inserção de amostra no espaçamento entre as placas de medição do reômetro.

Após o posicionamento da geometria de medição, a amostra de óleo foi então aquecida à temperatura inicial do teste, T_i , e mantida a essa temperatura por 30 minutos para assegurar a homogeneização térmica da amostra. Em todos os testes, uma proteção foi usada para minimizar a evaporação de voláteis. Após a homogeneização térmica a amostra foi resfriada de T_i até $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ e então mantida em repouso por dez minutos. Vale ressaltar que tempos de repouso de uma e duas horas também foram avaliados e os resultados estão apresentados em Andrade (2015b). Finalmente, os experimentos para determinar a tensão crítica para reiniciar o escoamento foram realizados. O procedimento experimental aplicado à amostra de petróleo está apresentado na Tabela A.1.

Nota-se que foram utilizados dois tipos de resfriamentos: dinâmico ou estático. No primeiro, uma taxa de deformação de $2,0\text{ s}^{-1}$ foi imposta e a viscosidade foi medida durante a redução da temperatura. No segundo, a amostra de petróleo foi resfriada em repouso. Nesse último caso, foi realizado um teste oscilatório com baixa amplitude de deformação durante o resfriamento para determinar a temperatura de gelificação, T_g . Depois de resfriada, a amostra

foi mantida em repouso por 10 minutos e então medida a tensão crítica, tensão imposta ao material para reiniciar o escoamento. Nessa primeira bateria de testes, com exceção da temperatura inicial, todos os parâmetros do teste foram mantidos constantes.

Tabela A.1. Procedimento experimental utilizado com o petróleo nos testes desta seção.

Reômetro	Haake Mars III
Geometria de Medição	Placas paralelas ranhuradas Diâmetro: 35 mm; Espaçamento: 1 mm
Temperatura inicial de resfriamento [°C]	35, 40, 45, 50, 55, 60
Temperatura de Teste	4 °C
Taxa de Resfriamento	1,0 K/min
Resfriamento Dinâmico	Taxa de deformação= 2,0 s ⁻¹
Resfriamento Estático	Teste Oscilatório de Baixa Amplitude $f = 0,5$ Hz; Amplitude de deformação= 10 ⁻³
Tempo de Repouso a 4 °C	10 minutos
Determinação da Tensão Crítica Imposta para Reiniciar o Escoamento	Teste Oscilatório com Varredura de Tensões $f = 0.5$ Hz; $\tau_i = 10^{-1}$ Pa; $\tau_f = 10^4$ Pa (100 pontos por década)

A2 Efeito da T_i na viscosidade

Após o período de 30 minutos à temperatura inicial, a amostra testada foi resfriada dinamicamente até a temperatura de 4 °C com $\dot{T} = 1,0$ K/min e taxa de deformação constante de 2 s⁻¹. A Figura A.2(a) mostra a variação da viscosidade dinâmica do petróleo em função da temperatura para três casos específicos, $T_i = 40, 50$ e 60 °C. Nesta análise inicial são apresentados resultados de três temperaturas iniciais para facilitar a visualização dos resultados. Nota-se que em temperaturas elevadas, o petróleo apresenta um comportamento newtoniano, que a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura, e que para os três casos os valores medidos de viscosidade são muito próximos até aproximadamente 27 °C. A relação de viscosidade dinâmica e temperatura para um fluido newtoniano pode ser ajustada por uma equação de Arrhenius (Bird et al. 1987):

$$\mu_d = \mu_{ref} e^{\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (A.1)$$

sendo μ_{ref} a viscosidade dinâmica do fluido a uma temperatura de referência (T_{ref}), R a constante universal dos gases e ΔH a energia de ativação do escoamento. A Figura A.2(b) apresenta a comparação, da viscosidade em função do inverso da temperatura, entre os resultados obtidos com o ajuste da equação de Arrhenius e os valores experimentais já apresentados na Figura A.2(a).

Observa-se na Figura A.2 que o petróleo segue um comportamento newtoniano – aumento da viscosidade com a diminuição da temperatura – até determinado ponto em que passa a se desviar do comportamento previsto pela equação de Arrhenius. Nesse ponto os cristais precipitados na solução começam a interferir no comportamento do material e o petróleo passa a ter um comportamento não newtoniano. O ponto em que há uma grande variação da viscosidade dinâmica é denominado no presente trabalho de temperatura de cristalização, T_c . Nesses primeiros testes realizados, as temperaturas iniciais utilizadas foram sempre superiores às temperaturas de cristalização observadas. Por isso, conforme apresentado na Tabela A.1, os valores testados inicialmente foram de $T_i = 35, 40, 45, 50, 55, 60$ °C.

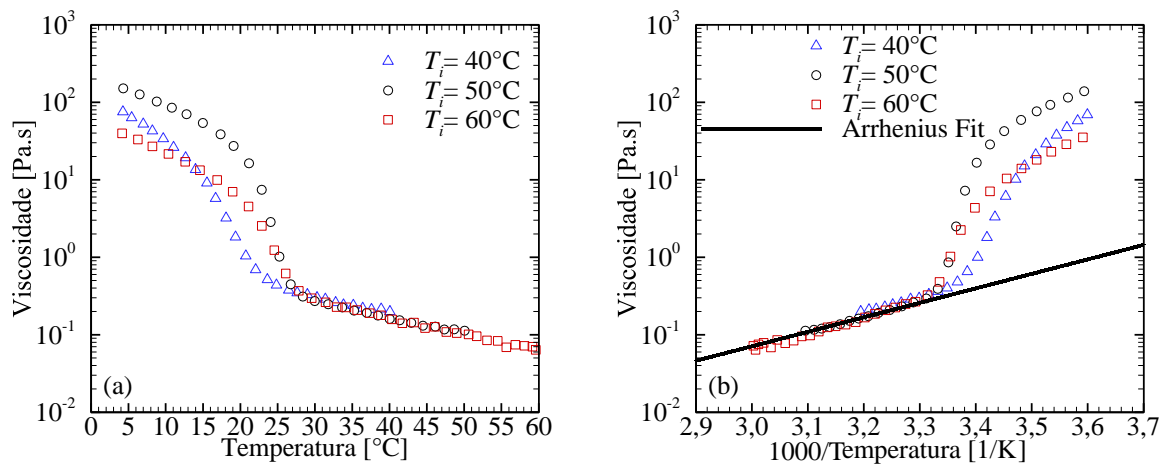


Figura A.2. (a) Viscosidade do petróleo em função da temperatura com 1,0 K/min e taxa de deformação de $2,0 \text{ s}^{-1}$; (b) Viscosidade experimental em função do inverso da temperatura e equação de Arrhenius ajustada com $\mu_{ref}(60 \text{ °C}) = 72,2 \text{ mPa.s}$ e $\Delta H/R = 4300 \text{ K}$.

Nota-se ainda na Figura A.2 que até o ponto em que o petróleo se desvia de um comportamento newtoniano, a viscosidade do petróleo é independente da temperatura inicial de resfriamento. Considerando a viscosidade medida apenas até atingir a T_c , a informação utilizada por muitos autores – que se pode eliminar o histórico térmico do petróleo dissolvendo as parafinas – é válida para essa região. Nota-se, porém, que após o início da cristalização o comportamento do material é muito dependente da temperatura inicial de resfriamento. A maior viscosidade para todas as curvas é observada na temperatura final de

resfriamento (i.e., 4 °C) e a viscosidade máxima é obtida para o caso em que a temperatura inicial é de 50 °C. Por exemplo, a maior viscosidade medida para $T_i = 50$ °C (~ 160 Pa.s) é quatro vezes maior que a viscosidade final obtida para $T_i = 60$ °C (~ 40 Pa.s). No presente trabalho, identifica-se 50 °C como a temperatura crítica para esse petróleo, isto é, resfriamentos iniciados em temperaturas superiores ou inferiores a esse valor de T_i resultam em valores de viscosidade máxima inferiores ao valor obtido na condição crítica. É interessante observar que Marchesini et al. (2012) já haviam notado comportamento similar da variação da viscosidade com a T_i para outro petróleo brasileiro.

Para um melhor entendimento da influência da T_i na viscosidade máxima medida ao final do resfriamento, a Figura A.3 apresenta a viscosidade final do petróleo em função da temperatura inicial. Os pontos mostrados são valores médios obtidos de resultados de testes realizados em triplicata para cada condição experimental, e as barras de erro representam os valores máximos e mínimos medidos em cada uma das condições. Como mostrado, a viscosidade final observada em $T_i = 50$ °C está dentro da barra de erro para $T_i = 45$ °C. Embora as barras de erro sejam tão grandes quanto 30 Pa.s, a variação da viscosidade final com a T_i é significativamente maior que essa variação experimental.

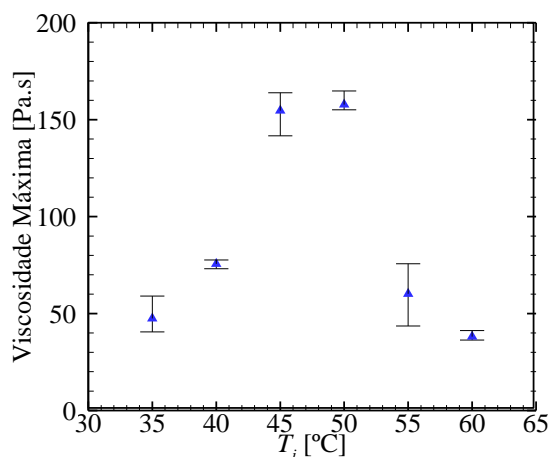


Figura A.3. Viscosidade máxima em função da temperatura inicial de resfriamento do petróleo.

A3 Efeito da T_i na temperatura de gelificação

A gelificação do material é o ponto no qual a quantidade de cristais de parafina precipitados altera o comportamento do petróleo de predominantemente viscoso para predominantemente elástico durante o resfriamento (Li et al. 2009). Na presente seção, a gelificação foi determinada usando testes oscilatórios como proposto por diversos autores (Webber 2001; Venkatesan et al. 2003; Kané et al. 2004; Silva e Coutinho 2004; Visintin et al. 2005; Magda et al. 2009; Tinsley et al. 2009; Phillips et al. 2011). Como já apresentado na

Tabela A.1, os testes oscilatórios foram realizados com baixas deformações e frequências de modo que o comportamento da amostra de petróleo foi mantido dentro da região viscoelástica linear. A partir da resposta de tensão do material, obtém-se o módulo de armazenamento, G' , e o módulo de dissipação, G'' , durante o resfriamento¹¹. Para um material com comportamento predominantemente viscoso, G'' é maior que G' , e o oposto é verdadeiro quando o comportamento elástico prevalece, tal como o caso de um gel.

Os módulos de armazenamento e de dissipação obtidos para o petróleo em três temperaturas iniciais diferentes (40, 50 e 60 °C) são apresentados na Figura A.4(a). Como já observado no resfriamento dinâmico (Figura A.2), o material apresenta comportamento newtoniano em temperaturas superiores à temperatura de cristalização. Observa-se que em altas temperaturas a resposta elástica do material ($G' \sim 10^{-2}$ Pa) é desprezível quando comparada com a resposta viscosa ($G'' \sim 1$ Pa). Como o eixo das ordenadas está em escala logarítmica, as oscilações de G'' são mais evidenciadas no gráfico, porém, são oscilações muito pequenas comparativamente aos valores do módulo de armazenamento. Nota-se que em temperaturas elevadas, G'' cresce com a redução da temperatura e G' praticamente não é afetado. Em determinada temperatura, G'' passa a crescer mais rapidamente com a diminuição da temperatura e G' começa a ser afetado pela redução da temperatura. Essa temperatura é muito próxima à temperatura de mudança de inclinação da viscosidade na Figura A.2 (e.g., 27 °C para $T_i = 50$ °C). Portanto, assim como para o caso do resfriamento dinâmico, essa temperatura em que os cristais de parafina começam a afetar o comportamento do material pode ser denominada de temperatura de cristalização, T_c , como proposto por Paso et al. (2005).

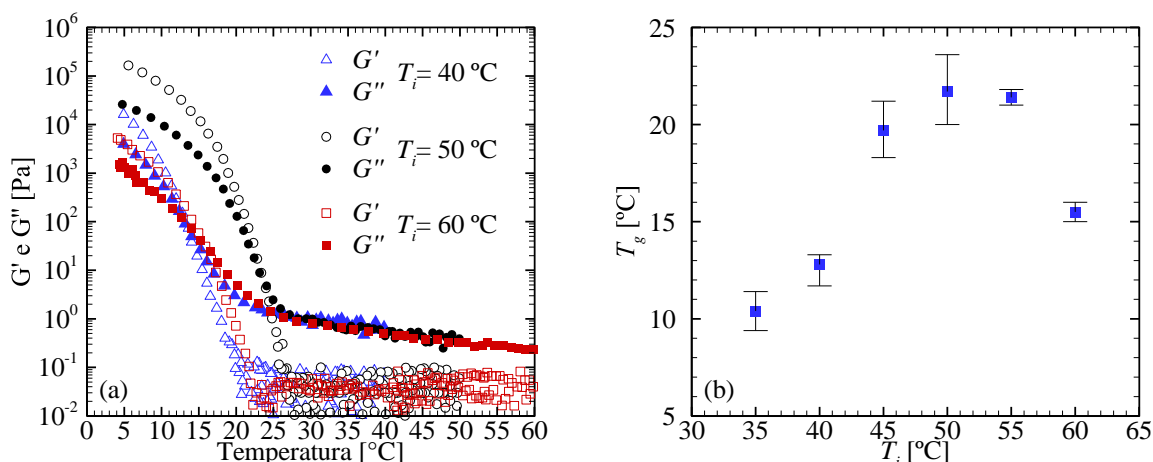


Figura A.4. (a) G' e G'' para o petróleo em função da temperatura para três temperaturas iniciais de resfriamento. (b) Temperatura de gelificação do petróleo em função da temperatura inicial de resfriamento.

¹¹ O Apêndice C apresenta maiores detalhes de como são realizados testes reométricos oscilatórios e, conseqüentemente, como são determinados os módulos de armazenamento, G' , e de dissipação, G'' .

Com a continuação do resfriamento os dois módulos continuam crescendo, quando G' supera G'' o material passa de um comportamento predominantemente viscoso para predominantemente elástico. Embora esses módulos não possam ser utilizados para definir uma propriedade do material, já que ambos dependem da frequência do teste (Winter 2002), a temperatura na qual ocorre o cruzamento das curvas G' - G'' é denominada no presente trabalho como temperatura de gelificação, T_g . Os resultados serão utilizados para avaliar a influência da temperatura inicial na T_g . Vale ressaltar que todos os outros parâmetros dos testes foram mantidos constantes, e somente as temperaturas iniciais foram alteradas de um teste para outro. Nota-se que os valores de G'' são quase independentes da temperatura inicial dentro da região viscosa e que G' é desprezível nessa região para os três casos. Entretanto, a temperatura de gelificação é significativamente influenciada pelo valor da temperatura inicial do teste, como exemplo, $T_g = 23$ °C para $T_i = 50$ °C e igual a $15,5$ °C para $T_i = 60$ °C. Como apresentado anteriormente, a influência da temperatura inicial na temperatura de gelificação já foi observada por Smith e Ramsden (1978). Adicionalmente, observa-se que os valores dos módulos de armazenamento e de dissipação ao final do resfriamento são também muito afetados pela temperatura inicial.

A Figura A.4(b) mostra a temperatura de gelificação em função da temperatura inicial de resfriamento. Assim como para a viscosidade, existe uma faixa crítica, entre $T_i = 45$ e 55 °C, na qual a temperatura de gelificação atinge o valor máximo. Dentro dessa faixa, T_g é maior que 20 °C, enquanto valores iguais ou inferiores a 15 °C são observados quando T_i está fora da faixa crítica.

A4 Efeito da T_i na tensão crítica

Ao final do resfriamento, tanto dinâmico quanto estático, o material foi deixado em repouso por 10 minutos e então foi realizado um teste para determinar a tensão necessária para quebrar o material gelificado. A mínima tensão necessária para iniciar o escoamento de um material estruturado é denominada de tensão limite de escoamento, TLE (Balmforth et al. 2014). Apesar da grande discussão existente na literatura sobre a existência ou não da tensão limite de escoamento (Barnes e Walters 1985; Hartnett e Hu 1989; Astarita 1990; Schurz 1990), as opiniões de Schurz (1990) e Astarita (1990) são as mais coerentes com os objetivos do presente trabalho. Os autores não entram no mérito filosófico da definição da TLE e assumem que essa é uma grandeza importante de ser quantificada para fins de engenharia.

Na literatura encontram-se diferentes métodos empregados para avaliar a tensão necessária para reiniciar o escoamento (Chang et al. 1998) e esses métodos proporcionam

valores distintos de tensões críticas (Bonn et al. 2015). Em um trabalho recente (Fernandes et al. 2017), uma interessante discussão é apresentada sobre os diferentes métodos para medir a tensão necessária para reiniciar o escoamento de um material gelificado a partir de reômetros rotacionais. Os autores mostram que os diferentes métodos tendem para o mesmo valor quando a escala de tempo do experimento tende para o infinito. Em outras palavras, todos os métodos seriam capazes de determinar a mínima tensão necessária para reiniciar o escoamento (i.e., a TLE) desde que fossem utilizadas escalas de tempo grandes o suficiente em cada experimento realizado.

Nesta análise inicial um teste de varredura oscilatório de tensão foi aplicado para determinar essa tensão crítica do petróleo gelificado a 4 °C, como descrito na Tabela A.1 e como utilizado por diversos autores (Chang et al. 2000; Webber 2001; Chen et al. 2006; Li et al. 2009; Tinsley et al. 2009; Oliveira et al. 2012; Soares et al. 2013; Barbato et al. 2014; Yao et al. 2016). A Figura A.5(a) apresenta os valores de G' e G'' em função da tensão nos testes oscilatórios realizados após os resfriamentos dinâmicos e a Figura A.5(b) após resfriamentos estáticos, para três temperaturas iniciais diferentes: Δ 40 °C; \circ 50 °C e \square 60 °C.

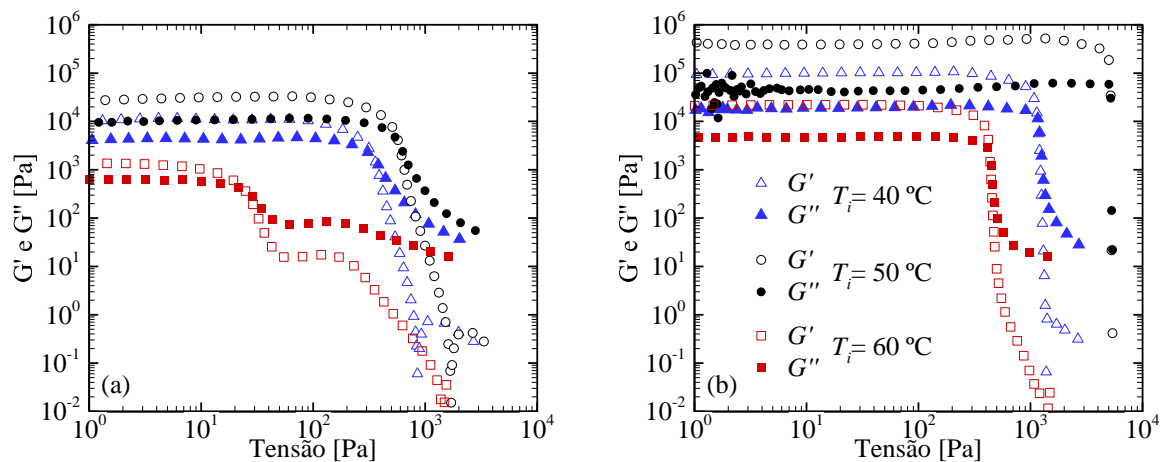


Figura A.5. G' e G'' para o petróleo em função da tensão aplicada para três temperaturas iniciais de resfriamento, após (a) resfriamentos dinâmicos e (b) resfriamentos estáticos.

No início do teste, baixas amplitudes de tensão foram aplicadas ao material e ambos G' e G'' não variaram com a tensão. Dentro dessa região viscoelástica linear, G' é maior que G'' , pois o material está gelificado. Conforme a amplitude de tensões aumenta, o material começa a ser desestruturado e os valores de G' e G'' começam a diminuir. Embora ambos os módulos diminuam com a amplitude de tensão, G' diminui mais rápido que G'' e, em algum ponto, o módulo de armazenamento torna-se menor que o módulo de dissipação, indicando a completa quebra da estrutura do material. No presente trabalho, a amplitude de tensão obtida no cruzamento das curvas G' e G'' é considerada como sendo a tensão crítica, τ_0 , que está

relacionada à tensão necessária para reiniciar o escoamento quando esses parâmetros do teste oscilatório são utilizados.

Assim como T_g obtida a partir de um teste oscilatório com varredura de temperatura não pode ser considerada uma propriedade do material, o valor de τ_0 obtido a partir de um teste oscilatório com varredura de tensão também não o pode. É importante lembrar que pela própria definição, os módulos G' e G'' só podem ser avaliados na região de viscoelasticidade linear, portanto, a partir do ponto em que ambos começam a diminuir na Figura A.5, inicia-se a região de viscoelasticidade não linear no material, como discutido recentemente em Fernandes et al. (2017). Nessa região, quando uma tensão senoidal é imposta, a resposta de deformação do material não pode mais ser representada com um seno, dessa forma, a definição de G' e G'' é realizada de forma aproximada. Porém, o cruzamento de G' e G'' é ainda muito utilizado na área de reologia de óleos parafínicos para determinar a tensão crítica desses materiais gelificados, devido a fácil identificação dos pontos de interesse nas curvas e a relativa boa repetibilidade obtida com esses experimentos.

Pode-se mostrar que o método mais apropriado para determinar a TLE seria a partir da determinação da curva de escoamento em equilíbrio do material, i.e., curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação. Todos os métodos tenderiam ao valor obtido da extrapolação da curva de escoamento quando os tempos dos experimentos forem suficientemente longos (Fernandes et al. 2017). Sabe-se, porém, que para construir uma curva de escoamento de maneira correta, ou seja, em equilíbrio, deve-se manter o material em tempo suficiente em cada taxa de deformação imposta, e deve-se utilizar valores muito baixos de taxa de deformação. Como o petróleo gelificado apresenta comportamento dependente do tempo, um tempo relativamente longo deve ser esperado para que o material atinja regime permanente para cada taxa de deformação imposta. Isso torna o teste muito demorado.

Outro método muito aceito em reologia para determinar a TLE é o teste de fluência, em que é imposta uma tensão constante ao material e monitora-se a deformação ou a taxa de deformação ao longo do tempo. Se a taxa de deformação tender para zero, a tensão aplicada é inferior à TLE, por outro lado, se tender para um valor finito a tensão aplicada é superior à tensão limite de escoamento. Porém, para se determinar a TLE corretamente a partir de testes de fluência, vários testes devem ser realizados, para diversos valores de tensão imposta, o que torna o processo extremamente moroso (Chang et al. 1998). Como na presente seção objetiva-se avaliar a influência da T_i na tensão necessária para reiniciar o escoamento, o valor de τ_0 obtido a partir do teste oscilatório será utilizado como referência para essa tensão crítica. Como se sabe que o valor obtido com o teste oscilatório não é igual à mínima tensão necessária para reiniciar o escoamento, para ser coerente com a definição de tensão limite de

escoamento no presente trabalho essa tensão será referenciada como tensão crítica. Vale ressaltar, que nesta análise são alterados apenas os valores de T_i enquanto todos os outros parâmetros do teste são mantidos constantes.

Inicialmente, observa-se na Figura A.5 que os valores de G' e G'' , na região de viscoelasticidade linear, são em torno de uma ordem de grandeza maiores após um resfriamento estático (Figura A.5(b)) do que após resfriamentos dinâmicos (Figura A.5(a)). Assim como observado para viscosidade e temperatura de gelificação, a temperatura inicial de resfriamento também influencia de forma significativa os valores dos módulos de armazenamento e de dissipação na região de viscoelasticidade linear e também o valor de cruzamento de $G'-G''$. Na figura apresentada, nota-se variação de até uma ordem de grandeza no valor medido de τ_0 com a temperatura inicial de resfriamento; após resfriamentos dinâmicos observa-se $\tau_0 \sim 30$ Pa para $T_i = 60$ °C e $\tau_0 \sim 500$ Pa para $T_i = 50$ °C, enquanto após resfriamentos estáticos tem-se $\tau_0 \sim 500$ Pa para $T_i = 60$ °C e $\tau_0 \sim 5000$ Pa para $T_i = 50$ °C. Interessante observar que os módulos dinâmicos na região de viscoelasticidade linear também foram muito afetados pela temperatura inicial de resfriamento. Além disso, o aumento no valor de G' na região de viscoelasticidade linear seguiu a mesma tendência do valor de τ_0 . Tanto para o resfriamento estático, quanto para o resfriamento dinâmico, o módulo de armazenamento variou uma ordem de grandeza, respectivamente de $\sim 10^3$ para $\sim 10^4$ Pa e de $\sim 10^4$ para $\sim 10^5$ Pa. Vale ressaltar que em trabalhos recentes, realizados com materiais com comportamentos dependentes do tempo, foi observada uma relação direta entre o comportamento de G' na região de viscoelasticidade linear e a tensão crítica para reiniciar o escoamento (Fernandes et al. 2016).

A Figura A.6 apresenta o efeito da temperatura inicial de resfriamento no valor medido de τ_0 após resfriamentos dinâmicos e estáticos. Assim como foi mostrado para a viscosidade, a maior tensão crítica é obtida na faixa de $T_i = 45$ e 50 °C, independentemente do tipo de resfriamento. Nota-se como previamente observado na Figura A.5, que a tensão crítica determinada nessas condições ($T_i = 45$ e 50 °C) é muito maior que os valores observados para temperaturas iniciais fora dessa faixa. Adicionalmente, a tensão crítica avaliada após um resfriamento estático é mais afetada pela temperatura inicial do que aquela obtida após um resfriamento dinâmico. Observa-se que a temperatura inicial de resfriamento apresenta tanta influência na tensão crítica do material quanto outros parâmetros extensamente estudados na literatura, como por exemplo, o cisalhamento durante o resfriamento (resfriamento dinâmico).

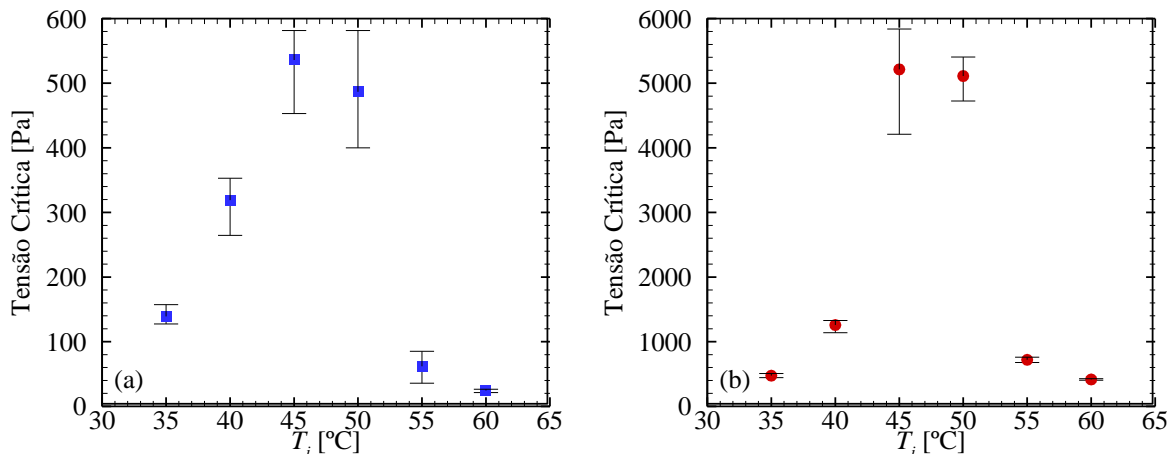


Figura A.6. Tensão crítica do petróleo a 4 °C em função da temperatura inicial de resfriamento após resfriamento: (a) dinâmico e (b) estático

Com o intuito de confirmar que a temperatura inicial de resfriamento é fator relevante na determinação da tensão crítica de petróleos parafínicos, algumas análises adicionais foram realizadas. Inicialmente foram realizados testes cíclicos, ou seja, após o resfriamento e a determinação da τ_0 , a mesma amostra foi reaquecida à T_i , mantida por mais 30 minutos, e o teste foi repetido. Em seguida, alguns testes de avaliação da influência de T_i foram realizados com o mesmo petróleo, porém, sem a realização do pré-tratamento de evaporação de voláteis. Por fim, outro petróleo parafínico brasileiro foi testado, e nesse caso, foi verificado se o tempo de repouso após o resfriamento alteraria a influência da temperatura inicial. Os resultados dessas variações estão apresentados em Andrade et al. (2015b) e em todas essas análises confirmou-se que a temperatura inicial de resfriamento é um parâmetro importante e que deve ser considerado na análise da tensão crítica de petróleos parafínicos em baixas temperaturas. É importante ressaltar que a influência de T_i diretamente na tensão crítica necessária para reiniciar o escoamento de petróleos ainda não tinha sido abordada na literatura até o trabalho publicado em 2015 (Andrade et al. 2015b).

A5 Síntese dos resultados

Neste apêndice, foi mostrado que a temperatura inicial de resfriamento apresenta grande influência no comportamento de petróleos parafínicos em baixas temperaturas. Observou-se que os máximos valores de viscosidade, temperatura de gelificação e tensão crítica são obtidos quando a temperatura inicial de resfriamento encontra-se em uma faixa crítica. Para o petróleo analisado a faixa crítica é de 45 a 50 °C. Variando apenas a temperatura inicial de resfriamento notou-se que a viscosidade dinâmica do petróleo avaliada a 4 °C teve variação de quatro vezes em sua magnitude, a temperatura de gelificação variou

de 10 para 23 °C, os módulos dinâmicos e a tensão crítica variaram uma ordem de grandeza na faixa avaliada.

Nota-se que a temperatura utilizada para dissolver os cristais de parafina tem tanta influência no comportamento mecânico do petróleo gelificado quanto as outras variáveis (i.e., temperatura de teste, taxa de deformação imposta durante o resfriamento, taxa de resfriamento e tempo de repouso) extensamente estudadas na literatura. Portanto, pode-se concluir que a temperatura inicial de resfriamento é uma variável importante na análise de reinício de escoamento de petróleos em tubulações.

Com base nos resultados apresentados nesta seção observou-se que, diferentemente da ideia difundida na literatura, o histórico térmico imposto em petróleos parafínicos não pode ser relacionado apenas à taxa de resfriamento utilizada nos experimentos e à temperatura de análise do material. A proposta desta tese é relacionar o efeito do histórico térmico não apenas à taxa de resfriamento imposta ao óleo parafínico como também à temperatura inicial de resfriamento.

APÊNDICE B – EQUILÍBRIO TERMODINÂMICO SÓLIDO-LÍQUIDO

“Sábio é aquele que conhece os limites da própria ignorância.” (Sócrates)

B1 - Fugacidade

As condições termodinâmicas para que um sistema esteja em equilíbrio sólido-líquido é a igualdade de temperatura, pressões e potenciais químicos para cada um dos componentes do sistema nas duas fases, sólida e líquida, como já apresentado, respectivamente, nas equações (2.1), (2.2) e (2.3).

Para uma substância pura “i” o potencial químico, μ , pode ser relacionado à temperatura e à pressão pela relação de Gibbs-Duhem (Prausnitz et al. 1986):

$$d\mu_i = -s_i dT + v_i dP \quad (\text{B.1})$$

sendo que s_i e v_i são, respectivamente, a entropia molar e o volume molar do componente “i”. Para condições isotérmicas, tem-se:

$$\left(\frac{\partial \mu_i}{\partial P} \right)_T = v_i \quad (\text{B.2})$$

Considerando a equação de gás ideal:

$$v_i = \frac{RT}{P} \quad (\text{B.3})$$

Substituindo a equação (B.3) na equação (B.2) e integrando, tem-se:

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{P}{P^0} \quad (\text{B.4})$$

sendo que o índice “0” se refere a um estado de referência. Segundo Prausnitz et al. (1986) a equação (B.4) é válida apenas para gases ideais. Como forma de generalizá-la para qualquer componente em qualquer sistema (sólido, líquido ou gasoso) é definida a função fugacidade, f :

$$\mu_i - \mu_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{B.5})$$

Portanto, para um gás ideal, a fugacidade é a igual a pressão, e para um componente “*i*” em uma mistura de gases ideais, a fugacidade é igual a pressão parcial do componente em solução, $y_i P$, sendo y_i a fração molar do componente “*i*” na solução. A fugacidade pode ser entendida como uma “pressão corrigida” em sistemas não ideais (Prausnitz et al. 1986).

Escrevendo a equação (B.5) para as fases líquida e sólida, tem-se:

$$\mu_i^L - \mu_i^{0,L} = RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^{0,L}} \tag{B.6}$$

$$\mu_i^S - \mu_i^{0,S} = RT \ln \frac{f_i^S}{f_i^{0,S}} \tag{B.7}$$

Substituindo as equações (B.6) e (B.7) na equação de equilíbrio (2.3), obtém-se:

$$\mu_i^{0,L} + RT \ln \frac{f_i^L}{f_i^{0,L}} = \mu_i^{0,S} + RT \ln \frac{f_i^S}{f_i^{0,S}} \tag{B.8}$$

Considerando que os estados de referência para as duas fases sejam os mesmos, i.e., $\mu_i^{0,L} = \mu_i^{0,S}$ e $f_i^{0,L} = f_i^{0,S}$, ou assumindo que os estados de referências para as duas fases estão na mesma temperatura, porém em pressões diferentes – resultando na relação da equação (B.5), i.e., $\mu_i^{0,S} - \mu_i^{0,L} = RT \ln (f_i^{0,S} / f_i^{0,L})$ – obtém-se o mesmo resultado, ou seja:

$$f_i^S = f_i^L \tag{B.9}$$

B2 – Fugacidade da espécie “*i*” nos estados sólido e líquido

Para desenvolver uma expressão para cálculo da fugacidade da espécie “*i*” em solução nas fases sólida e líquida, Smith et al. (2001) propõem uma explicação detalhada, iniciando-se pela definição da energia de Gibbs e entalpia, respectivamente:

$$G \equiv H - TS \tag{B.10}$$

$$H \equiv U + PV \tag{B.11}$$

Multiplicando a equação (B.11) pelo número de moles “*n*” tem-se:

$$nH = nU + P(nV) \tag{B.12}$$

Diferenciando a equação (B.12):

$$d(nH) = d(nU) + Pd(nV) + (nV)dP \tag{B.13}$$

Da primeira lei da termodinâmica para um sistema fechado em um processo reversível:

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) \tag{B.14}$$

sendo que o primeiro e segundo termos da direita da equação são, respectivamente, o calor (dQ_{rev}) e o trabalho (dW_{rev}) reversível do sistema. Substituindo a equação (B.14) na equação (B.13), obtém-se:

$$d(nH) = Td(nS) + (nV)dP \tag{B.15}$$

Multiplicando a equação (B.10) pelo número de moles (n) e diferenciando a equação resultante, tem-se:

$$d(nG) = d(nH) - Td(nS) - (nS)dT \tag{B.16}$$

substituindo a equação (B.15) na equação (B.16):

$$d(nG) = (nV)dP - (nS)dT \tag{B.17}$$

Para o caso específico de “1 mol”, uma espécie pura “ i ” no estado de gás ideal “ gi ” em processo com temperatura constante:

$$dG_i^{gi} = V_i^{gi}dP \tag{B.18}$$

Substituindo a relação dos gases ideais ($PV = RT$) tem-se:

$$dG_i^{gi} = (RT/P)dP = RTd \ln P \tag{B.19}$$

Integrando a equação (B.19):

$$G_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln P \tag{B.20}$$

sendo $\Gamma_i(T)$ uma constante dependente da temperatura. Sendo que escrevendo a equação (B.20) em função do potencial químico da espécie “ i ”, como descrito com detalhes no Capítulo 10 de Smith et al. (2001), tem-se:

$$\mu_i^{gi} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i P \tag{B.21}$$

sendo x_i a fração molar do componente “ i ” na mistura dos gases. Para um fluido real, com as suas não idealidades presentes, pode-se definir uma equação análoga à equação (B.20):

$$G_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i \quad (\text{B.22})$$

em que f_i é a fugacidade do componente “ i ”. Como descrito anteriormente, a fugacidade pode ser entendida como uma “pressão corrigida” em sistemas não ideais (Prausnitz et al. 1986).

Subtraindo $G_i - G_i^{gi}$, tem-se a energia de Gibbs residual que indica o quanto o fluido se afasta da situação ideal:

$$G_i^R = RT \ln(f_i/P) = RT \ln \phi_i \quad (\text{B.23})$$

sendo que $\phi_i \equiv f_i/P$ é definido como coeficiente de fugacidade.

Espécies em solução

Para espécies em solução a equação (B.21) pode ser reescrita por:

$$\mu_i \equiv \Gamma_i(T) + RT \hat{f}_i \quad (\text{B.24})$$

em que \hat{f} representa a fugacidade do componente em solução. Para soluções obtém-se uma condição similar a equação (B.9) ao substituir a equação (B.24) na equação de equilíbrio (2.3) ou seja:

$$\hat{f}_i^S = \hat{f}_i^L \quad (\text{B.25})$$

Como por definição, o potencial químico é igual a energia de Gibbs parcial molar (\bar{G}), obtém-se que:

$$\bar{G}_i = \Gamma_i(T) + RT \ln \hat{f}_i \quad (\text{B.26})$$

Para uma solução ideal ($\hat{f}_i = x_i f_i$), obtém-se que:

$$\bar{G}_i^{id} = \Gamma_i(T) + RT \ln x_i f_i \quad (\text{B.27})$$

Subtraindo $\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}$, tem-se a energia de Gibbs parcial em excesso que indica o quanto o fluido se afasta da situação de solução ideal:

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (\text{B.28})$$

Sendo que por definição:

$$\gamma_i \equiv \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i} \quad (\text{B.29})$$

em que γ_i é o coeficiente de atividade da espécie “i” na solução. Portanto,

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (\text{B.30})$$

Observa-se que para uma solução ideal, a energia de Gibbs parcial em excesso é nula e que, como consequência, conclui-se que $\hat{f}_i = x_i f_i$ e $\gamma_i = 1$.

A partir da equação (B.29) pode-se determinar duas equações:

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i^L x_i^L f_i^L \quad (\text{B.31})$$

$$\hat{f}_i^S = \gamma_i^S x_i^S f_i^S \quad (\text{B.32})$$

Para determinar uma expressão para a fugacidade da espécie “i” (f_i), retorna-se à equação (B.22) e propõe-se uma condição específica, um estado de referência “0”:

$$G_i^0 \equiv \Gamma_i(T) + RT \ln f_i^0 \quad (\text{B.33})$$

Subtraindo $G_i - G_i^0$, tem-se:

$$G_i - G_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{B.34})$$

Por outro lado, integrando a equação (B.17) para um caso específico de “1 mol” e isotérmico, tem-se:

$$G_i - G_i^0 = \int_0^P V_i dP \quad (\text{B.35})$$

Igualando as equações (B.34) e (B.35) obtém-se:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{1}{RT} \int_0^P V_i dP \quad (\text{B.36})$$

Rearranjando a equação (B.36):

$$f_i = f_i^0 \exp \int_0^P \frac{V_i dP}{RT} \quad (\text{B.37})$$

Substituindo a fugacidade da espécie “i”, equação (B.37), nas equações (B.31) e (B.32):

$$\hat{f}_i^L = \gamma_i^L x_i^L f_i^{0,L} \exp \int_0^P \frac{V_i^L dP}{RT} \quad (\text{B.38})$$

$$\hat{f}_i^S = \gamma_i^S x_i^S f_i^{0,S} \exp \int_0^P \frac{V_i^S dP}{RT} \quad (\text{B.39})$$

Substituindo as equações (B.38) e (B.39) na equação (B.25), definindo o coeficiente de equilíbrio sólido-líquido $K_i^{SL} = x_i^S / x_i^L$ e rearranjando a equação resultante, têm-se,

$$K_i^{SL} = \frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L f_i^{0,L}}{\gamma_i^S f_i^{0,S}} \exp \int_0^P \frac{(V_i^L - V_i^S) dP}{RT} \quad (\text{B.40})$$

Sendo necessário definir uma expressão para a relação entre as fugacidades no estado de referência.

B3 – Relação entre fugacidades no estado de referência

Para definir uma expressão para $f_i^{0,L} / f_i^{0,S}$ pode-se expandir o próprio termo:

$$\frac{f_i^{0,L}(T, P)}{f_i^{0,S}(T, P)} = \frac{f_i^{0,L}(T, P)}{f_i^{0,S}(T^F, P)} \frac{f_i^{0,S}(T^F, P)}{f_i^{0,L}(T^F, P)} \frac{f_i^{0,L}(T^F, P)}{f_i^{0,S}(T, P)} \quad (\text{B.41})$$

sendo T^F a temperatura de fusão do componente “i”. Como no ponto de fusão de uma espécie pura $f_i^L = f_i^S$, portanto $f_i^{0,L}(T^F, P) = f_i^{0,S}(T^F, P)$ e simplifica-se a equação (B.41) para:

$$\frac{f_i^{0,L}(T, P)}{f_i^{0,S}(T, P)} = \frac{f_i^{0,L}(T, P)}{f_i^{0,S}(T^F, P)} \frac{f_i^{0,L}(T^F, P)}{f_i^{0,S}(T, P)} \quad (\text{B.42})$$

Rearranjando a equação (B.23), obtém-se:

$$\ln f_i = \frac{G_i^R}{RT} + \ln P \quad (\text{B.43})$$

Diferenciando a equação (B.43) em relação à temperatura e mantendo a pressão constante, tem-se:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_P = \left[\frac{\partial(G_i^R/RT)}{\partial T}\right]_P \quad (\text{B.44})$$

Da relação fundamental das propriedades residuais (Smith et al. 2001):

$$\partial\left(\frac{nG^R}{RT}\right) = \frac{nV^R}{RT} dP - \frac{nH^R}{RT^2} + \sum_i \ln \hat{\phi}_i dn_i \quad (\text{B.45})$$

Portanto da equação (B.45) pode-se concluir que:

$$\left(\frac{\partial \ln f_i}{\partial T}\right)_{P, n_i} = \left[\frac{\partial(G_i^R/RT)}{\partial T}\right]_{P, n_i} = -\frac{H^R}{RT^2} \quad (\text{B.46})$$

Integrando a equação(B.46) de T^F à T , tem-se:

$$\frac{f_i(T, P)}{f_i(T^F, P)} = \exp \int_{T^F}^T -\frac{H^R}{RT^2} dT \quad (\text{B.47})$$

Da definição de propriedades residuais pode-se escrever que:

$$-(H^{R,L} - H^{R,S}) = -\left[(H^L - H^{gi}) - (H^S - H^{gi})\right] = H^S - H^L \quad (\text{B.48})$$

Substituindo as equações (B.47) e (B.48) na equação (B.42), tem-se que:

$$\frac{f_i^{0,L}(T, P)}{f_i^{0,S}(T, P)} = \exp \int_{T^F}^T \frac{H_i^S - H_i^L}{RT^2} dT \quad (\text{B.49})$$

Para relacionar a entalpia do componente “i” com a entalpia de fusão do componente “i” recorre-se a definição de calor específico a pressão constante:

$$C_p \equiv (\partial H / \partial T)_P \quad (\text{B.50})$$

Integrando a equação (B.50) de T^F à T , tem-se:

$$H_i(T) = H_i(T^F) + \int_{T^F}^T C_{P,i} dT \quad (\text{B.51})$$

Além disso, pode-se escrever:

$$C_{P,i}(T) = C_{P,i}(T^F) + \int_{T^F}^T \left(\frac{\partial C_{P,i}}{\partial T} \right)_P \quad (\text{B.52})$$

Como consequência, para uma fase (sólida ou líquida) tem-se que:

$$H_i(T) = H_i(T^F) + C_{P,i}(T^F)[T - T^F] + \int_{T^F}^T \int_{T^F}^T C_{P,i} dT \quad (\text{B.53})$$

Aplicando a equação (B.53) para cada fase substituindo na equação (B.49) e resolvendo a integral, tem-se:

$$\frac{f_i^{0,L}(T, P)}{f_i^{0,S}(T, P)} = \exp \int_{T^F}^T \left[\frac{\Delta H_i^F}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^F} \right) + \frac{\Delta C_{P,i}^{SL}}{R} \left(1 - \frac{T_i^F}{T} + \ln \frac{T_i^F}{T} \right) \right] \quad (\text{B.54})$$

sendo T_i^F e ΔH_i^F , respectivamente, a temperatura de fusão e o calor latente de fusão do componente “i”, e $\Delta C_{P,i}^{SL}$ a variação de calor específico a pressão constante na transição entre os estados sólido e líquido.

APÊNDICE C – TESTES REOMÉTRICOS OSCILATÓRIOS

“Escolhe um trabalho de que gostes, e não terás que trabalhar nem um dia na tua vida.”
(Confúcio)

Testes reométricos oscilatórios são realizados a partir da imposição de uma tensão de cisalhamento ou de uma deformação oscilante sobre a amostra. Utilizando-se o exemplo de um teste com controle de deformação, uma deformação senoidal com amplitude γ_a e frequência ω é imposta ao material, como apresentado na Figura C.1(a):

$$\gamma = \gamma_a \text{sen}(\omega t) \quad (\text{C.1})$$

Na Figura C.1(a) é apresentado o período, T , da oscilação sendo que a frequência é calculada como o inverso do período, i.e., $\omega = 1/T$.

A tensão medida, no caso em que o material estiver na região de resposta linear, é também oscilatória com amplitude τ_0 e com a mesma frequência, ω , conforme apresentado na Figura C.1(b), na Figura C.1(c) e na Figura C.1(d). Dependendo do comportamento do material a resposta de tensão pode estar defasada de um ângulo de fase δ :

$$\tau = \tau_a \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{C.2})$$

Para fluidos puramente viscosos o ângulo de defasagem entre a imposição de deformação e a resposta de tensão é de 90° como pode ser observado no caso apresentado na Figura C.1(b). Para sólidos elásticos não há defasagem entre a imposição da deformação senoidal e a tensão medida ($\delta = 0$), portanto, estão completamente em fase, como apresentado na Figura C.1(c). Porém, existem na natureza uma infinidade de materiais que apresentam comportamento que está entre os dois extremos, em outras palavras, que não apresentam uma resposta puramente viscosa mas também não são sólidos elásticos. Nesses casos define-se os materiais viscoelásticos. Para esses materiais a resposta de tensão está defasada da imposição de deformação imposta, sendo que $0 < \delta < 90^\circ$, como apresentado na Figura C.1(d).

A partir da imposição de deformação senoidal e da resposta do material, existem diversas propostas de análises dos resultados obtidos. Uma das análises mais utilizadas na literatura é a que utiliza a definição dos módulos dinâmicos.

Para essa análise, a tensão resultante é dividida em duas parcelas: τ' e τ'' que estão, respectivamente, completamente em fase e fora de fase com a deformação imposta:

$$\tau = \tau' + \tau'' = \tau'_a \text{sen}(\omega t) + \tau''_a \text{cos}(\omega t) \tag{C.3}$$

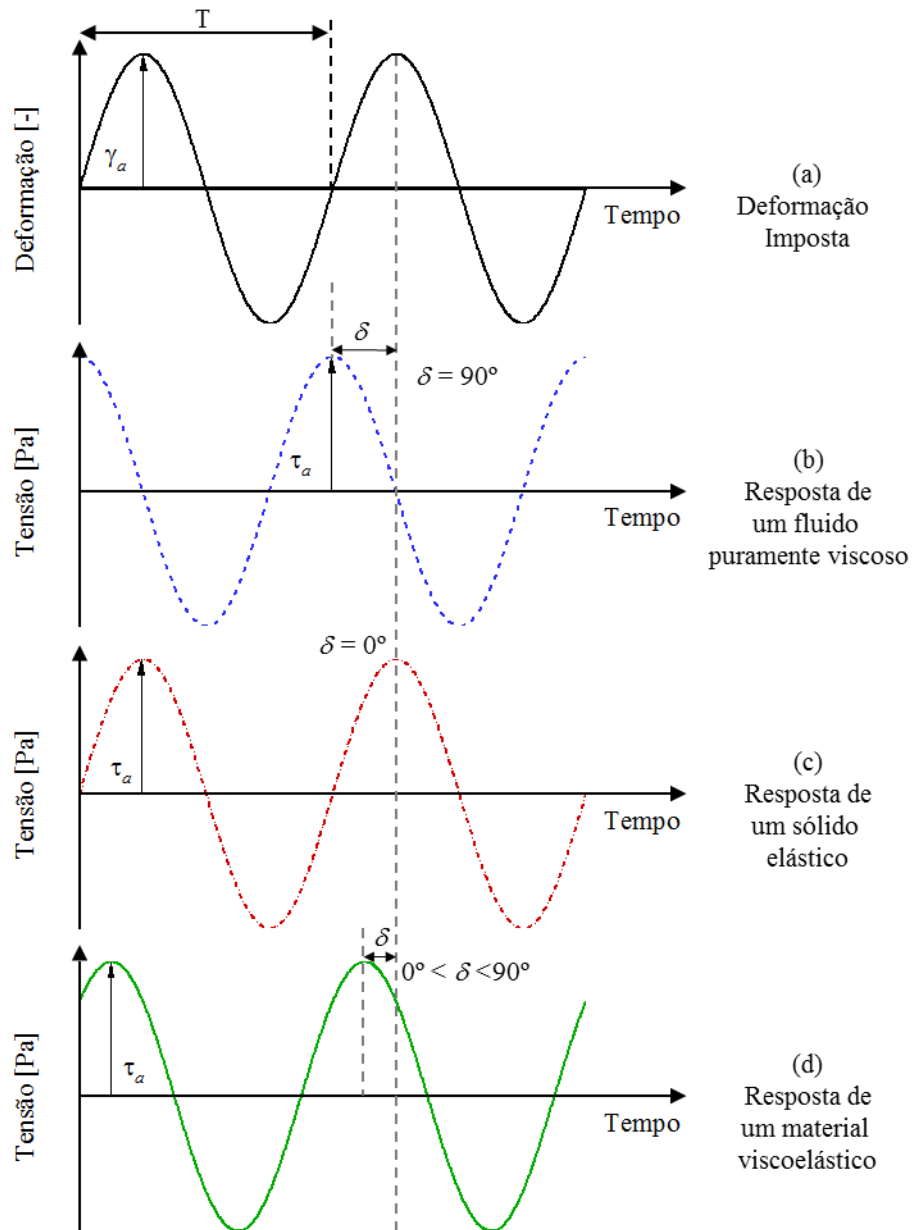


Figura C.1. Teste reométrico oscilatório: (a) Imposição de deformação e a resposta de tensão em três tipos de materiais: (b) Fluido puramente viscoso, (b) sólido elástico e (c) material viscoelástico.

Com isso, podem-se propor dois módulos importantes para análise de materiais viscoelásticos, o módulo de armazenamento, G' :

$$G' = \frac{\tau'_a}{\gamma_a} = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \cos \delta \tag{C.4}$$

e o módulo de dissipação, G'' :

$$G'' = \frac{\tau_a''}{\gamma_a} = \frac{\tau_a}{\gamma_a} \text{sen}\delta \quad (\text{C.5})$$

O módulo de armazenamento diz respeito ao comportamento elástico do material e o módulo de dissipação ao caráter viscoso. Nota-se que para um sólido ideal G'' é nulo enquanto para um fluido puramente viscoso, $G' = 0$.

O módulo complexo G^* é constituído pelas parcelas real G' e imaginária G'' :

$$G^* = G' + G''i \quad (\text{C.6})$$

e tem seu módulo calculado como:

$$|G^*| = \left((G')^2 + (G'')^2 \right)^{1/2} \quad (\text{C.7})$$

Como explicado com detalhes em um trabalho recente (Fernandes et al. 2017), pela própria definição dos módulos dinâmicos, só é possível a obtenção de G' , G'' e $|G^*|$ quando o material se encontra na região de viscoelasticidade linear. Esses testes são denominados testes oscilatórios de baixa amplitude (em inglês, SAOS – *small amplitude oscillatory shear*) e a maioria dos materiais respondem dentro dessa região para amplitudes de deformações impostas abaixo de 0,1 (Hyun et al. 2007). A partir do momento que a resposta de tensão não for mais senoidal, o material começa a entrar no regime de MAOS (em inglês, *medium amplitude oscillatory shear*) e, ao aumentar a amplitude de deformação imposta, o material entra no regime de LAOS (em inglês, *large amplitude oscillatory shear*). Como explicado por Hyun et al. (2011) para amplitudes de deformações superiores a 1,0 o material entra na região de LAOS.

Existem diversas propostas para analisar o comportamento dos materiais nas regiões de viscoelasticidade não linear, sendo que as mais utilizadas são (Hyun et al. 2011): (i) a construção da curva de tensão pela deformação imposta em um ciclo, denominada curva de Lissajous e (ii) análise da resposta do material realizada por transformada de Fourier

No presente trabalho, para o entendimento dos resultados apresentados nas Seções 3.3.2, 5.2, 5.3, A3 e A4, é de fundamental importância o conhecimento da resposta oscilatória de tensão e principalmente do ângulo de fase existente entre o sinal de deformação imposto e o de tensão medido.