

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA

CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

AMANDA LEGNANI

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO HISTÓRICO DE CISALHAMENTO  
NA CURVA DE ESCOAMENTO DE ÓLEOS PARAFÍNICOS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

(TCC2)

CURITIBA

2019

AMANDA LEGNANI

**AVALIAÇÃO DO EFEITO DO HISTÓRICO DE CISALHAMENTO  
NA CURVA DE ESCOAMENTO DE ÓLEOS PARAFÍNICOS**

Monografia do Projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso – Tcc 2 do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

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

Coorientador: Eng. MSc, Tainan G. M. dos Santos

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

CURITIBA

2019

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa "AVALIAÇÃO DO EFEITO DO HISTÓRICO DE CISALHAMENTO NA CURVA DE ESCOAMENTO DE ÓLEOS PARAFÍNICOS", realizado pela aluna AMANDA LEGNANI, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. PhD, Cezar O. R. Negrão

Damec, UTFPR

Orientador

Prof. DSc, Admilson Teixeira Franco

Damec, UTFPR

Avaliador

Prof. DSc, Eduardo Matos Germer

Damec, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 28 de novembro de 2019.

## DEDICATÓRIA

À minha mãe Lesia, heroína que me deu apoio, incentivo nas horas difíceis, de desânimo, cansaço e que não mediu esforços para que eu chegasse até esta etapa da vida. Ao meu irmão Adriano por todo o apoio. Ao meu noivo Ricardo pelo amor, apoio e compreensão durante toda a graduação.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar os obstáculos, permitindo concluir o trabalho.

Agradeço a minha família, minha base, sem ela não seria possível concluir essa etapa da vida. Meus maiores incentivadores desde o começo da escolha pela Engenharia. Que nos momentos de minha ausência dedicados ao estudo, sempre fizeram entender que o futuro é feito partir da constante dedicação no presente. Aos meus pais, Lesia e Idamir, pelo amor e apoio incondicional. Aos meus irmãos, Cristiano, Alessandro e Adriano, pelas críticas que me tornaram uma pessoa melhor. As minhas cunhadas, Natália, Michelle e Karine, pelo companheirismo e amizade. E aos meus sobrinhos amados, Thiago, Enzo, Felipe, Sofie, Miguel e Sofia.

Ao meu noivo e melhor amigo, Ricardo Delgado, meu eterno agradecimento por estar ao meu lado em todos os momentos de dificuldade e angústia. Por sempre me mostrar que estava no caminho certo e que era capaz de enfrentar qualquer obstáculo. Seu incansável apoio foi definitivo em todos os momentos deste trabalho.

Ao meu professor orientador Cezar Negrão, pela oportunidade e apoio na elaboração deste trabalho. Aos meus coorientadores, engenheiros Diogo Andrade e Tainan Gabardo, pelo apoio, paciência, incentivo e por todos os ensinamentos ao longo desses anos dentro do laboratório de reologia.

Aos professores da banca, Dr. Admilson T. Franco e Dr. Eduardo Matos Germer, por aceitarem o convite e pela disposição em corrigir e contribuir para o trabalho.

Aos meus colegas, Luan, Géssica, Elis, Pedro, Leonardo, Hiago, Lucas, Luis, Nicole, Pedro Sinkoc, Fernando e engenheira Nezia, do Centro de Pesquisa em Reologia e Fluidos Não Newtonianos (CERNN), pelo convívio, aprendizados e momentos de descontração. Em especial à técnica do laboratório de reologia, Flávia Krügel, pelo grande suporte e companheirismo.

À Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) pelo edital de apoio à execução de trabalhos de conclusão de curso. Ao CERNN pela disponibilização dos

materiais e equipamentos necessários para as pesquisas e à Petrobras pelo suporte financeiro e técnico.

“Muitas pessoas devem a grandeza de suas vidas aos problemas e obstáculos que tiveram de vencer.”

Robert S. S. Baden-Powell

## RESUMO

Legnani, Amanda. Avaliação do efeito do histórico de cisalhamento na curva de escoamento de óleos parafínicos. 61 f. Trabalho de Conclusão de Curso – Tcc2, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

O petróleo parafínico possui composição complexa devido aos diversos componentes presentes na estrutura, como resinas e asfaltenos, que por consequência influenciam nas propriedades reológicas do material em baixas temperaturas. Os trabalhos disponíveis na literatura mostram que o petróleo parafínico apresenta variação de comportamento em função de seu histórico térmico e de cisalhamento. Além disso, alguns autores mostraram que a curva de escoamento do óleo parafínico é função da maior taxa de deformação imposta ao material. Sendo assim, o petróleo parafínico não recupera a estrutura inicial, portanto, não pode ser definido como material tixotrópico. No presente trabalho, o efeito do histórico de cisalhamento na curva de escoamento de óleo parafínico formulado é avaliado pela realização de experimentos controlados de taxa de deformação em reômetros rotacionais. O trabalho consiste em seis etapas, sendo a primeira a investigação da condição de equilíbrio do material a partir de experimentos reométricos impondo-se diferentes patamares de taxa de deformação durante diferentes períodos. Observou-se que a condição de equilíbrio depende da combinação da taxa de deformação e do tempo em que a taxa de deformação é imposta, ou seja, da deformação total imposta ao material. Para as etapas posteriores foram elaborados protocolos experimentais nos quais foram aplicadas rampas de taxa de deformação intercaladas com patamares a fim de estudar a influência do histórico de deformação na curva de escoamento do material. Notou-se que a taxa máxima de deformação e o tempo que a taxa de deformação é imposta ao material exercem influência significativa na viscosidade aparente do fluido. Portanto, através da análise dos resultados, concluiu-se que a deformação total sofrida pelo material é o ponto principal para determinar a influência do efeito do histórico de cisalhamento sobre o comportamento reológico de óleos parafínicos.

**Palavras-chave:** Óleo parafínico. Histórico de cisalhamento. Curva de escoamento.



## **ABSTRACT**

Legnani, Amanda. The influence of the shear history on the flow curve of waxy oil. 61 p. Undergraduate Thesis, Mechanical Engineering, Academic Department of Mechanical, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Waxy crude oil has a complex composition due to the several components present in the material, such as resins and asphaltenes, which affect the material rheological behavior at low temperatures. It is well known in the literature that waxy oils are thermal and shear history dependents. In addition, some authors have shown that the flow curve of waxy oil is a function of the higher shear rate experienced by the material. In other words, the material does not recover its initial structure at rest or when a lower shear rate is applied in the sample, therefore waxy oil cannot be defined as thixotropic material. In the present work, the effect of shear history on the flow curve of the waxy oil is studied by performing experiments with controlled shear rate on rotational rheometers. This work consists of six steps, the first one is the investigation of the material steady state condition based on rheometric experiments imposing different levels of shear rate during distinct periods. One can observe that the steady state condition depends on the combination of the shear rate and the time in which it is imposed, that is the total deformation imposed on the material. For the subsequent steps of the work it was elaborated experimental protocols in which shear rate ramps followed by shear rate plateaus levels were applied in order to study the influence of the shear history on the material flow curve. It was noted that the maximum shear rate and the time that this shear rate is imposed in the material affect the apparent fluid viscosity. Therefore, by analyzing the results, one can conclude that the total deformation experienced by the material is the main point to determine the influence of the shear history on the rheological behavior of waxy oils.

**Keywords:** Waxy oil. Shear history. Flow curve.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1- Infográfico das profundidades dos reservatórios de petróleo no Brasil.....	14
Figura 1.2 - Tubulação com o diâmetro reduzido devido à deposição de parafina. ....	15
Figura 1.3 – Curva de escoamento do óleo parafínico em função da maior taxa de deformação .....	18
Figura 2.1 - Curva de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo.....	24
Figura 2.2 - Esquematização da solicitação de tensão ou taxa de deformação em função do tempo de teste em (a) patamares e (b) rampas crescente e decrescente, subsequentemente.....	25
Figura 2.3 - Comportamento do fluido com a influência da máxima taxa de deformação. ....	26
Figura 3.1 - Composição do óleo formulado (a) óleo mineral transparente (Sigma Aldrich-330779) e (b) parafina branca com ponto de fusão entre 58 e 62°C (Sigma Aldrich 327212).....	30
Figura 3.2 - Óleo parafínico: (a) a 60 °C com toda a parafina dissolvida na fase líquida e (b) gelificado a 25 °C. ....	30
Figura 3.3 - (a) Reômetro TA DHR-3, (b) Reômetro HAAKE MARS III instalados no Laboratório de Reometria (LabReo) do CERNN e utilizado nos experimentos. ....	31
Figura 3.4 - Geometrias utilizadas: (a) cone-placa com cone de 2° de 40 mm; (b) cone-placa com cone de 2° jateados de 35 mm; (c) placas paralelas ranhuradas de 35 mm e (d) cilindros coaxiais com ponta cônica de 25 mm.....	32
Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia aplicada na Etapa 0 com duração do procedimento (iv) de 90 minutos.....	35
Figura 4.2 - Curvas de tensão de cisalhamento medidas em função do tempo: (E1) Primeiro experimento realizado com três patamares de taxa de deformação de 100, 500 e 100 s <sup>-1</sup> aplicados durante 30 min cada; (E2) Segundo experimento realizado com o patamar de 100 s <sup>-1</sup> .....	36
Figura 4.3 - Curvas de tensão de cisalhamento medidas em função do tempo: (E1) Primeiro experimento realizado com três patamares de taxa de deformação de 100, 500 e 100 s <sup>-1</sup> aplicados durante 30, 30 e 640 min respectivamente; (E2) Segundo experimento realizado com o patamar de 100 s <sup>-1</sup> aplicado durante 700 min.....	37

Figura 4.4 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da deformação: (E1) protocolo I; (E2) protocolo II.....	38
Figura 4.5 - Representação dos protocolos aplicados na Etapa 1: (a) protocolo I; (b) protocolo II.....	40
Figura 4.6 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: (a) protocolo I (b) protocolo II.....	41
Figura 4.7 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: comparativo entre os resultados sintetizados dos protocolos I e II da Etapa 1. ....	42
Figura 4.8 - Representação dos protocolos aplicados na Etapa 2 com indicação do intervalo de variação de Tf: (a) protocolo I; (b) protocolo II.....	43
Figura 4.9 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: comparativo entre os resultados da Etapa 1 (Tf = 10 °C) e Etapa 2 (Tf = 15, 20 e 23 °C). .....	43
Figura 4.10 - Representação dos protocolos aplicados na Etapa 3 com indicação do resfriamento estático: (a) protocolo I; (b) protocolo II.....	44
Figura 4.11 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: resultados dos protocolos I e II da Etapa 3.....	45
Figura 4.12 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: comparativo entre os resultados da Etapa I (resfriamento dinâmico) e Etapa 2 (resfriamento estático). ....	46
Figura 4.13 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação resultados dos protocolos I e II com as geometrias: (a) cone-placa com cone de 2°, (b) cone-placa jateadas com cone de 2°, (c) placas paralelas ranhuradas e (d) cilindros coaxiais. ....	49
Figura 4.14 - Representação dos protocolos aplicados na Etapa 5: (a) protocolo I; (b) protocolo II; (c) protocolo III. ....	50
Figura 4.15 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: resultados da Etapa 5 com tempos de patamares de 600 s (interv. g-h Prot. I), 600 s (interv. G-H Prot. II) e 7620 s (interv. 7-8 Prot. III). ....	51
Figura 4.16 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: resultados da Etapa 5 com tempos de patamares de 1800 s (interv. g-h Prot. I), 1800 s (interv. G-H Prot. II) e 19620 s (interv. 7-8 Prot. III). ....	52

## NOMECLATURA

### Letras Romanas

$G'$	Módulo de Armazenamento	[Pa]
$G''$	Módulo de dissipação	[Pa]
$t_{rep}$	Tempo de repouso que antecede o reinício de escoamento	[s]
$T_f$	Temperatura de teste	[°C]
$\dot{T}$	Taxa de resfriamento do material	[K/min]
$T_i$	Temperatura inicial de resfriamento	[°C]

### Letras Gregas

$\dot{\gamma}_{resf}$	Taxa de deformação durante o resfriamento	[s <sup>-1</sup> ]
$\tau$	Tensão de cisalhamento	[Pa]
$\dot{\gamma}$	Taxa de deformação	[s <sup>-1</sup> ]
$\eta$	Viscosidade dinâmica aparente	[Pa.s]

### Abreviaturas

CERNN	Centro de Pesquisa em Reologia e Fluidos Não Newtonianos
DPFs	Depressores de Ponto de Fluidez
E1	Experimento 1
E2	Experimento 2
IEP	Instituto Francês do Petróleo
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MIT	Instituto de Tecnológica de Massachusetts
MLP	Microscopia Óptica de Luz Polarizada
TIAC	Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais

# SUMÁRIO

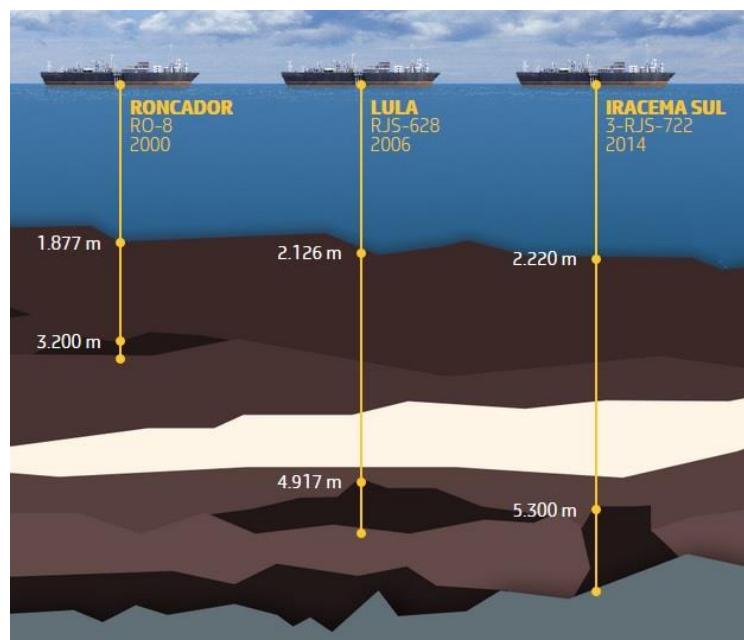
1	INTRODUÇÃO .....	14
1.1	Contexto e Motivação .....	14
1.2	Caracterização do Problema.....	16
1.3	Objetivo .....	18
1.4	Estrutura do trabalho.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....	20
2.1	Comportamento reológico do petróleo e óleo parafínico .....	20
2.2	Curva de escoamento .....	24
2.3	Síntese do Capítulo 2 .....	27
2.4	Objetivos Específicos.....	28
3	MATERIAS E MÉTODOS.....	29
3.1	Material.....	29
3.2	Equipamentos.....	30
3.2.1	Reômetros e geometrias.....	30
3.3	Metodologia .....	32
3.3.1	Testes Experimentais .....	32
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	34
4.1	Etapa 0 – Teste de patamares de taxas de deformação.....	34
4.2	Etapa 1 – Elaboração de protocolos para execução dos testes experimentais .....	38
4.3	Etapa 2 – Influência da temperatura de teste ( $T_f$ ) .....	42
4.4	Etapa 3 – Influência da taxa de deformação durante resfriamento ( $\dot{\gamma}_{resf}$ ).....	44
4.5	Etapa 4 – Influência da geometria.....	46
4.6	Etapa 5 – Influência do tempo .....	49
5	CONCLUSÕES.....	53
5.1	Sugestões para trabalhos futuros.....	54
	TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS .....	55
	REFERÊNCIAS .....	56

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Contexto e Motivação

A produção de petróleo cresce a cada dia com as descobertas de novos reservatórios. Conforme pode ser observado na Figura 1.1, os reservatórios de petróleo no Brasil estão localizados principalmente nas profundezas dos oceanos, ambiente de grandes desafios para produção e transporte de petróleo (Andrade 2017).

Figura 1.1- Infográfico das profundidades dos reservatórios de petróleo no Brasil.



Fonte: Adaptada (Petrobras 2019)

Na produção do petróleo, longas tubulações em contato com o fundo do mar são utilizadas para o transporte do petróleo desde o poço até a plataforma e da plataforma até o litoral. Esse processo de extração no mar é denominado de produção *offshore* (Marchesini et al. 2012; Andrade 2017). Em condições de águas profundas, o reservatório encontra-se em altas temperaturas (70 a 150 °C) e altas pressões (50 a 100 MPa), e neste caso o óleo cru se comporta como fluido newtoniano (Singh et al. 2000; Andrade et al. 2015).

Durante o transporte de petróleo parafínico em linhas submarinas, que se encontra a baixa temperatura ( $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), ocorre a perda de calor da tubulação para a água do mar, diminuindo a temperatura do fluido para valores abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), ocorrendo assim a precipitação de cristais de parafinas no óleo cru (Singh et al. 2000; Venkatesan et al. 2003). A precipitação dos cristais ocorre em decorrência de dois importantes processos: a nucleação e o crescimento de cristais.

Na nucleação, as moléculas de parafina se agrupam até alcançarem o tamanho crítico e se tornarem estáveis. Caso a temperatura do petróleo continue igual ou inferior à TIAC após a nucleação, ocorre o encadeamento do crescimento dos cristais, em que moléculas são agregadas aos núcleos, formando rede de estrutura lamelar (Paso et al. 2005).

Havendo ao menos 2% de parafinas precipitadas, os cristais formados coalescem junto à superfície fria da tubulação, iniciando o processo de deposição (Ronningsen et al. 1991; Kané et al. 2003; Aiyejina et al. 2011). Em decorrência da parede da tubulação se encontrar em temperatura inferior em relação ao centro, surge o gradiente de concentração radial de moléculas de parafinas que forma fina camada de parafina que cresce, reduzindo a área útil da tubulação, como ilustra a Figura 1.2. Isso acarreta aumento da perda de carga do escoamento e redução da produção (Singh et al. 2000; Kjóraas e Gudmundsson 2012).

Figura 1.2 - Tubulação com o diâmetro reduzido devido à deposição de parafina.



Fonte: (Baker Hughes 2019)

Em eventuais paradas na produção, por decorrência de razões operacionais ou emergenciais, o petróleo em repouso no interior do oleoduto tende a alcançar o equilíbrio térmico com o ambiente marinho, podendo ser resfriado abaixo do seu ponto de fluidez<sup>1</sup>. Os cristais suspensos se interligam, gelificando o material nas tubulações (de Oliveira et al. 2012). Para o processo de gelificação ocorrer, é necessário apenas 0,5% em massa (wt%) de parafina no estado sólido (Yao et al. 2016).

## 1.2 Caracterização do Problema

Por conta da complexa estrutura gelificada formada no interior das linhas submarinas e das propriedades reológicas do petróleo, o processo de reinício de escoamento em tubulações obstruídas com o petróleo gelificado vem sendo estudado nas últimas décadas (Ronningsen 1992; Borghi et al. 2003; Davidson et al. 2004; Lin et al. 2011; de Rosso 2014; de Oliveira e Negrão 2015).

Usualmente, são necessárias altas pressões para a quebra do gel e reinício do escoamento. No caso de pressões superestimadas durante o reinício do escoamento do petróleo gelificado, podem ocorrer danos à tubulação e vazamento do material (Magda et al. 2013; de Oliveira e Negrão 2015).

A garantia de escoamento é o principal fator técnico necessário na produção de petróleo parafínico. Grandes esforços já foram despendidos buscando solucionar problemas associados à deposição e gelificação de petróleo no interior de linhas de produção *offshore* (Luthi 2013). Venkatesan et al. (2005) relataram que no Reino Unido uma petrolífera abandonou a produção devido ao bloqueio das linhas de produção causado por deposição de parafina, gerando perda superior a 100 milhões de dólares para a empresa. Companhias como a Petrobras já apresentaram problemas similares, porém não drásticos, mas que resultaram em atrasos de produção e perdas de equipamentos (Luthi 2013).

O problema de reinício de escoamento de petróleos gelificados é habitualmente abordado em quatro frentes (Andrade 2017):

---

<sup>1</sup> Ponto de Fluidez é a menor temperatura com que o material ainda esco sob a ação da gravidade. Segundo as normas ASTM D97 – 97a e ABNT NBR 11349, o teste para determinação do ponto é realizado com resfriamento estático em banho térmico, e a condição da amostra é verificada a cada 3 °C



- i. Experimentos reológicos para avaliar o comportamento mecânico do material durante e após resfriamentos estáticos e dinâmicos;
- ii. Equações constitutivas para modelar o comportamento do petróleo parafínico gelificado sob diferentes solicitações externas;
- iii. Simulações numéricas para prever a pressão e o tempo necessário para o reinício do escoamento;
- iv. Simulações de condições próximas às encontradas no transporte de petróleos, através de aparatos experimentais com objetivo de avaliar o comportamento do fluido no reinício do escoamento.

O trabalho se insere no contexto de experimentos reológicos para avaliar o comportamento mecânico do material durante e após os resfriamentos estáticos e dinâmicos. A partir dos experimentos é possível obter a curva de escoamento que caracteriza e classifica o comportamento reológico de fluidos (Dimitriou e McKinley 2014).

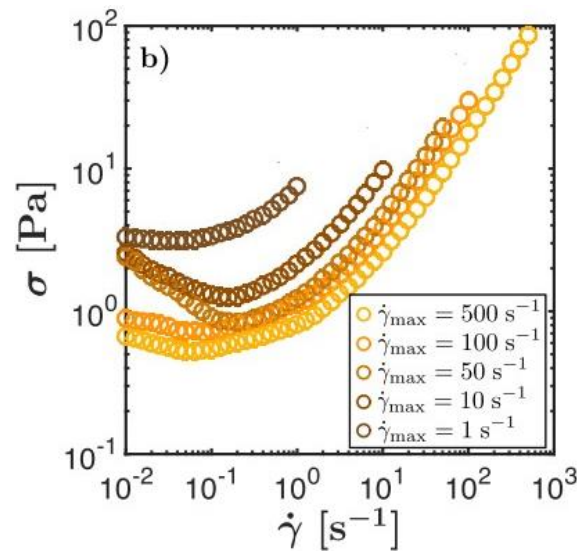
Em trabalhos recentes mostrou-se que o impacto da taxa de deformação máxima na amostra pode representar alteração do comportamento reológico dos óleos parafínicos ao ponto do material não recuperar a sua estrutura inicial. Conforme apresentado na Figura 1.3, em que Geri et al. (2017) realizaram testes de rampas de taxa de deformação com variação da taxa máxima de deformação, pode-se notar que a diferença de resposta entre as curvas de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) por taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ) indicam que há efeito significativo no comportamento reológico do material devido à máxima taxa de deformação imposta durante o teste.

A irreversibilidade da estrutura causada pela taxa máxima de deformação acarreta redução da viscosidade aparente de óleos parafínicos (Mendes et al. 2015a; Geri et al. 2017). Como o material não recupera a estrutura inicial, os óleos parafínicos não podem ser definidos como fluidos tixotrópicos<sup>2</sup>.

---

<sup>2</sup> Fluidos tixotrópicos, quando submetidos a taxa de deformação constante, apresentam diminuição da tensão de cisalhamento e da viscosidade com o tempo. Contudo, ao interromper o escoamento, o fluido recupera completamente o seu nível estrutural apresentando a mesma viscosidade que tinha no início do cisalhamento. (Santos e Negrão, 2017).

Figura 1.3 – Curva de escoamento do óleo parafínico em função da maior taxa de deformação



Fonte: (Geri et al. 2017)

### 1.3 Objetivo

No presente trabalho é avaliada a influência do histórico de cisalhamento no comportamento de óleos parafínicos através de testes reométricos. Serão utilizados os reômetros rotacionais TA DHR-3 (TA Instruments, EUA) e HAAKE MARS III (Thermo Scientific, EUA) disponíveis no CERNN para o desenvolvimento dos testes com amostra de óleo formulado composto por 95% wt de óleo mineral transparente e 5% wt de parafina branca com ponto de fusão entre 58 e 62 °C. Ao final do Capítulo 2 são traçados os objetivos específicos do trabalho de conclusão de curso, e no Capítulo 3 os materiais utilizados no projeto são descritos com mais detalhes.

### 1.4 Estrutura do trabalho

O trabalho está subdividido em cinco capítulos. No primeiro capítulo contextualiza-se o tema em que o trabalho está inserido e define-se o objetivo principal.

O segundo capítulo diz respeito à fundamentação teórica e revisão bibliográfica. São descritos os principais pontos de trabalhos já publicados que possuem relação com o tema, além de serem especificados os objetivos da proposta, mostrando suas oportunidades.

No terceiro capítulo é apresentada a metodologia para o desenvolvimento dos experimentos, material e o equipamentos utilizados. Também são expostas as etapas determinadas para que o trabalho seja concluído.

No quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos testes reológicos, desenvolvidos para colacionar com resultados apresentados na literatura, a fim de fundamentar o Trabalho de Conclusão de Curso.

O quinto capítulo apresenta as considerações finais do trabalho, mostrando os tópicos mais importantes abordados no trabalho e explicitando a importância e viabilidade desta proposta. Por fim, são sugeridos temas para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo são abordados conceitos fundamentais para o entendimento do trabalho. Inicialmente é realizada a apresentação das características reológicas do petróleo, do óleo parafínico e da curva de escoamento. Posteriormente é apresentada a síntese do capítulo e com base nas lacunas encontradas na revisão bibliográfica são traçados os objetivos específicos deste trabalho.

### 2.1 Comportamento reológico do petróleo e óleo parafínico

O petróleo é composto de misturas de hidrocarbonetos e heteroátomos (nitrogênio, enxofre e oxigênio), que pode ser encontrado nos três estados físicos: sólido, líquido ou gasoso. A fase em que o petróleo se encontra depende das condições de pressão e temperatura (Singh et al. 2000; Andrade et al. 2017). Quando sujeito a baixas temperaturas, o petróleo parafínico comporta-se como fluido não newtoniano, tornando suas características reológicas complexas (Andrade et al. 2015).

Desta forma, diversos estudos reológicos estão sendo executados para maior compreensão do comportamento mecânico do petróleo parafínico. Porém, alguns fatores como a evaporação de voláteis e sua composição complexa, tornam difícil a análise e execução dos experimentos. Assim, para se obter a melhor avaliação utiliza-se fluidos modelos, intitulado neste trabalho como óleo formulado, de composição mais simples e capaz de reproduzir o comportamento do petróleo gelificado (Ronningsen et al. 1991; Venkatesan et al. 2005; Mendes 2015; Mendes et al. 2015b; Andrade et al. 2017; Andrade 2017).

A partir de análise da literatura, Andrade (2017) concluiu que as propriedades reológicas do petróleo parafínico em baixas temperaturas estão associadas principalmente à composição do petróleo, à temperatura de análise e aos históricos térmico e de cisalhamento.

As influências dos históricos térmico e de cisalhamento nas propriedades mecânicas do petróleo em baixas temperaturas podem ser avaliadas variando cinco parâmetros experimentais (Andrade 2017):

- i. Temperatura de teste ( $T_f$ );
- ii. Taxa de resfriamento do material ( $\dot{T}$ );
- iii. Taxa de deformação durante o resfriamento ( $\dot{\gamma}_{resf}$ );
- iv. Tempo de repouso que antecede o reinício de escoamento ( $t_{rep}$ );
- v. Temperatura inicial de resfriamento ( $T_i$ ).

Segundo Andrade (2017), a temperatura de teste apresenta influência significativa no tamanho dos cristais de parafina. Em diversos trabalhos foi verificado que ao diminuir a temperatura de teste ocorre o aumento da tensão limite de escoamento, do módulo de armazenamento ( $G'$ ), do módulo de dissipação<sup>3</sup> ( $G''$ ) e da viscosidade quando taxas de deformação são impostas durante o resfriamento (Wardhaugh e Boger 1987; Webber 2001; Lee et al. 2008; Dimitriou et al. 2011). Webber (1999) e Senra et al. (2009) observaram a partir da técnica de visualização com Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MLP) que quanto menor a temperatura de teste, abaixo da TIAC, maior é o tamanho dos cristais de parafina.

O efeito da taxa de resfriamento, no caso em que não é imposto cisalhamento ao material (resfriamento estático), foi avaliado em diversos trabalhos. Os autores mostraram que quanto maior a taxa de resfriamento, menor é a tensão limite de escoamento do fluido (Ronningsen 1992; Venkatesan et al. 2005; Lin et al. 2011) e menor é a temperatura de gelificação<sup>4</sup> (Visintin et al. 2005).

Venkatesan (2004) estudou a influência da taxa de resfriamento na morfologia dos cristais de parafinas e observou que a forma dos cristais precipitados afetou os mecanismos de falhas. Para o autor, o reinício de escoamento pode ser resultado da quebra da estrutura gel (falha coesiva), ou pelo escorregamento na interface gel-parede da tubulação (falha adesiva). Através de análises de microscopias e medições reológicas de tensão de cisalhamento controlada, Lee et al. (2008) observaram que conforme for a magnitude da tensão de cisalhamento aplicada, ambas as falhas podem ocorrer afetando

---

<sup>3</sup> Testes reométricos oscilatórios são realizados impondo tensão de cisalhamento ou deformação oscilante na amostra. O módulo de armazenamento representa o comportamento elástico do material e o módulo de dissipação a característica viscosa. Sabe-se que para fluidos puramente viscosos  $G'$  é nulo e para sólidos ideais  $G'' = 0$  (Andrade 2017).

<sup>4</sup> A temperatura de gelificação pode ser definida como o ponto no qual a quantidade de cristais de parafina precipitados altera o comportamento do petróleo de predominantemente viscoso para predominantemente elástico (Li et al. 2009).

o comportamento do material. Outra hipótese baseada no tamanho e número de cristais observada no final do período de resfriamento foi proposta por Andrade et al. (2018), utilizando placas paralelas com superfícies ranhuradas para evitar falha adesiva o autor demonstra que a hipótese proposta por Lee et al. (2008) não é suficiente para explicar o comportamento não monotônico no reinício de escoamento. De acordo com Lee et al. (2008) quanto menor a taxa de resfriamento, maior é o tempo disponível para que as moléculas de hidrocarbonetos se organizem e formem cristais maiores. Resultados similares foram obtidos por Webber (1999), Venkatesan et al. (2005) e Andrade et al. (2018), que observaram a partir de análise de microscopia que quanto maior a taxa de resfriamento menor é o tamanho dos cristais.

A taxa de deformação durante o resfriamento foi estudado por vários autores, os quais apontaram que o aumento da taxa de resfriamento aplicada durante testes dinâmicos resulta em aumento da temperatura de gelificação (Barnes 1999), da viscosidade ao final do resfriamento (Webber 1999) e da tensão limite de escoamento do material (Lin et al. 2011). Porém, contrapondo as análises citadas, Ronningsen et al. (1991) observaram que o aumento da taxa de resfriamento diminuiu a viscosidade na temperatura final do teste. A partir de imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), Kané et al. (2003) mostraram que cristais de parafina formados por resfriamento dinâmico apresentaram tamanhos menores em comparação aos formados em resfriamento estático, fazendo com que ocorra o aumento da tensão de cisalhamento e viscosidade dinâmica aparente.

O tempo de repouso caracteriza a fase que antecede o reinício de escoamento na tubulação gelificada, período definido como o tempo em que o petróleo gelificado permanece em repouso no interior do oleoduto. O tempo de repouso interfere principalmente na estrutura gelificada tornando o petróleo mais difícil de ser removido (Luthi 2013).

Visintin et al. (2005) constataram que alto grau de estruturação do fluido gelificado é alcançado depois do tempo de repouso. Andrade (2017) observou que o tempo de repouso possui baixa influência na tensão crítica<sup>5</sup> da amostra de óleo formulado submetida a 4 °C. O autor menciona que possivelmente os cristais de parafina se

---

<sup>5</sup> Tensão crítica refere-se à tensão mínima para que haja escoamento do fluido (de Souza Mendes e Thompson 2013)

precipitam em uma faixa pequena de temperatura durante o resfriamento. Dessa forma, há tempo suficiente para a concentração dos cristais e para o material atingir o estado estruturado. Porém, alguns autores observaram que este comportamento não é validado em petróleos parafínicos. Tarcha et al. (2015) observaram a necessidade de três horas para o petróleo se estruturar completamente, enquanto que Andrade et al. (2015) verificaram que para a amostra de petróleo estudado, o tempo de repouso necessário para a estruturação é de duas horas.

A temperatura inicial de resfriamento influencia na viscosidade dinâmica, na temperatura de gelificação e na tensão crítica do petróleo (Andrade 2017). Uma das hipóteses apresentadas na literatura para explicar esse comportamento é a influência dos depressores naturais de ponto de fluidez (DPFs), tais como resinas e asfaltenos nos petróleos parafínicos (Smith e Ramsden 1978; Marchesini et al. 2012). Os DPFs atuam diretamente na interação entre os cristais de parafina, atrasando assim o processo de gelificação desses materiais (Ronningsen et al. 1991; Venkatesan et al. 2005).

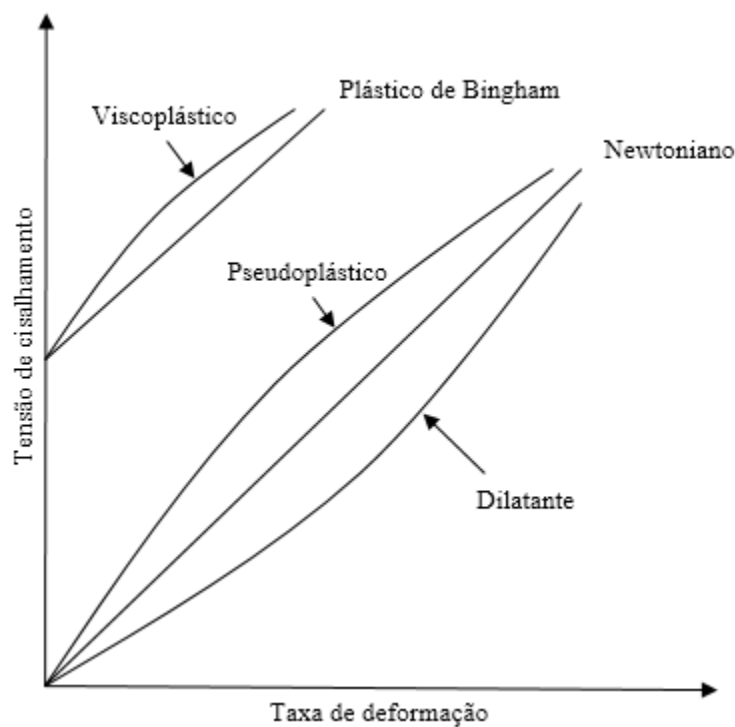
Em estudo mais recente, Andrade (2017) explica a influência da temperatura inicial de resfriamento,  $T_i$ , no óleo parafínico compostos apenas por hidrocarbonetos em baixas temperaturas. O autor conclui que o aumento da  $T_i$  reduz a temperatura de cristalização, desta maneira, aumenta a taxa de nucleação, reduzindo o tamanho dos cristais formados e, diminuindo a tensão limite de escoamento do material. Por fim, Andrade (2017) enfatiza que a temperatura inicial de resfriamento possui influência no super-resfriamento necessário para precipitação do primeiro sólido em solução. Apesar de afetar o comportamento do óleo formulado, a influência da temperatura inicial é menor quando comparada à influência da taxa de resfriamento.

Conforme apresentando na seção, na literatura foram realizados diversos trabalhos que avaliaram a influência da temperatura de teste, taxa de resfriamento, taxa de deformação durante o resfriamento, tempo de repouso e temperatura inicial, no comportamento do petróleo e óleo parafínico. Ainda assim, existe a necessidade de entender o comportamento reológico de petróleos parafínicos para melhorar a produção e evitar possíveis problemas no reinício de escoamento de petróleo em baixas temperaturas. Para isso, o primeiro ponto é verificar a curva de escoamento do material, passo inicial para analisar o comportamento de fluidos não newtonianos.

## 2.2 Curva de escoamento

A curva de escoamento do fluido é a relação entre tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ), em equilíbrio. Os fluidos podem apresentar comportamentos diferentes quando submetidos ao cisalhamento. O modelo mais simples é do fluido newtoniano, em que a tensão,  $\tau$ , é proporcional à taxa de deformação,  $\dot{\gamma}$ , sendo a constante de proporcionalidade conhecida como viscosidade,  $\eta$ . Nestes fluidos, a viscosidade varia com a temperatura ou pressão do escoamento mas independe da taxa de deformação imposta (Schramm 1998). Alguns fluidos apresentam uma tensão mínima para o escoamento, representadas na Figura 2.1 como sendo os fluidos viscoplástico e plástico de Bingham.

Figura 2.1 - Curva de escoamento de fluidos newtonianos e não newtonianos de propriedades independentes do tempo.



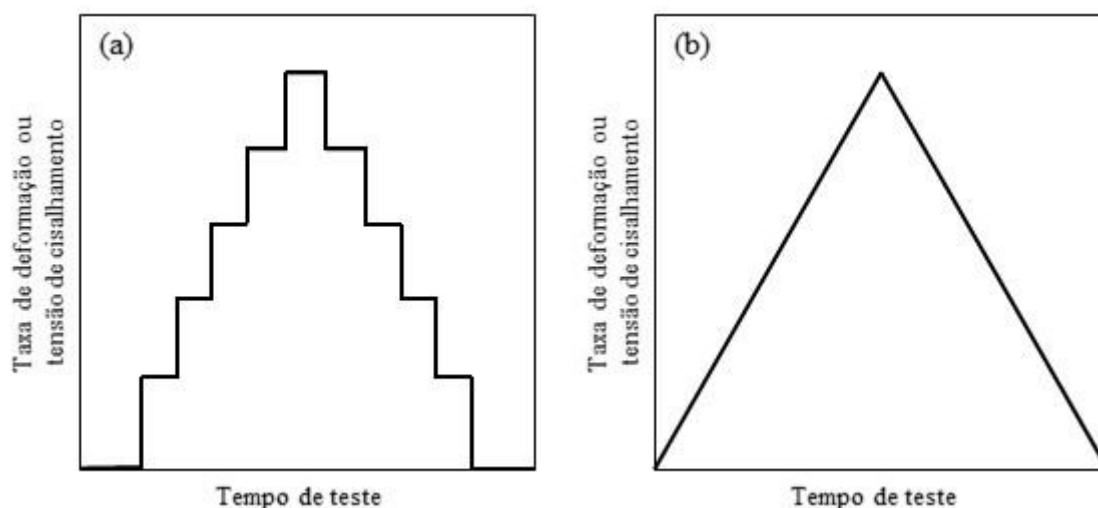
Fonte: Autoria Própria

A curva de escoamento é normalmente obtida a partir de testes com tensão ou taxa de deformação controlada, até que o equilíbrio seja alcançado. No óleo formulado, o tempo para atingir a condição de equilíbrio é longo e recomenda-se imposição de patamares de taxa de deformação ou de tensão de cisalhamento durante intervalo de



tempo pré-definido, como representado na Figura 2.2 (a). Neste caso, para que a amostra atinja a condição de equilíbrio, há a necessidade de determinar a duração de cada patamar (Heller 2018). Porém, diversos autores utilizaram teste de rampa de taxa de deformação e de tensão de cisalhamento durante seus estudos para avaliar a curva de escoamento de fluidos, com apresentado na Figura 2.2 (b) (Mendes et al. 2015a; Tarcha et al. 2015). No entanto, testes de rampas para fluidos dependentes do tempo, nem sempre coincidem com a curva de escoamento do material, pois o tempo de rampa utilizado pode não ser suficiente para que a amostra atinja a condição de equilíbrio.

Figura 2.2 - Esquematização da solicitação de tensão ou taxa de deformação em função do tempo de teste em (a) patamares e (b) rampas crescente e decrescente, subsequentemente.



Fonte: Autoria Própria

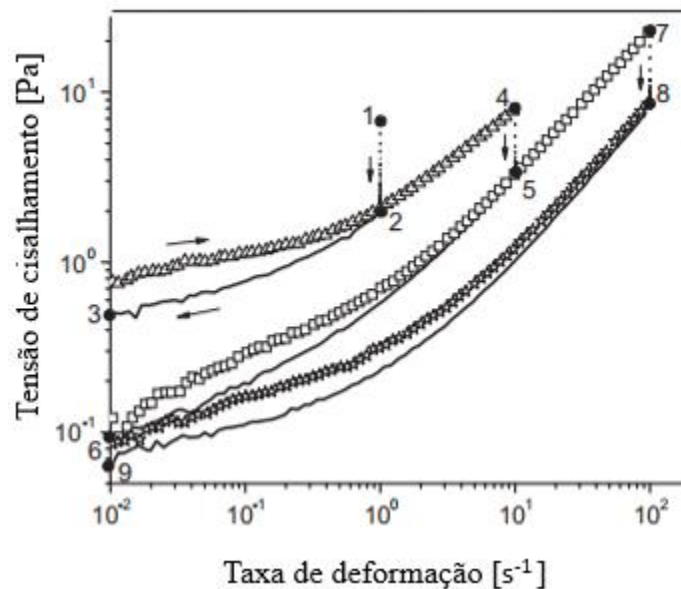
Tarcha et al. (2015) observaram que as curvas de escoamento de petróleo parafínico para patamares crescente e decrescente são diferentes. Os autores relataram que a possível causa deste comportamento é a influência da taxa máxima de deformação no material, o que faz com que o fluido sofra alteração estrutural irreversível, de modo que sua viscosidade não pode mais ser recuperada após a solicitação. O mesmo comportamento foi observado por Mendes et al. (2015a). Neste caso os autores utilizaram amostra com 5% wt de parafina em óleo, e analisaram a tensão de cisalhamento pela taxa de deformação em testes de rampas seguido de patamares, conforme mostra a Figura 2.3. As linhas contínuas indicam as rampas decrescente de taxa de deformação, enquanto os símbolos representam as rampas crescentes com duração de três minutos cada. As três

quedas de tensão de cisalhamento em taxas de deformação constante indicam os patamares:

- i. Entre os pontos 1-2 – patamar de taxa de deformação de  $1 \text{ s}^{-1}$  com duração de 1 hora e 30 minutos logo após o resfriamento com  $1 \text{ K/min}$ ;
- ii. Entre os pontos 4-5 – patamar de taxa de deformação de  $10 \text{ s}^{-1}$  durante 1 hora;
- iii. Dos pontos 7-8 – patamar de  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 1 hora.

Nota-se que a curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação se altera quando submetido a patamares de taxa de deformação mais altos do que o fluido tinha sido submetido anteriormente. Portanto, ambos os estudos concluíram que ao aplicar altas taxas de deformação o material sofre efeitos irreversíveis, alterando a curva de escoamento.

Figura 2.3 - Comportamento do fluido com a influência da máxima taxa de deformação.



Fonte: Adaptado Mendes et al. (2015a).

No estudo de Geri et al (2017) os autores avaliaram a influência da máxima taxa de deformação na amostra de óleo parafínico durante o resfriamento e propuseram um modelo matemático para o ajuste dos resultados. Os autores demonstraram que uma vez que a amostra tenha sido exposta a taxa máxima de deformação, o comportamento é alterado a menos que ocorra novo aquecimento acima da temperatura inicial de

aparecimento de cristais (TIAC) e posterior resfriamento da amostra. Desta forma, é possível apagar o histórico térmico do óleo parafínico com a completa dissolução dos cristais.

Heller (2018) executou metodologia similar à de Mendes et al. (2015a) e pôde-se verificar concordância entre os resultados. A autora verificou que a máxima taxa de deformação influencia na curva de escoamento do material, contudo ao realizar o teste sob cisalhamento constante pelo período de 14 horas para avaliar a influência na curva de escoamento, observou-se que a viscosidade aparente não atinge o regime permanente. A ausência de regime permanente do fluido impossibilita distinguir entre os efeitos do tempo do teste dos efeitos da taxa de deformação máxima aplicada.

Nota-se que os diversos autores mencionam a influência da máxima taxa de deformação no comportamento reológico do óleo formulado. Porém, Heller (2018) destaca a ausência do regime permanente nos testes realizados, tornando inconclusivo a análise em curvas de escoamento.

### 2.3 Síntese do Capítulo 2

No início deste capítulo foram apresentados, a partir da análise na literatura, que as propriedades reológicas do petróleo parafínico em baixas temperaturas estão associadas principalmente à composição do petróleo, à temperatura de análise e aos históricos térmico e de cisalhamento. A revisão bibliográfica foi apresentada mostrando estudos a partir da avaliação de cinco parâmetros experimentais: (i) temperatura de teste; (ii) taxa de resfriamento; (iii) resfriamento dinâmico; (iv) tempo de repouso que antecede o reinício de escoamento e (v) temperatura inicial de resfriamento.

Na sequência, definiu-se que a curva de escoamento como a correlação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, que caracteriza o comportamento reológico do fluido em regime permanente. A obtenção da curva de escoamento ocorre a partir da realização de testes de patamares ou rampa de taxa de deformação e de tensão de cisalhamento. Nota-se que para fluidos dependentes do tempo, o recomendado é utilizar patamares de taxa de deformação.

Por fim, foi realizada breve revisão dos trabalhos que analisaram a influência da máxima taxa de deformação nas características reológicas de petróleos e óleos

parafínicos, no qual os autores concluíram que ao aplicar altas taxas de deformação o fluido sofre efeitos irreversíveis, o que modifica a curva de escoamento.

Destaca-se que Heller (2018) observou a ausência do regime permanente nos testes realizados, tornando inconclusivo a análise da influência da taxa máxima de deformação em curvas de escoamento de óleos parafínicos.

## 2.4 Objetivos Específicos

Para avaliar o comportamento reológico de petróleos parafínicos, o primeiro passo é entender a curva de escoamento. A obtenção da curva de escoamento é o teste mais tradicional em análise reológica do comportamento de fluidos. Como a composição do petróleo é algo complexo de ser determinado com precisão, para facilitar a análise no presente trabalho será utilizado óleo formulado com comportamento qualitativo similar ao petróleo (Mendes et al. 2015a).

A hipótese apresentada na literatura de que a taxa de deformação máxima influencia na curva de escoamento, será confrontada durante a execução do trabalho. Com base nisso, definem-se os seguintes objetivos específicos do trabalho:

- i. Verificar a existência da condição de equilíbrio, i.e., do regime permanente do óleo parafínico;
- ii. Avaliar o efeito do histórico de cisalhamento na curva de escoamento de óleos parafínicos através de experimentos reométricos, e contrapor os resultados obtidos com os apresentados por Mendes et al (2015a);
- iii. Avaliar a influência da deformação total ( $\gamma = \dot{\gamma} \cdot \Delta t$ ) no comportamento reológico do óleo parafínico;
- iv. Avaliar se o mesmo efeito da deformação total no comportamento reológico do óleo parafínico também é observado em diferentes condições de testes, tais como: diferentes temperaturas finais, resfriamento estático e resfriamento dinâmico, diferentes geometrias e diferentes reômetros.

### 3 MATERIAS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentadas descrições dos materiais, equipamentos e dos procedimentos experimentais utilizados no trabalho.

#### 3.1 Material

O petróleo parafínico possuiu composição complexa devido aos diversos componentes presentes na sua estrutura, como resinas e asfaltenos, que por consequência influenciam nas propriedades reológicas do material em baixas temperaturas. Por conta da complexidade, uma das soluções encontrada na literatura para investigar o comportamento do petróleo parafínico é a utilização de óleo formulado com composição conhecida. Como vantagem da utilização dos óleos formulados, pode-se destacar a possibilidade da formulação das mesmas amostras e a reprodução dos experimentos em outros laboratórios.

Nesse trabalho a investigação experimental foi conduzida utilizando óleo formulado composto por 95% wt de óleo mineral transparente (Sigma Aldrich-330779), apresentado na Figura 3.1 (a), e 5% wt de parafina branca com ponto de fusão entre 58 e 62 °C (Sigma Aldrich-327212), apresentada na Figura 3.1 (b). A parafina e o óleo são os mesmos utilizados pelo grupo do professor Mckinley do Instituto de Tecnologia de Massachusetts (MIT) (Dimitriou et al. 2011; Dimitriou e McKinley 2014; Geri et al. 2017) e pelo Instituto Francês do Petróleo (IFP) (Mendes 2015; Mendes et al. 2015a). A concentração escolhida foi a mesma utilizada nos trabalhos de Mendes et al (2015) e Heller (2018).

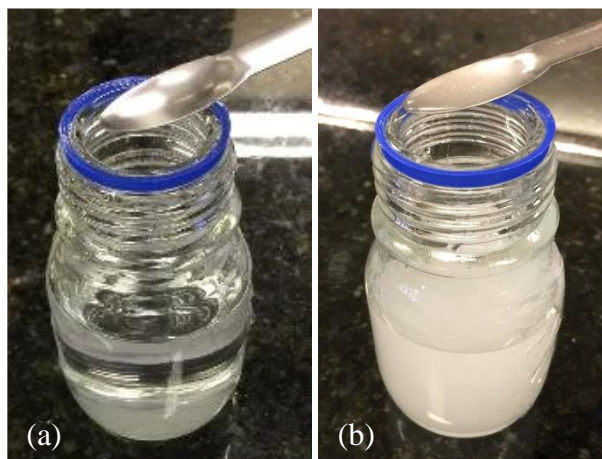
A formulação da amostra seguiu os seguintes procedimentos: i) adição de 5% wt de parafina a 95% wt de óleo mineral; ii) inserção da mistura em estufa térmica, a 60 °C durante 2 horas para completa dissolução da parafina. Na Figura 3.2 (a) a amostra está a 60 °C e com toda parafina dissolvida (comportamento newtoniano). Já na Figura 3.2 (b), o material encontra-se na temperatura ambiente (25 °C) e possui comportamento não newtoniano. Nesse último caso, a amostra tem viscosidade alta o que dificulta a inserção no reômetro.

Figura 3.1 - Composição do óleo formulado (a) óleo mineral transparente (Sigma Aldrich-330779) e (b) parafina branca com ponto de fusão entre 58 e 62°C (Sigma Aldrich 327212).



Fonte: Autoria Própria.

Figura 3.2 - Óleo parafínico: (a) a 60 °C com toda a parafina dissolvida na fase líquida e (b) gelificado a 25 °C.



Fonte: Autoria Própria.

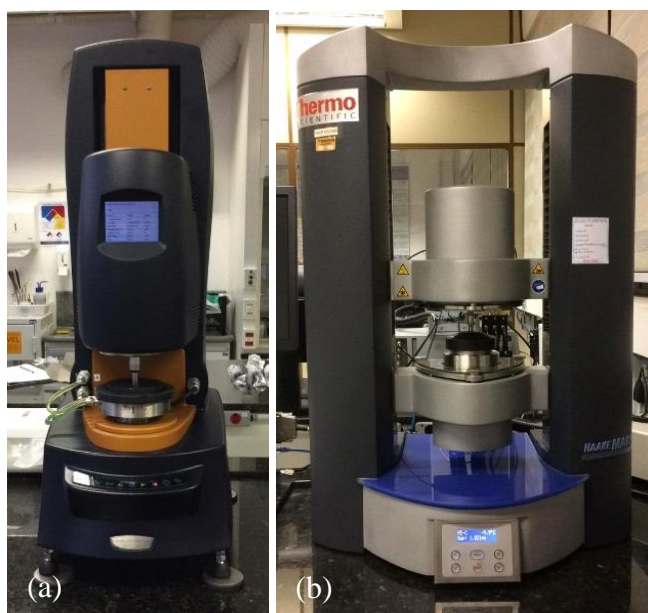
## 3.2 Equipamentos

### 3.2.1 Reômetros e geometrias

Na realização dos testes experimentais foram utilizados os reômetros rotacionais DHR-3 (TA Instruments, EUA) apresentado na Figura 3.3 (a) e HAAKE MARS III (Thermo Scientific,

EUA) apresentado na Figura 3.3 (b). Os equipamentos possuem controle direto de tensão de cisalhamento e indireto de taxa de deformação. O controle de temperatura do reômetro é realizado pela base através de sistema eletrônico Peltier com o auxílio de banho termostático.

Figura 3.3 - (a) Reômetro TA DHR-3, (b) Reômetro HAAKE MARS III instalados no Laboratório de Reometria (LabReo) do CERNN e utilizado nos experimentos.



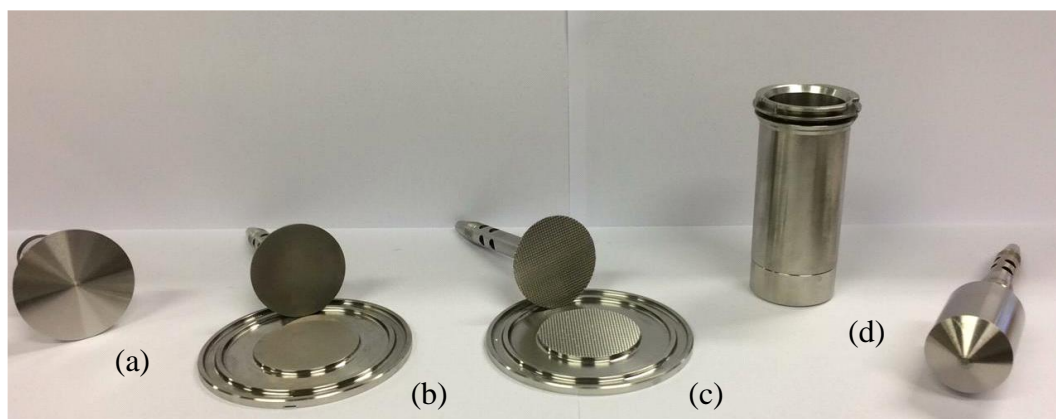
Fonte: Autoria Própria.

A utilização de dois reômetros se fez necessária pois o equipamento TA DHR-3 não dispõe de todas as geometrias necessárias para executar a metodologia apresentada a seguir. Sendo assim, em cada reômetro utilizou-se das seguintes geometrias:

- a) Reômetro TA DHR-3: Cone-placa com cone de  $2^\circ$  e diâmetro de 40 mm, conforme apresentado na Figura 3.4 (a). As taxas de deformação impostas à amostra nessa geometria são uniformes ao longo do raio do cone.
- b) Reômetro HAAKE MARS III: (i) Cone-placa com cone de  $2^\circ$ , jateados com diâmetros de 35 mm, conforme apresentado na Figura 3.4 (b). O efeito do jateamento na superfície acarreta redução do possível escorregamento da amostra; (ii) Placas paralelas ranhuradas com diâmetros de 35 mm, apresentado na Figura 3.4 (c). Reduzem os problemas relacionados ao escorregamento da amostra na interface com as placas, porém a taxa não é constante ao longo do raio; (iii) Cilindros coaxiais com ponta cônica e diâmetro de 25 mm, mostrados na Figura 3.4 (d). Este tipo de sensor mantém

escoamento laminar em amostras de baixa viscosidade mesmo com altas taxas de cisalhamento.

Figura 3.4 - Geometrias utilizadas: (a) cone-placa com cone de 2° de 40 mm; (b) cone-placa com cone de 2° jateados de 35 mm; (c) placas paralelas ranhuradas de 35 mm e (d) cilindros coaxiais com ponta cônica de 25 mm.



Fonte: Autorial Própria.

### 3.3 Metodologia

Nesta seção será apresentada a metodologia aplicada nas etapas experimentais, elaboradas para a aquisição dos resultados que serão apresentados no Capítulo 4.

#### 3.3.1 Testes Experimentais

Com o principal objetivo de relacionar o comportamento reológico de óleos parafínicos à deformação total sofrida pelo material e não à taxa máxima deformação, os testes experimentais foram divididos em 6 etapas:

- (i) Etapa 0 - Teste de patamares de taxas de deformação;
- (ii) Etapa 1 - Elaboração de novos protocolos para testes experimentais;
- (iii) Etapa 2 - Influência da temperatura de teste ( $T_f$ );
- (iv) Etapa 3 - Influência da taxa de deformação durante resfriamento ( $\dot{\gamma}_{resf}$ );
- (v) Etapa 4 - Influência da geometria;
- (vi) Etapa 5 - Influência do tempo de aplicação do patamar de taxa de deformação.



Nesta seção serão apenas expostas as etapas, suas respectivas descrições detalhadas serão apresentadas no Capítulo 4 juntamente com os resultados obtidos.

Antes da execução dos experimentos reométricos, o óleo formulado com 5% wt de parafina, na temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C), apresenta alta viscosidade (Andrade et al. 2017), o que dificulta a inserção no reômetro. Assim, para a realização dos testes, o óleo foi aquecido a temperatura inicial ( $T_i$ ), suficiente para dissolver toda a parafina no óleo (Mendes et al., 2015a; Andrade, 2017; Geri et al., 2017; Heller, 2018).

Para melhorar a repetitividade e comparação entre resultados, elaborou-se o pré-teste que contém os seguintes procedimentos:

- i. Inserção da amostra na estufa a 60 °C junto com a seringa com agulha, por 30 minutos, de forma a dissolver totalmente a parafina no óleo;
- ii. Inserção da amostra no reômetro com o auxílio da seringa;
- iii. Após a inserção da amostra no reômetro, o óleo parafínico é mantido por 15 minutos a 60 °C com taxa de deformação de  $50 \text{ s}^{-1}$  para garantir a homogeneização térmica entre as geometrias de medição e a amostra;
- iv. Resfriamento da amostra com taxa de resfriamento de 1 K/min. A definição da taxa de resfriamento é baseada em testes executados por Mendes (2015a);

A partir da definição do pré-teste, os históricos de cisalhamento das amostras utilizadas nas etapas experimentais descritas a seguir serão os mesmos.

Cada etapa possui de dois a três testes que serão intitulados de protocolos, e a distinção entre os protocolos ocorre a partir do resfriamento da amostra durante os experimentos reométricos.

Foram realizadas réplicas e tréplicas de todos os experimentos para obtenção de estimativa mais precisa do comportamento do fluido. A cada experimento foi realizada a troca da amostra e a limpeza do reômetro. O intuito é garantir que fatores externos não contaminam a amostra ou interfiram significativamente nos resultados obtidos.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados do trabalho, contendo a descrição da metodologia experimental utilizada em cada etapa para obtenção dos respectivos resultados. O principal intuito deste capítulo é correlacionar os resultados dos protocolos e corroborar com a hipótese apresentada no trabalho.

### 4.1 Etapa 0 – Teste de patamares de taxas de deformação

Nos trabalhos mencionados na Seção 2.2 foi analisada a influência da máxima taxa de deformação nas características reológicas do fluido. Os autores dos estudos concluíram que a curva de tensão pela taxa de deformação por meio de testes reométricos se altera após o material ser submetido a elevadas taxas de deformação. Porém, a ausência de estado de equilíbrio do material nos testes realizados, tornaram inconclusiva a análise da influência da taxa máxima no comportamento reológico de óleos parafínicos estudados.

A partir da lacuna, a Etapa 0 consiste em avaliar a condição de equilíbrio do fluido e relacioná-la com a ordem da deformação imposta ao material durante patamares de taxa de deformação. Os testes da Etapa 0 foram executados no reômetro TA DHR-3 com geometrias placa-cone com cone de 2° e seguiram os seguintes procedimentos:

- i. Pré-teste, descrito na Seção 3.3.1;
- ii. Resfriamento da amostra de 50 até 4 °C durante 46 minutos, com taxa de resfriamento de 1 K/min e tensão de cisalhamento nula;
- iii. Ao final do resfriamento a 4 °C, o óleo parafínico foi mantido em repouso, com tensão nula por 1 hora para relaxação de possíveis tensões residuais;

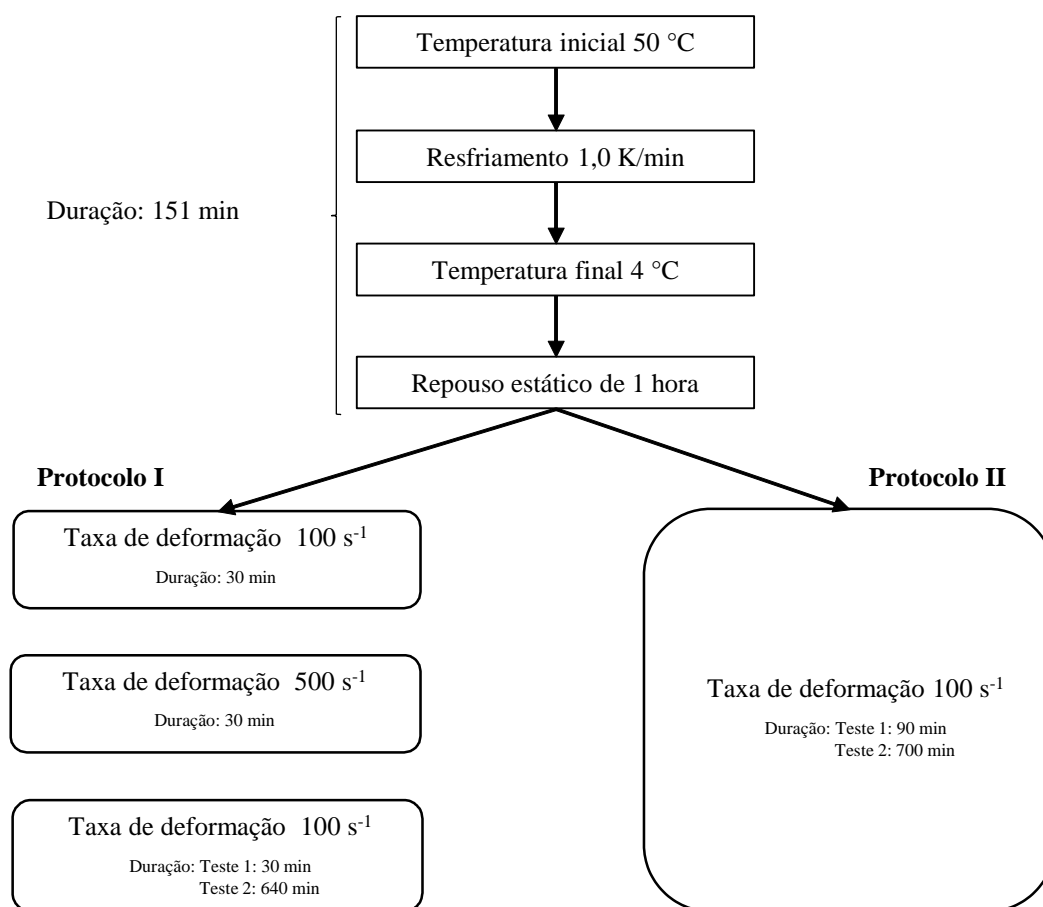
A distinção entre os protocolos I e II da Etapa 0 ocorre a partir do procedimento (iii) e se baseia nos patamares de taxa de deformação executados:

- iv. Protocolo I: foram aplicados três patamares consecutivos de taxa de deformação: 100, 500 e 100 s<sup>-1</sup>, com duração de 30 minutos cada. O objetivo é verificar a influência da taxa máxima de deformação no regime permanente da amostra;

- v. Protocolo II: foi aplicado patamar de  $100 \text{ s}^{-1}$  durante 90 min. Neste procedimento é analisada a possibilidade da amostra atingir o equilíbrio que coincida com o protocolo I, porém sem a influência única da taxa de deformação máxima;

Para facilitar o entendimento dos procedimentos experimentais da Etapa 0, na Figura 4.1 é apresentado o fluxograma com os protocolos I e II.

Figura 4.1 - Fluxograma da metodologia aplicada na Etapa 0 com duração do procedimento (iv) de 90 minutos.



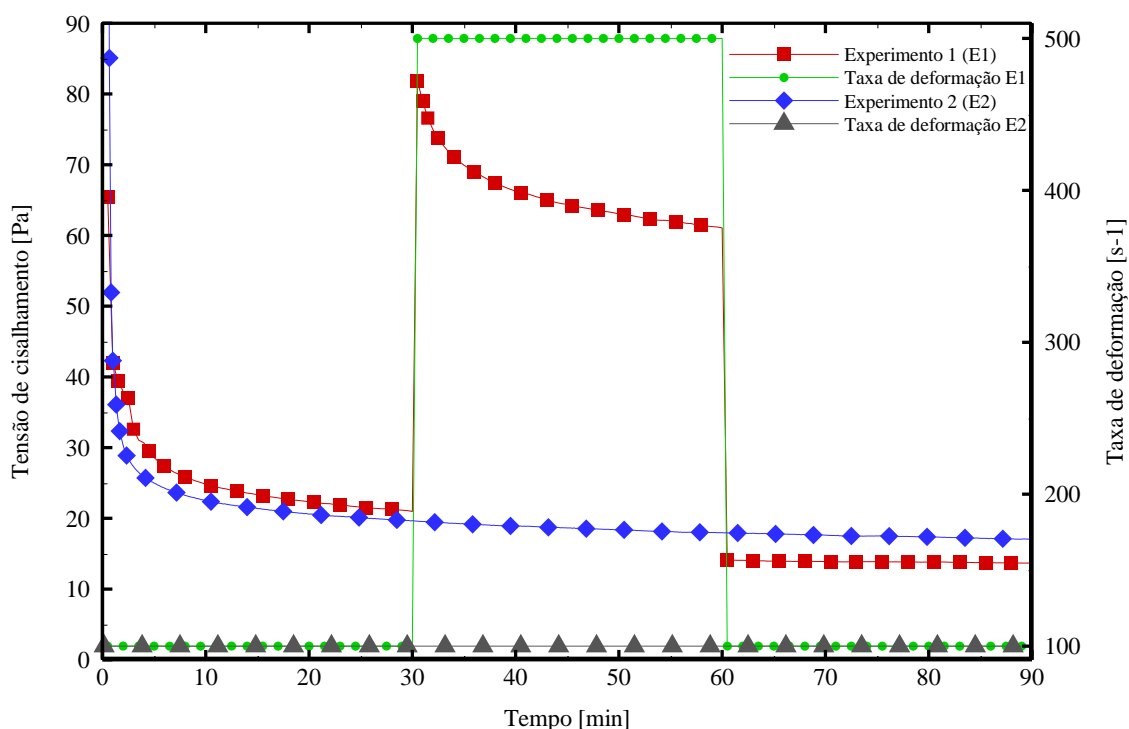
Fonte: Autoria Própria.

Como resultado deste experimento obteve-se o gráfico apresentado na Figura 4.2, no qual pode-se observar os resultados reométricos da taxa de deformação imposta e da tensão de cisalhamento medida (no eixo das ordenadas) em função do tempo. A curva E1 (linha vermelha com quadrados vermelhos preenchidos) representa o resultado do protocolo I. Nota-se que ao aplicar a taxa de deformação de  $100 \text{ s}^{-1}$  durante os primeiros 30 minutos, representado com linha verde com circunferências verdes preenchidas, há diminuição da tensão de cisalhamento e o regime permanente não é atingido. Ao aplicar a taxa de deformação de  $500 \text{ s}^{-1}$  por 30

minutos, o fluido novamente não atinge o estado de equilíbrio. No entanto, ao aplicar o terceiro patamar de taxa de deformação ( $100 \text{ s}^{-1}$  durante 30 min), a amostra de óleo parafínico atinge o equilíbrio quase imediatamente, aproximadamente em 60 minutos de teste.

No protocolo II, representado pela curva E2, o patamar da taxa de deformação de  $100 \text{ s}^{-1}$  foi aplicado durante 90 minutos. Pode-se observar pela representação da curva que o material não atinge o equilíbrio, i. e., a curva de tensão de cisalhamento pelo tempo está decaindo e que os pontos representados pelo losângulo azul tem diferença entre si superior a 5% durante os 90 minutos de teste. Deve-se notar que, embora a curva E2 se aproxime da curva E1, o comportamento da amostra no final dos experimentos é semelhante, porém o valor da tensão de cisalhamento de E2 (12,51 Pa) é superior a de E1 (10,89 Pa).

Figura 4.2 - Curvas de tensão de cisalhamento medidas em função do tempo: (E1) Primeiro experimento realizado com três patamares de taxa de deformação de 100, 500 e  $100 \text{ s}^{-1}$  aplicados durante 30 min cada; (E2) Segundo experimento realizado com o patamar de  $100 \text{ s}^{-1}$



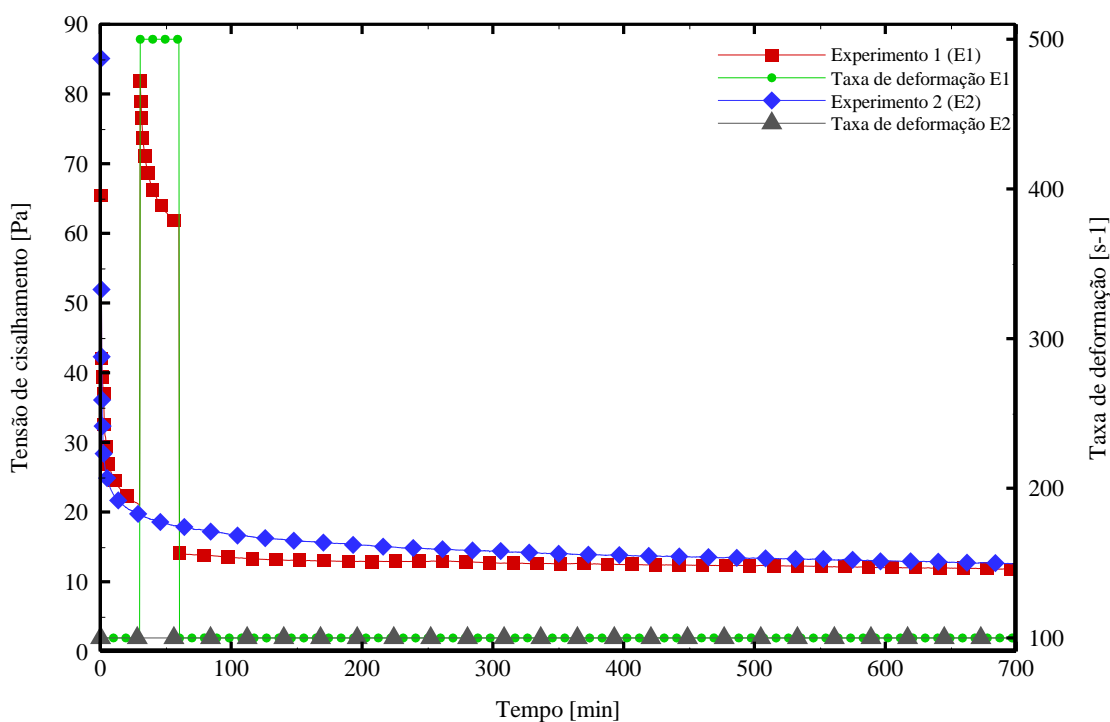
Fonte: Autoria Própria.

Desta forma, nota-se que a curva E2 apresenta tendência à aproximação da curva E1. Assim, se o teste continuasse por mais tempo, possivelmente a resposta apresentada pela curva E2 atingiria o equilíbrio e seu valor se aproximaria do valor da curva E1.

Para avaliar esta hipótese, ambos os protocolos foram realizados novamente, porém aumentando a duração do procedimento (iv) representado na Figura 4.1 para de 640 minutos no protocolo I, e o tempo do protocolo II para 700 minutos.

Na Figura 4.3 estão representados os resultados da tensão de cisalhamento medida em função do tempo para os dois protocolos. Pode-se observar que a amostra de óleo parafínico testado com os três patamares de taxa de deformação exibiu o mesmo comportamento do teste anterior durante todo o experimento, atingindo o equilíbrio no tempo aproximado de 60 minutos. Contudo, a curva E2, na qual o patamar é mantido constante a  $100 \text{ s}^{-1}$ , leva 600 minutos para atingir o equilíbrio, levando mais tempo em comparação com a curva E1. Porém em ambos os casos o estado de equilíbrio é atingido.

Figura 4.3 - Curvas de tensão de cisalhamento medidas em função do tempo: (E1) Primeiro experimento realizado com três patamares de taxa de deformação de  $100, 500$  e  $100 \text{ s}^{-1}$  aplicados durante  $30, 30$  e  $640$  min respectivamente; (E2) Segundo experimento realizado com o patamar de  $100 \text{ s}^{-1}$  aplicado durante  $700$  min.



Fonte: Autoria Própria.

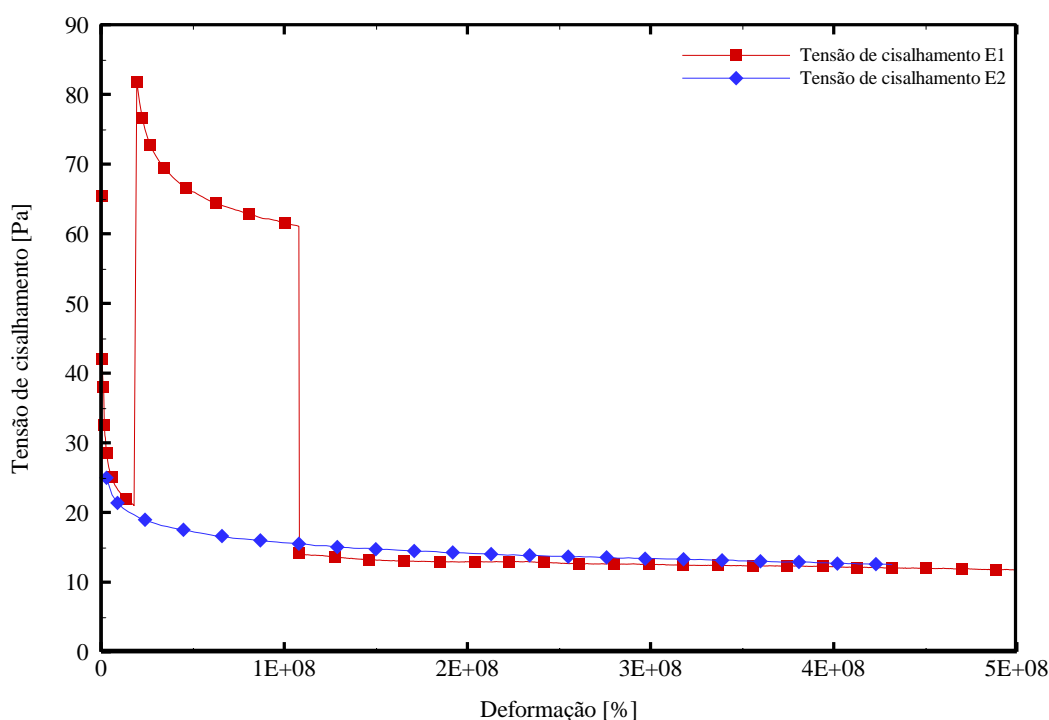
Comparando as curvas apresentadas na Figura 4.2 e na Figura 4.3 pode-se perceber que a maior taxa de deformação ( $500 \text{ s}^{-1}$ ) imposta ao material apenas faz com que atinja mais rapidamente o equilíbrio.

Na Figura 4.4 é possível analisar a resposta da tensão de cisalhamento em relação a deformação total imposta ao material. Nota-se que o patamar de  $500 \text{ s}^{-1}$  reduz o valor da tensão

de cisalhamento do protocolo I para 14,45 Pa no tempo de 60 minutos, enquanto o valor do protocolo II é de 17,95 Pa. Porém, ambas as curvas apresentam aproximadamente os mesmos comportamentos na deformação de  $3,6E+08$  [%] quando as taxas de deformação de  $100\text{ s}^{-1}$  são impostas.

Assim, percebe-se através dos resultados que o ponto principal para analisar o comportamento reológico de estabelecimento de equilíbrio do óleo parafínico é a deformação total estabelecida durante o histórico de cisalhamento do material, e não apenas a maior taxa de deformação imposta.

Figura 4.4 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da deformação: (E1) protocolo I; (E2) protocolo II.



Fonte: Autoria Própria.

## 4.2 Etapa 1 – Elaboração de protocolos para execução dos testes experimentais

Após relacionar o comportamento reológico de óleos parafínicos à deformação total sofrida pelo material na Etapa 0, a Etapa 1 tem como objetivo elaborar dois protocolos que servirão de base para a execução das Etapas 2, 3, 4 e 5. O protocolo I é similar ao desenvolvido por Mendes et al (2015a) no qual é analisada a influência da taxa máxima de deformação. O protocolo II é análogo, porém com diferentes valores de taxa de deformação máxima. Os testes da Etapa 1 foram executados no reômetro TA DHR-3 com geometrias placa-cone com cone de  $2^\circ$ .

Os protocolos estão esquematizados na Figura 4.5, na qual é apresentada a taxa de deformação em escala logarítmica no eixo das ordenadas e a temperatura no eixo auxiliar ambos em função do tempo de teste.

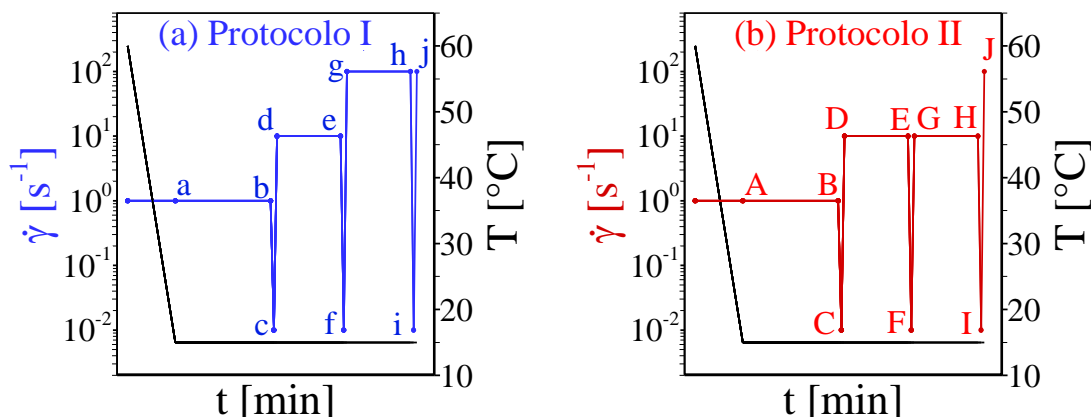
O propósito da execução dos protocolos I e II é a aplicação da mesma deformação até os pontos h/H de ambos procedimentos, conforme a Figura 4.5. Em seguida, verifica-se a similaridade das curvas de escoamento nas rampas crescentes até os pontos j/J. Os protocolos foram aplicados da seguinte maneira:

- i. Pré-teste, como o descrito na Seção 3.3.1;
- ii. Resfriamento dinâmico da amostra com taxa de deformação de  $1 \text{ s}^{-1}$  e taxa de resfriamento de  $1 \text{ K/min}$ , até a temperatura de  $15 \text{ °C}$  (ponto inicial até ponto a/A da Figura 4.5);
- iii. Ao final do resfriamento mantém-se o fluido sob cisalhamento de  $1 \text{ s}^{-1}$  durante 1h30min (intervalos a/A – b/B da Figura 4.5);
- iv. Aplica-se rampas de descida e subida com taxas de deformação de 1 até  $0,01 \text{ s}^{-1}$  e de  $0,01$  até  $10 \text{ s}^{-1}$  respectivamente, com duração de 3 min cada rampa (descida: intervalos b/B – c/C; subida: intervalo c/C – d/D da Figura 4.5). Neste procedimento inicia-se a obtenção da curva de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação;
- v. Após as rampas aplica-se patamar com taxa de deformação de  $10 \text{ s}^{-1}$  durante 1h (intervalos d/D – e/E da Figura 4.5);

A partir do procedimento (v) ocorre a distinção dos protocolos I e II:

- vi. Protocolo I: Aplica-se novamente rampas de descida (e - f) e subida (f - g) seguidas de patamar com taxa de deformação de  $100 \text{ s}^{-1}$  aplicado no intervalo g – h, conforme Figura 4.5 (a). O patamar tem duração de 1 h, enquanto as rampas de subida e descida tem duração de 3 min cada;
- vi. Protocolo II: Aplica-se novamente rampas de descida (E – F) e subida (F – G) seguidas de patamar com taxa de deformação de  $10 \text{ s}^{-1}$  aplicado no intervalo G – H, conforme Figura 4.5 (b). O patamar tem duração de 10h27min, enquanto as rampas de subida e descida tem duração de 3 min cada;

Figura 4.5 - Representação dos protocolos aplicados na Etapa 1: (a) protocolo I; (b) protocolo II.



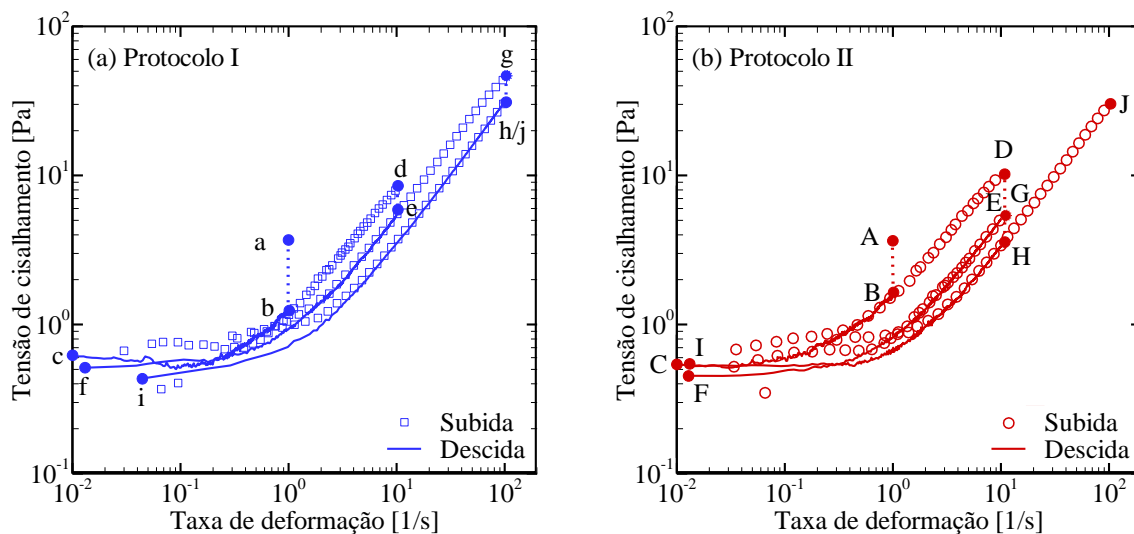
Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 4.6, tem-se as curvas de escoamento resultantes da aplicação dos dois protocolos da Etapa 1. A curva de escoamento do protocolo I que segue os procedimentos utilizados por Mendes (2015a), porém com  $T_f$  de 15 °C, está representada na Figura 4.6 (a). Para a região em que a rampa de descida e subida possuem a mesma ordem de deformação, obtém-se a curva de escoamento. Observar-se que após a aplicação de patamares com taxas de deformação constante (intervalos a – b, d – e, g – h), as curvas de escoamento apresentam respostas de tensão de cisalhamento diferentes. Portanto, nota-se a influência na curva de escoamento sempre que se aplica taxas de deformações mais altas do que as aplicadas nos patamares anteriores.

Na Figura 4.6 (b) está representada a curva de escoamento resultante da execução do protocolo II da Etapa 1. É importante ressaltar que no protocolo II no intervalo D – H é aplicado a taxa de deformação de 10 s<sup>-1</sup> com duração de 10h27min, resultando na mesma deformação aplicada no protocolo I, porém com a taxa de deformação inferior e tempo superior. Pode-se perceber que a curva de escoamento do protocolo II apresenta comportamento semelhante à do protocolo I, assim como valores próximos de tensão de cisalhamento. Para compreender melhor esse fenômeno na Figura 4.7 estão representadas as respostas das rampas de descida nos intervalos h – i/H – I e das rampas de subida até os pontos j/J.



Figura 4.6 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: (a) protocolo I (b) protocolo II.



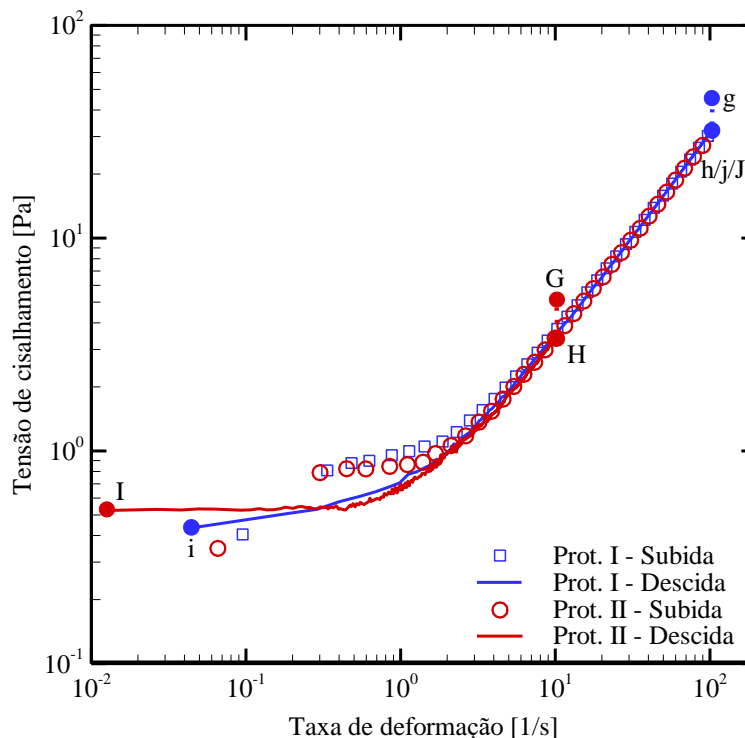
Fonte: Autoria Própria.

Pode-se observar na Figura 4.7 que a partir da taxa de deformação de  $3\text{ s}^{-1}$ , aproximadamente no ponto em que as curvas apresentam o mesmo valor de tensão, não se percebe histerese. A histerese é a área entre as curvas de escoamento, que no resultado da Figura 4.7 acaba sendo insignificante indicando assim valores de equilíbrio da amostra.

Nota-se que as curvas de escoamento dos protocolos I e II apresentaram comportamentos semelhantes, assim como valores compatíveis de tensão de cisalhamento nos intervalos de aplicação de rampas de subida e descida. Portanto, a curva de escoamento do material é influenciada principalmente pela deformação total imposta a amostra e não exclusivamente pela taxa de deformação máxima.

A partir dessa etapa do trabalho, todos os resultados serão apresentados de forma sintetizada representando apenas as respostas do patamar  $g/G - h/H$  e das rampas de descida (intervalos  $h - i/H - I$ ) e subida (intervalo  $i/I - j/J$ ). As curvas de escoamento são apresentadas como a média obtida de três medições realizadas com amostras diferentes. Para não comprometer a compreensão do gráfico, as barras de erro entre as medições foram ocultadas, correspondendo a desvio médio máximo de 1,1%.

Figura 4.7 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: comparativo entre os resultados sintetizados dos protocolos I e II da Etapa 1.



Fonte: Autoria Própria.

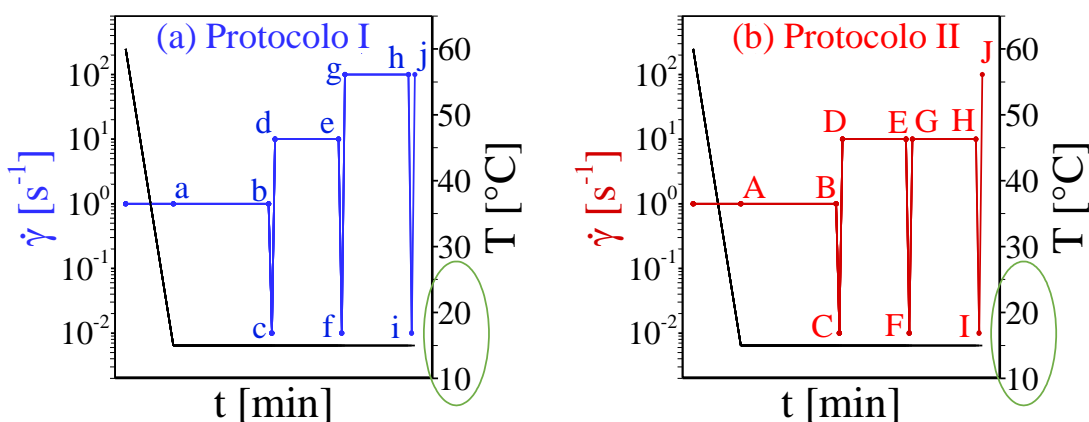
### 4.3 Etapa 2 – Influência da temperatura de teste ( $T_f$ )

Andrade (2017) descreve que a temperatura de teste apresenta influência significativa no tamanho dos cristais de parafina, fazendo com que a cada temperatura de teste a resposta ao experimento seja diferente. O intuito da Etapa 2 é avaliar o comportamento da curva de escoamento para três temperaturas distintas.

Na Etapa 2 foram aplicados protocolos análogos aos elaborados na Etapa 1, porém alterando e variando o parâmetro de temperatura final do teste ( $T_f$ ). Na Figura 4.8, está sinalizado o intervalo de variação do parâmetro  $T_f$  que teve sua influência avaliada. Assim, os protocolos I e II apresentaram resfriamentos até as temperaturas de 10, 20 e 23 °C. A Etapa 2 foi composta por três experimentos com diferentes temperaturas de teste. Os testes foram realizados no reômetro TA DHR-3 com geometrias placa-cone com cone de 2°.

Figura 4.8 - Representação dos protocolos aplicados na Etapa 2 com indicação do intervalo de variação de Tf:

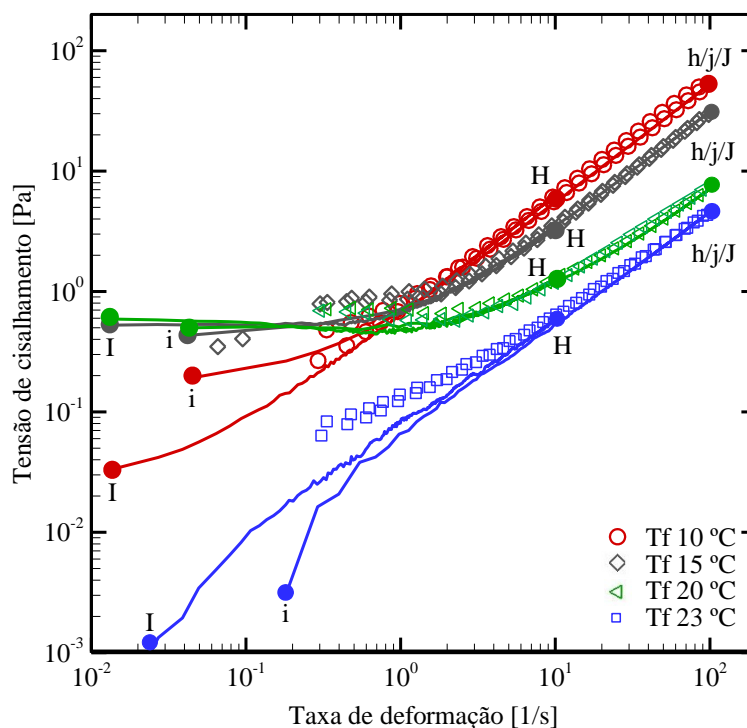
(a) protocolo I; (b) protocolo II.



Fonte: Autoria Própria.

Na Figura 4.9 estão representados os resultados sintetizados dos experimentos realizados aplicando-se os protocolos I e II da Etapa 2 utilizando as temperaturas finais de 10, 20 e 23 °C, respectivamente.

Figura 4.9 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: comparativo entre os resultados da Etapa 1 (Tf = 10 °C) e Etapa 2 (Tf = 15, 20 e 23 °C).



Fonte: Autoria Própria.

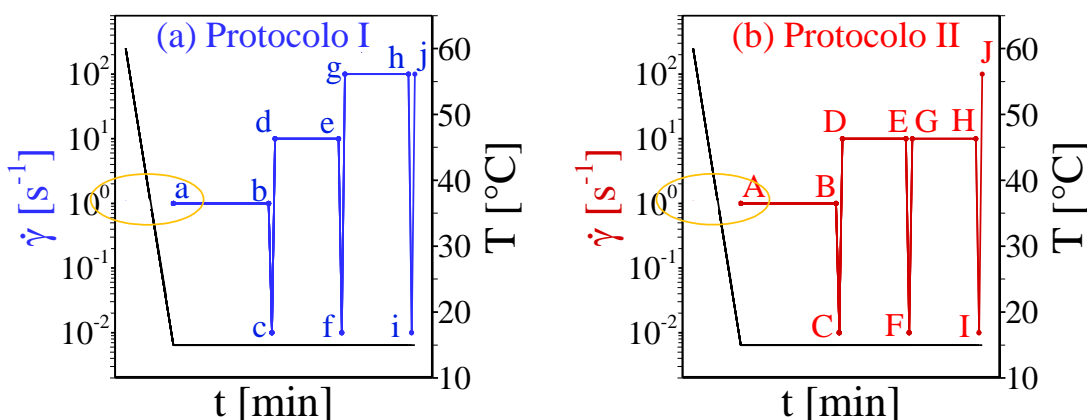
Pode-se observar pela análise das curvas de escoamento obtidas através das rampas de subida e descida durante a mesma ordem de deformação, que as respostas do óleo parafínico aos experimentos da Etapa 2 seguem a mesma tendência verificada na Etapa 1, ou seja, obtêm-se curvas de escoamento significativamente semelhantes ao aplicar a mesma deformação total através de diferentes taxas de deformação.

#### 4.4 Etapa 3 – Influência da taxa de deformação durante resfriamento ( $\dot{\gamma}_{resf}$ )

Na seção 2.1 foi mencionado a respeito da influência da taxa de deformação durante o resfriamento no qual Webber (1999) destaca que o resfriamento dinâmico resulta em aumento na viscosidade ao final do resfriamento. Porém, Kané et al (2003) observaram que os cristais de parafina formados por resfriamento dinâmico apresentaram tamanhos menores em comparação aos formados em resfriamento estático, i.e., o material apresenta viscosidade menor quando aplicado o resfriamento dinâmico. Na Etapa 3 foram aplicados protocolos análogos aos elaborados na Etapa 1 com a  $T_f$  de 15 °C, sendo que as amostras foram submetidas ao resfriamento estático ( $\dot{\gamma}_{resf} = 0 \text{ s}^{-1}$ ). Observa-se na representação dos protocolos na Figura 4.10, que não ocorre aplicação de taxa de deformação durante o resfriamento.

Figura 4.10 - Representação dos protocolos aplicados na Etapa 3 com indicação do resfriamento estático:

(a) protocolo I; (b) protocolo II.

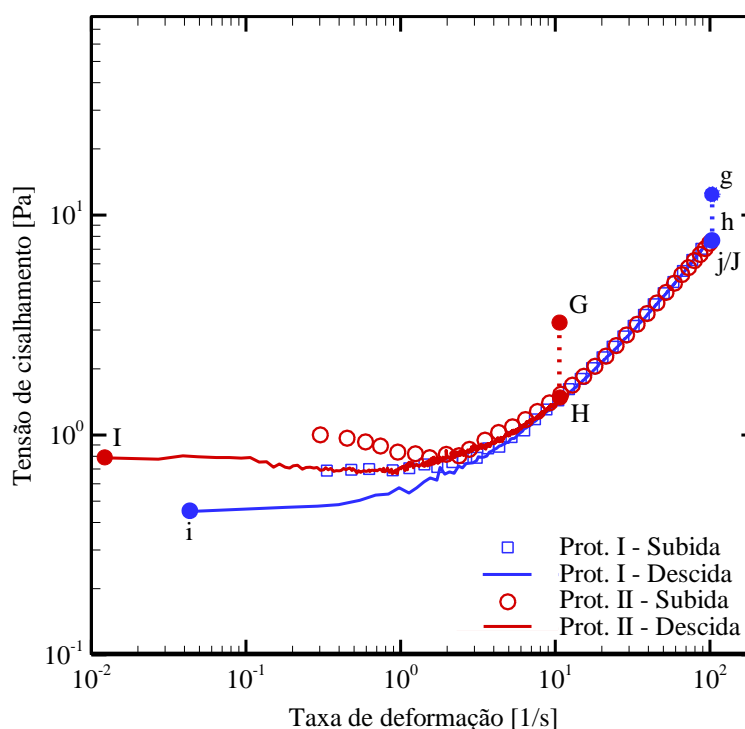


Fonte: Autorial Própria.

Na Figura 4.11 estão representados os resultados dos experimentos executados na Etapa 3. Nota-se que, mesmo alterando o parâmetro de taxa de deformação durante o resfriamento da amostra, a mesma tendência de resposta da curva de escoamento é obtida em ambos os protocolos.

A partir da taxa de deformação de  $6 \text{ s}^{-1}$  aproximadamente, é possível constatar o encontro entre as curvas de escoamento para as rampas de taxa de deformação crescente e decrescente, apresentando diferença entre as curvas menor que 1% do valor da tensão de cisalhamento. Nota-se também a ausência de histerese entre a rampa de taxa de deformação crescente e decrescente, a partir da taxa de deformação de  $2 \text{ s}^{-1}$  aproximadamente, representando assim que a amostra se encontra em regime permanente para a escala de deformação aplicada.

Figura 4.11 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: resultados dos protocolos I e II da Etapa 3.



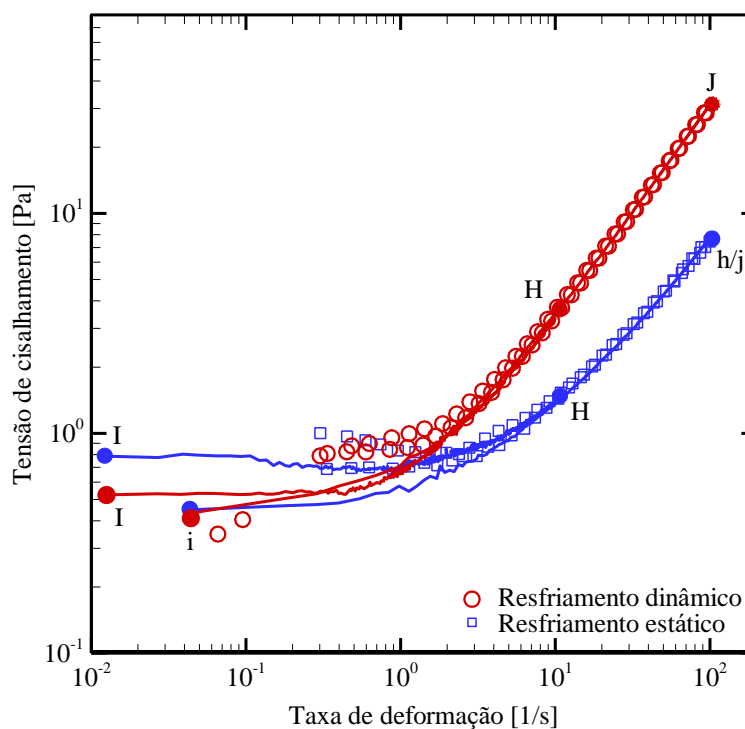
Fonte: Autoria Própria

Na Figura 4.12 estão representados no mesmo gráfico os resultados da Etapa 1 (resfriamento dinâmico) e Etapa 3 (resfriamento estático). Percebe-se a diferença significativa nas curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação das Etapas 1 e 3 quando aplicada taxa de deformação maior de  $2 \text{ s}^{-1}$ . A viscosidade aparente é a tensão de cisalhamento pela taxa de deformação, observa-se que a curva de escoamento do resfriamento estático possui

tensões de cisalhamentos menores comparados com o resfriamento dinâmico, portanto a viscosidade do resfriamento estático seria menor. Assim, esse resultado corrobora com os apresentados por Webber (1999) que menciona que ocorre o aumento da viscosidade em testes com resfriamento dinâmico.

Portanto, nota-se através da Etapa 3 que aplicando resfriamento estático ou dinâmico ocorre alteração no comportamento reológico do óleo parafínico, porém é possível observar a influência da deformação total imposta à amostra.

Figura 4.12 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: comparativo entre os resultados da Etapa I (resfriamento dinâmico) e Etapa 2 (resfriamento estático).



Fonte: Autoria Própria.

#### 4.5 Etapa 4 – Influência da geometria

A escolha das geometrias que são utilizadas nos experimentos reométricos deve ser considerada para se obter dados reológicos de boa qualidade. Considera-se que o fluido no reômetro está em contato com duas estruturas sólidas, sendo a geometria que aplica o cisalhamento a parte móvel e a base inferior estacionária para os reômetros TA DHR-3 e HAAKE MARS III (Marinho 2019).

Para validar e eliminar a possível imprecisão por conta da influência da geometria, na Etapa 4 serão avaliadas as seguintes hipóteses: (i) meio contínuo; (ii) migração de partículas e (iii) deslizamento da amostra.

Conforme Coussot (2014) quando as moléculas do fluido são menores do que os cristais de parafinas, o fluido pode ser considerado como meio contínuo na escala das parafinas. Portanto, para realizar testes reométricos sem comprometer o comportamento reológico de óleos parafínicos o espaçamento entre as geometrias tem que ser 10 vezes o tamanho da maior partícula. A maior partícula para resfriamento de 1 K/min com 5% wt de parafina em óleo tem cerca de 0,1 mm, portanto o *gap* mínimo seria de 1 mm (Andrade 2017). Nesse caso, as geometrias placas paralelas ranhuradas e cilindros coaxiais ambos com *gap* de 1 mm são opções adequadas para evitar o comprometimento dos resultados e garantir a hipótese de meio contínuo.

A migração de partículas pode ser associada a três mecanismos: (i) migração de partículas devido ao cisalhamento, onde os cristais se movem para as regiões de menor taxa de deformação; (ii) migração induzida por campo de viscosidade, em que as partículas se movem para campos com baixa viscosidade; (iii) autodifusão devido a movimentos aleatórios das partículas resultantes de colisões, i. e., movimentos brownianos (Chen et al. 2007). Para evitar a migração de partículas foram utilizadas geometrias placa-cone com cone de 2° e cilindros coaxiais. Porém, foi verificado que no caso de cilindros coaxiais ocorre a migração entre as paredes das geometrias em uma região de equilíbrio (Karnis e Mason 1967).

Coussot (2005) descreve que nos óleos parafínicos gelificados os efeitos de deslizamento se tornam insignificantes quando aplicadas tensões altas. Dimitriou et al. (2011) mencionaram que a presença de rugosidade na superfície da geometria pode agir como inibidor do deslizamento do óleo gelificado. Portanto, a melhor maneira de evitar tal fenômeno é utilizando placas paralelas ranhuradas e cone-placa com cone de 2° jateados.

Na Etapa 4 foram aplicados protocolos análogos aos da Etapa 1, porém utilizando as geometrias cone-placa jateadas com cone de 2°, placas ranhuradas e cilindros coaxiais no reômetro HAAKE MARS III.

Na Figura 4.13 (b) está representado o resultado dos experimentos da Etapa 4 utilizando a geometria cone-placa com cone de 2° jateados, a qual inibe o deslizamento e migração de cristais de parafina na amostra. Nota-se que a tendência de comportamento das curvas de escoamento verificada nos resultados reométricos anteriores (Figura 4.13 (a)) é observada no

experimento utilizando geometrias diferentes. A diferença entre as respostas das curvas de tensão de cisalhamento pela taxa de deformação em ambos os protocolos corresponde à média de 2,7%.

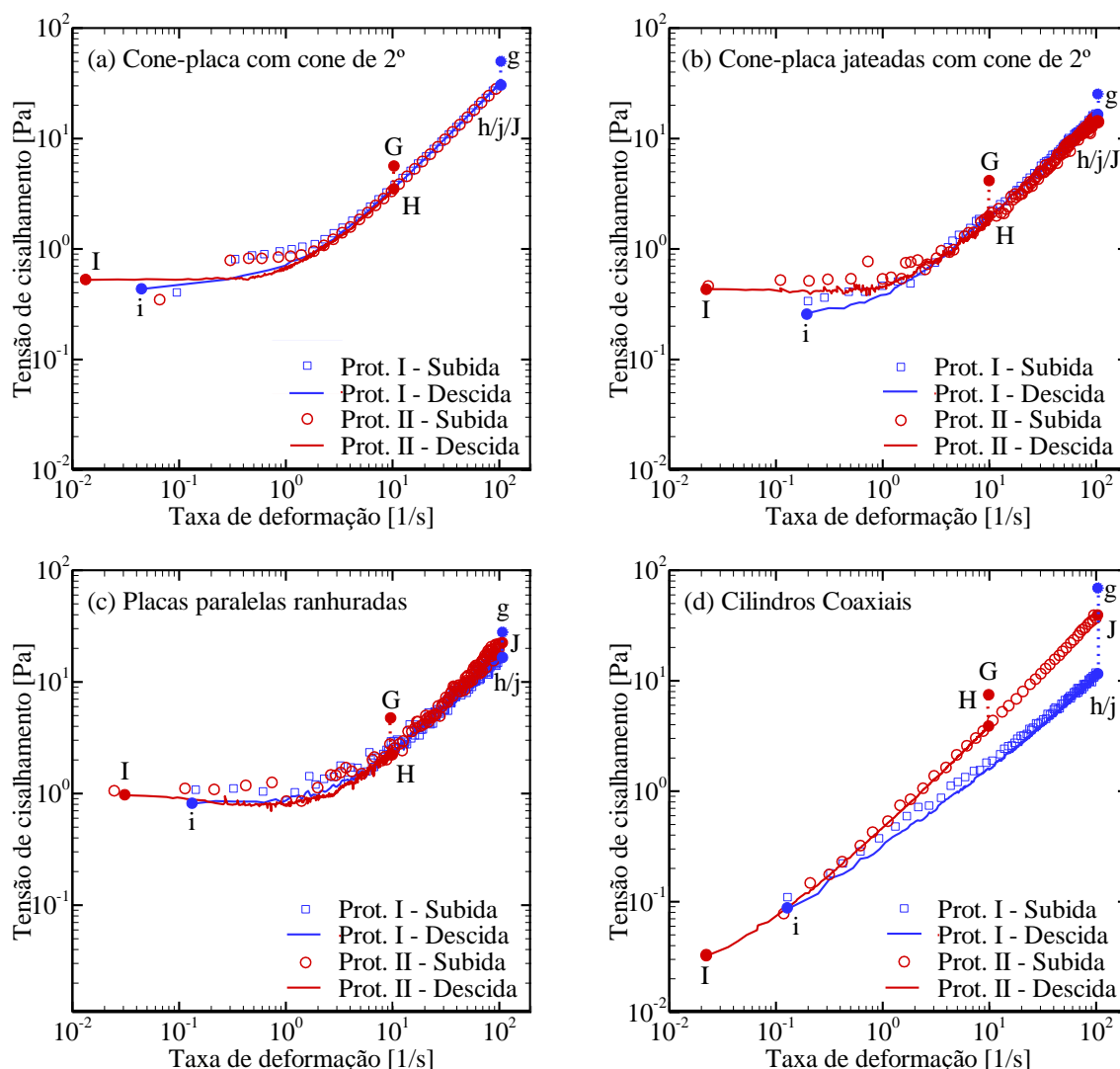
O resultado do experimento da Etapa 4 utilizando a geometria placas paralelas ranhuradas, que respeita a hipótese de meio contínuo e pode evitar o deslizamento da amostra, está representado na Figura 4.13 (c). Pode-se observar que as curvas de escoamento apresentam comportamentos similares em baixas taxas de deformação, e próximo de atingir a taxa de  $10^2 \text{ s}^{-1}$  há divergência entre as curvas, sendo possível que a migração dos cristais de parafinas em altas taxas de deformação seja a explicação para determinado fenômeno.

No experimento de resultado apresentado na Figura 4.13 (d), a utilização de cilindros coaxiais respeitaria a hipótese de meio contínuo e evitaria possível migração de partículas, porém nota-se que não há a correspondência das curvas do protocolo I com o protocolo II, como ocorreu em experimentos anteriores. A curva de escoamento do protocolo I apresentou tensões de cisalhamento menores do que a do protocolo II, representando a influência da taxa máxima de deformação. Conforme descrito por Karnis et al (1967), pode ocorrer a migração das partículas entre as paredes dos cilindros, sendo a justificativa da alteração do comportamento entre os protocolos. Apesar do resultado não compatibilizar com os obtidos nas etapas anteriores, pode-se notar que em ambos os protocolos a amostra apresenta equilíbrio quando tem-se as mesmas respostas das rampas crescentes e decrescentes.

Nota-se na Etapa 4 que para cone-placa com cone de  $2^\circ$ , cone-placa jateadas com cone de  $2^\circ$  e placas paralelas ranhuradas a mesma tendência de resposta da curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, resultado do efeito da deformação total imposta à amostra. Porém, a tendência de resposta não é observada no experimento utilizando cilindros coaxiais, no qual percebe-se através dos resultados que a taxa de deformação máxima influencia o comportamento da curva de escoamento do óleo parafínico por conta da possível migração de cristais de parafinas para a região entre as paredes dos cilindros.



Figura 4.13 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação resultados dos protocolos I e II com as geometrias: (a) cone-placa com cone de 2°, (b) cone-placa jateadas com cone de 2°, (c) placas paralelas ranhuradas e (d) cilindros coaxiais.



Fonte: Autoria Própria.

#### 4.6 Etapa 5 – Influência do tempo

O propósito da Etapa 5 é avaliar se o tempo dos patamares que antecede a rampa de taxa de deformação é suficiente para que a deformação aplicada apresente influência significativa na curva de escoamento do material. Foram executados três protocolos análogos aos da Etapa 1, variando os tempos de imposição dos patamares de taxa de deformação.

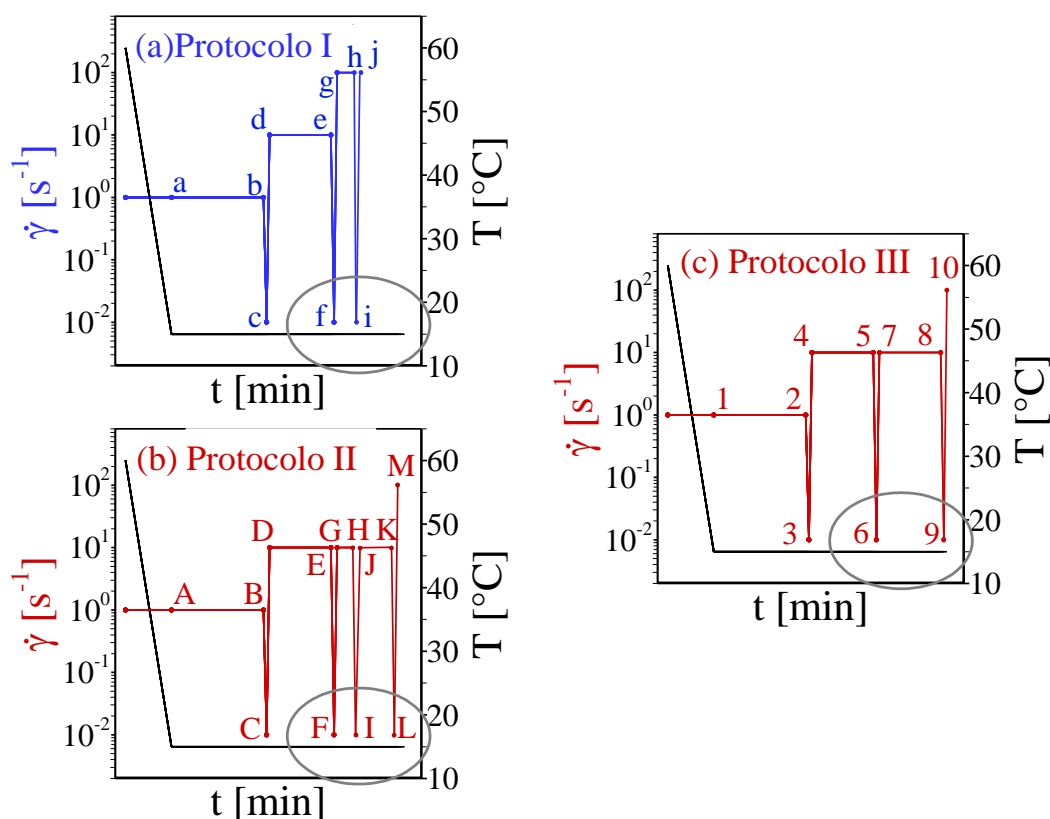
- i. Protocolo I: análogo ao protocolo I da Etapa 1 com 23 °C, porém no procedimento (vi) é alterada a duração do patamar de 100 s<sup>-1</sup>, no intervalo g – h, de 1h para 600 s, conforme representado na Figura 4.14 (a);

- ii. Protocolo II: análogo ao protocolo II da Etapa 1 com  $T_f$  de 23 °C, porém no procedimento (vi) é alterada a duração do patamar de  $10 \text{ s}^{-1}$ , no intervalo G - H, de 10h27 min para 600 s e após a rampas de descida (H - I) e subida ( I - J) tem-se o novo patamar de intervalo J – K com a taxa de deformação de  $10 \text{ s}^{-1}$  aplicada durante 6840,18 s, conforme Figura 4.14 (b);
- iii. Protocolo III: análogo ao protocolo II da Etapa 1 com 23 °C, porém no procedimento (vi) é alterada a duração do patamar  $10 \text{ s}^{-1}$ , no intervalo 7 – 8, para 7620 s, conforme representado na Figura 4.14 (c).

É importante ressaltar que nos três protocolos aplicação se a mesma deformação na amostra.

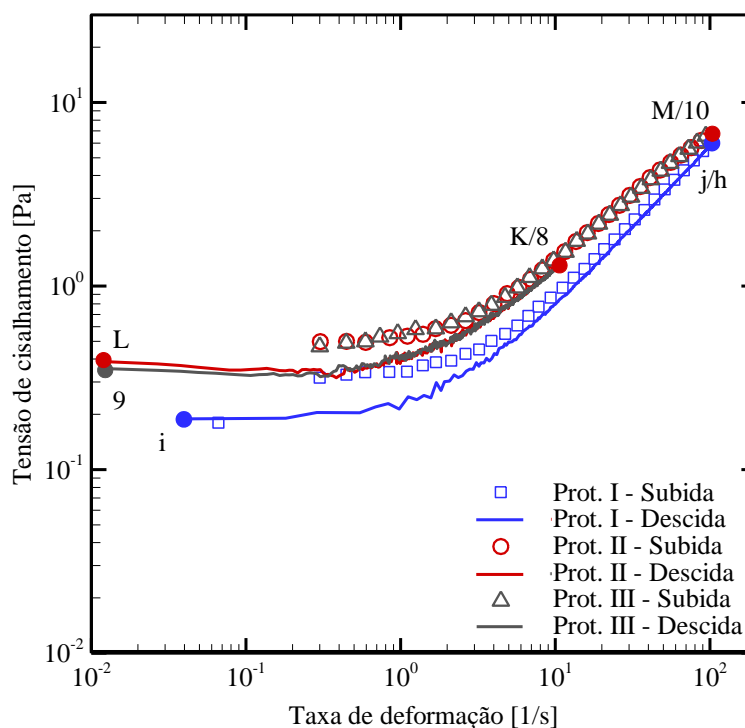
Os experimentos da Etapa 5 foram executados conforme os protocolos descritos anteriormente. Para investigar melhor o conceito na etapa, os experimentos foram repetidos aumentando-se os tempos de 600 s para 1800 s nos protocolos I e II (intervalos g/G – h/H), e no protocolo III de 7620 s para 19620 s (intervalo 7 – 8).

Figura 4.14 - Representação dos protocolos aplicados na Etapa 5: (a) protocolo I; (b) protocolo II; (c) protocolo III.



Na Figura 4.15 estão os resultados dos primeiros experimentos da Etapa 5, apresentando as curvas de escoamento dos protocolos I, II e III. As curvas de escoamento dos protocolos II e III apresentam a mesma tendência de valores de tensão de cisalhamento quando aplicadas as rampas de taxa de deformação crescente e decrescente. No protocolo I, aonde se aplicou o patamar de  $100 \text{ s}^{-1}$ , no intervalo g – h, a curva de escoamento do material é influenciada pela taxa de deformação máxima. Portanto, a deformação total imposta à amostra pode não representar a geração das mesmas respostas de tensões de cisalhamento.

Figura 4.15 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: resultados da Etapa 5 com tempos de patamares de 600 s (interv. g-h Prot. I), 600 s (interv. G-H Prot. II) e 7620 s (interv. 7-8 Prot. III).



Fonte: Autoria Própria.

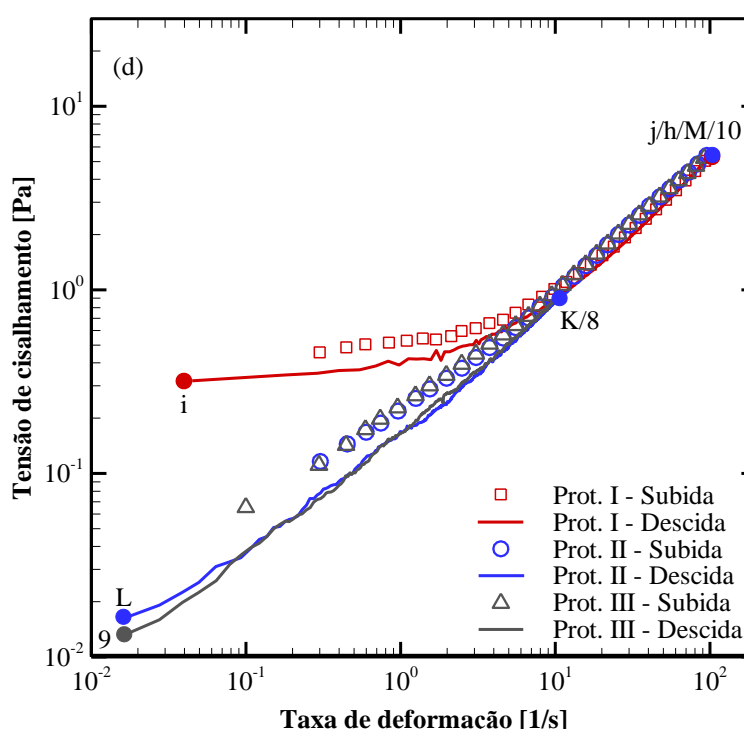
Na Figura 4.16 estão representados os resultados dos protocolos I, II e III da Etapa 5 utilizando os tempos superiores de patamar de taxa de deformação (1800 s no interv. g – h, 1800 s no interv. G – H, e 19620 s no interv. 7 – 8).

Observar-se que, assim como no resultado anterior (Figura 4.15), as curvas de escoamento dos protocolos II e III apresentaram comportamento e valores de tensão de cisalhamento similares, já a curva de escoamento resultante do protocolo I não possui em toda sua extensão a mesma tendência das demais respostas apresentadas no gráfico que utilizaram a mesma

deformação total imposta a amostra. Contudo, a partir da taxa de deformação de aproximadamente  $10 \text{ s}^{-1}$  obtêm-se a mesma resposta para as três curvas de escoamento, sendo procedimentos executados com tempos e taxas de deformação diferentes.

A partir desta análise juntamente com a interpretação dos resultados anteriores, nota-se que é necessário atingir a deformação na ordem de  $10^5$  para que se possa determinar a influência do histórico de cisalhamento sobre o comportamento reológico do óleo parafínico.

Figura 4.16 - Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação: resultados da Etapa 5 com tempos de patamares de 1800 s (interv. g-h Prot. I), 1800 s (interv. G-H Prot. II) e 19620 s (interv. 7-8 Prot. III).



Fonte: Autoria Própria.

Portanto, percebe-se através dos experimentos que a taxa de deformação máxima não responde isoladamente sobre o comportamento da curva de escoamento do óleo parafínico. Assim como, apenas a magnitude da deformação total aplicada a amostra pode não representar a geração das mesmas respostas de tensões de cisalhamento, sendo necessário conhecer os parâmetros que compõem a deformação total imposta a amostra.

## 5 CONCLUSÕES

No presente trabalho foi realizada a revisão bibliográfica dos trabalhos disponíveis na área de petróleo e óleos parafínicos com o objetivo de entender o comportamento reológico. Os diversos fatores que influenciam o comportamento mecânico de óleos parafínicos em baixas temperaturas têm sido amplamente estudados, sendo que a curva de escoamento é uma das formas mais habituais de analisar o comportamento reológico de fluidos.

Os trabalhos mencionados analisaram a influência da máxima taxa de deformação nas características reológicas do fluido, no qual os autores concluíram que ao aplicar altas taxas de deformação o fluido sofre efeitos irreversíveis, o que modifica a curva de escoamento. Com base nas análises e em resultados apresentados para óleos parafínicos formulados, alguns conceitos foram melhor estabelecidos, tais como:

- i. A partir das curvas de escoamento resultantes das rampas de taxas de deformação crescente e decrescente, foi possível relacionar o equilíbrio de óleos parafínicos à deformação total sofrida pelo material e não somente à máxima taxa de deformação imposta.
- ii. A partir dos testes de rampas intercaladas com patamares de deformação os resultados obtidos confirmam que o efeito da deformação total imposta à amostra pode representar a geração das mesmas respostas de tensões de cisalhamento para resfriamento estático e dinâmico em diferentes temperaturas de teste.
- iii. Para as geometrias cilindros coaxiais observou-se através do experimento que a taxa de deformação máxima tem influência sobre o comportamento da curva de escoamento do óleo parafínico por conta da possível migração de cristais de parafinas para a região entre as paredes dos cilindros.
- iv. Percebe-se através dos experimentos que a taxa de deformação máxima não é a única variável que influencia o comportamento da curva de escoamento do óleo parafínico. Assim como, apenas a magnitude da deformação total imposta a amostra pode não representar a geração das mesmas respostas de tensões de cisalhamento, pois em testes realizados com baixas magnitudes de deformação total a taxa máxima de deformação ainda tem influência significativa.

O trabalho se mostra cientificamente importante pois observou-se que a deformação total imposta ao material é o ponto principal para determinar a influência do histórico de cisalhamento no comportamento reológico do óleo parafínico.

### **5.1 Sugestões para trabalhos futuros**

Após as análises realizadas no presente trabalho sugere-se para trabalhos futuros:

- a) Aprimorar a análise da influência da deformação no comportamento reológico do fluido utilizando outras concentrações de parafinas em óleo mineral e petróleo parafínico;
- b) Estudar sobre deslizamento da amostra e outros fenômenos que ocorrem durante os experimentos com óleos parafínicos com altas e baixas taxas de deformação;
- c) Utilizar técnicas de visualização de parafina para avaliar o que ocorre com os cristais de parafinas durante e após aplicar determinada magnitude de deformação.

## TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE CONGRESSOS

Nesta seção são apresentados os trabalhos submetidos e apresentados em congressos internacionais que são diretamente relacionados com o presente trabalho.

### **Apresentação Oral em Congresso**

Legnani A, Santos TGM, Andrade DEV, Negrão COR (2019). Dependence of waxy oil flow curve not only on shear rate but also on shear history. In: Annual European Rheology Conference 2019 (AERC 2019) - Portoroz/Eslovênia. (Apresentado por professor Cezar O. R. Negrão).

Legnani A, Santos TGM, Andrade DEV, Negrão COR (2019). The effect of shear history on waxy oil flow curves. In: VPF8 Viscoplastic Fluids: from Theory to Application 2019 - Cambridge/UK. (Apresentado por professor Cezar O. R. Negrão).

Legnani A, Santos TGM, Andrade DEV, Negrão COR (2019). Shear history as the main point to determine the mechanical behavior of waxy oils. In: 25th International Congress of Mechanical Engineering (COBEM 2019) - Uberlândia/MG, Brasil. (Apresentado por Tainan G. M. dos Santos).

**REFERÊNCIAS**

- Aiyejina A, Chakrabarti DP, Pilgrim A, Sastry MKS. **Wax formation in oil pipelines: A critical review.** Int. J. Multiph. Flow 37, 2011, p: 671-694.
- Andrade DEV, Marcelino Neto MA, Negrão COR. **The importance of supersaturation on determining the solid-liquid equilibrium temperature of waxy oils.** Fuel 206, 2017, p: 516–523.
- Andrade DEV, Marcelino Neto MA, Negrão COR. **Non-monotonic response of waxy oil gel strength to cooling rate.** Rheologica Acta. 57, 2018, p: 673-680.
- Andrade DE V., da Cruz ACB, Franco AT, Negrão COR. **Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils.** Rheol Acta 54, 2015, p: 149–157.
- Andrade DE V. **Influência do histórico térmico na morfologia de cristais de parafina e nas características reológicas de óleos parafínicos em baixas temperaturas.** Tese de doutorado. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2017.
- Baker Hughes. **Proactively manage risks and keep production flowing.** <<https://www.bhge.com/upstream/production-optimization/production-chemicals/flow-assurance>>. Acessado em: 10/04/2019.
- Barnes HA. **The yield stress—a review or ‘παντα ρει’—everything flows?.** J Nonnewton Fluid Mech 81, 1999, p: 133–178.
- Borghi G-P, Corraera S, Merlini M, Carniani C. **Prediction and Scaleup of Waxy Oil Restart Behavior.** International Symposium on Oilfield Chemistry. Society of Petroleum Engineers, SPE - 80259, 2003.
- Chen H, Ding Y, Tan C. **Rheological behaviour of nanofluids.** New J Phys 9, 2007, p 367.



Coussot P. **Rheophysics: Matter in All Its States**. Soft and Biological Matter, Springer, 2014, ISSN 2213-1736.

Coussot P. **Rheometry of Pastes, Suspensions, and Granular Materials: Applications in Industry and Environment**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2005.

Davidson MR, Nguyen QD, Chang C, Rønningsen HP. **A model for restart of a pipeline with compressible gelled waxy crude oil**. J Nonnewton Fluid Mech 123, 2004, p: 269–280.

de Oliveira GM, Negrão COR. **The effect of compressibility on flow start-up of waxy crude oils**. J Nonnewton Fluid Mech 220, 2015, p: 137–147.

de Oliveira MCK, Teixeira A, Vieira LC, De Carvalho RM, De Carvalho ABM, Do Couto BC. **Flow assurance study for waxy crude oils**. Energy & Fuels 26, 2012, p: 2688-2695.

de Rosso N. **Análise experimental do reinício do escoamento de petróleo parafínico em tubulações**. Dissertação de mestrado, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Brasil, 2014.

de Souza Mendes PR, Thompson RL. **A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids**. Rheo Acta. 52, 2013, p: 673–694.

Dimitriou CJ, Casanellas L, Ober TJ, McKinley GH. **Rheo-PIV of a shear-banding wormlike micellar solution under large amplitude oscillatory shear**. Rheol Acta. 51, 2012, p: 395-411.

Dimitriou CJ, McKinley GH. **A comprehensive constitutive law for waxy crude oil: A thixotropic yield stress fluid**. Soft Matter 10, 2014, p: 6619–6644.

Dimitriou CJ, McKinley GH, Venkatesan R. **Rheo-PIV analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils**. Energy & Fuels 25, 2011, p: 3040-3052.

- Geri M, Venkatesan R, Sambath K, McKinley GH. **Thermokinematic memory and the thixotropic elasto-viscoplasticity of waxy crude oils.** J Rheol 61, 2017, p: 427–454.
- Heller TJ. **Análise da influência da máxima taxa de deformação na morfologia dos cristais de parafina e na irreversibilidade das características reológicas de óleos parafínicos.** Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Brasil, 2018.
- Kané M, Djabourov M, Volle JL, Lechaire JP, Frebourg G. **Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow.** Fuel. 82, 2003, p: 127- 135.
- Karnis A, Mason SG. **Particle motions in sheared suspensions. XXIII. Wall migration of fluid drops.** J Colloid Interface Sci. 24, 1967, p: 164-169.
- Kjøraas M, Gudmundsson JS. **Modeling of Wax Deposition in Subsea Pipelines.** Department of Petroleum Engineering and Applied Geophysics. 7, 2012, p: 821-861.
- Lee HS, Singh P, Thomason WH, Fogler HS. **Waxy oil gel breaking mechanisms: Adhesive versus cohesive failure.** Energy & Fuels. 22, 2008, p: 480–487.
- Li C, Yang Q, Lin M. **Effects of stress and oscillatory frequency on the structural properties of Daqing gelled crude oil at different temperatures.** J Pet Sci Eng 65, 2009, p: 167– 170.
- Lin M, Li C, Yang F, Ma Y. **Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling.** J Pet Sci Eng 77, 2011, p: 351–358.
- Luthi IF. **Caracterização reológica de um óleo parafínico e estudo experimental da repartida de uma linha horizontal bloqueada com óleo parafínico gelificado.** Dissertação de mestrado, Fac. de Eng. Mecânica e Int. de Geociências da Unicamp, SP, Brasil, 2013.

- Magda JJ, Elmadhoun A, Wall P, Jemmett M, Deo MD, Greenhill KL, Venkatesan R. **Evolution of the pressure profile during the gelation and restart of a model waxy crude oil.** Energy & Fuels 27, 2013, p: 1909–1913.
- Marchesini FH, Alicke AA, De Souza Mendes PR, Ziglio CM. **Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation.** Energy & Fuels 26, 2012, p: 2566–2577.
- Marinho TO. **Rheological Behavior and structural interpretation of model waxy oils under gelling conditions.** Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.
- Mendes R. **Rheological behavior and modeling of waxy crude oils in transient flows.** Tese de Doutorado. Université Paris-EST. França, 2015.
- Mendes R, Vinay G, Ovarlez G, Coussot P. **Reversible and irreversible destructuring flow in waxy oils: An MRI study.** J Nonnewton Fluid Mech 220, 2015a, p: 77–86.
- Mendes R, Vinay G, Ovarlez G, Coussot P. **Modeling the rheological behavior of waxy crude oils as a function of flow and temperature history.** J Rheol 59, 2015b, p: 703–732.
- Paso K, Senra M, Yi Y, Sastry AM, Fogler HS. **Paraffin polydispersity facilitates mechanical gelation.** Ind Eng Chem Res 44, 2005, p: 7242–7254.
- Petrobras **Tecnologias pioneiras do pré-sal.** <<https://presal.hotsitespetrobras.com.br/tecnologias-pioneiras/#1>>. Acessado em 06/02/2019.
- Ronningsen HP. **Rheological behaviour of gelled, waxy North Sea crude oils.** J Pet Sci Eng 7, 1992, p: 177–213.
- Ronningsen HP, Bjorndal B, Hansen AB, Pedersen WB. **Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 1. Crystallization and Dissolution Temperatures, and Newtonian and Non-Newtonian Flow Properties.** Energy & Fuels 5, 1991, p: 895–908.
- Schramm G. **A Practical Approach to Rheology and Rheometry.** 2nd Edition. Thermo

- Electron BmbH, Karlsruhe, Alemanha, 1998.
- Senra M, Scholand T, Maxey C, Fogler HS. **Role of polydispersity and cocrystallization on the gelation of long-chained n-alkanes in solution.** Energy & Fuels 23, 2009, p: 5947-5957.
- Singh P, Venkatesan R, Fogler HS, Nagarajan N. **Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels.** AIChE J 46, 2000, p: 1059–1074.
- Smith P, Ramsden R. **The prediction of oil gelation in submarine pipelines and the pressure required for restarting flow.** Proceedings of SPE European Petroleum Conference. Society of Petroleum Engineers, SPE 8071, 1978.
- Tarcha BA, Bárbara BP, Soares EJ, Thompson RL. **Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils.** Rheol Acta 54, 2015, p: 479–499.
- Venkatesan R. **The deposition and rheology of organic gels.** PhD thesis. University of Michigan, USA, 2004.
- Venkatesan R, Nagarajan NR, Paso K, Yi YB, Sastry AM, Fogler HS. **The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions.** Chem Eng Sci 60, 2003. p: 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, 2005, p: 1630–1640.
- Visintin RFG, Lapasin R, Vignati E, D’Antona P, Lockhart TP. **Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels.** Langmuir 21, 2005, p: 6240–6249.
- Wardhaugh LT, Boger D V. **Measurement of the Unique Flow Properties of Waxy Crude Oils.** Chem Eng Res Des 65, 1987, p: 74–83.
- Webber RM. **Yield properties of wax crystal structures formed in lubricant mineral oils.** Ind Eng Chem Res 40, 2001, p: 195–203.

Webber RM. **Low temperature rheology of lubricating mineral oils: Effects of cooling rate and wax crystallization on flow properties of base oils.** J Rheology 43, 1999, p: 911-931.

Yao B, Li C, Yang F, Zhang Y, Xiao Z, Sun G. **Structural properties of gelled Changqing waxy crude oil benefitted with nanocomposite pour point depressant.** Fuel 184, 2016, p: 544–554.