UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA
DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

THIAGO OLIVEIRA MARINHO

RIO DE JANEIRO
JULHO DE 2015

THIAGO OLIVEIRA MARINHO

TENSÃO DE ESCOAMENTO EM PETRÓLEO PARAFÍNICO, EMULSÕES A/O E SISTEMAS-MODELO, SOB CONDIÇÕES DE GELIFICAÇÃO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA ESCOLA DE QUÍMICA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS PELA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

Orientadores:

Prof. Dr. Márcio Nele de Souza
Prof. Dr. Frederico Wanderley Tavares

Rio de Janeiro
Julho de 2015

Marinho, Thiago Oliveira

Desenvolvimento de um modelo matemático para cálculo da tensão de escoamento em óleos parafínicos / Thiago Oliveira Marinho - Rio de Janeiro : UFRJ/ Escola de Química, 2014

XX, 162 f.: il.; 29,7 cm

Orientadores: Márcio Nele de Souza e Frederico Wanderley Tavares

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, 2014

Referências bibliográficas: f. 158-162

1. Tensão de escoamento. 2. Modelo matemático. 3. Óleos parafínicos – Dissertação (Mestrado). I. Souza, Márcio Nele. II. Wanderley Tavares, Frederico. III. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Tecnologia de processos químicos e bioquímicos. IV.Título.

THIAGO OLIVEIRA MARINHO

TENSÃO DE ESCOAMENTO EM PETRÓLEO PARAFÍNICO, EMULSÕES A/O E SISTEMAS-MODELO, SOB CONDIÇÕES DE GELIFICAÇÃO

Dissertação Final de Curso apresentada como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) - Escola de Química, submetida à aprovação da banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Professor Orientador: Dr. Márcio Nele de Souza - EQ/UFRJ

Professor Orientador: Dr. Frederico Wanderley Tavares - EQ/UFRJ

Professora Dra. Verônica Maria de A. Calado - EQ/UFRJ

Dr. Flávio Henrique Marchesini de Oliveira - PUC-RIO

Dra. Márcia Cristina Khalil de Oliveira - CENPES/Petrobras

DEDICATÓRIA

Gostaria de dedicar o esforço e o empenho contidos neste trabalho à Cristina de Jesus Marinho. Que haja luz e paz onde quer que a senhora esteja.

“Feliz serás,
e sábio terás sido,
se a morte, quando vier,
não te puder tirar senão a vida.”

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais e minha avó Petronilha, pessoas ao lado das quais eu cresci e que representam o maior exemplo de amor, carinho, cuidado, compreensão, dedicação e honestidade que eu conheço.

À minha irmã, por mostrar-me o verdadeiro significado da palavra amizade, bem antes de poder compreender o quanto isso seria importante em nossa jornada.

Aos meus tios e primos, pelo carinho, pela amizade e pela torcida. Agradeço em especial ao tio Ivan Oliveira, um verdadeiro exemplo de luta, esforço e superação, pela sua contribuição científica formidável.

Aos meus grandes amigos Americo Barbosa, Eugênio Furtado, Amilton Carlos, Elton Figueiredo, Tiago Augusto, Diogo Henriques, Diogo Costa, Pedro Ramon, Ronaldo Ayres, Paulo Ricardo e Marcus Calixto.

Aos professores da UFRJ, em especial aos professores Márcio Nele, Ricardo Bicca e Nei Pereira Jr. pelo imenso apoio e por servir de inspiração aos seus alunos.

À Aryanne Poubel, por ser minha amiga, companheira e ouvinte de todas as horas. Obrigado pelo amor, carinho e, principalmente, pela paciência.

Por fim, agradeço àqueles que tanto me ajudaram diretamente na elaboração deste trabalho: Felipe Souto, Gizele Batalha, Ângela Duncke, Eduardo Miguez, Troner, Bruno, Rhana, Nathalie, Larissa, e demais colegas de trabalho do LMSCP, à equipe do Laboratório de Ensaios de Compósitos (EQ - UFRJ), LABCOM (EQ - UFRJ), Laboratório de Instrumentos e Pesquisa (IQ - UFRJ) e Laboratório de Apoio Instrumental (IMA - UFRJ). Em especial, agradeço à boa vontade da querida Carla Barbato, cuja ajuda e experiência foram imprescindíveis.

"*Se a aparência e a essência das coisas coincidissem, a ciência seria desnecessária.*"

Karl Heinrich Marx

Resumo da dissertação apresentada ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ, como parte dos requesitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

TENSÃO DE ESCOAMENTO EM PETRÓLEO PARAFÍNICO, EMULSÕES A/O E SISTEMAS-MODELO, SOB CONDIÇÕES DE GELIFICAÇÃO

Orientadores: Márcio Nele de Souza, D.Sc.
Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

O petróleo pode conter moléculas parafínicas, aromáticas, resinas, asfaltenos além de outras espécies de hidrocarbonetos, em variadas composições. No entanto, em muitas ocasiões, moléculas de parafina são responsáveis por problemas encontrados durante a produção, transporte e armazenamento do óleo. Nas plataformas marítimas, devido às baixas temperaturas da água em contato com a tubulação, há uma diminuição na solubilidade da parafina, de forma que cristais precipitados tendem a aglomerar-se e depositar-se ao longo de suas paredes internas. Portanto, esse processo pode levar à formação de incrustações de natureza orgânica. Em situações de parada na produção, é possível ocorrer o surgimento de uma estrutura rígida, proveniente do processo de gelificação do óleo, e uma grande diferença de pressão deve ser fornecida para que seja possível reiniciar-se o bombeamento. Nos casos extremos, onde a pressão é insuficiente, faz-se necessário a substituição do trecho obstruído da tubulação. Portanto, a compreensão dos fatores que influenciam a formação, a resistência e a quebra destes géis é de vital importância. Neste contexto, a presente dissertação está direcionada para o estudo do comportamento reológico de petróleo parafínico, emulsões água/óleo (contendo petróleo parafínico) e sistemas-modelo, em condições de gelificação. Por meio das principais técnicas experimentais empregadas (reologia, análise térmica e microscopia) pôde-se verificar que o resfriamento é a etapa relevante no processo de gelificação, sendo a tensão de escoamento profundamente alterada em função do regime de resfriamento empregado (cisalhante ou quiescente). O tempo de envelhecimento (nas faixas avaliadas) não mostrou contribuição significativa no surgimento da tensão de escoamento, apesar de ter-se verificado precipitação de parafina nesta etapa. No caso dos sistemas-modelo, compostos de óleo mineral e duas diferentes parafinas (linear e ramificada), verificou-se que somente a parafina linear contribuiu significativamente para o aumento da tensão de escoamento.

Abstract of dissertation presented to the faculty for post graduation program in Chemical and Biochemical Processes Technology at Escola de Química/UFRJ, as a partial fulfillment of the requirements for Master of Science degree (M.Sc.)

YIELD STRESS OF WAXY CRUDE OIL,
W/O EMULSIONS AND MODEL SYSTEMS,
AT GELLING CONDITIONS

Advisors: Márcio Nele de Souza, D.Sc.
Frederico Wanderley Tavares, D.Sc.

Crude oil contains waxy and aromatic molecules, resins, asphaltenes and many other types of hydrocarbons. Nevertheless, on several occasions, wax molecules are responsible for the problems encountered during production, transportation, and oil storage. At offshore platforms, due to the low temperatures of the water in contact with pipelines, a decrease in wax solubility leads to crystallization and clustering along pipeline walls. This process may lead to solid organic-based incrustations in these circumstances. In case of a halt on production, a strong waxy crystal network can be formed. This structure grants yield stress to the fluid and a huge pressure drop must be provided to restart pumping (in some cases for long periods), in order to break the gelled structure. In some rare cases, when is not possible to disrupt the network of gelled waxy oil, the plugged portion of pipeline must be replaced. In this sense, studies contemplating formation, resistance and gel breakage are extremely important. The present work aims to study rheological behavior of waxy crude oils, water-in-oil emulsions (containing waxy oil) and model oil systems in gelation conditions. Through the main experimental techniques employed (rheology, thermal analysis and microscopy) one could verify that cooling is the relevant step at the gelation process, being the yield stress deeply altered as a function of cooling regime employed (shearing or quiescent). The aging time (in the range evaluated here) did not provide a significant contribution to the appearance or enhancement of yield stress, although wax precipitation could be detected along this step. The study with model oil systems (which were comprised of mineral oil and a mixture of two commercial waxes, one linear and other branched) revealed that only the wax with most linear carbon chains was able to affect significantly the yield stress values.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução.....1

Capítulo 2 - Justificativa e Objetivos.....3

2.1 Justificativa.....**3**

2.2 Objetivo.....**3**

Capítulo 3 - Comportamento Reológico dos Fluidos.....4

3.1 Fluidos Newtonianos.....**4**

3.2 Fluidos Não-Newtonianos.....**7**

3.2.1 Fluidos Independentes do Tempo.....**7**

3.2.1.1 - Fluidos Pseudoplásticos.....**8**

3.2.1.2 - Fluidos Viscoplásticos.....**11**

3.2.1.3 - Fluidos Dilatantes.....**14**

3.2.2 Fluidos Dependentes do Tempo.....**16**

3.2.2.1 Fluidos Tixotrópicos.....**16**

3.2.2.2 Fluidos Reopéticos.....**17**

3.3 Fluidos Viscoelásticos.....**18**

Capítulo 4 - Petróleos Parafínicos.....23

4.1 Cristalização e Formação de Depósitos de Parafina.....**27**

4.2 Tensão de Escoamento em Petróleos Parafínicos.....**33**

4.3 Modelos Reológicos para Tensão de Escoamento.....**40**

Capítulo 5 - Reometria.....47

Capítulo 6 - Materiais e Métodos.....50

6.1 Materiais.....**50**

6.2 Preparo das Emulsões A/O.....**50**

6.3 Medidas de Distribuição de Tamanho de Gota.....**51**

6.4 Preparo dos Sistemas-Modelo.....**52**

6.5 Ensaios reológicos.....**54**

6.5.1 Planejamentos Experimentais.....**56**
6.5.1.1 Planejamento Experimental Fatorial 2^4 Referente às Emulsões A/O..... **56**
6.5.1.2 Planejamento Experimental 2^{6-1} Referente aos Sistemas-Modelo.....**59**
6.6 Ensaios de Densimetria.....**64**
6.7 Microscopia Óptica.....**65**
6.8 Espectroscopia de Infravermelho.....**67**
6.9 Análises SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).....**67**
6.10 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....**67**
6.11 Distribuição do Número de Carbonos das Parafinas **A** e **B**.....**71**
6.12 Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C- RMN) das Parafinas **A** e **B**.....**71**

Capítulo 7 - Resultados e Discussões.....72
7.1 Caracterização dos Materiais.....**72**
7.1.1 Análises SARA para Óleo III.....**72**
7.1.2 Medidas de Densidade para Óleo III e Sistemas-Modelo.....**73**
7.1.3 Espectros de Infravermelho para *Spindle* e Parafinas **A** e **B**.....**75**
7.1.4 - Ressonância Magnética Nuclear das Parafinas **A** e **B**.....**78**
7.1.5 - Distribuição do Número de Carbonos das Parafinas **A** e **B**.....**86**
7.1.6 - Análises de DSC para Óleo III, *Spindle* e Parafinas **A** e **B**.....**87**
7.2 Ensaios Reológicos.....**90**
7.2.1 Estudo Estatístico das Emulsões A/O em Óleo III.....**91**
7.2.2 Estudo estatístico dos Sistemas- Modelo **105**
7.2.3 Análise do Comportamento Reológico dos Sistemas-Modelo...**128**
7.2.3.1 Temperatura de Gelificação e τ_0 em Função da Adição de Parafina **A**.....**128**
7.2.3.2 Comportamento da Viscosidade dos Sistemas-Modelo sob Resfriamento.....**131**
7.2.4 Influência da Perturbação ao Longo do Resfriamento na tensão de escoamento de Óleo III e Emulsão A/O.....**137**
7.3 Microscopia Óptica.....**139**
7.4 Estimativa da Quantidade de Parafina Precipitada.....**145**

Capítulo 8 - Conclusões e Sugestões.....154

8.1 Conclusões.....**154**

8.2 Sugestões.....**157**

Capítulo 9 - Referências Bibliográficas.....158

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Representação de um escoamento cisalhante entre placas paralelas (adaptado de Chhabra e Richardson, 2008).....**5**
Figura 2 - (a) Curvas de escoamento (adaptado de Chhabra e Richardson, 2008) e (b) de viscosidade para fluidos Newtonianos (adaptado de Barnes, 2000).....**6**
Figura 3 - (a) Curvas de escoamento e (b) curvas de viscosidade típicas de fluidos independentes do tempo (adaptado de Fox e McDonald, 1998).....**8**
Figura 4 - Comportamento pseudoplástico de uma solução polimérica (adaptado de Chhabra e Richardson, 2008).....**9**
Figura 5 - (a) Orientação, (b) alongamento, (c) deformação, e (d) desagregação dos componentes de fluidos pseudoplásticos em escoamento (Brummer, 2006).....**10**
Figura 6 - Comportamentos típicos de fluidos viscoplásticos (Chhabra e Richardson, 2008).....**12**
Figura 7 - Ajuste de dados reológicos da curva de escoamento de uma solução polimérica pelo modelo de Herschel-Bulkley (Barnes, 2000).....**14**
Figura 8 - (a) Fluido dilatante no repouso e (b) em escoamento cisalhante (Chhabra e Richardson, 2008).....**15**
Figura 9 - Loops de histerese para fluidos tixotrópicos e reopéticos (Chhabra e Richardson, 2008).....**17**
Figura 10 - Comportamento reopético de um poliéster saturado (Chhabra e Richardson, 2008).....**18**
Figura 11 - (a) Respostas típicas de um sólido elástico, (b) de um fluido Newtoniano e (c) de um fluido viscoelástico, em um experimento de *creep* (adaptado de Brummer, 2006).....**20**
Figura 12 - Representação gráfica (a) do modelo de Maxwell e (b) do modelo de Kelvin-Voigt (Chhabra e Richardson, 2008).....**21**
Figura 13 - (a) Aumento na temperatura do ponto de fluidez, e (b) na tensão de escoamento para quantidades crescentes de água emulsificada em óleo parafínico (Visintin *et al*., 2008).....**24**
Figura 14 - Seção transversal de uma tubulação altamente afetada pela deposição contínua de parafina (Tukenov, 2014).....**25**
Figura 15 - (a) A parafina cristalizada pode adsorver na superfície das gotas ou (b) cobri-las, estabilizando assim a emulsão. (c) Flocos de parafina continuam

crescendo nas camadas adjacentes e também entre as gotas, durante o resfriamento (d) até que a água fica completamente aprisionada no interior da estrutura cristalina (Visintin *et al*., 2008).....**26**

Figura 16 - Representação esquemática do processo de deposição de parafina (adaptado de Venkatesan *et al*., 2005).....**28**

Figura 17 - Comparação entre o tamanho dos cristais de parafina formados na mesma temperatura (20 °C), sob diferentes taxas de cisalhamento (Kané *et al*., 2003).....**29**

Figura 18 - Tensão de escoamento em diferentes taxas de resfriamento (a) sob resfriamento quiescente e (b) sob cisalhamento constante de 5,0 Pa (Venkatesan *et al*., 2005).....**30**

Figura 19 - Comparação entre cristais de parafina formados em condições quiescentes para sistemas-modelo de 20 % m/m de Sasolwax®5404 em dodecano nas taxas de resfriamento de (a) 1°C/min e (b) 20 °C/min e 5% m/m de Sasolwax®5404 em Primol®352 nas taxas de resfriamento de (c) 1°C/min e (d) 20°C/min (Zhao *et al*., 2012a).....**31**

Figura 20 - Redução na tensão de escoamento (definida como o valor máximo da tensão cisalhante em cada uma das curvas) para aumentos sucessivos de tensão cisalhante imposta durante o resfriamento do óleo (adaptado de Zhao *et al*., 2012a).....**32**

Figura 21 - Curvas de (a) deformação/tensão de cisalhamento em função do tempo e (b) de viscosidade em função do tempo, em experimentos de rampa de tensão (Malvern, 2012).....**34**

Figura 22 - Perfil típico de um ensaio para determinação de tensão de escoamento em um experimento de deformação controlada (Malvern, 2012).....**35**

Figura 23 - (a) Comportamento de um fluido viscoelástico em teste de *creep*; (b) teste de *creep* em uma marca de queijo comercial; (c) dados de viscosidade proveniente de testes de *creep* em uma marca de queijo comercial e (d) para vários alimentos (Nguyen e Boger, 1992).....**36**

Figura 24 - (a) Perfil de um experimento oscilatório utilizado para determinação da tensão de escoamento e (b) dados experimentais de G' e G'', medidos em uma emulsão A/O 50% v/v em petróleo parafínico (Malvern, 2012).....**37**

Figura 25 - (a) Efeito do tamanho médio de cadeia carbônica (Bai e Zhang, 2013) e (b) da concentração da parafina na tensão escoamento (Zhao *et al*., 2012a).....**39**

Figura 26 - (a) Comparação entre a espessura experimental e predita de depósitos de parafina para experimentos em escala de laboratório e (b) escala piloto, usando o MWP (Huang *et al*., 2011).....**44**
Figura 27 - Ajuste dos dados experimentais para o cálculo dos dez parâmetros do modelo através do método de mínimos quadrados (adaptado de Houxing e Jinjun, 2013).....**46**
Figura 28 - Esquema de três geometrias de sensores diferentes: (a) placas paralelas, (b) cone-placa, (c) cilindros concêntricos, e seus respectivos escoamentos (Schramm, 2000).....**48**
Figura 29 - Velocidade (v) e viscosidade (η) do fluido em sistemas do tipo Searle e Couette (Schramm, 2000).....**49**
Figura 30 - Equipamento Polytron utilizado no processo de emulsificação.....**51**
Figura 31 - Equipamento LumiSizer utilizado para obter a distribuição de tamanho de gota.....**52**
Figura 32 - (a) Balança analítica, (b) banho térmico e (c) agitador mecânico, utilizados no preparo dos sistemas-modelo.....**53**
Figura 33 - (a) Banho térmico, (b) reômetro e (c) computador utilizados na realização dos ensaios reológicos.....**55**
Figura 34 - Procedimento adotado nos ensaios reológicos referente ao planejamento experimental 2^4.....**59**
Figura 35 - Procedimento experimental adotado nos ensaios reológicos do planejamento experimental 2^{6-1}.....**64**
Figura 36 - Viscosímetro utilizado nos ensaios de densimetria.....**65**
Figura 37 - Microscópio Axiovert 40 utilizado para gerar as microscopias.....**67**
Figura 38 - Procedimento experimental adotado nos ensaios de DSC para sistemas-modelo contento mistura de parafina **A** e **B**.....**70**
Figura 39 - (a) DSC 8500, (b) balança analítica e (c) prensa mecânica empregados nos experimentos de análise térmica.....**70**
Figura 40 - Densidade do óleo III e de sistemas-modelo em função da temperatura.....**74**
Figura 41 - Espectro de infravermelho para parafina **A**.....**76**
Figura 42 - Espectro de infravermelho para parafina **B**.....**76**
Figura 43 - Espectro de infravermelho para óleo *spindle*.....**77**

Figura 44 - Espectro de infravermelho para óleo comercial Nujol® (Silverstein *et al*., 2005).....**78**
Figura 45(a) - Espectro de ^{13}C - RMN obtido para parafina **A** (solvente: clorofórmio deuterado).....**79**
Figura 45(b) - Detalhe do espectro de ^{13}C - RMN para parafina **A**.....**80**
Figura 46 - Espectro de ^{13}C - RMN para polietileno linear de alta densidade (adaptado de Brandolini e Hills, 2000) e estrutura química associada.....**81**
Figura 47(a) - Espectro de ^{13}C - RMN obtido para parafina **B** (solvente: clorofórmio deuterado).....**82**
Figura 47(b) - Detalhe do espectro de ^{13}C RMN para parafina **B**.....**83**
Figura 48 - Espectro de ^{13}C - RMN para polietileno ramificado de baixa densidade (adaptado de Brandolini e Hills, 2000).....**84**
Figura 49 - Estruturas químicas associadas ao espectro da Figura 48 (Brandolini e Hills, 2000).....**85**
Figura 50 - Distribuição do número de carbonos para as parafinas **A** e **B**.....**86**
Figura 51 - Caracterização térmica do óleo *spindle* por meio de experimento de DSC.....**87**
Figura 52 - Caracterização térmica das parafinas **A** (pontilhado) e **B** (contínuo) por DSC.....**88**
Figura 53 - Resultado de DSC para determinação da TIAC do óleo III.....**90**
Figura 54 - Distribuição do tamanho de partícula nas emulsões A/O contendo 30 %, 40% e 50% de água em proporção volumétrica.....**92**
Figura 55 - Distribuição do tamanho de partículas para as emulsões.....**93**
Figura 56(a) - Evolução dos valores de G' para ensaios com tempo de envelhecimento de 15 minutos **94**
Figura 56(b) - Evolução dos valores de G' para ensaios com tempo de envelhecimento de 37,5 minutos (PC = ponto central, cuja condição é descrita na Tabela 4).....**94**
Figura 56 (c) - Evolução dos valores de G' para ensaios com tempo de envelhecimento de 60 minutos.....**95**
Figura 57 - Diagrama de Pareto dos efeitos relacionados aos parâmetros estimados na Tabela 13.....**97**
Figura 58 - Valores experimentais e preditos de tensão de escoamento, a partir dos parâmetros estimados para o modelo empírico da Equação 20.....**99**

Figura 59 - Valores dos resíduos e sua posição na distribuição normal.....**100**
Figura 60 - Correlação entre os valores de módulo elástico e tensão de escoamento (R^2 = 0,77).....**102**
Figura 61 - Evolução dos valores de viscosidade para ensaios com tensão cisalhante de 1,0 Pa ao longo do resfriamento.....**103**
Figura 62 - Evolução dos valores de viscosidade para ensaios com tensão cisalhante de 10 Pa ao longo do resfriamento.....**103**
Figura 63 - Correlação entre os dados de viscosidade última e tensão de escoamento para cada ensaio.....**104**
Figura 64 - correlação entre a temperatura última e a tensão de escoamento (R^2 = 0,84).....**105**
Figura 65 - Evolução dos valores de G' e G'' para ensaios com tempo de envelhecimento de 30 minutos e tensão de escoamento diferente de zero.....**107**
Figura 66 - Evolução dos valores G' e G'' para ensaios com tempo de envelhecimento de 30 minutos e tensão de escoamento igual a zero.....**107**
Figura 67 - Correlação entre os valores de viscosidade última e tensão de escoamento, para os 36 ensaios com sistema modelo(R^2 = 0,90).....**110**
Figura 68 - Perfil da evolução dos valores de viscosidade ao longo do resfriamento para sistemas que apresentaram ou não tensão de escoamento, além do óleo *spindle* puro.....**111**
Figura 69 - Diagrama de Pareto para os parâmetros estimados pela opção Erro Puro....**114**
Figura 70 - Diagrama de Pareto para os parâmetros estimados pela opção SQR.....**114**
Figura 71 - Microscopias das parafinas **A** e **B** precipitadas em três condições diferentes para sistemas-modelo contendo 7,5% em massa de parafina (objetiva de 10X).....**117**
Figura 72 - Distribuição dos resultados de tensão de escoamento em função dos níveis da variável tempo de envelhecimento.....**119**
Figura 73 - Valores observados e valores preditos através do *software* Statistica®, para a Equação 21 usando a opção Erro Puro (R^2 = 0,91).....**120**
Figura 74 - Valores observados e valores preditos através do *software* Statistica®, para a Equação 21 usando a opção SQR (R2 = 0,91).....**121**
Figura 75 - Valores dos resíduos e sua posição na distribuição normal.....**121**
Figura 76 - Valores observados e valores preditos através do *software* Statistica® para experimentos reológicos externos ao planejamento 2^{6-1} (R^2 = 0,70).....**122**

Figura 77 - Parâmetros da Equação 21, calculados a partir do ESTIMA.....**125**
Figura 78 - Desempenho do modelo a partir dos parâmetros da Equação 21 calculados pelo ESTIMA.....**126**
Figura 79 - Valores observados e valores preditos através do *software* ESTIMA para experimentos reológicos externos ao planejamento 2^{6-1} (R^2 = 0,12).....**127**
Figura 80 - Variação do módulo elástico (G') e viscoso (G'') no resfriamento.....**129**
Figura 81 - Curvas de viscosidade para óleo *spindle* puro nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.....**132**
Figura 82 - Curvas de viscosidade para sistemas-modelo com 1,5% de parafina **A** nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.....**133**
Figura 83 - Curvas de viscosidade para sistema modelo com 2,5% de parafina **A** nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.....**133**
Figura 84 - Curvas de viscosidade para sistema modelo com 5,0% de parafina **A** nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.....**134**
Figura 85 - Curvas de viscosidade para sistema modelo com 7,5% de parafina **A** nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.....**134**
Figura 86 - Comportamento reológico dependente do tempo para sistema modelo 7,5% m/m sob cisalhamento constante de 5,0 s^{-1}.....**136**
Figura 87 - Comportamento reológico dependente do tempo para sistema modelo 7,5% m/m sob cisalhamento constante de 50 s^{-1}.....**136**
Figura 88 - Resultados de tensão de escoamento para emulsão A/O e Óleo III com e sem perturbação ao longo do resfriamento.....**138**
Figura 89 - Microscopias geradas para sistemas-modelo sob condicionamento a 100°C, por duas horas, em estufa.....**140**
Figura 90 - Microscopias geradas para sistemas-modelo sob condição isotérmica a 4,0°C, por uma hora, sob refrigeração.....**142**
Figura 91 - Microscopias geradas para sistemas-modelo sob condição isotérmica a 4,0°C, por 24 horas, sob refrigeração.....**143**
Figura 92 - Perfil dos experimentos de DSC utilizados para o cálculo de massa de parafina precipitada nos ensaios reológicos da seção 7.2.2.....**146**
Figura 93 - Distribuição dos resultados de fração de parafina precipitada em função dos níveis da variável taxa de resfriamento.....**148**

Figura 94 - Valores de tensão de escoamento em função do percentual de massa de parafina precipitada nos ensaios de DSC (Tabela 23).....**151**

Figura 95 - Valores de tensão de escoamento em função da massa (estimada) de parafina precipitada nos ensaios reológicos da Tabela 23.....**151**

Figura 96 - Fração mássica de parafina total precipitada nos ensaios de DSC em função da quantidade de parafina **A** adicionada ao sistema modelo.....**152**

Figura 97 - Fração mássica de parafina total precipitada nos ensaios de DSC em função da quantidade de parafina **B** adicionada ao sistema modelo.....**153**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação das composições de todos os sistemas-modelo preparados neste estudo.....**53**
Tabela 2 - Descrição das etapas adotados nos experimentos reológicos.....**54**
Tabela 3 - Faixa de trabalho das variáveis independentes do planejamento experimental 2^4 .....**56**
Tabela 4 - Condições experimentais ensaios do planejamento 2^4.....**58**
Tabela 5 - Faixa de trabalho das variáveis independentes do planejamento experimental 2^{6-1}.....**60**
Tabela 6 - Composição dos sistemas-modelo empregados nos ensaios do planejamento2^{6-1}.....**61**
Tabela 7 - Propriedades físico-químicas de diferentes óleos (Zougary e Sopkow, 2007).....**62**
Tabela 8 - Condições experimentais dos ensaios contidos no planejamento fatorial 2^{6-1}.....**62**
Tabela 9 - Condições experimentais executadas nos experimentos de DSC.....**69**
Tabela 10 - Análise SARA do óleo III (resultados em fração mássica).....**72**
Tabela 11 - Variação percentual de volume do óleo III, óleo *spindle* e sistemas-modelo.....**74**
Tabela 12 - Resultados dos ensaios contidos planejamento experimental 2^4.....**96**
Tabela 13 - Parâmetros estimados usando os dados do planejamento 2^4.....**96**
Tabela 14 - Comparação de resultados experimentais e previstos pelo modelo estatístico.....**101**
Tabela 15 - Resultados dos ensaios contidos no planejamento 2^{6-1}.....**109**
Tabela 16 - Parâmetros estimados para as opções EP e SQR.....**113**
Tabela 17 - Condições dos ensaios reológicos externos ao planejamento experimental 2^{6-1}.....**122**
Tabela 18 - Parâmetros da Equação 21, calculados pelo *software* ESTIMA **124**
Tabela 19 -TG e τ_0 para diferentes concentrações de parafina **A**.....**129**
Tabela 20 - Comparação entre TG (por reometria) e TIAC (por DSC) de sistemas-modelo.....**131**
Tabela 21 - Condições experimentais e massa total de parafina precipitada.....**147**

Tabela 22 - Fração mássica de parafina precipitada nos ensaios de DSC.....**147**
Tabela 23 - Massa parafina precipitada nos ensaios reológicos da seção 7.2.2....**149**

Capitulo 1 - Introdução

O petróleo é uma mistura complexa, composta principalmente de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, resinas e asfaltenos. Além destes, traços de enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais são comumente encontrados (Thomas, 2001). No entanto, moléculas de alcanos, normais ou ramificadas, designadas genericamente por parafinas, podem ser responsáveis por graves problemas ocasionados durante a produção, transporte e armazenamento do petróleo. Como fator agravante, durante a extração, em plataformas marítimas, é comum formar-se emulsões do tipo água em óleo (A/O), devido às condições turbulentas ao longo das tubulações e válvulas que conectam o poço aos separadores (Visintin *et al*., 2008). O comportamento reológico, a estabilidade e as condições de escoamento de emulsões de A/O, portanto, são informações relevantes à indústria petrolífera.

As parafinas, por sua vez, são constituintes naturais do petróleo, e encontram-se solubilizadas junto ao óleo, devido às altas pressões e temperaturas presentes nos reservatórios (entre 70 e 150°C, 8.000 e 15.000 psi). Porém, ao longo do processo de extração, sua solubilidade diminui, em função da transferência de calor entre as tubulações e a água no fundo do oceano (geralmente em torno de 4,0 °C). Caso a Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais (TIAC) seja atingida no óleo, moléculas de parafina podem precipitar e depositar-se nas paredes internas dos tubos, gerando incrustações (Paso *et al*., 2009a). A deposição, no entanto, não é constituída apenas de partículas sólidas, mas pode conter também óleo e gotículas de água, que ficam retidas na malha formada pelas partículas de parafina, conferindo-lhe elasticidade (Bai e Zhang, 2013).

Sob condições específicas de resfriamento, a deposição contínua de parafina origina estruturas gelificadas, rígidas o suficiente para ocasionar a constrição do escoamento através da tubulação. Esse cenário ocorre principalmente durante paradas operacionais, por motivos de manutenção ou emergência. A situação é agravada quando a tubulação fica ociosa por longos períodos, pois o depósito de parafina tenderá a aumentar ao longo do tempo (devido à difusão de moléculas para o gel formado), provocando o aparecimento de uma tensão de escoamento no fluido. Portanto, para restabelecer o bombeamento, é necessário o fornecimento de uma pressão suficientemente alta, capaz de romper as estruturas formadas no fluido gelificado (Venkatesan *et al*., 2005).

Durante o resfriamento, os cristais de parafina podem adsorver na interface das gotículas de água. A estrutura do gel posteriormente formado inclui essas gotículas, que promovem uma condição de percolação, a qual contribui para o aumento de volume da rede cristalina de parafina (Paso *et al*., 2009b). De fato, a presença de água emulsificada aumenta a viscosidade e o ponto de fluidez dos óleos parafínicos e potencializa os problemas relacionados à formação do gel (Bai e Zhang, 2013).

Outro aspecto muito importante na questão do escoamento de óleos parafínicos diz respeito ao tamanho e ao formato dos cristais formados durante o resfriamento. De acordo com as investigações de Bai e Zhang (2013), parafinas de alto peso molecular, quando precipitadas, resultam em cristais menores, de estruturas simples, originando um gel mais fraco. Por sua vez, cristais maiores produzirão géis mais resistentes, pela possibilidade de haver maior área de ancoragem entre os cristais. Consequentemente, maiores serão as tensões de escoamento observadas. A principal variável na influência do tamanho dos cristais de parafina, segundo os autores, é a taxa de resfriamento imposta ao sistema.

A estratégia geralmente adotada para a remoção de parafina depositada é a utilização de PIGs (*pipeline inspection gauges*), método que consiste basicamente em uma raspagem mecânica interna da tubulação para retirada de material incrustado. No entanto, caso o gel seja suficientemente resistente, o próprio PIG pode ficar retido, tornando-se um agravante na questão do entupimento (Bai e Zhang, 2013). Outras abordagens, como a utilização de aditivos químicos que reagem exotermicamente, ou a aplicação direta de calor nas porções bloqueadas da tubulação foram propostas. Mesmo quando há possibilidade da utilização de PIGs ou da injeção de produtos químicos (ou aplicação direta de calor), o custo e a logística das operações podem tornar essas soluções inviáveis tecnicamente e/ou economicamente. (Sarmento *et al*., 2004; Woo *et al*., 1984)

Nos casos extremos (embora notoriamente raros) em que a pressão das bombas é insuficiente para retomar o bombeamento, devido à presença de material gelificado, faz-se necessário a substituição de parte da tubulação obstruída, ou mesmo o abandono do poço, ao custo de milhões de dólares (Gluyas e Underhill, 2003). Nesse sentido, a compreensão dos fatores que influenciam na formação, na resistência e na quebra dos géis no interior de tubulações contendo óleo parafínico é de vital importância, principalmente para a indústria do petróleo.

Capítulo 2 - Justificativa e Objetivos

2.1 Justificativa

A formação de géis com alta resistência no interior das tubulações é uma realidade no processo de extração de petróleo em águas profundas. No Mar do Norte, por exemplo, os depósitos de parafina ao longo da tubulação de uma plataforma foram tão constantes e intensos, que as operações foram suspensas, ao custo estimado de cem milhões de dólares (Gluyas e Underhill, 2003). Portanto, o estudo do comportamento reológico de emulsões A/O (por meio do óleo propriamente dito e/ou ou por meio de sistemas-modelo), do fenômeno de gelificação e deposição das parafinas, e o entendimento das variáveis que influenciam esse comportamento, são de grande relevância. O conhecimento adquirido pode ser útil no dimensionamento correto das bombas que operam nas plataformas e na elaboração de uma escala mais adequada de raspagem interna das tubulações, por exemplo.

2.2 Objetivo

O principal objetivo da dissertação é a investigação do fenômeno de gelificação de sistemas contendo parafina (a saber, petróleo e sistemas-modelo de óleo parafínico), seguida do entendimento das condições experimentais que promovem o surgimento/aumento/diminuição da tensão de escoamento nesses materiais.

Para tal, experimentos reológicos foram conduzidos em laboratório, empregando-se amostras de petróleo parafínico, emulsões A/O (com 30, 40 e 50% v/v de solução salina) e sistemas-modelo, compostos por óleo *spindle* e duas parafinas comerciais distintas (uma linear e outra ramificada).

Visando um melhor entendimento dos resultados obtidos por meio de ensaios reológicos, técnicas de microscopia e calorimetria diferencial exploratória (DSC) foram empregadas, buscando-se informações a respeito da morfologia dos cristais de parafina e da massa de cristais precipitados, sob condições experimentais distintas.

Capítulo 3 - Comportamento Reológico dos Fluidos

Há várias formas distintas de classificação dos fluidos, sendo as mais comuns baseadas na resposta à aplicação de pressões externas (onde estes são separados em compressíveis ou incompressíveis) ou nos efeitos produzidos sob a ação de uma tensão cisalhante (onde a resposta ao cisalhamento é o elemento mais importante). A compressibilidade deve ser levada em conta no caso do escoamento de gases, enquanto líquidos, geralmente, são tratados como incompressíveis. Desta forma, as classificações reológicas mais usuais são baseadas nas respostas dos fluidos a taxas de cisalhamento (ou tensões cisalhantes) impostas durante o escoamento (Chhabra e Richardson, 2008).

3.1 Fluidos Newtonianos

Atualmente, a definição comumente aceita de um fluido Newtoniano é aquela que afirma que cada componente da tensão cisalhante é proporcional ao gradiente de velocidade, onde, nesse caso, a constante de proporcionalidade é conhecida como a viscosidade do fluido (μ). No entanto, essa definição está incompleta, visto que, além de viscosidade constante, um fluido, para ser considerado Newtoniano, deve satisfazer também ao conjunto das equações de Navier-Stokes. Pode-se demonstrar, por exemplo, que os componentes τ_{xx}, τ_{yy} e τ_{zz} do tensor tensão devem ser identicamente nulos em um fluido Newtoniano (Bird *et al*., 2006). Há exemplos de fluidos conhecidos (como os chamados fluidos de Boger) nos quais, apesar da viscosidade ser constante sob diferentes taxas de cisalhamento, estes não obedecem à relação $\tau_{xx} = \tau_{yy} = \tau_{zz} = 0$, logo não podem ser classificados como Newtonianos (Chhabra e Richardson, 2008).

No caso de escoamento cisalhante, unidimensional, e em estado estacionário, a componente x do vetor velocidade é uma função somente da direção y, como mostrado na **Figura 1**. Nesse caso, a tensão cisalhante τ_{yx} é representada como o produto entre a viscosidade e o gradiente de velocidades na direção y **(Equação 1)**. A derivada nessa equação é conhecida como taxa de cisalhamento, representada pelo símbolo $\dot{\gamma}_{yx}$.

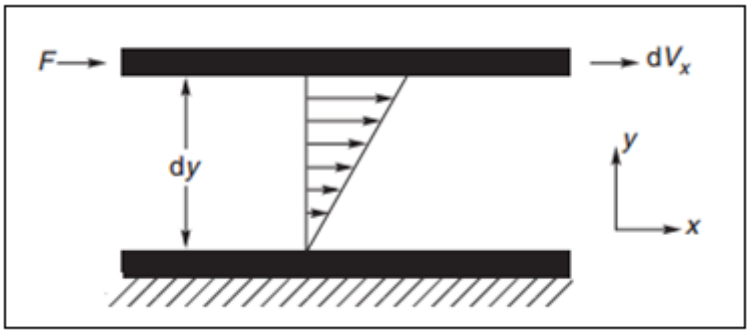

Figura 1 - Representação de um escoamento cisalhante entre placas paralelas (Adaptado de Chhabra e Richardson, 2008).

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

Na **Equação 1**, o subescrito y em τ_{yx} representa a direção normal à superfície cisalhante, enquanto o segundo refere-se à direção do escoamento (**Figura 1**). O comportamento do escoamento de um fluido Newtoniano, em uma dada temperatura e pressão, é completamente descrito pela sua viscosidade. Gases, soluções de sais de baixa massa molecular, líquidos orgânicos simples, assim como metais e sais fundidos, exibem comportamentos Newtonianos (Chhabra e Richardson, 2008).

A **Equação 1** é conhecida como "lei de Newton da viscosidade", não sendo no entanto uma lei natural, mas sim uma forma de definição da viscosidade para certas substâncias, em condições específicas. A **Figura 2a** exibe o comportamento típico de dois fluidos Newtonianos com diferentes viscosidades, em um gráfico conhecido como curva de escoamento, constituído pelos valores da tensão cisalhante em função da taxa de cisalhamento. Uma reta (cuja inclinação representa o valor da viscosidade) é obtida em toda faixa de comportamento Newtoniano. Para o gráfico da viscosidade em função da taxa de cisalhamento, conhecido como curva de viscosidade, o comportamento é uma reta com inclinação nula, ou seja, a viscosidade mantém-se constante. Geralmente, para altas taxas de cisalhamento, o comportamento do fluido torna-se não-Newtoniano, como no caso de certos óleos de silicone (**Figura 2b**).

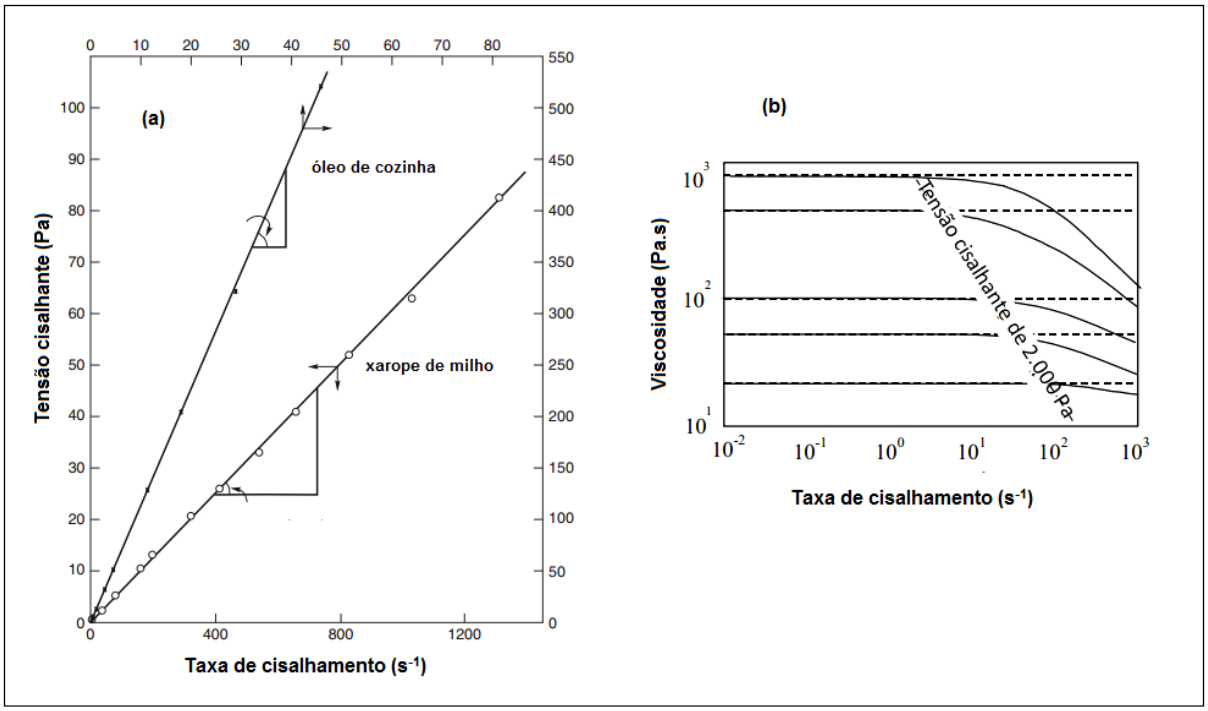

Figura 2 - (a) Curvas de escoamento (adaptado de Chhabra e Richardson, 2008) e (b) de viscosidade para fluidos Newtonianos (adaptado de Barnes, 2000).

A viscosidade, como definida na "lei de Newton da viscosidade" pode ser útil também no estudo de sistemas que apresentam comportamento não-Newtoniano. Um dos primeiros trabalhos teóricos relevantes para o cálculo da viscosidade de sistemas coloidais foi concebido por Albert Einstein, em 1906. O modelo matemático proposto por ele constitui-se de uma relação entre a viscosidade de uma dispersão (η) e sua concentração de sólidos (Φ), e inclui ainda a viscosidade *newtoniana* da fase contínua (μ), como apresentado pela **Equação 2**:

$$\eta = \mu(1 + [\eta]\Phi) \qquad \textbf{(2)}$$

É importante ressaltar que o modelo de Einstein é limitado a partículas sólidas, de formato esférico, em baixas concentrações. O termo $[\eta]$ é conhecido como viscosidade intrínseca e, no caso de partículas esféricas, vale $^{5}/_{2}$ (Barnes, 2000).

3.2 Fluidos Não-Newtonianos

Um fluido não-Newtoniano é aquele para o qual a curva de escoamento é não-linear e/ou não passa pela origem. Em outras palavras, a viscosidade não é constante em uma temperatura e pressão específicas, podendo variar de acordo com as condições do escoamento, taxa de cisalhamento e, até mesmo, com o histórico cinemático do fluido. Nesse caso tem-se o que é chamado de viscosidade aparente, definida como a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento em cada ponto da curva de escoamento (Chhabra e Richardson, 2008).

Os fluidos não-Newtonianos podem ser agrupados em três grandes grupos: fluidos independentes do tempo, para os quais a taxa de cisalhamento depende somente da tensão cisalhante, em qualquer instante; fluidos dependentes do tempo, para os quais as relações entre tensão e taxa de cisalhamento exibem uma variação ao longo do tempo; fluidos viscoelásticos, ou seja, fluidos que possuem características intermediárias entre um sólido ideal e um fluido ideal (Chhabra e Richardson, 2008). É importante ressaltar que essa classificação é arbitrária e, dada a variedade existente, é possível que um determinado fluido exiba uma ou mais das características mencionadas acima, para diferentes situações de escoamento.

3.2.1 Fluidos Independentes do Tempo

Para esta classe de fluidos, em escoamentos cisalhantes, é possível escrever uma relação constitutiva simples, na forma $\dot{\gamma}_{yx} = f\,(\tau_{yx})$ ou, de uma forma alternativa, $\tau_{yx} = f\,(\dot{\gamma}_{yx})$. A característica comum na modelagem desses fluidos é que as equações que descrevem seus respectivos comportamentos não possuem a dependência funcional do tempo (Chhabra e Richardson, 2008).

Na **Figura 3** mostra-se o comportamento de três subclasses típicas de fluidos independentes do tempo, a saber, fluidos pseudoplásticos, viscoplásticos (também conhecidos como plásticos de Bingham) e dilatantes. O comportamento reológico de cada subclasse citada é detalhado nas seções a seguir.

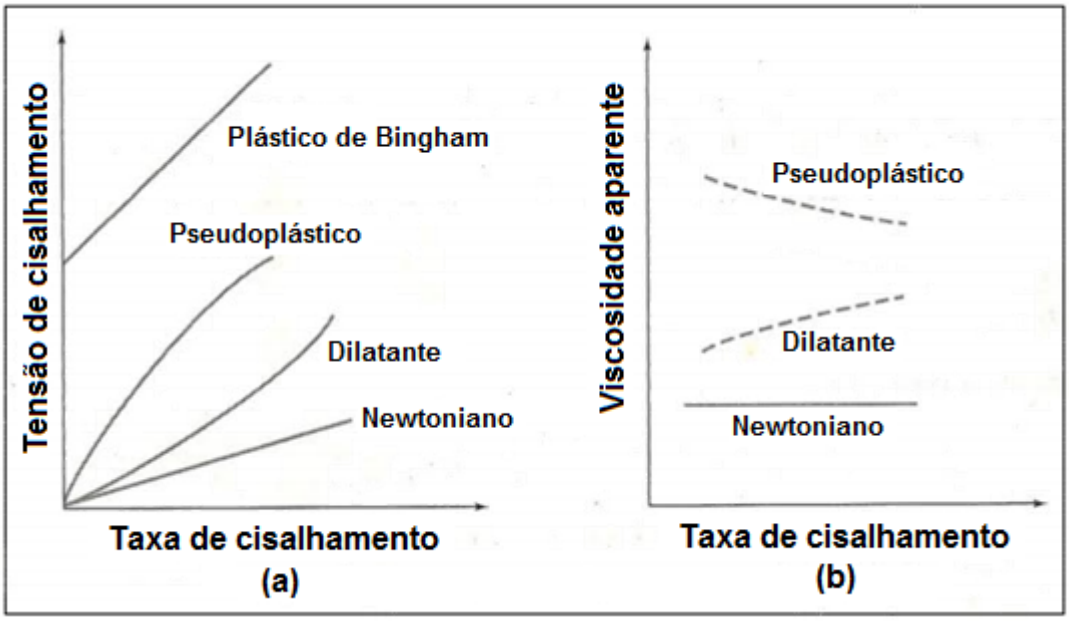

Figura 3 - (a) Curvas de escoamento e (b) curvas de viscosidade típicas de fluidos independentes do tempo (adaptado de Fox e McDonald, 1998).

3.2.1.1 - Fluidos pseudoplásticos

Esse é o comportamento mais comum encontrado entre os fluidos independentes do tempo, e caracteriza-se por uma diminuição na viscosidade aparente quando se eleva o valor da taxa de cisalhamento (Fox e McDonald, 1998). Na prática, é comum que em baixas taxas de cisalhamento, bem como em valores muito elevados, o fluido exiba um comportamento Newtoniano. Nesse caso tem-se os chamados platôs Newtonianos, representados respectivamente por μ_0 e μ_∞ (**Figura 4**) (Chhabra e Richardson, 2008).

Obviamente é impossível atribuir valores precisos para o que seriam altas e baixas taxas de cisalhamento, dada a variedade de comportamentos dentro desta mesma classe de fluidos. Porém, Chhabra e Richardson (2008) sugerem 10^{-2} s^{-1} (ou menos) como taxas de cisalhamento onde seja possível encontrar-se μ_0 e 10^5 s^{-1} (ou mais) no caso de μ_∞.

Dentre as substâncias mais comuns que exibem comportamento pseudoplástico estão o chocolate e o sangue humano, além de sistemas coloidais, polímeros fundidos, soluções e suspensões variadas (Brummer, 2006).

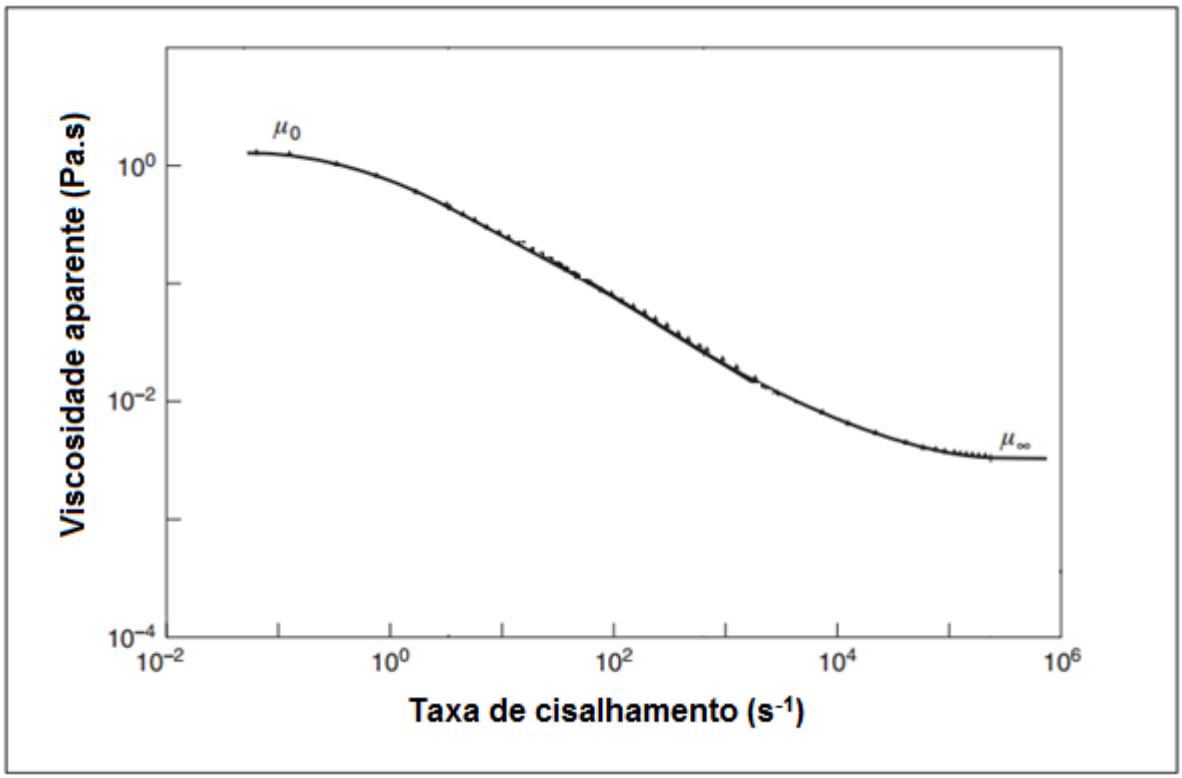

Figura 4 - Comportamento pseudoplástico de uma solução polimérica (adaptado de Chhabra e Richardson, 2008).

A queda na viscosidade desses fluidos pode ser explicada em termos de mudanças estruturais. Fluidos viscosos podem conter gotas, partículas de formato irregular, e/ou longas cadeias moleculares emaranhadas. No repouso, a entropia do sistema é alta, pois as gotas e moléculas estão distribuídas de forma caótica; porém quando há uma tensão cisalhante crescente, os componentes estruturais alinham-se na direção do escoamento. Cadeias moleculares emaranhadas se desembaraçam, espirais esféricas de macromoléculas tornam-se elipsoides (bem como as gotas nas emulsões) e agregados decompõem-se em seus elementos constituintes. Dessa forma o sistema irá escoar mais facilmente, com todos os seus componentes alinhados na direção do escoamento, como na **Figura 5** (Brummer, 2006).

Em termos de modelos matemáticos para descrição de fluidos pseudoplásticos, um dos mais usados em reologia é conhecido como lei das potências, onde, no caso de escoamento unidimensional, a tensão cisalhante e a viscosidade aparente são dadas pela **Equação 3** e **Equação 4.** As constantes m e n são parâmetros empíricos para o ajuste das curvas, conhecidos como coeficiente de consistência e índice de comportamento de escoamento, respectivamente.

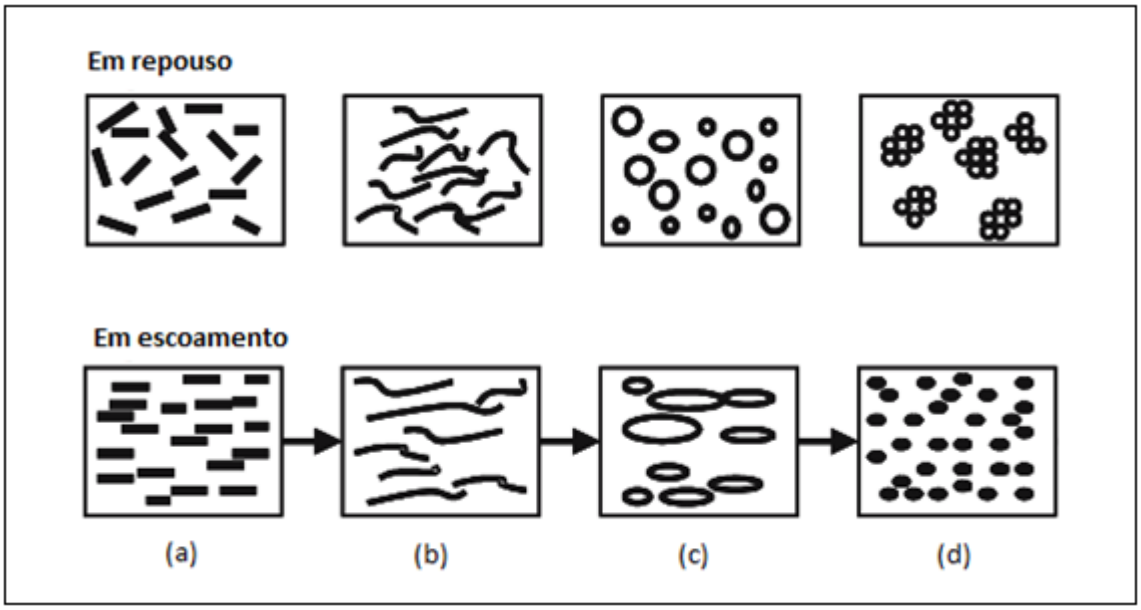

Figura 5 - (a) Orientação, (b) alongamento, (c) deformação, e (d) desagregação dos componentes de fluidos pseudoplásticos em escoamento (adaptado de Brummer, 2006).

$$\tau_{yx} = m(\dot{\gamma}_{yx})^n \quad \textbf{(3)}$$

$$\mu = \frac{\tau_{yx}}{\dot{\gamma}_{yx}} = (\dot{\gamma}_{yx})^{n-1} \quad \textbf{(4)}$$

Para valores de n no intervalo $[0, 1)$, o comportamento do fluido é dito pseudoplástico. Caso n seja igual a unidade, a lei das potências reduz-se à **Equação 1**, e o fluido é dito Newtoniano. Caso n seja maior do que a unidade, o comportamento é dito dilatante. Por outro lado, m pode ser visto como o valor da viscosidade aparente quando a taxa de cisalhamento é unitária.

A principal desvantagem desse modelo é não prever os platôs Newtonianos (ou seja, os valores de μ_0 e μ_∞). Além disso, a dimensão do coeficiente de consistência depende do índice de comportamento de escoamento, de forma que diferentes valores de m não podem ser comparados quando n variar de um fluido para outro. Apesar das limitações, este é provavelmente um dos modelos de maior uso e utilidade para aplicações em engenharia (Chhabra e Richardson, 2008).

Caso os desvios na lei das potências sejam muito pronunciados nas regiões de altas e baixas taxas de cisalhamento, é necessário levar-se em conta os valores de μ_0 e μ_∞. O modelo de Carreau incorpora esses valores e é dado pela **Equação 5**:

$$\frac{\mu - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = \left\{1 + \left(\lambda \dot{\gamma}_{yx}\right)^2\right\}^{(n-1)/2} \quad \textbf{(5)}$$

Nesse modelo n e λ são parâmetros de ajuste de curva baseados em considerações de estrutura molecular (ou seja, possuem significado físico). As viscosidades dos platôs Newtonianos também são incorporadas como parâmetros. O modelo de Carreau é capaz de descrever o comportamento pseudoplástico para uma grande faixa de valores de taxa de cisalhamento, mas conta com a complexidade adicional de possuir quatro parâmetros em invés de dois. O comportamento Newtoniano torna-se evidente quando $n = 1$, $\lambda = 0$ (ou ambos os casos), onde o modelo reduz-se a $\mu = \mu_0$ (Chhabra e Richardson, 2008; Barnes, 2000).

Por fim, outro modelo de ampla aceitação é a equação da viscosidade de Cross que, no caso de escoamento cisalhante simples, pode ser escrito de acordo com a **Equação 6**:

$$\frac{\mu - \mu_\infty}{\mu_0 - \mu_\infty} = \frac{1}{1 + k\left(\dot{\gamma}_{yx}\right)^n} \quad \textbf{(6)}$$

Como no modelo anterior, os parâmetros n e k auxiliam no ajuste da curva e μ_0 e μ_∞ são dados como parâmetros. Inicialmente Cross sugeriu como $^2/_3$ o valor de n, porém outros valores costumam fornecer resultados mais satisfatórios (Chhabra e Richardson, 2008).

3.2.1.2 - Fluidos viscoplásticos

Fluidos viscoplásticos são caracterizados pela presença de uma tensão de escoamento (τ_0), que deverá ser superada para que haja uma deformação irreversível no fluido (ou seja, um escoamento). Caso a tensão aplicada ao fluido seja menor que o valor característico de τ_0, o material deverá sofrer uma deformação elástica. Uma vez superado o valor de τ_0 (que é uma característica tanto do fluido quanto das condições empregadas no processo de medida), a curva de escoamento poderá ser linear ou não-linear, contanto que, em ambos os casos, não passe pela origem (**Figura 6**). Caso a curva de escoamento seja linear após superada a tensão

de escoamento, tem-se o que é conhecido como fluido de Bingham, ou plástico de Bingham (Chhabra e Richardson, 2008).

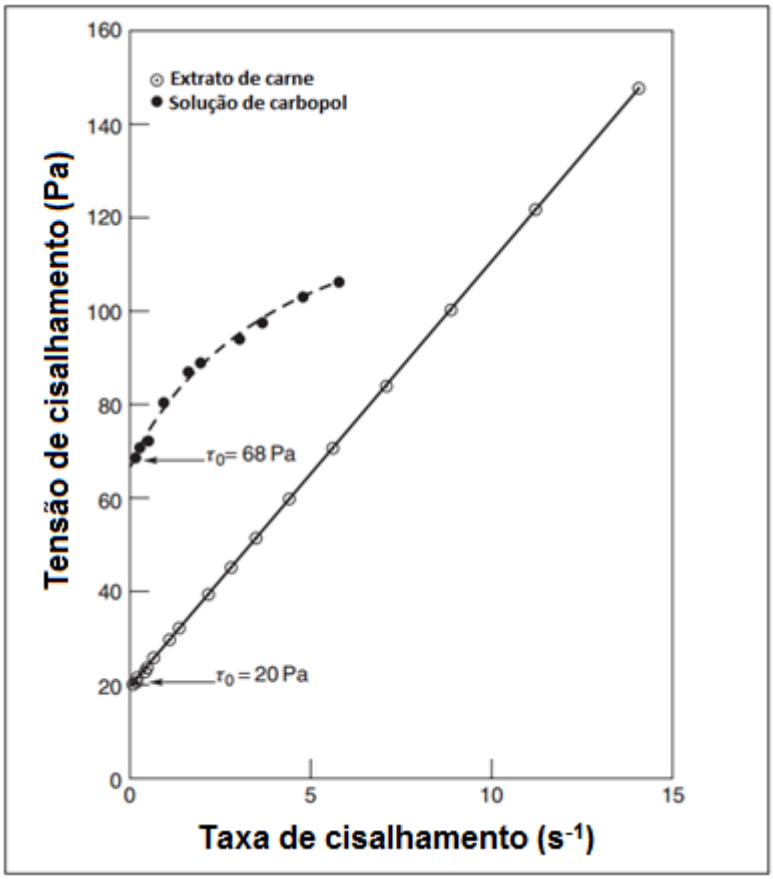

Figura 6 - Comportamentos típicos de fluidos viscoplásticos (Chhabra e Richardson, 2008).

Uma hipótese para o comportamento viscoplástico é a de que o fluido em repouso apresenta uma estrutura tridimensional suficientemente rígida para resistir a qualquer tensão externa menor que a tensão de escoamento. Para tensões maiores que τ_0, no entanto, há uma modificação estrutural que tanto pode ser reversível como irreversível, de forma que o material passa a se comportar como um fluido viscoso (Chhabra e Richardson, 2008).

Muitos autores interpretam a tensão de escoamento em termos de uma transição entre um estado "tipo-sólido" para um estado "tipo-líquido", que ocorre abruptamente, sob uma faixa extremamente limitada de valores de tensão ou taxa de cisalhamento (Uhlherr *et al.*, 2004). Os exemplos mais comuns de fluidos viscoplásticos incluem suspensões de material particulado, emulsões, gêneros

alimentícios, entre outros.

O modelo matemático mais usado para descrição do comportamento de um fluido viscoplástico é conhecido como modelo de Bingham, que em escoamento cisalhante unidimensional, é dado pela **Equação 7**:

$$\tau_{yx} = \tau_0 + \mu_B(\dot{\gamma}_{yx}) \qquad (\tau_{yx} > \tau_0) \qquad \textbf{(7a)}$$

$$\dot{\gamma}_{yx} = 0 \qquad (\tau_{yx} < \tau_0) \qquad \textbf{(7b)}$$

Os parâmetros τ_0 e μ_B são usados para o ajuste das curvas. Caso τ_0 seja nulo, o modelo reduz-se à descrição de um fluido Newtoniano, como na **Equação 1.** O modelo de Bingham é geralmente empregado na descrição do comportamento de suspensões concentradas, sendo a fase contínua composta por um fluido Newtoniano. Ressalta-se que o parâmetro μ_B é dado pela inclinação da parte *newtoniana* da curva de escoamento, e não é necessariamente igual à viscosidade da fase contínua (Chhabra e Richardson, 2008).

Muito utilizado também é o modelo de Herschel-Bulkley (**Equação 8**), que consiste numa generalização do modelo de Bingham para fluidos cujas curvas de escoamento sejam não lineares. Com o uso de três parâmetros (τ_0, m**,** n), esse modelo ajusta-se melhor aos dados experimentais de muitas substâncias viscoplásticas. Caso $n = 1$, a equação reduz-se ao modelo de Bingham (**Equação 7**); caso $\tau_0 = 0$, temos a lei das potências (**Equação 3**); no caso simultâneo de $n = 1$ e $\tau_0 = 0$, temos a "lei de Newton da viscosidade" (**Equação 1**) (Barnes, 2000).

$$\tau_{yx} = \tau_0 + m(\dot{\gamma}_{yx})^n \qquad (\tau_{yx} > \tau_0) \qquad \textbf{(8a)}$$

$$\dot{\gamma}_{yx} = 0 \qquad (\tau_{yx} < \tau_0) \qquad \textbf{(8b)}$$

Um exemplo do uso do modelo de Herschel-Bulkley é ilustrado pela **Figura 7** no ajuste de dados da curva de escoamento de uma solução polimérica. Os valores obtidos pelo autor são: $\tau_0 = 0{,}64$ Pa, $m = 0{,}31$ e $n = 0{,}71$ (Barnes, 2000).

Um terceiro modelo usado para a descrição de comportamento viscoplástico é o modelo de Casson, dado pela **Equação 9**:

$$(|\tau_{yx}|)^{\frac{1}{2}} = (|\tau_0|)^{\frac{1}{2}} + (\mu_c|\dot{\gamma}_{yx}|)^{\frac{1}{2}} \qquad (\tau_{yx} > \tau_0) \qquad \textbf{(9a)}$$

$$\dot{\gamma}_{yx} = 0 \qquad (\tau_{yx} < \tau_0) \qquad \textbf{(9b)}$$

Este modelo é geralmente usado para a descrição do comportamento reológico de iogurtes, purês de tomate, chocolate derretido, materiais biológicos (principalmente sangue), entre outros. Essencialmente, o modelo de Casson é o modelo de Bingham com todos os termos elevados a potencia $^1/_2$, o que garante uma transição mais suave entre as regiões *newtonianas* e de tensão de escoamento; ele prevê uma redução da viscosidade aparente quando a taxa de cisalhamento é aumentada (Chhabra e Richardson, 2008; Macosko, 1992).

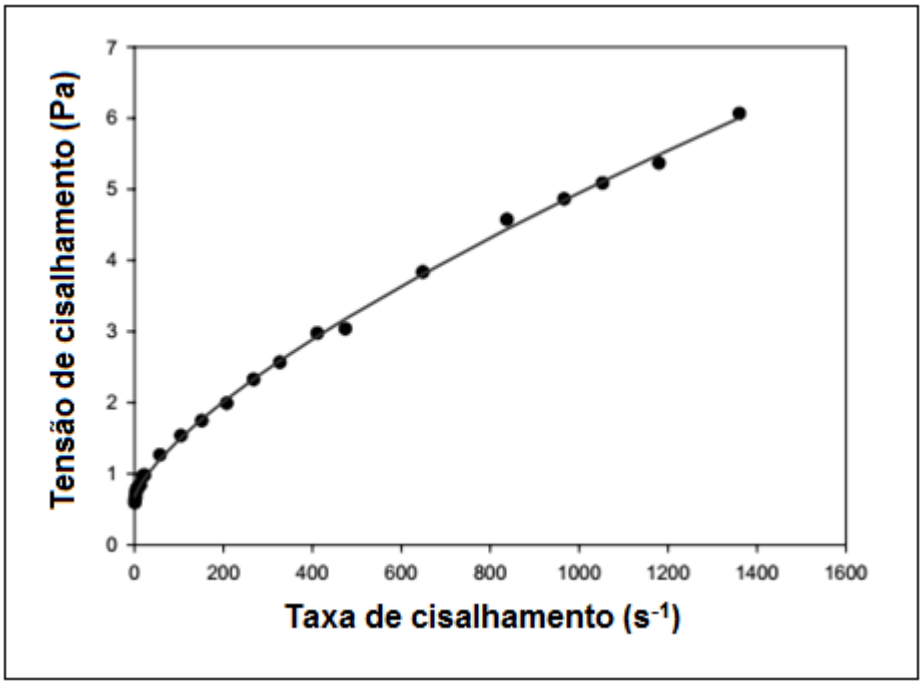

Figura 7 - Ajuste de dados reológicos da curva de escoamento de uma solução polimérica pelo modelo de Herschel-Bulkley (Barnes, 2000).

3.2.1.3 - Fluidos Dilatantes

O comportamento desta classe de fluidos caracteriza-se pelo aumento da viscosidade aparente quando há um aumento na taxa de cisalhamento. Assim como fluidos pseudoplásticos, os fluidos dilatantes não apresentam tensão de escoamento. Uma possível explicação para o aumento na viscosidade pode ser dada em termos da porosidade do sistema, que é mínima no estado de repouso. Em

baixas taxas de cisalhamento, o líquido pode lubrificar o movimento das partículas presentes, tendo-se assim baixas tensões. Por outro lado, em altas taxas cisalhantes o material dilatante expande-se ligeiramente (**Figura 8**), de forma que não há mais fluido suficiente para a atual porosidade. Dessa forma torna-se impossível prevenir o contato direto entre as partículas sólidas, e o atrito resultante é capaz de elevar rapidamente a viscosidade (Chhabra e Richardson, 2008).

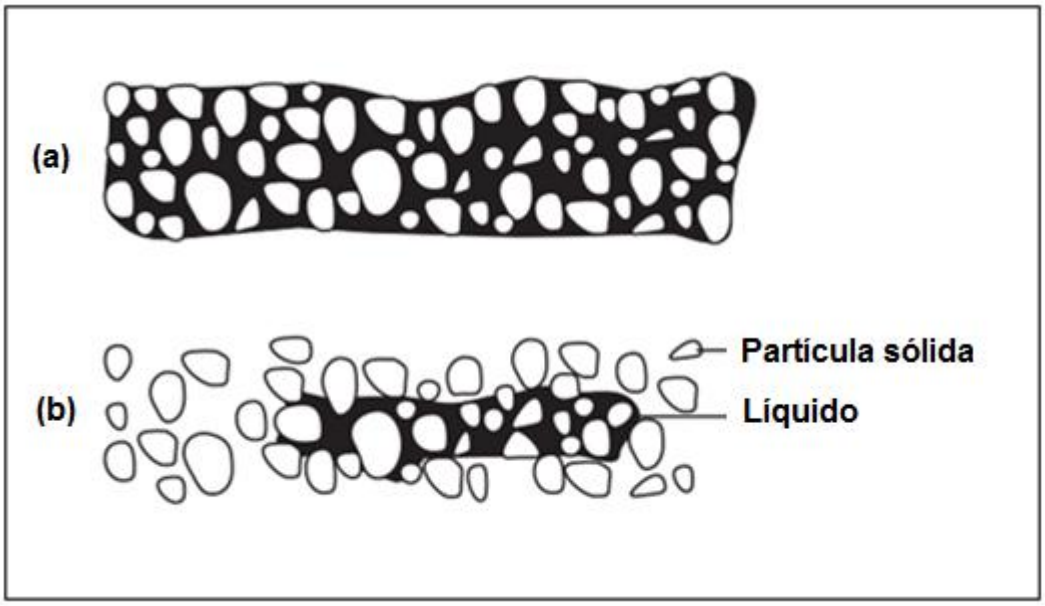

Figura 8 - (a) Fluido dilatante no repouso e (b) em escoamento cisalhante (Chhabra e Richardson, 2008).

Dentre os fluidos independentes do tempo, a classe dos fluidos dilatantes foi, provavelmente, a que obteve menor atenção até agora por parte dos cientistas e o modelo mais comumente empregado para descrever o comportamento dilatante é a lei das potências (**Equação 2**). Nesse caso, o parâmetro n é maior que a unidade.

Exemplos de fluidos dilatantes incluem soluções concentradas de amido e pastas de cimento, suspensões de areia, soluções poliméricas (gomas, polissacarídeos), bem como soluções de policloreto de vinila. É interessante destacar que o comportamento dilatante pode ser observado em suspensões de concentrações moderadas, sob altas taxas de cisalhamento, enquanto, para o mesmo sistema, o comportamento pode apresentar-se pseudoplástico, sob baixas taxas de cisalhamento (Ammar, 2014).

3.2.2 Fluidos Dependentes do Tempo

Há casos em que a viscosidade não é função somente da taxa de cisalhamento, mas também do tempo pelo qual o fluido está sujeito ao cisalhamento. Por exemplo, para uma taxa de cisalhamento constante, a viscosidade aparente de um determinado fluido pode diminuir progressivamente, devido à quebra das estruturas internas do material. O comportamento contrário, embora bem mais raro, também é conhecido e não deve ser confundido com o fenômeno de gelificação, no qual sistemas de alta viscosidade evoluem para a formação de géis “físicos”, geralmente por conta de uma redução na temperatura do sistema (Brummer, 2006).

3.2.2.1 Fluidos Tixotrópicos

A tixotropia caracteriza-se pela diminuição da viscosidade aparente, devido à quebra na estrutura interna de um material pela ação de uma dada taxa de cisalhamento, ao longo do tempo. Este fenômeno é reversível, pois, após a remoção da força aplicada, as ligações quebradas podem ser reconstituídas, gerando-se assim novas estruturas internas. Como exemplos de fluidos tixotrópicos encontram-se a maionese, certas tintas, dispersões de água e bentonita, soluções de proteínas e gêneros alimentícios (Chhabra e Richardson, 2008).

Caso a curva de escoamento seja medida em um experimento no qual a taxa de cisalhamento seja mantida constante por um determinado período de tempo e então aumentada em valores específicos até um valor máximo, seguida de uma diminuição do cisalhamento até zero, pelo mesmo procedimento, tem-se um *loop* de histerese como mostrado na **Figura 9**.

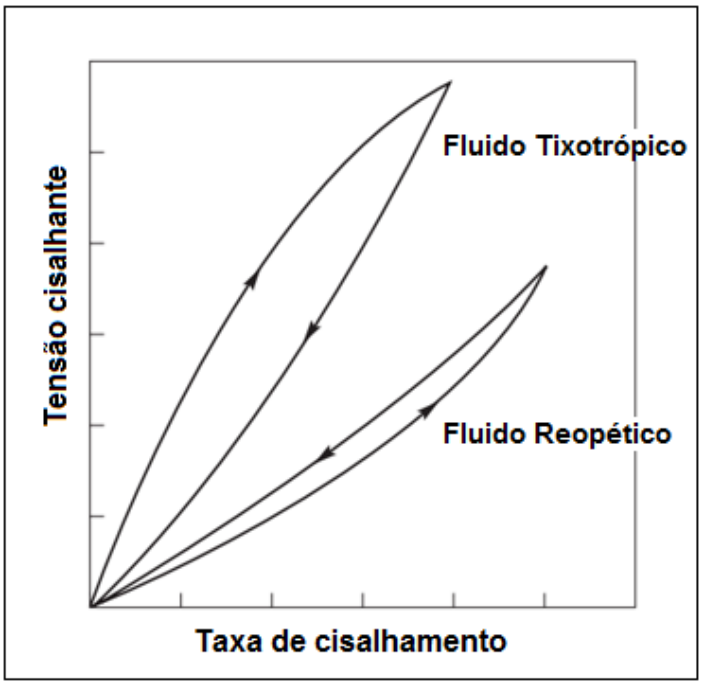

Figura 9 - *Loops* de histerese para fluidos tixotrópicos e reopéticos (Chhabra e Richardson, 2008).

A altura, o formato, e a área da curva dependem de fatores como a natureza do fluido, a duração do cisalhamento, a taxa de aumento/decréscimo do cisalhamento, bem como o histórico cinemático da amostra. Grosso modo, quanto maior a área encerrada, mais forte é o comportamento de dependência em relação ao tempo (Chhabra e Richardson, 2008).

3.2.2.2 Fluidos Reopéticos

Fluidos que exibem um aumento na viscosidade aparente quando submetidos a uma taxa de cisalhamento constante ao longo do tempo são classificados como reopéticos. Nesses fluidos, estruturas internas são formadas durante o cisalhamento e quebram-se no repouso (**Figura 9**). Deve-se levar em consideração nesses casos que as partículas contidas na fase dispersa possuem uma tendência à aglomeração, a qual é aumentada pela ação do cisalhamento imposto (Chhabra e Richardson, 2008).

Esse comportamento intrigante foi demonstrado em 1935, no experimento de dois cientistas, H. Freundlich e F. Juliusburger, em que, para uma suspensão 42% (p/v) de sulfato de cálcio hidratado (gesso) em água, o tempo de solidificação no repouso era de 40 minutos; no entanto, com uma leve agitação, esse tempo diminuiu

para apenas 20 segundos. Foi observado que um leve movimento cisalhante facilitava a estruturação do material, porém movimentos mais intensos poderiam destruir a sua estrutura (Brummer, 2006). Deve haver, portanto, uma taxa crítica para a qual formação de estruturas internas no material é favorecida. Um exemplo de comportamento reopético para um poliéster saturado é apresentado na **Figura 10**.

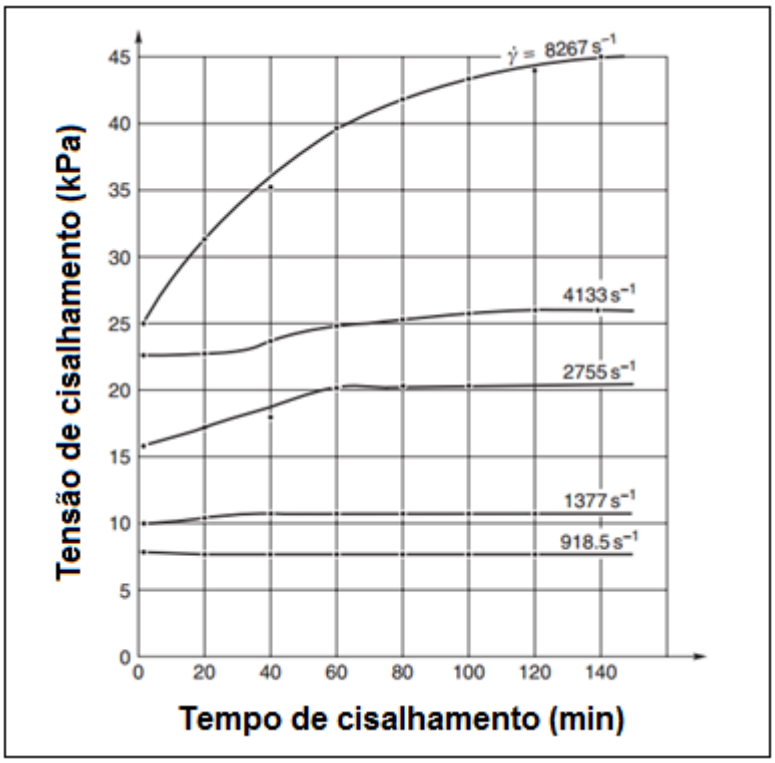

Figura 10 - Comportamento reopético de um poliéster saturado (Chhabra e Richardson, 2008).

3.3 Fluidos Viscoelásticos

Fluidos viscoelásticos são aqueles capazes de exibir um comportamento de sólido elástico ou de um fluido viscoso, a depender das condições de deformação impostas, de modo que a distinção entre solidez e fluidez, viscosidade e elasticidade é um tanto quanto arbitrária. Não é incomum um material comportar-se como fluido em determinadas situações e como sólido em outras. Na ausência de comportamento dependente do tempo, muitos materiais exibem um caráter intermediário entre os casos limites de um sólido perfeito e um fluido Newtoniano,

conhecido como viscoelasticidade (Barnes, 2000; Chhabra e Richardson, 2008).

No caso de um sólido perfeito, este obedece à lei de Hooke da elasticidade (**Equação 10**) que, para uma situação de cisalhamento simples, estabelece uma relação linear entre a deformação (γ_{yx}) e a tensão aplicada no material (τ_{yx}) com constante de proporcionalidade conhecida como módulo de Young (G) (Chhabra e Richardson, 2008).

$$\tau_{yx} = G\gamma_{yx} \tag{10}$$

Nota-se que o tempo não participa na **Equação 10**, de modo que em um sólido perfeito uma deformação implica o imediato aparecimento de uma tensão, e vice-versa. Ao cessar-se a tensão imposta, o corpo retorna a sua forma e volume originais. No entanto, se a força aplicada for capaz de exceder uma tensão limite de escoamento, uma recuperação completa não é possível, resultando numa deformação progressiva (Barnes, 2000).

No outro extremo observa-se o comportamento Newtoniano dos fluidos viscosos, para o qual a tensão cisalhante é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento (**Equação 1**). Nesse caso, uma deformação irreversível, com uma taxa constante, surge imediatamente após o aparecimento da tensão, e desaparece logo após a interrupção desta (Barnes, 2000; Chhabra e Richardson, 2008).

Um esquema da resposta típica de um material viscoelástico (bem como os extremos deste comportamento) é mostrado na **Figura 11.** O eixo das abscissas corresponde à deformação percentual do material, enquanto o eixo das ordenadas representa o tempo. Entre os tempos t_0 e t_1, tem-se a aplicação de uma tensão súbita e constante. O ensaio no qual os dados de deformação dos materiais viscoelásticos são obtidos dessa forma é conhecido como experimento de recuperação de tensão ou *creep* (Brummer, 2006). Dentre os materiais que exibem comportamento viscoelástico estão os polímeros, polímeros fundidos, o fluido sinovial, algumas borrachas, silicones e argilas, dentre outros (Chhabra e Richardson, 2008).

No estudo do comportamento viscoelástico dos fluidos, um parâmetro que surge com frequência é o número de Deborah (De). Esse grupo adimensional é dado pela razão entre o tempo de relaxação (θ), relacionado ao período que o material

leva para ajustar-se às deformações e tensões aplicadas, e um tempo característico (t_e), relacionado com a duração do experimento.

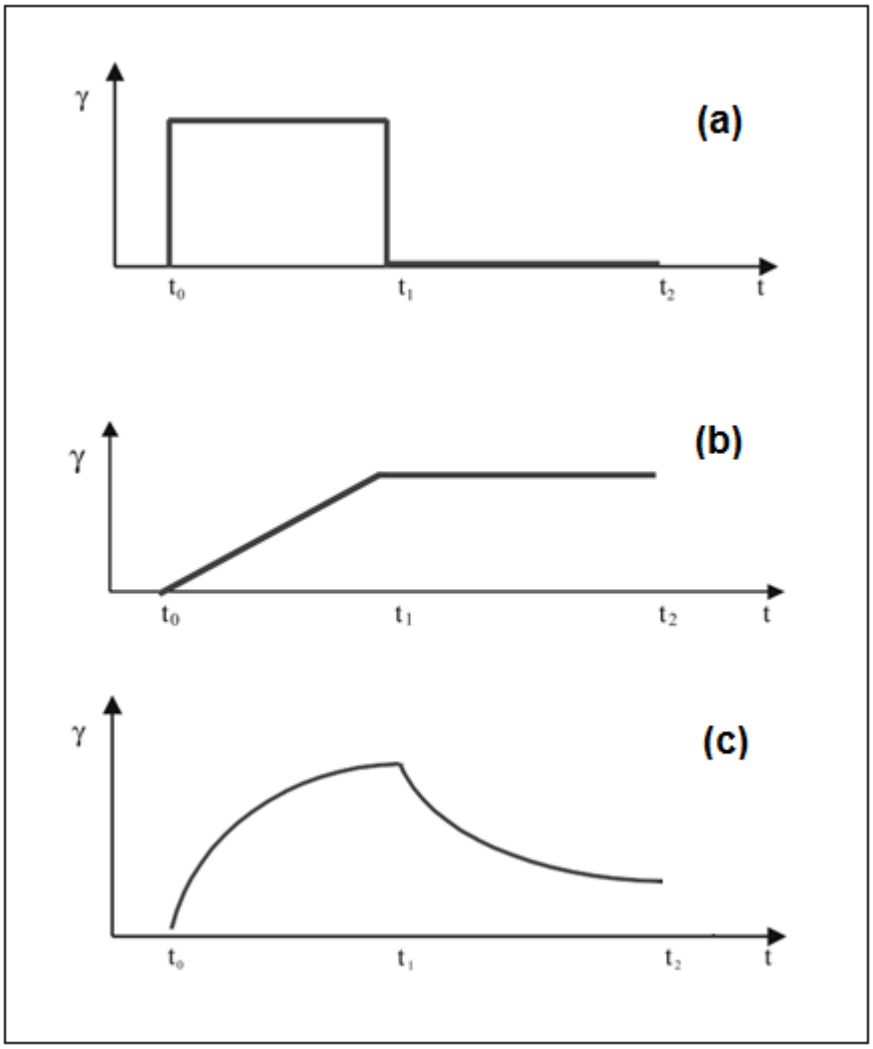

Figura 11 - (a) Respostas típicas de um sólido elástico, (b) de um fluido Newtoniano e (c) de um fluido viscoelástico, em um experimento de *creep* (Brummer, 2006).

Um alto valor de De indica que não houve tempo suficiente para que os elementos de fluido se reajustassem à tensão imposta; logo, uma resposta elástica é esperada. Por outro lado, baixos valores de De indicam uma resposta de caráter essencialmente viscoso (Barnes, 2000).

A extensão do fenômeno viscoelástico é, portanto, determinada por uma combinação entre as propriedades dos materiais e as condições impostas no escoamento. Os limites do comportamento viscoso e elástico são dados por $De \rightarrow 0$ e $De \rightarrow \infty$, respectivamente. No entanto, a principal dificuldade no uso do número de

Deborah diz respeito ao tempo de relaxação, que para muitos materiais viscoelásticos pode diferir, caso condições de escoamento diversas sejam empregadas (Chhabra e Richardson, 2008).

Ao longo do estudo dos fluidos viscoelásticos, uma das primeiras tentativas de modelagem matemática apareceu no chamado modelo de Maxwell. Apesar de simples, esse modelo captura as principais características do comportamento viscoelástico, além de servir de ponto de partida para vários modelos posteriores (Chhabra e Richardson, 2008). O modelo de Maxwell pode ser entendido como dois componentes mecânicos conectados em série, uma mola (parte puramente elástica) e um amortecedor (parte puramente viscosa), cuja representação gráfica é mostrada na **Figura 12a**. Para pequenas deformações, os elementos elásticos podem ser usados para representar as microestruturas capazes de armazenar energia, enquanto os amortecedores representam os elementos capazes de dissipar a energia (Barnes, 2000).

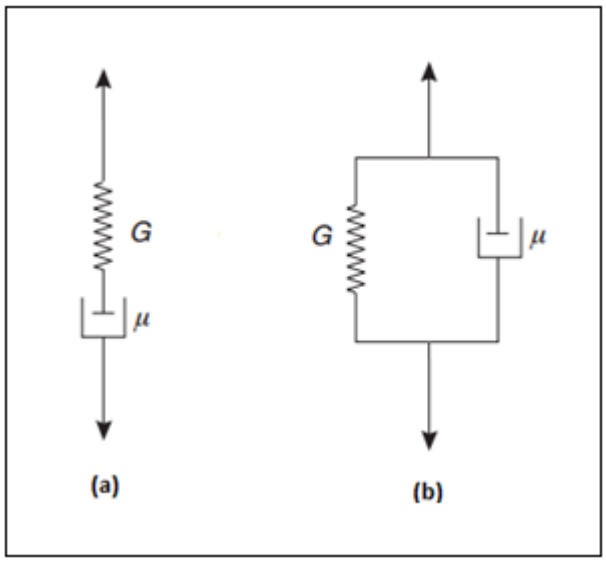

Figura 12 - Representação gráfica (a) do modelo de Maxwell e (b) do modelo de Kelvin-Voigt (Chhabra e Richardson, 2008).

Matematicamente, o modelo de Maxwell é dado pela **Equação 11**. Nesse caso, $\dot{\tau}$ é a derivada temporal da tensão cisalhante, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação total (ou seja, da mola e do amortecedor) e θ é o tempo de relaxação (definido como a razão entre a viscosidade *newtoniana* e o módulo de Young).

$$\tau + \theta\dot{\tau} = \mu\dot{\gamma} \qquad \textbf{(11)}$$

A forma mais simples de obter-se informações a partir desse modelo é considerar uma pequena deformação instantânea, que é mantida constante. Com isso, o termo da direita na **Equação 11** torna-se nulo, de forma que a integração da equação resultante é direta, por separação de variáveis. A solução é apresentada na **Equação 12**, com condição inicial $\tau(0) = \tau_m$, onde τ_m é valor máximo da tensão aplicada. A **Equação 12**, portanto, descreve o decaimento da tensão com o tempo, quando uma rápida deformação é aplicada. Esse teste simples pode ser usado para avaliar propriedades de um determinado material como, por exemplo, o módulo de Young e o tempo de relaxação (Chhabra e Richardson, 2008).

$$\tau = \tau_m \, exp(-t/\theta) \qquad \textbf{(12)}$$

Uma característica do modelo de Maxwell é a resposta predominantemente de comportamento fluido. Assim, a modelagem do comportamento do sólido viscoelástico é melhor descrita quando os componentes mecânicos (a mola e o amortecedor) são arranjados em paralelo, dando origem ao chamado modelo de Kelvin-Voigt, **Figura 12b** (Barnes, 2000). Nesse caso, o arranjo em paralelo implica que as deformações serão idênticas em ambos os componentes, enquanto a tensão total será dada pela soma das tensões na mola e no amortecedor. As soluções para a equação do modelo de Kelvin-Voigt são ligeiramente diferentes e podem ser encontradas com mais detalhes em Chhabra e Richardson (2008).

Capítulo 4 - Petróleos Parafínicos

O petróleo parafínico é uma mistura complexa de componentes com diferentes grupos funcionais, podendo conter moléculas parafínicas, aromáticas, resinas, asfaltenos e hidrocarbonetos leves, além de diferentes materiais inorgânicos. As parafinas, por sua vez, são alcanos cuja cadeia carbônica geralmente varia entre dezesseis até cem carbonos, sendo, em muitas circunstâncias, responsáveis por vários problemas encontrados durante a produção, transporte e o armazenamento do petróleo (Singh e Fogler, 1999).

Nas operações de extração de petróleo *offshore,* é muito comum a existência de água emulsificada, que pode atingir até 70% em volume. A presença de uma fase aquosa, por sua vez, é capaz de aumentar a viscosidade da emulsão resultante. Segundo Visintin *et al*. (2008), quando a parafina é abundante no meio contínuo, à medida que a quantidade de água é aumentada, a emulsão A/O exibe um aumento na viscosidade, bem como na tensão de escoamento (**Figura 13b**) e no ponto de fluidez, que é definido como a temperatura mínima na qual o óleo pode fluir (**Figura 13a**). Esse fato é agravado, pois, geralmente, há um aumento contínuo na fração de água no óleo durante a extração.

Em cenários de produção multifásica de petróleo, podem aparecer problemas nas operações de reinício do bombeamento, caso a quantidade de água não tenha sido levada em consideração nas estimativas do ponto de fluidez e de tensão de escoamento. Enquanto o efeito reológico da água dispersa em óleo bruto está atualmente bem caracterizado, presta-se pouca atenção ao impacto da água emulsificada no óleo em processos de gelificação (Paso *et al.*, 2009a; Visintin *et al.*, 2008).

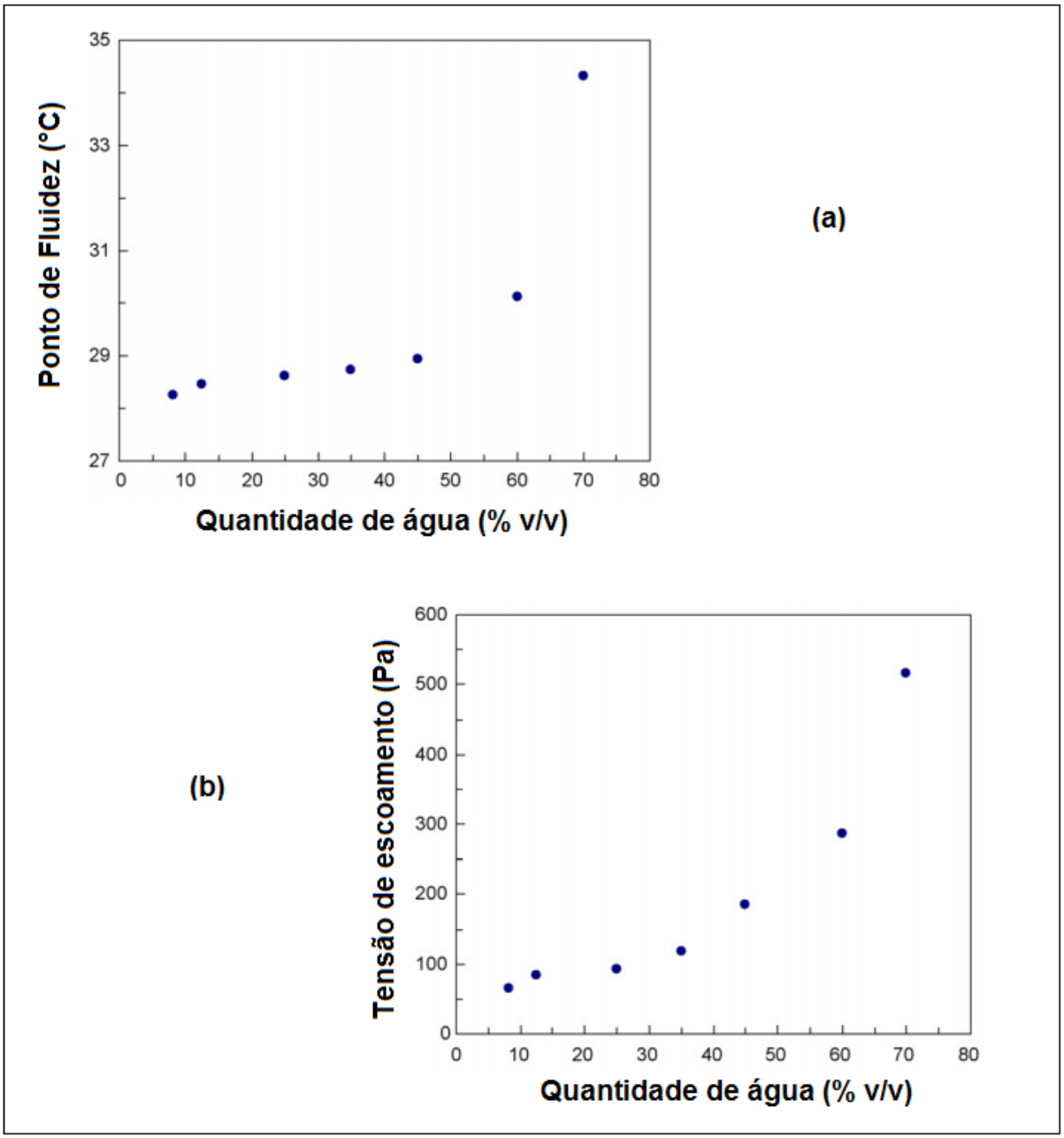

Figura 13 - (a) Aumento na temperatura do ponto de fluidez, e (b) na tensão de escoamento para quantidades crescentes de água emulsificada em óleo parafínico (Visintin *et al.*, 2008).

Moléculas de superfície ativa (anfifílicas), como algumas presentes naturalmente no óleo bruto (resinas e asfaltenos, por exemplo), podem promover a estabilidade das emulsões por meio da formação de filmes nas interfaces óleo-água, capazes de reduzir a atração entre as gotas. O filme interfacial forma uma barreira física entre a fase dispersa e a fase contínua, cujo impedimento estérico previne a coalescência das gotas. (Singh e Fogler, 1999; Paso *et al.*, 2009a). As parafinas,

como moléculas apolares, não possuem tendência natural em aderir nas gotículas de água. No entanto, em baixas temperaturas, a afinidade dos cristais de parafina pela interface óleo-água é aumentada devido à adesão de moléculas anfifílicas, capazes de reduzir a tensão interfacial. Dessa forma há uma contribuição indireta para o aumento da estabilidade das emulsões que decorre da presença de parafinas. (Paso *et al.*, 2009a).

O fenômeno de cristalização de parafinas é bastante comum durante o processo de produção. No interior dos reservatórios e poços petrolíferos, o óleo depara-se com temperaturas entre 70 a 150 °C e pressões entre 8.000 a 15.000 psi, de forma que toda a parafina permanece solubilizada. Nesse caso, com temperaturas bem acima da TIAC, o comportamento reológico do petróleo parafínico é Newtoniano. Porém, ao longo da extração, a solubilidade da parafina diminui drasticamente, devido à transferência do seio da fase oleosa para o ambiente marinho (em torno de 4 °C), de modo que esta passa a depositar-se no interior da tubos. Esse depósito é capaz de diminuir a vazão do bombeamento do óleo e, em certas circunstâncias, até mesmo impedir o seu fluxo (Venkatesan *et al*., 2005). Um exemplo de tubulação cujo diâmetro foi diminuído devido à deposição de parafina é mostrado na **Figura 14**.

Figura 14 - Seção transversal de uma tubulação altamente afetada pela deposição contínua de parafina (Tukenov, 2014).

Em casos de paradas operacionais no bombeamento, seja por questões de segurança ou manutenção preventiva, a situação é ainda mais grave, pois o fluido

contido na tubulação submarina resfria-se de forma quiescente (ou seja, em repouso ou em baixíssimas tensões cisalhantes). Com isso, moléculas de parafina cristalizam-se e podem formam um gel que concede alta tensão de escoamento para o fluido. Durante o resfriamento, os cristais passam pelo processo de nucleação no seio da fase contínua e/ou adsorvem na interface das gotas de água (**Figura 15**). É importante ressaltar que a diminuição da temperatura do óleo bruto favorece não só a precipitação dos cristais de parafina, como também o crescimento e aumento das interações entre os eles (Paso *et al.*, 2009a; Visintin *et al*., 2008).

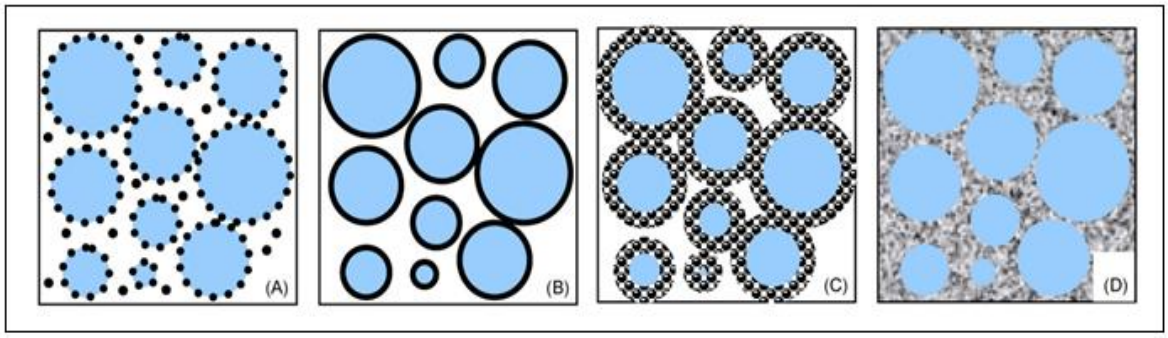

Figura 15 - (a) A parafina cristalizada pode adsorver na superfície das gotas ou (b) cobri-las, estabilizando assim a emulsão. (c) Flocos de parafina continuam crescendo nas camadas adjacentes e também entre as gotas, durante o resfriamento (d) até que a água fica completamente aprisionada no interior da estrutura cristalina (Visintin *et al*., 2008).

No caso de uma tubulação gelificada, para reiniciar-se o bombeamento, uma pressão adicional deve ser aplicada por um período de tempo prolongado, de forma a permitir que as ondas mecânicas propaguem-se axialmente e destruam a estrutura do gel. Mesmo quando as ondas de pressão são capazes de alcançar a saída da tubulação, as vazões durante a sua propagação são baixas, bem como as taxas de cisalhamento encontradas nestas situações, geralmente da ordem de 10^{-4} s^{-1} (Borghi, 2003; Venkatesan *et al*., 2005).

Tanto na presença como na ausência de água emulsificada, o óleo gelificado exibe comportamento pseudoplástico e apresenta tensão de escoamento. Um balanço aproximado de forças para uma seção de tubulação contendo material gelificado é dado na **Equação 13,** onde ΔP representa a diferença de pressão mínima requerida para que haja fluxo na linha, τ_0 representa a tensão de

escoamento do fluido, L o comprimento, e D o diâmetro da seção transversal da tubulação em questão. Um modelo matemático capaz de prever adequadamente a tensão de escoamento de petróleos parafínicos seria útil na estimação da pressão mínima necessária para o reinício do escoamento. (Davidson *et al*., 2004).

$$\Delta P \geq \frac{4\tau_0 L}{D} \tag{13}$$

No contexto da remediação física dos problemas causados pelo depósito de parafina, a implementação de procedimentos adequados requer dados sobre a tensão de escoamento dos géis formados, da extensão da deposição e da natureza desse gel. Esse conhecimento pode ser usado na escolha da técnica de remoção de depósito e na correta administração da mesma. As opções geralmente empregadas são a raspagem mecânica interna da tubulação e o uso de calor para amolecimento do gel. A raspagem mecânica pode mostrar-se inapropriada, caso a resistência do gel seja muito elevada. Dessa forma, o uso de um método térmico para diminuir a resistência do gel, seguido da raspagem, pode ser mais eficiente. (Nguygen *et al*., 2006).

Lin *et al*. (2011) demonstraram que os depósitos de parafinas nas tubulações aumentam com o passar do tempo, assim como a resistência do gel formado, de forma que a remoção desses depósitos fica cada vez mais custosa. Como, devido à razões econômicas, as operações de raspagem devem ocorrer em um menor número de vezes possível, para se chegar a uma escala otimizada de raspagem é muito importante entender também como comporta-se a parafina durante seu processo de “envelhecimento” na tubulação (Venkatesan *et al*., 2005).

4.1 Cristalização e Formação de Depósitos de Parafina

Entre os principais fatores de influência no processo de cristalização da parafina estão a taxa de resfriamento, a tensão cisalhante e a própria natureza da parafina contida no óleo. Durante a deposição nas paredes da tubulação, a taxa de resfriamento é determinada pela temperatura do óleo, a temperatura da parede e as propriedades de transferência de calor entre o sistema e a vizinhança. A tensão cisalhante exercida sobre os depósitos de parafina deve-se ao fluxo do óleo na tubulação. A composição do óleo, por sua vez, pode variar bastante dependendo do

local onde o poço foi perfurado (Oh e Deo, 2011).

Entre os mecanismos de deposição de parafina comumente citados estão a difusão molecular, a dispersão cisalhante, a aglomeração de partículas, a difusão browniana e a sedimentação gravitacional. Dentre estas, a difusão molecular é tido como o processo de deposição dominante. De acordo com este mecanismo, moléculas de parafina próximas das paredes da tubulação (cuja temperatura encontra-se abaixo da TIAC) cristalizam-se e formam uma camada incipiente de parafina. Surge então um gradiente devido à diferença de concentração de parafina entre a parede e o seio do óleo, cuja força motriz faz com que moléculas de parafina sejam difundidas em direção às paredes da tubulação. Esse transporte consiste de dois fluxos mássicos: um convectivo, do seio do óleo até a interface do depósito e um difusivo, que é interno à camada de parafina depositada, como pode ser observado na **Figura 16** (Huang *et al*., 2011).

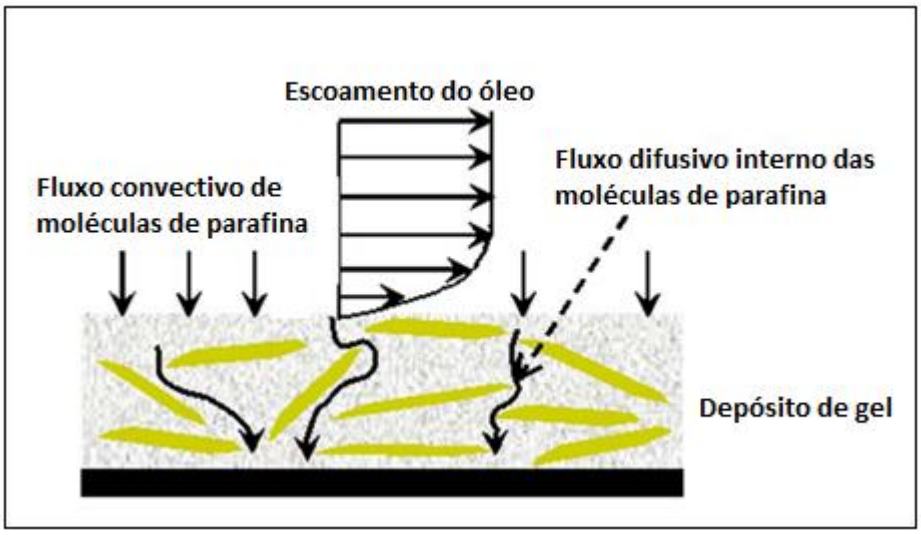

Figura 16 - Representação esquemática do processo de deposição de parafina (adaptado de Venkatesan *et al*., 2005).

De acordo com observações ao microscópio feitas por Kané *et al*. (2003) da morfologia dos cristais, na precipitação de parafina sob condições estáticas (ou seja, na ausência de cisalhamento) formam-se cristais lamelares relativamente grandes, dando origem a um gel coloidal com elevada temperatura de gelificação e tensão de escoamento, possivelmente devido às interações laterais entre as lamelas. No entanto, sob condições de cisalhamento, o crescimento lateral dos cristais fica

comprometido, e pequenos cristais em formato de disco são formados em elevadas quantidades, de forma que, nesse caso, não é possível alcançar-se um gel com uma malha extensa e interconectada (**Figura 17**). Portanto, é razoável supor que quanto maior for o cisalhamento aplicado durante o resfriamento do óleo, menor será a força do gel formado, conforme observado por Barbato *et. al* (2014).

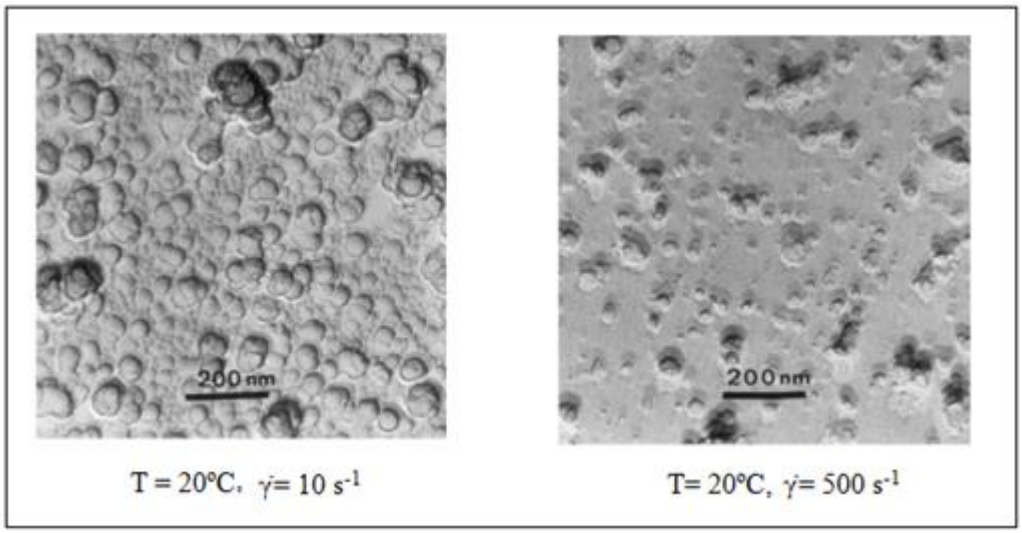

Figura 17 - Comparação entre o tamanho dos cristais de parafina formados na mesma temperatura (20 °C), sob diferentes taxas de cisalhamento (Kané *et al*., 2003).

Segundo Venkatesan *et al*. (2005), em condições quiescentes, maiores taxas de resfriamento resultaram em menores valores de tensão de escoamento (**Figura 18a**). Esse resultado é explicado com base no tempo disponível para o crescimento dos cristais de parafina. Comparando-se taxas (entre as mesmas temperaturas iniciais e finais), observou-se que sob taxas de resfriamento menores há um tempo maior para a formação de cristais maiores, que conferem valores pronunciados de tensão de escoamento ao fluido. Em um resfriamento rápido, por sua vez, a taxa de precipitação dos cristais também é rápida, o que contribui para a formação de cristais menores. Como, segundo os autores, a quantidade total de parafina precipitada deverá ser a mesma em qualquer taxa de resfriamento imposta (considerando-se as mesmas temperaturas iniciais e finais), a formação de um grande número de cristais implica em um tamanho muito reduzido. Em concordância com os resultados de Venkatesan *et al*. (2005), Chang *et al*. (2000) e Kané *et al*. (2003), observaram que, sob condições quiescentes, a temperatura de gelificação e

a tensão de escoamento decrescem com o aumento da taxa de resfriamento. Zhao *et al*. (2012a) também observou imagens de cristais menores quando maiores taxas de resfriamento foram utilizadas nos ensaios (**Figura 19**).

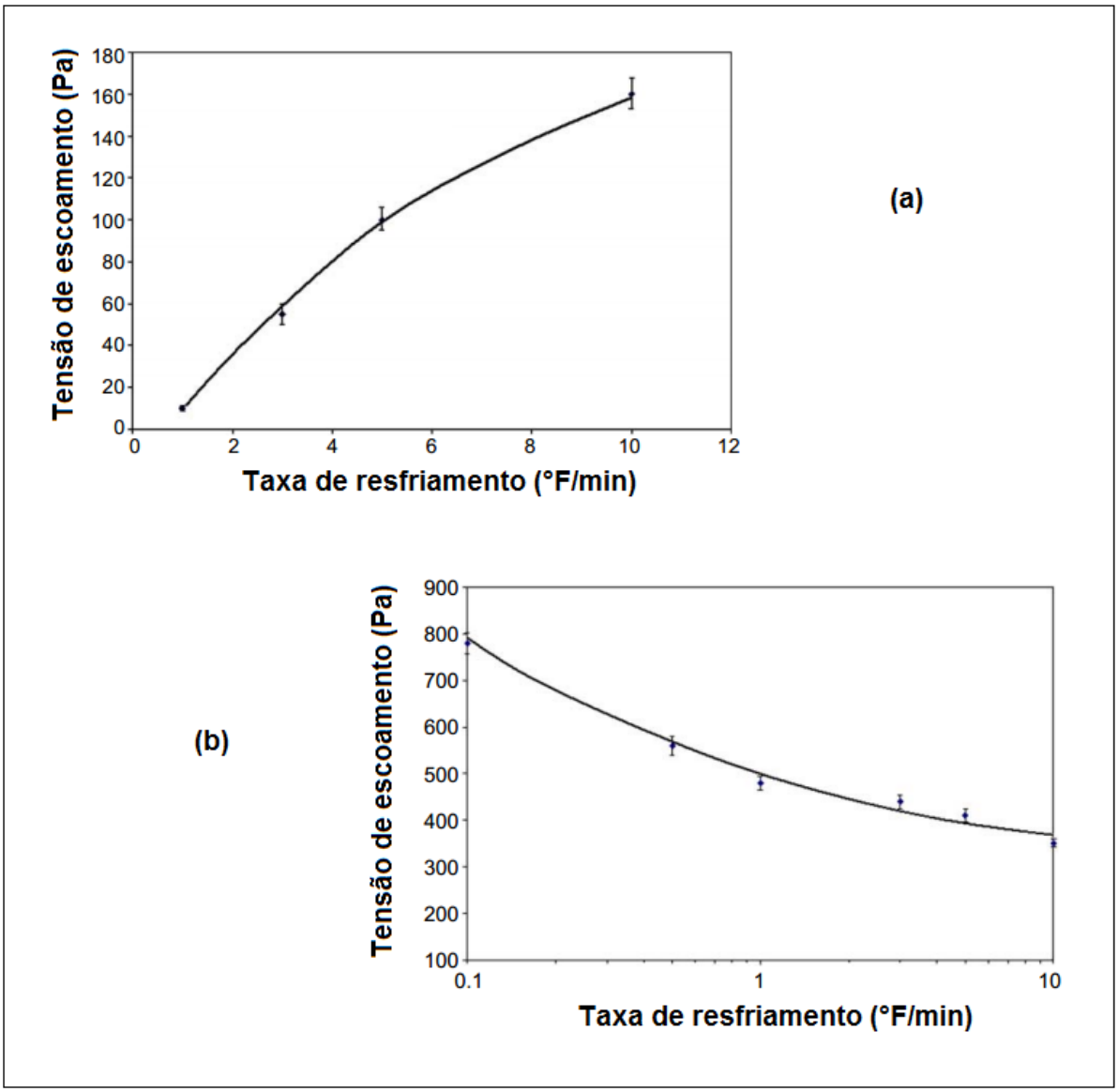

Figura 18 - Tensão de escoamento em diferentes taxas de resfriamento (a) sob resfriamento quiescente e (b) sob cisalhamento constante de 5 Pa (Venkatesan *et al*., 2005).

Quando o resfriamento é feito na presença de uma tensão ou taxa cisalhante constante, o resultado é oposto ao encontrado para o resfriamento quiescente (**Figura 18b**). Isso é explicado pelo maior tempo de exposição ao cisalhamento para situações com menores taxas de resfriamento. O cisalhamento tem um efeito de

degradação da estrutura cristalina recém-formada, resultado em géis com partículas menores, e consequentemente exibindo menores tensões de escoamento (Venkatesan *et al*., 2005).

Venkatesan *et al*. (2005) observaram que, para um sistema modelo composto de óleo mineral Coray®-15 e parafina de cadeia entre 22 e 39 carbonos, a taxa de cisalhamento durante o resfriamento apresentou dois efeitos competitivos nos valores de tensão de escoamento: em baixas taxas (0,1 s^{-1}), há uma tendência de agregação dos cristais formados (resultando em um aumento na tensão de escoamento, em comparação com o resfriamento quiescente). Porém para taxas maiores (1,0 s^{-1}) sobrepõe-se uma tendência de quebra dos cristais (resultando em uma diminuição da tensão de escoamento).

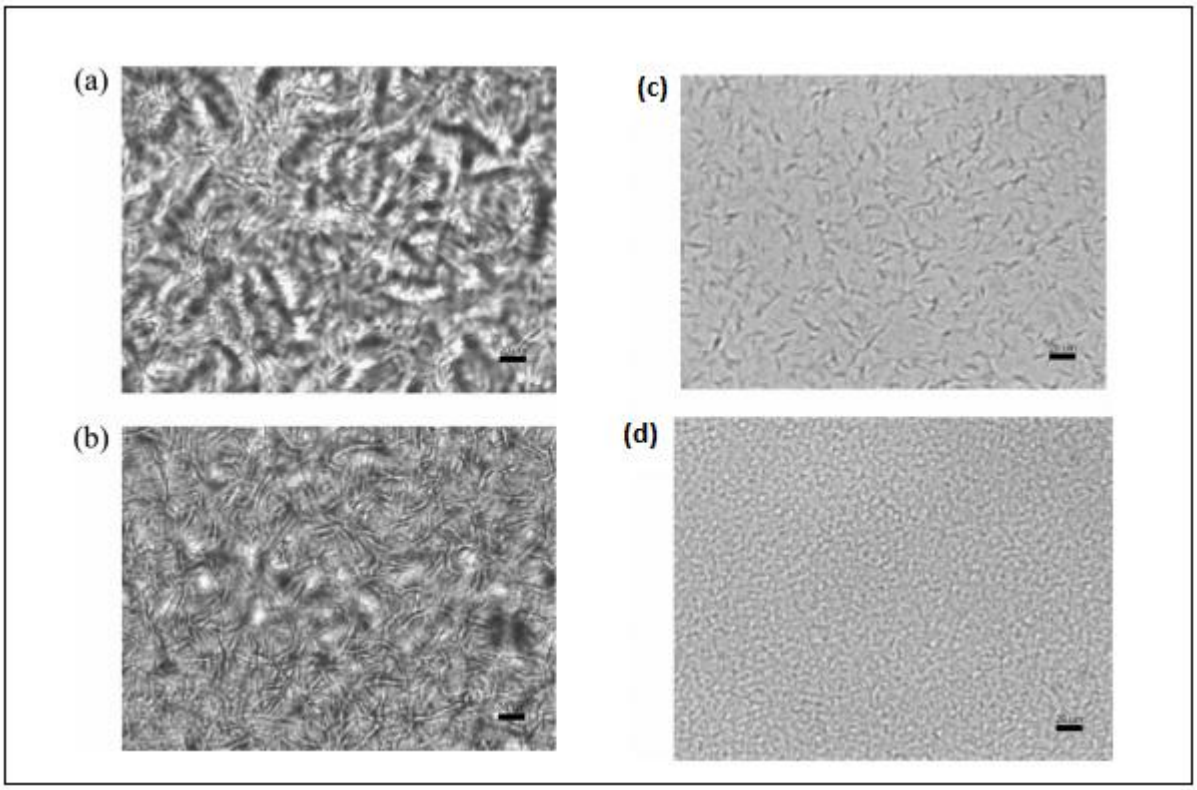

Figura 19 - Comparação entre cristais de parafina formados em condições quiescentes para sistemas-modelo de 20 % m/m de Sasolwax®5404 em dodecano nas taxas de resfriamento de (a) 1,0 °C/min e (b) 20 °C/min e 5% m/m de Sasolwax®5404 em Primol®352 nas taxas de resfriamento de (c) 1,0 °C/min e (d) 20 °C/min (Zhao *et al*., 2012a).

Zhao *et al*. (2012a), trabalhando com sistemas-modelo compostos por misturas líquidas de hidrocarbonetos saturados (Primol®352 ou dodecano), e

diferentes parafinas, (Sasolwax®3971, microcristalina ou Sasolwax®5404, macrocristalina), concluíram que uma contínua redução na força do gel é observada quando valores crescentes de tensão cisalhante são impostos durante o resfriamento do fluido; a tensão de escoamento (e consequentemente a força do gel formado) é diminuída quando cisalhamento é aplicado nesta etapa. Uma tensão cisalhante de 1,0 Pa durante o resfriamento resultou numa pequena redução no valor de tensão de escoamento, em comparação com o procedimento quiescente. Porém, valores de 2,0 Pa (ou maiores), resultaram numa diminuição na tensão de escoamento bastante pronunciada (**Figura 20**).

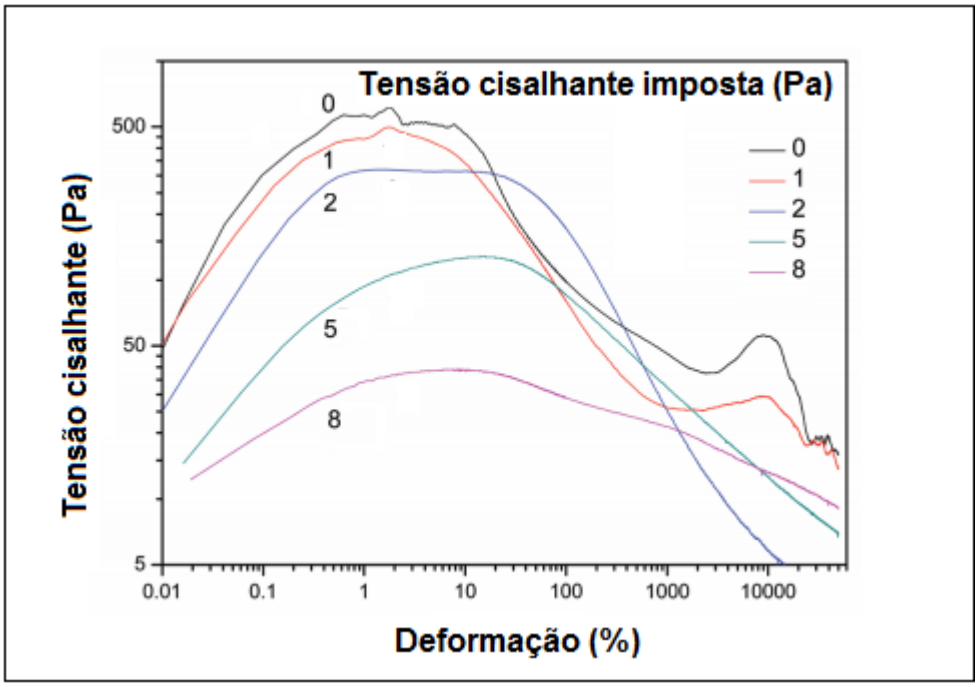

Figura 20 - Redução na tensão de escoamento (definida como o valor máximo da tensão cisalhante em cada uma das curvas) para aumentos sucessivos de tensão cisalhante imposta durante o resfriamento do óleo (adaptado de Zhao *et al*., 2012a).

Outra constatação feita por Zhao *et al*. (2012a) e Bai e Zhang (2013) diz respeito a influência da natureza da parafina na força do gel formado. No caso da parafina macrocristalina 5,0% m/m em dodecano, observa-se uma maior a tensão de escoamento em relação ao mesmo preparo contendo parafina microcristalina, indicando que alcanos cíclicos e ramificados, como os encontrados na parafina microcristalina, reduzem a força do gel. O tamanho da cadeia hidrocarbônica das parafinas também mostrou-se um fator relevante no processo de precipitação e na

força do gel. Parafinas com maior número de carbonos em suas cadeias, quando precipitadas, resultam em cristais menores, formando estruturas mais simples, que dão origem a um gel mais fraco.

Por outro lado, não há consenso na literatura sobre o efeito do tempo de envelhecimento (tempo no qual a amostra é mantida sob temperatura constante após o resfriamento, antes de iniciarem-se as medidas das propriedades reológicas) na tensão de escoamento dos óleos. Nos trabalhos de Wardhaugh e Boger (1987), Chang *et al*. (2000) e Webber (2001) os tempos de envelhecimento estudados (24 até 48 horas) não provocaram mudanças observáveis nas propriedades de fluxo das amostras. No entanto, Ronningsen (1992) e Visintin *et al*. (2005) observaram um aumento na força do gel formado com ou sem cisalhamento durante o resfriamento, quando maiores tempos de envelhecimento foram utilizados.

4.2 Tensão de Escoamento em Petróleos Parafínicos

A tensão de escoamento é uma manifestação de comportamento reológico presente em muitos fluidos, como surfactantes, polímeros e emulsões, sob determinadas condições de cisalhamento. Para tensões abaixo da tensão de escoamento, a amostra irá deformar-se elasticamente, e, no caso de tensões maiores, haverá escoamento. Geralmente a tensão de escoamento está associada a uma ruptura abrupta das estruturas internas do fluido (que é reversível, em muitos casos). Após esse valor específico de tensão, o material passa a comportar-se como um fluido viscoso. Esse parâmetro é crítico na caracterização de vários fluidos e é um fator chave em muitas aplicações de processos industriais (Malvern, 2012).

A determinação da tensão de escoamento não é uma tarefa trivial, uma vez que o valor medido é dependente da técnica, das condições de teste e até mesmo da definição dada a essa propriedade reológica (Stokes e Telford, 2004). Consequentemente, não há um método universalmente válido para a determinação da tensão de escoamento. Ao invés disso, há uma variedade de técnicas atualmente em uso.

Os valores de tensão de escoamento podem ser calculados (determinação indireta) ou medidos (determinação direta). O cálculo é feito baseado na extrapolação linear ou ajuste polinomial dos dados experimentais da curva de

escoamento, ou pela estimação por meio de modelos reológicos, como Bingham (**Equação 7a**), Herschel-Bulkley (**Equação 8a**) e Casson (**Equação 9a**). O método indireto baseado na extrapolação dos valores de tensão cisalhante até o valor em que a taxa de cisalhamento tende a zero, é adequado somente nos casos em que a curva de escoamento é linear (comportamento esperado para um fluido de Bingham). Na situação em que a curva de escoamento é não-linear, utiliza-se um ajuste polinomial para os dados experimentais (Nguyen e Boger, 1992).

Entre os métodos diretos, alguns dos mais comuns são a rampa de tensão, a rampa de deformação, o método de *creep* e os ensaios oscilatórios. A rampa de tensão é uma técnica adequada para reômetros de tensão controlada, e consiste na aplicação de uma tensão cisalhante crescente, compreendida entre zero e um valor suficientemente alto (maior que a tensão de escoamento). Nesse tipo de ensaio, a viscosidade e a deformação (ou a taxa de cisalhamento) do material são medidas, e o valor no qual observa-se uma queda brusca na viscosidade é definido como a tensão de escoamento. Para valores abaixo da tensão de escoamento espera-se somente um pequeno aumento linear na taxa de cisalhamento, uma vez que a resposta do material é feita essencialmente através de deformações elásticas. Um perfil típico do ensaio de rampa de tensão é mostrado na **Figura 21** (Malvern, 2012).

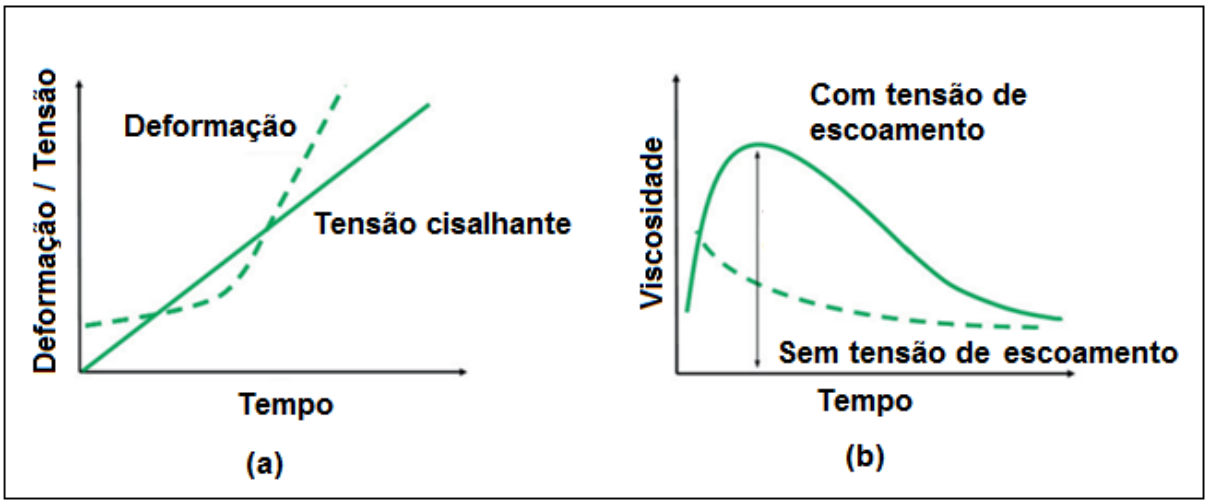

Figura 21 - Curvas de (a) deformação e tensão cisalhante em função do tempo e (b) viscosidade em função do tempo, em experimentos de rampa de tensão (Malvern, 2012).

Alternativamente, uma deformação constante pode ser aplicada enquanto a tensão cisalhante é medida ao longo do tempo. Para deformações abaixo de um

valor crítico, a amostra estará sujeita a um aumento de rigidez, resultante do tensionamento dos seus elementos elásticos. Quando a deformação crítica for atingida, a estrutura interna da amostra começará a romper-se, tendo início um leve comportamento pseudoplástico no fluido, que passará então a escoar. Esse evento coincide com um pico no valor da tensão cisalhante que é identificado como a tensão de escoamento, ilustrada na **Figura 22** (Malvern, 2012).

No método conhecido como teste de *creep*, uma tensão constante é aplicada ao material durante um intervalo de tempo definido, e a deformação é medida ao longo do tempo. Nesses ensaios, um material puramente elástico exibe uma resposta instantânea à tensão aplicada, e nenhuma variação ocorre até que a tensão seja removida. Nesse momento, a deformação cai novamente para o valor zero (**Figura 11a**). Por outro lado, em uma resposta puramente viscosa, espera-se um aumento contínuo na deformação ao longo do tempo devido à aplicação da tensão. No momento da interrupção da tensão aplicada, o material permanece no último estágio de deformação que possuía antes da interrupção (**Figura 11b**).

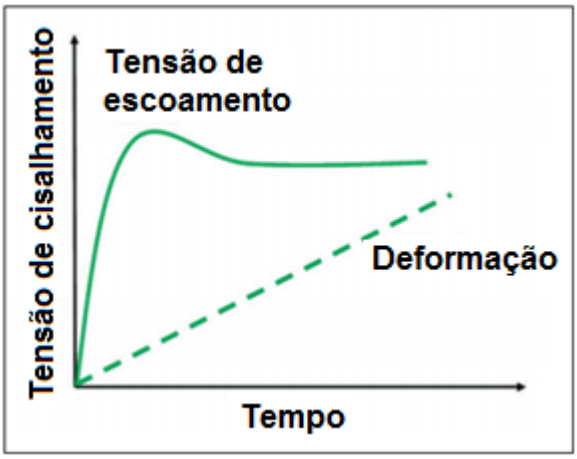

Figura 22 - Perfil típico de um ensaio para determinação de tensão de escoamento em um experimento de deformação controlada (Malvern, 2012).

No entanto, a maioria dos materiais enquadra-se entre esses dois extremos, exibindo um comportamento viscoelástico, cuja resposta ao ensaio de *creep* é mostrada na **Figura 11c e Figura 23b**. O perfil desse ensaio pode então ser dividido em três regiões: uma região inicial de resposta elástica (1), uma região de transição (2), e uma região de resposta viscosa (3). A partir da inclinação da curva na região

viscosa, a viscosidade aparente pode ser determinada como a razão entre a tensão e a taxa de cisalhamento (**Figura 23a**). Executando-se uma série de experimentos de *creep* em diferentes valores de tensão, pode-se obter um gráfico de viscosidade *versus* tensão cisalhante. Nesse caso, a tensão de escoamento é definida como o valor para o qual uma queda abrupta de viscosidade é observada (**Figura 23c e Figura 23d**) (Nguyen e Boger, 1992).

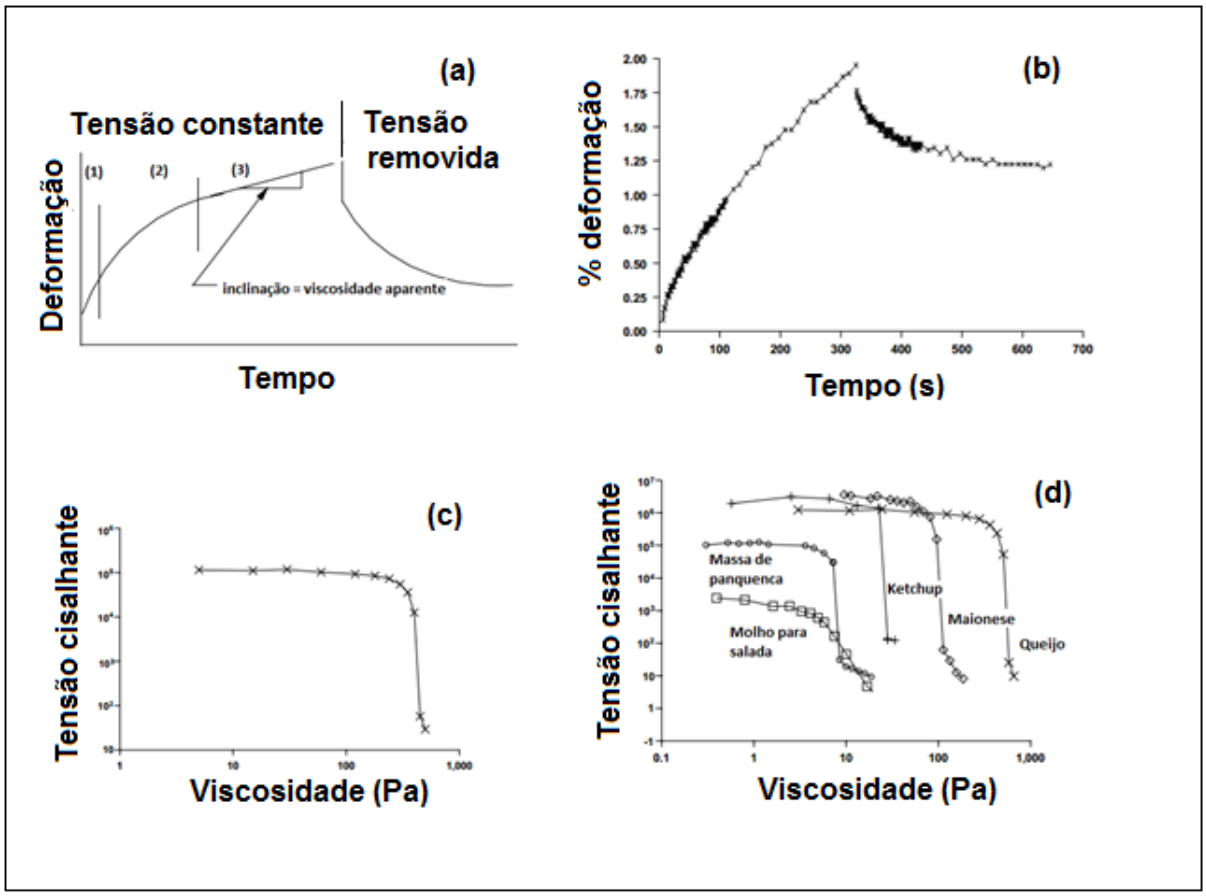

Figura 23 - (a) Comportamento de um fluido viscoelástico em teste de *creep*; (b) teste de *creep* em uma marca de queijo comercial; (c) dados de viscosidade proveniente de testes de *creep* em uma marca de queijo comercial e (d) para vários alimentos (Nguyen e Boger, 1992).

Por fim, nos ensaios oscilatórios aplica-se uma tensão ou deformação oscilatória crescentes, para obtenção dos módulos elástico (G') e módulo viscoso (G''), e espera-se que estes variem ao longo do ensaio. No entanto, há diferentes formas de interpretar-se a tensão de escoamento a partir de um experimento

oscilatório. Alguns autores consideram como tensão de escoamento o valor para o qual surge um princípio de desvio da linearidade no módulo elástico. Porém outros autores consideram o ponto de cruzamento dos módulos como o valor da tensão de escoamento, uma vez que esse ponto está relacionado com uma transição de comportamento "sólido-líquido". Os valores compreendidos entre esses dois pontos de vista formam a chamada zona de escoamento (**Figura 24**).

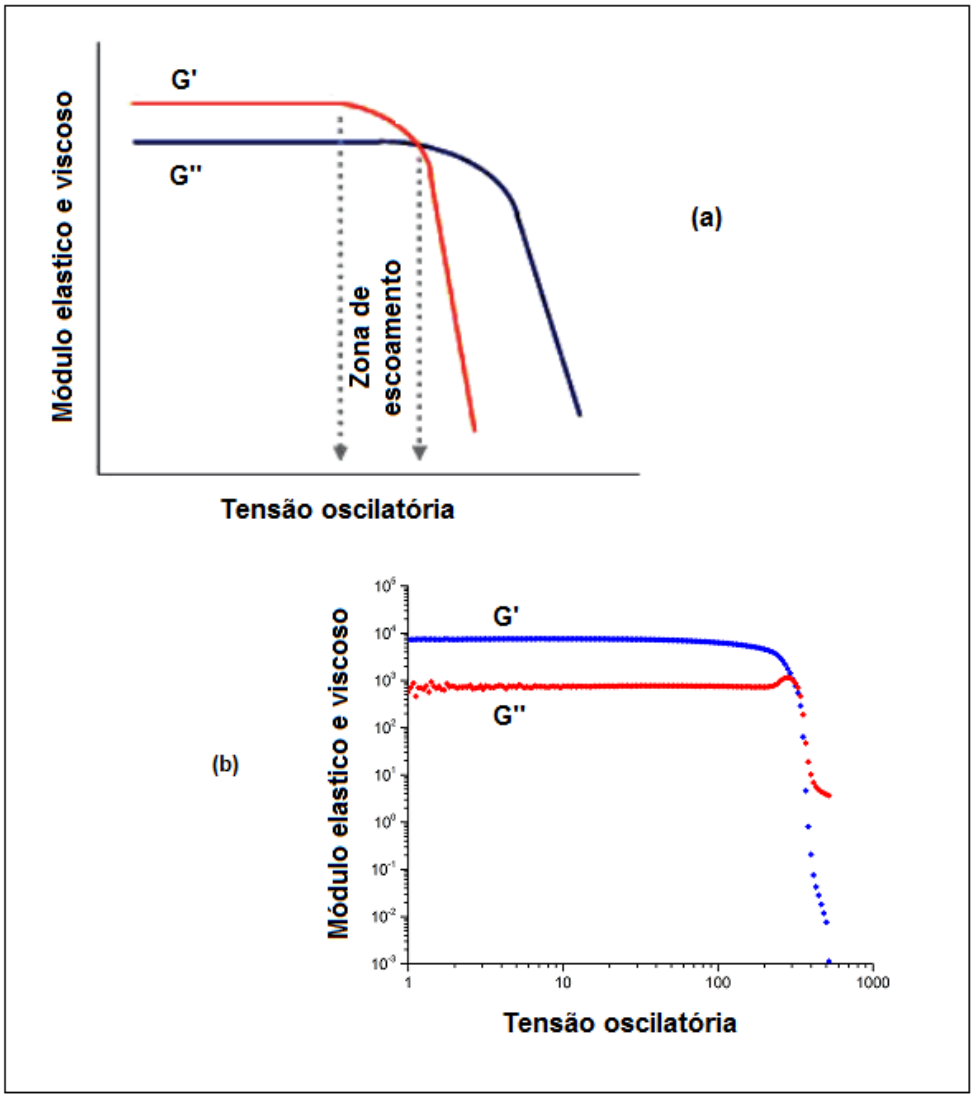

Figura 24 - (a) Perfil de um experimento oscilatório utilizado para determinação da tensão de escoamento e (b) dados experimentais de G' e G'' medidos em uma emulsão A/O 50% v/v em petróleo parafínico (Malvern, 2012).

É importante salientar que este é um método relativo, visto que a tensão de escoamento depende da frequência escolhida para o teste. Geralmente baixas frequências são preferidas para garantir que o ensaio ocorra dentro da faixa de viscoelasticidade linear do material (Mezger, 2006; Shih *et al*., 1999).

A principal razão para determinar a tensão de escoamento reside no fato de que, em relação aos petróleos parafínicos, a força do gel é medida em termos dessa propriedade reológica. A tensão de escoamento por sua vez, depende de alguns fatores chave como o histórico térmico e de cisalhamento do óleo, bem como a morfologia dos cristais de parafina (Oh e Deo 2011). Chang *et al*. (2000) descreveram o processo de escoamento de petróleo parafínico como consistindo de três etapas sucessivas: resposta elástica, *creep* e fratura. A tensão cisalhante referente ao ponto de fratura é o valor de importância na engenharia, e é geralmente tomado como a tensão de escoamento.

O efeito do tamanho médio das cadeias carbônicas de parafinas, bem como o efeito da sua concentração sobre a tensão de escoamento é demonstrado por Bai e Zhang (2013). Medidas de tensão de escoamento em géis formados sob resfriamento quiescente de três sistemas contendo óleo bruto e parafinas de diferentes tamanhos, em diferentes concentrações, são mostrados na **Figura 25a**. É possível perceber que o valor da tensão de escoamento diminui quando há um aumento no tamanho médio das cadeias carbônicas, nas três situações apresentadas. Os autores demonstraram também que o tamanho médio dos cristais de parafina diminui com o aumento do número de carbonos na cadeia. Além disso, em sistemas contendo parafinas de mesmo tamanho médio, a tensão de escoamento aumenta, na medida do aumento da concentração de parafina. Esse resultado é confirmado por Zaho *et al*. (2012a) que usou um sistema modelo de parafina macrocristalina em dodecano, para resfriamento a baixa taxa de cisalhamento (0,1 s^{-1}), **Figura 25b**.

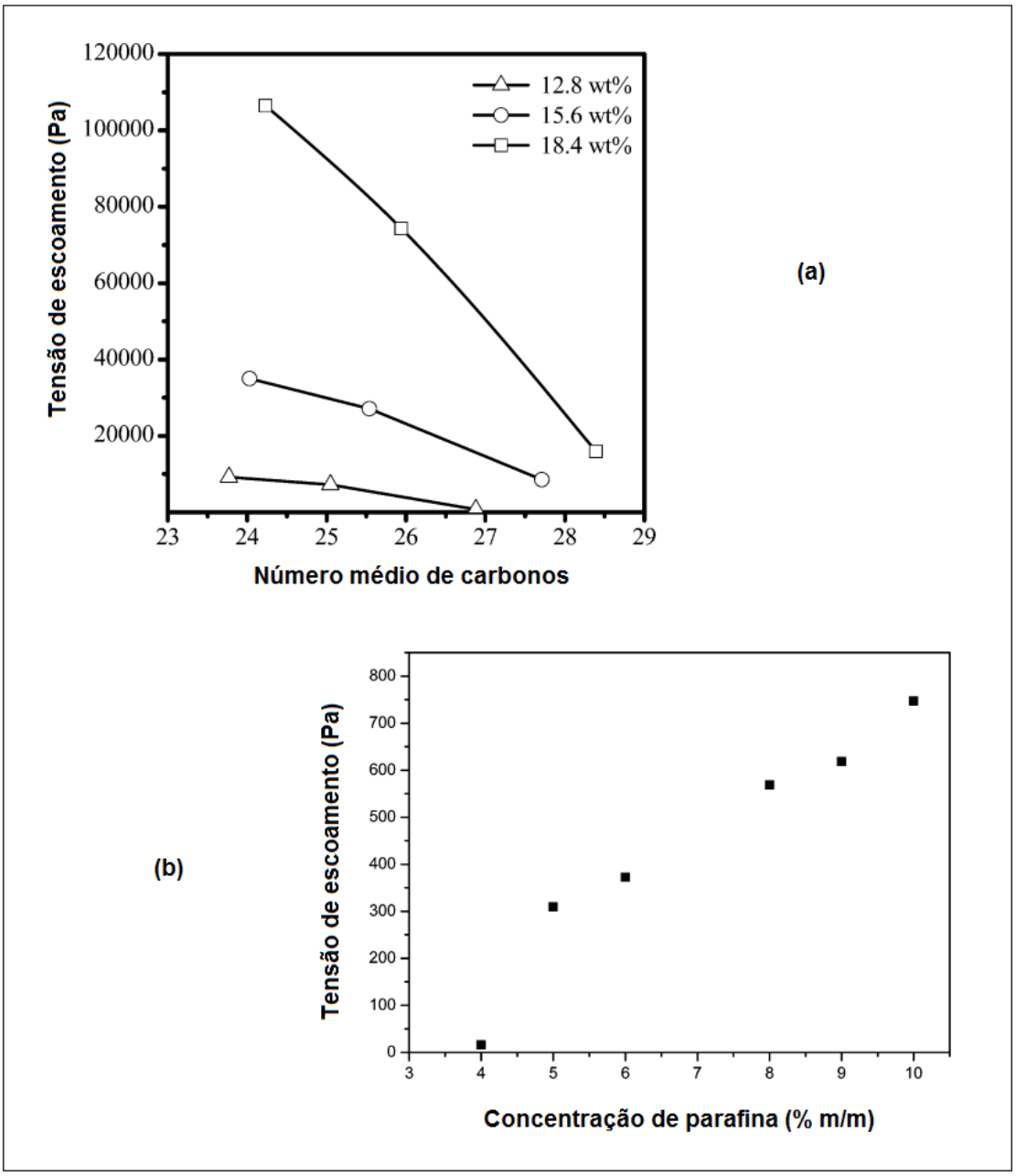

Figura 25 - (a) Efeito do tamanho médio de cadeia carbônica (Bai e Zhang, 2013) e (b) da concentração da parafina na tensão escoamento (Zhao *et al*., 2012a).

Além da parafina, é muito comum a presença de outros compostos em óleos parafínicos. Tinsley *et al*. (2009) realizaram um estudo sobre a influência dos asfaltenos na tensão de escoamento de um óleo bruto. Verificou-se que, em baixas concentrações de asfaltenos (até 0,1 % m/m), concentrações relativamente altas de parafina (entre 8,0 a 10% m/m), os asfaltenos não influenciam as medidas de tensão de escoamento. Porém, quando sua concentração é elevada para valores acima de 0,2 % m/m, os autores observaram menores valores da tensão de escoamento.

Finalmente, Oh e Deo (2011) mediram a tensão de escoamento de géis recém-formados e compararam esses valores ao de géis reconstituídos (ou seja, que foram aquecidos e novamente resfriados até a temperatura original da ruptura). Os autores observaram que, para as amostras cujos géis foram reconstituídos, houve uma queda na tensão de escoamento em torno de 50% em comparação com o preparo inicial.

Portanto, pelo exposto nesta seção, pode-se supor que os géis formados em resfriamento lento e quiescente, a partir de emulsões A/O com alto teor de água, e altas concentrações de parafina (especialmente de cadeias carbônicas curtas), apresentarão os maiores valores de tensão de escoamento, sendo este o cenário mais problemático para o escoamento de petróleo pela tubulação submarina.

4.3 Modelos Reológicos para Tensão de Escoamento

A tensão de escoamento é uma propriedade fundamental em estudos sobre a reologia de óleos parafínicos. A despeito desse fato, ainda há uma grande controvérsia sobre a existência e a definição mais adequada da tensão de escoamento (Mendes e Thompson, 2013). Segundo Barnes e Walters (1985), por exemplo, se um material é capaz de fluir sob altas tensões, ele também flui, porém de forma praticamente imperceptível, sob baixas tensões cisalhantes. Dessa forma, não haveria uma tensão limite de escoamento a partir da qual um determinado material sofresse uma deformação irreversível.

No presente trabalho, no entanto, entende-se que a tensão de escoamento é uma realidade na engenharia, e a definição adotada é como a seguir: tensão de escoamento é a mínima tensão necessária para que haja um rompimento da estrutura interna do material em análise, e, consequentemente, uma deformação irreversível (ou seja, escoamento) (Mendes e Thompson, 2013). Na ausência de efeitos de "deslizamento de parede", a tensão de escoamento está associada ao gradiente de pressão mínimo requerido para iniciar-se o fluxo em uma tubulação. Desta forma, a suposição de sua existência é útil na descrição e modelagem do comportamento de uma grande variedade de fluidos comuns na engenharia. (Mendes e Thompson, 2013; Princen, 1985).

O conceito de tensão de escoamento foi introduzido por Bingham em 1922, e um dos modelos mais utilizados para descrição de fluidos viscoplásticos é dado pela

equação de Bingham (**Equação 7**) (Chhabra e Richardson, 2008). Outros modelos reológicos de uso consagrado, que incluem a tensão de escoamento como um parâmetro ajustável, são os modelos de Herschel-Bulkley (**Equação 8**) e de Casson (**Equação 9**), discutidos anteriormente, e o modelo de De Kee, apresentado na **Equação 14:**

$$\tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}^{-a\dot{\gamma}} \qquad \textbf{(14)}$$

O termo μ_p representa a viscosidade plástica e a é um parâmetro dependente do tempo. É importante ressaltar que, como a tensão de escoamento depende da eficiência no ajuste dos dados experimentais, o modelo de Bingham pode resultar em estimativas diferentes em relação aos modelos de Herschel-Bulkley, Casson e De Kee, devido a deficiência do modelo de Bingham em ajustar porções não lineares da curva de escoamento (principalmente sob baixas taxas de cisalhamento em suspensões altamente pseudoplásticas) (Wang *et al*., 2011).

Além das equações reológicas clássicas, muitos outros modelos para previsão de tensão de escoamento foram propostos. Na abordagem de Alejo e Barrientos (2009), por exemplo, um modelo empírico foi sugerido para a tensão de escoamento de suspensões minerais de quartzo, representado pela **equação 15:**

$$\tau_0 = \left\{ k_A \frac{1}{L_c} \frac{1}{\varphi_m - \varphi} \right\}^{1/m^*} \qquad \textbf{(15)}$$

L_c representa o tamanho característico da partícula, φ é a fração volumétrica de sólidos e φ_m é a fração de empacotamento máximo. k_A e m^* são parâmetros obtidos por regressão não-linear de um conjunto de dados reológicos produzidos pelos autores. Para a proposição do modelo, os mesmos consideraram que a tensão de escoamento é inversamente proporcional ao tamanho de partícula e ao espaço total disponível (representado pelo termo $\varphi_m - \varphi$). O modelo foi validado a partir de dados sobre suspensões de rejeitos minerais de uma grande mineradora chilena, e mostrou um bom ajuste em relação aos dados industriais utilizados (R^2 = 0,89).

Princen (1985) propôs um modelo para tensão de escoamento de espumas e emulsões de óleo em água (O/A) altamente concentradas, relacionando-as com a

tensão interfacial (γ), a fração volumétrica da fase dispersa (φ) e o raio das gotículas de óleo formadas (R), segundo a **Equação 16:**

$$\tau_0 = 1{,}277 \left\{\frac{\gamma}{R}\right\} \varphi^{\frac{1}{3}} F_{max}(\varphi) \qquad \textbf{(16)}$$

$F_{max}(\varphi)$ é um número adimensional que representa a contribuição de cada gotícula para a tensão de escoamento. Segundo o autor, uma das maiores dificuldades do trabalho foi determinar experimentalmente os valores de $F_{max}(\varphi)$. Esses valores foram obtidos pela medição da tensão de escoamento a partir de emulsões de idêntica tensão interfacial, raio médio e distribuição de tamanho de gotas, que diferiam apenas nas suas respectivas frações volumétricas de fase dispersa.

O modelo apresentado na **Equação 16** indica que a tensão de escoamento aumenta com o aumento da tensão interfacial, com a diminuição do raio das gotículas e com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa, sendo as duas últimas dependências mais complexas que a primeira. Princen fez um estudo detalhado da influência de cada variável separadamente na tensão de escoamento das emulsões estudadas, e atribuiu sua dependência em relação a R à espessura finita do filme aquoso que separa as gotas de óleo.

Em um trabalho apresentado por Al-Zharani e Al-Fariss (1998) os autores afirmaram que a descrição do comportamento reológico de óleos parafínicos é essencial na etapa de projeto de oleodutos e unidades de craqueamento de combustíveis; além disso, esse comportamento é afetado pela temperatura (T), taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e fração mássica de parafina (W) no óleo. Em temperaturas elevadas, a taxa de cisalhamento não influencia a viscosidade, porém, em baixas temperaturas, esta sofre influência da concentração dos cristais de parafina precipitados e também da taxa de cisalhamento. Os autores propuseram então um modelo para a viscosidade de óleos parafínicos (μ) capaz de descrever comportamentos não-Newtonianos, representado pela **Equação 17**:

$$\mu = \frac{B}{\dot{\gamma}} \left[\left(\frac{\dot{\gamma} + A}{A} \right)^n - 1 \right]^{\frac{1}{n}} e^{\left(\frac{C}{T} + DW\right)} \qquad \textbf{(17)}$$

A, B, C, D e n são parâmetros calculados pela regressão não-linear de um

conjunto de 240 experimentos.reológicos. O modelo mostrou excelente ajuste, com um valor de R^2 = 0,97 e erro percentual médio de 2,5%.

Huang *et al*. (2011), por sua vez, propuseram um modelo matemático para predição da quantidade de parafina depositada e aumento de espessura do depósito em tubulações submarinas, através de análises de transferência de calor e massa para escoamentos laminares e turbulentos. Para derivar seu modelo, os autores consideraram uma situação intermediária entre dois limites físicos de mínima e máxima deposição. No limite mínimo, a precipitação ocorre instantaneamente, uma vez que a temperatura do óleo encontra-se abaixo da TIAC, e a concentração da parafina depende somente da solubilidade da fase contínua. No entanto esse "método da solubilidade" subestima a quantidade de moléculas de parafinas dissolvidas na fronteira entre o óleo e o depósito de parafina. No limite máximo, não há precipitação de moléculas de parafina, até que estas encontrem a interface entre o óleo e o depósito. Porém, nesse caso, a espessura do depósito é superestimada, pois na realidade as moléculas de parafina irão precipitar em temperaturas abaixo da TIAC, podendo ser carreadas pelo escoamento de óleo, e não necessariamente formando um depósito ao longo das paredes dos tubos.

Ao levar em conta a cinética de precipitação da parafina no óleo, através do que eles chamaram de modelo MWP (*Michigan Wax Predictor*), os autores obtiveram predições extremamente boas para deposição de parafina em experimentos de escala laboratorial (**Figura 26a**) e escala piloto (**Figura 26b**).

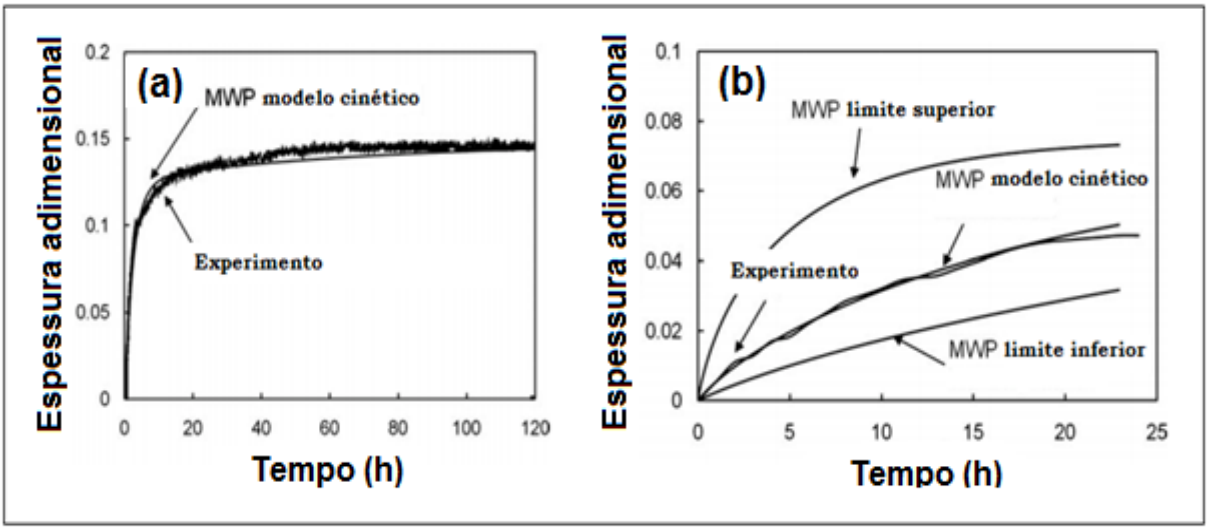

Figura 26 - (a) Comparação entre a espessura experimental e predita de depósitos de parafina para experimentos em escala de laboratório e (b) escala piloto, usando o MWP. (Huang *et al*., 2011).

No trabalho de Mendes e Thompson (2013) os autores derivaram um modelo constitutivo bastante elaborado, capaz de descrever o comportamento tixotrópico-elasto-viscoplástico dos fluidos. Antes de apresentar o modelo, no entanto, os autores fazem uma discussão interessante sobre o conceito de tensão de escoamento aparente. Segundo eles, foi mostrado que materiais para os quais pensava-se haver uma tensão de escoamento (real), na verdade deformam-se irreversivelmente sobre toda a faixa de tensão aplicada. No entanto, há um valor específico de tensão para o qual ocorre uma mudança brusca de comportamento reológico, chamado de tensão de escoamento aparente. Apesar de haver muitos casos nos quais um material possa ser descrito por modelos clássicos de tensão de escoamento, há situações onde o escoamento irreversível (ainda que mínimo), em baixas taxas cisalhantes, deve ser levado em consideração. No modelo derivado pelos autores, essa situação é contemplada.

O modelo matemático em si consiste em duas equações diferenciais, uma para um parâmetro estrutural λ (**Equação 18a**), uma quantidade escalar que indica o nível de organização da microestrutura, e outra para a viscosidade de estado estacionário, η_{eq} (**Equação 18b**), capaz de descrever os comportamentos de tensão de escoamento (real e aparente). O limite inferior de λ corresponde a um material completamente desorganizado, enquanto o superior representa um material

completamente estruturado. Quando o limite superior é finito, o modelo representa um material altamente pseudoplástico, tixotrópico e viscoelástico que possui uma tensão de escoamento aparente. Quando λ tende ao infinito o comportamento do material caracterizado por uma tensão de escoamento real.

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{t_{eq}}\left[\left(\frac{1}{\lambda} - \frac{1}{\lambda_0}\right)^a - \left(\frac{\lambda}{\lambda_{eq}(\tau)}\right)^b \left(\frac{1}{\lambda_{eq}(\tau)} - \frac{1}{\lambda_0}\right)^a\right] \quad \textbf{(18a)}$$

$$\eta_{eq}(\dot{\gamma}) = \left[1 - exp\left(-\frac{\eta_0\dot{\gamma}}{\tau_y}\right)\right]\left\{\frac{\tau_y - \tau_{yd}}{\dot{\gamma}} e^{\left(-\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{yd}}\right)} + \frac{\tau_{yd}}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1}\right\} + \eta_\infty \quad \textbf{(18b)}$$

O modelo exibido na **Equação 18** mostrou-se capaz de predizer as principais características do comportamento tixotrópico elasto-viscoso dos materiais estudados pelos autores. Em escoamentos com taxa de cisalhamento constante, ele prevê *overshoots* na tensão cisalhante e provê uma explicação para o fenômeno conhecido como bandas de cisalhamento, comum em escoamentos homogêneos. No caso de escoamentos com tensão cisalhante constante, o modelo é capaz de prever comportamentos como o efeito avalanche (um fenômeno relacionado ao intervalo de tempo entre a aplicação da tensão e a primeira observação de escoamento).

Por fim, segundo Houxing e Jinjun (2013), os modelos viscoplásticos existentes, desenvolvidos para materiais cujas propriedades tixotrópicas sejam diferentes daquelas do petróleo parafínico, falham ao tentar capturar o comportamento reológico deste último. Por isso, segundo os autores, há uma lacuna de modelos capazes de descrever completa e apropriadamente o comportamento de óleos parafínicos gelificados. O modelo por eles é composto por uma equação cinética para o parâmetro estrutural λ, **Equação 19a** (cuja função é semelhante àquela do modelo proposto por Mendes e Thompson, **Equação 18a**), e uma equação de estado reológico, **Equação 19b**.

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{1}{1+\gamma^{n2}}[a(1-\lambda) - b\lambda\Phi^m] \quad \textbf{(19a)}$$

$$\tau = \lambda\tau_y[1 - exp(-p\gamma^q)] + (1-\lambda)(k + \lambda\Delta k)\dot{\gamma}^{n1} \quad \textbf{(19b)}$$

Os dez parâmetros ajustáveis ($\tau_y, k, \Delta k, n1, n2, a, b, p, q, m$) dessas equações podem ser obtidos através do método de mínimos quadrados para uma curva de escoamento específica, e o parâmetro estrutural λ pode ser resolvido numericamente pelo método de Runge-Kutta (quarta ordem). Para estimar os parâmetros, os autores usaram a curva de escoamento de dois tipos de petróleo parafínico muito comuns, encontrados na China. Em ambos os casos, a média dos desvios absolutos entre os valores medidos e calculados ficou abaixo de 2,0% e o ajuste dos dados mostrou-se bastante satisfatório (**Figura 27**).

O modelo foi capaz de prever a resposta reológica dos óleos parafínicos estudados, antes e após a gelificação, de forma satisfatória, sem descontinuidades, a partir da região dominada pela resposta elástica (conjuntamente com o processo fratura e escoamento) até a região dominada pela resposta viscosa.

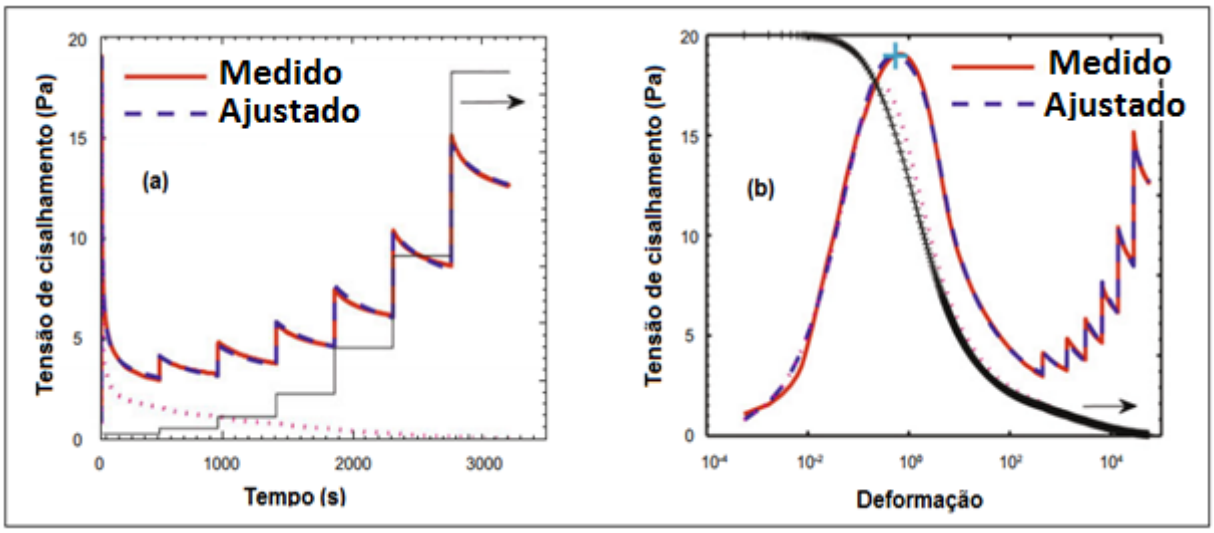

Figura 27 - Ajuste dos dados experimentais para o cálculo dos dez parâmetros do modelo através do método de mínimos quadrados (Houxing e Jinjun, 2013).

Capítulo 5 - Reometria

Reometria refere-se ao conjunto de técnicas experimentais utilizadas para determinar as propriedades reológicas dos materiais, ou seja, as relações quantitativas e qualitativas entre a tensão e a deformação, bem como suas derivadas. Suas técnicas são particularmente comuns nos estudos do comportamento de escoamento, gelificação e quebra de estruturas gelificadas em óleos parafínicos. Propriedades como viscosidade, tensão de escoamento, temperatura de gelificação, módulos elástico e viscoso, dentre outras, podem ser determinadas através de reometria (Schramm, 2000).

Entre os equipamentos existentes, os reômetros rotacionais destacam-se pela sua versatilidade e robustez. Estes são sensíveis o suficiente para medir a viscosidade de soluções poliméricas muito diluídas e, ao mesmo tempo, robustos o suficiente para medir propriedades viscoelásticas de materiais compósitos. Atualmente, é possível determinar-se propriedades de escoamento de materiais em função da temperatura (para faixas de -50 °C até 100 °C) e da taxa de cisalhamento (no intervalo de 10^{-5} até 10^{6} s^{-1}). No entanto, infelizmente, não há um equipamento que, sozinho, consiga varrer toda essa faixa de valores (Schramm, 2000; Brummer, 2006).

O projeto dos reômetros rotacionais baseia-se em um escoamento cisalhante simples, de fluxo laminar, através de placas, cones ou cilindros concêntricos. Várias propriedades reológicas podem ser determinadas pela rotação, oscilação ou a aplicação de uma função degrau ao sistema a ser analisado (Brummer, 2006). Esses equipamentos podem ser divididos em duas grandes classes: reômetros de tensão controlada, onde a tensão cisalhante é controlada através do torque do motor, enquanto a taxa de cisalhamento é medida, e reômetros de deformação controlada, onde uma deformação é imposta e a tensão cisalhante é medida (a partir do torque do motor). Os equipamentos modernos tem potencial para operar em ambas as condições e ainda contam com controle de temperatura durante a análise (Schramm, 2000).

Em relação às geometrias, no caso de cilindros concêntricos utiliza-se dois cilindros, um interno e outro externo. Para a geometria cone-placa e placas paralelas, os dois corpos posicionam-se axialmente, um superior e outro inferior, como mostrado na **Figura 28**

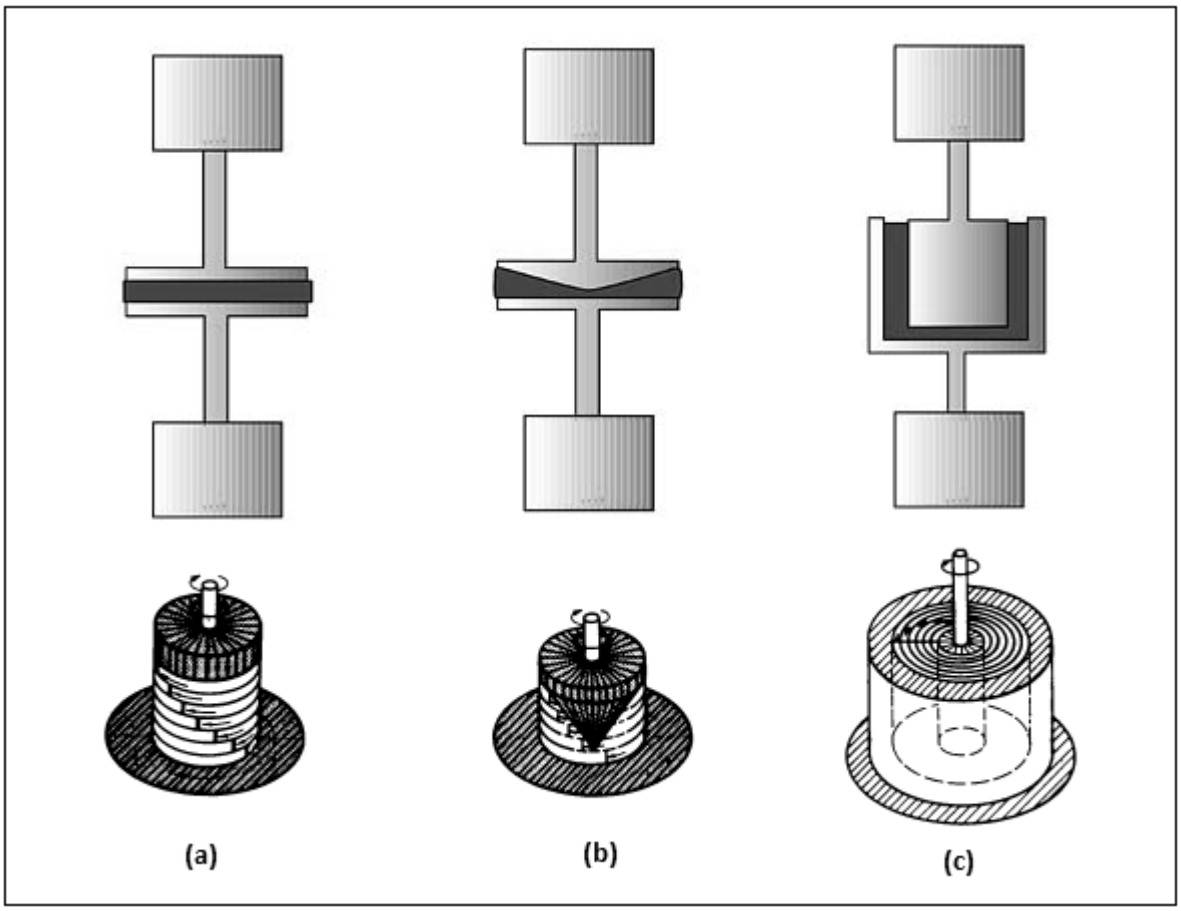

Figura 28 - Esquema de três geometrias de sensores diferentes: (a) placas paralelas, (b) cone-placa, (c) cilindros concêntricos, e seus respectivos escoamentos (Schramm, 2000).

Para a geometria de cilindros concêntricos há ainda uma subdivisão importante, o sistema Searle e o sistema Couette. No sistema Searle o cilindro interno gira enquanto o externo fica estacionário, permitindo assim um fácil controle de temperatura. Nesse caso, uma “camisa” de revestimento acoplada a um banho térmico (externo) normalmente envolve o cilindro externo. A resistência da amostra contra o torque aplicado (correspondente à tensão cisalhante) permite que o rotor gire a uma velocidade (correspondente à taxa de cisalhamento) que é inversamente proporcional à viscosidade da amostra.

No sistema Couette o cilindro externo gira (o que dificulta o controle de temperatura) enquanto o interno fica parado. A rotação do cilindro externo força o cilindro interno a girar, por meio da viscosidade da amostra, que é introduzida no espaço anular. O torque necessário para manter o cilindro interno estacionário é relacionado com o valor da viscosidade do sistema (Schramm, 2000).

Os arranjos do tipo Couette são mais estáveis do que os do tipo Searle no

que diz respeito à geração de forças centrífugas, de forma que, consequentemente, geram menos turbulência durante o ensaio. Um esquema de escoamento em ambos os casos é mostrado na **Figura 29** (Schramm, 2000).

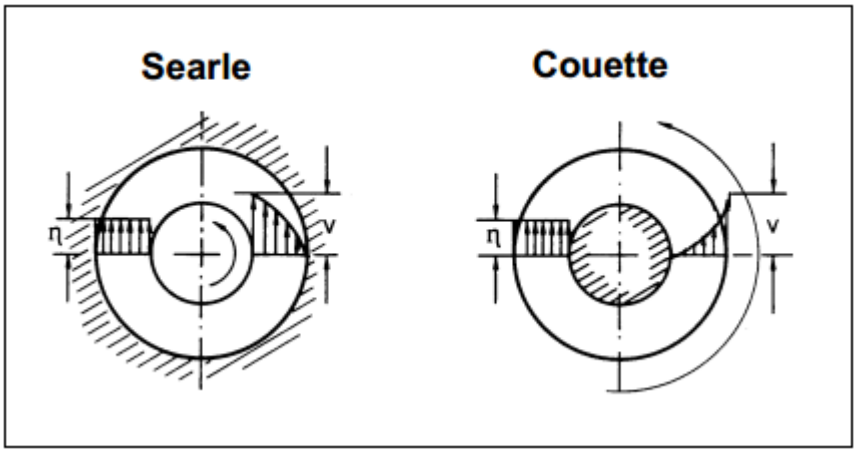

Figura 29 - Velocidade (v) e viscosidade (η) do fluido em sistemas do tipo Searle e Couette (Schramm, 2000).

Para geometrias de placas paralelas e cone-placa, o controle de temperatura geralmente é realizado por um elemento conhecido como placa *Peltier*, no qual energia elétrica é convertida diretamente em energia térmica. Na junção de dois materiais de diferentes condutividades, calor é dissipado ou absorvido quando uma corrente elétrica atravessa o circuito. Altas taxas de aquecimento e resfriamento são atingidas com a placa *Peltier*. No entanto, como somente o prato inferior é aquecido, o gradiente de temperaturas pode tornar-se um problema, dependendo da espessura e natureza da amostra analisada (Brummer, 2006).

Capítulo 6 - Materiais e Métodos

A composição do presente trabalho contou com experimentos realizados nas instalações do LMSCP (EQ - UFRJ), Engepol (PEQ - UFRJ), Laboratório de Termoanálise e de Reologia (EQ - UFRJ), LABCOM (EQ - UFRJ), Laboratório de Instrumentos e Pesquisa (IQ - UFRJ) e Laboratório de Apoio Instrumental (IMA - UFRJ). No estudo foram empregadas principalmente técnicas de reometria, calorimetria exploratória diferencial (DSC), microscopia óptica, além de técnicas auxiliares de densimetria, espectroscopia de infravermelho e ressonância magnética nuclear (^{13}C - RMN). Petróleo parafínico, emulsões A/O, bem como sistemas-modelo, foram ensaiados.

6.1 Materiais

Petróleo parafínico, designado doravante como óleo III , foi cedido pela Petrobras S.A. Emulsões A/O foram preparadas, utilizando-se como fase contínua o óleo III, e como fase dispersa, solução salina 50 g/L de NaCl (Vetec Química Fina) em água deionizada (condutividade 0,30 μS/cm @ 25 °C). Nos sistemas-modelo, óleo mineral s*pindle* (Petrobras S.A.) de densidade 854 kg/m^3 @ 25°C e viscosidade de 2,399x10^{-2} Pa.s @ 20°C foi empregado como fase contínua, juntamente com parafinas comerciais distintas, de ponto de fusão entre 56 - 58 ºC (Vetec Química Fina), designada doravante pela letra **A**, e ponto de fusão entre 58 - 60°C. (GM ceras), designada doravante pela letra **B,** respectivamente.

6.2 Preparo das Emulsões A/O

Cada emulsão foi preparada num volume total de 100 mL, adicionando-se solução salina 50 g/L de NaCl em água deionizada (nas proporções volumétricas de 30, 40 ou 50%) a um béquer de 120 mL contendo o óleo III.

Para a emulsificação utilizou-se agitador mecânico Polytron PT 6100 (Kinematica) em 8.000 rpm, por três minutos, na temperatura ambiente (esta condição foi definida em estudos prévios do nosso grupo e mostrou-se adequada para os propósitos deste estudo). Esse agitador emprega um dispersor do tipo rotor-estator com velocidades de rotação de até 30.000 rpm. A formação das gotas ocorre

no espaço anular entre o rotor e o estator por mecanismo de cisalhamento (**Figura 30**).

Figura 30 - Agitador de alto cisalhamento Polytron utilizado no processo de emulsificação.

6.3 Medidas de Distribuição de Tamanho de Gota

Imediatamente após o preparo, pequenas alíquotas das emulsões A/O foram diluídas em ciclohexano (Vetec Química Fina) em béquer de 10 mL, com auxílio de pipeta automática de 100 µL (Eppendorf), na proporção 1:50. Essas misturas foram então homogeneizadas em agitador magnético C-MAG HS7 (IKAMAG) por cinco minutos, na temperatura ambiente.

Medidas de distribuição de tamanho de gota das misturas devidamente homogeneizadas foram então executadas no LUMiSizer (LUM GmbH), com velocidade de rotação de 1.000 rpm e duração total de 200 segundos (10 ciclos de 20 segundos), na temperatura de 25 °C. Esse equipamento é uma centrífuga analítica que detecta o movimento da interface por espalhamento/transmissão de luz, onde a intensidade do espalhamento/transmissão depende principalmente do índice de refração, da concentração e do tamanho das partículas. O diâmetro médio aritmético foi escolhido para caracterizar o tamanho das gotículas de água.

O equipamento LUMiSizer é mostrado na **Figura 31**.

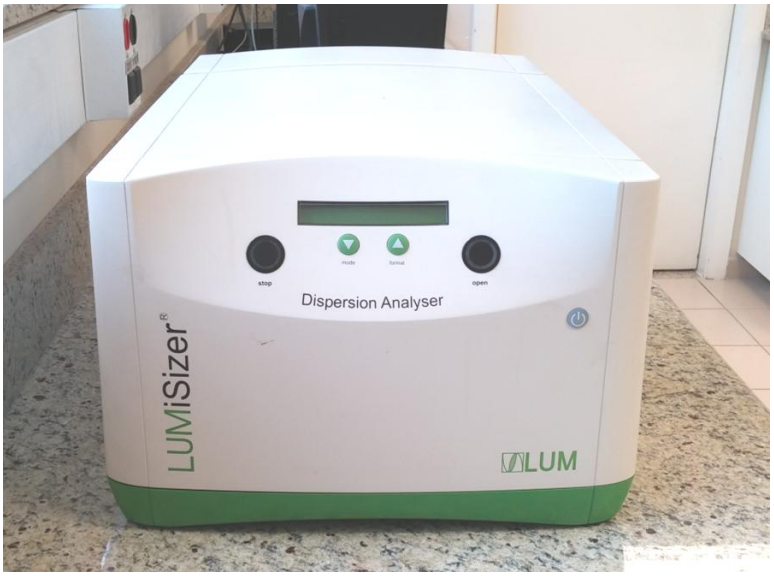

Figura 31 - Equipamento LumiSizer utilizado para obter a distribuição de tamanho de gota.

6.4 Preparo dos Sistemas-Modelo

No preparo dos sistemas-modelo empregou-se óleo mineral *spindle* e somente parafina **A** ou somente **B**, ou uma mistura de parafinas **A** e **B**, segundo porcentagens mássicas globais entre 2,5 e 7,5% m/m (**Tabela 1**). A opção por trabalhar-se com sistemas-modelo deste tipo deve-se à simplicidade em manipular sua composição, e ao fato de ser possível estudar os efeitos causados exclusivamente pela adição de parafinas, sobre a tensão de escoamento medida.

Como o histórico térmico das amostras poderia influenciar o resultado dos ensaios reológicos (Oh e Deo, 2011), por precaução, os sistemas-modelo foram preparados imediatamente antes de cada experimento no reômetro.

No preparo, pesou-se o óleo mineral e a parafina **A** ou B (ou a mistura de parafinas **A** e **B**) em balança analítica M1702 (Bell Engineering). A seguir, esses componentes foram vertidos no interior de um béquer encamisado de 120 mL, aquecido previamente na temperatura de 80°C por meio do banho térmico F25 (Julabo). O sistema foi mantido nesta temperatura por 5 minutos, sendo, durante este intervalo, homogeneizado com agitador mecânico RW20 (IKA), na velocidade de 700 rpm (as condições de preparo também foram determinadas em estudo prévios do nosso grupo, mostrando-se adequadas neste trabalho).

Após o preparo, alíquotas de 19 mL foram imediatamente levadas para análise no reômetro com auxílio de seringas graduadas. O conjunto utilizado no

preparo dos sistemas-modelo é mostrado na **Figura 32**.

Tabela 1 - Relação das composições de todos os sistemas-modelo preparados neste estudo

Quantidades de parafinas A e B (% m/m)	Composição global em termos de parafina A e B (% m/m)
2,5 % parafina (**A**)	2,5
2,5 % parafina (**B**)	2,5
1,25 % parafina (**A**) + 1,25 % parafina (**B**)	2,5
5,0 % parafina (**A**)	5,0
5,0 % parafina (**B**)	5,0
2,50 % parafina (**A**) + 2,50 % parafina (**B**)	5,0
1,25 % parafina (**A**) + 3,75 % parafina (**B**)	5,0
3,75 % parafina (**A**) + 1,25 % parafina (**B**)	5,0
7,5 % parafina (**A**)	7,5
7,5 % parafina (**B**)	7,5
3,75 % parafina (**A**) + 3,75 % parafina (**B**)	7,5

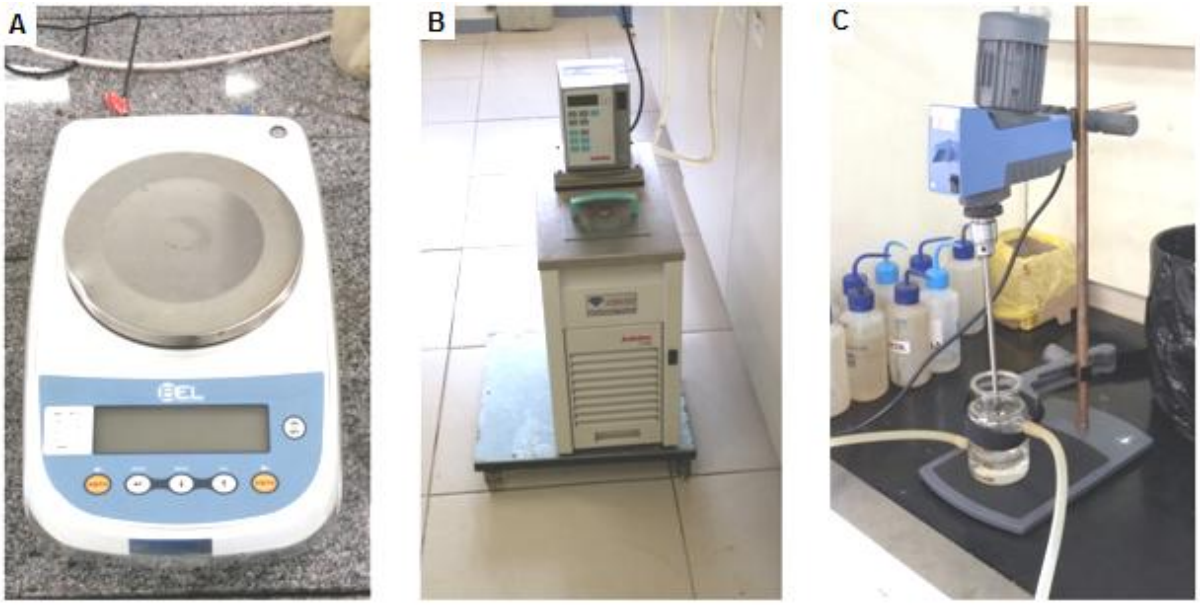

Figura 32 - (a) Balança analítica, (b) banho térmico e (c) agitador mecânico utilizados no preparo dos sistemas-modelo.

6.5 Ensaios Reológicos

Ensaios reológicos com amostras de óleo III, emulsões A/O contendo óleo III e sistemas-modelo foram executados. Para tal, utilizou-se reômetro AR-G2 (TA Instruments), acoplado a um banho térmico F32 (Julabo). Segundo estudos prévios (Barbato *et al*., 2014), a geometria que permite os resultados mais reprodutíveis no caso das emulsões A/O empregadas neste estudo é a de placas paralelas ranhuradas, com 60 mm de diâmetro e *gap* inicial de 1.250 µm.

Para os sistemas-modelo, empregou-se a geometria de cilindros coaxiais lisos, de alumínio (raio externo de 15 mm, raio interno de 14 mm, altura imersa de 42 mm e *gap* fixo de 5.920 µm). Segundo Chhabra e Richardson (2008), o uso da geometria de cilindros coaxiais é recomendado para fluidos de baixa viscosidade. Como os sistema modelo, na temperatura inicial dos experimentos (80ºC) possuem viscosidade em torno de $4{,}210 \times 10^{-3}$ Pa.s, esta é a opção mais adequada de geometria.

A descrição das principais etapas adotadas nos experimentos reológicos é mostrada na **Tabela 2**.

Tabela 2 - Descrição das principais etapas adotadas nos experimentos reológicos

Etapa	Descrição
Condicionamento	Etapa utilizada para favorecer o equilíbrio térmico entre a amostra e o equipamento, antes do início de alguma etapa posterior.
Resfriamento	Etapa utilizada para resfriar as amostras e promover a precipitação dos cristais de parafina. Esta etapa pode ocorrer sob diferentes taxas de cisalhamento ou tensões cisalhantes, em modo dinâmico ou oscilatório.
Redução de *gap*	Etapa utilizada somente no caso da geometria de placas paralelas, para garantir o contato íntimo da geometria com a amostra, devido à contração da mesma durante o resfriamento.

Time sweep	Etapa utilizada a fim de favorecer a precipitação de cristais de parafina (envelhecimento), estimar a Temperatura de Gelificação (por meio do cruzamento de G' e G'') ou assegurar que o sistema encontra-se em estado estacionário (G' e G'' invariantes no tempo).
Stress sweep	Etapa em que a tensão oscilatória é aumentada gradualmente, com o propósito de medir a tensão de escoamento, avaliada pelo cruzamento dos valores de G' e G''.
Peak Hold	Etapa onde a taxa de cisalhamento ou tensão cisalhante é mantida constante, enquanto a viscosidade é medida ao longo do tempo, Esta etapa pode ser empregada sob diferentes temperaturas.

É importante ressaltar que a tensão de escoamento, em todos os ensaios executados, foi definida como o valor de tensão no qual ocorre um cruzamento entre as medidas de G' e G'' em frequência de 1,0 Hz. Essa definição foi adotada devido à simplicidade e a rapidez na avaliação dessa propriedade (Barbato *et al*., 2014).

O conjunto de equipamentos utilizados nos ensaios reológicos é mostrado na **Figura 33**.

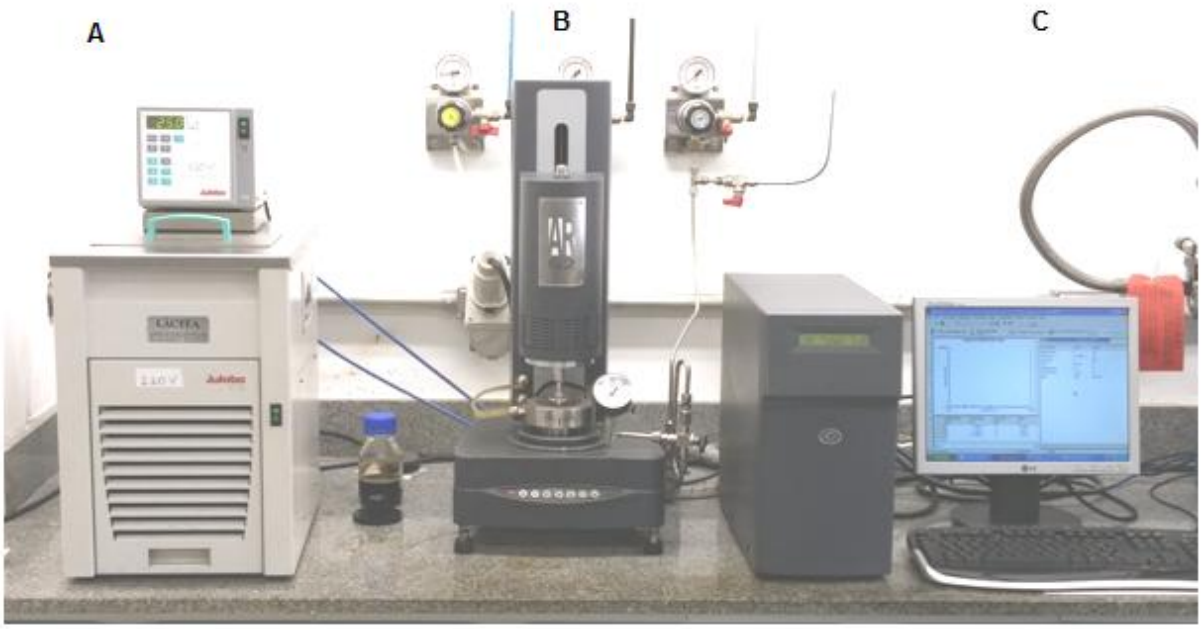

Figura 33 - (a) Banho térmico, (b) reômetro e (c) computador utilizados na realização dos ensaios reológicos.

6.5.1 Planejamentos Experimentais

Para estudar diretamente a influência de diferentes fatores (como taxa de resfriamento, tempo de envelhecimento, dentre outros) na tensão de escoamento de óleos parafínicos, foram delineados dois planejamentos experimentais.

6.5.1.1 Planejamento Experimental Fatorial 2^4 Referente às Emulsões A/O

Um planejamento experimental fatorial 2^4 foi definido para emulsões A/O (sendo óleo III a fase contínua). As seguintes variáveis independentes foram adotadas:

x_1 - taxa de resfriamento (°C/min);
x_2 - tensão de cisalhamento aplicada durante o resfriamento (Pa);
x_3 - tempo de envelhecimento da amostra (min);
x_4 - fração volumétrica de água nas emulsões (% v/v);

A tensão de escoamento foi definida como variável dependente. As faixas de trabalho das variáveis independentes estão listadas na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Faixa de trabalho das variáveis independentes do planejamento experimental 2^4

	-1	**0**	**+1**
x_1 (°C/min)	0,1	0,55	1,0
x_2 (Pa)	1,0	5,5	10
x_3 (min)	15	37,5	60
x_4 (% v/v)	30	40	50

Uma relação empírica (**Equação 20**) foi proposta para o ajuste dos dados. Nesta equação, os parâmetros estimados são representados pela variável indexada *a*, onde a_i é o coeficiente linear da variável *i* e a_{ij} é o coeficiente de interação entre as variáveis *i* e *j*. Os termos X_i e X_j representam as variáveis independentes. O efeito dessas variáveis sobre a tensão de escoamento, em diferentes condições experimentais, foi avaliado com o auxílio do *software* Statistica® (versão 10).

$$\tau_0 = a_0 + \sum_{i}^{4} a_i X_i + \sum_{i<j}^{4} a_{ij} X_i X_j \quad \textbf{(20)}$$

Em relação à escolha das variáveis independentes, a taxa de resfriamento e a tensão de cisalhamento aplicada durante o resfriamento são apontadas como os fatores mais relevantes no processo de precipitação e gelificação de óleos parafínicos (Venkatesan *et* al., 2005; Visintin *et* al., 2008). Os níveis destas variáveis foram escolhidos a partir do trabalho de Barbato *et. al*., (2014). O corte de água adotado é comumente encontrado na produção *offshore* de petróleo (Chang *et al*., 2000; Webber, 2001). O tempo de envelhecimento foi incluído no planejamento para contabilizar seu efeito na precipitação de cristais de parafina, ao longo de etapas posteriores à etapa de resfriamento.

As principais premissas estabelecidas na estimação dos parâmetros contidos na **Equação 20** foram:

- experimentos independentes;
- erro experimental constante em todas as condições analisadas, e idêntico aos das réplicas do ponto central (sistema homocedástico);
- valores experimentais de tensão de escoamento, bem como os erros de suas medidas, seguem a curva normal de distribuição de probabilidades;
- variáveis independentes não estão sujeitas a erros de medição;
- modelo proposto é capaz de descrever satisfatoriamente as relações entre as variáveis

Dezesseis condições experimentas diferentes e quatro réplicas no ponto central (totalizando 20 ensaios) foram executados, e estão ilustrados na **Tabela 4**.

Em relação à execução dos experimentos reológicos, após o preparo das emulsões (**Seção 6.2**), uma pequena alíquota (de três a quatro mililitros) foi injetada sobre a placa Peltier do reômetro, utilizando-se seringa e agulha, enquanto o *gap* foi mantido fixo em 2.500 μm. O equipamento foi previamente calibrado em cada experimento. Ao fim do carregamento da alíquota, o *gap* foi ajustado para a posição inicial do ensaio, de 1.250 μm. Toda a amostra extravazada foi cuidadosamente retirada com cotonetes® e papel toalha, assegurando-se de que a geometria

estivesse limpa e totalmente em contato com a emulsão no momento do início dos ensaios.

Tabela 4 - Condições experimentais de cada ensaio do planejamento fatorial 2^4

Ensaio REO.	x_1 (°C/min)	x_2 (Pa)	x_3 (min)	x_4 (%v/v)
1	0,1	1,0	15	30
2	0,1	1,0	60	50
3	0,1	10	15	50
4	0,1	10	60	30
5	1,0	1,0	15	50
6	1,0	1,0	60	30
7	1,0	10	15	30
8	1,0	10	60	50
9	0,1	1,0	15	50
10	0,1	1,0	60	30
11	0,1	10	15	30
12	0,1	10	60	50
13	1,0	1,0	15	30
14	1,0	1,0	60	50
15	1,0	10	15	50
16	1,0	10	60	30
Pto central	0,55	5,5	37,5	40

Na **Figura 34** é ilustrado o esquema do procedimento adotado para cada um dos ensaios reológicos. Os valores de tensão e frequência oscilatória, adotados na etapa de *time sweep* (1,0 Pa e 1,0 Hz, respectivamente), foram escolhidos de forma a causar uma baixa perturbação nos sistemas em estudo, mantendo-os na região de viscoelasticidade linear (Barbato *et al.*, 2014). Ressalta-se que para cada condição experimental uma nova amostra foi ensaiada.

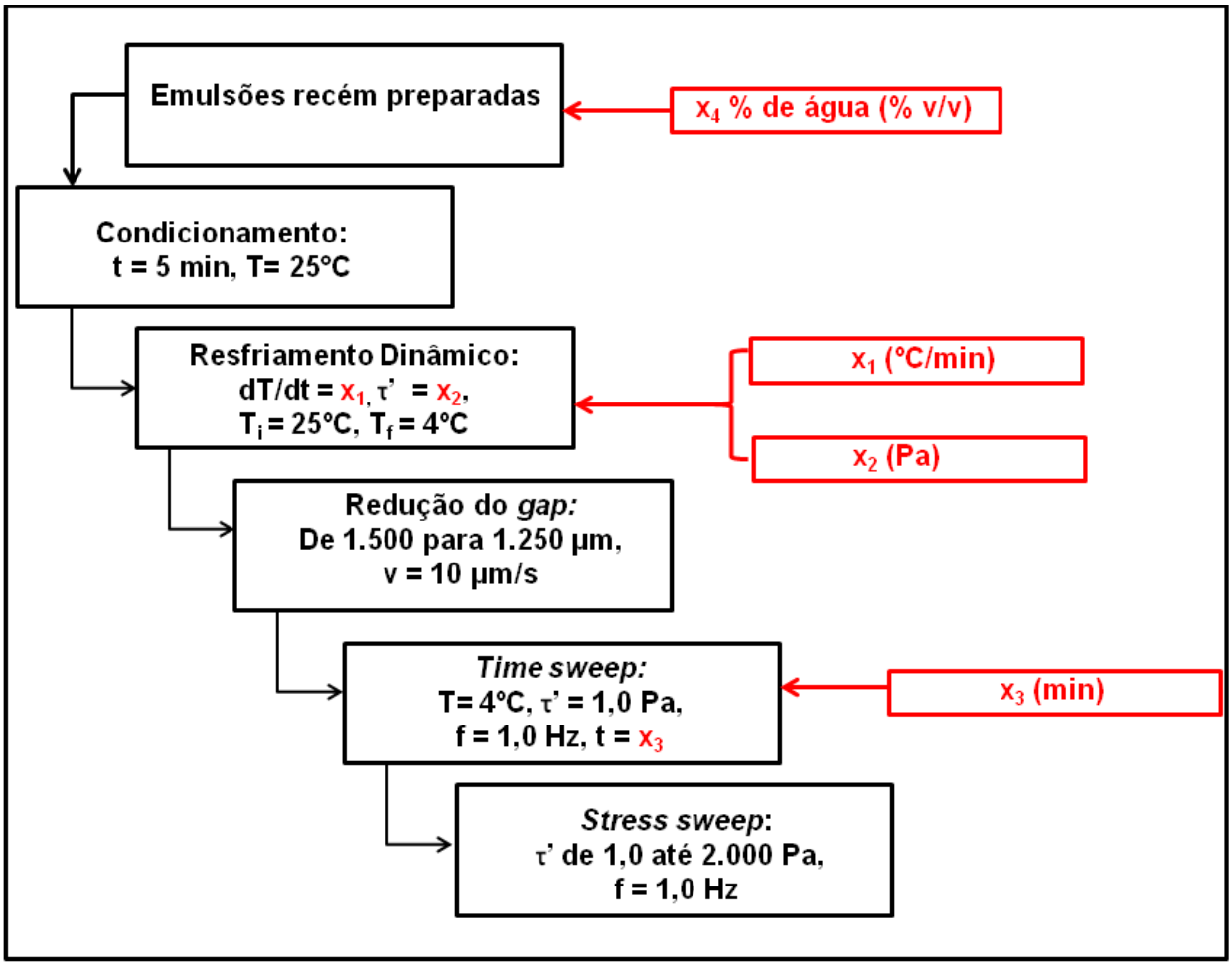

Figura 34 - Procedimento adotado nos ensaios reológicos referentes ao planejamento experimental 2^4 (τ' = tensão oscilatória, f = frequência oscilatória).

6.5.1.2 Planejamento Experimental 2^{6-1} Referente aos Sistemas-Modelo

Em uma tentativa de considerar os efeitos devido à presença de moléculas de parafina na tensão de escoamento (excluindo dessa forma possíveis efeitos atribuídos a outros componentes do petróleo), optou-se por trabalhar com um sistemas-modelo em um planejamento experimental fatorial fracionado 2^{6-1}. A seguir estão listadas as variáveis independentes:

z_1 - taxa de resfriamento (ºC/min);

z_2 - fração mássica de parafina **A** (%m/m);

z_3 - fração mássica de parafina **B** (%m/m);

z_4 - taxa de cisalhamento aplicada durante o resfriamento (s^{-1});

z_5 - temperatura final do resfriamento (°C);

z_6 - tempo de envelhecimento da amostra (min);

A tensão de escoamento foi definida como variável dependente. As faixas de trabalho das variáveis independentes estão listadas na **Tabela 5**. A relação empírica apresentada na **Equação 21** foi proposta para o ajuste dos dados gerados ao longo deste planejamento. Novamente, os parâmetros estimados são representados pela variável indexada *a*, onde a_i é o coeficiente linear da variável *i* e a_{ij} é o coeficiente de interação entre a variável *i* e *j*. Os termos X_i e X_j representam as variáveis independentes. O efeito das variáveis sobre a tensão de escoamento foi avaliado com o auxílio dos *softwares* Statistica® (versão 10) e ESTIMA.

Tabela 5 - Faixa de trabalho das variáveis independentes do planejamento experimental 2^{6-1}

	-1	**0**	**+1**
z_1 (°C/min)	0,1	0,55	1,0
z_2 (% m/m de A)	1,25	2,50	3,75
z_3 (% m/m de B)	1,25	2,50	3,75
z_4 (s^{-1})	0,80	2,30	3,80
z_5 (°C)	4,0	7,0	10
z_6 (min)	0,0	15	30

$$\tau_0 = a_0 + \sum_{i}^{6} a_i X_i + \sum_{i<j}^{6} a_{ij} X_i X_j \qquad \textbf{(21)}$$

Neste planejamento procurou-se investigar, além dos fatores já apresentados (**Seção 6.5.1.1**), a influência da natureza da parafina na tensão de escoamento. Segundo Ronningsen *et al*. (1991), há dois tipos de parafinas comumente encontradas em óleos brutos, parafinas macro e microcristalinas, as quais apresentam diferentes propriedades em relação à morfologia e ao crescimento dos cristais. Consequentemente, diferentes efeitos sobre a tensão de escoamento são esperados para parafinas de natureza distinta.

A temperatura mínima, correspondente ao final do resfriamento, também foi avaliada. Segundo Zougary e Sopkow (2007), a TIAC da maioria dos óleos brutos

encontra-se acima de 20°C. Contudo, em ensaios reológicos anteriores à realização deste planejamento, encontrou-se valores de Temperatura de Gelificação menores, em torno de 10°C, para sistemas-modelo com 2,5% m/m de parafina **A**. Dessa forma, decidiu-se adicionar ao estudo a variável temperatura final de resfriamento, na faixa de 4,0 até 10°C (4,0 °C é, aproximadamente, a temperatura do fundo do oceano). Nezia de Rosso (2014) também considerou a importância dessa variável em seu estudo sobre reinício do bombeamento de óleos parafínicos.

A faixa de valores empregados na variável tempo de envelhecimento foi modificada em relação ao planejamento experimental anterior (**Seção 6.5.1.1**). Resultados mostraram que, independente da condição adotada no experimento, a maior parte da variação do módulo elástico ocorre em apenas 15 minutos. Portanto, o tempo de envelhecimento foi diminuído para, no máximo, 30 minutos (ao invés de 60 minutos, como no planejamento anterior).

A perturbação imposta ao longo do resfriamento também foi modificada. Ao trabalhar com sistemas-modelo, optou-se por empregar a taxa de cisalhamento como variável independente. Fixando-se a taxa de cisalhamento, a tensão cisalhante é capaz de variar ao longo do resfriamento. A ideia é, futuramente usar a distribuição de tensões cisalhantes em um modelo de tensão de escoamento mais sofisticado, baseado em balanço populacional. A faixa de trabalho para essa variável (0,8 s^{-1} | 2,3 s^{-1} | 3,8 s^{-1}) foi definida a partir das taxas de cisalhamento médias, obtidas nos ensaios do planejamento experimental anterior (**Seção 6.5.1.1**).

As composições dos sistemas-modelo empregados nos ensaios estão descritas na **Tabela 6**. Esses valores são compatíveis com a quantidade de parafina usualmente encontrada em óleos de diferentes regiões do mundo, conforme pode ser observado pela **Tabela 7**, extraída do trabalho de Zougary e Sopkow (2007).

Tabela 6 - Composição dos sistemas-modelo empregados nos ensaios do planejamento 2^{6-1}

Composição mássica (% m/m)	Composição mássica global (% m/m)
1,25 % parafina (**A**) +1,25 % parafina (**B**)	2,5
2,50 % parafina (**A**) + 2,50 % parafina (**B**)	5,0
1,25 % parafina (**A**) + 3,75 % parafina (**B**)	5,0
3,75 % parafina (**A**) + 1,25 % parafina (**B**)	5,0
3,75 % parafina (**A**) + 3,75 % parafina (**B**)	7,5

Tabela 7 - Propriedades físico-químicas de diferentes óleos (Zougary e Sopkow, 2007)

	Golfo do México	África	Oriente médio	Ásia	Sudeste da Ásia
μ (cP)	0,35	0,78	1,60	17	22
ρ (g/cm^3)	0,76	0,80	0,82	0,86	0,87
TIAC (°C)	32	37	40	46	51
parafinas (% m/m)	1,4	4,3	7,6	9,3	10,4

As condições experimentais de cada ensaio estão ilustradas na **Tabela 8**.

Tabela 8 - Condições experimentais de cada ensaio contido no planejamento fatorial 2^{6-1}

Ensaio REO.	z_1 (°C/min)	z_2 (% m/m)	z_3 (% m/m)	z_4 (s^{-1})	z_5 (°C)	z_6 (min)
17	0,1	1,25	1,25	0,8	4	0
18	1,0	1,25	1,25	0,8	10	0
19	0,1	3,75	1,25	0,8	10	30
20	1,0	3,75	1,25	0,8	4	30
21	0,1	1,25	3,75	0,8	10	30
22	1,0	1,25	3,75	0,8	4	30
23	0,1	3,75	3,75	0,8	4	0
24	1,0	3,75	3,75	0,8	10	0
25	0,1	1,25	1,25	3,8	4	30
26	1,0	1,25	1,25	3,8	10	30
27	0,1	3,75	1,25	3,8	10	0
28	1,0	3,75	1,25	3,8	4	0
29	0,1	1,25	3,75	3,8	10	0
30	1,0	1,25	3,75	3,8	4	0
31	0,1	3,75	3,75	3,8	4	30
32	1,0	3,75	3,75	3,8	10	30
33	1,0	1,25	1,25	0,8	4	30
34	0,1	3,75	1,25	0,8	4	30
35	1,0	3,75	1,25	0,8	4	0
36	0,1	1,25	3,75	0,8	4	30
37	1,0	1,25	3,75	0,8	4	0
38	1,0	3,75	3,75	0,8	4	30
39	1,0	1,25	1,25	3,8	4	0
40	0,1	3,75	1,25	3,8	4	0

41	0,1	3,75	3,75	3,8	10	0
42	1,0	1,25	3,75	3,8	10	0
43	0,1	1,25	3,75	3,8	10	30
44	1,0	3,75	1,25	3,8	10	0
45	0,1	3,75	1,25	3,8	10	30
46	0,1	1,25	1,25	3,8	10	0
47	0,1	3,75	3,75	0,8	10	30
48	1,0	1,25	3,75	0,8	10	30
Pto central 2 (x4)	0,55	2,5	2,5	2,3	7	15

As mesmas premissas apresentadas na seção anterior (**Seção 6.5.1.1**) foram adotadas para estimação dos parâmetros contidos na **Equação 21**, porém uma discussão adicional sobre a hipótese de erro constante e idêntico ao do ponto central foi incluída nos resultados. Trinta e duas diferentes condições e quatro réplicas no ponto central (totalizando 36 ensaios), foram executados. A opção de numeração contínua foi adotada com o objetivo de uma identificação individual para cada ensaio reológico.

Em relação à execução dos ensaios reológicos, o uso da geometria de cilindros coaxiais facilita a aplicação da amostra, antes de iniciarem-se os ensaios. Após o preparo dos sistemas-modelo (**Seção 6.4**), uma alíquota de 19 mL foi injetada (com auxílio de seringa graduada) no interior da cavidade do cilindro externo. A esta altura a temperatura do reômetro já havia sido ajustada para 80°C (temperatura inicial dos ensaios), e as calibrações devidamente executadas.

Na **Figura 35** é mostrado o esquema do procedimento experimental executado no reômetro, referente a cada ensaio do planejamento 2^{6-1}. Os valores de tensão e frequência oscilatória, na segunda etapa de *time sweep* (1,0 Pa e 1,0 Hz, respectivamente), foram escolhidos, novamente, de forma a causar uma perturbação mínima nos sistemas em estudo, mantendo-os na região de viscoelasticidade linear (Barbato *et. al.*, 2014).

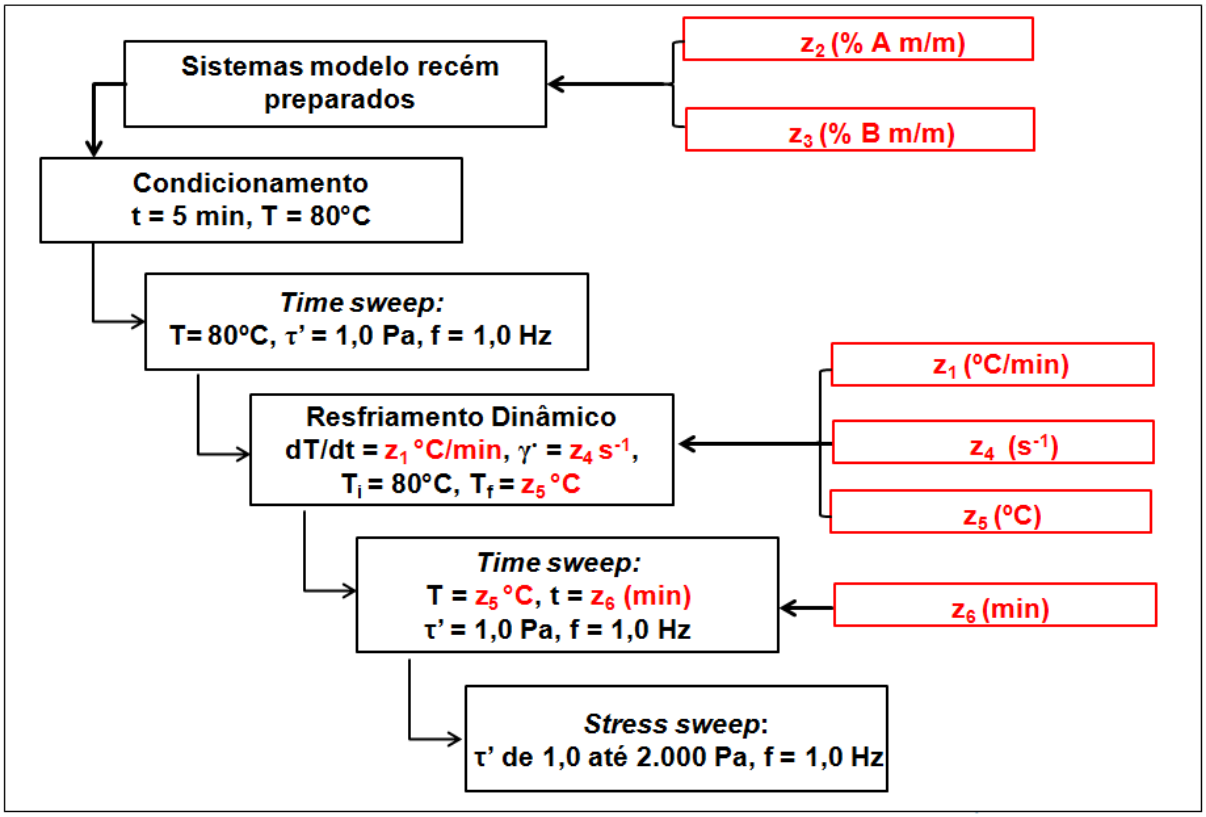

Figura 35 - Procedimento experimental adotado nos ensaios reológicos do planejamento experimental 2^{6-1} (τ' = tensão oscilatória, f = frequência oscilatória).

6.6 Ensaios de Densimetria

A densidade do óleo *spindle*, óleo III e dos sistemas-modelo, nas temperaturas de 80, 60, 40, 30 e 20°C foi obtida no equipamento SVM 3000 (Anton Paar). As seguintes composições de sistemas-modelo (em fração mássica) foram utilizadas: 2,5 % **A** | 5,0 % **A** | 7,5 % **A** | 2,5 % **B** | 5,0 % **B** | 7,5 % **B** | 1,25 % **A** +1,25 % **B** | 1,25 % **A** + 3,75 % **B** | 3,75 % **A** + 1,25 % **B** | 3,75 % **A** +3,75 % **B**. Para cada sistema estudado, a densidade na temperatura de 4,0 °C foi calculada por meio da equação obtida pela regressão linear dos seus valores de densidade, determinados nas temperaturas mencionadas acima. Esse fato deve-se a limitações físicas do equipamento, que impedem medidas a 4,0 ºC. As medições foram feitas em duplicata, e o erro relativo percentual de cada medida foi menor que 0,01% (em relação à média). O equipamento utilizado é mostrado na **Figura 36**.

Figura 36 - Equipamento utilizado nos ensaios de densimetria.

No preparo, anteriormente às medidas, cerca de 50 mL de cada amostra foi aquecida dentro de béquer de 120 mL por, no mínimo, 10 minutos, a 40°C, em estufa 400/3 ND (Ethik Technology). Esse procedimento teve a finalidade de favorecer a solubilização das parafinas e homogeneização do sistema. Após o aquecimento, as amostras foram coletadas por uma seringa graduada de 6,0 mL, também fornecida pela Anton Paar. Para cada determinação, foi injetando exatamente 1,0 mL de amostra no equipamento.

6.7 Microscopia Óptica

O microscópio Axiovert 40 MAT (Carl Zeiss) equipado com câmera Axiocam MRC de 1,4 megapixels foi utilizado na observação da morfologia dos cristais de parafina, precipitados em sistemas-modelo. O *software* Axiovision, também da Carl Zeiss, foi empregado para a aquisição das imagens, e construção das escalas. A luz polarizada refletida foi a opção utilizada para gerar as microscopias, pois esta técnica permite verificar o comportamento óptico anisotrópico de materiais cristalinos, (chamado de birrefringência). Por meio desta técnica, grandes áreas cristalinas, correspondentes às parafinas precipitadas, podem ser caracterizadas. Este método também é apropriado para materiais opacos, como o petróleo (Clark,

2011).

As seguintes composições de sistemas-modelo (em fração mássica) foram utilizadas: 1,25 % **A** + 1,25 % **B** | 2,50 % **A** + 2,50 % **B** | 3,75 % **A** + 3,75 % **B** | 7,5 % **A** e 7,5 % **B**.

Para cada amostra foram obtidas microscopias em três condições distintas, que foram executadas em sequência:

- Condicionamento por duas horas, em estufa 400/3 ND, a 100°C
- Condicionamento por uma hora, sob refrigeração, na temperatura de 4,0 °C
- Condicionamento por 24 horas, sob refrigeração, na temperatura de 4,0 °C

Ao final de cada etapa, amostra foi gotejada na lamínula, enquanto o frasco contendo o restante do material foi encaminhado para a nova condição.

A primeira condição empregada tem por objetivo apagar o histórico térmico das amostras, a fim de garantir a extinção de núcleos de cristalização preexistentes. Com isso evita-se acelerar uma possível deposição de parafina ao longo da visualização ao microscópio, ou alterar a morfologia original dos cristais (Li e Zhang, 2003; Pederson e Ronningsen, 2000).

No preparo, uma fina camada de amostra foi dispersa em lamínula de vidro, a qual foi recoberta por outra lamínula (isso diminui a espessura da amostra, e, consequentemente, melhora a passagem do feixe de luz). Como o microscópio não possui controle de temperatura, esse procedimento foi executado o mais rápido possível, assim que as amostras foram retiradas da estufa ou geladeira. Objetivas de 10_X (proporcionando aumentos reais de 100_X) foram empregadas na visualização dos cristais. A **Figura 37** ilustra o equipamento utilizado para gerar as microscopias.

Quando possível, foi calculado a razão de aspecto dos cristais, um fator de forma muito comum, dado pela razão entre a maior largura e o maior comprimento de um cristal individualizado, medidos por meio do *software* Axiovision. O valor foi tomado como a média de 10 medidas de cristais individuais, selecionados aleatoriamente na imagem.

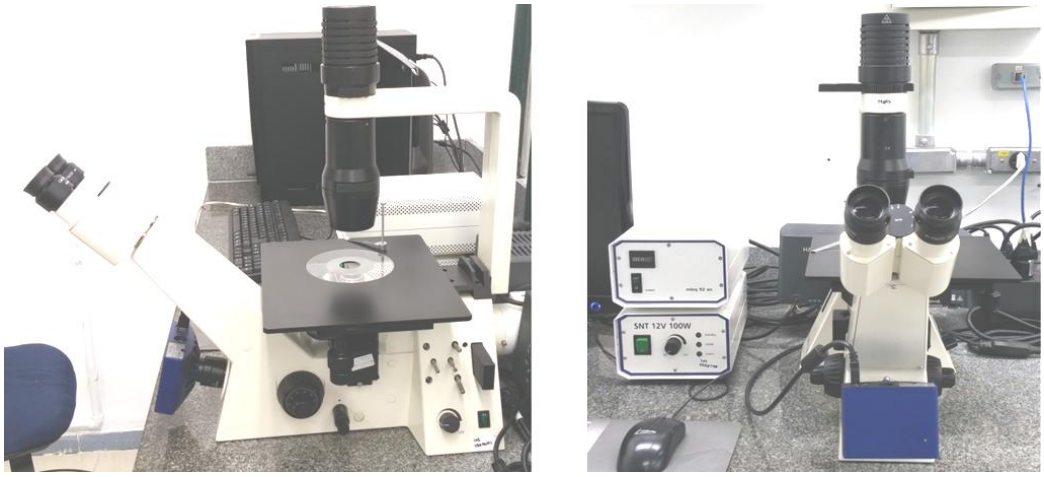

Figura 37 - Microscópio Axiovert 40, utilizado para gerar as microscopias.

6.8 Espectroscopia de Infravermelho

Técnicas espectroscópicas são amplamente utilizadas na identificação e elucidação estrutural de substâncias orgânicas. No presente estudo, a técnica de espectroscopia de infravermelho foi aplicada ao óleo *spindle* e *às* parafinas **A** e **B**. O equipamento empregado foi o IRaffinity-1 (Shimadzu), com resolução 2,0 cm^{-1} e apodização Happ-Genzel.

6.9 Análises SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos)

Análise SARA do óleo III para a quantificação das diferentes frações de hidrocarbonetos saturados e aromáticos, resinas e asfaltenos (com ponto de ebulição superior a 200ºC), foi executada. O equipamento utilizado foi o Iatroscan MK-6 (NTS International). A determinação das quatro classes de compostos é feita por Cromatografia em Camada Fina por Detecção com Ionização de Chama (TLC-FID).

6.10 Análises Térmicas por Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)

Análises térmicas do óleo III, do óleo *spindle* e de sistemas-modelo, além das parafinas isoladas **A** e **B**, foram executadas. A quantidade total de parafina

precipitada em cada ensaio de DSC com os sistemas-modelo foi avaliada a partir da entalpia de fusão da parafina **A** (essa entalpia também serviu de base para a estimativa da quantidade de parafina total precipitada nos ensaios reológicos do planejamento experimental 2^{6-1}). O equipamento utilizado foi o DSC 8500 (Perkin-Elmer), que funciona pelo princípio de compensação de potência e emprega nitrogênio como gás de purga, com 50 ml/min de vazão.

Na preparação, todas as amostras (exceto as parafinas **A** e **B**, que, por serem sólidas, foram pesadas diretamente) foram condicionadas em frasco fechado, num volume de 50 mL, e previamente aquecidas em estufa 400/3 ND (Ethik Technology) a 80°C por, no mínimo, 10 minutos, para favorecer a solubilização das parafinas contidas. Além disso, os frascos foram agitados vigorosamente ao término do aquecimento. Em seguida, com auxílio de pipeta Pasteur, pesaram-se entre 20 a 40 miligramas de amostra na balança analítica AD-6 (Perkin-Elmer), previamente calibrada, usando-se panela de alumínio de 50 µL com tampa furada. Uma prensa mecânica também da Perkin-Elmer foi utilizada para lacrar as panelas.

Após lacradas, cada panela foi colocada no interior do forno do equipamento DSC, juntamente com uma panela de referência, de mesmo material, porém contendo somente ar atmosférico. Os resultados obtidos foram analisados através do *software* Pyris Manager, também da Perkin-Elmer.

No caso do ensaio de DSC com o óleo III, o principal interesse foi a obtenção da TIAC. O procedimento experimental utilizado foi o seguinte:

- Condicionamento da amostra por 60 minutos, na temperatura de 80°C;
- Resfriamento de 80 até zero grau Celsius, na taxa de 5,0 ºC/min;
- Condicionamento por 10 minutos, na temperatura de zero grau Celsius;
- Aquecimento de zero até 80 ºC, na taxa de 5,0 °C/min;

No caso das parafinas **A** e **B**, o procedimento adotado foi o seguinte:

- Condicionamento por 10 minutos, na temperatura de 80°C;
- Resfriamento de 80 até 4,0 ºC, na taxa de 1,0 ºC/min;
- Condicionamento por 10 minutos, na temperatura de 4,0°C;
- Aquecimento de 4,0 até 80 ºC, na taxa de 1,0 °C/min;

Sistemas-modelo contendo parafina **A** nas composições de 2,5 , 5,0 e 7,5% m/m foram avaliados com um procedimento idêntico ao adotado para as parafinas isoladas.

Por fim, uma série de 17 ensaios (com 16 condições experimentais diferentes e um ponto central), empregando sistemas-modelo compostos por misturas de parafinas **A** e **B**, foi executada. Estes ensaios de DSC reproduzem as variáveis e condições dos experimentos reológicos, propostos no planejamento 2^{6-1} (**Seção 6.5.1.2**). Porém, na técnica de DSC, o resfriamento é executado sem perturbação, de forma que a variável taxa de cisalhamento não pôde ser avaliada. Além disso, devido ao longo tempo e ao custo dos ensaios de DSC, somente ensaios onde a variável tempo de envelhecimento foi de 30 minutos, foram reproduzidos. O propósito desses 17 experimentos foi de calcular a massa total de parafina precipitada por meio da técnica de DSC, nas condições dos ensaios reológicos do planejamento 2^{6-1}. A **Tabela 9** ilustra as condições empregadas nestes ensaios.

Tabela 9 - Condições experimentais executadas nos experimentos de DSC

Ensaio DSC.	**z_1 (°C/min)**	**z_2 (% m/m A)**	**z_3 % m/m B**	**z_4 (s^{-1})**	**z_5 (°C)**	**z_6 (min)**
1	0,1	3,75	1,25	0	10	30
2	1,0	3,75	1,25	0	4,0	30
3	0,1	1,25	3,75	0	10	30
4	1,0	1,25	3,75	0	4,0	30
5	0,1	1,25	1,25	0	4,0	30
6	1,0	1,25	1,25	0	10	30
7	0,1	3,75	3,75	0	4,0	30
8	1,0	3,75	3,75	0	10	30
9	1,0	1,25	1,25	0	4,0	30
10	0,1	3,75	1,25	0	4,0	30
11	0,1	1,25	3,75	0	4,0	30
12	1,0	3,75	3,75	0	4,0	30
13	0,1	1,25	3,75	0	10	30
14	0,1	3,75	1,25	0	10	30
15	0,1	3,75	3,75	0	10	30
16	1,0	1,25	3,75	0	10	30
Pto. Central	0,55	2,50	2,50	0	7,0	15

Na **Figura 38** é mostrado o esquema do procedimento experimental para as condições contidas na **Tabela 9**.

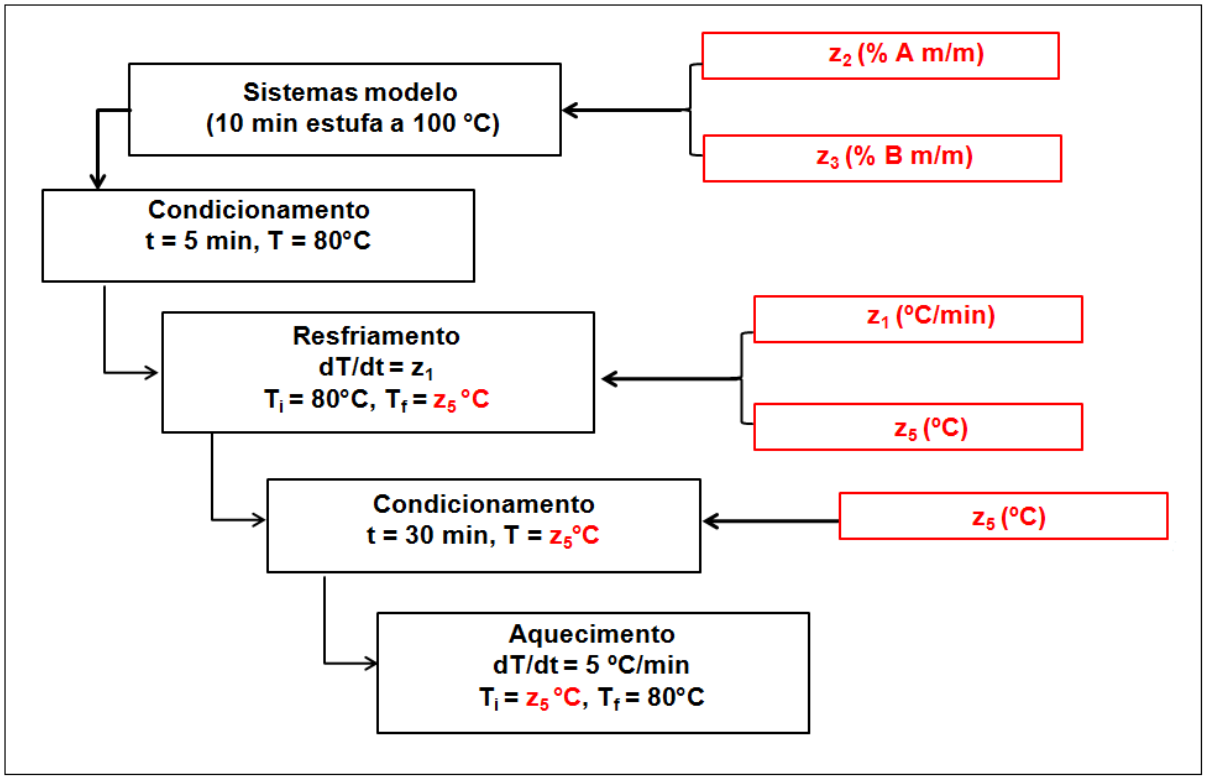

Figura 38 - Procedimento experimental adotado nos ensaios de DSC para sistemas-modelo contendo mistura de parafina **A** e **B**.

O conjunto mostrado na **Figura 39** refere-se aos equipamentos de análise térmica utilizados no estudo.

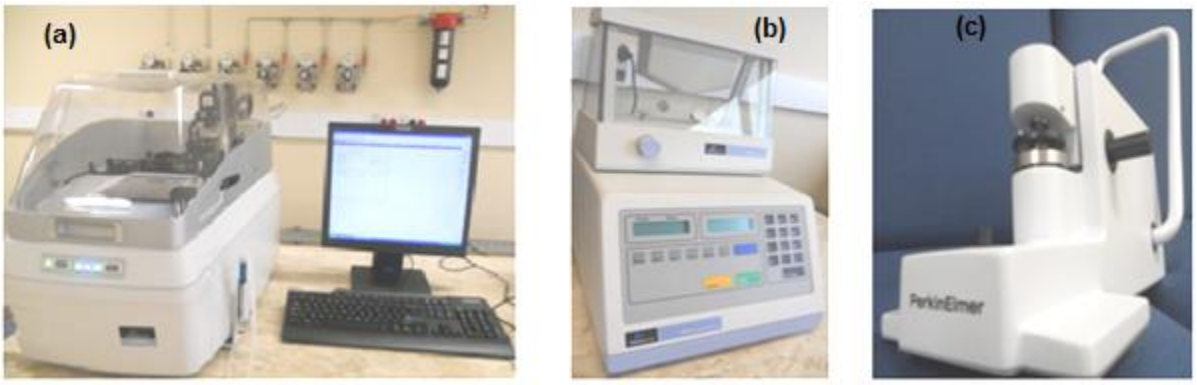

Figura 39 - (a) DSC 8500, (b) balança analítica e (c) prensa mecânica empregados nos experimentos de análise térmica.

6.11 Distribuição do Número de Carbonos das Parafinas A e B

A obtenção da distribuição de número de carbonos das cadeias presentes nas parafinas **A** e **B** foi executada no cromatógrafo modelo 6890N da Agilent Technologies (método de injeção *on-columm* e detector FID). Para tal, utilizou-se coluna capilar de sílica fundida, com fase estacionária 100% metil silicone. O procedimento experimental foi baseado na norma ASTM D5442 (Teste Padrão para Análise de Petróleo Parafínico por Cromatografia Gasosa).

6.12 Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C - RMN) das Parafinas A e B

Experimentos para caracterização das parafinas **A** e **B** por meio de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C - RMN) foram realizados. O equipamento utilizado foi o Mercury 300 (Varian), com espectros obtidos na frequência de 75 MHz, em tubos de 10 milímetros, empregando-se clorofórmio deuterado como solvente (nas quantidades de 125 miligramas de parafina e 2,5 mililitros de solvente em cada tubo). A largura de pulso (*pulse width*) foi de 90° e o atraso (*pulse delay*) de um segundo, em ambos os ensaios. No caso da parafina **A,** a análise contou com 400 *scans* e foi executada na temperatura de 40°C. Para parafina **B**, realizaram-se 800 *scans,* na temperatura de 50°C.

Capítulo 7 - Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais de maior relevância para avaliação e entendimento das tensões de escoamento, obtidas em diferentes condições, bem como suas variáveis de influência. Adicionalmente, são exibidos resultados de caracterizações químicas e físicas dos materiais empregados neste estudo.

7.1 Caracterizações dos Materiais

Experimentos de caracterização dos principais materiais utilizados ao longo deste trabalho (óleo III, óleo *spindle* e parafinas **A** e **B**) foram executados, com o objetivo de dar suporte à interpretação dos resultados provenientes de ensaios reológicos, de DSC e de microscopia, os quais compõem o núcleo experimental deste trabalho.

7.1.1 Análise SARA para Óleo III

A composição do óleo III, em termos da quantidade relativa de hidrocarbonetos saturados (alcanos e cicloalcanos), aromáticos (mono, di e poliaromáticos), resinas (frações constituídas de moléculas polares contendo heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre) e asfaltenos (moléculas similares às resinas, porém de maior massa molecular e núcleo poliaromático) é mostrada na **Tabela 10**. Segundo Thomas (2001), a classificação apropriada desse petróleo seria parafínica-naftênica, o qual apresenta, em geral, além de grande quantidade hidrocarbonetos saturados (entre 50 e 70% em massa), teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15% e teor de aromáticos entre 25 a 40% (ambos em massa). No Brasil, a maioria dos petróleos da bacia de Campos (RJ) pertence a essa classe.

Tabela 10 - Análise SARA do óleo III (resultados em fração mássica)

Petróleo	% Saturados	% Aromáticos	% Resinas	% Asfaltenos
III	63,1	18,2	18,6	0,1

Cabe ressaltar que, a partir da técnica empregada, não é possível diferenciar alcanos (normais e/ou ramificados) de cicloalcanos. No entanto, como a maioria da composição do óleo III deve-se a hidrocarbonetos saturados, é razoável supor que haja uma grande quantidade de parafina presente no óleo.

7.1.2 Medidas de Densidade para Óleo III e Sistemas-Modelo

A densidade do óleo III, bem como de sistemas-modelo selecionados (composições descritas na **Seção 6.6**), foi medida nas temperaturas de 80, 60, 40, 30 e 20°C. Os resultados obtidos são ilustrados na **Figura 40**. Ressalta-se que, para cada sistema, a densidade na temperatura de 4,0 °C foi extrapolada por meio da equação de regressão linear, considerando que possíveis efeitos gerados com a precipitação da parafina não interfiram significativamente no comportamento da densidade.

Em todos os casos analisados o valor da densidade diminui linearmente com o aumento da temperatura, devido à expansão volumétrica causada pelo aquecimento. Além disso, a densidade do óleo III é maior que a dos sistemas-modelo (independente da composição dos sistemas), para toda a faixa de temperatura analisada. Este fato provavelmente está relacionado às moléculas de alta massa molecular (resinas e asfaltenos) que só estão presentes no petróleo. Além disso, por tratar-se de sistemas bastante diluídos, a adição de parafina praticamente não influencia a densidade dos sistemas-modelo, ficando todas muito próximas da densidade do óleo *spindle* puro, para toda faixa de temperatura.

A partir das medidas de densidade obtidas é possível calcular a variação percentual no volume das amostras devido à diminuição de temperatura, partindo do pressuposto que a massa injetada no equipamento a cada medição é constante (pois o volume de amostra injetada é sempre igual a 1,0 mL e a temperatura externa ao equipamento é constante). Na **Tabela 11** são apresentados dados de contração volumétrica avaliados para um resfriamento de 80 até 4,0 °C.

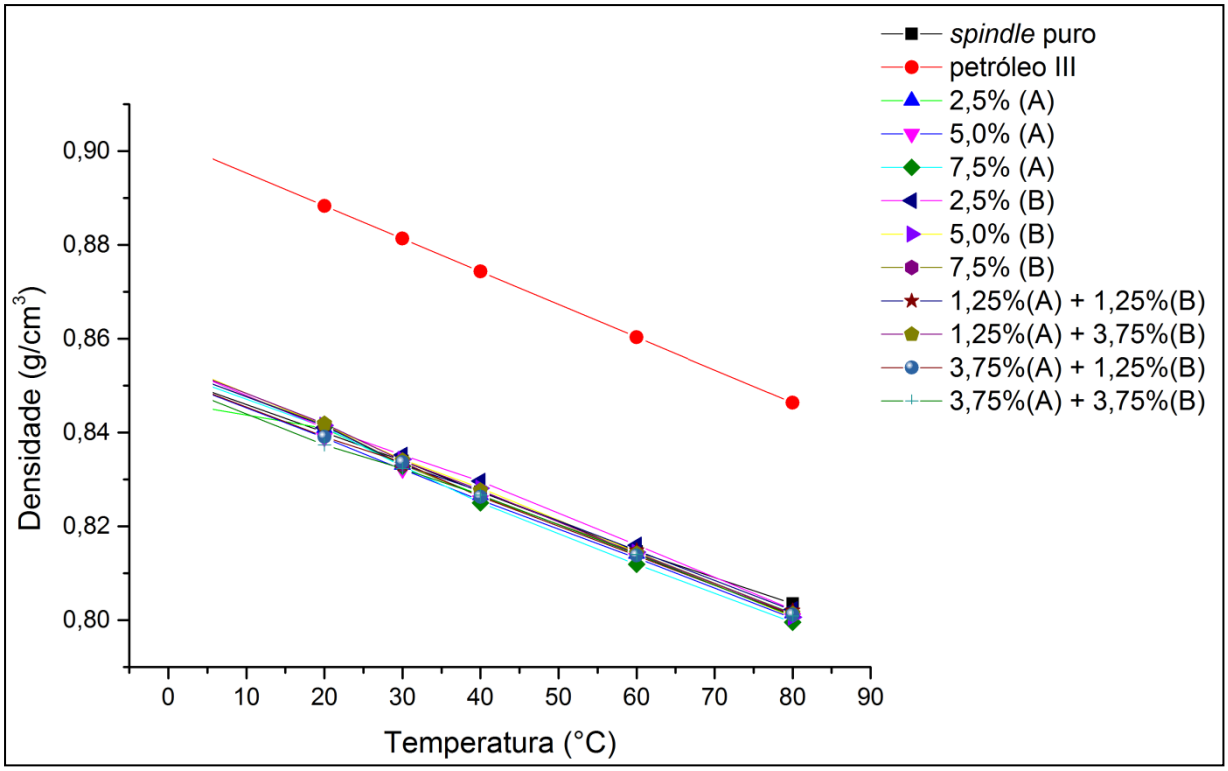

Figura 40 - Densidade do óleo III e de sistemas-modelo em função da temperatura.

Tabela 11 - Variação percentual de volume do óleo III, óleo *spindle* e sistemas-modelo

Amostra	redução volumétrica de 80 até 4,0 °C
óleo III	5,91 %
óleo *spindle* (puro)	5,42 %
2,5 % (**A**)	5,20 %
5,0 % (**A**)	5,73 %
7,5 % (**A**)	6,01 %
2,5 % (**B**)	5,84 %
5,0 % (**B**)	6,08 %
7,5 %(**B**)	5,87 %
1,25 %(**A**)+1,25 %(**B**)	5,79 %
1,25 %(**A**)+3,75 %(**B**)	5,97 %
3,75 %(**A**)+1,25 %(**B**)	5,66 %
3,75 %(**A**)+3,75 %(**B**)	5,54 %

Em todos os casos houve uma contração pequena, muito comum para a maioria das substâncias líquidas. Os resultados obtidos estão de acordo com a

investigação de Phillips *et al*. (2011), os quais constataram que a cada dez graus de resfriamento no petróleo parafínico por eles testado, corresponde uma contração de cerca de 1% em seu volume. Nezia de Rosso (2014) também constatou uma contração em torno de 4% em amostras de petróleo parafínico, para um resfriamento de 60 até 4,0 °C.

Como as reduções volumétricas percentuais situam-se na ordem de 6%, a utilização da geometria de cilindros coaxiais (nos ensaios reológicos com sistemas-modelo) é adequada pois, apesar dessa geometria ter um *gap* fixo, a variação volumétrica das amostras é muito pequena (na faixa de temperatura estudada).

Em relação ao óleo III, este classifica-se como médio (dentro da faixa de 22 a 30 °API), tendo o valor de 25,80 °API. Segundo Thomas (2001), quanto mais leve for o petróleo, maior sua contração volumétrica, provavelmente devido à presença de frações mais voláteis, que tendem a sofrer maior contração durante o resfriamento. Nos sistemas-modelo, não há uma correlação clara entre quantidade de parafina e redução volumétrica percentual.

7.1.3 Espectros de Infravermelho para Óleo *Spindle* e Parafinas A e B

Espectros de infravermelho, obtidos para as parafinas **A** e **B**, bem como para o óleo *spindle*, são mostrados nas **Figuras 41**, **42** e **43**, respectivamente.

Em todos os casos, os picos mais expressivos encontram-se na faixa de 3.000 - 2.840 cm^{-1}, fato que, segundo Lopes e Fascio (2004) e Silverstein *et al*. (2005), indica um estiramento das ligações C--H para carbonos com hibridização sp^3, ou seja, a "assinatura química" de alcanos ou cicloalcanos. Picos exibidos entre 1.473 - 1.461 cm^{-1} e 1.378 - 1.377 cm^{-1} devem-se a deformações do tipo “tesoura” nas ligações C--H de grupos metileno (--CH_2--), e deformações simétricas de ligações C--H para carbonos sp^3, respectivamente. Os picos entre 729 e 719 cm^{-1} são resultado de uma vibração de deformação do tipo *rocking* (uma flexão no plano, onde a unidade estrutural oscila de um lado para outro no plano de simetria da molécula) das ligações C--H de grupos metileno. Segundo Musser e Kilpatrick (1997), estes picos são muito comuns nessa região do espectro para cadeias lineares de alcanos com mais de sete carbonos.

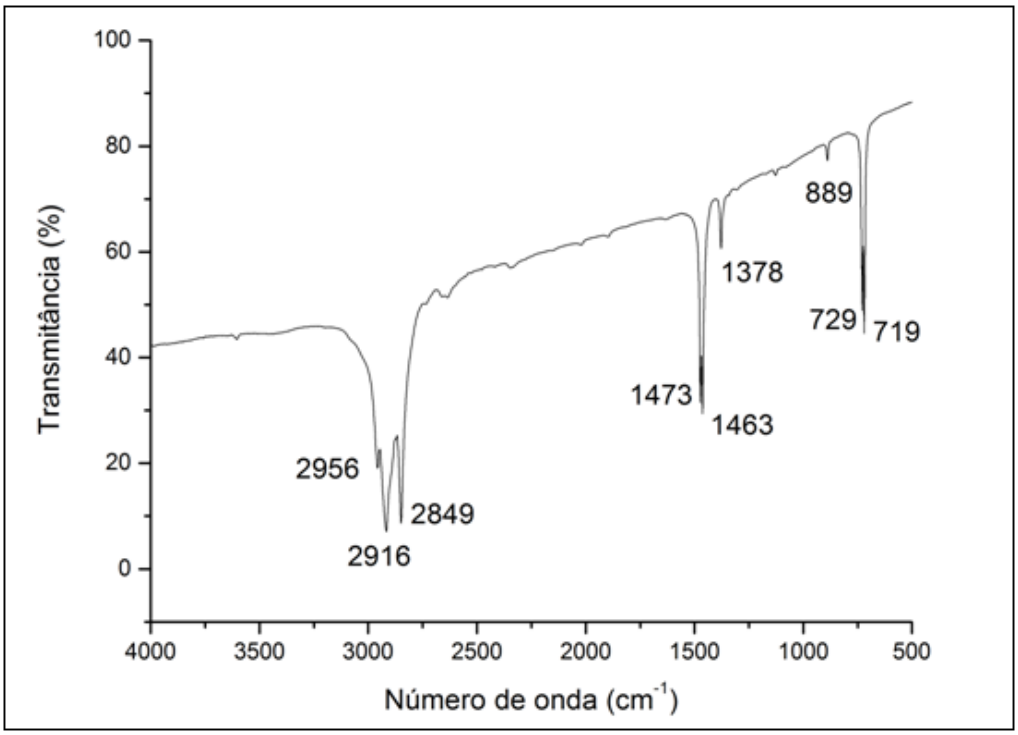

Figura 41 - Espectro de infravermelho para parafina **A**.

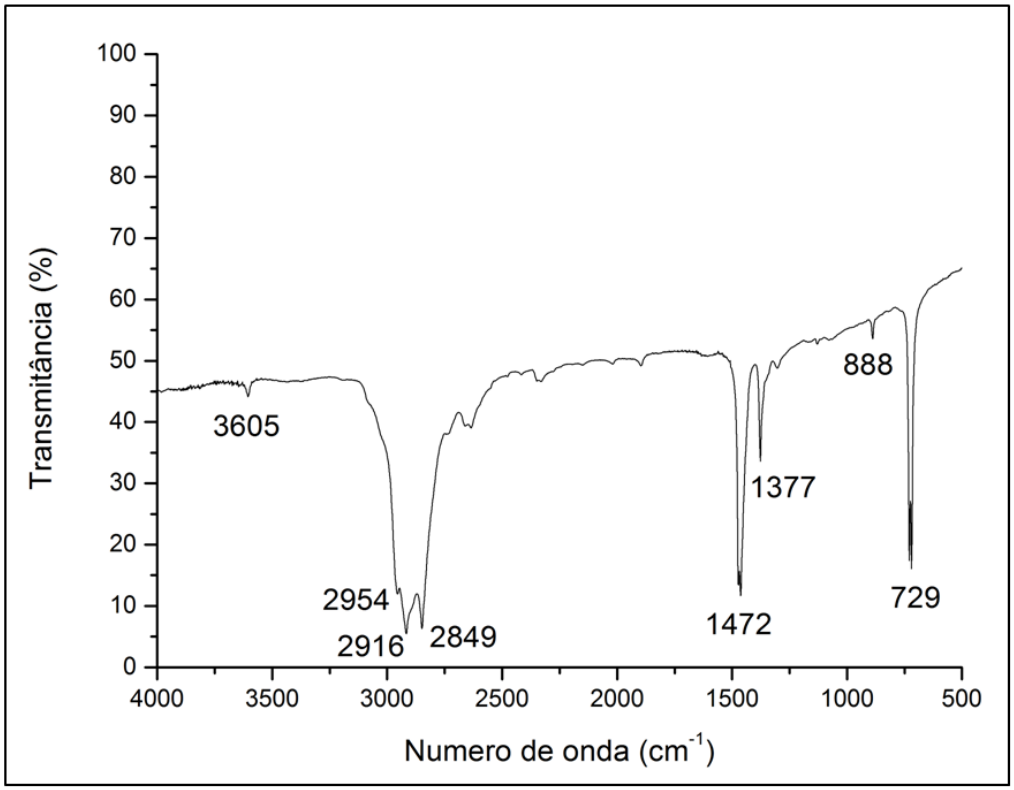

Figura 42 - Espectro de infravermelho para parafina **B**.

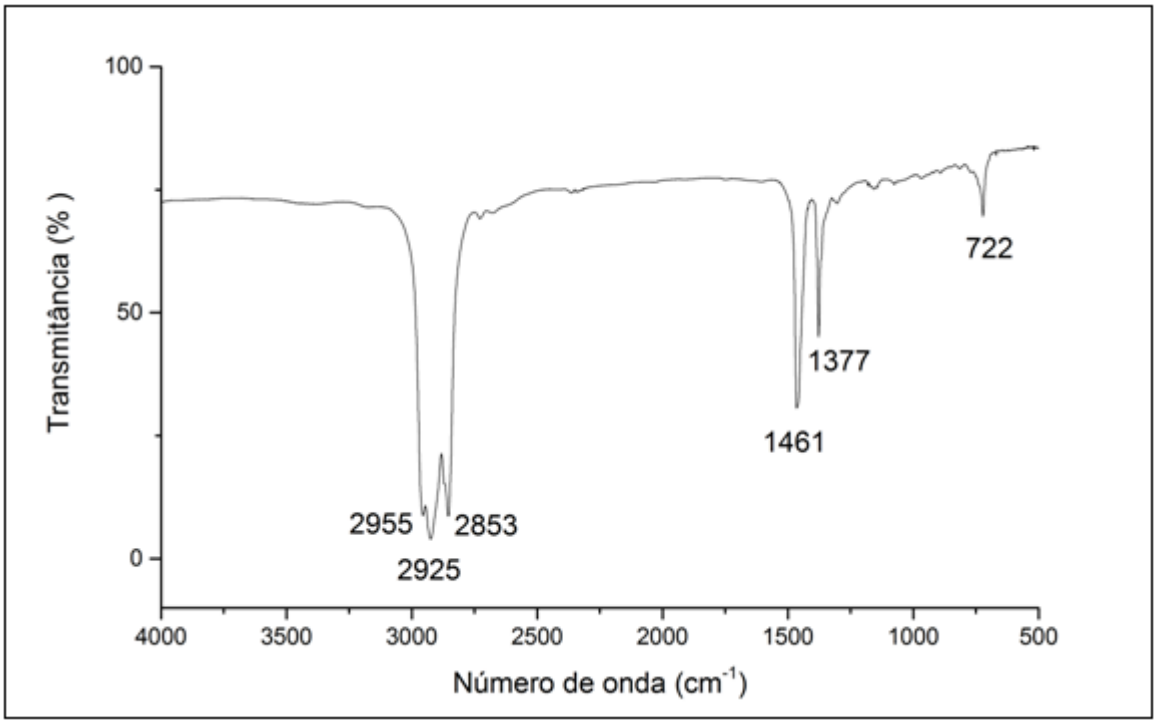

Figura 43 - Espectro de infravermelho para óleo *spindle*.

Os picos de 888 e 889 cm^{-1}, presentes nos espectros das parafinas **A** e **B**, são atribuídos a vibrações de estiramento entre ligações do tipo C--C, que podem se estender entre 1.200 até 800 cm^{-1}, geralmente de pouca importância na elucidação de estruturas químicas (Silverstein *et al*., 2005).

Comparando-se as **Figuras 42** e **43** observa-se que as parafinas apresentam essencialmente o mesmo espectro, a não ser pela presença adicional de um pequeno pico em 3.605 cm^{-1} na parafina **B** (o pico correspondente na parafina **A** aparece, mas de forma muito sutil). Segundo Silverstein *et al.* (2005) vibrações de estiramento de ligações C--H acima de 3.000 cm^{-1} podem ser resultado da presença de moléculas aromáticas, heteroaromáticas, alcenos ou alcinos, que, caso presentes, seriam consideradas "impurezas".

Em relação ao óleo *spindle*, como não se dispõe de uma fórmula molecular, não é possível calcular o índice de deficiência de hidrogênio, que indicaria a presença de anéis em sua estrutura. Sendo assim, não é possível precisar a natureza exata dos alcanos presentes no óleo (cíclicos, normais ou ramificados) somente por meio de técnicas de espectroscopia de infravermelho. No entanto, um espectro retirado do trabalho de Silverstein *et al*. (2005) para um óleo parafínico

comercial chamado *Nujol*® (**Figura 44**), mostra profunda semelhança com o espectro do óleo *spindle*. Além disso, de acordo com os autores, cicloalcanos usualmente exibem picos de absorção em posições ligeiramente diferentes em relação aos alcanos normais, entre 3.100 e 2.990 cm^{-1}. Também os valores de densidade (0,851 Kg/m^3 @ 25ºC) e viscosidade (0,014 Pa.s @ 40°C) do *Nujol*® (registro CAS: 8042-47-5) estão muito próximos dos obtidos para o óleo *spindle*. Dessa forma, há indícios de que o *spindle* seja de natureza parafínica.

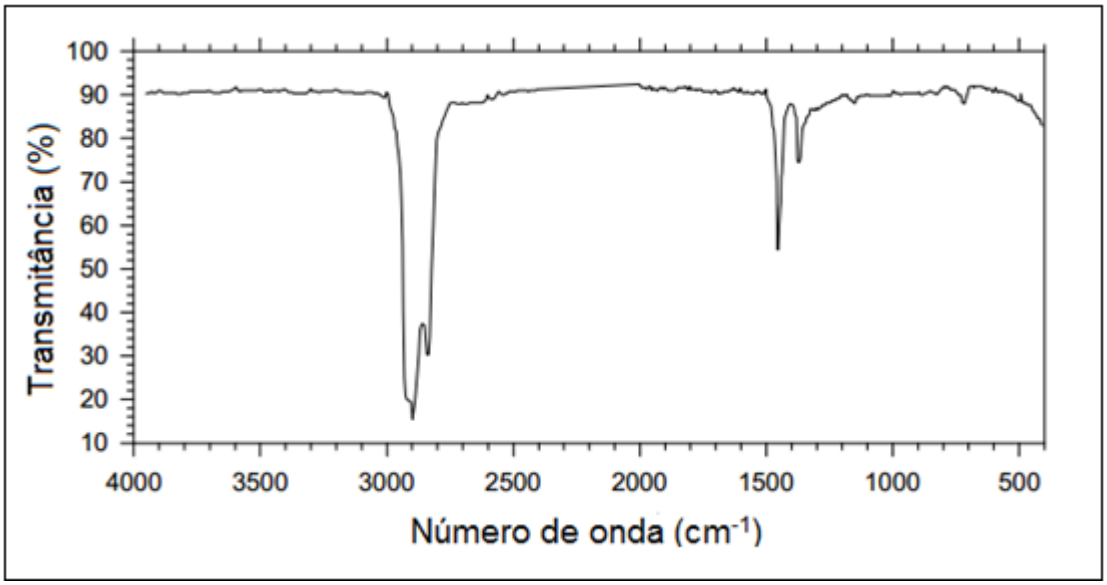

Figura 44 - Espectro de infravermelho para óleo comercial *Nujol*® (Adaptado de Silverstein *et al*., 2005).

7.1.4 - Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C - RMN) das Parafinas A e B

Nesta seção são apresentados os espectros de ^{13}C - RMN das parafinas **A** e **B**. Nestes espectros, o eixo das abscissas é representado pelo deslocamento químico, em unidades de parte por milhão. Esse parâmetro é o mais utilizado na caracterização de estruturas químicas por ^{13}C - RMN (Silverstein *et. al*., 2005).

Segundo Brandolini e Hills (2000), o valor do deslocamento químico depende primariamente do ambiente eletrônico ao redor do núcleo dos átomos presentes na amostra, cujos efeitos são observados ao longo de vários comprimentos de ligação. Dessa forma, por conta da similaridade de “ambientes químicos”, as diferenças básicas entre moléculas de parafina e polietileno (ou seja, cadeias carbônicas com

centenas ou milhares de átomos de carbono para o polietileno, ao invés de algumas dezenas, além do fato deste ser um produto sintético) não excluem a possibilidade de interpreção dos espectros das parafinas **A** e **B** por meio de resultados de ^{13}C - RMN obtidos para este polímero. Dessa forma, espectros de polietileno linear (alta densidade) e ramificado (baixa densidade) foram utilizados como base para interpretação dos resultados contidos nesta seção.

Ressalta-se que diferenças nas condições empregadas em ensaios distintos, podem causar variações nos valores de deslocamento químico para uma mesma amostra. Em moléculas extensas como polímeros, essa diferença geralmente abrange uma faixa de 2 ppm ao redor de um pico característico (Silverstein *et. al.*, 2005).

O espectro de ^{13}C - RMN obtido para parafina **A** é mostrado nas **Figuras 45(a)** e **45(b)**.

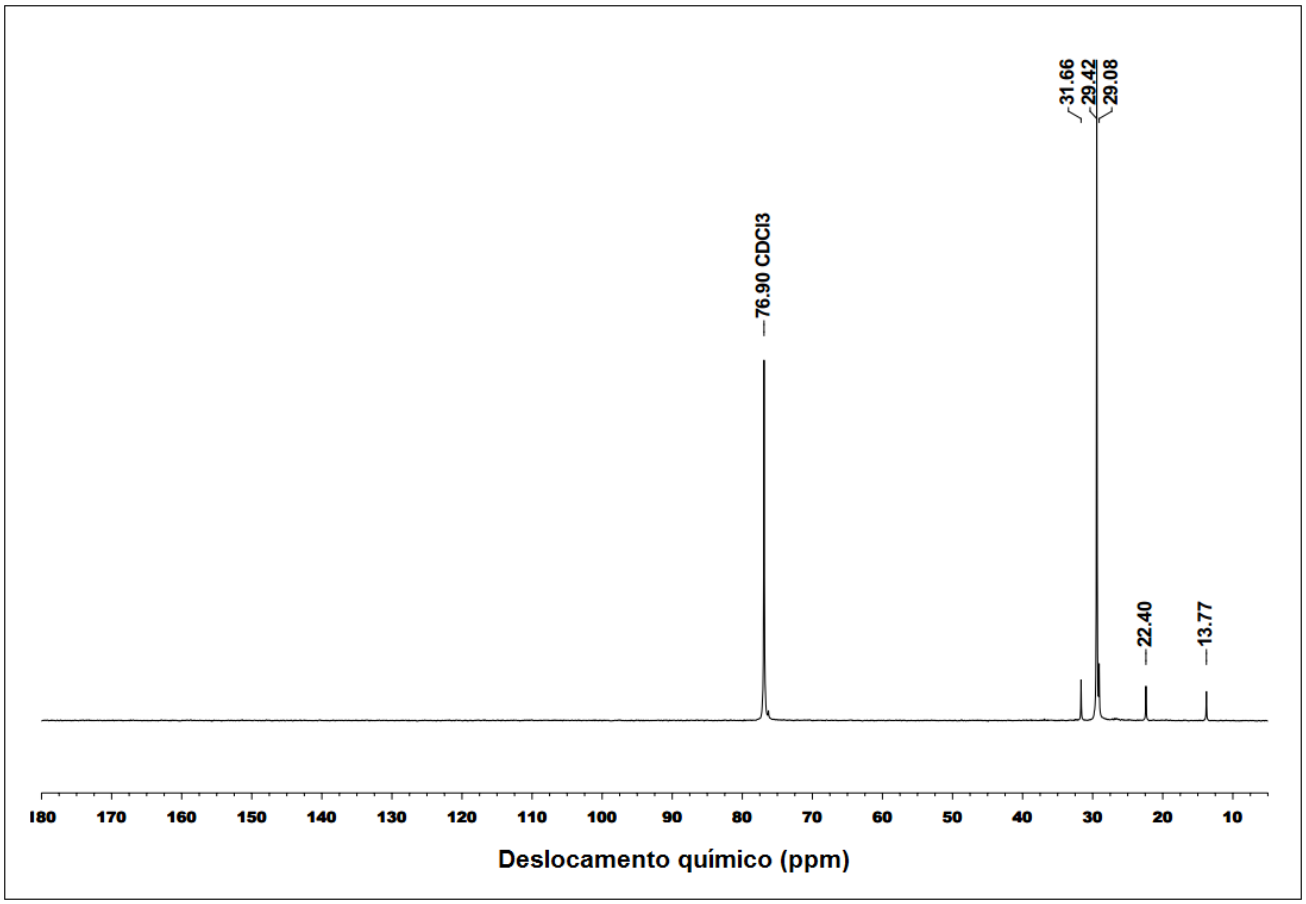

Figura 45(a) - Espectro de ^{13}C - RMN obtido para parafina **A** (solvente: clorofórmio deuterado).

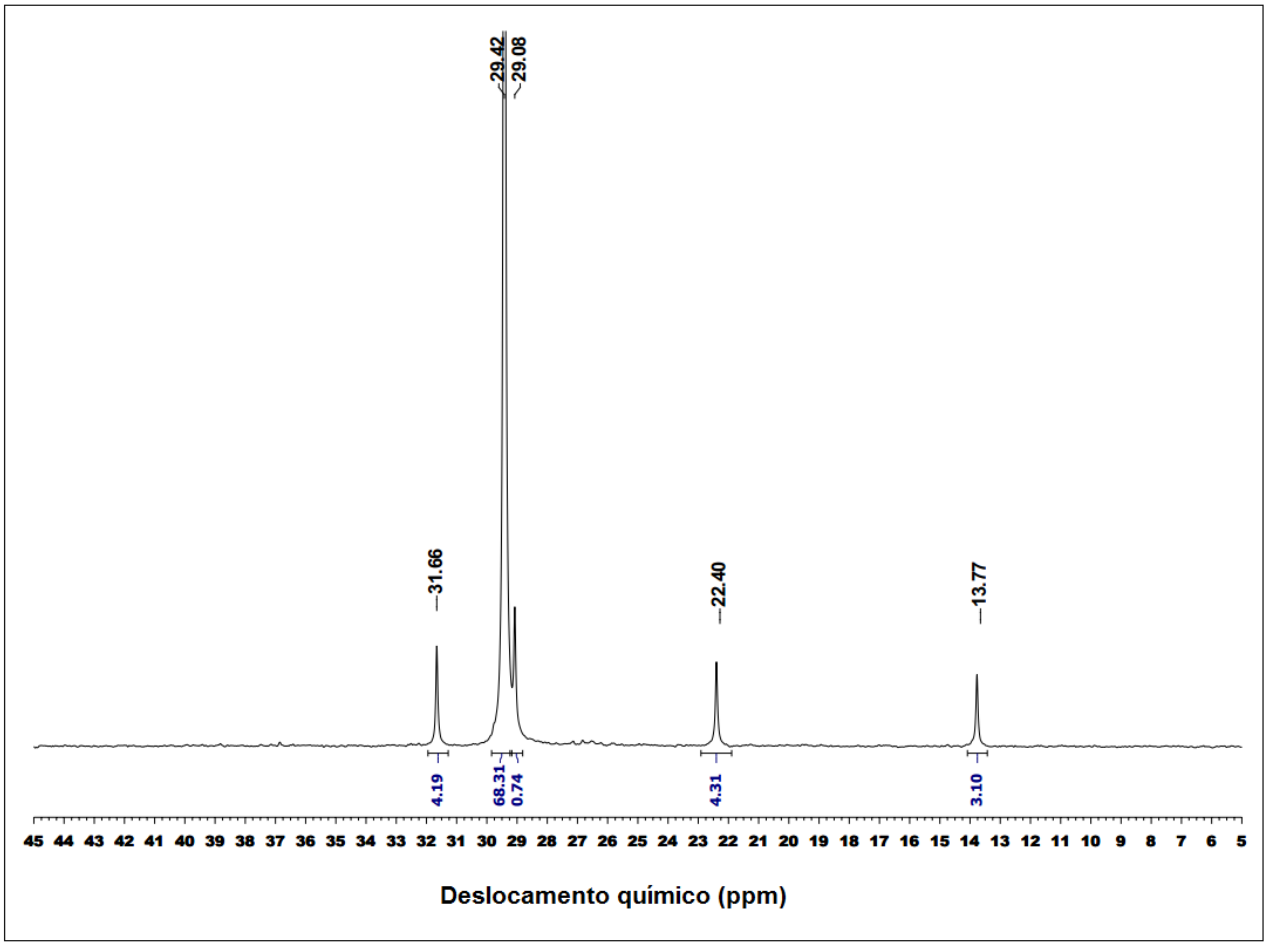

Figura 45(b) - Detalhe do espectro de ^{13}C - RMN para parafina **A**.

Os valores dos picos encontrados na parafina **A** são muito próximos aos apresentados na **Figura 46**, referentes ao polímero de polietileno linear de alta densidade. Esse fato sugere que a parafina **A** seja formada predominantemente por cadeias carbônicas lineares. A “assinatura química” do grupo --CH_2-- pertencente à cadeia principal (pico em torno de 30 ppm) está presente em ambos os casos, bem como a “assinatura química” da metila terminal (em torno de 14 ppm). Os picos em torno 22,40 ppm e 31,66 ppm referem-se à unidades --CH_2-- sucessivamente afastadas da metila terminal. O pico em 76,90 ppm na **Figura 45(a)** refere-se ao clorofórmio deuterado, o solvente utilizado na análise.

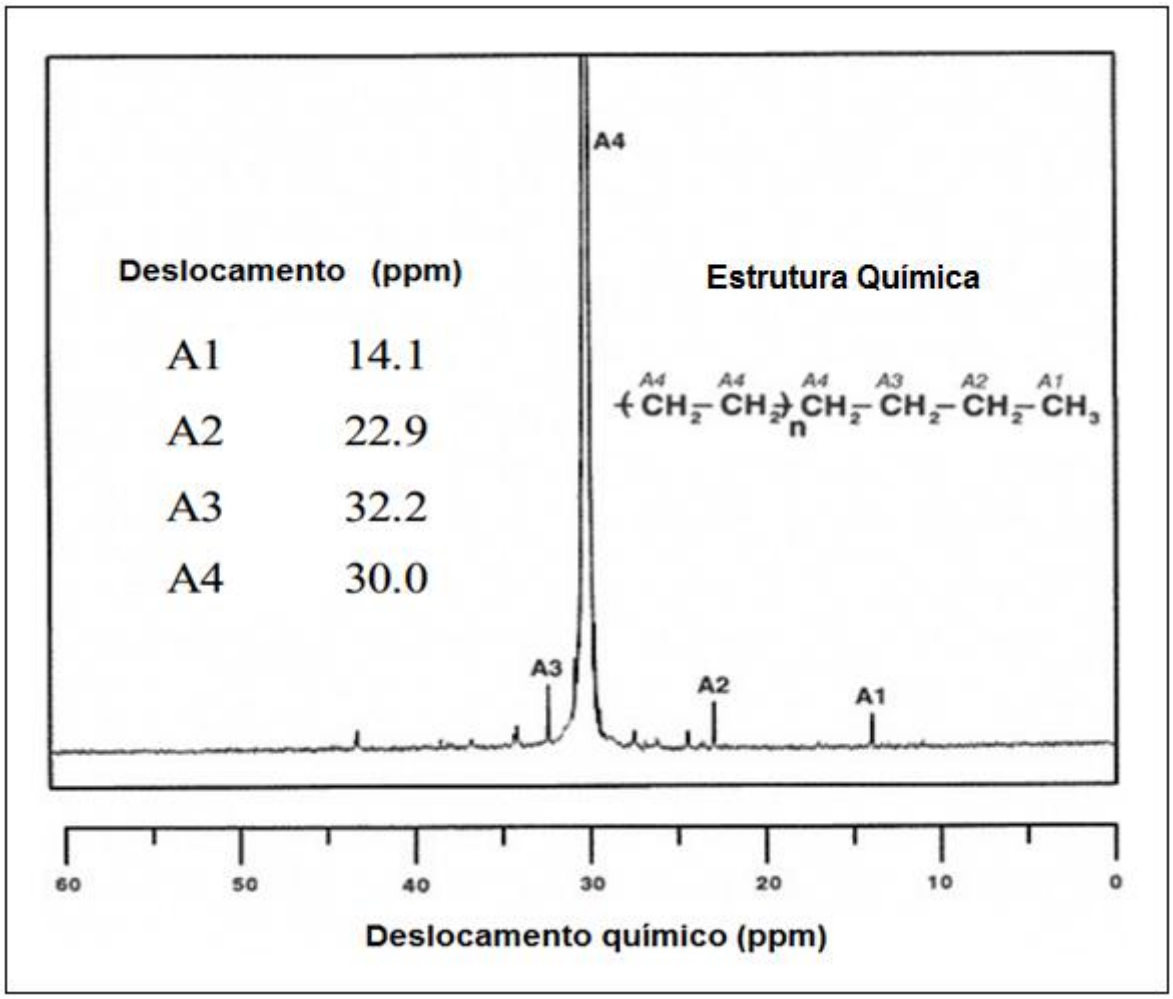

Figura 46 - Espectro de ^{13}C - RMN para polietileno linear de alta densidade e sua estrutura química associada (adaptado de Brandolini e Hills, 2000).

Ainda que as condições de análise na **Figura 46** (mistura de solventes orto-diclorobenzeno e triclorobenzeno na proporção 3:1, temperatura de 130°C e frequência de 100.4 MHz) sejam diferentes da aplicada no ensaio com a parafina **A**, a compatibilidade dos espectros é muito elevada. Segundo Bai e Zhang (2013), parafinas macrocristalinas são descritas como uma mistura de alcanos predominantemente de cadeia normal, contendo entre 18 a 30 átomos de carbono, com uma pequena quantidade de cadeias ramificadas e cicloalcanos, com ponto de fusão está na faixa de 40 a 60°C. Portanto, pelos resultados apresentados até aqui, há fortes indícios de que a parafina **A** possa ser classificada como macrocristalina.

A razão adimensional entre as áreas correspondentes aos picos de carbono do grupo --CH_2-- de cadeia principal e carbonos CH_3 da extremidade da cadeia (razão CH_2/CH_3) provê uma indicação do comprimento médio de uma cadeia

carbônica linear, terminada por um grupo metila. No caso da parafina **A**, essa razão vale 25,01.

As **Figuras 47(a)** e **47(b)** exibem o espectro de ^{13}C - RMN para parafina **B**.

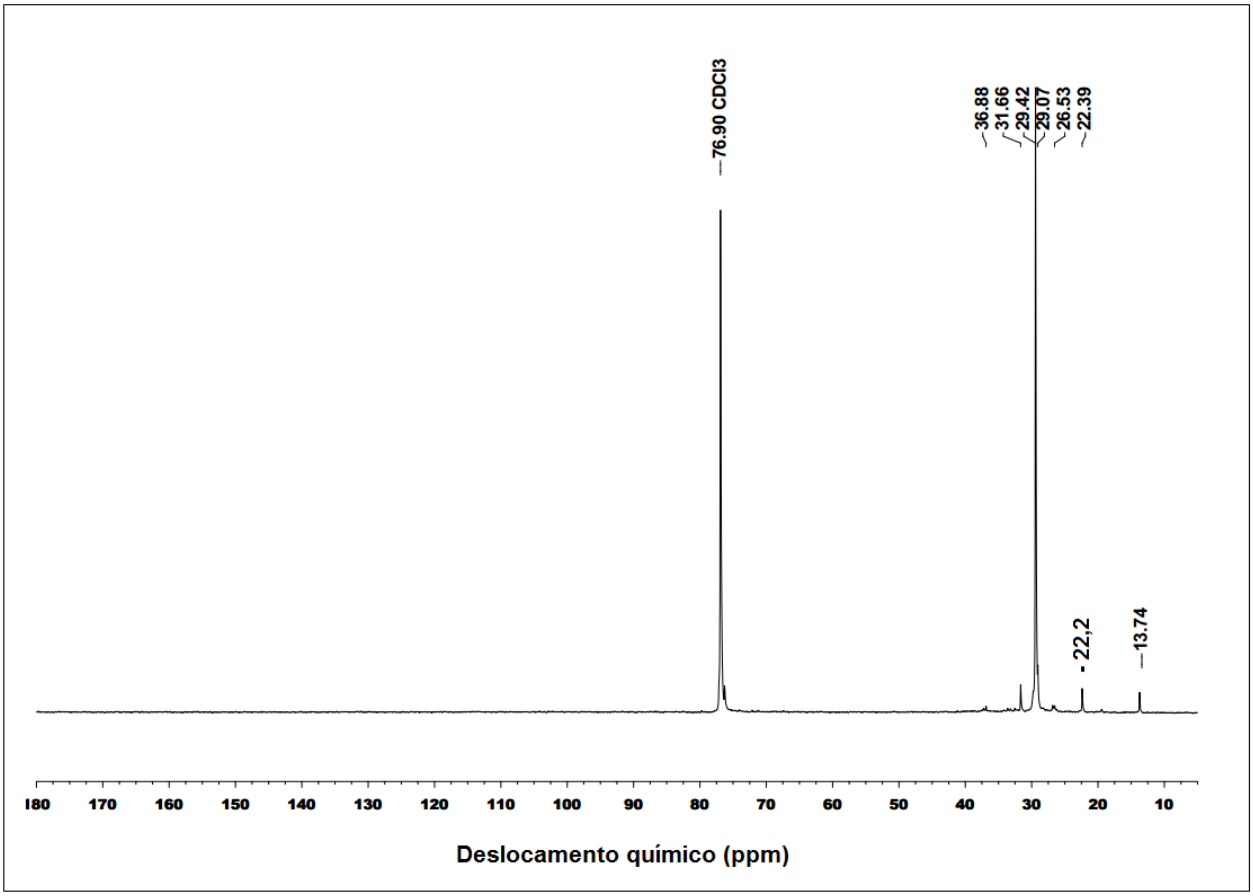

Figura 47(a) - Espectro de ^{13}C - RMN obtido para parafina **B** (solvente: clorofórmio deuterado).

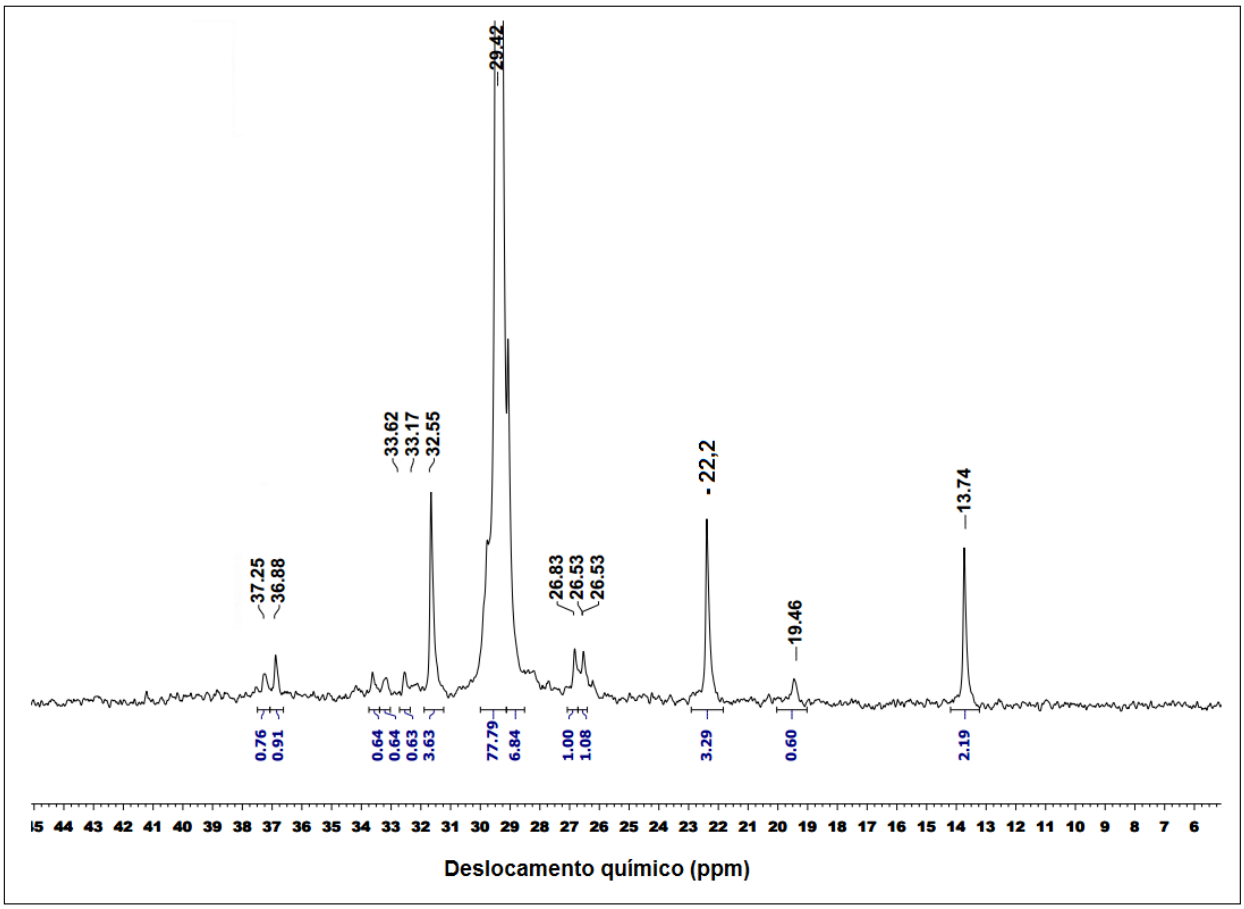

Figura 47(b) - Detalhe do espectro de ^{13}C - RMN para parafina **B**.

Na **Figura 48** é exibido o espectro para polietileno ramificado de baixa densidade (mistura de solventes orto-diclorobenzeno e triclorobenzeno na proporção 3:1, temperatura de 130°C e frequência de 100.4 MHz). Na **Figura 49** são apresentadas estruturas químicas associadas ao espectro da **Figura 48**.

Na parafina **B**, além dos picos característicos, já descritos para parafina **A**, há picos em 19,46 ppm e 32,55 ppm, típicos de uma ramificação metílica e de carbono de cadeia principal ligado à metila ramificada (B1 e A1 na **Figura 49** respectivamente) (Brandolini e Hills, 2000; Musser e Kilpatrick, 1997).

Os picos entre 26,53 e 26,83 ppm, referem-se, provavelmente, ao --CH_2-- da parte ramificada da cadeia, adjacente à metila ramificada (E2 na **Figura 49**). O pico de 36,88 ppm refere-se ao grupo --CH_2--, descrito pelo símbolo G1 na **Figura 49**. O pico em 37,25 ppm refere-se, provavelmente, ao --CH_2-- de cadeia principal adjacente ao carbono de cadeia principal onde inicia-se uma ramificação (A2 na **Figura 49**).

No espectro da parafina **B** não foi detectado a presença de carbono

quaternário (evidenciado pela ausência de pico em torno de 39,2 ppm), indicando que não há ramificações simultâneas para um mesmo átomo de carbono na cadeia principal.

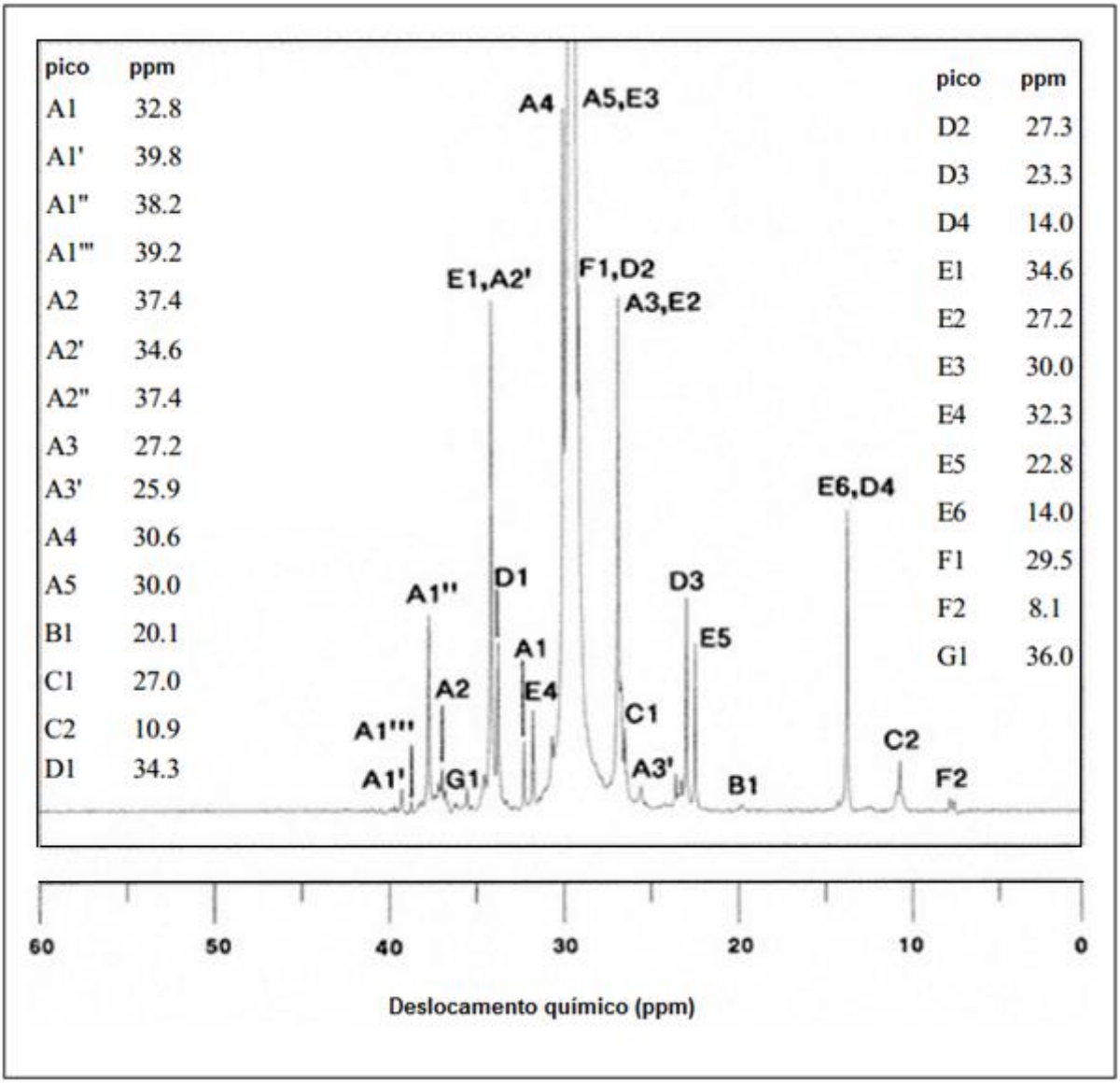

Figura 48 - Espectro de ^{13}C - RMN para polietileno ramificado de baixa densidade (adaptado de Brandolini e Hills, 2000).

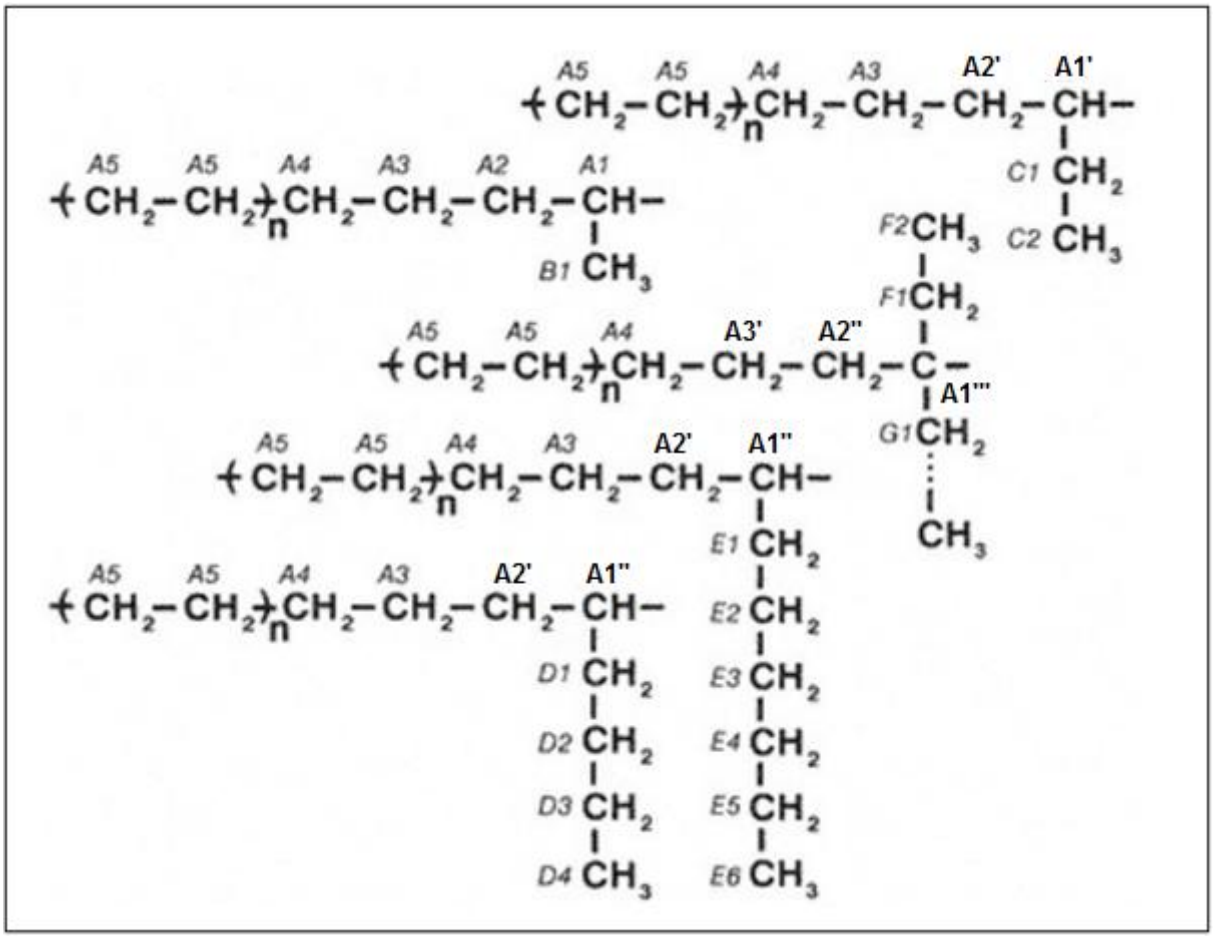

Figura 49 - Estruturas químicas associadas ao espectro da **Figura 48** para polietileno ramificado de baixa densidade (Brandolini e Hills, 2000).

Através do pico em 32,55 ppm é possível estimar a quantidade de cadeias ramificadas em relação à cadeia principal pela razão CH/CH_2. Para esse cálculo foi considerado a área do pico em 32,55 ppm (3,63 - referente aos carbonos terciários), dividida pela área do pico em 29 ppm (77,79 + 6,84), subtraída das áreas atribuídas às cadeias carbônicas das ramificações, ou seja, 26,53 ppm, 26,83 ppm e 36,88 ppm (1,08 , 1,00 e 0,91 , respectivamente). O valor da razão CH/CH_2 foi de 0,044, indicando que cerca de 4,4% das cadeias carbônicas presentes na parafina **B** devem-se à ramificações.

Uma estimativa para a razão CH_2/CH_3, no caso da parafina **B**, é de 57,03 (descontando-se a área abaixo do pico 19,46 ppm, de valor 0,60, da área abaixo de 13,74 ppm, de valor 2,19). Esse dado indica que a parafina **B** possui uma quantidade maior de cadeias carbônicas longas, em relação à parafina **A**. As áreas nos espectros, em ambos os casos, estão normalizadas para 100%.

7.1.5 - Distribuição do Número de Carbonos das Parafinas A e B

Os resultados de distribuição de número de carbonos para as parafinas **A** e **B** é mostrada na **Figura 50**.

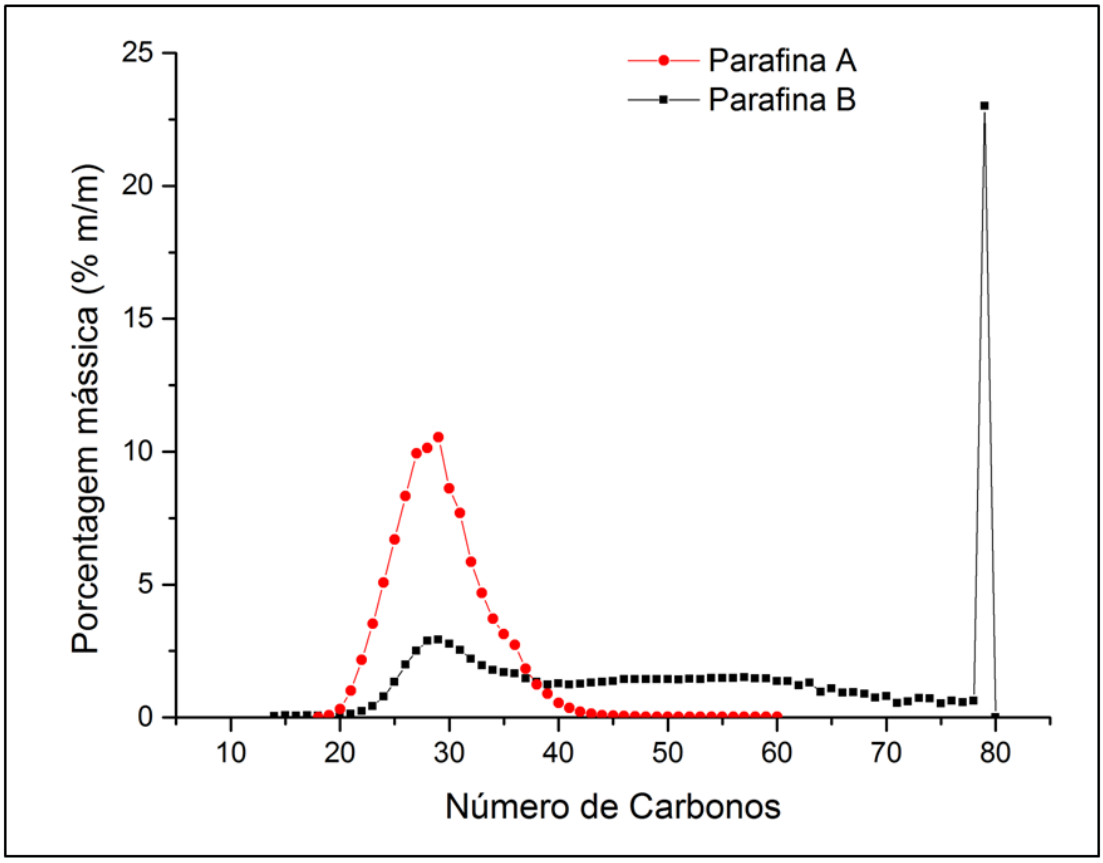

Figura 50 - Distribuição do número de carbonos para as parafinas **A** e **B**.

É possível notar uma grande diferença entre as amostras analisadas. A parafina **A** apresenta uma distribuição relativamente homogênea. O número médio de carbonos em suas cadeias é de 29.

A parafina **B**, por sua vez, possui uma distribuição muito mais dispersa. Devido à limitações do equipamento, as porcentagens mássicas correspondentes às cadeias maiores que 78 átomos de carbono não puderam ser quantificadas. No entanto, é possível calcular o número médio de carbono como sendo, no mínimo, 53 (ou seja, considerando que os 23% da massa da amostra que não puderam ser determinados pela distribuição seja formado por cadeias de 79 carbonos).

Bai e Zhang (2013) e Zhao *et al*. (2012a), trabalhando com sistemas-modelo, e empregando parafinas de naturezas distintas, observaram uma forte influência da

distribuição do número de carbono nos valores de tensão de escoamento em seus ensaios. Os resultados desses autores revelaram que, quanto maior o número médio de carbono, menor é a tensão de escoamento obtida. No caso deste estudo, como será visto adiante, as parafinas **A** e **B** afetam a tensão de escoamento de forma distinta (**Seção 7.2.2**), além de apresentarem morfologias diferentes, quando precipitadas sob as mesmas condições (**Seção 7.3**).

7.1.6 - Análises de DSC para Óleo III, Óleo *spindle* e Parafinas A e B

Óleo III, óleo *spindle* e as parafinas **A** e **B** foram submetidas à análises de calorimetria exploratória diferencial. Dentre as informações obtidas nestes experimentos estão as temperaturas de fusão e cristalização e as respectivas entalpias, no caso das parafinas **A** e **B**, a TIAC do óleo III, e informações sobre a estabilidade térmica do óleo *spindle*.

O óleo *spindle*, conforme esperado, não exibiu nenhum evento térmico na faixa de temperatura estudada (**Figura 51**).

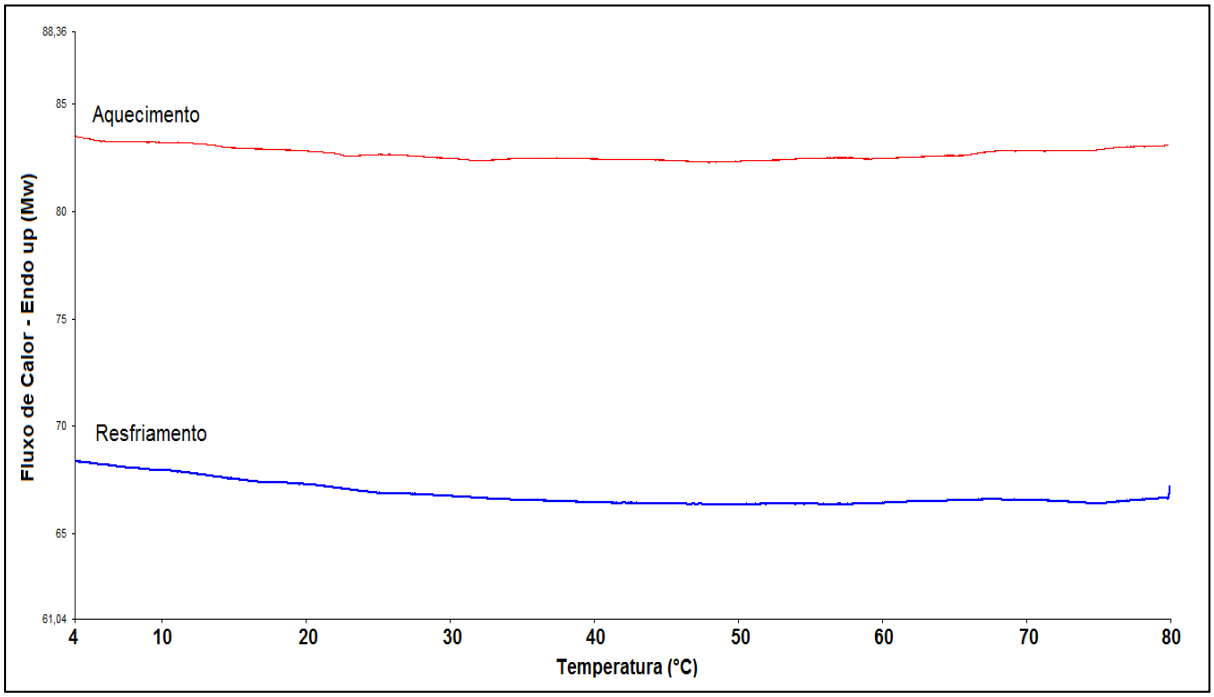

Figura 51 - Caracterização térmica do óleo *spindle* por meio de experimento de DSC.

Os resultados de DSC em relação às parafinas **A** e **B** são exibidos na **Figura 52**. As curvas de aquecimento (cor vermelha) e resfriamento (cor azul) são mostradas em linhas pontilhadas para parafina **A**, e linhas contínuas para **parafina B**. Ambas as taxas de aquecimento e resfriamento são de 1,0°C/min

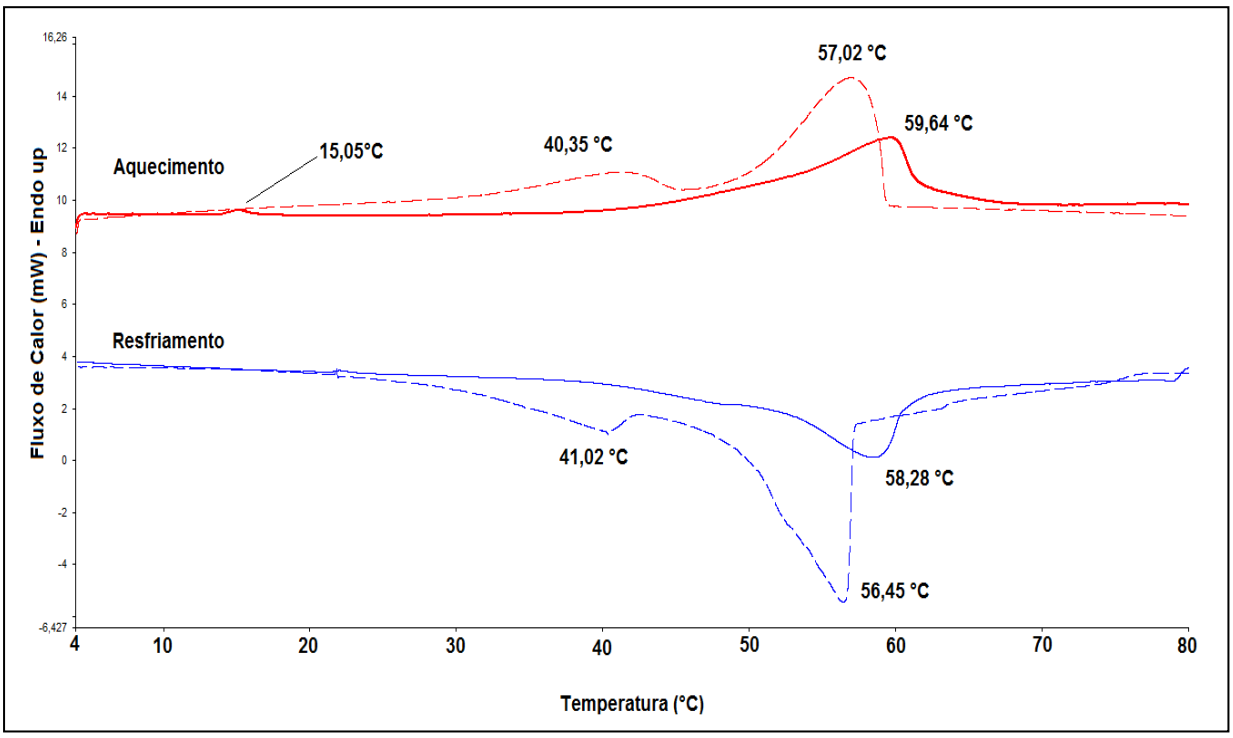

Figura 52 - Caracterização térmica das parafinas **A** (pontilhado) e **B** (contínuo), por DSC.

Nas curvas de aquecimento da **Figura 52** é possível perceber uma faixa de fusão entre 48 e 58°C para parafina **A**, com pico em 57,0°C. No caso da parafina **B**, essa faixa situa-se entre 46 e 65°C, com pico em 59,6°C. Como os eventos térmicos apresentados são transições físicas, de primeira ordem, as curvas de aquecimento e resfriamento são aproximadamente simétricas, para ambas as parafinas.

As entalpias específicas de fusão e cristalização para parafina **A** foram de 187,39 J/g e 203,10 J/g, respectivamente. No caso da parafina **B** os valores foram de 91,59 J/g e 116,13 J/g, respectivamente. Segundo Musser e Kilpatrick (1997), o valor da entalpia de fusão decresce com o aumento da quantidade de ramificações presentes, o que indica que a parafina **B** pode ser classificada como microcristalina. Essa classe de parafina apresenta, além de cadeias hidrocarbônicas normais, uma grande quantidade de isoalcanos e cicloalcanos, com longas cadeias laterais alquílicas. Os isoalcanos presentes contam, em média, com 40 a 55 carbonos em suas cadeias. Seu ponto de fusão está entre 60 e 90°C (Bai e Zhang, 2013).

Importante mencionar que a ideia original do trabalho era estudar sistemas-modelo contendo parafinas com duas faixas de fusão distintas e afastadas. Para tal, a parafina **B** foi comprada, de acordo com a especificação de ponto de fusão entre 76-88°C. No entanto, mesmo após resultados de DSC indicarem a proximidade entre as faixas de fusão das parafinas, optou-se por continuar utilizando a parafina **B**, pois os ensaios reológicos tiveram início bem antes dos resultados de DSC estarem disponíveis. Ressalta-se que o ensaio de DSC para parafina **B** foi feito em duplicata, exibindo picos na mesma faixa de temperatura. Adicionalmente, um terceiro ensaio para essa parafina, seguindo o mesmo protocolo dos anteriores, porém abrangendo a faixa de temperatura entre 4,0 e 100 °C (em vez de 4,0 até 80 °C), revelou comportamento térmico semelhante aos demais.

Analisando-se as curvas da parafina **A** (pontilhadas) na **Figura 52**, é possível notar picos menores nas etapas de aquecimento e resfriamento, ambos em torno de 40 °C. No caso da parafina **B** (curva contínua), surge, na etapa de aquecimento, um pico em torno de 15 ºC. Esses eventos térmicos são atribuídos à presença de parafinas de baixo peso molecular, capazes de cristalizarem-se e fundirem-se em temperaturas mais baixas, em relação às parafinas de cadeias maiores.

O óleo III tem seu termograma exibido na **Figura 53**. A propriedade relevante que foi determinada é chamada de Temperatura de Precipitação das Parafinas (TPP) ou, equivalentemente, Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais (TIAC), que surge ao longo do resfriamento, devido ao decréscimo da capacidade de solvatação da matriz oleosa. Nas análises de DSC, a TIAC é definida como a temperatura inicial (*onset*) na curva exotérmica (Outlaw e Ye, 2011; Ronningsen *et al*., 1991), de forma que somente a curva de resfriamento é mostrada. O valor da TIAC para o óleo III é de 24,12°C.

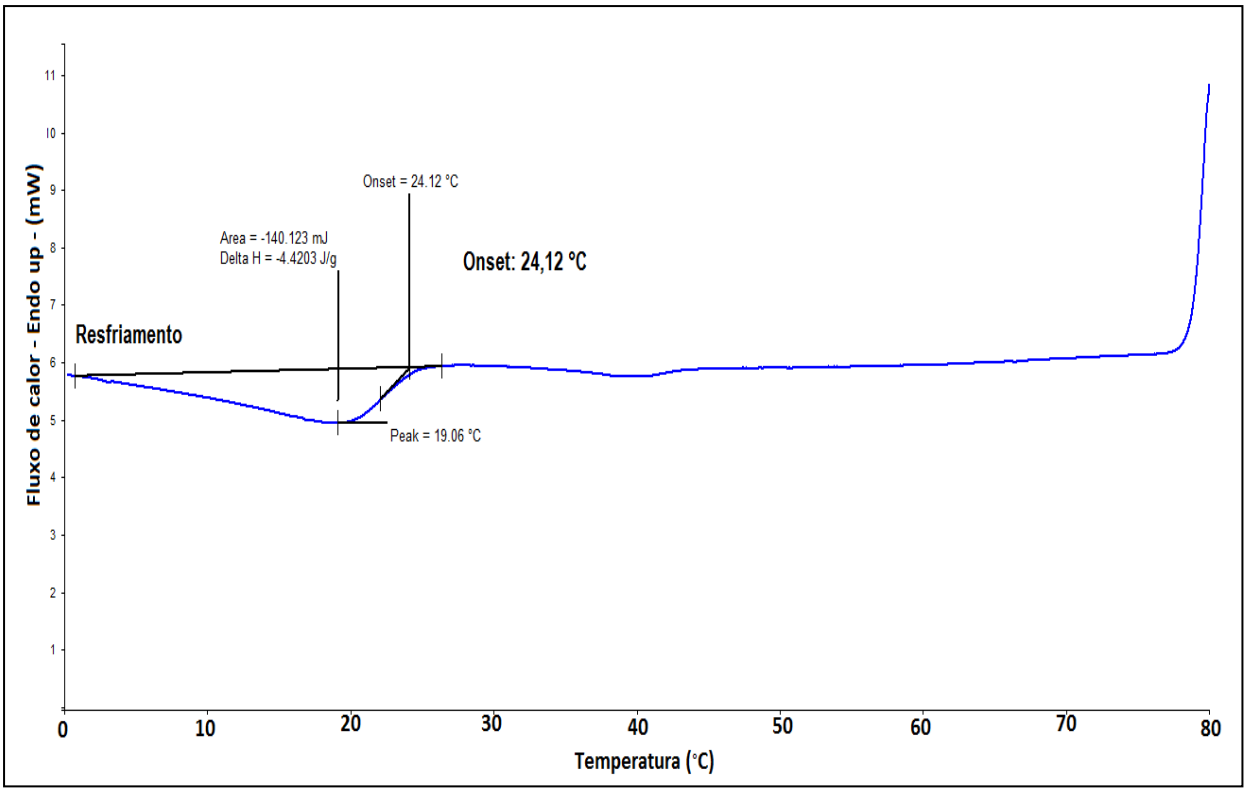

Figura 53 - Resultado de DSC para determinação da TIAC do óleo III.

O valor da TIAC obtido para o óleo III está na faixa de valores comumente encontrados. Ronningsen *et al*. (1991), em um trabalho com 17 óleos provenientes do Mar do Norte, por exemplo, verificaram que as TIACs encontram-se numa faixa de -26°C até 39,5 °C. Masson *et al*. (2006), por sua vez, identificaram TIACs na faixa de -20°C até 20 °C para óleos parafínicos e naftênicos. Segundo estes últimos autores, as parafinas são geralmente responsáveis pelos eventos térmicos detectados por DSC, tanto em petróleos, como em seus derivados.

7.2 - Ensaios Reológicos

Nesta seção são apresentados os resultados dos ensaios reológicos realizados com amostras de óleo III, emulsões A/O contendo óleo III e sistemas-modelo.

7.2.1 Estudo Estatístico das Emulsões A/O em Óleo III

Um estudo estatístico para emulsões A/O em óleo III, baseado num planejamento experimental fatorial 2^4 foi proposto. Um total de 20 ensaios, sendo 16 condições experimentais diferentes e quatro réplicas no ponto central, foi executado.

As seguintes variáveis independentes foram adotadas:

- taxa de resfriamento (dT/dt);
- tensão de cisalhamento aplicada durante o resfriamento (τ);
- tempo de envelhecimento (t);
- fração volumétrica de água nas emulsões (% v/v);

A variável dependente foi a tensão de escoamento, medida ao final de cada ensaio reológico. O procedimento experimental adotado está descrito na **Figura 34** (**Seção 6.5.1.1**). As faixas de trabalho das variáveis independentes encontram-se na **Tabela 3** (**Seção 6.5.1.1**). O efeito dessas variáveis sobre a tensão de escoamento foi avaliado com o auxílio do *software* Statistica®. A **Equação 20** (**Seção 6.5.1.1**) contém a relação empírica utilizada no ajuste dos dados.

É interessante ressaltar que, previamente aos ensaios reológicos, obteve-se a distribuição de tamanho de gotas das emulsões A/O, num total de seis réplicas, para cada proporção de água utilizada (30, 40 ou 50% v/v). Os perfis característicos das distribuições são mostrados na **Figura 54**. Esses perfis apresentam-se estreitos e relativamente próximos, fato que reflete o modo de preparo, onde emprega-se grande quantidade de energia mecânica durante a emulsificação. O diâmetro (aritmético) médio de gotas, em emulsões A/O de 30, 40 e 50% v/v foi de 1,53, 1,46 e 1,39 µm, respectivamente. O coeficiente de variação (definido como a razão entre o desvio-padrão e a média), foi de 7,2%, 9,6% e 18 %, respectivamente.

Aparentemente, a adição de uma quantidade crescente de água reduz o diâmetro médio das gotas. Porém, através do teste t-Student (nível de significância de 5%, n= 6) observou-se que os diâmetros de gota são estatisticamente iguais, independentemente do conteúdo de água (**Figura 55**). Portanto, na verdade, a adição de água (na faixa estudada) não demonstra influência (estatisticamente significativa) no tamanho das gotículas dispersas.

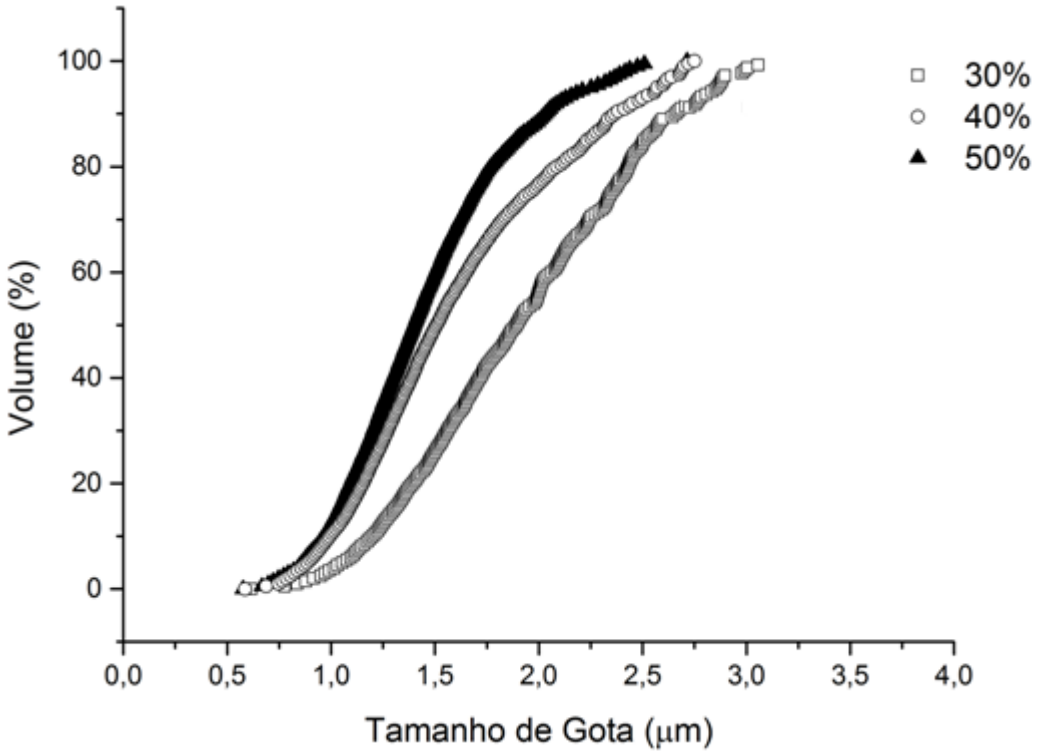

Figura 54 - Perfil da distribuição do tamanho de gota nas emulsões A/O contendo 30 %, 40% e 50% de água em proporção volumétrica.

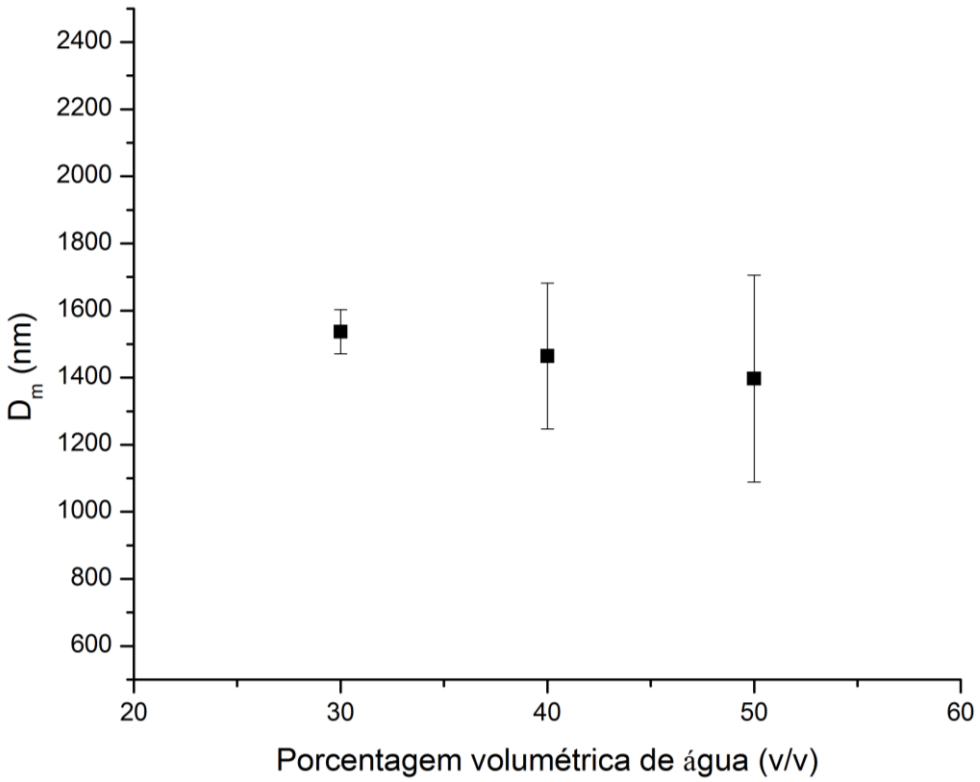

Figura 55 - Diâmetro médio de gota para as emulsões preparadas (t-Student, nível de significância de 5%).

Em relação aos ensaios reológicos, observou-se que durante o tempo de envelhecimento (ou seja, na etapa de *time sweep*, logo após o resfriamento), o módulo elástico aumenta rapidamente, durante um curto intervalo de tempo (cerca de 15 minutos). A partir de então, a taxa de crescimento de G' diminui e a propriedade tende a um valor estacionário. Segundo Sun *et al*. (2014), esse fenômeno é conhecido como "envelhecimento" das parafinas contidas no óleo e é mantido por um processo de *Ostwald ripening*, onde cristais maiores crescem às custas da fusão e deposição de cristais menores, na superfície dos primeiros. Portanto, para evitarem-se grandes variações na estrutura ao longo da etapa de medição da tensão de escoamento, é importante promover uma etapa de "envelhecimento", que favoreça a precipitação da parafina contida no óleo.

Em termos experimentais, é conveniente adotar-se, após o resfriamento, um tempo de envelhecimento mínimo, porém suficientemente longo, a fim de garantir que a medida da tensão de escoamento não está sendo fortemente afetada pela precipitação da parafina. Uma das formas de avaliar esse intervalo é através de uma etapa de *time sweep*, logo após resfriamento do sistema. Nesse caso, como o aumento do módulo elástico é atribuído ao surgimento e expansão da rede cristalina (composta principalmente por parafina), a medida de G' pode indicar se o sistema atingiu ou não um equilíbrio estrutural (Barbato *et al*., 2014). Medidas reológicas executadas após etapa apropriada de *time sweep*, estão, portanto, menos sujeitas a variações estruturais do sistema ao longo do tempo. Além disso, Sun *et al*. (2014) demonstraram que, para óleos em temperatura acima da TIAC, a medida do módulo elástico é praticamente constante, e seu valor é menor que o valor do módulo viscoso.

Para os ensaios reológicos realizados nesta seção, é possível observar pela **Figura 56 (a), (b)** e **(c)** que nos primeiros 15 minutos de envelhecimento o módulo elástico aumenta abruptamente, devido à precipitação mais intensa de parafina. No entanto, esse aumento tende ao estado estacionário para um tempo de envelhecimento de 30 minutos.

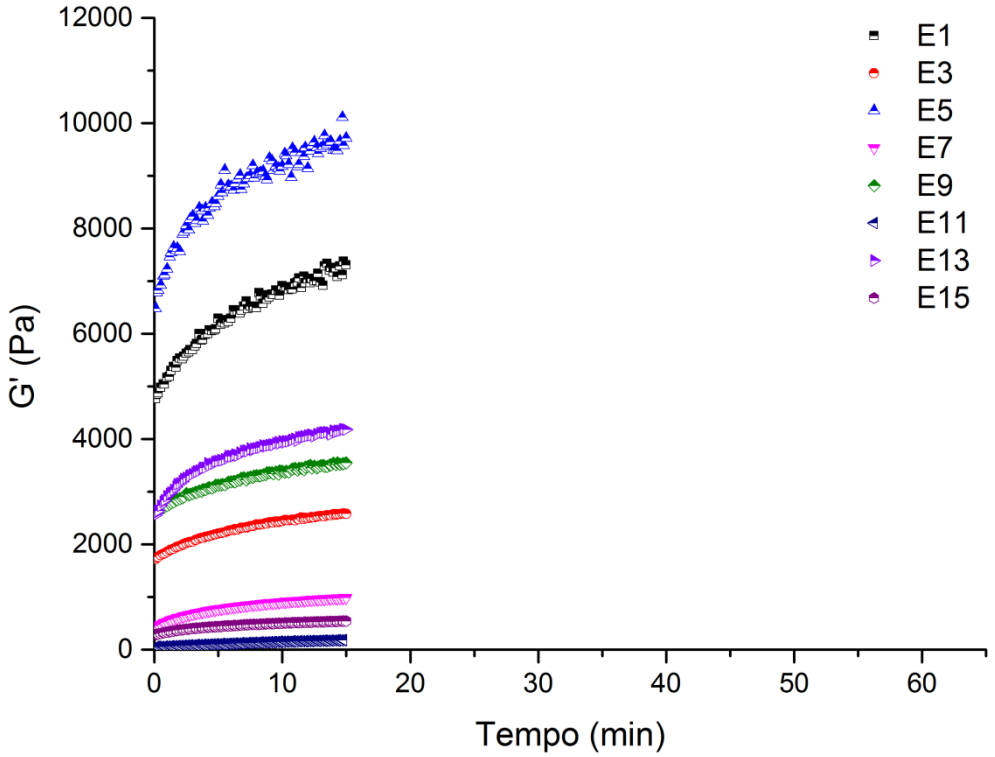

Figura 56(a) - Evolução dos valores de G' para ensaios com tempo de envelhecimento de 15 minutos (E = ensaio, cuja condição é descrita na **Tabela 4**).

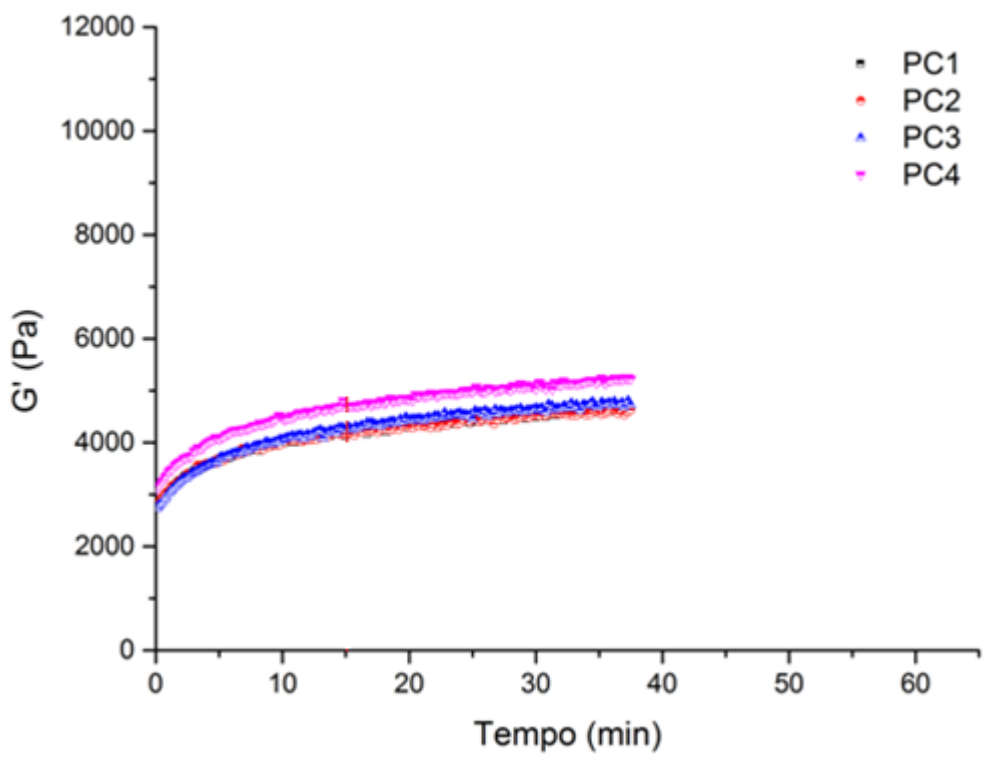

Figura 56(b) - Evolução dos valores de G' para ensaios com tempo de envelhecimento de 37,5 minutos (PC = ponto central, cuja condição é descrita na **Tabela 4**).

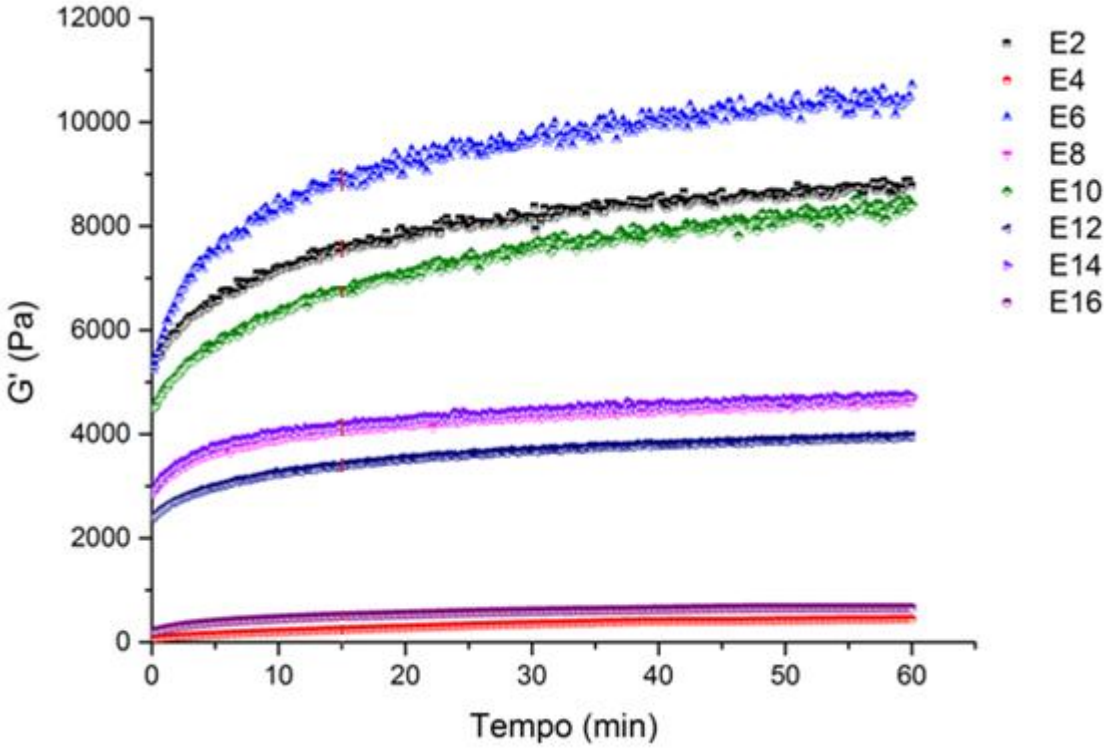

Figura 56 (c) - Evolução dos valores de G' para ensaios com tempo de envelhecimento de 60 minutos (E = ensaio, cuja condição é descrita na **Tabela 4**).

A **Tabela 12** apresenta, além das condições experimentais empregadas no planejamento, os valores de tensão de escoamento obtidos. Sua observação deixa claro que as condições experimentais influenciaram os resultados obtidos, dada a diferença de quase 21 vezes entre o menor e o maior valor de tensão de escoamento. Além disso, os dados contidos na **Tabela 12** (exibidos em ordem decrescente em função do valor da tensão de escoamento) foram usados na expressão que relaciona a tensão de escoamento com as variáveis independentes (**Equação 20**) através do Statistica®, por métodos de regressão linear.

A **Tabela 13** apresenta os parâmetros estimados para as variáveis codificadas por seu nível (-1, 0 ou 1). Na estimação, a opção de Erro Puro (erro constante em todas as condições experimentais e iguais aos do ponto central) foi adotada. O *software* é capaz de avaliar a significância dos parâmetros calculados. Sempre que esta for superior a 5%, o parâmetro é removido da **Equação 20**.

Em relação aos coeficientes, $_{TR}$ = taxa de resfriamento, $_{TC}$ = tensão de cisalhamento aplicada no resfriamento, t = tempo de envelhecimento, $_{w}$ = fração volumétrica de água na emulsão. Os parâmetros significativos estão em negrito e marcados em vermelho.

Tabela 12 - Resultados dos ensaios contidos no planejamento experimental 2^4

Ensaio	dT/dt (°C/min)	τ (Pa)	t (min)	H_2O (%v/v)	τ_0 (Pa)
2	0,1	1,0	60	50	521
6	1,0	1,0	60	30	393
5	1,0	1,0	15	50	357
14	1,0	1,0	60	50	322
9	0,1	1,0	15	50	315
10	0,1	1,0	60	30	310
8	1,0	10	60	50	309
1	0,1	1,0	15	30	308
12	0,1	10	60	50	290
13	1,0	1,0	15	30	254
*PC (média)	0,55	5,5	37,5	40	252
3	0,1	10	15	50	183
16	1,0	10	60	30	152
15	1,0	10	15	50	63
7	1,0	10	15	30	60
4	0,1	10	60	30	44
11	0,1	10	15	30	25

* PC (média) = média dos valores das quatro réplicas do ponto central

Tabela 13 - Parâmetros estimados usando os dados experimentais do planejamento 2^4

Nº do Parâmetro	Coeficiente	Valor*
1	$\mathbf{a_o}$	**245,65 ± 9,48**
2	a_{TR}	-5,37 ± 10,60
3	$\mathbf{a_{TC}}$	**-103,37 ± 10,60**
4	$\mathbf{a_t}$	**48,50 ± 10,60**
5	$\mathbf{a_w}$	**50,87 ± 10,60**
6	$\mathbf{a_{TR\ x\ TC}}$	**10,62 ± 10,60**
7	$a_{TR\ x\ t}$	6,75 ± 10,60
8	$\mathbf{a_{TR\ x\ w}}$	**-26,87 ± 10,60**
9	$a_{TC\ x\ t}$	9,50 ± 10,60
10	$\mathbf{a_{TC\ x\ w}}$	**19,62 ± 10,60**
11	$\mathbf{a_{t\ x\ w}}$	**17,00 ± 10,60**

*Parâmetros significativos em negrito e marcados em vermelho.

A **Figura 57** apresenta o diagrama de Pareto, ressaltando a importância dos efeitos principais, relacionados aos parâmetros $\mathbf{a_{TC}}$, $\mathbf{a_w}$ e $\mathbf{a_t}$.

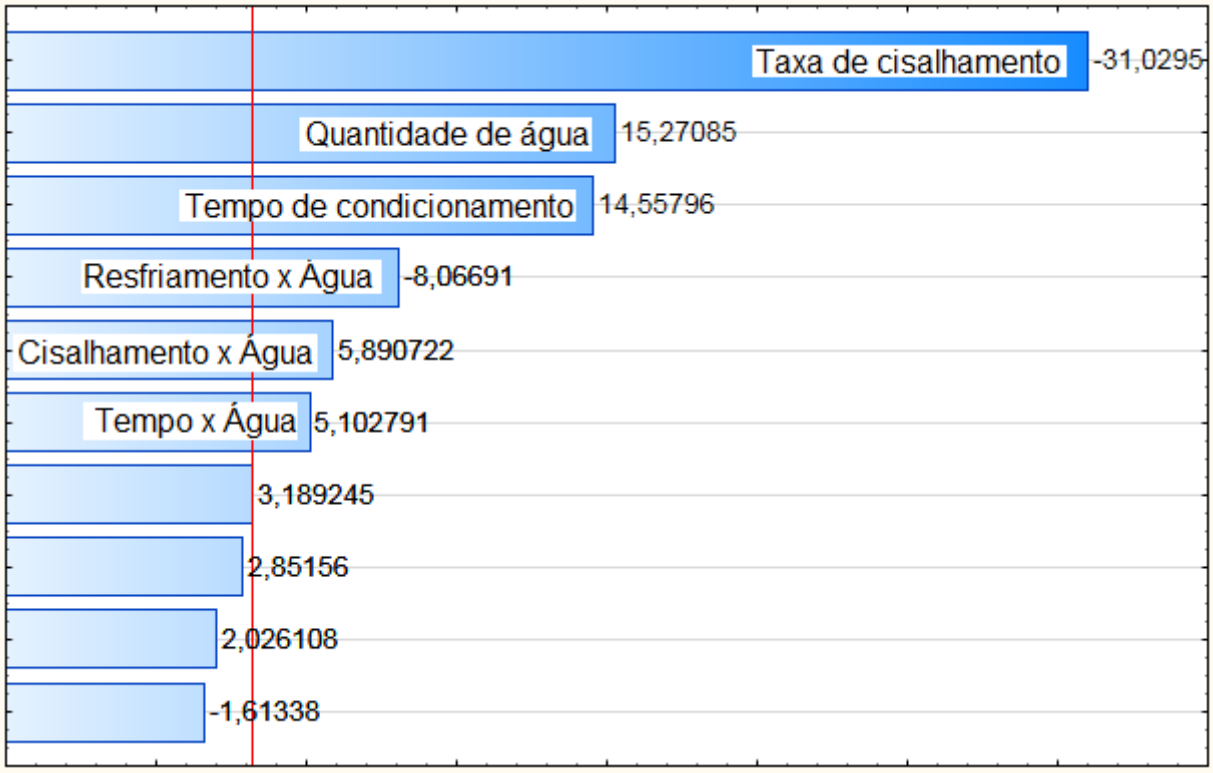

Figura 57 - Diagrama de Pareto dos efeitos relacionados aos parâmetros estimados na **Tabela 13**.

Constata-se que, dos 11 parâmetros contidos na **Equação 20**, apenas três foram não significativos. A partir do valor do parâmetro $\mathbf{a_{TC}}$ (-103,37, o maior valor em módulo), conclui-se que a principal influência sobre a tensão de escoamento provém da variável 'tensão de cisalhamento durante o resfriamento', a qual exerce um efeito inverso (**Figura 57**). É possível observar a partir da **Tabela 12**, que o maior valor de tensão de escoamento obtido (521 Pa) ocorre no ensaio 2, onde foi aplicado a menor tensão de cisalhamento no resfriamento (1,0 Pa). Esse resultado está de acordo com o trabalho de Venkatesan *et al*. (2005) e Zaho *et al*., (2012a), os quais afirmam que cristais de parafina precipitados em condições estáticas de resfriamento (ou seja, sob pouco ou nenhum cisalhamento) caracterizaram-se por um tamanho maior, em relação aos cristais formados sob cisalhamento. Segundo os autores, géis compostos de cristais maiores possuem maior superfície de ancoragem para outros cristais, tendo, portanto, maior resistência.

Pela análise do valor dos parâmetros $\mathbf{a_t}$ e $\mathbf{a_w}$ (48,50 e 50,87, respectivamente),

há indícios de que maiores quantidades de água na emulsão e maiores tempos envelhecimento favoreceram à formação e ao enrijecimento do gel. Apesar de não interferir no tamanho das gotas dispersas no óleo (na faixa trabalhada aqui), a quantidade de água na emulsão tem um papel importante no sentido de aumentar a tensão de escoamento. Visintin *et al*. (2008) demonstraram esse efeito ao medir a tensão de escoamento para emulsões A/O com cortes sucessivamente maiores de água. Interessante notar que, no caso desses autores, o aumento entre 30 e 50% v/v de água foi modesto (a tensão de escoamento passa de cerca de 100 Pa para cerca de 200 Pa, quando as emulsões aumentam de 30 para 50% v/v de água) em comparação aos aumentos da tensão de escoamento quando adiciona-se 60 ou 70% v/v de água (**Figura 13**). Portanto, a faixa de trabalho do planejamento experimental em relação à água adicionada (entre 30 e 50% v/v) deve estar muito estreita, o que explicaria o efeito menor dessa variável, em relação à taxa de cisalhamento aplicada ao longo do resfriamento. No caso do tempo de envelhecimento, seu parâmetro com efeito positivo e cerca de metade do valor do parâmetro $\mathbf{a_{TC}}$ é reflexo do fato de que a maior parte da precipitação dos cristais de parafina ocorre nos primeiros 15 minutos (como já comentado acima). Apesar de certamente contribuir, tempos de envelhecimento maiores que 15 minutos (e menores que 60 minutos) não tem grande impacto no aumento da tensão de escoamento.

Por fim, a taxa de resfriamento é apontada como um dos principais fatores de influência na tensão de escoamento de óleos parafínicos, tanto em condições estáticas, como na presença de tensões cisalhantes, uma vez que essa variável afeta diretamente a cinética de cristalização da parafina (Venkatesan *et al*., 2005; Zhao *et al*., 2012a; Visintin *et al*., 2008). No entanto, pela análise da **Tabela 13**, essa variável mostrou-se irrelevante no comportamento da tensão de escoamento. Este resultado está de acordo com o trabalho de Barbato *et al*. (2014), no qual foi constatado que taxas de resfriamento na faixa de 0,1 a 1,0 °C/min não possuem influência sob a tensão de escoamento. Faixas maiores para essa variável (por exemplo 1,0 - 5,5 - 10 °C/min) provavelmente teriam um impacto mais relevante nos experimentos. Porém, essas taxas de resfriamento estão muito afastadas da realidade de produção *offshore* de petróleo (onde as taxas são ditadas pela transferência de calor nas paredes das tubulações submarinas), e não seria conveniente considerá-las no estudo. Venkatesan *et al*. (2005), trabalhando com

faixas maiores de taxa de resfriamento conseguiram capturar o efeito dessa variável na tensão de escoamento (**Figura 18**).

Cabe ressaltar que no modelo empírico derivado nesta seção (**Equação 20**) não houve efeitos confundidos, e os efeitos de interação foram relativamente pequenos (sendo dois deles não significativos). O desempenho do modelo é exibido na **Figura 58** (R^2 = 0,91).

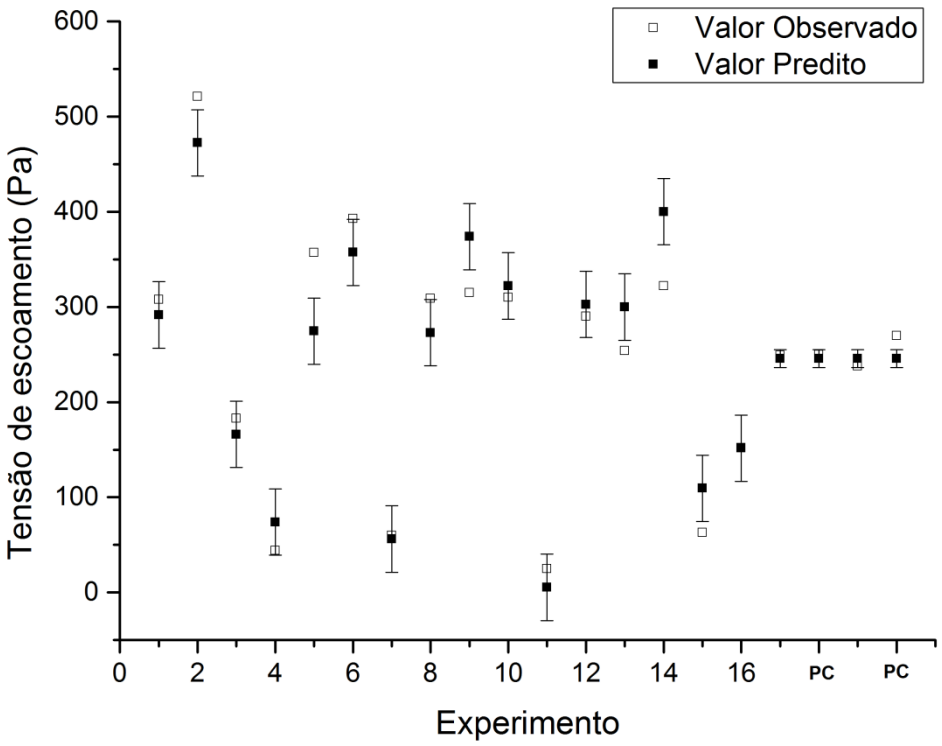

Figura 58 - Valores experimentais e preditos de tensão de escoamento, a partir dos parâmetros estimados para o modelo empírico da **Equação 20**.

O modelo obteve um elevado valor de R^2 (0,91), indicando um bom ajuste dos dados. Além disso os resíduos (diferença entre os valores experimentais e os valores calculados) tiveram variância constante e puderam ser bem ajustados pela curva normal de probabilidades (**Figura 59**). Isso indica que os erros experimentais associados à medida da tensão de escoamento seguem aproximadamente a distribuição normal, o que foi uma das premissas adotadas (**Seção 6.5.1.1**). Nenhum dos parâmetros calculados mostraram correlação entre si.

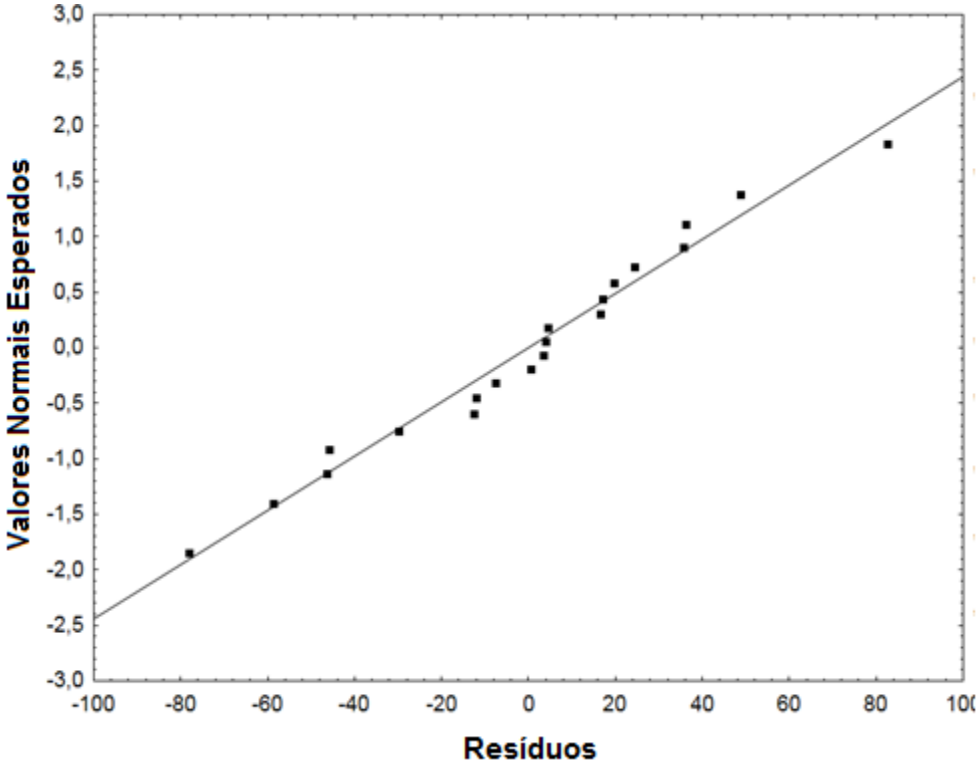

Figura 59 - Valores dos resíduos e sua posição esperada na distribuição normal.

Em termos quantitativos, o erro (dado por [valor predito - valor experimental] / valor experimental) é maior que 10% na predição de oito dos 20 experimentos realizados. No entanto, todos os valores preditos situam-se na mesma ordem de grandeza do respectivo valor observado. A depender da precisão requerida, o modelo proposto, em princípio, pode ser usado como uma boa estimativa do valor da tensão de escoamento, desde que respeitadas as faixas de trabalho das variáveis (**Tabela 3**).

A capacidade de predição do modelo, para ensaios reológicos cujas condições foram diferentes das praticadas no planejamento experimental, foi avaliada. As condições experimentais desses novos ensaios, e os valores obtidos, são mostrados na **Tabela 14**. Observando-se os dados, fica claro que quando o modelo é usado fora da faixa em que foi concebido (por exemplo, ao tentar prever a tensão de escoamento de petróleo na ausência de água, e/ou na ausência de tensão de escoamento durante o resfriamento), os resultados são grosseiros.

A ausência de réplicas no planejamento e a hipótese de erros constantes e iguais aos do ponto central são, provavelmente, a principal causa dos desvios observados. Além disso, dada a complexidade do petróleo em termos de composição, um modelo empírico como o empregado nesta seção, é

demasiadamente simples para descrever precisamente o comportamento da tensão de escoamento deste fluido.

Tabela 14 - Comparação de resultados experimentais e previstos pelo modelo estatístico

Condições experimentais			
	Ensaio A	**Ensaio B**	**Ensaio C**
dT/dt (°C/min)	1	1	1
τ (Pa)	0	0	1
t (min)	15	15	15
% H_2O (% v/v)	0	50	0
Resultados experimentais			
Valor observado (Pa)	87 ± 13	488 ± 25	48 ± 11
Valor predito (Pa)	377 ± 95	293 ± 22	337 ± 89
***Erro médio (%)**	333	- 40	602

* Erro médio = [(valor predito - valor experimental) / valor experimental]*100

Apesar de tratar-se de medias reológicas diferentes, tensão de escoamento e módulo elástico estão relacionados com o fenômeno de gelificação do óleo, por conta da cristalização da parafina durante o resfriamento (Visintin e*t al*., 2008). No campo da engenharia, por sua vez, a resistência dos géis é avaliada em termos da tensão de escoamento. Um fluido que possua essa propriedade reológica, somente irá escoar se a tensão aplicada (que é proporcional ao gradiente de pressão) exceder sua tensão de escoamento. Porém, essas medidas nem sempre são práticas, além de dependerem largamente das técnicas empregadas (Haj-Shafieia *et al*., 2013). O módulo elástico, por sua vez, é uma medida da energia armazenada e recuperada pelo sistema, a cada ciclo de deformação do experimento oscilatório (ou seja, indica a extensão do comportamento elástico da amostra), e sua medida é de fácil execução (Chhabra e Richardson, 2008). Nesse sentido, seria conveniente um método alternativo para avaliar a resistência dos géis, empregando-se medidas do módulo elástico em uma etapa de *time sweep,* logo após o resfriamento do óleo. A força do gel seria, portanto, avaliada a partir da média dos valores de G' para um tempo de envelhecimento de 15 minutos, por exemplo. Nesse sentido, a **Figura 60** mostra a correlação entre os valores de módulo elástico e tensão de escoamento para os experimentos contidos no planejamento.

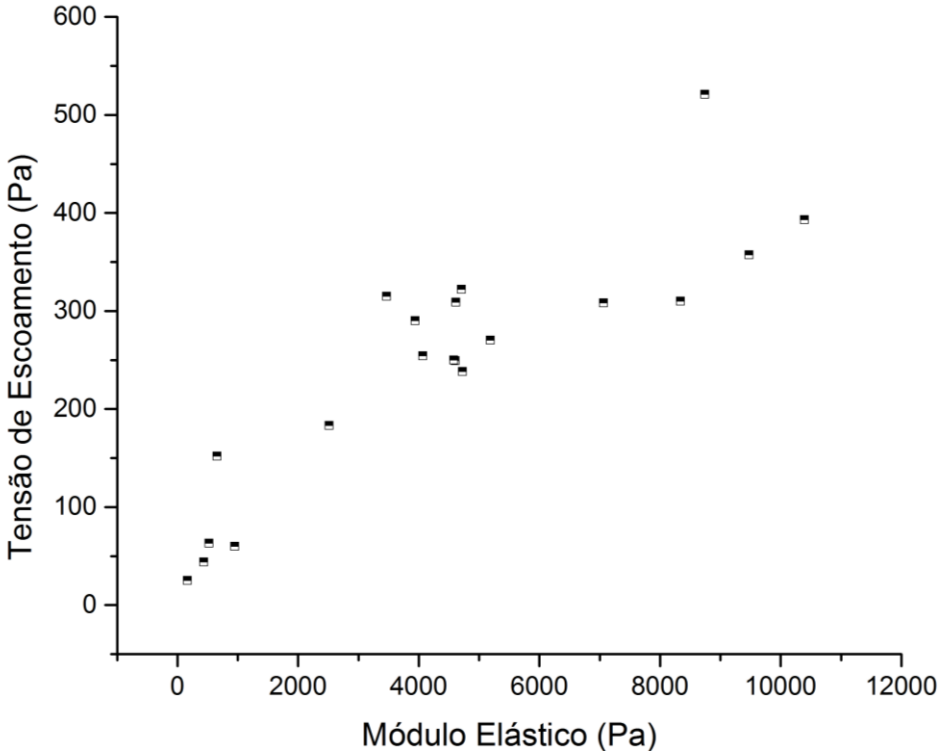

Figura 60 - Correlação entre os valores de módulo elástico e tensão de escoamento (R^2 = 0,77).

Observa-se que a correlação obtida (R^2 = 0,77) não foi alta o suficiente para garantir que a tensão de escoamento possa ser estimada por meio do módulo elástico, de forma satisfatória. Portanto, um estudo mais aprofundado faz-se necessário, com uma maior quantidade de dados e um melhor entendimento da relação entre essas duas propriedades reológicas.

Por fim, a partir de uma análise detalhada nos dados gerados pelo *software* que controla o reômetro, observou-se um comportamento bastante distinto, em termos da evolução da viscosidade dos sistemas ao longo do resfriamento, nos diferentes ensaios. As **Figuras 62** e **63** exibem esse comportamento para ensaios onde foi aplicada uma tensão cisalhante de 1,0 Pa e 10 Pa ao longo do resfriamento, respectivamente. É possível notar que, na maioria dos casos, os dados de viscosidade não são gravados até a temperatura final do resfriamento, ou seja, até 4,0°C. Pela comparação entre as **Figuras 62** e **63**, fica claro que nos ensaios onde o cisalhamento foi menos intenso (1,0 Pa), os valores de viscosidade começaram a aumentar em temperaturas mais elevadas, em comparação aos ensaios altamente cisalhados (10 Pa). Para este último caso, cinco dos oito ensaios praticamente não tiveram sua viscosidade aumentada.

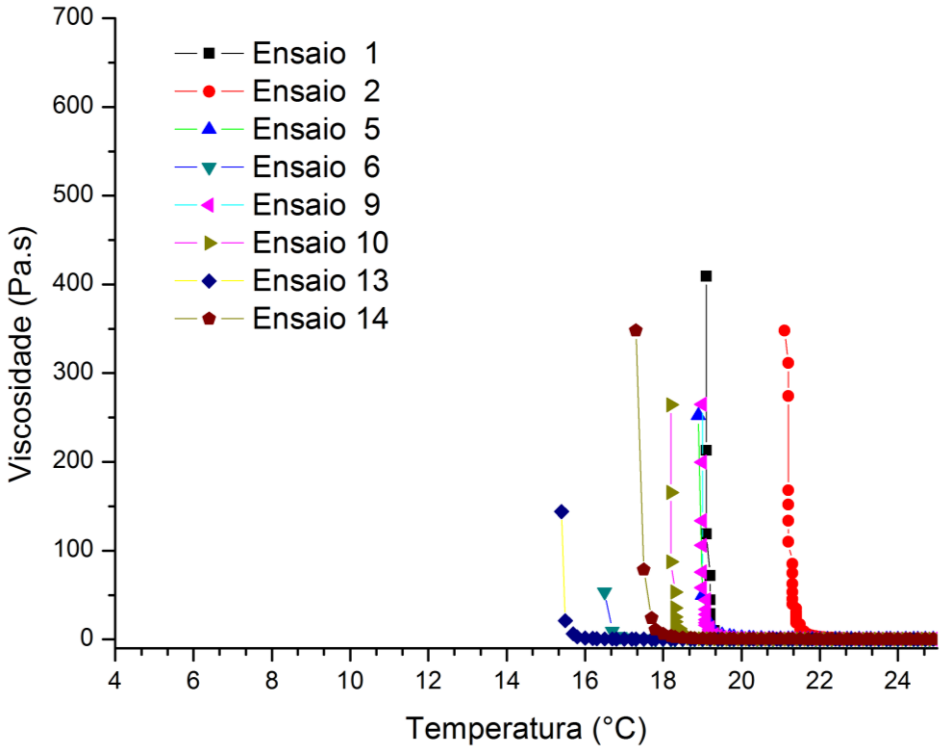

Figura 61 - Evolução dos valores de viscosidade para ensaios com tensão cisalhante de 1,0 Pa ao longo do resfriamento.

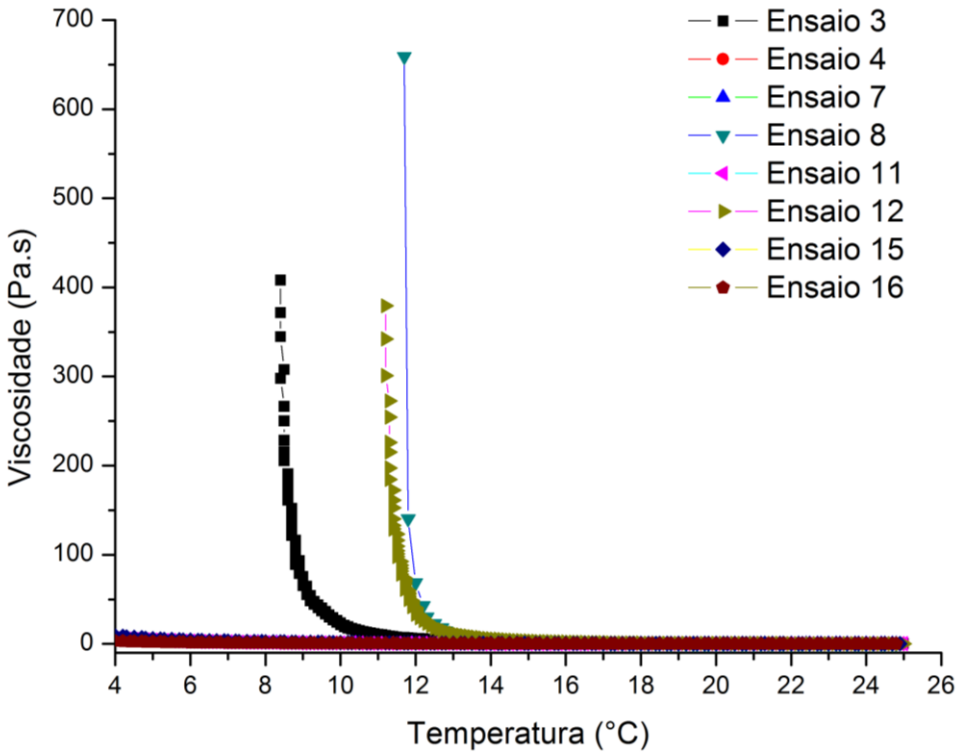

Figura 62 - Evolução dos valores de viscosidade para ensaios com tensão cisalhante de 10 Pa ao longo do resfriamento.

Acredita-se que o crescimento abrupto da viscosidade marca a formação de uma estrutura sólida gelificada, que não mais apresenta características fluidas. Nessa nova condição, a tensão de cisalhamento imposta não é suficiente para causar deformações detectáveis, e o equipamento cessa o registro dos valores de viscosidade. No entanto, esse fato não compromete o andamento do ensaio.

A **Figura 63** mostra um gráfico da correlação entre os valores da viscosidade última (η_u, ou seja, o último valor de viscosidade medido na etapa de resfriamento) e a tensão de escoamento. Esperava-se uma correlação linear entre esses dados, porém, o valor de R^2 de 0,36 indicou que não era esse o caso. O melhor ajuste foi dado por uma relação exponencial ($\tau_0 = 33{,}12{\eta_u}^{0{,}388}$), com um R^2 de 0,66. Esse fato sugere que, para as diferentes condições experimentais impostas aos ensaios do planejamento 2^4, aquelas que apresentarem alta tensão de escoamento, tenderão a apresentar uma viscosidade proporcionalmente mais alta.

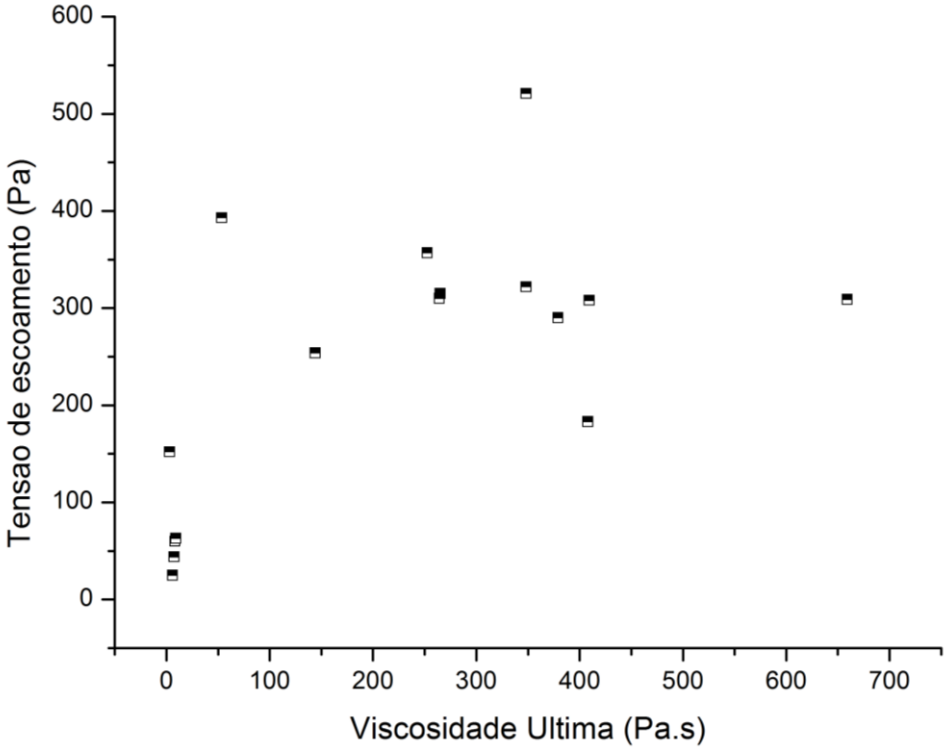

Figura 63 - Correlação entre os dados de viscosidade última e tensão de escoamento para cada ensaio.

A **Figura 64** mostra a correlação entre a temperatura última (ou seja, a última temperatura capturada durante o resfriamento) e a tensão de escoamento. Interessante perceber que, nesse caso, a correlação linear é evidente (R^2 = 0,84). Isso, provavelmente, deve-se ao fato de que, ao longo do resfriamento, quanto maior for a temperatura última, mais cedo o reômetro cessa o cisalhamento (que, como foi visto, é o efeito mais relevante na tensão de escoamento) e, portanto, a amostra tem mais tempo de resfriamento quiescente. Com isso, a partir daí, a estrutura cristalina pode desfrutar de um crescimento sem perturbação, que tem impacto direto no aumento da tensão de escoamento.

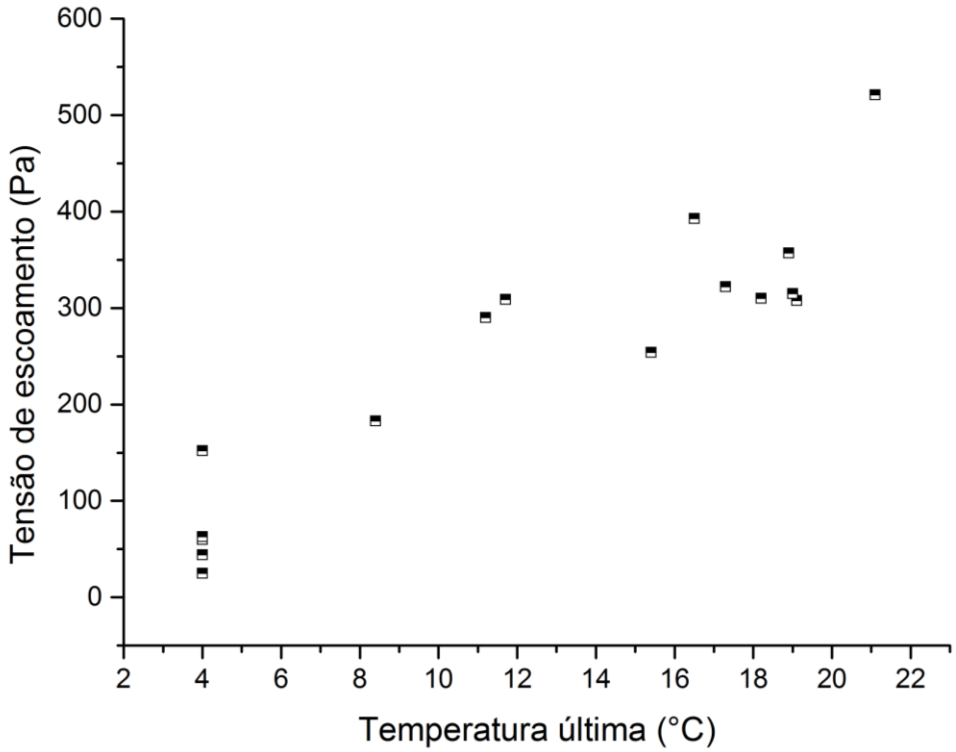

Figura 64 - Correlação entre a temperatura última e a tensão de escoamento (R^2 = 0,84).

7.2.2 Estudo Estatístico dos Sistemas-Modelo (Planejamento 2^{6-1})

Um planejamento experimental fatorial fracionado 2^{6-1} foi estabelecido para sistemas-modelo contendo misturas de parafinas **A** e **B**. As composições empregadas estão apresentadas na **Tabela 6** (**Seção 6.5.1.2**). Um total de 36 experimentos, sendo 32 condições diferentes e quatro réplicas no ponto central, foi

executado. As variáveis independentes analisadas foram as seguintes:

z_1 - taxa de resfriamento (ºC/min);
z_2 - fração mássica de parafina **A** (%m/m);
z_3 - fração mássica de parafina **B** (%m/m);
z_4 - taxa de cisalhamento aplicada durante o resfriamento (s^{-1});
z_5 - temperatura final do resfriamento (°C);
z_6 - tempo de envelhecimento da amostra (min);

A variável dependente estudada foi a tensão de escoamento, medida sempre na última etapa de cada ensaio reológico. O procedimento experimental adotado está descrito na **Figura 35** (**Seção 6.5.1.2**). As faixas de trabalho das variáveis independentes encontram-se na **Tabela 5** (**Seção 6.5.1.2**).

Antes de iniciar a análise estatística, vale ressaltar algumas constatações a respeito dos resultados obtidos. Para os ensaios nos quais a variável tempo de envelhecimento foi de 30 minutos, verificou-se que alguns dos sistemas apresentaram tensão de escoamento, enquanto outros não. Nos casos em que houve tensão de escoamento, o módulo elástico (que é medido ao longo do tempo de envelhecimento) cresceu continuamente, até atingir um valor estacionário, em 30 minutos ou menos. Esse valor foi da ordem de 10^4 Pa, superando o módulo viscoso em uma ordem de grandeza. O perfil característico da etapa pós-resfriamento para esses casos é mostrado na **Figura 65** (cabe ressaltar que, analogamente aos ensaios da **Seção 7.2.1**, o intervalo onde ocorre a maior variação no módulo elástico corresponde aos primeiros 15 minutos).

Por outro lado, houve ensaios que, mesmo após a etapa de "envelhecimento", não apresentaram tensão de escoamento. Nestes casos, o módulo elástico entrou em equilíbrio logo nos primeiros cinco minutos, e seu valor final foi da ordem de 10^{-1} Pa, cerca de uma ordem de grandeza menor que o módulo viscoso (**Figura 66**).

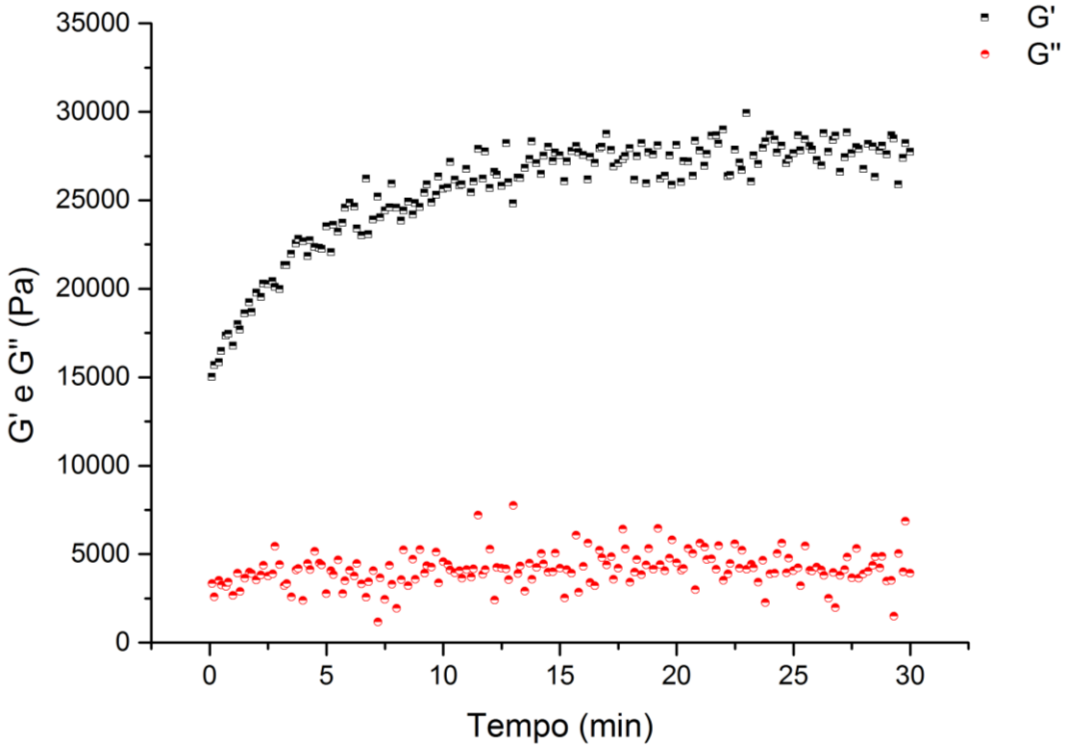

Figura 65 - Evolução dos valores de G' e G'' para ensaios com tempo de envelhecimento de 30 minutos e tensão de escoamento diferente de zero.

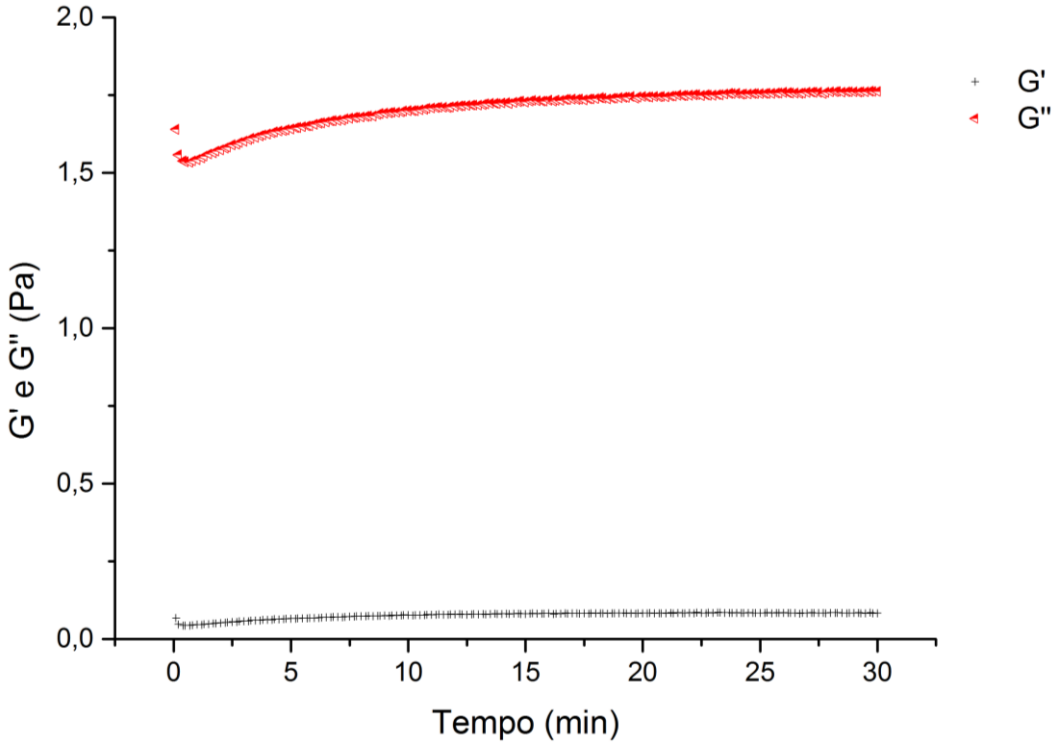

Figura 66 - Evolução dos valores de G' e G'' para ensaios com tempo de envelhecimento de 30 minutos e tensão de escoamento igual a zero.

Esses comportamentos indicam que, para os casos estudados, a presença (ou ausência) de tensão de escoamento não é definida pelo de tempo de envelhecimento (ao menos na forma como foi definido neste planejamento, ou seja, como uma etapa de *time sweep* após o resfriamento). Acredita-se que a etapa relevante no aparecimento da tensão de escoamento, seja, portanto, o resfriamento. O tempo de envelhecimento deve servir somente como um agente que viabiliza a nucleação e o crescimento das estruturas cristalinas formadas, e consequentemente, colabora para aumentar o valor da tensão de escoamento dos sistemas, porém não define sua presença (ou ausência). Para ilustrar tal fato, o ensaio 41 (**Tabela 8**, **Seção 6.5.1.2**), onde o tempo de envelhecimento é nulo, teve como tensão de escoamento o valor de 0,52 Pa. Ao repetir este ensaio nas mesmas condições, porém trocando-se o tempo de envelhecimento de zero para 30 minutos, a tensão obtida foi de 141,3 Pa. O ensaio 26 (**Tabela 8**, **Seção 6.5.1.2**), por sua vez, teve tensão de escoamento nula para um tempo de envelhecimento de 30 minutos. Ao repetir-se este ensaio nas mesmas condições, porém, desta vez com um tempo de envelhecimento de duas horas, a tensão medida foi de 1,5 Pa.

Em relação aos resultados dos ensaios reológicos contidos no planejamento experimental 2^{6-1}, estes são apresentados na **Tabela 15**, e foram usados na expressão que relaciona a tensão de escoamento com as variáveis independentes (**Equação 21**) através do Statistica®, por métodos de regressão linear. Sempre que a significância dos parâmetros for superior a 5 %, o mesmo é removido da equação.

Ressalta-se que a última coluna da **Tabela 15** refere-se aos valores de viscosidade medidos na temperatura final de resfriamento (4°C, 7°C ou 10°C), ou seja, as viscosidades última (η_u). Apesar de não ser uma variável neste planejamento experimental, η_u foi incluído na **Tabela 15** por uma questão de melhor aproveitamento de espaço. Todos os resultados foram ordenados de forma decrescente com base nos valores de tensão de escoamento obtidos.

Tabela 15 - Resultados dos ensaios contidos no planejamento experimental 2^{6-1}

Ensaio	dT/dt (°C/min)	% A p/p	% B p/p	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	T_f (°C)	t (min)	τ_0 (Pa)	η_u (Pa.s)
35	1,0	3,75	1,25	0,8	4,0	0	282,11	94,59
38	1,0	3,75	3,75	0,8	4,0	30	232,4	53,84
24	1,0	3,75	3,75	0,8	10	0	214,9	48,4
20	1,0	3,75	1,25	0,8	4,0	30	206,83	78,87
28	1,0	3,75	1,25	3,8	4,0	0	92,5	10,1
19	0,1	3,75	1,25	0,8	10	30	92,31	30,17
37	1,0	1,25	3,75	0,8	4,0	0	60,38	8,4
48	1,0	1,25	3,75	0,8	10	30	39,66	6,72
44	1,0	3,75	1,25	3,8	10	0	35,47	5,7
33	1,0	1,25	1,25	0,8	4,0	30	29,19	8,71
22	1,0	1,25	3,75	0,8	4,0	30	24,7	9,74
34	0,1	3,75	1,25	0,8	4,0	30	23,24	19,69
47	0,1	3,75	3,75	0,8	10	30	15,75	13,52
32	1,0	3,75	3,75	3,8	10	30	14,66	6,62
42	1,0	1,25	3,75	3,8	10	0	12,08	1,23
18	1,0	1,25	1,25	0,8	10	0	3,15	3,31
*** Pto Ctrl**	0,55	2,5	2,5	2,3	7,0	15	1,64	3,58
30	1,0	1,25	3,75	3,8	4,0	0	1,17	2,28
39	1,0	1,25	1,25	3,8	4,0	0	1,17	1,03
41	0,1	3,75	3,75	3,8	10	0	0,52	3,15
23	0,1	3,75	3,75	0,8	4,0	0	0,47	11,44
17	0,1	1,25	1,25	0,8	4,0	0	0	1,31
21	0,1	1,25	3,75	0,8	10	30	0	1,3
25	0,1	1,25	1,25	3,8	4,0	30	0	0,51
26	1,0	1,25	1,25	3,8	10	30	0	0,63
27	0,1	3,75	1,25	3,8	10	0	0	1,81
29	0,1	1,25	3,75	3,8	10	0	0	0,39
31	0,1	3,75	3,75	3,8	4,0	30	0	3,37
36	0,1	1,25	3,75	0,8	4,0	30	0	2,24
40	0,1	3,75	1,25	3,8	4,0	0	0	3,04
43	0,1	1,25	3,75	3,8	10	30	0	0,26
45	0,1	3,75	1,25	3,8	10	30	0	2,26
46	0,1	1,25	1,25	3,8	10	0	0	0,14

* Pto Ctrl = média dos valores das quatro réplicas dos pontos centrais do planejamento experimental

Através da **Figura 67** é possível observar que os valores da viscosidade última estão altamente correlacionados com as respectivas tensões de escoamento (R^2 = 0,90).

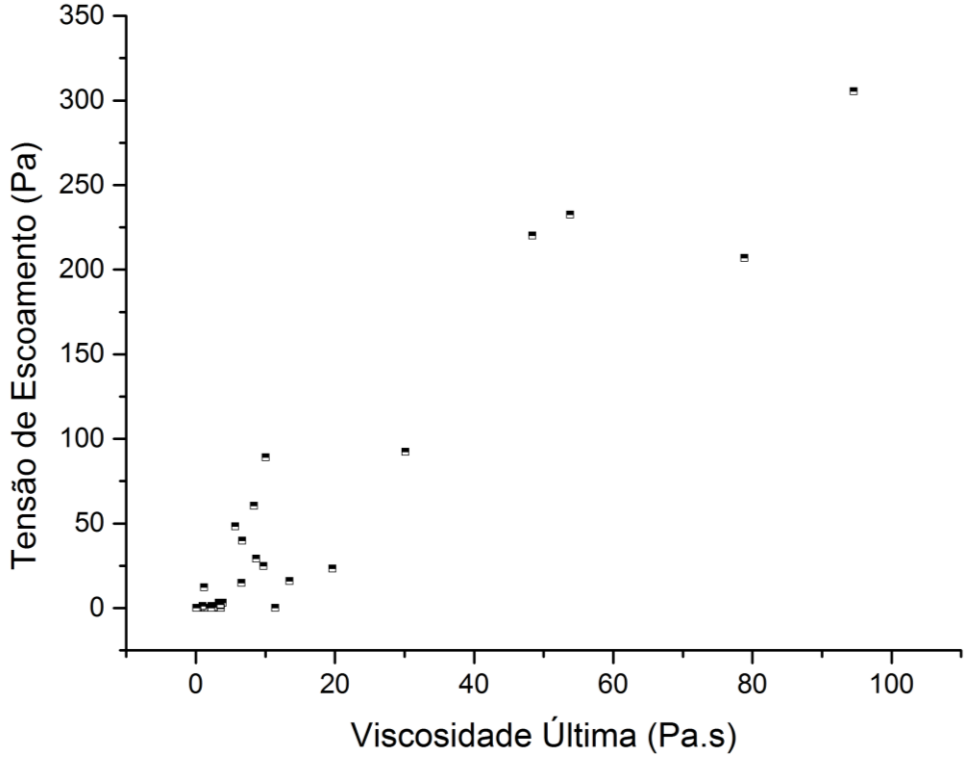

Figura 67 - Correlação entre os valores de viscosidade última e tensão de escoamento, para os 36 ensaios com sistema modelo (R^2 = 0,90).

A formação das estruturas cristalinas, devido à precipitação da parafina, ao longo do resfriamento, proporciona um aumento na viscosidade, e também na tensão de escoamento dos sistemas. Cabe ressaltar que, diferentemente do que aconteceu no planejamento 2^4 (**Seção 7.2.1**), a correlação linear entre a viscosidade e a tensão de escoamento é explícita no caso dos sistemas-modelo, provavelmente devido à simplicidade de sua composição em relação ao petróleo (ou seja, em termos de composição, para os sistemas-modelo todos efeitos importantes são contabilizados em função da precipitação da parafina). Cabe ressaltar que, nos experimentos desta seção, o reômetro registrou os valores de viscosidades ao longo de todo o resfriamento. Dessa forma, os valores da viscosidade última correspondem efetivamente à viscosidade medida na temperatura final do

resfriamento (ou seja, 4,0 ºC, 7,0 ºC ou 10ºC, dependendo do nível da variável temperatura final do resfriamento).

A **Figura 68** ilustra o perfil do comportamento da viscosidade ao longo da etapa de resfriamento, tanto para ensaios que apresentaram tensão de escoamento como também para aqueles que não apresentaram, além do óleo *spindle* puro.

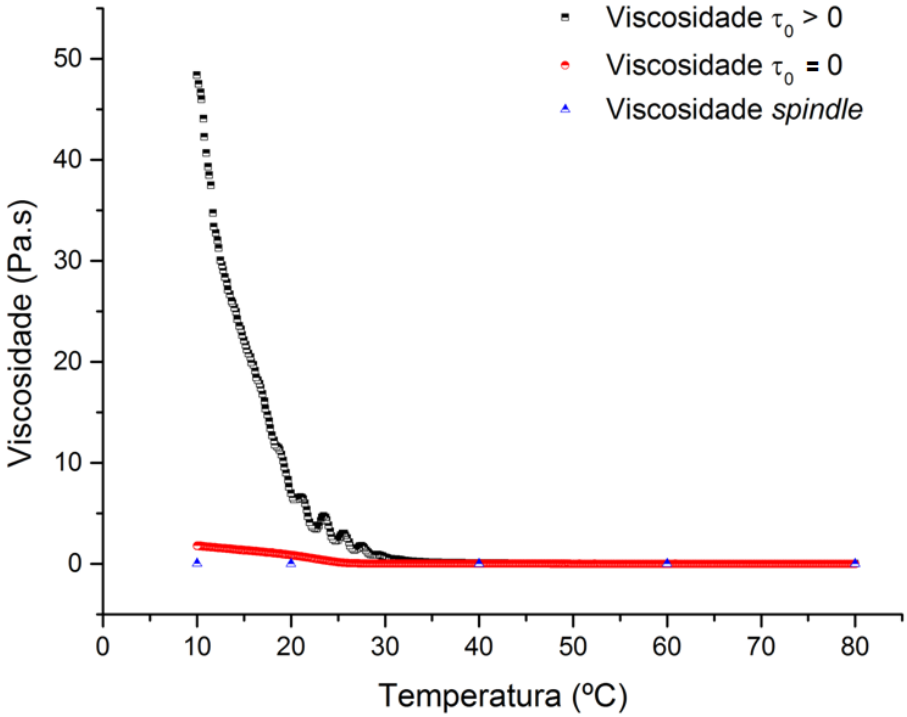

Figura 68 - Perfil da evolução dos valores de viscosidade ao longo do resfriamento para sistemas que apresentaram ou não tensão de escoamento, além do óleo *spindle* puro.

A **Figura 68** indica que, mesmo nos casos onde não foi observado tensão de escoamento, nota-se um aumento acentuado nos valores de viscosidade. Esse aumento pode ser de até 3.000 vezes, para ensaios com tensão de escoamento nula, ou até 100.000 vezes, para ensaios com tensão de escoamento maior que zero. Como todos os sistemas-modelo partiram de uma viscosidade muito semelhante na temperatura inicial de cada ensaio (80°C), da ordem de 10^{-3} Pa.s, reforça-se a ideia de que o aumento na viscosidade seja causado, majoritariamente, pela precipitação de parafina, e pelo crescimento e interação dos cristais, ao longo do resfriamento. Esta observação é suportada pelo fato da viscosidade do óleo *spindle* puro aumentar de $5{,}14 \times 10^{-3}$ até $5{,}51 \times 10^{-2}$ Pa.s, para um resfriamento de 80

a 4,0°C (**Seção 7.2.3**), e o menor valor de viscosidade última ser de 0,14 Pa.s. Portanto, há indícios de que houve precipitação de parafina em todos os ensaios, mesmo nos quais onde a tensão de escoamento foi nula. Nos casos de tensão nula, no entanto, acredita-se que os cristais de parafina não formaram uma estrutura capaz de levar o sistema a um estado gelificado.

Também foi observado que, dos 16 ensaios empregando-se taxa de resfriamento de 0,1 °C/min, somente três deles tiveram tensão de escoamento maior que 1,0 Pa, ensaios 19 (92,31 Pa), 34 (23,24 Pa), e 47 (15,75 Pa). Nestes três casos, a taxa de cisalhamento aplicada foi de 0,8 s^{-1}. Além disso, nenhum ensaio com taxa de resfriamento de 0,1 °C/min e taxa de cisalhamento de 3,8 s^{-1} apresentou tensão de escoamento maior que 1,0 Pa. Esses fatos indicam que, quando há uma perturbação ao longo do resfriamento, a tensão de escoamento é favorecida por um resfriamento com taxas mais elevadas. Esse resultado também é citado nos trabalhos de Kané *et al*., (2003), Venkatesan *et al*., (2005) e Lin *et al*., (2011). Em conformidade com essa afirmação estão os resultados dos ensaios 28 (92,50 Pa), 30 (1,17 Pa), 32 (14,66 Pa), 41 (0,52 Pa), 42 (12,80 Pa) e 44 (35, 47 Pa), todos com taxa de resfriamento de 1,0°C/min e taxa de cisalhamento de 3,8 s^{-1}, que, apesar de altamente perturbados, exibem tensão de escoamento maior do zero.

Em relação à análise estatística dos dados, a **Tabela 16** apresenta os valores dos parâmetros estimados por meio do Statistica® para as variáveis (codificadas por seu nível -1, 0 ou 1), calculados a partir da opção de Erro Puro (EP) e pela opção de Soma dos Quadrados dos Resíduos (SQR).

Como a amplitude dos valores de tensão de escoamento nas diferentes condições do planejamento experimental é alta (entre zero e 288,11 Pa) e valor do erro associado às medidas no ponto central é muito pequeno (desvio-padrão de 1,29 Pa para as quatro réplicas), a comparação entre as estimações a partir de EP e SQR pode mostrar-se útil na análise dos resultados.

Os parâmetros foram numerados de forma sequencial a fim de evitar-se ambiguidades. Os valores significativos estão em negrito e marcados em vermelho. Em relação aos coeficientes, $_{TR}$ = taxa de resfriamento, $_{A}$ e $_{B}$ = frações mássicas de parafina **A** e **B**, $_{TXC}$ = taxa de cisalhamento ao longo do resfriamento, $_{Tf}$ = temperatura final do resfriamento, $_{t}$ = tempo de envelhecimento.

Tabela 16 - Parâmetros estimados para as opções EP e SQR

Coeficiente	Parâmetro (EP)	*Valor (EP)	Parâmetro (SQR)	*Valor (SQR)
a_o	**12**	**32,80 ± 0,92**	**34**	**32,80 ± 17,18**
a_{TR}	**13**	**34,88 ± 0,75**	**35**	**34,88 ± 14,04**
a_A	**14**	**36,45 ± 0,75**	**36**	**36,45 ± 13,81**
a_B	**15**	**-2,80 ± 0,75**	37	-2,80 ± 14,04
a_{TXC}	**16**	**-29,00 ± 0,75**	**38**	**-29,00 ± 14,80**
a_{Tf}	**17**	**-4,47 ± 0,75**	39	-4,47 ± 14,30
a_t	**18**	**-3,28 ± 0,75**	40	-3,28 ± 14,30
$a_{TR\ x\ A}$	**19**	**30,48 ± 0,75**	**41**	**30,48 ± 19,21**
$a_{TR\ x\ B}$	**20**	**7,69 ± 0,75**	42	7,69 ± 19,21
$a_{TR\ x\ TXC}$	**21**	**-33,02 ± 0,75**	**43**	**-33,02 ± 26,69**
$a_{TR\ x\ Tf}$	22	-1,36 ± 1,39	44	-1,36 ± 26,83
$a_{TR\ x\ t}$	**23**	**-18,19 ± 1,39**	45	-18,19 ± 26,39
$a_{A\ x\ B}$	**24**	**7,71 ± 1,41**	46	7,71 ± 26,83
$a_{A\ x\ TXC}$	**25**	**-20,67 ± 1,03**	**47**	**-20,67 ± 19,21**
$a_{A\ x\ Tf}$	**26**	**-4,93 ± 1,03**	48	-4,93 ± 19,21
$a_{A\ x\ t}$	**27**	**-7,97 ± 1,03**	49	-7,97 ± 19,21
$a_{B\ x\ TXC}$	**28**	**7,16 ± 1,03**	50	7,16 ± 19,21
$a_{B\ x\ Tf}$	**29**	**-5,07 ± 1,03**	51	-5,07 ± 19,21
$a_{B\ x\ t}$	**30**	**-3,04 ± 1,03**	52	-3,04 ± 1,9,21
$a_{TXC\ x\ Tf}$	**31**	**8,39 ± 1,03**	53	8,39 ± 22,63
$a_{TXC\ x\ t}$	**32**	**-17,95 ± 2,00**	54	-17,95 ± 37,45
$a_{Tf\ x\ t}$	**33**	**17,52 ± 2,00**	55	17,52 ± 32,65

*Valores significativos em negrito e marcados em vermelho

As **Figuras 70 e 71** exibem graficamente os diagramas de Pareto para os efeitos relacionados aos parâmetros estimados na **Tabela 16** através da opção de Erro Puro e Soma dos Quadrados dos Resíduos, respectivamente. É possível perceber que, apesar de apresentarem valores distintos nos diagramas, a contribuição relativa de cada parâmetro é idêntica em ambos os casos.

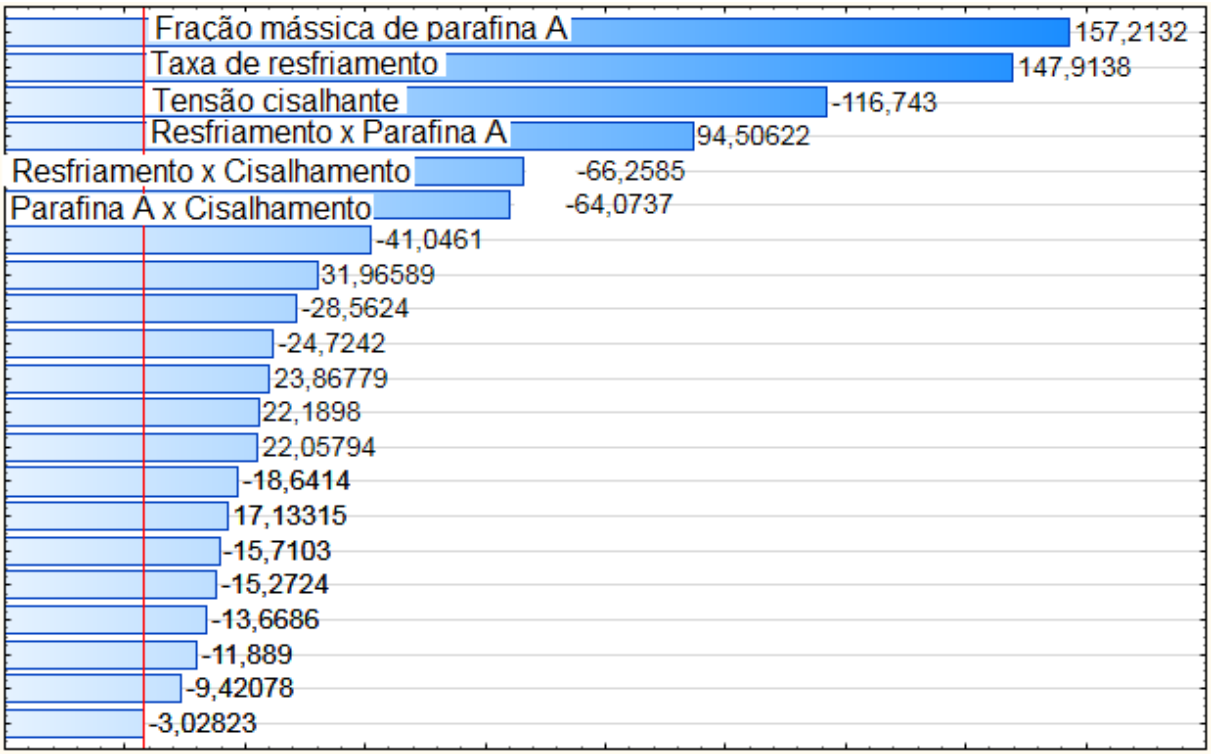

Figura 69 - Diagrama de Pareto para os parâmetros estimados pela opção Erro Puro.

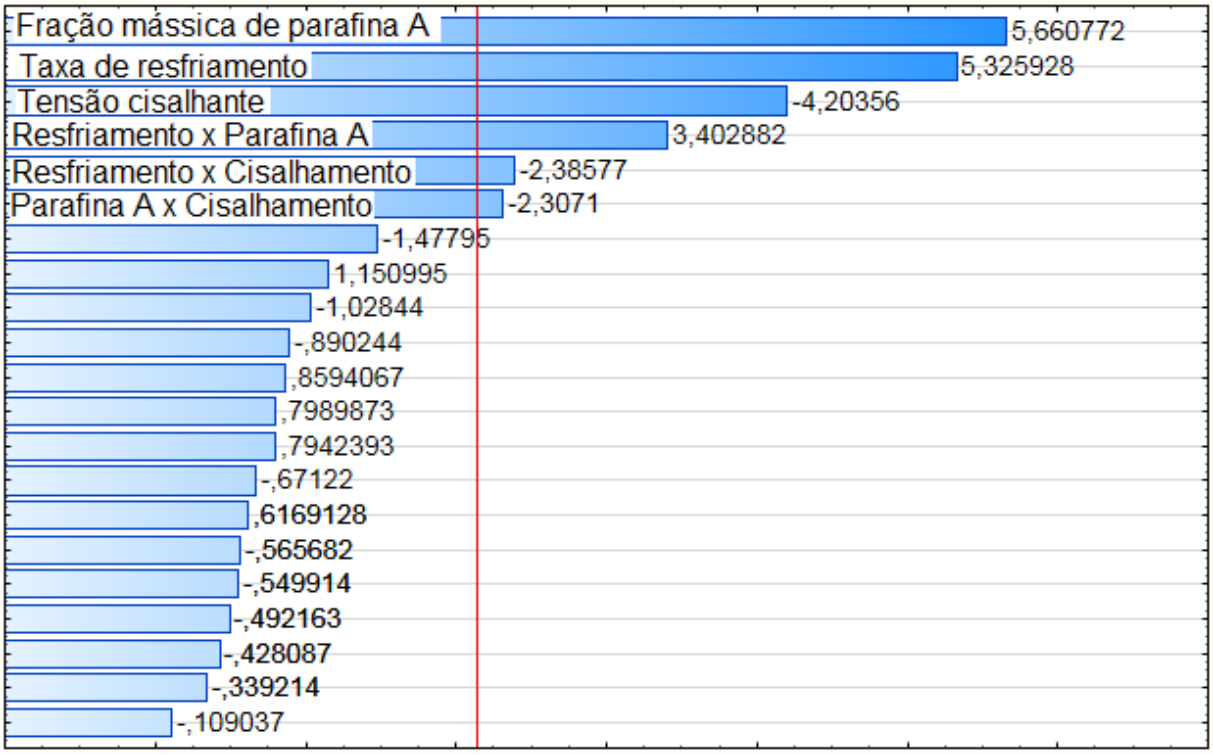

Figura 70 - Diagrama de Pareto para os parâmetros estimados pela opção SQR.

Comparando-se os parâmetros apresentados na **Tabela 16** entre as opções de Erro Puro e Soma dos Quadrados dos Resíduos, percebe-se que seus valores são exatamente os mesmos. A diferença reside no fato de que, no caso do Erro Puro, o intervalo de confiança dos parâmetros é muito pequeno, fato que reflete o erro associado às réplicas do ponto central, cuja magnitude é da ordem de 1,0 Pa.

Apesar de não haver réplicas da maioria das condições experimentais adotadas neste planejamento, alguns ensaios foram replicados. Além disso, a experiência de laboratório, acumulada com várias dezenas de ensaios reológicos, utilizando o mesmo tipo de sistema modelo empregado neste trabalho, indica que o erro associado à medida da tensão de escoamento não é constante (o sistema não é homocedástico). Esse erro tende a aumentar em magnitude com o aumento do valor da tensão de escoamento medida, porém, considerando-se o erro relativo, este é bem maior para pequenos valores de tensões de escoamento. Ou seja, verificou-se que a reprodutibilidade dos ensaios com baixos valores de tensão de escoamento é inferior em relação aos ensaios com alta tensão de escoamento. Portanto, a análise dos efeitos é feita com base nos parâmetros calculados pela opção SQR.

A partir da **Tabela 16** e das **Figuras 70** e **71**, é possível perceber que os efeitos mais importantes estão associados à fração mássica de parafina **A**, taxa de resfriamento e taxa de cisalhamento ao longo do resfriamento, além de suas interações.

Em relação ao resfriamento, o valor associado ao seu efeito é positivo e elevado, em relação à maioria dos outros parâmetros. Isso explica-se, pois, para os ensaios com taxa de 0,1 ºC/min, a duração do resfriamento fica em torno de 12,5 horas, e, durante todo esse intervalo, há uma perturbação de (no mínimo) 0,8 s^{-1}. Dessa forma, o sistema fica exposto a um cisalhamento por tempo muito maior, em comparação aos ensaios com taxa de resfriamento de 1,0 ºC/min (onde o resfriamento dura cerca de 1,2 horas). Por conta desse fato, a maioria dos ensaios com taxa de resfriamento de 0,1 °C/min não apresentou tensão de escoamento, enquanto somente um ensaio com taxa de 1,0 °C/min exibiu valor nulo para esta propriedade (ensaio 26).

O valor do efeito associado à 'taxa de cisalhamento aplicada durante o resfriamento' foi negativo, e relativamente alto (em módulo). Como já foi mencionado anteriormente, a perturbação, sob a forma de cisalhamento, dificulta a formação de uma estrutura cristalina rígida, capaz de expandir-se ao longo da fase oleosa. Isso

explica o sinal negativo na contribuição dessa variável. Como ilustração, os quatro maiores valores de tensão de escoamento pertencem aos ensaios 20 (206, 83 Pa), 24 (214,90 Pa), 35 (282,11 Pa) e 38 (232,40 Pa). Em todos esses casos tem-se taxa de resfriamento de 1,0ºC/min e taxa de cisalhamento de 0,8 s^{-1}.

A fração mássica de parafina **A**, por sua vez, exibiu um efeito com sinal positivo, também de valor relativamente elevado. Sabe-se que a quantidade de parafina tem forte influência na tensão de escoamento (Lin *et al*., 2011, Visitin *et al*., 2008; Kané *et al*., 2004), de forma que o resultado obtido nesse caso seria, de certa forma, evidente. Porém, a adição de parafina **B**, segundo o parâmetro 37 (**Tabela 16**), tem um efeito contrário (apesar de muito próximo de zero) na tensão de escoamento. Esse resultado é surpreendente, uma vez que, ao trabalhar-se com os sistemas-modelo propostos nesse estudo, o aumento da tensão de escoamento deveria estar necessariamente ligado à adição das parafinas.

Buscando uma melhor compreensão para esse resultado, é apresentado na **Figura 71**, microscopias de cristais das parafinas **A** e **B** para sistemas-modelo 7,5 % m/m, sob diferentes condições de temperatura. O procedimento completo utilizado ao microscópio está descrito detalhadamente na **Seção 6.7**, podendo ser resumido como uma etapa de condicionamento por duas horas a 100 ºC, uma etapa de condicionamento por uma hora a 4,0°C, e, por fim, uma etapa de condicionamento a 4,0°C por 24 horas (as etapas são sequenciais). Como o equipamento empregado nessas análises não dispõe de um controle de temperatura, mesmo mantendo-se os sistemas-modelo por duas horas a 100°C, a troca de calor entre as amostras e o ambiente (em torno de 20 - 25ºC), no curto intervalo de preparo da lamínula na primeira etapa, é suficiente para originar uma grande quantidade de cristais precipitados.

Comparando-se as microscopias, é possível notar uma diferença morfológica entre os cristais de parafina **A** e **B** em cada etapa, fato que se refletiu no valor das respectivas razões de aspecto. No caso da parafina **A**, os cristais apresentam um formato mais longo e achatado, próximo a um bastão, que foi acentuado ao longo do tempo, sob resfriamento. Para a parafina **B**, um formato mais arredondado prevalece, que também parece acentuar-se. Sua razão de aspecto é aproximadamente o dobro que o parafina **A**.

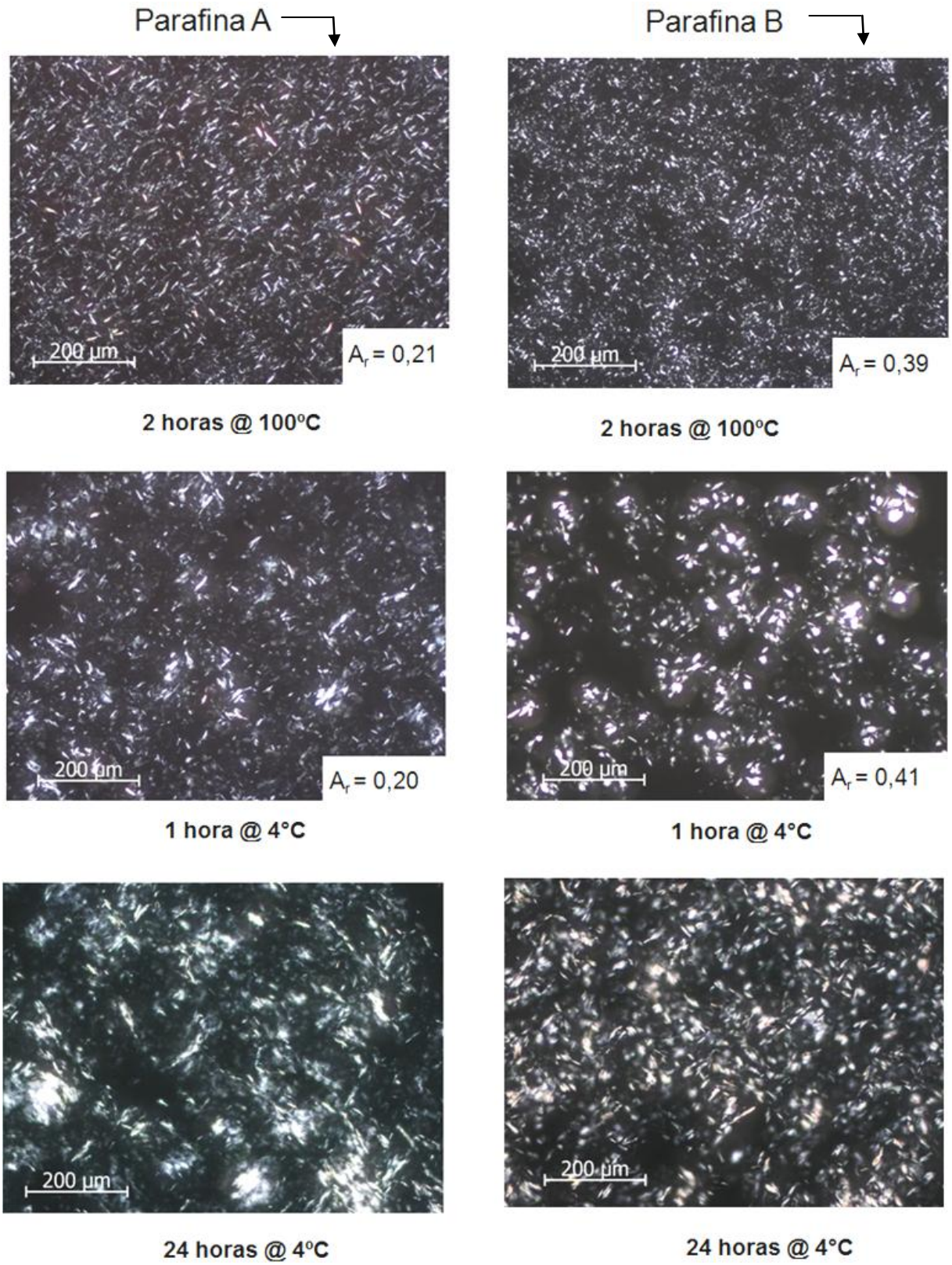

Figura 71 - Microscopias das parafinas **A** e **B** precipitadas em três condições diferentes de temperatura para sistemas-modelo contendo 7,5% m/m de parafina (objetiva de 10X).

Na terceira etapa de condicionamento (24 horas a 4,0 °C) não é possível visualizar cristais individuais em ambas as parafinas (portanto, não é possível calcular a razão de aspecto). Porém, os cristais de parafina **A** formam um aglomerado aparentemente mais interlaçado, que pode caracterizar uma estrutura mais resistente. As diferenças morfológicas observadas certamente têm um papel importante na tensão de escoamento, uma vez que a estrutura cristalina é favorecida por interações físicas entre os cristais. Em uma estrutura do tipo lamelar, essas interações são muito mais prováveis do que em estruturas do tipo disco (onde interações laterais são muito reduzidas).

Bai e Zhang (2013), em um estudo com sistemas-modelo contendo parafinas de cadeias carbônicas de diferentes tamanhos, observaram que, quanto maior o número médio de carbonos na cadeia, maior a razão de aspecto dos cristais precipitados (além disso, uma menor tensão de escoamento era observada nesses sistemas). No presente estudo, conforme exposto na **Seção 7.1.5**, a parafina **A** apresenta um número médio de 29 carbonos em suas cadeias, enquanto a parafina **B**, possui número médio de (no mínimo) 53 carbonos. Portanto,segundo os trabalhos de Bai e Zhang (2013), e também de Zhao *et al*. (2012a), a parafina **B** deveria demonstrar um efeito pouco relevante na tensão de escoamento, em comparação com a adição de parafina **A**, e este foi precisamente o caso observado neste estudo. Daí, o fato do coeficiente dessa variável, relacionada à adição de parafina **B**, não ser significativa. Ressalta-se que o parâmetro 46 ($\mathbf{a_{AxB}}$) da **Tabela 16**, referente ao efeito da interação das parafinas **A** e **B**, foi calculado como positivo, porém não significativo através da opção SQR.

O parâmetro relativo ao efeito da variável 'temperatura final de resfriamento' é negativo, e próximo de zero ($\mathbf{a_{TF}}$ = - 4,93). Como a formação da estrutura cristalina é favorecida com a diminuição da temperatura, é razoável esperar uma maior tensão de escoamento nos casos onde uma menor temperatura é atingida, o que explica o sinal negativo do parâmetro. No entanto, esse efeito demonstrou ser não significativo. Isso deve-se, provavelmente, à pequena amplitude entre os níveis dessa variável (10°C, no nível +1, e 4,0ºC no nível -1 do planejamento).

O valor do parâmetro associado ao tempo de envelhecimento (parâmetro 40) também é baixo e negativo ($\mathbf{a_t}$ = -3,28), além de ser não significativo. À princípio, esse resultado parece contraditório. Porém, como foi mencionado anteriormente, acredita-se que o tempo de envelhecimento (na faixa estudada aqui, ou seja, entre

zero e 30 minutos) seja efetivo somente nos casos de sistemas com grande potencial para formação de uma rede cristalina extensa e interconectada. Dentro do planejamento experimental adotado, esses casos relacionam-se a ensaios que contêm maior quantidade de parafina **A** e sofreram um cisalhamento rápido e pouco intenso (ou seja, com taxa de resfriamento de 1,0°C/min e taxa de cisalhamento de 0,8 s^{-1} durante o resfriamento).

É importante ressaltar também que, durante os ensaios reológicos, entre cada etapa consecutiva há um intervalo no qual o equipamento fica ocioso por dois minutos. Além disso, na última etapa de cada ensaio (ou seja, a etapa onde é medida a tensão de escoamento), demoram-se exatos 10 minutos para se atingir uma tensão oscilatória de 10 Pa, valor considerado minimamente capaz de danificar a estrutura do gel. Dessa forma, é possível obter-se valores não nulos de tensão de escoamento mesmo em ensaios onde a variável tempo de envelhecimento é nula. A **Figura 72** mostra a distribuição dos valores de tensão de escoamento em função dos níveis da variável tempo de envelhecimento. É interessante notar que os maiores valores de tensão de escoamento são obtidos justamente nos casos onde a variável tempo de envelhecimento é nula (o que reforça a ideia de que o resfriamento, entre todas as etapas, é a mais importante).

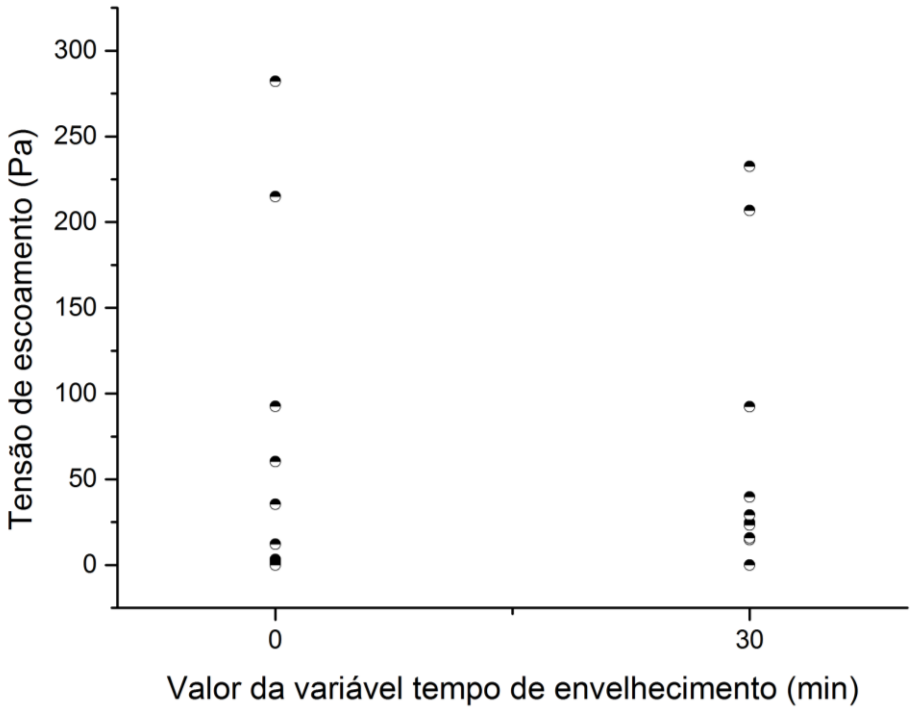

Figura 72 - Distribuição dos resultados de tensão de escoamento em função dos níveis da variável tempo de envelhecimento.

O desempenho do modelo empírico da **Equação 21** é mostrado nas **Figuras 74 e 75,** de acordo com as predições de Erro Puro e Soma dos Quadrados dos Resíduos, respectivamente. Na **Figura 73** as barras de erro são do mesmo tamanho que os retângulos que marcam os pontos preditos, por isso, aparentemente estão ausentes.

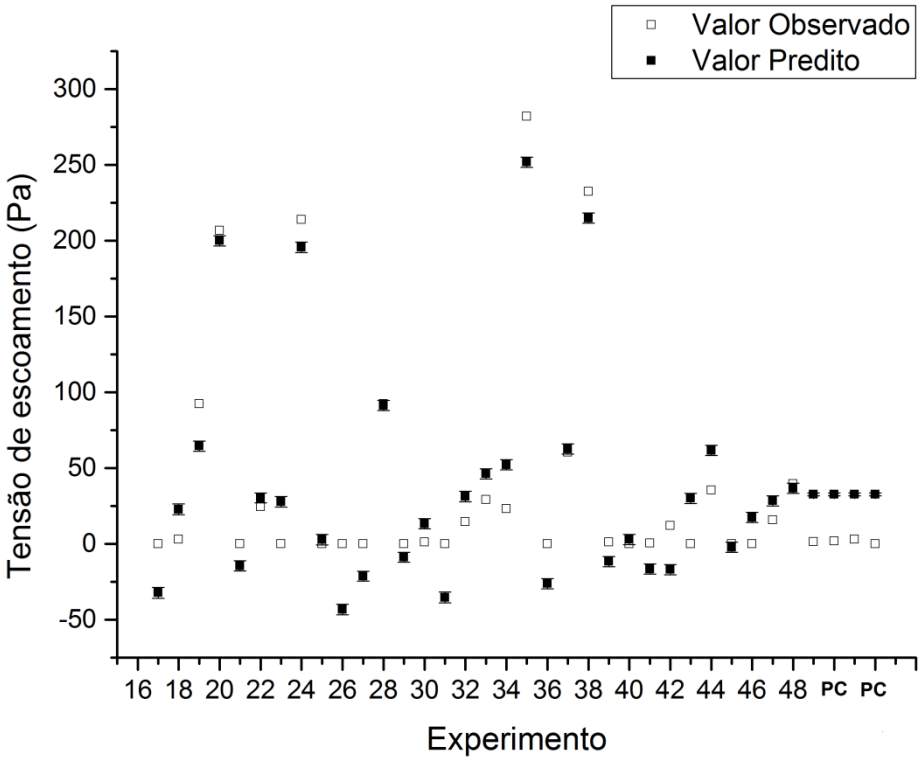

Figura 73 - Valores observados e valores preditos através do *software* Statistica®, para a **Equação 21** usando a opção Erro Puro (R^2 = 0,91).

O modelo obteve um excelente ajuste dos dados, refletido no elevado valor de R^2 (0,91) em ambos os casos. A diferença de predição entre as opções de Erro Puro e Soma dos Quadrados dos Resíduos está, unicamente, na estimativa do erro associado às medidas, que é muito maior no caso de SQR. Os valores preditos, no entanto, são os mesmos. Além disso, os resíduos puderam ser bem ajustados pela curva normal de probabilidades, tanto na opção de Erro Puro como de SQR (**Figura 75**).

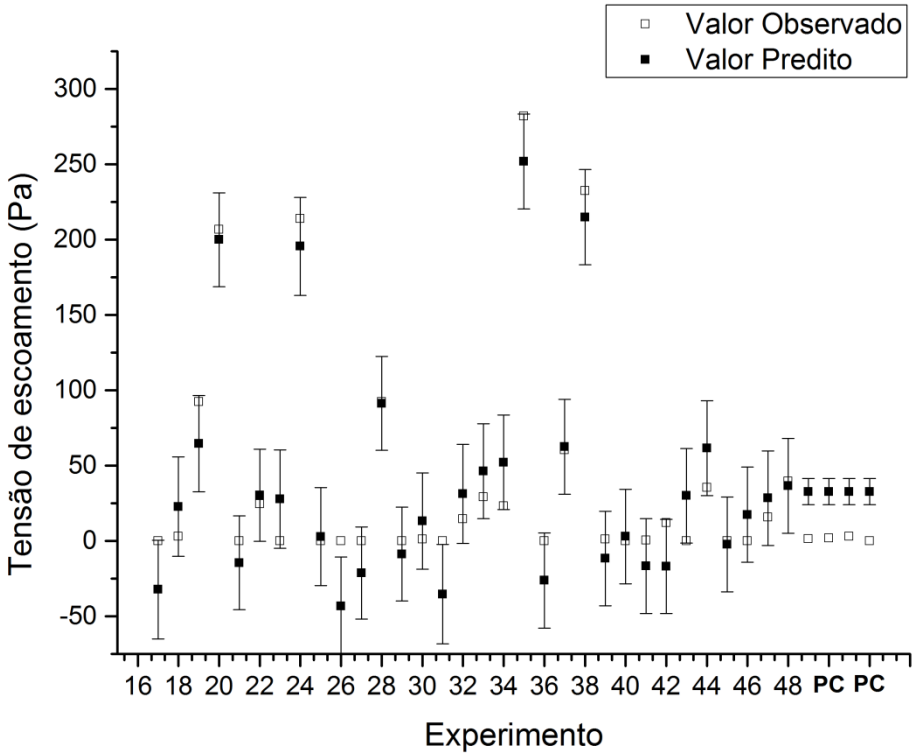

Figura 74 - Valores observados e valores preditos através do *software* Statistica®, para a **Equação 21** usando a opção SQR (R^2 = 0,91).

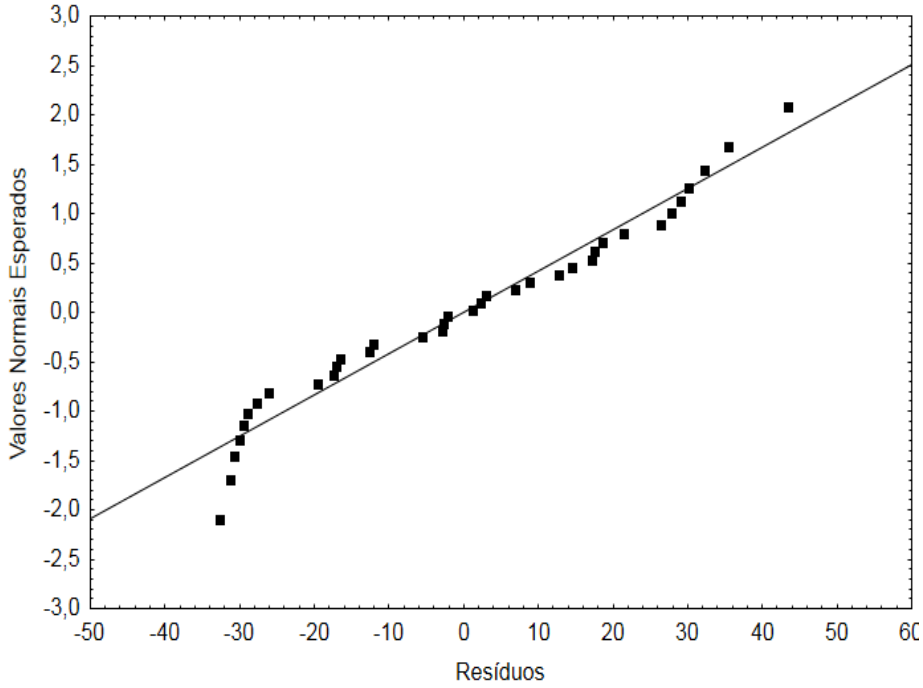

Figura 75 - Valores dos resíduos e sua posição esperada na distribuição normal.

Com o intuito de testar a capacidade preditiva do modelo, sete experimentos reológicos, com condições experimentais diferentes daquelas propostas no planejamento, foram executados. A **Tabela 17** mostra as condições de cada um desses sete ensaios. Ressalta-se que somente as variáveis associadas aos efeitos significativos sofreram alterações, e o erro associado às tensões de escoamento destes experimentos foi estimado com base em critério descrito na página seguinte.

Tabela 17 - Condições dos ensaios reológicos externos ao planejamento experimental 2^{6-1}

Ensaio Reológico	z_1 (°C/min)	z_2 (s^{-1})	z_3 (% m/m)	z_4 (% m/m)	z_5 (°C)	z_6 (min)
49	1,0	1,0	5,0	0,0	4	15
50	1,0	2,0	10	0,0	4	15
51	1,0	1,0	1,50	0,0	4	15
52	1,0	1,0	2,5	0,0	4	15
53	1,0	1,0	0,0	0,0	4	15
54	0,55	1,0	5,0	0,0	4	15
55	0,55	2,0	7,5	0,0	4	15

Os valores observados e preditos de tensão de escoamento para os ensaios da **Tabela 17** são mostrado na **Figura 76**.

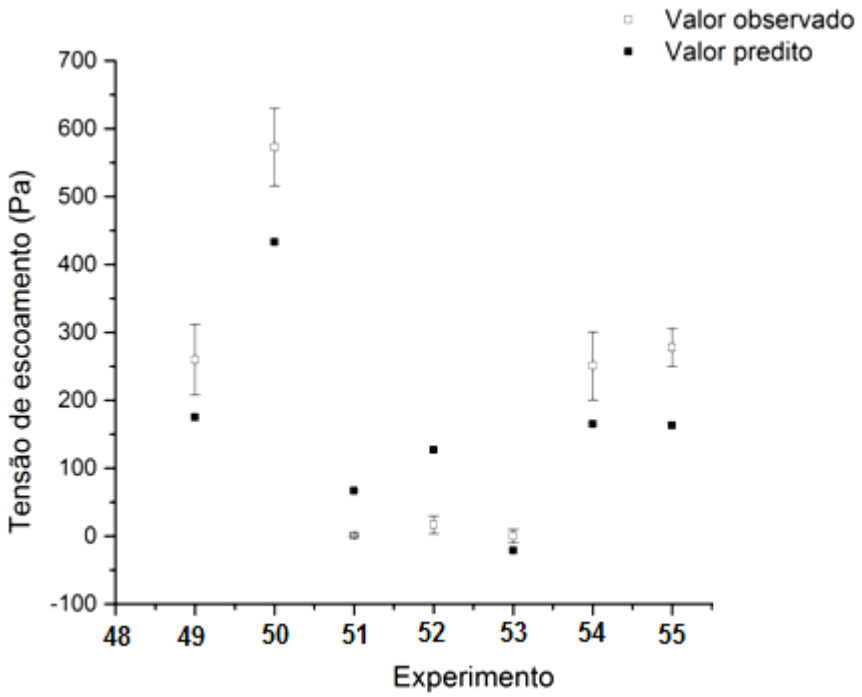

Figura 76 - Valores observados e valores preditos através do *software* Statistica® para experimentos reológicos externos ao planejamento 2^{6-1} (R^2 = 0,70).

De acordo com o modelo empírico apresentado, o ajuste em relação às condições externas (experimentos 49 até 56, R^2 = 0,70) não foi tão bom, em comparação ao ajuste dos dados nas condições internas ao planejamento (experimentos 17 até 48, R^2 = 0,91). No entanto, a depender da aplicação, e levando-se em conta sua forma matemática simples, o modelo pode ser útil como uma primeira aproximação dos resultados de tensão de escoamento. Interessante notar que nos ensaios 50 e 55 (**Tabela 17**), mesmo com sistemas tendo quantidades relativamente altas de parafina **A** em suas composições (10% e 7,5% m/m, respectivamente), os valores preditos foram menores que os observados para tensão de escoamento. Porém, a taxa de cisalhamento aplicada (que possui efeito contrário na variável tensão de escoamento) em ambos os ensaios, no valor de 2 s^{-1}, foi o dobro da taxa dos demais experimentos.

Observa-se, na **Figura 76**, que as barras de erro, desta vez, encontram-se nos valores observados. Essas medidas, mesmo sem réplicas, tiveram seus erros estimados a partir de uma coleção de resultados experimentais para dezenas de ensaios reológicos com sistemas-modelo, em condições muito próximas às adotadas na **Tabela 15**. Foi constatado, na maioria dos casos, que o erro relativo é menor em ensaios onde são obtidos altos valores de tensão de escoamento. Definiu-se então o seguinte critério para estimativa dos erros:

(1) Para ensaios com τ_0 = 0 $\leftrightarrow$ Erro = 10 Pa (ou seja, ± 5,0 Pa)
(2) Para ensaios com τ_0 entre 0,1 e 10 Pa $\leftrightarrow$ Erro = 2,0 vezes o valor de τ_0
(3) Para ensaios com τ_0 entre 10,1 e 50 Pa $\leftrightarrow$ Erro = 0,8 vezes o valor de τ_0
(4) Para ensaios com τ_0 entre 50,1 e 100 Pa $\leftrightarrow$ Erro = 0,3 vezes o valor de τ_0
(5) Para ensaios com τ_0 entre 100,1 e 280 Pa $\leftrightarrow$ Erro = 0,2 vezes valor de τ_0
(6) Para ensaios com τ_0 maior que 280 Pa $\leftrightarrow$ Erro = 0,1 vezes o valor de τ_0

Esse critério foi empregado na estimação dos parâmetros da **Equação 21** através do *software* ESTIMA, que é capaz de trabalhar com a variância individual de cada ensaio. À princípio, caso o erro experimental esteja corretamente caracterizado, e o modelo seja adequado na descrição dos dados obtidos, a qualidade da estimação dos parâmetros pelo ESTIMA deve ser superior, pois o *software* utiliza como função objetivo a relação conhecida como mínimos quadrados ponderados. Essa função tem um significado estatístico preciso, sendo a métrica

natural no caso de erros experimentais não correlacionados, e com distribuição normal de probabilidades, bem como quando as variáveis independentes não estão sujeitas a erros de medição (essas hipóteses foram adotadas na concepção do modelo empírico proposto, **Seção 6.5.1**).

A **Tabela 18** mostra os valores calculados pelo ESTIMA para os parâmetros da **Equação 21**. O algoritmo de otimização utilizado foi o de "enxame de partículas", com 15.000 interações e 1.000 partículas. As demais opções de busca dos pontos de mínimo adotadas foram o padrão do *software*. O intervalo de busca avaliado foi de -1.000 até 1.000. Os parâmetros significativos estão marcados em vermelho e em negrito.

Tabela 18 - Parâmetros da **Equação 21**, calculados pelo *software* ESTIMA

Coeficiente	Parâmetro	*Valor
a_o	56	1,54 ± 18,60
a_{TR}	**57**	**74,31 ± 12,54**
a_A	**58**	**10,01 ± 5,97**
a_B	**59**	**-21,38 ± -6,07**
a_{TXC}	**60**	**13,43 ± 5,00**
a_{Tf}	**61**	**-12,12 ± -2,93**
a_t	**62**	**2,55 ± 0,48**
$a_{TR \times A}$	**63**	**41,76 ± 3,56**
$a_{TR \times B}$	**64**	**7,88 ± -4,61**
$a_{TR \times TXC}$	**65**	**-43,53 ± 1,77**
$a_{TR \times Tf}$	**66**	**1,77 ± -0,39**
$a_{TR \times t}$	**67**	**-3,01 ± 1,65**
$a_{A \times B}$	**68**	**6,87 ± -1,03**
$a_{A \times TXC}$	**69**	**-6,45 ± -0,54**
$a_{A \times Tf}$	**70**	**-1,17 ± -0,10**
$a_{A \times t}$	71	-0,26 ± 0,93
$a_{B \times TXC}$	**72**	**1,86 ± -0,41**
$a_{B \times Tf}$	**73**	**-0,41 ± -0,10**
$a_{B \times t}$	74	-0,24 ±0,49
$a_{TXC \times Tf}$	**75**	**3,35 ± -0,16**
$a_{TXC \times t}$	**76**	**-1,03 ± 0,08**
$a_{Tf \times t}$	**77**	**0,37 ± 0,02**

A **Figura 77** mostra graficamente os parâmetros contidos na **Tabela 18**.

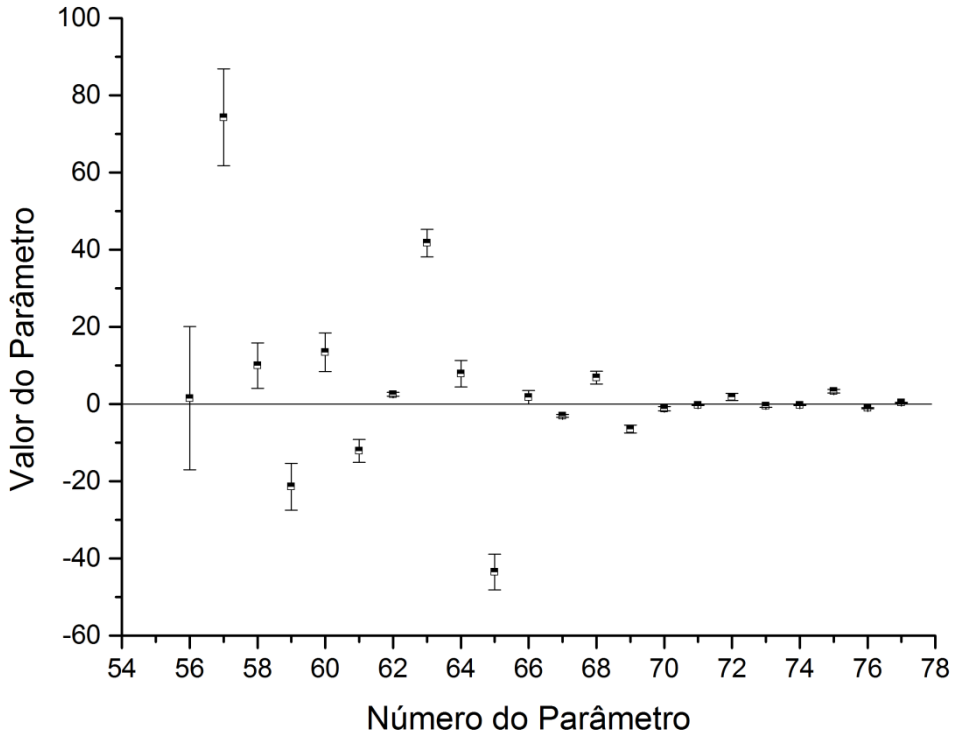

Figura 77 - Parâmetros da Equação 21, calculados a partir do ESTIMA.

Segundo o ESTIMA, há somente 3 parâmetros não significativos (parâmetros 56, 71 e 74). No entanto, todos os parâmetros relacionados aos efeitos principais, são significativos. A taxa de resfriamento (parâmetro 57) surge como o efeito mais relevante, tendo um efeito positivo no aumento da tensão de escoamento.

Ao contrário do que foi calculado pelo Statistica®, o efeito da variável fração mássica de parafina **B** (parâmetro 59) é mais relevante que o efeito da parafina **A** (parâmetro 58), embora atuem em sentidos contrários. Segundo o ESTIMA, a parafina **B** tem uma atuação inibitória na tensão de escoamento, cerca de duas vezes mais pronunciada que o aumento na tensão de escoamento provocado pela adição parafina **A**. Acredita-se que esse efeito inibitório não corresponda à realidade, e uma discussão sobre as diferentes atuações das parafinas **A** e **B** sobre a tensão de escoamento foi exposta nesta seção (pág. 115). No entanto, algo ainda mais contraditório é o fato do parâmetro relacionado à taxa de cisalhamento ao longo do resfriamento (parâmetro 60) ser positivo. Sabe-se que o comportamento no qual os sistemas tem sua viscosidade aumentada pelo cisalhamento não é comumente observado (Chhabra *et al*., 2008). Em nenhum artigo consultado até o momento foi reportado resultados onde a tensão de escoamento seja favorecida

pelo cisalhamento, para sistemas contendo óleo parafínico. Portanto, é provável que o parâmetro 60 não tenha sido calculado corretamente. Uma causa possível seria o cálculo ficar "preso" em um valor de mínimo local para esse parâmetro, apesar do grande intervalo de busca utilizado.

Os parâmetros relativos à temperatura final de resfriamento e tempo de envelhecimento (parâmetros 61 e 62, respectivamente) são consistentes com os valores calculados previamente pelo Statistica®, com uma pequena predominância do efeito da temperatura final de resfriamento computado pelo ESTIMA.

O desempenho do modelo proposto na **Equação 21** utilizando o ESTIMA e os dados contidos no planejamento experimental 2^{6-1}, é mostrado na **Figura 78** (R^2 = 0,86).

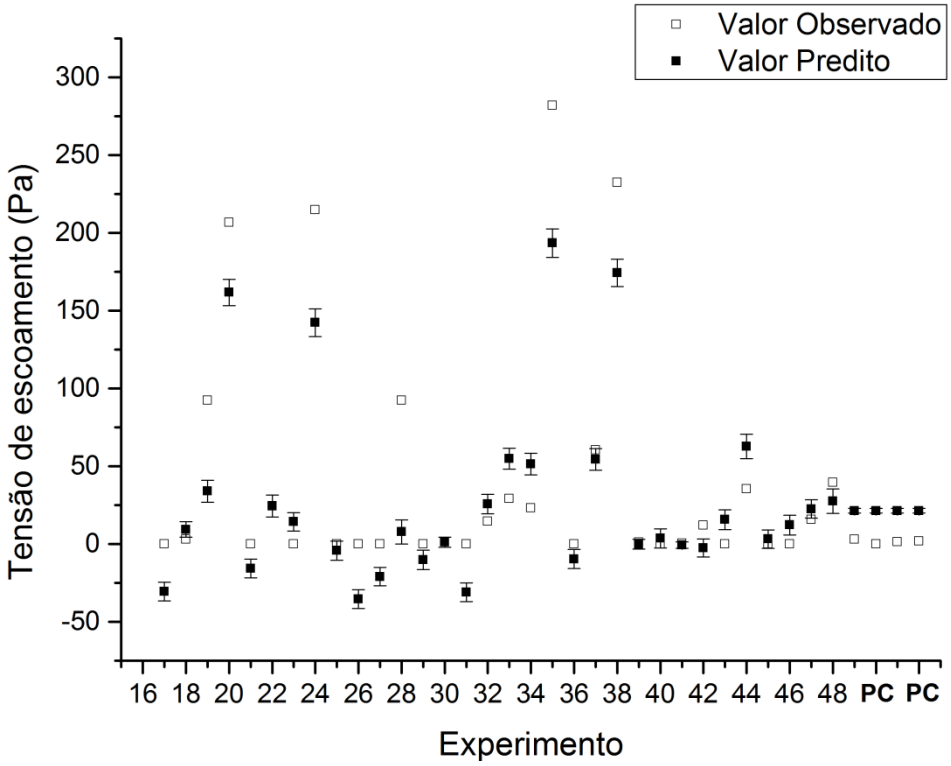

Figura 78 - Desempenho do modelo a partir dos parâmetros da **Equação 21,** calculados pelo ESTIMA.

O ajuste dos dados foi próximo ao obtido com o Statistica®, porém um pouco inferior. Os erros associados às predições foram pequenos.

A capacidade preditiva do modelo, para condições experimentais externas ao planejamento (descritas na **Tabela 17**), é mostrada na **Figura 79**.

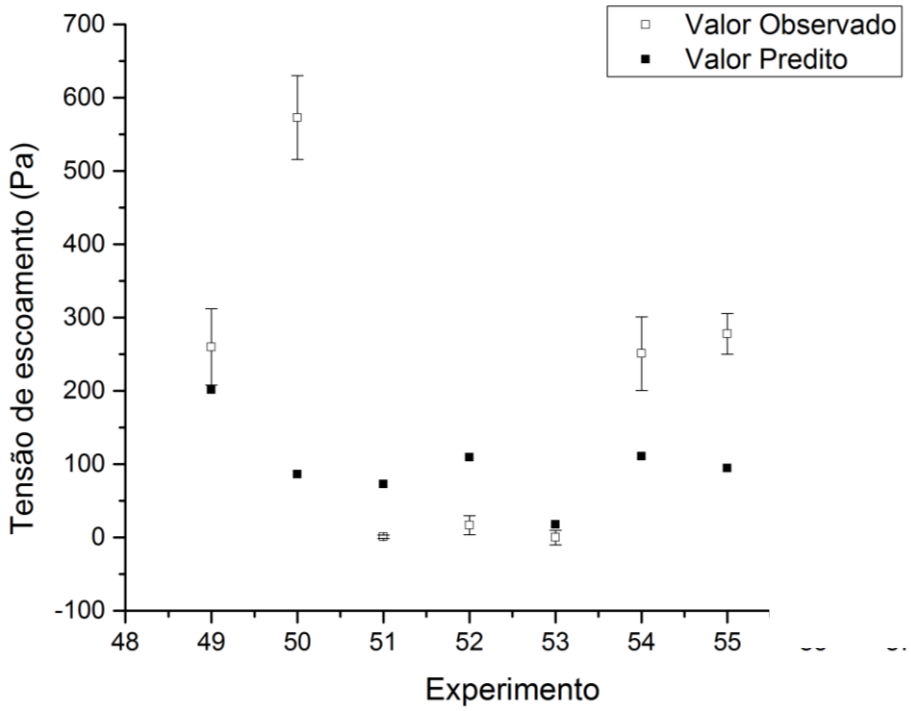

Figura 79 - Valores observados e valores preditos através do *software* ESTIMA para experimentos reológicos externos ao planejamento 2^{6-1} (R^2 = 0,12).

O ajuste dos dados no caso da **Figura 79** é baixo (R^2 = 0,12), revelando um fraco poder preditivo neste caso. Cabe ressaltar que o ESTIMA é capaz de comparar a variância experimental das medidas com a variância dos desvios de predição, utilizando o teste-F (nível de significância de 5%). Segundo Lomax e Hahs-Vaughn (2007), esse teste estatístico é comumente usado para validar (ou não) a hipótese de que o modelo proposto ajusta corretamente os dados experimentais. Caso as variâncias experimentais (característica das medidas de tensão de escoamento), e as variâncias oriundas dos desvios de predição não puderem ser consideradas diferentes através do teste-F, o modelo é avaliado com sendo bom (ou seja, as incertezas de predição são comparáveis às incertezas experimentais). Portanto, o valor de R^2 é apenas um dos critérios de avaliação da qualidade de um modelo. Para o caso proposto na **Equação 21**, devido à hipótese de normalidade dos erros experimentais, a função objetivo de mínimos quadrados ponderados tem interpretação a partir da distribuição de qui-quadrado (chi^2) (Pinto e Schwaab, 2007). Os valores da função objetivo e chi^2 obtidos (1.462 e 26,12 respectivamente), indicam que o modelo não é capaz de explicar os erros experimentais

satisfatoriamente, uma vez que os erros de predição são significativamente maiores que os erros experimentais. Neste caso, o modelo proposto não é adequado para o ajuste e predição dos dados e/ou os erros experimentais estão mal caracterizados (Pinto e Schwaab, 2007).

É importante destacar que o experimento reológico de número 50 (**Tabela 17**) obteve o maior desvio entre os demais (**Figura 79**). Dada as condições empregadas neste experimento, a única justificativa para esse resultado poderia vir do parâmetro 65 ($a_{TR\ X\ TXC}$, **Tabela 18**), de valor - 43,53. Como a taxa de resfriamento foi de 1,0°C/min e taxa de cisalhamento de 2,0 s^{-1} neste ensaio, a parcela da contribuição do parâmetro 65 poderia causar uma queda no valor calculado da tensão de escoamento. No entanto, ao simular condições com maiores taxas de resfriamento e cisalhamento, os resultados foram de tensões de escoamento maiores que a prevista no experimento 50. Por exemplo, com taxas de 2,0 °C/min e 4,0 s^{-1}, o valor predito foi de 592 Pa.

A despeito do maior rigor estatístico proveniente da análise através do ESTIMA, acredita-se que o principal problema na estimação dos parâmetros seja a ausência de réplicas nos experimentos (ou seja, erro experimental não caracterizado).

7.2.3 Análise do Comportamento Reológico dos Sistemas-Modelo

Experimentos com objetivo de descrever o comportamento reológico dos sistemas-modelo, em condições específicas, e diferentes das empregadas nos planejamentos experimentais da **Seção 7.2.1** e **Seção 7.2.2**, foram executados. Destaca-se que na composição dos sistemas-modelo desta seção foi utilizado somente parafina **A**, e em todos os ensaios empregou-se a geometria de cilindros coaxiais lisos.

7.2.3.1 - Temperatura de Gelificação e τ_0 em Função da Adição de Parafina A

Uma série de ensaios reológicos, com o objetivo de analisar o comportamento da Temperatura de Gelificação (TG) e da tensão de escoamento, em função das quantidades de parafina **A** adicionada, foi executado. Todos os sistemas-modelo

empregados foram recém preparados, e o procedimento experimental no reômetro é descrito a seguir:

- Condicionamento da amostra, temperatura de 80°C por 5 minutos;
- Etapa de *time sweep* por 15 minutos, na temperatura de 80°C;
- Resfriamento oscilatório, de 80°C até 4,0°C, sob taxa de 1,0 °C/min, tensão oscilatória de 0,1 Pa e frequência de 0,2 Hz;
- Etapa de *stress sweep* de 0,10 até 1.000 Pa, frequência de 10 Hz;

Em todos os experimentos desta seção, durante o *time sweep,* foi observado que G'' excedia o valor de G', em temperaturas de 80°C até cerca de 32 ºC, indicando o caráter fluido dos sistemas. Ressalta-se que a TG foi definida como a temperatura na qual ocorre o cruzamento entre os módulos elástico e viscoso, durante a etapa de resfriamento oscilatório. Um perfil característico desse fenômeno, (muito semelhante em todos os ensaios executados) é mostrado na **Figura 80**.

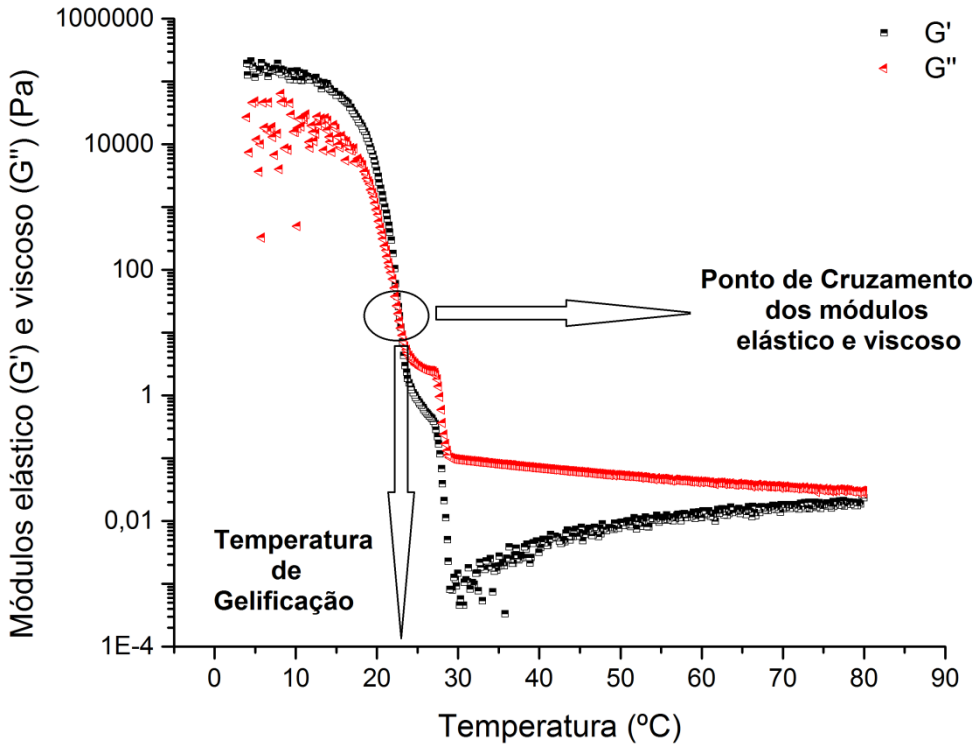

Figura 80 - Variação do módulo elástico (G') e viscoso (G''), no resfriamento.

A **Tabela 19** apresenta os resultados médios para Temperatura de Gelificação e tensão de escoamento de sistemas-modelo com composições 1,5 até 10% m/m de parafina **A**. Os ensaios foram realizados em duplicata.

Tabela 19 -TG e tensão de escoamento para diferentes concentrações de parafina **A**

Ensaio Reológico	parafina A (% m/m)	TG (°C)	τ_0 (Pa)
57	0,0	---	---
58	1,5	---	0,60
59	2,5	9,05	9,0
60	5,0	23,17	282
61	7,5	29,14	488
62	10	31,49	630

É possível observar pela **Tabela 19** que, tanto a Temperatura de Gelificação quanto a tensão de escoamento são extremamente sensíveis às variações na quantidade de parafina **A**. Um intervalo de cerca de 30°C para TG e de 630 Pa para tensão de escoamento separam sistemas entre 1,5 e 10% m/m de parafina **A**.

Como trabalhou-se com o mesmo tipo de parafina nos ensaios (ou seja, à princípio, temos a mesma distribuição de números de carbono para todos os experimentos), há indícios de que as moléculas de parafina, quando presentes em quantidades crescentes na forma de cristais, são capazes de interagir entre si, de forma a causar a gelificação dos sistemas em temperaturas cada vez mais altas. Esse fenômeno se reflete também na tensão de escoamento.

Os resultados contidos na **Tabela 19** estão de acordo com os estudos de Hussain *et al*. (1999) com óleos brutos, que apontam uma dependência da TIAC em relação à concentração de parafina, além de depender também das condições de cristalização e da estabilidade da estrutura cristalina ao cisalhamento. Portanto, quanto menor for a quantidade de parafina e maiores as condições cisalhantes, menos favorável será para o surgimento de uma rede cristalina rígida, onde observa-se a predominância do caráter elástico no sistema. Cabe ressaltar que, apesar de não terem a mesma definição, TIAC e Temperatura de Gelificação são medidas com valores próximos, como pode ser observado na **Tabela 20** (as TIACs apresentadas nesta tabela foram obtidas por meio de ensaios de DSC, a partir das curvas de resfriamento de 80 até 4,0°C, sob taxa de resfriamento de 1,0 °C/min).

Tabela 20 - Comparação entre TG (por reometria) e TIAC (por DSC) de sistemas-modelo

parafina A (% m/m)	TG (°C)	TIAC (ºC)
0,0	---	---

1,5	---	---
2,5	9,05	19,88
5,0	23,17	27,30
7,5	29,14	30,75
10	31,49	Valor indisponível

Por fim, é Interessante notar que o ensaio 58 (**Tabela 19**), contendo 1,5% m/m de parafina **A**, sequer exibe cruzamento entre os módulos, ao longo do resfriamento (não apresentando, portanto, Temperatura de Gelificação na faixa de temperatura testada). Porém, o sistema apresenta tensão de escoamento, apesar de muito baixa (0,59 Pa). Analisando-se os dados gerados no ensaio, verificou-se que os módulos elástico e viscoso estavam prestes a cruzarem-se, ao final da etapa de resfriamento. Acredita-se que esse sistema foi capaz de gelificar-se ao longo do intervalo de dois minutos no qual o reômetro fica ocioso, entre o final da etapa de resfriamento e o início da etapa de *stress sweep.*

7.2.3.2 - Comportamento da Viscosidade dos Sistemas-Modelo sob Resfriamento

As curvas de viscosidade para sistemas-modelo de concentrações entre zero e 7,5% m/m de parafina **A**, nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0ºC, são mostradas na **Figuras 82** até **Figura 85**. O procedimento experimental adotado foi o seguinte:

- Condicionamentos sucessivos, na temperatura de interesse (80, 60, 40, 20 ou 4,0ºC), por 10 minutos;
- Rampa de taxa de cisalhamento, efetuada em temperatura constante, de 1,0 até 2.000 s^{-1}, durante 15 minutos (60 pontos por década);

As etapas do procedimento acima foram executadas dentro de um mesmo ensaio, sem troca de amostra, ou seja, executou-se uma etapa para cada temperatura de interesse com o mesmo sistema. Ressalta-se que em todos os ensaios empregou-se sistemas-modelo recém preparados.

Pela observação da **Figura 81**, conclui-se que o comportamento reológico do óleo *spindle* pode ser considerado Newtoniano para a faixa de temperatura estudada (de 80 até 4,0°C). Ou seja, o valor da viscosidade varia somente em função da temperatura, mantendo-se praticamente constante ao longo do cisalhamento aplicado. No resfriamento de 80 para 4,0°C, o valor médio da viscosidade do óleo *spindle* aumenta de $5{,}14 \times 10^{-3}$ para $5{,}5 \times 10^{-2}$ Pa.s, cerca de 10 vezes. Observa-se ainda que, nas temperaturas de 80 e 60°C, os valores iniciais da viscosidade flutuam em torno de um valor médio. Isso se deve, provavelmente, à dificuldades no equipamento em capturar valores baixos de viscosidade para sistemas extremamente fluidos, sob baixas taxas de cisalhamento.

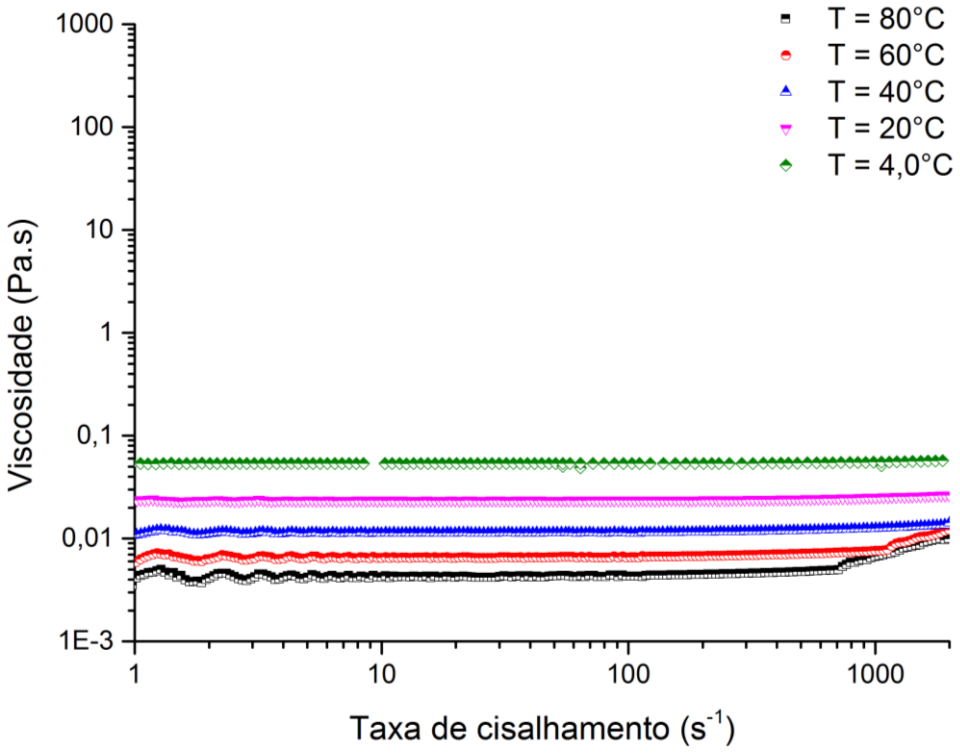

Figura 81 - Curvas de viscosidade para óleo *spindle* puro nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.

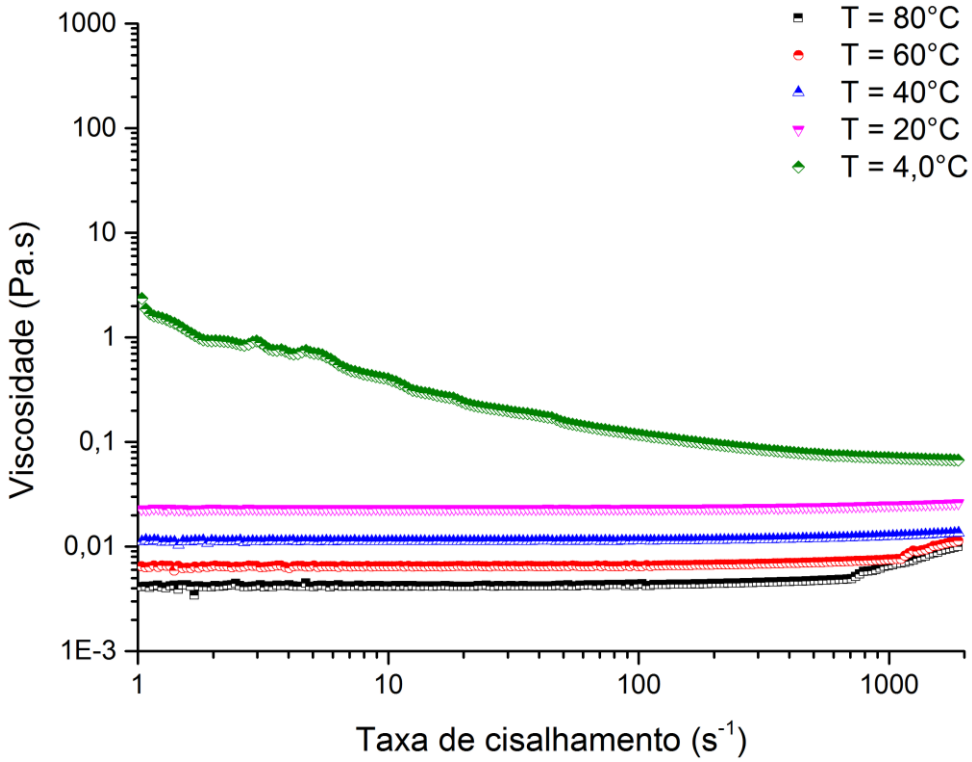

Figura 82 - Curvas de viscosidade para sistemas-modelo com 1,5% de parafina **A** nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.

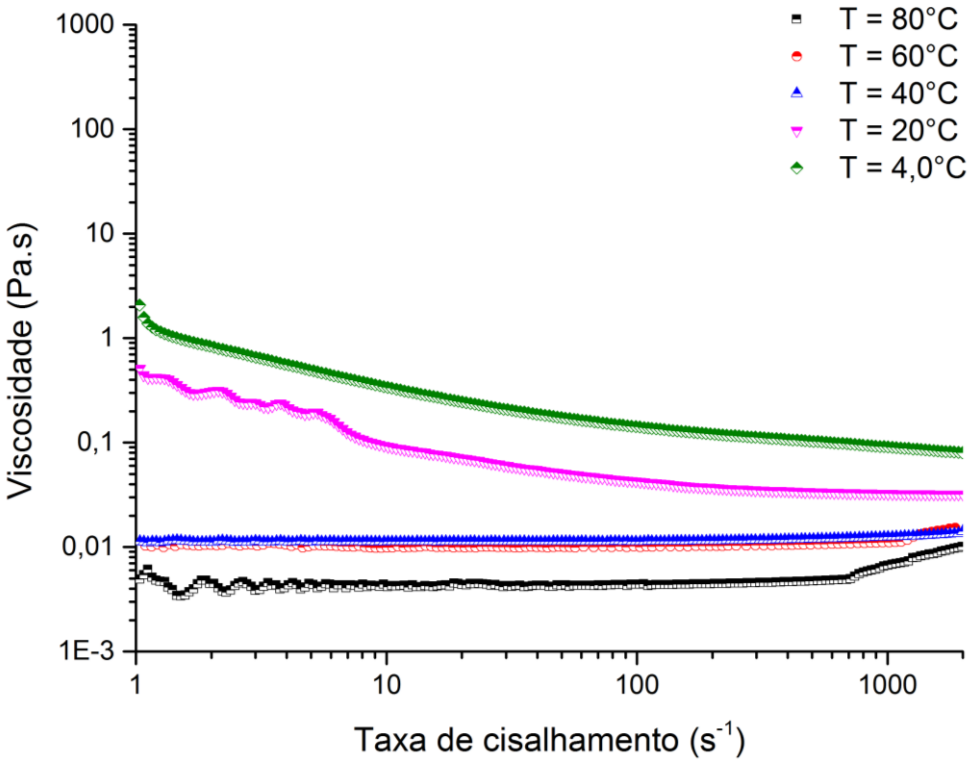

Figura 83 - Curvas de viscosidade para sistema modelo com 2,5% de parafina **A** nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.

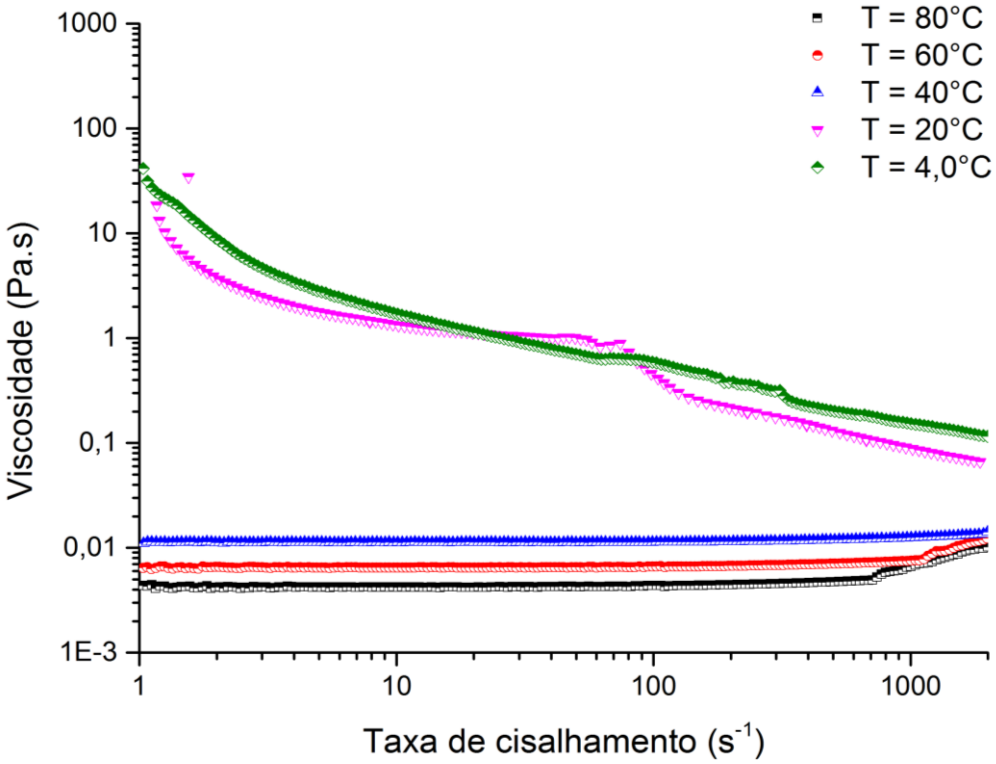

Figura 84 - Curvas de viscosidade para sistema modelo com 5,0% de parafina **A** nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.

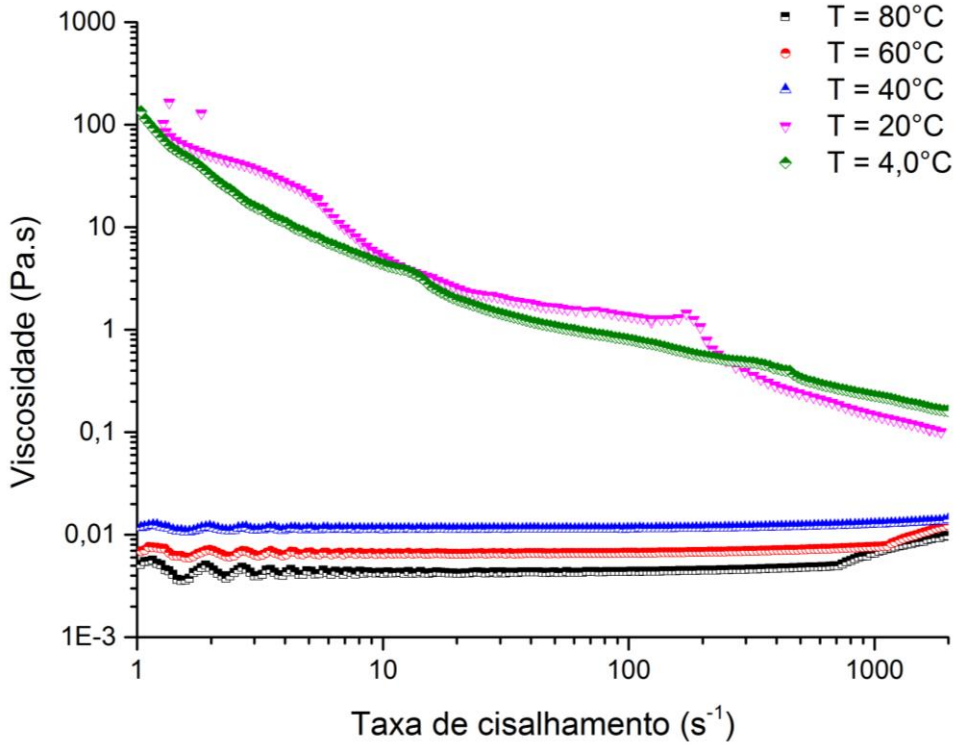

Figura 85 - Curvas de viscosidade para sistema modelo com 7,5% de parafina **A** nas temperaturas de 80, 60, 40, 20 e 4,0°C.

Através das **Figuras 81** até **85**, constata-se que os sistemas-modelo compostos por parafina **A**, na faixa de 2,5 até 7,5% m/m, tem comportamento Newtoniano até 40°C (no caso do sistema com 1,5% de parafina **A** o comportamento permanece Newtoniano até 20°C). Observa-se também que a adição de parafina ao sistema não exerce praticamente nenhuma influência no aumento dos valores de viscosidade na faixa de 80 até 40°C, comparando-se com as respectivas viscosidades do óleo *spindle* puro.

O desvio do comportamento Newtoniano em temperaturas inferiores a 40°C (em relação aos casos apresentados, caráter pseudoplástico) é mais acentuado para sistemas que contêm maior quantidade de parafina. Esse desvio dá-se justamente pela precipitação e cristalização da parafina, e formação de estruturas parcialmente gelificadas que são fraturadas ao longo do cisalhamento.

Em nenhum dos casos foi verificado o primeiro platô Newtoniano, típico do comportamento pseudoplástico de alguns sistemas (Chhabra *et al*., 2008). Para concentrações de 1,5 e 2,5 % m/m de parafina **A** (**Figuras 83** e **84**, respectivamente), no entanto, verifica-se a ocorrência do segundo platô Newtoniano em temperaturas de 4,0ºC. Para maiores concentrações, o segundo platô Newtoniano também esta ausente, pois, provavelmente, simultaneamente às medidas de viscosidade, ocorre precipitação de parafina, capaz de interferir nas análises.

O tempo total empregado nos ensaios apresentados pelas **Figuras 82** até **86** é, possivelmente, curto para fins de uma caracterização reológica completa, pois, simultaneamente às medidas, pode estar ocorrendo precipitação de parafina. Ainda assim é possível afirmar que, sob baixas temperaturas, o comportamento dos sistemas-modelo é pseudoplástico, e o desvio do caráter Newtoniano é função da temperatura e da quantidade de parafina presente.

O caráter reológico dependente do tempo também foi analisado, por ensaios contendo 7,5% m/m de parafina **A**, sob taxas de cisalhamento de 5,0 s^{-1} e 50 s^{-1} em diferentes temperaturas. O procedimento aplicado em cada ensaio foi o seguinte:

- Condicionamentos sucessivos, nas temperaturas de interesse (80, 60, 40, 20 ou 4,0 ºC), por 30 minutos;
- Etapa de *peak hold* em uma taxa de cisalhamento de 5,0 s^{-1} ou 50 s^{-1}, durante 20 minutos, na temperatura de interesse;

A mesma amostra foi utilizada para cada temperatura num mesmo ensaio. Os resultados são mostrados nas **Figuras 86** e **87**, respectivamente.

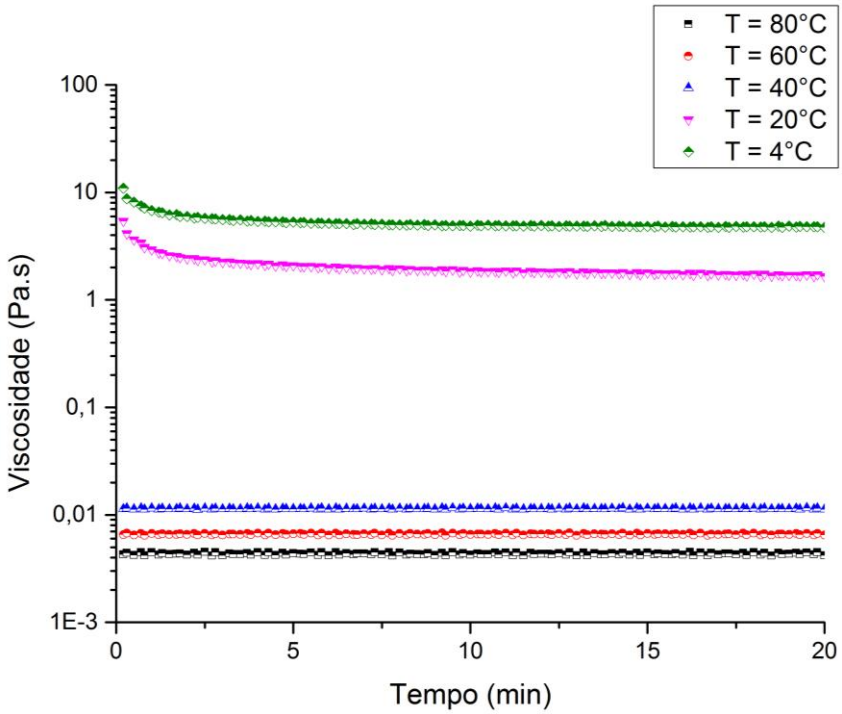

Figura 86 - Comportamento reológico dependente do tempo para sistema modelo 7,5% m/m de parafina **A**, sob cisalhamento constante de 5,0 s^{-1}.

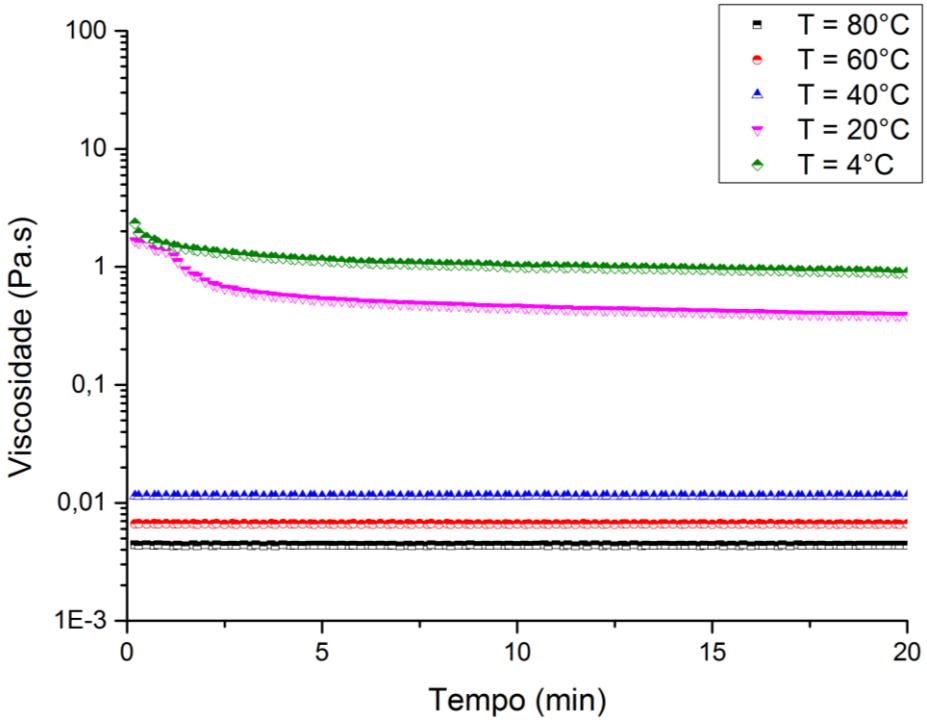

Figura 87 - Comportamento reológico dependente do tempo para sistema modelo 7,5% m/m de parafina **A**, sob cisalhamento constante de 50 s^{-1}.

Os comportamentos são essencialmente os mesmos em ambas as **Figuras 87** e **88** (ou seja, tixotrópicos), com a diferença de que nas temperaturas de 20 e 4,0°C, para taxas de cisalhamento de 50 s^{-1}, a viscosidade parte de valores menores.

7.2.4 Influência da Perturbação ao Longo do Resfriamento na tensão de escoamento de Óleo III e Emulsão A/O

Uma investigação sobre a influência de perturbações aplicadas ao longo da etapa de resfriamento (que, como foi exposto na **Seção 7.2.2**, é a etapa mais relevante no surgimento da tensão de escoamento) foi conduzida para óleo III e emulsão A/O 50% v/v, contendo óleo III. Os procedimentos reológicos experimentais foram realizados com geometria de placas paralelas lisas de 60 mm de diâmetro, e são descritos a seguir.

(1) Procedimento para ensaios sem perturbação durante o resfriamento:

- Condicionamento na temperatura de 25°C, por dois minutos;
- Etapas consecutivas de condicionamento,de 25°C até 4,0°C (1ºC/min);
- Etapa de redução de 250 µm do *gap* ao atingir-se 4,0°C;
- Condicionamento de 15 minutos na temperatura de 4,0°C;
- Etapa de varredura de tensão de 1,0 até 1.000 Pa;

(2) Procedimento para ensaios com perturbação durante o resfriamento:

- Condicionamento na temperatura de 25°C, por dois minutos;
- Resfriamento dinâmico, de 25 até 4,0°C, sob tensão cisalhante de 1,0 Pa e taxa de resfriamento de 1,0°C/min;
- Etapa de redução de 250 µm do *gap* ao atingir-se 4,0°C;
- Etapa de *time sweep* com duração de 15 minutos, sob tensão oscilatória de 0,1 Pa e frequência de 0,2 Hz;
- Etapa de varredura de tensão, de 1,0 até 1.000 Pa;

Todos os ensaios foram realizados em triplicata e os resultados são mostrados na **Figura 88**.

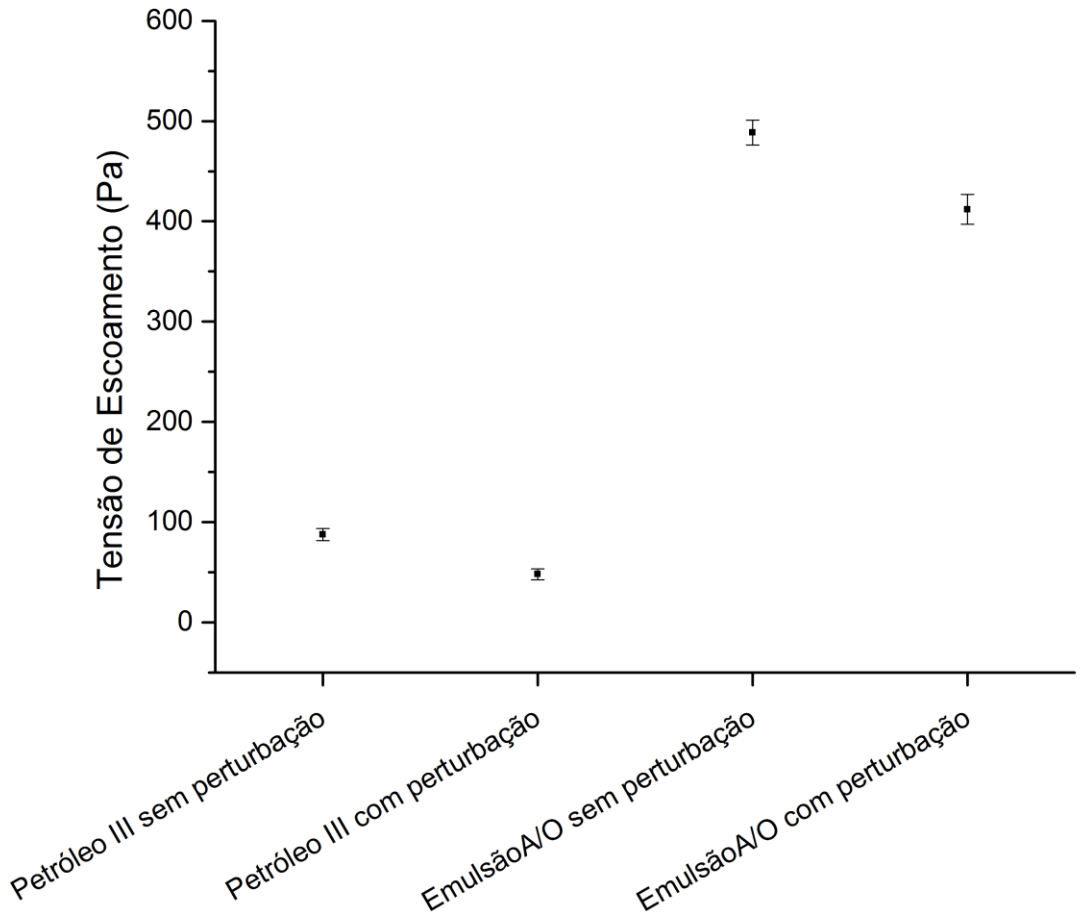

Figura 88 - Resultados de tensão de escoamento para emulsão A/O 50% v/v e Óleo III com e sem perturbação ao longo do resfriamento.

Observando-se a **Figura 88,** é possível perceber que as tensões de escoamento da emulsão A/O são maiores do que as obtidas para o óleo III (cerca de cinco vezes maior no caso de resfriamento sem perturbação, e dez vezes maior no caso com perturbação, respectivamente). Além disso, há uma diminuição (estatisticamente comprovada por teste t-Student, nível de significância de 5%) nos valores de tensão de escoamento tanto para o óleo III como para a emulsão A/O, quando uma perturbação, na forma de tensão cisalhante de apenas 1,0 Pa, é aplicada na etapa de resfriamento. No caso do óleo III, a queda no valor da tensão de escoamento devido a esta perturbação é de, aproximadamente, 50%. Para as emulsões A/O, a queda é de cerca de 20%.

Acredita-se que o cisalhamento não afete a massa de cristais precipitados. No entanto, ele afeta diretamente o formato do material, de modo que cristais menores, com menores chances de interação entre si, são formados quando o cisalhamento está presente (resultando em uma menor tensão de escoamento). Além disso, a presença de água nas emulsões colabora para a resistência dos géis formados (Kané *et al*., 2003; Venkatesan *et. al*., 2005), de forma que a queda na tensão de escoamento devido ao cisalhamento é menor no caso da emulsão estudada, em comparação com o óleo III.

7.3 Microscopia Óptica

Foram obtidas microscopias ópticas de sistemas-modelo contendo parafinas **A** e **B**, bem como mistura de ambas, na tentativa investigar-se diferenças na morfologia dos cristais precipitados, e possíveis conexões entre seu formato e propriedades reológicas previamente estudadas, notadamente a tensão de escoamento. O procedimento experimental utilizado foi definido na **Seção 6.7**. As composições de sistemas-modelo empregadas foram: 1,25 % **A** + 1,25 % **B** | 2,50 % **A** + 2,50 % **B** | 3,75 % **A** + 3,75 % **B** | 7,5 % **A** | 7,5 % **B** (todas em fração mássica). Nas microscopias exibidas nesta seção utilizou-se uma objetiva de 10X (proporcionando aumento real de 100 vezes). A numeração no canto superior direito de cada microscopia é apresentada de forma sequencial nas figuras, para uma melhor identificação das mesmas. Ressalta-se que ao final de cada etapa do procedimento experimental, amostra foi gotejada na lamínula, enquanto o frasco contendo o restante do material foi encaminhado para a nova condição.

A **Figura 89** mostra os resultados obtidos para amostras submetidas a um condicionamento isotérmico em estufa, na temperatura de 100°C, por duas horas. Pela observação das microscopias 4 e 5 contidas na **Figura 89** é possível notar uma diferença morfológica significativa entre os cristais precipitados. No caso da parafina **B**, os cristais parecem ser mais arredondados (estrutura hexagonal), tendo um valor de razão de aspecto (razão entre a maior largura e o maior comprimento visíveis em um cristal individual) cerca de duas vezes maior que os cristais de parafina **A**, os quais são mais achatados e alongados (estrutura ortorrômbica).

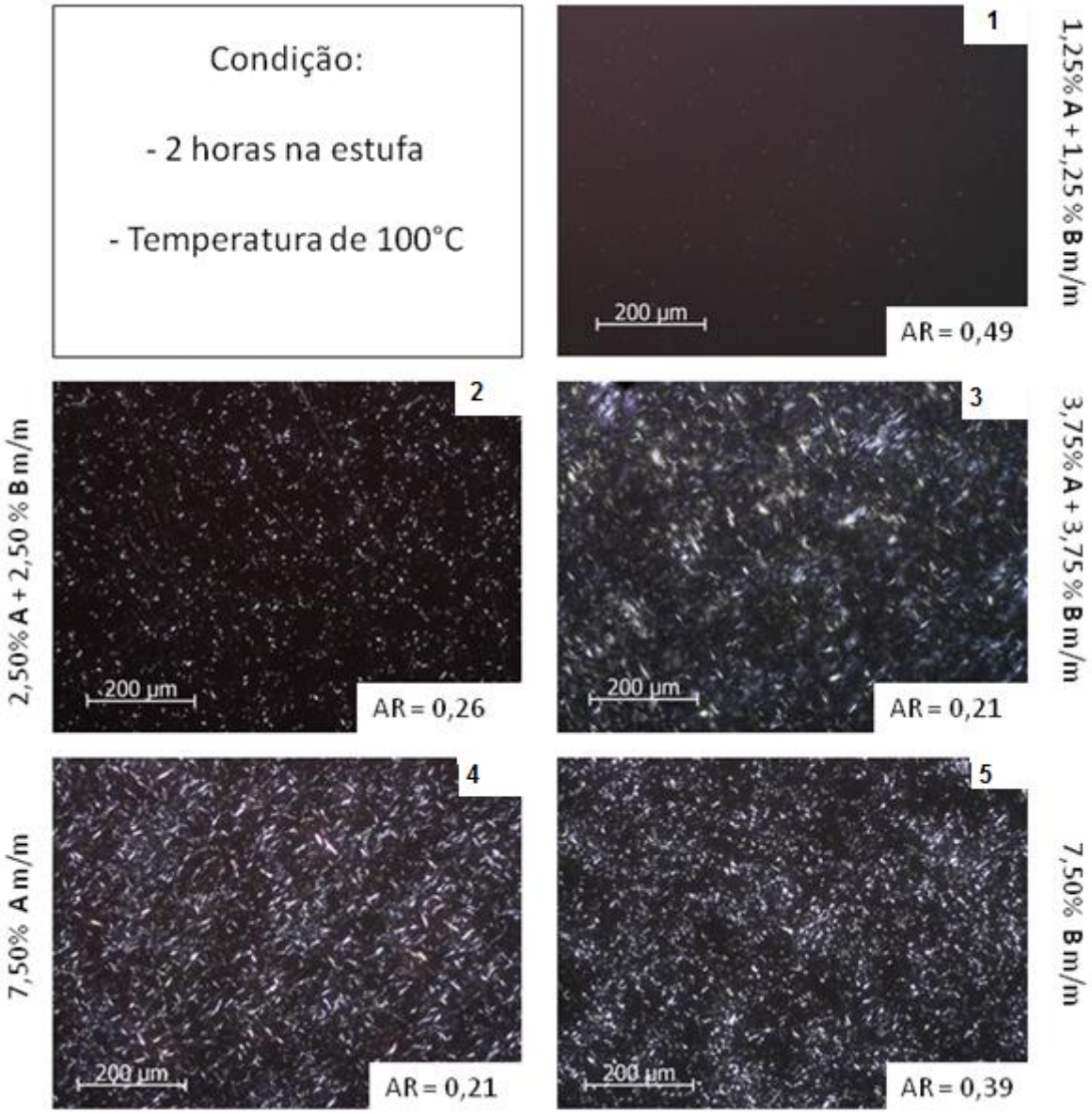

Figura 89 - Microscopias geradas para sistemas-modelo sob condicionamento a 100°C, por duas horas, em estufa.

Pelos resultados mostrados na **Seção 7.1.4** sabe-se que a distribuição do número de carbonos é muito mais larga para parafina **B**. Portanto, acredita-se que quando a concentração de parafina **A** é muito pequena (como na microscopia 1), a maior parte dos cristais precipitados sejam proveniente da parafina **B**. Os indícios para esse fato são o alto valor de razão de aspecto encontrado na microscopia 1, assim como a presença de uma maior quantidade de moléculas de cadeia carbônica longa na parafina **B**. Segundo Kané *et al*. (2003), as moléculas de cadeia longa geralmente exibem tendência a precipitarem-se antecipadamente, em relação às

moléculas de cadeias menores.

Com o aumento da quantidade de parafina **A** nas microscopias 2 e 3, observa-se uma diminuição progressiva no valor das respectivas razões de aspecto, possivelmente por uma maior predominância de cristais provenientes desta parafina. Apesar de quantidade de parafina **B** também aumentar em relação à microscopia 1, seus cristais, com formato mais arredondado, provavelmente exibem dificuldades para realizar interações laterais. Acredita-se que essa dificuldade, por parte da parafina **B**, favoreça o surgimento de aglomerados de cristais de parafina **A** na lamínula, os quais interagem mais facilmente entre si, devido ao seu formato achatado. Dessa forma há uma diminuição no valor da razão de aspecto na medida da adição de parafina **A** nas misturas.

Cabe ressaltar que, em nenhuma das três condições analisadas (ou seja, duas horas a 100°C, uma hora a 4,0°C ou 24 horas a 4,0°C), houve precipitação de parafina **A** isolada, na concentração de 1,25% m/m. No caso da parafina **B** isolada, para sistemas 1,25% m/m, apesar de não serem mostradas aqui, pôde ser observado cristais de parafina em todas essas condições empregadas.

A **Figura 90** exibe resultados para amostras que, após serem mantidas isotermicamente a 100°C, por duas horas em estufa, foram imediatamente condicionadas na geladeira, por uma hora, a 4,0°C.

Sabe-se que o resfriamento colabora para a precipitação e crescimento dos cristais de parafina (Venkatesan *et al*., 2005; Visitin *et al*., 2008). Ao observar as microscopias 9 e 10 (**Figura 90**) e compará-las com as microscopias 4 e 5 (**Figura 89**), percebe-se um crescimento dos cristais precipitados (acompanhado de uma aparente redução no número dos mesmos), e um pequeno aumento na tendência dos seus formatos (ou seja, cristais de parafina **A** tornaram-se mais achatados, enquanto os cristais de parafina **B** mais arredondados, segundo a comparação entre os respectivos valores de razão de aspecto).

Na microscopia 6 (**Figura 90**), há, possivelmente, pouca parafina **A** precipitada na lamínula, uma vez que o valor de razão de aspecto é muito elevada (0,65). Além disso, como foi exposto anteriormente, não foi observado cristais de parafina **A** isolada, na concentração de 1,25% m/m, em nenhuma das condições empregadas nas análises. Ressalta-se que as imagens com aspecto achatadas, presentes na microscopia 6, devem-se ao movimento de partículas no momento da captura, por conta da fluidez da amostra sobre a lamínula.

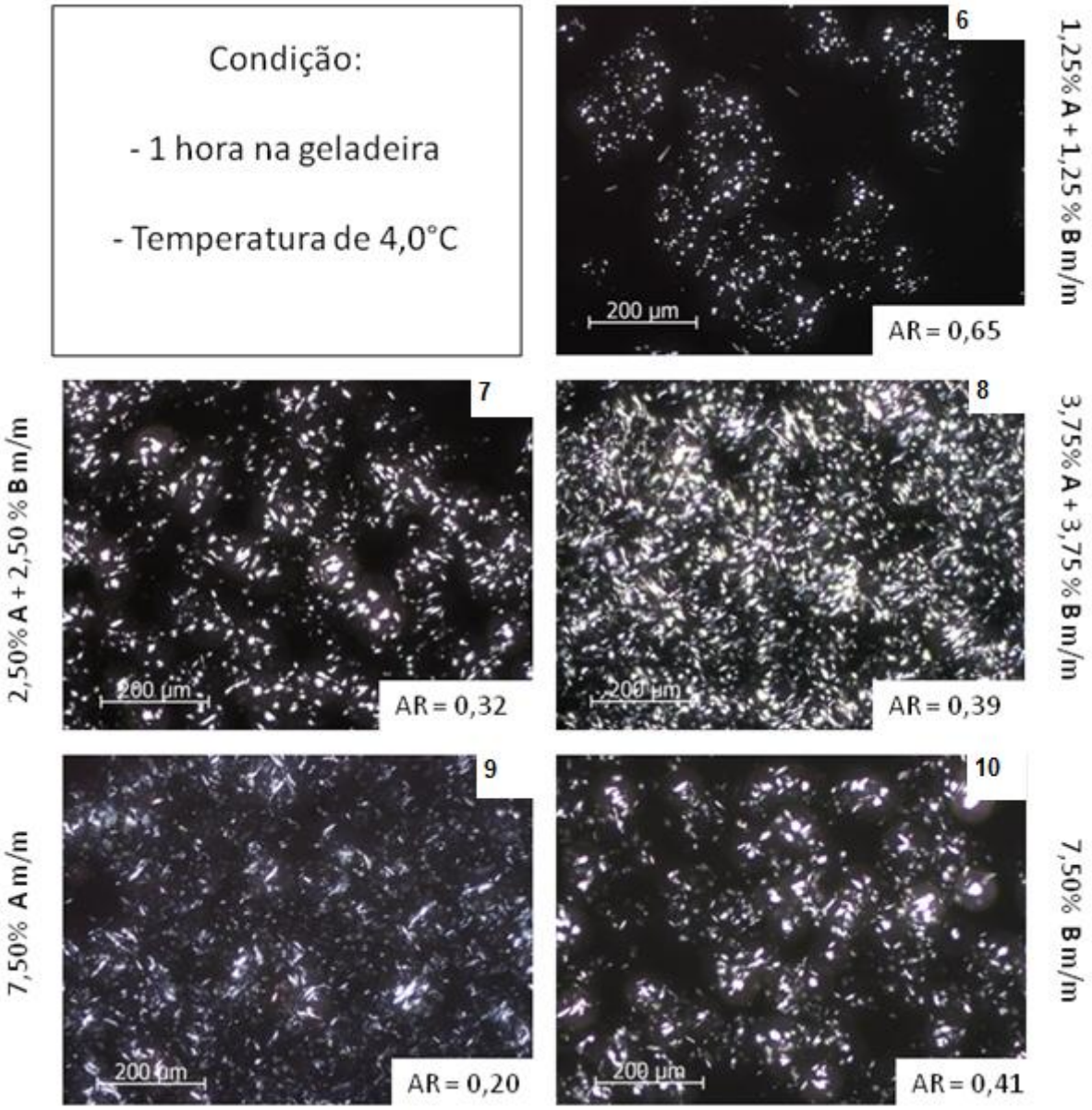

Figura 90 - Microscopias geradas para sistemas-modelo sob condição isotérmica a 4,0°C, por uma hora, sob refrigeração.

Com a adição de parafina **A** e **B** aos sistemas, nas micrografias 7 e 8 (**Figura 90**), o comportamento foi diferente das respectivas micrografias 2 e 3 (**Figura 89**). O efeito do resfriamento aparentemente contribui para a precipitação de ambas parafinas, sem haver uma preponderância individual nas imagens.

A **Figura 91** exibe os resultados para amostras que, após terem sido submetidas aos condicionamentos isotérmico a 100°C, por duas horas em estufa e por uma hora a 4,0°C, sob refrigeração, foram mantidas por mais 24 horas a 4,0°C, sob refrigeração.

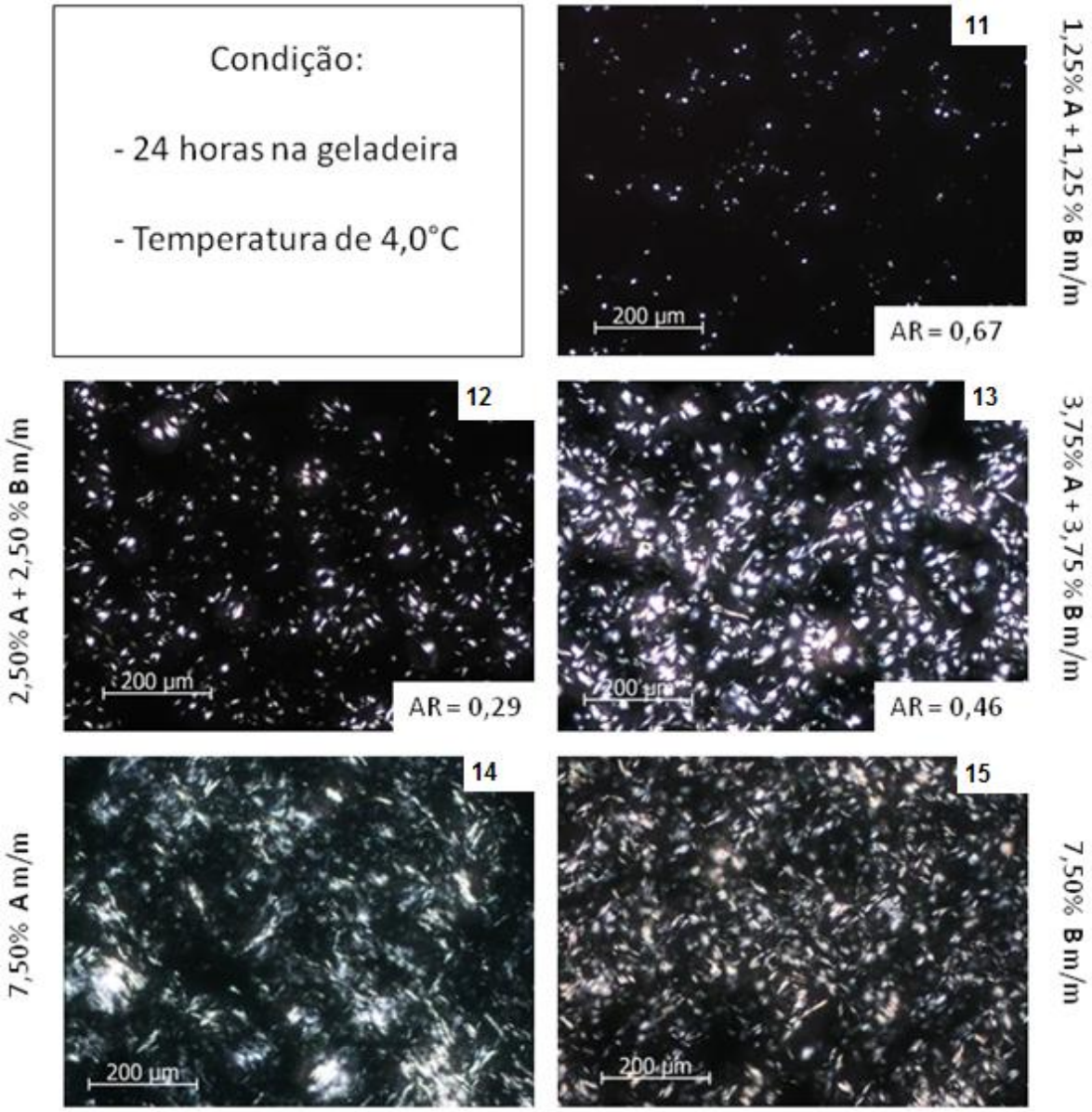

Figura 91 - Microscopias geradas para sistemas-modelo sob condição isotérmica a 4,0°C, por 24 horas, sob refrigeração.

Pela observação da microscopia 11 (**Figura 91**), o valor da razão de aspecto elevada novamente indica uma maior presença de parafina **B**.

O crescimento dos cristais, por sua vez, é notável nas microscopias 14 e 15 (**Figura 91**), em comparação com as respectivas microscopias, obtidas nas condições anteriores. O cálculo da razão de aspecto não foi possível nesses casos, pois os aglomerados impossibilitaram a distinção de cristais individuais. Porém, é possível notar, qualitativamente, uma diferença morfológica entre as microscopias 14 e 15 (**Figura 91**). No caso da parafina **A**, a estrutura exibida na imagem parece

ser composta de lamelas sobrepostas, altamente compactadas. Para parafina **B**, os agregados são menores e mais arredondados.

A estrutura química ramificada da parafina **B** tem, provavelmente, um papel determinante na morfologia de seus cristais precipitados, que mostraram-se menores e mais arredondados em relação aos cristais da parafina **A**. Segundo Hammami e Raines (1999), parafinas microcristalinas originam cristais pequenos e irregulares. Devido ao seu conteúdo ramificado, essa classe de parafina forma núcleos cristalinos mais lentamente, além de originar sólidos instáveis. Além disso, os cicloalcanos (que podem estar presentes na composição), por serem mais rígidos e volumosos, tendem a perturbar e/ou interromper a nucleação e o crescimento dos cristais.

Como foi exposto na **Seção 7.2.2**, a quantidade de parafina no sistema impacta diretamente no valor da tensão de escoamento observado. Porém, diferentes morfologias de cristais parecem ter efeitos diferentes sobre essa propriedade reológica. Uma vez que interações físicas são muito mais favorecidas para uma geometria em forma de bastão (alongada e achatada), do que para uma partícula arredondada, é razoável pensar que a estrutura cristalina formada pela parafina **A** seja mais resistente, e promova uma maior tensão de escoamento do que a formada pela parafina **B**. Desta forma, os resultados obtidos com as microscopias apresentadas nesta seção motivaram a execução de experimentos reológicos adicionais onde foi medido a tensão de escoamento (em triplicata) para sistemas-modelo recém preparados com parafina **A** isolada, e sistemas-modelo recém preparados com parafina **B** isolada, na concentração de 7,5% m/m. O procedimento foi idêntico em todos os seis ensaios:

- Condicionamento a 80°C, por 5 minutos;
- Etapa de resfriamento, com taxa de 1,0°C/min e cisalhamento de 0,8 s^{-1};
- Etapa de *time sweep,* com 15 minutos de duração;
- Etapa de varredura de tensão, de 0,1 até 500 Pa;

O intervalo de confiança foi calculado pelo teste t-Student (nível de significância de 5%) e os resultados de tensão de escoamento foram de 70,7 ± 13,95 Pa para parafina **A** e 25,6 ± 7,32 Pa para parafina **B**. Ou seja, a estrutura gelificada formada pela interação de cristais de parafina **A** apresentou uma resistência (em

termos de tensão de escoamento) cerca de 2,5 vezes maior que a estrutura formada com a parafina **B**. Zhao *et al*. (2012a) apresentaram resultados da medida de tensão de escoamento para sistemas-modelo contendo parafinas macro e microcristalina, (5% m/m de parafina em dodecano). Segundo os autores, as ramificações e cadeias cíclicas presentes na parafina microcristalina reduzem significativamente a força do gel formado, de forma que a tensão de escoamento foi maior para sistemas contendo parafina macrocristalina.

Por fim, fica claro pela observação das **Figuras 90**, **91** e **92** que o aumento da quantidade de parafina adicionada aos sistemas-modelo, bem como o aumento do tempo de resfriamento, resulta em uma maior quantidade de cristais precipitados.

7.4 - Estimativa da Quantidade de Parafina Precipitada nos Ensaios Reológicos por meio de DSC

Além de ser usado na caracterização térmica do óleo *spindle* e das parafinas **A** e **B** (**Seção 7.1.5**), experimentos de DSC foram executados com objetivo de estimar a quantidade total de parafina precipitada nos ensaios reológicos apresentados na **Seção 7.2.2**. As condições experimentais dos ensaios de DSC são descritas na **Tabela 9** (**Seção 6.10**) e procedimento adotado nestas análises está descrito na **Figura 38** (**Seção 6.10**).

A **Figura 92** mostra o perfil dos resultados obtidos com os experimentos de DSC nesta seção. O formato da curva de aquecimento é bastante semelhante aos resultados obtidos por Ronningsen *et al*., (1992) ao realizar um estudo sistemático com 17 óleos diferentes (dentre eles, óleos parafínicos), por meio DSC.

É importante ressaltar que uma série de ensaios de DSC, anteriores aos resultados exibidos nesta seção, demonstraram que taxas de resfriamento entre 0,1 °C/min e 1,0 °C/min, como as empregadas nos ensaios reológicos da **Seção 7.2.2**, não produzem eventos térmicos detectáveis pelo equipamento utilizado. Por conta disso, no procedimento experimental com DSC, foi incluída uma etapa extra de aquecimento, na taxa de 5,0 °C/min, até a temperatura inicial de 80°C, ao final de cada ensaio, para avaliação da quantidade de parafina precipitada. Essa taxa mostrou-se adequada para obtenção de uma boa resolução nas transições térmicas, sendo esta etapa imprescindível para os cálculos.

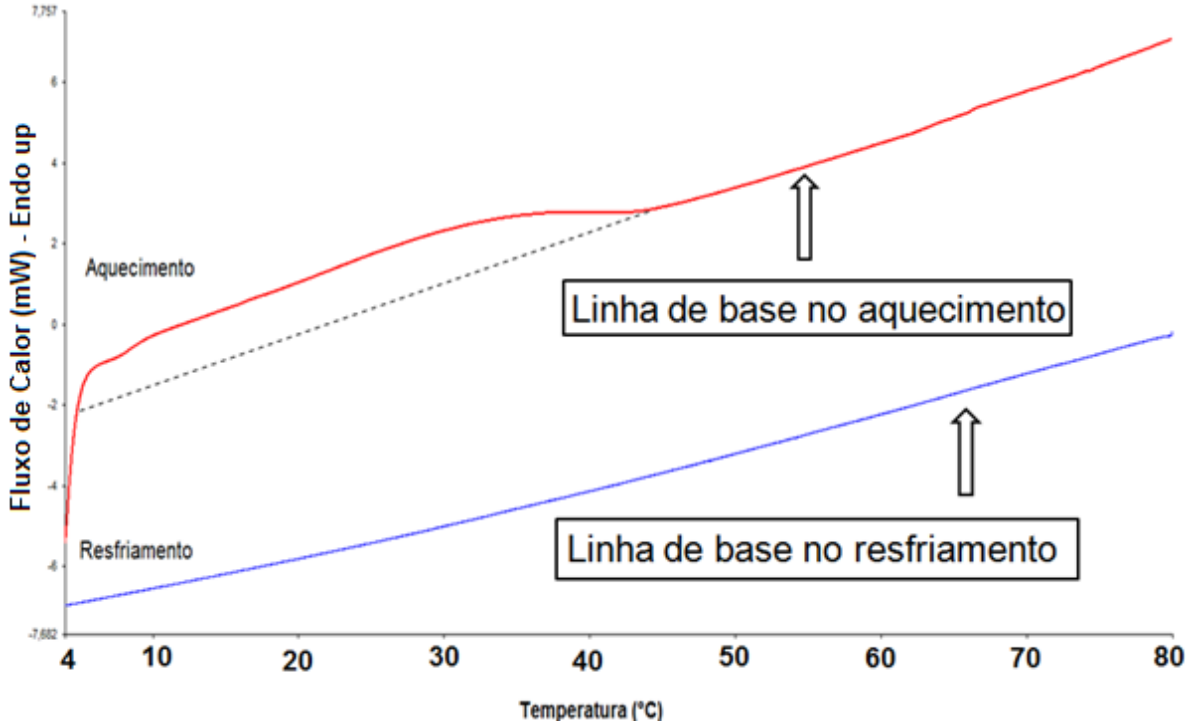

Figura 92 - Experimentos de DSC utilizados para o cálculo de massa de parafina precipitada nos ensaios reológicos da **Seção.7.2.2**.

A partir da entalpia específica de fusão da parafina **A** isolada (187,39 J/g, **Seção 7.1.5**), e das massas utilizadas em cada ensaio de DSC, foi possível estimar uma massa total de parafina precipitada. Ressalta-se que, como não houve separação entre os eventos térmicos de fusão das parafinas **A** e **B** (**Figura 92**, curva de aquecimento), os cálculos foram executados considerando somente a entalpia de fusão da parafina **A**. Além disso, pressupõe-se que a massa de parafina fundida no aquecimento seja igual a massa de parafina precipitada no resfriamento.

A **Tabela 21** apresenta as condições e os resultados de massa total de parafina precipitada em cada ensaio de DSC.

Tabela 21 - Condições experimentais e massa total de parafina precipitada, obtida por DSC

Ensaio DSC	z_1 (°C/min)	z_2 (% m/m A)	z_3 % m/m B	z_5 (°C)	z_6 (min)	Parafina total precipitada (mg)
1	0,1	3,75	1,25	10	30	0,496
2	1,0	3,75	1,25	4,0	30	0,599
3	0,1	1,25	3,75	10	30	0,760
4	1,0	1,25	3,75	4,0	30	0,538
5	0,1	1,25	1,25	4,0	30	0,356
6	1,0	1,25	1,25	10	30	0,187
7	0,1	3,75	3,75	4,0	30	1,346
8	1,0	3,75	3,75	10	30	0,783
9	1,0	1,25	1,25	4,0	30	0,188
10	0,1	3,75	1,25	4,0	30	0,742
11	0,1	1,25	3,75	4,0	30	0,371
12	1,0	3,75	3,75	4,0	30	1,207
13	0,1	1,25	3,75	10	30	0,296
14	0,1	3,75	1,25	10	30	0,516
15	0,1	3,75	3,75	10	30	1,179
16	1,0	1,25	3,75	10	30	0,439
Pto. Central	0,55	2,50	2,50	7,0	15	0,471

A partir da composição de cada sistema modelo, e da massa total empregada em cada ensaio de DSC, é possível calcular também a fração mássica de parafina precipitada. Esses resultados são mostrados na **Tabela 22**.

Tabela 22 - Fração mássica de parafina precipitada em todos os ensaios de DSC

Ensaio DSC	Massa total da amostra (mg)	Massa total de parafina (mg)	Parafina total precipitada (mg)	Percentual parafina precipitada (%)
1	20,350	1,017	0,496	48,80
2	34,100	1,705	0,599	35,12
3	36,800	1,840	0,760	41,32
4	42,120	2,106	0,538	25,54
5	34,960	0,874	0,356	40,79
6	27,250	0,681	0,187	27,50
7	33,620	2,521	1,346	53,40

8	34,390	2,579	0,783	30,36
9	32,170	0,804	0,188	23,33
10	41,690	2,084	0,742	35,63
11	33,880	1,694	0,371	21,91
12	34,370	2,578	1,207	46,82
13	30,550	1,523	0,296	19,43
14	30,080	1,754	0,516	29,44
15	34,190	2,564	1,179	45,96
16	39,980	1,949	0,439	22,55
Pto. Central	34,780	1,734	0,471	27,18

É possível concluir, a partir das **Tabelas 21** e **22**, que as diferentes condições experimentais têm impacto sobre a fração de parafina precipitada, a qual fica entre 19% e 54% da massa total adicionada aos sistemas-modelo. A **Figura 93** mostra a distribuição dos resultados de percentual de parafina precipitada (**Tabela 22**), em função da taxa de resfriamento empregada.

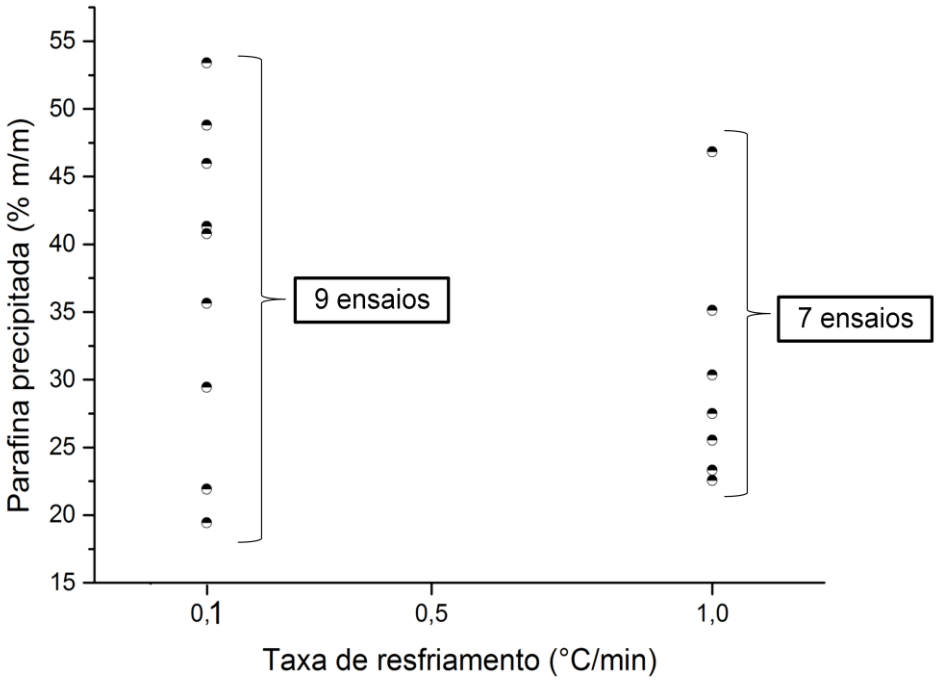

Figura 93 - Distribuição dos resultados de fração de parafina precipitada em função dos níveis da variável taxa de resfriamento.

Observa-se, pela **Figura 93**, que os resultados de parafina precipitada são mais amplamente distribuídos para a taxa de resfriamento de 0,1°C/min. Além disso, esta taxa engloba os maiores valores obtidos. Isso, provavelmente, deve-se ao fato de que as etapas de resfriamento (e aquecimento) nos ensaios de DSC são sempre executadas sem perturbação. Este fato configura-se como a principal limitação na estimativa da massa de parafina precipitada nos ensaios reológicos, uma vez que, em todos estes ensaios, houve uma perturbação de, no mínimo, 0,80 s^{-1} ao longo do resfriamento.

A partir da densidade dos sistemas-modelo na temperatura inicial de 80°C (que é de 0,8036 mg/mL, independentemente da composição) e do volume utilizado nos ensaios reológicos (19 mililitros), tem-se a massa total empregada nos ensaios reológicos. A partir da composição individual, tem-se a massa total de parafinas em cada ensaio. Usando a correspondência entre as condições dos ensaios reológicos da **Seção 7.2.2** e de DSC, é possível estimar a massa de parafina precipitada nos respectivos ensaios reológicos. Esses dados são mostrados na **Tabela 23**.

Tabela 23 - Massa de parafina precipitada nos ensaios reológicos da **Seção 7.2.2**

Ensaio DSC	Parafina precipitada no ensaio DSC (%)	Ensaio reológico equivalente	Parafina total no ensaio reológico (g)	Parafina precipitada no ensaio reológico (g)	Tensão de escoamento (Pa)
1	48,80	19	0,76	0,37	92,31
2	35,12	20	0,76	0,27	206,83
3	41,32	21	0,76	0,31	---
4	25,54	22	0,76	0,19	24,7
5	40,79	25	0,38	0,16	---
6	27,50	26	0,38	0,10	---
7	53,40	31	1,15	0,61	---
8	30,36	32	1,15	0,35	14,66
9	23,33	33	0,38	0,09	29,19
10	35,63	34	0,76	0,27	23,24
11	21,91	36	0,76	0,17	---
12	46,82	38	1,15	0,54	232,4
13	19,43	43	0,76	0,15	---
14	29,44	45	0,76	0,22	---
15	45,96	47	1,15	0,53	15,75
16	22,55	48	0,76	0,17	39,66
Pto. Central	27,18	Pto. Central	0,76	0,21	1,64

Novamente, ressalta-se que os valores das massas de parafina precipitada nos ensaios reológicos (**Tabela 23**) são aproximados, e a maior limitação é a impossibilidade de reproduzir-se fielmente um protocolo experimental reológico no equipamento de DSC, pois nesse equipamento não há como resfriar a amostra com cisalhamento.

Analisando-se a **Tabela 23**, é possível perceber ensaios onde houve grande quantidade de parafina precipitada e, ainda assim, não se observou tensão de escoamento (como no ensaio reológico 31). Conforme exposto **Seção 7.2.2** (**Figura 68**) há indícios de que ocorra precipitação de parafina, mesmo na ausência de tensão de escoamento, principalmente no caso de ensaios reológicos com taxa de resfriamento de 0,1°C/min e taxa de cisalhamento de 3,8 s^{-1}. Além disso, nos resultados expostos na **Tabela 23**, nenhum ensaio obteve menos que 19% de parafina precipitada e, ainda sim, sete ensaios não apresentaram tensão de escoamento. Possivelmente, no processo de gelificação e surgimento de tensão de escoamento, a morfologia dos cristais (que está ligada às condições de precipitação) seja tão relevante quanto a quantidade de parafina precipitada.

As **Figuras 94** e **95** mostram os valores de tensão de escoamento em função da massa estimada de parafina precipitada, nos ensaios reológicos (**Tabela 23**) (é possível perceber que não há uma correlação clara entre os valores mostrados). Há ensaios onde a quantidade de parafina precipitada é relativamente alta, e, ainda assim, a tensão de escoamento é baixa (ou mesmo nula). Porém, o contrário não se verifica. Diferentemente do resultado apontado por Kané *et al*., (2003), no qual a gelificação de óleos parafínicos pode ocorrer em quantidades tão baixas quanto 2,0% de parafina precipitada, para os sistemas-modelos empregados neste trabalho, o valor necessário para gelificação e surgimento da tensão de escoamento é bem mais elevado.

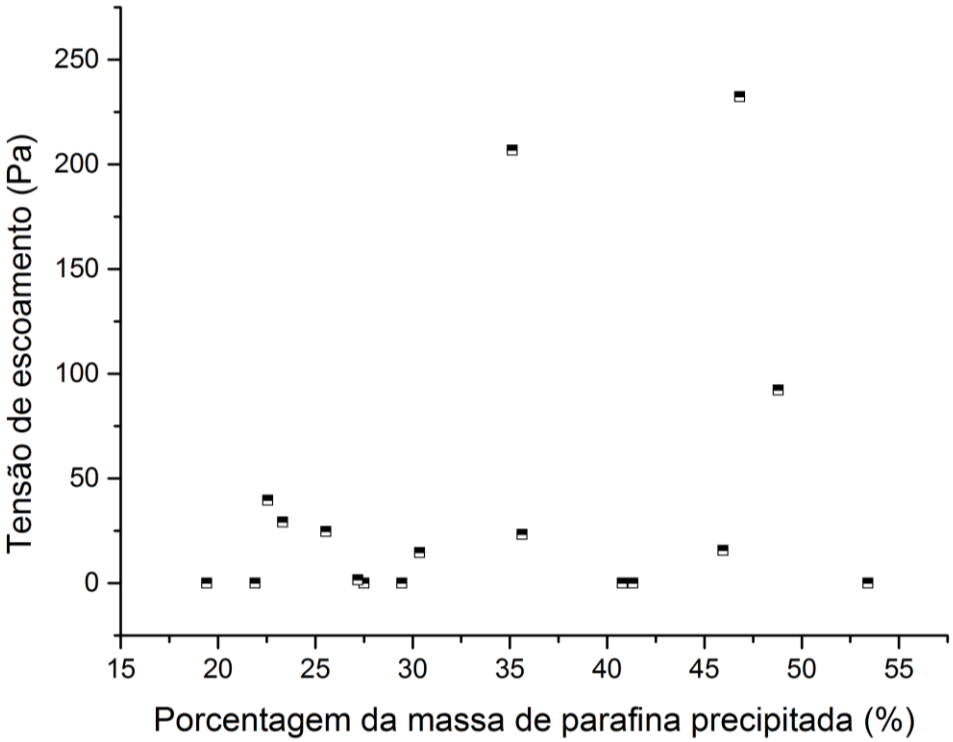

Figura 94 - Valores de tensão de escoamento em função do percentual de massa de parafina precipitada nos ensaios de DSC (**Tabela 23)**.

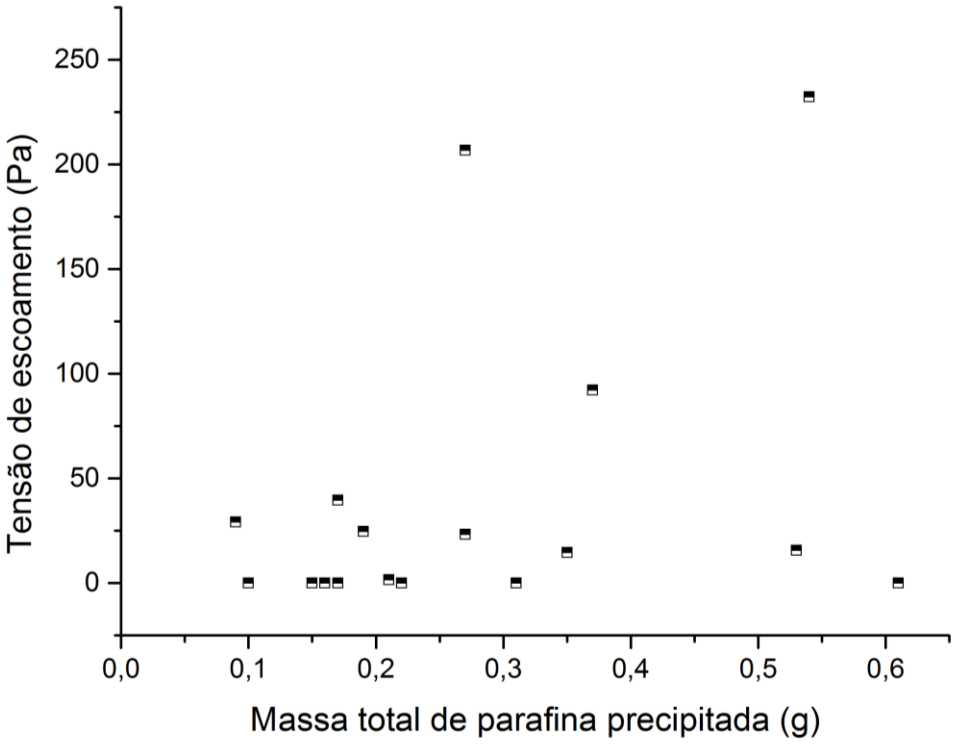

Figura 95 - Valores de tensão de escoamento em função da massa (estimada) de parafina precipitada nos ensaios reológicos da **Tabela 23**.

Observando-se o ensaio DSC número 2 (correspondente ao ensaio reológico 20, **Tabela 23**), constata-se um alto valor de tensão de escoamento (206,83 Pa) em uma fração mássica de parafina precipitada relativamente baixa (35,12%). Porém, ao analisar-se as condições reológicas deste ensaio (**Tabela 15**) conclui-se que esse efeito provém da limitação de compatibilidade entre os procedimentos experimentais reológicos e de DSC. Esclarecendo melhor: no reômetro, os maiores valores de tensão de escoamento são obtidos para taxas de resfriamento de 1,0°C/min (devido ao cisalhamento, sempre presente ao longo do resfriamento, conforme já comentado na **Seção 7.2.2**). Nos experimentos de DSC, os maiores valores de fração mássica de parafina precipitada são obtidos em taxas de resfriamento de 0,1 °C/min (**Figura 93**). O raciocínio inverso pode ser aplicado nos casos de ensaios onde foi estimada uma grande quantidade de parafina precipitada e o valor da tensão de escoamento foi baixo, ou mesmo nulo.

As **Figuras 96** e **97** ressaltam as diferenças de comportamento entre as parafinas **A** e **B** em relação à quantidade total de parafina precipitada ao longo do resfriamento, nos ensaios de DSC.

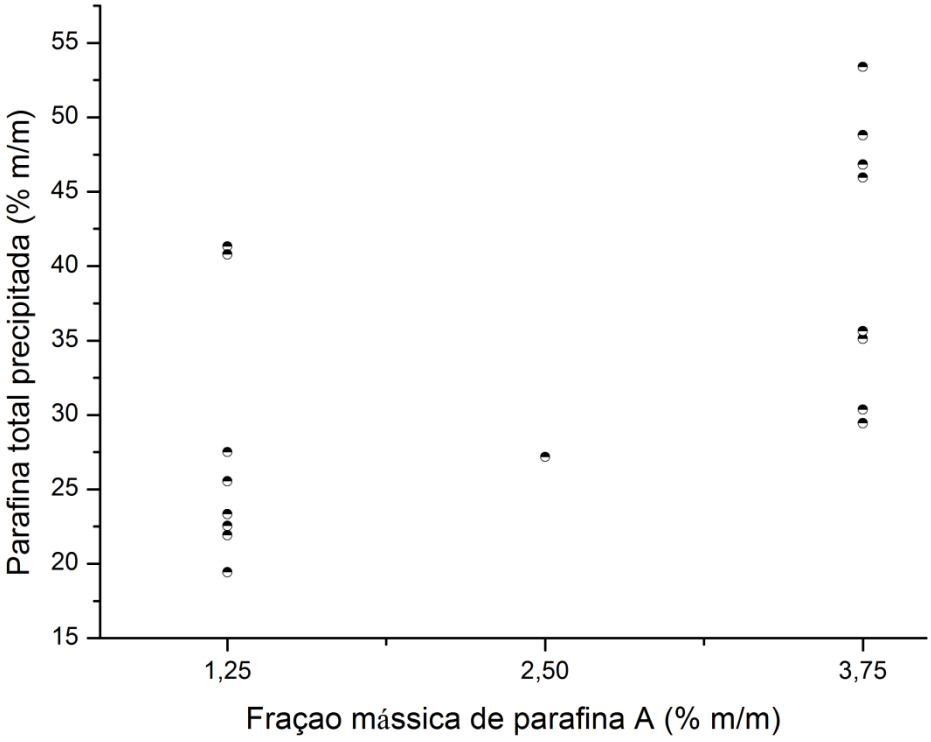

Figura 96 - Fração mássica de parafina total precipitada nos ensaios de DSC em função da quantidade de parafina **A** adicionada ao sistema modelo.

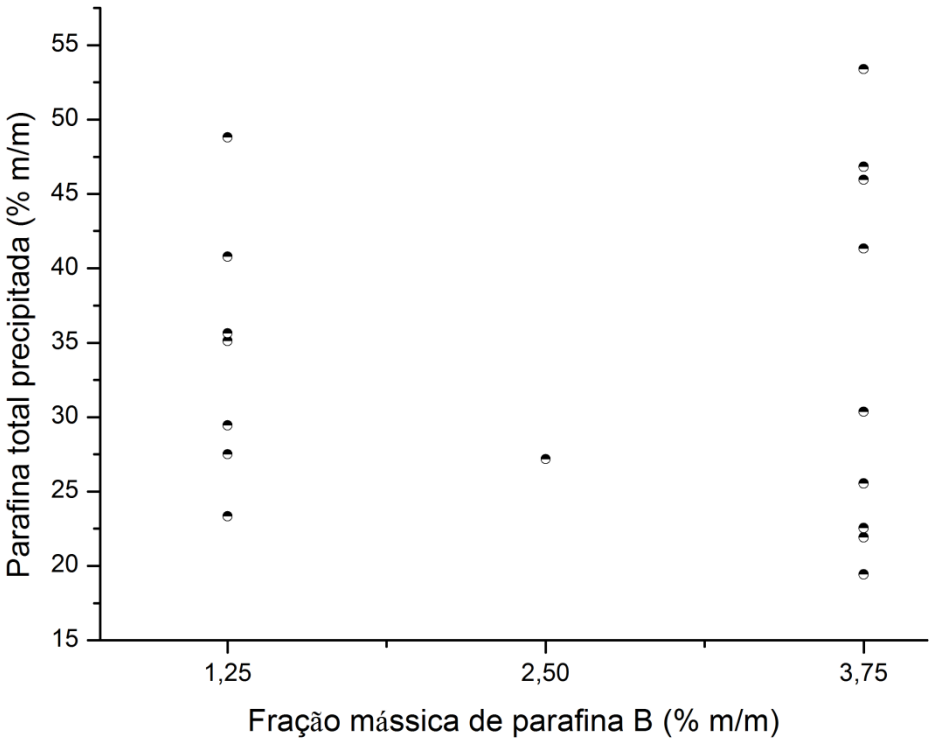

Figura 97 - Fração mássica de parafina total precipitada nos ensaios de DSC em função da quantidade de parafina **B** adicionada ao sistema modelo.

É possível perceber pela **Figura 96** um padrão na distribuição dos valores de fração mássica de parafina precipitada. Maiores quantidades de parafina **A** adicionada aos sistemas-modelo resultam numa maior quantidade de precipitado. Dois ensaios, com cerca de 40% m/m de material precipitado e 1,25% m/m de parafina **A** adicionada aos sistemas-modelo são exceções ao padrão estabelecido. Interessante ressaltar que em ambos os ensaios a taxa de resfriamento aplicada foi de 0,1 °C/min, e em um deles havia 3,75% m/m de parafina **B** (ensaio reológico 21) enquanto no outro havia 1,25% m/m de parafina **B** (ensaio reológico 25).

Pela observação da **Figura 97**, constata-se que a distribuição dos resultados em função da quantidade de parafina **B** adicionada não obedece a nenhum padrão. Isso indica que a quantidade de parafina precipitada nos ensaios de DSC (e, provavelmente nos ensaios reológicos) seja uma função mito mais sensível da quantidade de parafina **A** adicionada.

8 - Conclusões e Sugestões

8.1- Conclusões

Um estudo experimental para avaliação dos principais fatores de influência na tensão de escoamento de petróleo parafínico, de emulsões A/O contendo petróleo parafínico, bem como de sistemas-modelo, foi realizado. Os ensaios reológicos, que compõem a principal técnica de estudo empregada, foram baseados principalmente em dois planejamentos fatoriais, um para emulsões A/O e outro para os sistemas-modelo. Os dados gerados por estes planejamentos foram usados no ajuste de modelos empíricos para previsão da tensão de escoamento, através dos softwares Statistica® e ESTIMA. Os materiais utilizados nas análises (petróleo parafínico, óleo mineral *spindle* e parafinas comerciais **A** e **B**) foram caracterizados por meio de técnicas de espectroscopia de infravermelho, densimetria, DSC, cromatografia gasosa de alta temperatura e ^{13}C - RMN (além da análise SARA para o petróleo parafínico). Os comportamentos reológicos Newtonianos e não Newtonianos dos sistemas-modelo também foram descritos neste estudo. Além disso, análises da morfologia dos cristais de parafina **A** e **B** foram realizados, por meio de microscopia óptica. Por fim, experimentos de análise térmica (DSC) foram empregados para estimar a quantidade de parafina precipitada ao longo dos ensaios reológicos com sistemas-modelo.

No caso do planejamento experimental 2^4 para emulsões A/O, concluiu-se que a variável com maior impacto sobre a tensão de escoamento é a tensão de cisalhamento ao longo do resfriamento. A taxa de resfriamento, neste estudo particular, mostrou-se uma variável não significativa, ao contrário da maior parte dos dados publicados até então. Aparentemente, o intervalo necessário para precipitação dos cristais de parafina é curto, pois a maior parte da variação do módulo elástico dos sistemas, medido ao longo da etapa de envelhecimento, é de 15 minutos. O modelo empírico proposto apresentou um excelente ajuste dos dados "internos". Porém, uma baixa capacidade preditiva foi observada para condições diferentes das empregas no planejamento experimental. A ausência de réplicas, a hipótese de erros experimentais constantes e a natureza complexa do petróleo (em termos de composição) são, provavelmente, a principal causa dos desvios observados.

No caso dos sistemas-modelo, os ensaios reológicos foram baseados em um planejamento fatorial fracionado 2^{6-1}, com seis variáveis independentes, dois níveis para cada variável, e quatro réplicas no ponto central. Taxa de resfriamento, taxa de cisalhamento aplicada durante o resfriamento e fração mássica de parafina **A** foram responsáveis por variações significativas nos valores da tensão de escoamento, segundo o modelo empírico calculado com o Statistica®. A etapa de resfriamento foi identificada como sendo a mais relevante no processo de surgimento da tensão de escoamento. O efeito do tempo de envelhecimento (tempo no qual o sistema modelo fica ocioso, logo após a etapa de resfriamento) foi calculado como não significativo. Ressalta-se que não há consenso na literatura sobre esse fato. Porém, acredita-se que essa variável seja essencial nos casos onde os sistemas-modelo apresentem potencial para formação de uma estrutura gelificada resistente (ou seja, experimentos com alta taxa de resfriamento e baixa taxa de cisalhamento associada, ou baixa taxa de resfriamento e ausência de cisalhamento). A adição de parafina **B**, por sua vez, não teve impacto significativo na tensão de escoamento. Experimentos de microscopia revelaram uma morfologia arredonda para os cristais dessa parafina, em comparação com a parafina **A** (que é mais alongada e achatada). Além disso, a distribuição do número de carbonos é muito mais ampla na parafina **B** e essa parafina é muito mais ramificada, segundo resultados de ^{13}C - RMN. Há dados na literatura que indicam que essas características desfavorecem a formação de um gel resistente, capaz de promover uma alta tensão de escoamento. Além disso, há fortes evidências para classificar-se a parafina **A** como macrocristalina e a parafina **B** como microcristalina.

Ainda em relação ao planejamento experimental 2^{6-1}, há indícios de que houve precipitação e cristalização de parafina em todos os ensaios, mesmo nos quais onde a tensão de escoamento foi nula. Nesses casos, no entanto, os cristais de parafina não formaram uma estrutura rígida o suficiente capaz de levar o sistema a um estado gelificado. O ajuste dos dados gerados no planejamento experimental, através modelo empírico proposto, foi bastante satisfatório. A capacidade preditiva do modelo para condições diferentes das adotadas no planejamento foi razoável (no caso do cálculo pelo Statistica®), servindo como uma estimativa básica do valor de tensão de escoamento em sistemas-modelo. O ajuste dos dados pelo Statistica® teve um desempenho melhor que o ajuste calculado pelo ESTIMA, para o mesmo modelo, em todas as situações analisadas. Ressalta-se que o ESTIMA é um

software capaz de trabalhar com as variâncias individuas de cada experimento (ao contrário do Statistica®). À princípio, para sistemas cujo erro experimental é bem caracterizado, os cálculos de estimação dos parâmetros pelo ESTIMA seria mais promissora. No presente caso, como os experimentos não possuem réplicas, a variância foi estimada com base em dezenas de experimentos reológicos anteriores, utilizando-se sistemas-modelo e procedimentos similares aos adotados no planejamento experimental. Mesmo assim, provavelmente, essa estimativa não corresponde à realidade dos 36 experimentos que compõe o planejamento fatorial 2^{6-1}. Por conta disso, o ajuste dos dados pelo ESTIMA foi comprometido, sendo inferior ao ajuste do Statistica®.

Pelos resultados apontados por ambos os planejamentos experimentais, o pior cenário, em termos de gelificação nas tubulações submarinas, é aquele no qual emulsões A/O com grande quantidade de água em petróleo parafínico (especialmente aqueles que contém parafinas lineares de cadeia carbônica curta), resfriados de forma quiescente, em temperaturas bastante abaixo de sua TIAC, onde a tubulação permanece inoperante por um longo tempo.

Na caracterização reológica dos sistemas-modelo contendo parafina **A**, verificou-se um comportamento pseudoplástico para temperaturas abaixo de 40ºC, que é acentuado conforme a adição de parafina aos sistemas. Acima de 40°C, em todas as composições utilizadas, obteve-se um comportamento de fluido Newtoniano. Foi evidenciado também comportamento dependente do tempo (tixotrópico) para sistemas-modelo 7,5% m/m, em temperaturas abaixo de 40ºC. Porém, devido ao curto tempo empregado, esses ensaios podem sofrer a interferência do fenômeno de precipitação de parafina em seus valores numéricos (no entanto devem manter o mesmo comportamento qualitativo).

Ensaios reológicos empregando petróleo parafínico indicaram que uma pequena perturbação, na forma de tensão cisalhante (1,0 Pa), ao longo do resfriamento, é capaz de reduzir o valor da tensão de escoamento pela metade. No caso das emulsões A/O 50% v/v, essa redução foi de cerca de 20% para o mesmo procedimento adotado com o petróleo parafínico.

Verificou-se ainda, por meio de ensaios de DSC, que a massa total de parafina precipitada em sistemas-modelo oscilou entre 20 a 54% do total de parafina adicionada, diferentemente dos resultados relatados por Kané *et al*., (2003) para óleos brutos, no qual afirmam que a gelificação pode ocorrer em quantidades de até

2,0% de parafina precipitada. Não foram verificados altos valores de tensão de escoamento em casos onde a quantidade de parafina precipitada foi baixa, no entanto, o contrário foi observado.

8.2 - Sugestões

A proposta de uma modelagem mais sofisticada, baseada não somente em correlação de dados, mas também em princípios fenomenológicos deve ser considerada. Dessa forma, seria possível obter uma modelagem matemática mais representativa da reologia desses materiais, tão importante no problema de garantia de escoamento e no reinício de oleodutos.

A caracterização do erro experimental, por meio de réplicas, para cada ensaio reológico (triplicatas, no mínimo) também é essencial. Adicionar outros componentes aos sistemas-modelo, como água e/ou asfaltenos, além de empregar outros solventes como fase contínua, que apesar de adicionar complexidade na interpretação dos resultados, estaria mais próximo da realidade (de forma que os resultados gerados provavelmente também estariam) também deve ser uma proposta avaliada.

A Investigação profunda e altamente criteriosa da influência da estrutura química de diferentes parafinas (micro e macrocristalinas) sobre a tensão de escoamento, por meio de caracterizações físico-químicas (que levem a informações detalhadas sobre suas estruturas), microscopia e medições reológicas, é, certamente, um caminho importante a ser seguido.

Por fim, utilizar cálculos de dimensão fractal nas microscopias geradas, para correlacionar a morfologia dos cristais com propriedades reológicas, de forma mais fundamentada e prover um estudo detalhado para o efeito da interação das parafinas **A** e **B** também é sugerido.

9 - Referências Bibliográficas

Aiyejina, A., Chakrabarti, D. P., Pilgrim, A. & Sastry, M. K. S. Wax formation in oil pipelines: A critical review. International Journal of Multiphase Flow 37, 671-694, (2011).

Alejo, B. & Barrientos, A. Model for yield stress of quartz pulps and copper tailings. International Journal of Mineral Processing 93, 213-219 (2009).

Al-Zahrani & Al-Fariss. A general model for the viscosity of waxy oils. Chemical Engineering and Processing 37, 433-437 (1998).

Bai, C. & Zhang, J. Effect of Carbon Number Distribution of Wax on the Yield Stress of Waxy Oil Gels. Industrial & Engineering Chemistry Research 52, 2732-2739, (2013).

Barbato, C. et al. Contribution to a More Reproductible Method for Measuring Yield Stress of Waxy Crude Oil Emulsions. Energy & Fuels 28, 1717-1725 (2014).

Barnes, H. A. A Handbook of Elementary Rheology. (University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2000).

Barnes, H. A. & Walters, K. The yield stress myth? Rheologica Acta 24, 323-326 (1985).

Bernal, C., Couto, A. B., Breviglieri, S. T. & Cavalheiro, É. T. G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de análises calorimétricas diferenciais. Química Nova 25, 849-855 (2002).

Bird, R. B., Stewart, W. E. & Lightfoot, E. N. Transport Phenomena. 2 edn, (LTC, 2006).

Borghi, G.-P., Correra, S., Merlini, M. & Carniani, C. (Houston - Texas, 2003).
Bradbury, S. An Introduction to the Optical Microscope. (Royal Microscopy Society, 1989).

Brandolini , A. J. and D. D. Hills (2000). NMR Spectra of Polymers and Polymer Additives. New York, CRC Press.

Brummer, R. Rheology Essentials of Cosmetic and Food Emulsions. (Springer, 2006).

Candol, F. S. & Corrêa, L. d. B. Análise estatística do custo médio de perfuração de poços de petróleo Projeto de final de Curso (Engenharia de Petróleo) tese, UFRJ, (2012).

Chang, C., Boger, D. V. & Nguyen, Q. D. Influence of Thermal History on the Waxy Structure of Statically Cooled Waxy Crude Oil. Society of Petroleum Engineers 5, 148-157 (2000).

Chhabra, R. P. & Richardson, J. F. Non-Newtonian Flow and Applied Rheology. 2 edn, (Butterworth-Heinemann, 2008).

Clark, J. G. The modification of waxy oil for preparing a potential feedstock for needle coke production, Philosophiae Doctor Thesis, University of Pretoria, (2011).

Dedavid, B. A., Gomes, C. I. & Machado, G. Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparações de Amostra. (EDIPUCRS, 2007).

Filho, M. G. R. et al. Quantificação de Dextranas em açúcares e em cachaças. Química Nova 30, 1115-1118 (2007).

Fox, R. W. & McDonald, A. T. Introdução à Mecânica dos Fluidos. 5 edn, (1998).

Gluyas, J. G. & Underhill, J. R. United Kingdom oil and gas fields. Geological Society 20, 327-333 (2003).

Haj-shafieia, S., Ghoshb, S. & Rousseau, D. Kinetic stability and rheology of wax-stabilized water-in-oil emulsions at different water cuts. Journal of Colloid and Interface Science 410, 11 - 20 (2013).

Hansen, A. B., Larsen, E., Pedersen, W. B., Nielsen, A. B. & Ronningsen, H. P. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils - Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry. Energy & Fuels 5, 914-923 (1991).

Hammami, A.; Raines, M. A.; Paraffin Deposition from Crude Oils: Comparison of Laboratory Results with field data. SPE Journal, v. 4, n. 1, p. 9-18, 1999.

Houxing, T. & Jinjun, Z. Modeling the viscoelasto-plastic behavior of waxy crude. Petroleum Science 10, 395-401 (2013).

Huang, Z., Lee, H. S., Senra, M. & Fogler, H. S. A Fundamental Model of Wax Deposition in Subsea Oil Pipelines. American Institute of Chemical Engineers 57, 2955–2964 (2011).

Hussain, M.; Mansoori, G. A. and Ghotbi, S. Phase behavior prediction of petroleum fluids with minimum characterization data. Journal of Petroleum Science and Engineering, 22, 67-93 (1999).

Instruments, M. Understanding yield stress measurements. Inform White paper (2012).

Kané, M., Djabourova, M., Volleb, J.-L., Lechairec, J.-P. & Frebourg, G. Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. Fuel 82, 127-135 (2003).

Li, H. & Zhang, J. A generalized model for predicting non-Newtonian viscosity of waxy crude as a function of temperature and precipitated wax. Fuel 82, 1387-1397 (2003).

Lin, M., Li, C., Yang, F. & Ma, Y. Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling. Journal of Petroleum Science and Engineering 77, 351-358, (2011).

Lomax, R. G. and D. L. Hahs-Vaughn (2007). Statistical Concepts: A Second Course.

Lopes, W. A. & Fascio, M. Esquema para Interpretação de Espectros de Substâncias Orgânicas na Região do Infravermelho. Química Nova 27, 670-673 (2004).

Macosko, C. W. Rheology Concepts, Principles and Applications. (Wiley-VCH, 1992).

Malvern. Understanding yield stress; Inform White Paper (Malvern Instruments, 2012).

Masson, J.-F., Polomark, G. M., Bundalo-Perc, S. & Collins, P. Melting and glass transitions in paraffinic and naphthenic oils. Thermochimica Acta 440, 132-140 (2006).

Mendes, P. R. d. S. & Thompson, R. L. A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids. Rheologica Acta 52, 673-694 (2013).

Mezger, T. G. The Rheology Handbook: For Users of Rotational and Oscillatory Rheometers. 2ª edn, (2006).

Nguyen, Q. D., Akroyd, T., Kee, D. C. D. & Zhu, L. Yield stress measurements in suspensions: an inter-laboratory study. Korea-Australia Rheology Journal 18, 15-24 (2006).

Nguyen, Q. D. & Boger, D. V. Measuring the Flow Properties of Yield Stress Fluids. Annual Review Fluid Mechanical 24, 47-88 (1992).

Oh, K. & Deo, M. D. Yield behavior of gelled waxy oil in water-in-oil emulsion at temperatures below ice formation. Fuel 90, 2113-2117, (2011).

Outlaw, J. & Ye, P. Wax Appearance Temperature Detection by DSC. (USA, 2011).

Paso, K., kompalha, T., Oschmann, H. J. & Sjoblom, J. Rheological Degradation of Model Wax-Oil Gels. Journal of Dispersion Science and Technology 30, 472-489 (2009b).

Paso, K., Silset, A., Sorland, G., Gonçalves, M. d. A. L. & Sjoblom, J. Characterization of the Formation, Flowability, and Resolution of Brazilian Crude Oil Emulsions. Energy & Fuels 23, 471-480, (2009a).

Pedersen, K. S. & Ronningsen, H. P. Effect of precipitated wax on viscosity: a model for predicting non-Newtonian viscosity of crude oils. Energy & Fuels 14, 43-51 (2000).

Philips, D. A., Forsdyke, I. N., MCcraken, I. R. & Ravenscroft, P. D. Novel approaches to waxy crude restart: Part 1: Thermal shrinkage of waxy crude oil and the impact for pipeline restart. Journal of Petroleum Science and Engineering 77, 237-253 (2011).

Pinto, J. C. and M. Schwaab (2007). Análise de Dados Experimentais, editor e-Papers.

Princen, H. M. Rheology of foams and highly concentrated emulsions: II Experimental Study of the Yield Stress and Wall Effects for Concentrated Oil-in-Water Emulsions. Journal of Colloid and Interface Science 105, 150-171 (1985).

Rodrigues, G. V. & Marchetto, O. Análises térmicas. (Universidade Federal de Santa Catarina, 2002).

Ronningsen, H. P. Rheological behavior of gelled, waxy North Sea crude oils. J. Pet. Sci. Eng. 7 (1992).

Rosso, N. d. Análise Experimental do Reinício de Escoamento de Óleos Parafínicos em Tubulações Mestrado dissertação, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, (2014).

Sarmento, R. C., Ribbe, G. A. S. & Azevedo, L. F. A. Wax blockage removal by inductive heating of subsea pipelines. Heat Transfer Eng 25, 2-12 (2004).

Schramm, G. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. 2ª edn, (2000).

Shih, W. Y., Shih, W.-H. & A, A. I. Elastic and yield behavior of strongly flocculated colloids. J. Am.Ceram. Soc 82, 616-624 (1999).

Silva, C. E., Paola, M. V. R. V. & Matos, J. R. Análise térmica aplicada a cosmetologia. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas 43, 347-356 (2007).

Silverstein, R. M., Webster, F. X. & Kielme, D. J. Spectrometric Idenfication of Organic Coumpounds. 7 edn, (John Wiley & Sons, 2005).

Singh, P., Fogler, H. S. & Nagarajan, N. Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer. Journal of Rheology 43, 1434-1459 (1999).

Stokes, J. R. & Telford, J. H. Measuring the yield behavior of structures fluids. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 124, 137-146 (2004).

Sun, G., Zhang, J. & Li, H. Structural Behaviors of Waxy Crude Oil Emulsion Gels. Energy and Fuels 28, 3718-3729 (2014).

Thomas, J. E. Fundamentos da Engenharia do Petróleo. (Interciência, 2001).

Tinsley, J. F., Jahnke, J. P., Dettman, H. D. & Prud'home, R. K. Waxy gels with asphaltenes 1: Characterization of precipitation, gelation, yield stress, and morphology. Energy and Fuels 23, 2056−2064 (2009).

Tukenov, D. Nanochemistry Drives New Method for Removal and Control of Wax, Journal of Petroleum Technology, Technology Update 1, (2014).

Uhlherr, P. H. T. et al. The shear-induced solid–liquid transition in yield stress materials with chemically different structures. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 125 (2004).

Venkatesan, R. et al. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. Chemical Engineering Science 60, 3587-3598, (2005).

Visintin, R. F. G., Lapasin, R. & Vignati, E. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels. Lagmuir 21, 6240-6249 (2005).

Visintin, R. F. G., Lockhart, T. P., Lapasin, R. & D'Antona, P. Structure of waxy crude oil emulsion gels. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 149, 34-39, (2008).

Wang, W., Kee, D. D. & Khismatullin, D. Numerical simulation of power law and yield stress fluid flows in double concentric cylinder with slotted rotor and vane geometries. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics 166, 734-744 (2011).

Wardhaugh, L. T. & Boger, D. V. Measurement of the unique flow properties of waxy crude oils. Chem. Eng. Res. Des. 65, 74-83 (1987).

Webber, R. M. Yield Properties of Wax Crystal Structures Formed in Lubricant Mineral Oils. Ind. Eng. Chem. Res. 40, 195-203 (2001).

Woo, G. T., Garbis, S. J. & Gray, T. C. in Technical Conference and Exhibition (ed. Society of Petroleum Engineers) (Houston, 1984).

Yahia, A. Effect of solid concentration and shear rate on shear-thickening response of high-performance cement suspensions. Construction and Building Materials 53, 517-521, (2014).

Yahia, H. & Khayat, K. H. Analytical model for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout. Cement and Concret Research 31, 731-738 (2001).

Zhao, Y. et al. Gelation and Breakage Behavior of Model Wax–Oil Systems: Rheological Properties and Model Development. Industrial & Engineering Chemistry Research 51, 8123-8133, (2012a).

Zhao, Y. et al. Gelation Behavior of Model Wax–Oil and Crude Oil Systems and Yield Stress Model Development. Energy & Fuels 26, 6323-6331, (2012b).

Zougari, M. I. & Sopkow, T. Introduction to Crude Oil Wax Crystallization Kinetics: Process Modeling. Ind. Eng. Chem. Res. 46, 1360-1368 (2007).