

Bárbara Pessini Penna Forte Apenburg

**INFLUÊNCIA DO RESFRIAMENTO
DINÂMICO NA MEDIÇÃO DA TENSÃO
LIMITE DE ESCOAMENTO**

Vitória, ES

2015

Bárbara Pessini Penna Forte Apenburg

INFLUÊNCIA DO RESFRIAMENTO DINÂMICO NA MEDIÇÃO DA TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Universidade Federal do Espírito Santo – UFES

Centro Tecnológico

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares

Coorientador: Prof. Dr. Roney Leon Thompson

Vitória, ES

2015

Bárbara Pessini Penna Forte Apenburg

INFLUÊNCIA DO RESFRIAMENTO DINÂMICO NA MEDIÇÃO DA TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Espírito Santo, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Mecânica.

Aprovada em 29 de julho de 2015.

Prof. Dr. Edson José Soares
Orientador
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Roney Leon Thompson
Coorientador
Universidade Federal Fluminense

**Prof. Dr. Renato do Nascimento
Siqueira**
Membro Interno
Instituto Federal do Espírito Santo

Prof. Dr. Admilson Teixeira Franco
Membro Externo
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Vitória, ES
2015

Ao meu esposo e meus pais.

Agradecimentos

Agradeço ao meu esposo, Carlos Eduardo, por ter sido a melhor companhia que eu poderia ter tido nesses dois anos de mestrado. Agradeço sua paciência e companheirismo nos momentos difíceis, por sempre me transmitir segurança e conforto e por ter me encorajado a chegar até aqui.

Agradeço aos meus pais, Euseli e Jacintho, por terem valorizado minha educação e ter me ensinado a seguir sozinha meu caminho. Agradeço pelo amor e carinho incondicional.

Agradeço à minha irmã, Kely, por ter sido uma inspiração para meus estudos e a minha sobrinha, Maria Eduarda, por trazer mais alegria e paz para minha vida.

Agradeço ao professor e orientador, Edson José Soares, pelo apoio, paciência, incentivo, e principalmente, pela dedicação em transmitir seus conhecimentos.

Agradeço ao professor e coorientador, Roney Leon Thompson, pela sua preciosa contribuição neste trabalho. Agradeço pelo incentivo e paciência demonstrada.

Agradeço ao amigo, Bruno Amaral Tarcha, por ter compartilhado seus conhecimentos. Agradeço sua disposição em colaborar.

Agradeço à amiga, Andréia Eyng, por sempre estar disposta a ajudar.

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

(Albert Einstein)

Resumo

Fluidos não newtonianos podem apresentar diversas características complexas, como a viscoelasticidade, plasticidade e tixotropia. Entender o comportamento de materiais tão complexos é fundamental para facilitar sua aplicabilidade, já que muitos estão presentes no cotidiano das pessoas, como géis, chocolate e maionese. O material estudado no presente trabalho foi um petróleo parafínico. O petróleo, presente em bacias localizadas em águas profundas, quando submetido a baixas temperaturas durante paradas de produção, precipita suas parafinas dando origem a uma estrutura que pode ser muito resistente ao escoamento. Dessa forma, o material formado pode representar uma grande dificuldade para o reinício da produção. O dimensionamento das bombas e compressores utilizados para retomada da produção depende de uma propriedade reológica denominada tensão limite de escoamento e, por isso, é fundamental obter valores confiáveis desse parâmetro reológico. No entanto, o comportamento complexo, e a dependência das características do petróleo com o histórico de cisalhamento e temperatura tornam a tarefa desafiadora. Outros fatores podem influenciar na medição da tensão limite de escoamento, como o efeito do escorregamento na parede do sensor da geometria e se o resfriamento é estático ou dinâmico. Este trabalho mostra a variação da tensão limite de escoamento para ensaios com resfriamento dinâmico. A imposição de tensão durante o resfriamento causou a redução da tensão limite de escoamento τ_0 . Elevando-se a tensão imposta, τ_0 reduziu até atingir um valor mínimo. Em seguida, percebeu-se um aumento da tensão limite de escoamento com o aumento da tensão imposta. Os experimentos realizados neste trabalho foram feitos em um reômetro comercial do tipo tensão controlada (*“stress controlled”*). O efeito de escorregamento da amostra foi testado comparando geometrias com superfícies lisas e ranhuradas e foi possível verificar sinais de sua presença, com a redução da tensão limite de escoamento para geometrias lisas. A equação de *Weissenberg-Rabinowitsch*, utilizada para correção da não homogeneidade da tensão de cisalhamento ao longo do raio da geometria, mostrou-se não necessária para os resultados demonstrados.

Palavras-chaves: Tensão limite de escoamento, óleo parafínico, resfriamento dinâmico.

Abstract

Non-Newtonian fluids may present several complex characteristics, such as viscoelasticity, plasticity and thixotropy. Understanding the behaviour of these materials is essential to facilitate its applicability, since many of them are present in daily life, such as gels, chocolate, and mayonnaise. The material studied on the present work was an waxy crude oil. The oil, present in reservoirs located in deep water, when subjected to low temperatures during production shutdowns, precipitates its paraffin, creating a structure which may be very resistant to flow. Thus, the formed material may represent a great difficulty to production restart. The design of pumps and compressors used in these systems depend on a rheological property called yield stress and therefore, it is essential to obtain reliable values of this rheological parameter. However, the complex behaviour, and the dependence of the crude oil characteristics on the shearing and temperature history make this a challenging task. Besides these, other factors may influence the measurement of yield stress, as the effect of wall slip and if the cooling is static or dynamic. This work shows the variation of yield stress for tests with dynamic cooling. The imposition of a stress during cooling caused the reduction in yield stress τ_0 . Increasing the imposed stress, τ_0 decreased until it reached a minimum. Next, it was noticed an increase in yield stress with increasing imposed stress. The experiments carried out in this work were made in a commercial stress control rheometer. The effect of wall slip was tested by comparing smooth and rough geometries and it was verified signs of its presence, with the reduction of yield stress for smooth geometries. The equation of Weissenberg-Rabinowitsch, used for correction of the inhomogeneity of the shear stress along the radius geometry, seemed to be not necessary for the demonstrated results.

Keywords: Yield stress; waxy crude oil; dynamic cooling.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação no modelo de Houwink (Houwink (4))	5
Figura 2 – Modelo de curva de fluxo de materiais viscoelastoplásticos (Kraynik (7))	6
Figura 3 – Ensaios com imposição de tensão, na geometria placa-placa com superfície lisa, em três valores de fenda (Tarcha et al. (12))	15
Figura 4 – Detalhes da geometria de placa paralela ranhurada	15
Figura 5 – Detalhes da geometria cone-placa com superfície lisa	15
Figura 6 – Verificação da repetibilidade com ensaio de taxa de deformação constante (Tarcha et al. (12))	16
Figura 7 – Avaliação do tempo de estruturação do fluido	18
Figura 8 – Incremento discreto de tensão com duração Δt_s entre passos	19
Figura 9 – Avaliação da viscosidade ao longo do tempo para determinação da duração máxima dos ensaios (Tarcha et al. (12))	20
Figura 10 – Deformação em função do tempo para diferentes valores de tensão fixa imposta em diferentes amostras - geometria ranhurada	22
Figura 11 – Avaliação do fenômeno de escorregamento usando diferentes geometrias	24
Figura 12 – Deformação em função do tempo para diferentes valores de tensão fixa imposta em diferentes amostras - geometria cone-placa lisa (Tarcha et al. (12))	25
Figura 13 – Deformação ao longo do tempo para passos de tensão imposta	26
Figura 14 – Taxa de deformação ao longo do resfriamento dinâmico	27
Figura 15 – (a) Curvas de fluxo de ensaios com resfriamento dinâmico; (b) Comportamento viscoso para ensaios com aplicação de baixas tensões durante o resfriamento; (c) Comportamento sólido-elástico para ensaios com aplicação de altas tensões durante o resfriamento.	28
Figura 16 – Relação entre a tensão imposta durante o resfriamento e a tensão crítica da curva de fluxo dos ensaios S042 a S061	30

Lista de abreviaturas e siglas

ASTM	American Society for Testing and Materials
H-B	Herschel-Bulkley
R_g	Raio da geometria
R	Taxa de Resfriamento
TIAC	Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais
TG	Temperatura de Gelificação
T_i	Temperatura Inicial
T_f	Temperatura Final
M	Torque imposto pelo reômetro
W-R	Weissenberg-Rabinowitsch

Lista de símbolos

a	Taxa de Reconstrução do Modelo de Tixotropia de Houska
b	Taxa de Desestruturação do Modelo de Tixotropia de Houska
Δt_s	Duração do passo
γ	Deformação
m	Coefficiente de consistência da Equação de H-B
n	Índice de comportamento de fluxo da Equação de H-B
λ	Parâmetro estrutural do Modelo de Tixotropia de Houska
p	Parâmetro experimental do Modelo de Tixotropia de Houska
q	Parâmetro experimental do Modelo de Tixotropia de Houska
k	Parâmetro experimental do Modelo de Tixotropia de Houska
Δk	Parâmetro experimental do Modelo de Tixotropia de Houska
$\dot{\gamma}$	Taxa de Deformação
$t_{4^\circ\text{C}}$	Tempo de repouso a 4 °C
τ	Tensão de Cisalhamento
τ_C	Tensão Crítica
τ_0	Tensão Limite de Escoamento
τ_D	Tensão Limite Dinâmica
τ_{EL}	Tensão Limite Elástica
τ_{ES}	Tensão Limite Estática

τ_{y0}	Tensão Limite Permanente do Modelo de Tixotropia de Houska
τ_{y1}	Tensão Limite de Escoamento Tixotrópica do Modelo de Tixotropia de Houska
μ	Viscosidade dinâmica

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	1
1.2	Estado da Arte	3
1.2.1	Materiais Viscoelastoplásticos	3
1.2.2	O Óleo Parafínico	11
1.3	Descrição do Problema	12
2	ABORDAGEM EXPERIMENTAL	13
2.1	Equipamentos Utilizados	13
2.2	Amostra de Petróleo Parafínico	14
2.3	Procedimento	17
2.4	Descrição dos Experimentos Realizados	18
3	RESULTADOS	21
3.1	Resultados Preliminares	21
3.2	Resfriamento Dinâmico	25
4	COMENTÁRIOS FINAIS	31
4.1	Sugestões para Trabalhos Futuros	32
	REFERÊNCIAS	33

1 Introdução

1.1 Motivação

Os fluidos não newtonianos possuem grande presença no cotidiano das pessoas e na indústria. Apesar de estar presente em vários setores da indústria, sua caracterização pode ser muito complexa, principalmente quando comportamentos viscoelastoplásticos e tixotrópicos estão presentes no material. Os fluidos viscoelastoplásticos são materiais bem estruturados que comportam-se como sólidos quando submetidos a baixas tensões, resultando em um grande desafio no que diz respeito a visualizar qualquer deformação. Outro desafio é quando o material apresenta propriedades que dependem do tempo, onde a resposta após a aplicação de uma tensão pode variar bastante. A má interpretação dos fenômenos e características presentes nos materiais não newtonianos tem gerado grandes erros e conclusões inadequadas para a indústria. Nos últimos anos, com o surgimento de novas tecnologias, houve grandes avanços nas pesquisas no que diz respeito a caracterização de materiais mais complexos. No entanto, mesmo com os avanços tecnológicos alcançados, ainda não há um consenso quanto a um procedimento padrão que possa ser utilizado para medir as propriedades do material. A geometria, o tipo de ensaio, o procedimento de preparação da amostra e até mesmo o material utilizado são fatores que podem gerar respostas diferentes e causar divergências na literatura.

O presente trabalho foi realizado com petróleo parafínico, fluido de elevado interesse comercial, encontrado em reservatórios localizados principalmente no ambiente *offshore* de águas profundas. Os reservatórios apresentam temperaturas em torno de 60 °C a 100 °C, condição que mantém a parafina presente no petróleo dissolvida, conferindo ao fluido comportamento tipicamente newtoniano. A precipitação da parafina ocorre durante o escoamento de petróleo em ambientes de águas profundas no qual o fluido é exposto a baixas temperaturas, podendo chegar a aproximadamente 4 °C, alterando, assim, seu

comportamento. Em condições normais de operação, em linhas de produção não muito longas, a temperatura do reservatório é suficiente para manter o escoamento a uma temperatura fora da zona de formação de cristais. No entanto, em linhas de produção muito longas e em paradas de produção, a temperatura do petróleo reduz até bem próximo à temperatura do fundo do mar. Em temperatura baixa, o óleo deixa de se comportar como um fluido newtoniano e passa a se comportar como um fluido não newtoniano que requer uma tensão mínima para fluir, causando dificuldades na reinicialização da unidade e retorno lento da produção. A medição equivocada da tensão limite de escoamento durante a fase de projeto pode gerar gastos elevados com superdimensionamento dos equipamentos necessários para reinício da produção.

Os métodos para a medição da tensão limite de escoamento são muito discutidos na literatura, uma vez que possuem alto grau de complexidade. A medição deve considerar vários fatores como tixotropia e histórico de resfriamento e cisalhamento do fluido. Mesmo com o grande avanço na determinação da tensão limite de escoamento, os valores encontrados em laboratório normalmente estão em patamares maiores que os valores observados em campo. A diferença entre as tensões limite de escoamento de laboratório e campo pode ocorrer devido a tensão limite de escoamento ser frequentemente medida em laboratório após a amostra ser resfriada em repouso, formando uma estrutura gelificada bem mais resistente ao escoamento. Contudo, é possível perceber cenários onde esse resfriamento acontece durante o escoamento, como na produção de poços com grandes extensões nas linhas de produção ou no bombeio de óleo através de dutos submarinos submetidos a baixas temperaturas. O objetivo do presente trabalho é medir a tensão limite de escoamento a partir de um resfriamento dinâmico, em que o resfriamento ocorre quando o fluido ainda está escoando, ou seja, quando o óleo é resfriado sob uma tensão cisalhante. Fatores que influenciam na medição tensão limite de escoamento como a geometria utilizada, tempo de espera após o resfriamento e o tipo de ensaio utilizado serão também avaliados.

1.2 Estado da Arte

1.2.1 Materiais Viscoelastoplásticos

No início dos estudos sobre os fluidos viscoelastoplásticos ainda havia uma grande indefinição quanto a sua categorização, classificando-os apenas entre sólido plástico e fluido viscoso. Bingham (1) foi um dos pioneiros na busca por uma categorização mais específica, propondo um modelo, representado pela Eq. 1.1, em que há ausência total de escoamento quando o fluido é submetido a tensões abaixo da tensão da mínima para escoar. Dessa forma, a viscosidade do fluido de Bingham tende ao infinito quando as tensões aplicadas são menores que a tensão mínima, enquanto que, aplicando-se tensões maiores que a tensão mínima, o material se comporta como fluido newtoniano.

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma}, & \text{se } |\tau| \geq |\tau_0| \\ \dot{\gamma} = 0, & \text{se } |\tau| < |\tau_0| \end{cases} \quad (1.1)$$

Onde τ_0 é a tensão limite de escoamento do modelo de Bingham, $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação e μ é a viscosidade no limite de elevados $\dot{\gamma}$. Embora seu modelo mostre ausência total de escoamento abaixo da tensão mínima para escoar, Bingham identificou uma pequena faixa de comportamento não linear em baixas taxas, mas afirmou se tratar de dados ainda não compreendidos na época. Na ocasião, não havia tecnologia para medir pequenas taxas de deformação abaixo da tensão mínima. Equipamentos atuais, que medem com precisão em baixas taxas de deformação, mostram que, mesmo que pequena, há deformação em baixas taxas, diferente do modelo proposto por Bingham (1). No entanto, o conceito de tensão limite permanece importante em inúmeras aplicações práticas.

Herschel e Bulkley (2) propuseram uma generalização dos modelos de Bingham e *power-law*, com o objetivo de incorporar a relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação para tensões superiores a τ_0 . No modelo *Herschel-Bulkley*, aplicada uma tensão abaixo da tensão limite de escoamento o fluido apresenta ausência total de escoamento. Caso contrário, o modelo, representado pela parcela *power-law* da Eq. 1.2,

apresenta três tipos de comportamentos que dependem do parâmetro n .

$$\begin{cases} \tau = \tau_0 + m\dot{\gamma}^n, & \text{se } |\tau| \geq |\tau_0| \\ \dot{\gamma} = 0, & \text{se } |\tau| < |\tau_0| \end{cases} \quad (1.2)$$

O parâmetro n é o índice de comportamento de fluxo e seu valor indica a característica do fluido após a quebra da estrutura, podendo ser pseudoplástico ($n < 1$), newtoniano ($n = 1$) e dilatante ($n > 1$). O parâmetro m é conhecido com coeficiente de consistência e é um parâmetro empírico de ajuste de curva e τ_0 é a tensão limite de escoamento do modelo de *Herschel-Bulkley*. As Eqs. 1.1 e 1.2 são simples ajustes para o comportamento da viscosidade (3).

Houwink (4) menciona a dificuldade na conceituação da tensão limite de escoamento dado o caráter complexo do material assim que as deformações não-elásticas surgem. Houwink (4) teve grande contribuição apresentando o conceito de fluência (*creep*) como sendo deformações não lineares do material após exceder um certo valor de tensão de cisalhamento. Após isso, Houwink define três possíveis tensões limite de escoamento que podem estar presentes na curva de fluxo. Representadas na Fig. 1, a primeira e menor (G), dada pelo ponto onde a curva intercepta o eixo da tensão, a segunda e maior dada pelo primeiro ponto não linear da curva no sentido decrescente (E) e a última dada pela extrapolação da parcela linear da curva (F). Houwink (4) afirma que métodos mais refinados de investigação podem conduzir a detecção de deformações não-elásticas em valores mais baixos de tensão. As três tensões limite de escoamento mencionadas por Houwink são ligeiramente diferentes dos conceitos atuais (3).

Para Blair (5), materiais plásticos manifestavam dois comportamentos bem distintos. Sob baixas taxas de cisalhamento, o material não deforma de forma significativa, apresentando comportamento tipicamente elástico. Sob altas taxas, o material apresenta fluidez como um líquido. Blair também menciona em seu trabalho a definição da Sociedade de Reologia, que classifica materiais plásticos em dois tipos. O primeiro, um sólido plástico-viscoso que, acima da tensão limite de escoamento, se deforma continuamente a

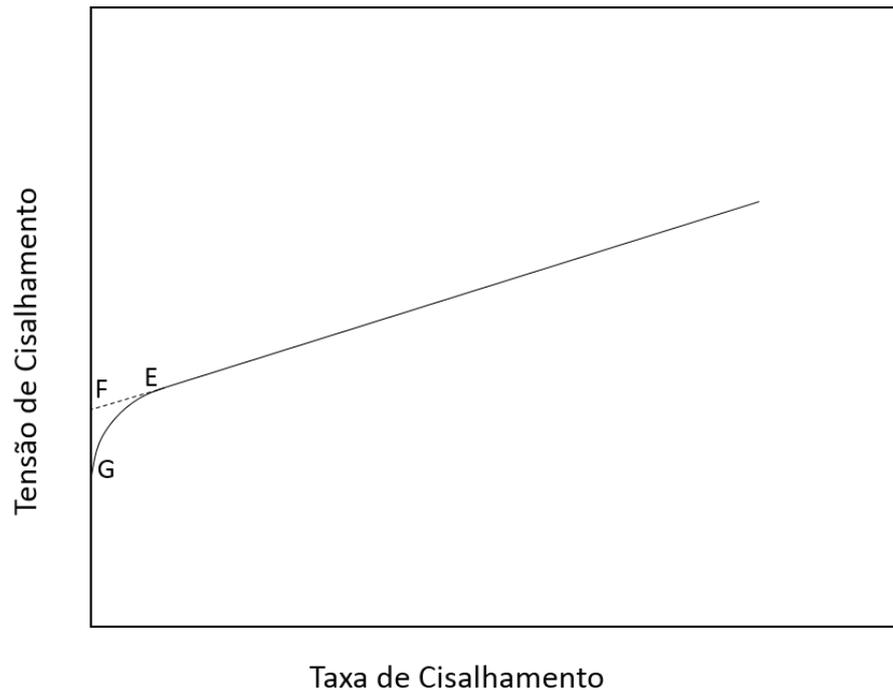


Figura 1 – Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação no modelo de Houwink (Houwink (4))

uma taxa que depende da tensão aplicada, como nos fluidos newtonianos. O segundo, um sólido plástico que é continuamente deformado, mesmo sem incremento de tensão. Blair (5) afirma que essa definição era um tanto confusa e que até então não havia uma definição apropriada para materiais plásticos. Em 1954, Geuze e Tjong-Kie (3) apresentaram os primeiros resultados de experimentos com materiais plásticos com taxas de cisalhamento muito baixas, na ordem de $10^{-10} s^{-1}$, constatando deformações que sugerem a inexistência de uma tensão limite de escoamento. No entanto, os experimentos em baixas taxas eram muito imprecisos e pouco se podia afirmar diante dos resultados obtidos.

Com o surgimento dos reômetros de controle de tensão por volta dos anos 80, uma nova faixa de taxa de cisalhamento pôde ser experimentada, surgindo, assim, curvas de fluxo com taxas abaixo de $10^{-6} s^{-1}$. Barnes e Walters (6) afirmam que a tensão limite de escoamento nada mais era que uma idealização devido ao fato de não poder ser medida na época. Seus experimentos sugerem um comportamento newtoniano com patamar muito alto de viscosidade quando aplicadas pequenas taxas.

Em contrapartida, Kraynik (7) propôs um modelo representado por três tensões

limites de escoamento: as tensões elásticas, estática e dinâmica, conforme visualizado na Fig. 2. A tensão limite de escoamento elástica é representada pelo limite de reversibilidade do material e não pelo limite linear da curva. A aplicação de valores superiores a ela incorre em deformações definitivas para o material. Para Kraynik, o limite linear da curva geralmente antecede a tensão limite elástica que é marcada pela transição entre a deformação elástica e plástica. Já a tensão limite estática é considerada a tensão mínima para se obter um escoamento contínuo e, por isso, é o valor de maior interesse para engenharia. E por último a tensão limite dinâmica é a mínima tensão requerida para manutenção do escoamento após a desestruturação do material (8).

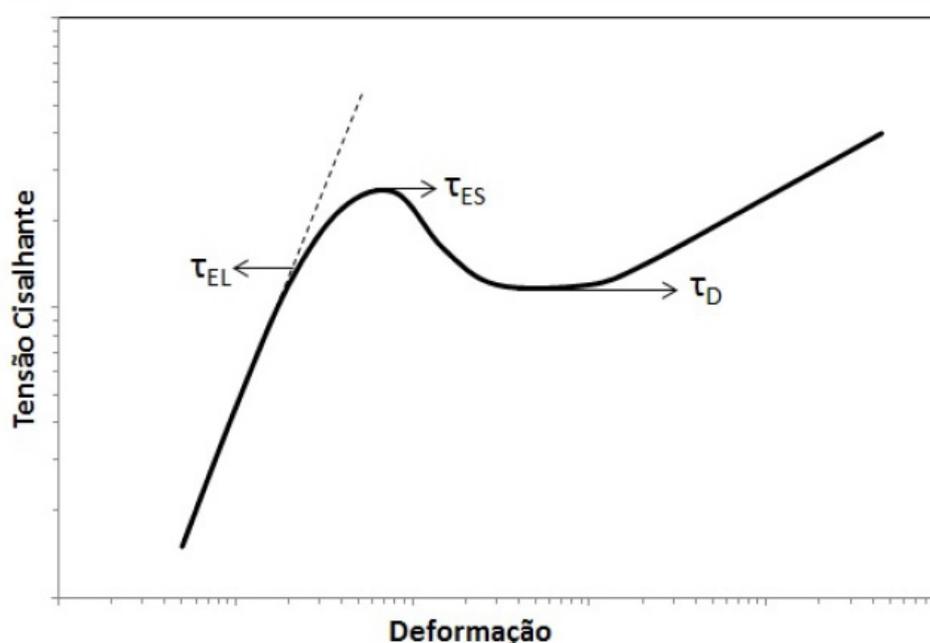


Figura 2 – Modelo de curva de fluxo de materiais viscoelastoplásticos (Kraynik (7))

Muitos trabalhos foram desenvolvidos na tentativa de implementar um padrão confiável para medição da tensão limite de escoamento. Wardhaugh e Boger (9) propuseram diferentes técnicas de medição, como taxa de cisalhamento constante, tensão constante e ensaios oscilatórios. Em seus ensaios, foi utilizada a geometria cone-placa, a fim de garantir aplicação uniforme da tensão de cisalhamento no reômetro de controle de tensão. Os autores distinguiram três diferentes características no acompanhamento do cisalhamento: uma resposta elástica com características *hookeanas*, uma lenta deformação seguida de fratura da estrutura e uma região fraturada. Ainda, destacaram aspectos importantes

que podem influenciar na obtenção da repetibilidade dos resultados como procedimento e geometria utilizada. Segundo Wardhaugh e Boger (9) dentre os métodos adotados, nenhum foi suficiente para mostrar adequadamente todas as características do processo de desestruturação dos materiais viscoelastoplásticos.

Chang et al. (10) afirmam que a análise da tensão limite de escoamento deve ser feita levando em consideração as três tensões limite definidas por Kraynik (8). Os autores concluíram que a tensão limite elástica independe do tempo e da técnica de medição, diferente das tensões limite estática e dinâmica, que dependem tanto da resistência imposta pelo material, quanto do tempo de aplicação da força. Ainda relataram a elevada importância do controle de temperatura e taxa de cisalhamento, tanto para preparar a amostra, quanto durante o experimento. Chang et al. (10) mostraram que maiores taxas de incremento de tensão resultam em maiores valores de tensão limite de escoamento estática e dinâmica.

Coussot et al. (11) apresentaram um método de obtenção da tensão limite de escoamento através da bifurcação da viscosidade. Seus ensaios com bentonita foram feitos em três etapas: pré-cisalhamento da amostra à tensão constante, repouso e aplicação de uma tensão de cisalhamento ao longo do tempo. Eles mostraram que, em baixas tensões de cisalhamento, a taxa de deformação decresce ao longo do tempo e quanto menor a tensão imposta, mais rápida a queda é percebida. Coussot et al. (11) sugerem a existência de duas tensões críticas que dividem o comportamento observado em três regimes diferentes. No primeiro regime, onde a tensão imposta é menor que a primeira tensão crítica, a taxa sempre decresce ao longo do tempo até a cessação do fluxo. A segunda tensão crítica representa o limite no qual acima desse valor a tensão imposta causa um aumento da taxa de cisalhamento levando o fluido a um patamar estável. No terceiro regime, que ocorre quando o valor da tensão aplicada está entre os valores das duas tensões críticas, a taxa primeiro aumenta até um valor máximo e depois decresce rapidamente.

Na literatura ainda não há um consenso quanto aos métodos mais adequados para medição da tensão limite de escoamento. Métodos e geometrias diferentes podem

gerar diferentes respostas do material, exigindo assim uma análise mais criteriosa dos dados obtidos. Tarcha et al. (12) propõem um protocolo de medição da tensão limite de escoamento, realizando uma análise crítica das metodologias existentes. Um aspecto importante citado por eles é que a análise da curva de fluxo não é suficiente para entender a transição entre os comportamentos sólido e líquido do material. Em ensaios de incremento de taxa de cisalhamento, eles observaram que há uma dificuldade imposta pelo reômetro de controlar a taxa próxima à tensão limite de escoamento. Os ensaios de controle de tensão foram considerados mais adequados quando o reômetro *stress controlled* é empregado. Apesar da superioridade do método de controle de tensão, a tensão limite dinâmica só foi detectada em ensaios com controle de taxa. Eles relatam, ainda, a importância em atingir o regime permanente a cada nível de tensão, a fim de garantir que o material teve tempo suficiente para desestruturar. A dificuldade em determinar corretamente a tensão limite de escoamento é ampliada quando a desestruturação do material é dependente do tempo de aplicação da tensão, como nos fluidos tixotrópicos.

Quando os primeiros estudos sobre materiais tixotrópicos surgiram por volta de 1920, o conceito de tixotropia não mencionava sua dependência com tempo. Schalek e Szegvari (13) constataram que, em seus experimentos com géis, o material apresentava fluidez quando submetido a agitação e reestruturação após a suspensão. Pryce-Jones (14) definiu tixotropia como “o incremento da viscosidade em um estado de repouso e a redução da viscosidade quando submetido à tensão de cisalhamento”. Como na definição anterior, a dependência temporal do fenômeno não é mencionada. A dependência temporal foi introduzida por Barnes (13) com a definição de tixotropia como a queda da viscosidade com o tempo quando aplicada uma tensão constante e a recuperação do material após sua suspensão. Barnes (13) explica o fenômeno de reestruturação sendo fator de colisões internas e movimentos *brownianos* que podem ocorrer durante a recuperação e também simultaneamente ao cisalhamento.

Um modelo razoável que descreve o comportamento tixotrópico de muitos fluidos foi apresentado por Houska (15). O modelo é baseado na cinética estrutural que depende

do parâmetro escalar λ . Esse parâmetro varia de zero (que corresponde a quebra total da estrutura) a 1 (denotando outro extremo que representa a reconstrução completa das estruturas). Esse tipo de modelo consiste em duas equações. A primeira associa a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento para um valor fixo de λ , dada pela Eq. 1.3a, e a segunda, dada pela Eq. 1.3b, descreve a variação de λ com o tempo.

$$\tau = \tau_{y0} + \tau_{y1}\lambda + (k + \Delta k\lambda) \dot{\gamma}^p \quad (1.3a)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1 - \lambda) - b\dot{\gamma}^q\lambda \quad (1.3b)$$

Onde τ_{y0} representa a tensão limite permanente e τ_{y1} representa a parte tixotrópica da tensão limite de escoamento, ou seja, o que pode deteriorar com o tempo. Os parâmetros a e b representam a taxa de reconstrução e desestruturação constantes, respectivamente. k , Δk , p e q são parâmetros do modelo e são determinados de forma experimental. A Eq. 1.3b, descreve um equilíbrio dinâmico entre a parcela de reconstrução da estrutura (primeiro termo da equação) e a parcela de desestruturação (segundo termo da equação). Nota-se que a taxa de desestruturação depende do valor de λ e da taxa de cisalhamento, enquanto a taxa de reconstrução depende apenas do número de estruturas que existem em qualquer instante de tempo.

A tixotropia é dada pela alteração gradual da estrutura de um material com o tempo, quando submetido ao cisalhamento. A tixotropia exerce uma grande influência na medição da tensão limite de escoamento, pois o fluido pode não escoar imediatamente após a aplicação da tensão, e sim levar um tempo mais longo para desestruturar. O incremento de tensão deve seguir um rigoroso protocolo que garanta que o regime permanente seja atingido (12).

Além do fenômeno tixotropia, outros fatores podem influenciar na medição da tensão limite de escoamento. Há vários trabalhos na literatura que buscam compreender de que forma e com que intensidade os fatores influenciam nas propriedades reológicas. Muitos

trabalhos são voltados para avaliação da estrutura do óleo em diferentes temperaturas. Como esperado, as pesquisas concluíram que a estrutura gelificada se torna mais resistente com o decréscimo da temperatura (16, 17, 18). Já Kané et al. (17) e Visintin et al. (19) exploraram o fator taxa de resfriamento e concluíram que a tensão limite de escoamento aumenta com a redução da taxa de resfriamento para resfriamento estático. No entanto, Webber (16) concluiu exatamente o contrário em seus estudos com óleo mineral lubrificante. Lee et al. (20) observaram que a tensão limite de escoamento aumenta com a taxa de resfriamento para baixos valores e diminuem para altos valores. Em ensaios com resfriamento dinâmico, Venkatesan et al. (21) mostra que a tensão limite escoamento aumenta com o incremento da taxa de resfriamento. Outro fator, também sem consenso entre autores na literatura, é o efeito do tempo de espera entre o resfriamento e o reinício do escoamento. Wardhaugh e Boger (22) e Chang et al. (23) não observaram mudanças nas propriedades reológicas mesmo depois de longos períodos de repouso. Já Lin et al. (18) observaram a formação de uma estrutura mais forte com o incremento do tempo de espera.

Não tão presente assim na literatura, o processo de cisalhamento durante o resfriamento também representa grande influência nos parâmetros reológicos. Venkatesan et al. (21) fizeram experimentos com óleos parafínicos e constataram que, até um certo valor de tensão aplicada durante o resfriamento, é possível notar um incremento da tensão limite de escoamento. Após esse valor, a tensão limite decresce com o aumento da tensão aplicada. Utilizando um microscópio de luz polarizada cruzada para aquisição de imagens é possível notar que, para menores taxas durante o resfriamento, há formação de uma menor quantidade de cristais, no entanto, de maior tamanho. Kané et al. (17) estudaram a influência do resfriamento dinâmico na temperatura de gelificação. Kané et al. (17) mostram que quanto maior a tensão aplicada durante o resfriamento, menor é a temperatura de gelificação, ou seja, a formação da estrutura gelificada é adiada. Já para experimentos aplicando taxa, a formação da estrutura gelificada pode ser totalmente suprimida.

1.2.2 O Óleo Parafínico

O petróleo parafínico é composto por hidrocarbonetos parafínicos, aromáticos e naftênicos em proporções variáveis e podem conter impurezas como enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais. As parafinas são hidrocarbonetos saturados de cadeias longas e alto peso molecular. No reservatório, onde a temperatura é tipicamente alta, a parafina encontra-se dissolvida no petróleo. Quando o petróleo passa por uma fase de resfriamento durante o processo de produção, a parafina sofre um processo de cristalização, havendo formação de uma rede cristalina que confere ao óleo uma estrutura gelificada. O processo de cristalização do petróleo se inicia ao atingir a temperatura inicial de aparecimento de cristais, comumente chamada de TIAC. Nessa temperatura, há precipitação da parafina, ou seja, formação dos primeiros sólidos no óleo. Abaixo da TIAC, o fluido passa a apresentar comportamento viscoelástico característico de fluidos não newtonianos. Teoricamente, a TIAC é uma propriedade puramente termodinâmica, independente das condições de operação. Continuando o processo de resfriamento, outro ponto característico do estado de fluidez do petróleo é a Temperatura de Gelificação (TG), onde o óleo começa a apresentar características de gel, como viscoelasticidade. Nessa temperatura, a estrutura formada por parafina gelificada consiste em uma rede cristalina com uma matriz oleosa. Diferente da TIAC, a TG depende das condições de fluxo (24).

Em temperaturas mais baixas que a TG, há formação de cristais de maiores dimensões que interagem uns com os outros em um processo de floculação. Nessa fase do processo, o petróleo passa de um comportamento viscoelástico para um comportamento viscoelastoplástico, com uma tensão limite de escoamento. A tensão mínima para fluir aumenta à medida em que a temperatura reduz e varia com a quantidade de parafina presente no petróleo. Óleos mais parafínicos apresentam tensões limites de escoamento maiores do que óleos com pouca presença de parafina em sua composição. Quando o material gelifica, o material deixa de fluir.

A estrutura que se forma ao fim do resfriamento é dependente do histórico de térmico e de cisalhamento a qual o fluido foi submetido. Compostos como resinas e

asfaltenos, presentes no petróleo, também influenciam o processo de cristalização das parafinas, modificando o material gelificado, conforme relatos de Venkatesan et al. (21) e Soares et al. (24). Além desses, outros fatores influenciam no processo de gelificação do material como os efeitos radiais e axiais no tubo, que levam a formação de gradiente radial de temperatura, que faz com que camadas diferentes de estruturas sejam formadas, e conseqüentemente, diversas tensões limites de escoamento são encontradas no mesmo petróleo (24). Todo o cenário acima representa um problema quando se fala em reinício da produção. As temperaturas dos reservatórios de petróleo variam de 60 °C a 120 °C, não sendo esse um problema para o escoamento, já que acima de 40 °C, o petróleo comporta-se como fluido newtoniano. Muitas vezes essa condição é mantida durante toda a produção do petróleo. No entanto, poucas horas de parada são suficientes para que haja grande formação de cristais de parafinas, onde as características do fluido são completamente alteradas. O reinício da produção, após a formação da estrutura gelificada, pode requerer pressões elevadas. A determinação da tensão limite de escoamento permite o dimensionamento adequado do sistema de bombeio.

1.3 Descrição do Problema

O presente trabalho, de uma forma experimental, visa submeter o óleo parafínico a um cenário que seja o mais próximo possível das condições reais de produção, a fim de realizar estudos mais aprofundados das suas características reológicas. Neste trabalho, o óleo parafínico foi submetido a baixas temperaturas com o objetivo de simular o cenário de parada e reinício de produção de poços marítimos. Em baixas temperaturas, o óleo gelifica e suas propriedades reológicas são alteradas tornando-o um material mais resistente ao escoamento. O material formado foi submetido a ensaios reológicos de tensões fixas e rampas de tensão utilizando uma geometria ranhurada a fim de identificar a tensão limite de escoamento. Para simular o resfriamento dinâmico, uma tensão constante foi imposta durante o resfriamento e seu efeito foi comparado com o resfriamento estático.

2 Abordagem Experimental

Neste capítulo são apresentados os equipamentos e procedimentos utilizados neste trabalho, seguindo os principais conceitos obtidos com a revisão bibliográfica, para atingir o objetivo do estudo. Também é apresentado a caracterização do óleo e os testes de repetibilidade. Finalizando, são apresentadas as metodologias empregadas para promover os testes com resfriamento dinâmico.

2.1 Equipamentos Utilizados

Os ensaios foram realizados em um reômetro comercial de controle de tensão modelo *Haake Mars II*, fabricado pela *ThermoScientific* na Alemanha. Para imposição da temperatura desejada nos experimentos utilizou-se um banho com circulador, modelo *Haake Phoenix II C25P*, do mesmo fabricante, preenchido com uma mistura de 50% de água e 50% de mono-etilenoglicol. A máxima taxa de resfriamento da amostra obtida com esse banho durante o teste foi de $0,6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, valor semelhante ao das ocorrências de campo verificadas pelas companhias de petróleo. Algumas medidas foram tomadas para reduzir as diferenças entre o valor imposto ao banho e o valor medido no reômetro como a instalação de um isolamento térmico nas mangueiras de circulação do fluido refrigerante. Um bom controle de temperatura deve ser garantido devido à grande influência do histórico do resfriamento às propriedades do petróleo.

Foi selecionada a geometria placas paralelas ranhurada com diâmetro de 35 mm , fabricada em titânio, mostrada na Fig. 4 . A geometria escolhida permite impor um espaçamento específico para cada tipo de material a fim de evitar escorregamento causado pela cristalização do petróleo, fenômeno recorrente quando se trata de geometrias que possuem limites entre as paredes na mesma ordem de grandeza dos cristais formados pela estruturação do fluido.

Diferente da geometria cone-placa, representada na Fig. 5, para a qual a deformação e a taxa de deformação são uniformes, na geometria de placas paralelas, os dois parâmetros variam linearmente com o raio da geometria. Porém, para fluidos não newtonianos, é possível que a tensão de cisalhamento tenha uma relação não-linear com o raio da geometria, tornando o escoamento não homogêneo. Devido a essa falta de homogeneidade, a correção de *Weissenberg-Rabinowitsch* (W-R) (25), dada pela Eq. 2.1, foi avaliada para correção da tensão.

$$\sigma_R = \frac{2M}{\pi R_g^3} \left(\frac{3}{4} + \frac{1}{4} \frac{d \ln M}{d \ln \dot{\gamma}_R} \right) \quad (2.1)$$

Onde R_g é o raio da geometria, M é o torque imposto pelo reômetro e σ_R e $\dot{\gamma}_R$ são a tensão e a taxa de deformação na borda da geometria, respectivamente.

O tamanho da fenda foi determinado através dos resultados dos ensaios de Tarcha et al. (12) com diferentes fendas. A variação da fenda não demonstrou impacto significativo, conforme pode ser observado na Fig. 3. O estudo foi limitado em $0,75 \text{ mm}$, pois a amostra perdeu contato com a placa superior para fendas maiores. A fenda usada nos ensaios deste trabalho foi de $0,5 \text{ mm}$. A amostra recebeu isolamento térmico durante os ensaios através de uma capa de *teflon* bipartida que, além de evitar a troca térmica entre a amostra e o meio externo e evitar o acúmulo de água condensada na placa inferior, também foi útil para reduzir a evaporação de compostos leves.

2.2 Amostra de Petróleo Parafínico

O petróleo parafínico utilizado nos experimentos foi fornecido pela empresa Petrobras. O óleo é leve, livre de água e contém pouco mais de 3% de asfaltenos e resinas em sua composição. O óleo utilizado no presente trabalho trata-se do mesmo óleo utilizado no trabalho desenvolvido por Tarcha et al. (12). Todo o volume foi aquecido até 70°C por uma hora, visando promover a perda de produtos leves da composição do petróleo, assegurando assim à estabilização da amostra. Em seguida, o recipiente foi agitado manualmente para

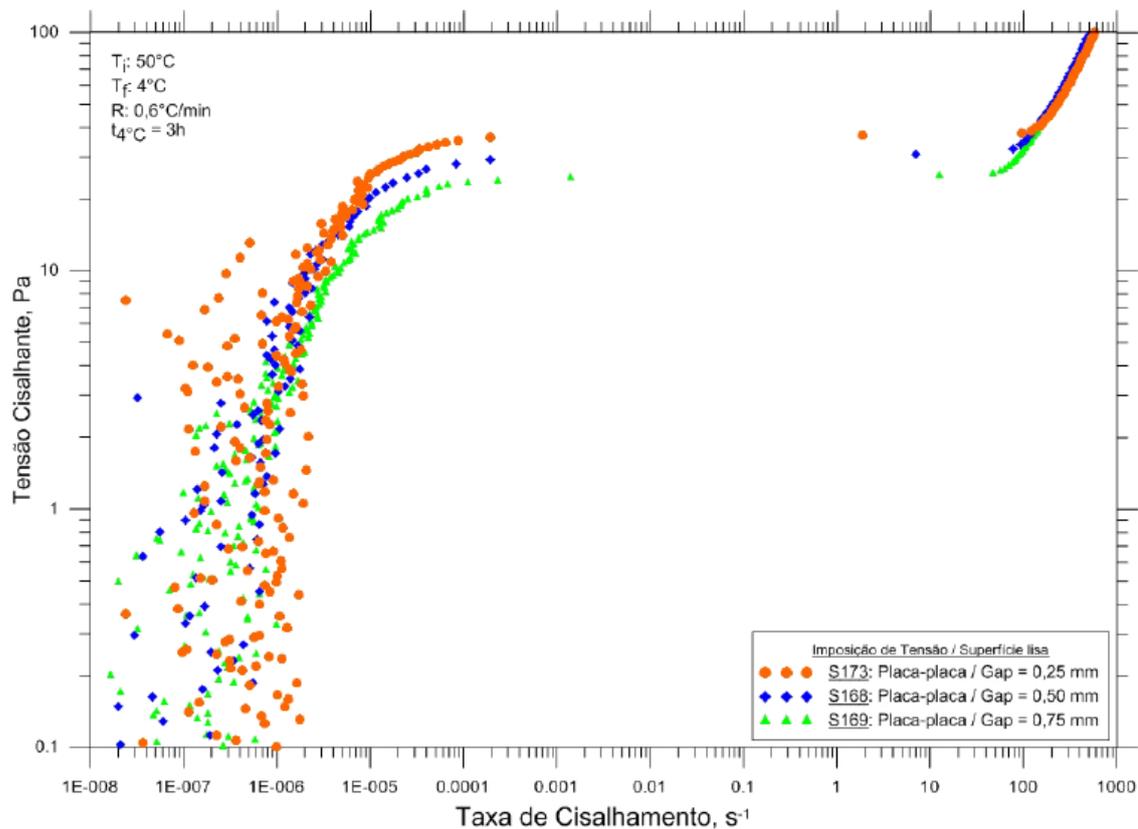


Figura 3 – Ensaio com imposição de tensão, na geometria placa-placa com superfície lisa, em três valores de fenda (Tarcha et al. (12))

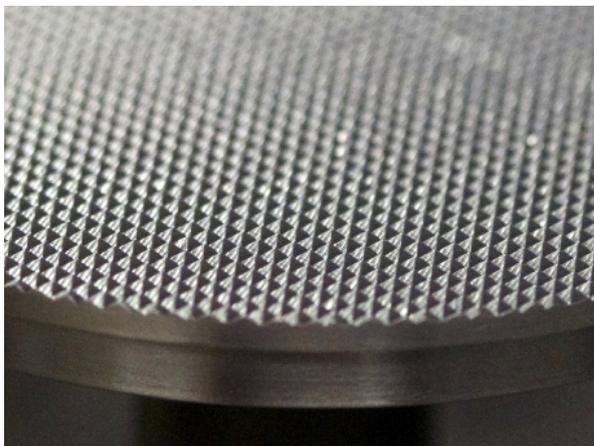


Figura 4 – Detalhes da geometria de placa paralela ranhurada

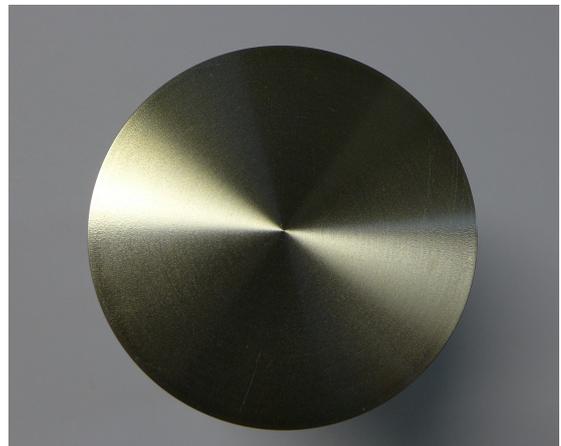


Figura 5 – Detalhes da geometria cone-placa com superfície lisa

homogeneização do fluido e distribuído em frascos de vidro de 500 ml, próprios para amostras laboratoriais. A geometria selecionada placas paralelas com a fenda de 0,5 mm requer 0,5 ml de amostra a qual é coletada com uma pipeta de 1 ml. Como os frascos com as amostras ficam armazenados em temperatura ambiente é possível haver formação de cristais de parafinas. Para evitar a coleta de amostras diferentes em cada ensaio, este

trabalho seguiu o padrão sugerido por Tarcha et al. (12). Dessa forma, três passos foram rigorosamente realizados no início de cada experimento para garantir a homogeneização das amostras e evitar uma extração diferente a cada ensaio. São eles: 1) agitação do frasco por um minuto e meio manualmente; 2) coleta imediata da amostra usando a pipeta; 3) inserção da amostra na placa inferior do reômetro. Como ressaltado por Tarcha et al. (12), alguns autores sugerem o aquecimento da amostra antes de cada coleta para garantir a homogeneização. Já Marchesini et al. (26) mostraram preocupação com esse procedimento, pois a realização de muitos ensaios implica uma quantidade alta de ciclos térmicos no petróleo, o que pode causar alterações em sua composição.

Para verificar a confiabilidade desse procedimento, Tarcha et al. (12) realizou ensaios aplicando uma taxa de deformação constante igual a 150s^{-1} após o processo de resfriamento e repouso da amostra por 1 hora. Os dados da viscosidade ao longo do tempo, na Fig. 6, dos ensaios realizados repetidamente mostram que esse procedimento é razoável e proporciona homogeneização suficiente do material, o que permite a coleta de amostras iguais.

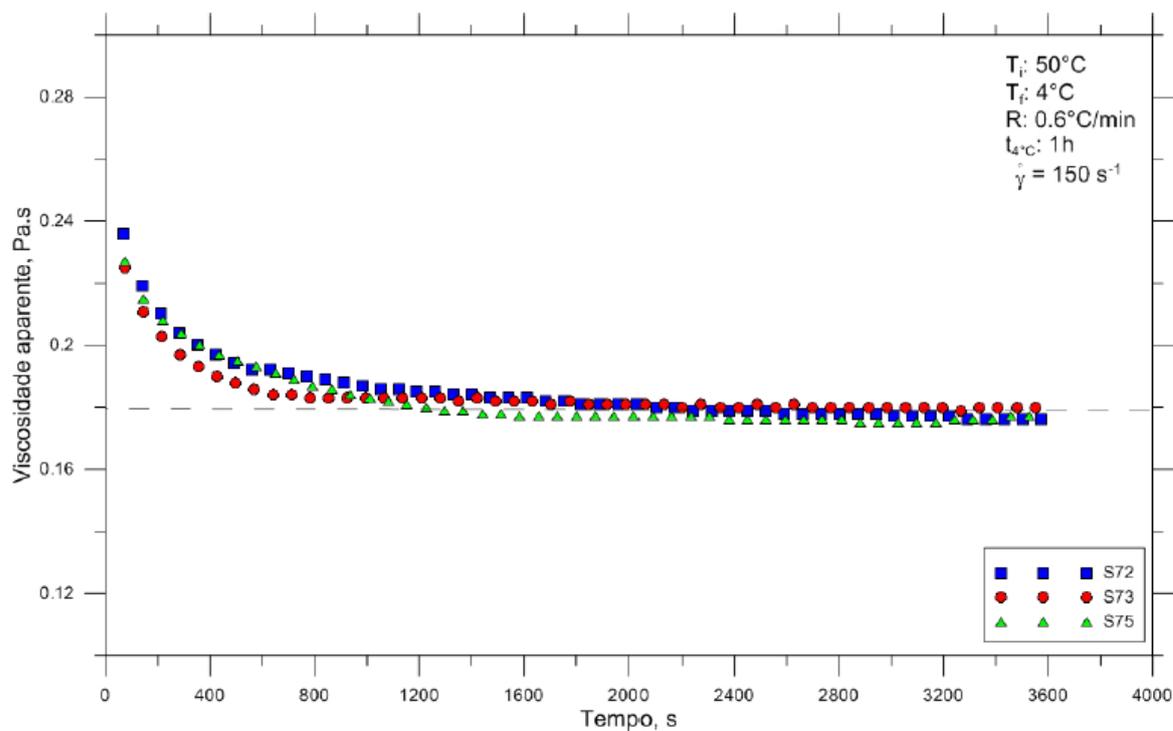


Figura 6 – Verificação da repetibilidade com ensaio de taxa de deformação constante (Tarcha et al. (12))

2.3 Procedimento

O procedimento que antecede o início do ensaio tem por objetivo garantir a repetibilidade no momento da amostragem, evitando, assim, pipetagem do óleo com diferentes concentrações de parafina. Além disso, o procedimento visa obter o mesmo histórico de resfriamento para todas as amostras. Tarcha et al. (12) desenvolveu um procedimento que foi seguido no presente trabalho. O procedimento inicia com a etapa de preparação da amostra com um minuto e meio de homogeneização, transferência do óleo do frasco para o reômetro usando pipeta de 1 ml , seguido pelo ajuste imediato da fenda para $0,5\text{ mm}$, terminando essa primeira etapa com o isolamento da amostra com a capa de *teflon*. Passada a etapa inicial, a amostra está pronta para iniciar o resfriamento até a temperatura de interesse deste trabalho. Os parâmetros reológicos são altamente influenciados pelo histórico de temperatura e cisalhamento e, por esse motivo, antes de iniciar a etapa de resfriamento, a amostra é submetida a temperatura de 50°C para que qualquer estrutura formada à temperatura ambiente seja dissolvida. Esse procedimento é fundamental para obter o mesmo histórico de resfriamento em todos os ensaios e, conseqüentemente, a formação de estruturas similares. Dessa forma, a etapa térmica é feita da seguinte maneira: a amostra é aquecida de 25°C até 50°C e permanece nesse valor por 30 minutos para dissolução completa dos cristais. Ao final desse período, dá-se início o resfriamento da amostra que vai de 50°C a 4°C a uma taxa de $0,6^\circ\text{C}/\text{min}$. Após atingir 4°C , o óleo continua em um processo de estruturação por um tempo pré-determinado. A Fig. 7 mostra o crescimento da tensão limite de escoamento em períodos de 1, 2 e 3 horas de espera após atingir 4°C , evidenciando que, para tempos abaixo de 2 horas, o óleo ainda está em processo de parafinação. Tempos maiores não foram estudados neste trabalho devido ao risco de comprometer a integridade das amostras em ensaios muito longos. Nos demais ensaios, o tempo utilizado foi de 3 horas. A estrutura formada na gelificação sofre grande influência do histórico de resfriamento. Por isso, diferentes taxas de resfriamento e durações do ensaio podem formar materiais com características distintas, o que não significa necessariamente erros de procedimento. No entanto, é importante elaborar e executar um procedimento padrão a fim de buscar estruturas similares e que simulem as ocorrências de campo.

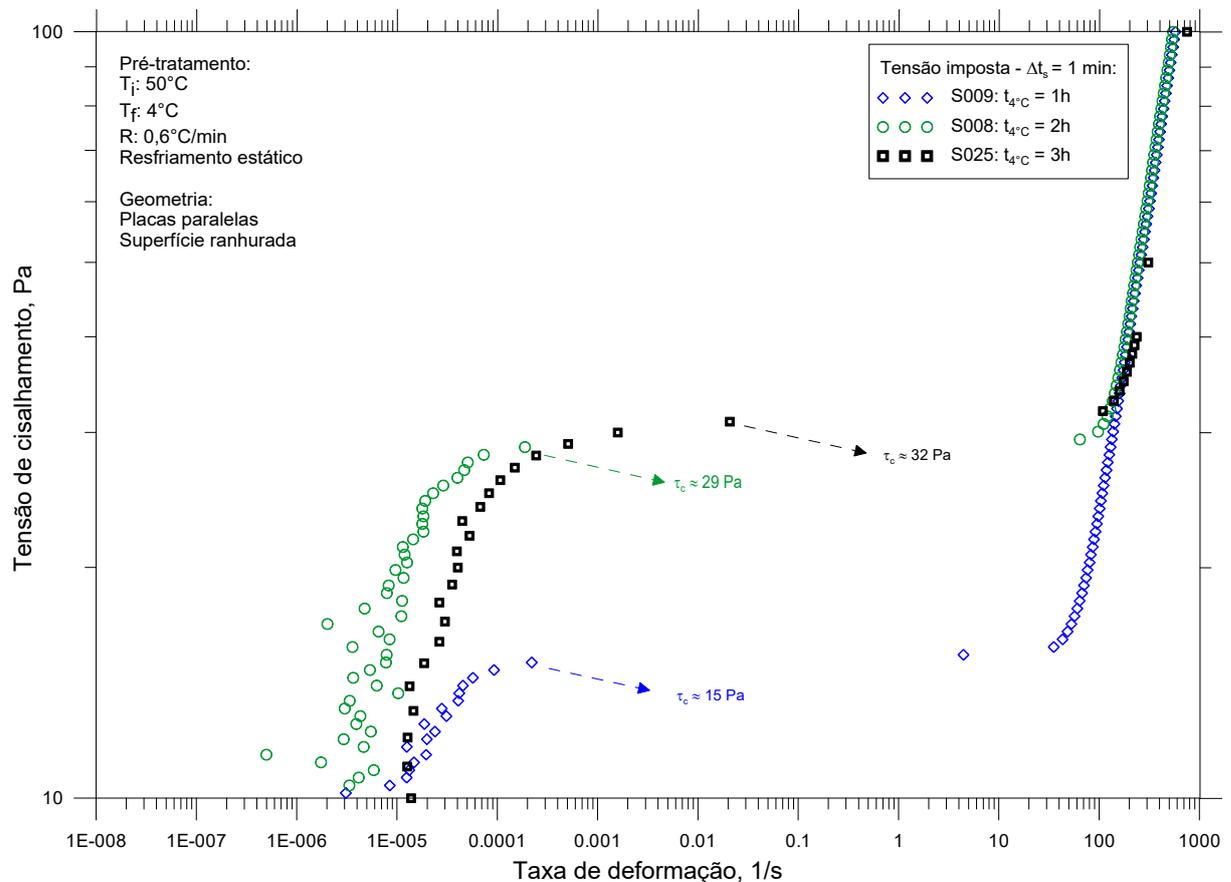


Figura 7 – Avaliação do tempo de estruturação do fluido

2.4 Descrição dos Experimentos Realizados

Dois tipos de experimentos foram utilizados neste trabalho. Os dois foram realizados com imposição de tensão de cisalhamento e não de taxa. No primeiro, foi programado incrementos de tensão de 0,1 Pa a 100 Pa dividido em 50 degraus de tensão, cada um com 60 segundos de duração, conforme representado na Fig. 8. Ou seja, os ensaios de incremento de tensão foram feitos por incremento discreto de tensão, onde configura-se o número de passos e o tempo em que a tensão deve permanecer em cada passo. O incremento de tensão é feito pelo reômetro ao fim do tempo pré-determinado. A duração dos passos (Δt_s) inserido nesse teste deve ser suficiente para que o regime permanente seja atingido. Tarcha et al. (12) realizou ensaios com passos curtos de 1 minuto e longos de 30 minutos e constatou que os dados obtidos com as duas durações apresentaram excelente concordância, mostrando que 1 minuto foi suficiente para atingir o regime permanente. Os ensaios desse

trabalho foram realizados com $\Delta t_s = 1 \text{ min}$. O outro tipo de ensaio realizado foi o de aplicação de apenas uma tensão cisalhante por um longo período, neste trabalho, limitado em 4 horas. Nos dois métodos utilizados, o óleo passou pelo mesmo pré-tratamento descrito na seção anterior.

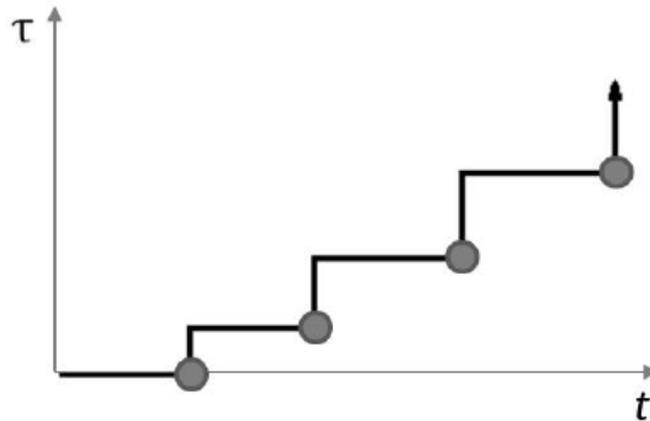


Figura 8 – Incremento discreto de tensão com duração Δt_s entre passos

Os ensaios de aplicação de uma tensão de cisalhamento constante foram realizados com uma duração máxima de 4 horas. Tempos maiores não foram utilizados devido à ocorrência de degradação da amostra, conforme citado por Tarcha et al. (12). Tarcha et al. (12) realizou ensaios de longa duração a fim de avaliar a degradação da amostra através do análise da viscosidade ao longo do tempo. No ensaio foi aplicada uma tensão constante de 50 Pa por 12 horas após resfriamento e repouso da amostra. Os resultados, apresentado na Fig. 9, mostraram um incremento acentuado da viscosidade após 4 horas de ensaio, que pode ter ocorrido devido a liberação de componentes leves da amostra, causando uma variação intensa na sua composição.

Ensaio com resfriamento dinâmico foram feitos variando a tensão durante o resfriamento de 1 Pa a 20 Pa . Durante o resfriamento, a tensão imposta foi mantida fixa até o final do resfriamento. Após atingir a temperatura de 4°C , a tensão foi cessada e a amostra foi mantida em repouso por 3 horas. Após as 3 horas, o material foi cisalhado conforme o método de incremento discreto de tensão descrito acima. Neste ensaio é possível observar o comportamento do material e sua tensão limite de escoamento.

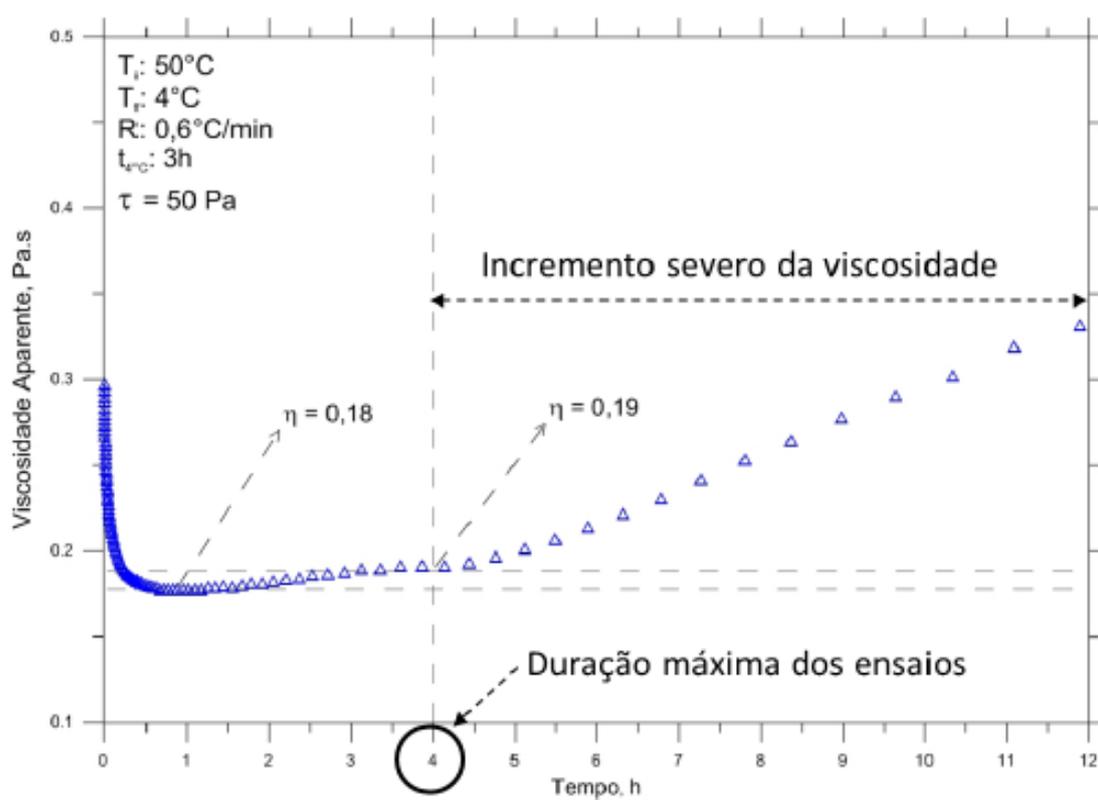


Figura 9 – Avaliação da viscosidade ao longo do tempo para determinação da duração máxima dos ensaios (Tarcha et al. (12))

3 Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados dos testes experimentais preliminares de avaliação do tipo de geometria utilizada e avaliação temporal. Também são apresentados os resultados dos testes experimentais com resfriamento estático e dinâmico e uma análise da tensão limite de escoamento entre os dois tipo de resfriamento.

3.1 Resultados Preliminares

A avaliação temporal foi feita através de ensaios com imposição de tensões fixas, que variaram de $10 Pa$ a $100 Pa$, com geometria ranhurada. A Fig. 10 exibe as deformações obtidas ao longo do tempo. É possível notar que o material não desestrutura quando aplicada uma tensão abaixo de $\tau < 30 Pa$. Já para tensões maiores, o material se desestrutura. O tempo mínimo necessário para atingir a deformação crítica, dando início a desestruturação do material, muda de acordo com a tensão imposta, deixando evidente a dependência do material com o tempo. Observa-se que, quanto maior a tensão aplicada, menor é o tempo de ruptura do material. Ao aplicar $\tau = 30 Pa$, a ruptura do material ocorre em 165 segundos, mas quando aplicado $\tau = 50 Pa$, a quebra ocorre em 31 segundos. Para $\tau < 30 Pa$, as deformações apresentaram crescimento suave e linear, o que resulta em uma taxa de deformação constante. É importante notar que mesmo que a quebra da estrutura tenha ocorrido em tempos diferentes, o patamar de deformação onde esse evento ocorre é o mesmo para diferentes tensões, em torno de 0,1, sugerindo a existência de uma deformação crítica no material. Os resultados de Tarcha et al. (12), apresentados na Fig. 12, são coerentes com os resultados desse trabalho.

O valor da tensão limite de escoamento obtido através destes ensaios não necessita ser corrigido segundo a Eq. 2.1, de W-R. Conforme demonstrado por de Souza Mendes et al. (25), ao aplicar uma tensão abaixo da tensão limite de escoamento, o material se comporta como um sólido e, conseqüentemente, a tensão de cisalhamento varia linearmente

com o raio, tornando a correção desnecessária.

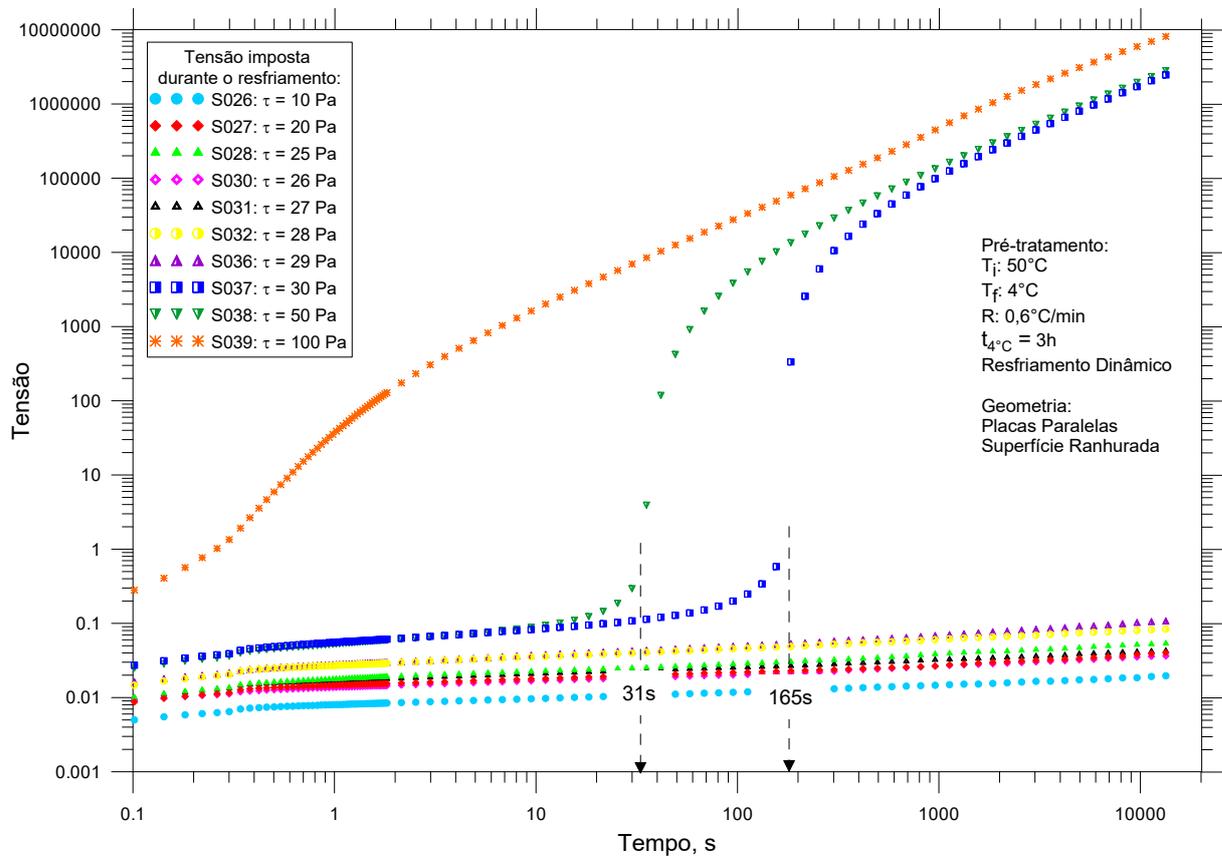


Figura 10 – Deformação em função do tempo para diferentes valores de tensão fixa imposta em diferentes amostras - geometria ranhurada

O escorregamento é um fenômeno que afeta significativamente a medição da tensão limite de escoamento em materiais compostos por suspensões, emulsões, pastas e similares. Segundo Barnes (27), o fenômeno, presente em materiais compostos por sólidos dispersos em uma matriz líquida, ocorre devido ao afastamento da fase sólida em relação à parede. Essa camada líquida que se forma próxima à parede age como um fluido lubrificante devido à diferença entre a baixa viscosidade dessa fase e a viscosidade mais alta da fase sólida quando submetidas à baixa tensão. Segundo Bertola et al. (28) se o escorregamento da parede estiver presente, em taxas de deformação baixas, o cisalhamento localiza-se numa pequena região, com alta taxa de deformação local, enquanto a parte restante do fluido se comporta como um sólido.

Em busca de investigar a relação entre a camada fina formada próxima a parede, relatada por Barnes, com o fato de o material deslizar, Paredes et al. (29) mostram, através

de perfis de velocidade obtidos com Microscopia Confocal associado à um reômetro, que utilizando superfícies lisas (tanto o cone quanto a placa) não há nenhum indício de um gradiente de concentração perto da parede, ou seja, o sistema mostrou-se homogêneo, levando a conclusão de que o deslizamento na parede deve ter uma outra origem. Diferente do que foi mostrado nos perfis de velocidade usando as superfícies lisas, no experimento com superfícies ranhuradas, o deslizamento na parede foi evitado.

Para avaliação do escorregamento, foram comparados ensaios com diferentes geometrias. A geometria ranhurada com fenda de $0,5\text{ mm}$, utilizada no ensaio S025, foi comparada com as geometrias de superfície lisa dos ensaios de Tarcha et al. (12), onde duas geometrias foram empregadas: cone-placa de 60 mm com ângulo de 1° e placas paralelas de 60 mm com fenda de $0,5\text{ mm}$. As curvas de fluxo comparativas entre as geometrias citadas estão representadas na Fig. 11. Em caso de escorregamento, espera-se que a camada depletada imponha menor resistência ao cisalhamento, resultando em um escoamento com menor torque requerido.

A curva de fluxo do ensaio S025 sem a correção de W-R apresentou uma tensão crítica de 32 Pa , coerente com o valor encontrado nos ensaios com tensão fixa, demonstrados na Fig. 10. Ao aplicar a correção de W-R, obtém-se uma tensão crítica de 24 Pa , 25% abaixo do valor sem correção. Considerando que o ensaio com tensão fixa é tido como um dos ensaios mais confiáveis para a determinação da tensão crítica (25), os resultados obtidos mostram que a correção de W-R parece não ser necessária e, por isso, não foi considerada nos demais ensaios.

Comparando os ensaios da Fig. 11 com as três geometrias, os resultados mostraram que os ensaios com geometria lisa apresentam uma tensão crítica menor, variando de 10% a 20%. Essa diferença pode ser causada pelo efeito do escorregamento. Quanto à taxa de deformação, os ensaios com as superfícies lisas apresentaram incremento abrupto na região de quebra do material, que foi de 10^{-4} s^{-1} a 20 s^{-1} . A deformação ocorreu de uma forma menos abrupta no ensaio com a geometria ranhurada, indo de uma taxa de 10^{-2} s^{-1} a 100 s^{-1} .

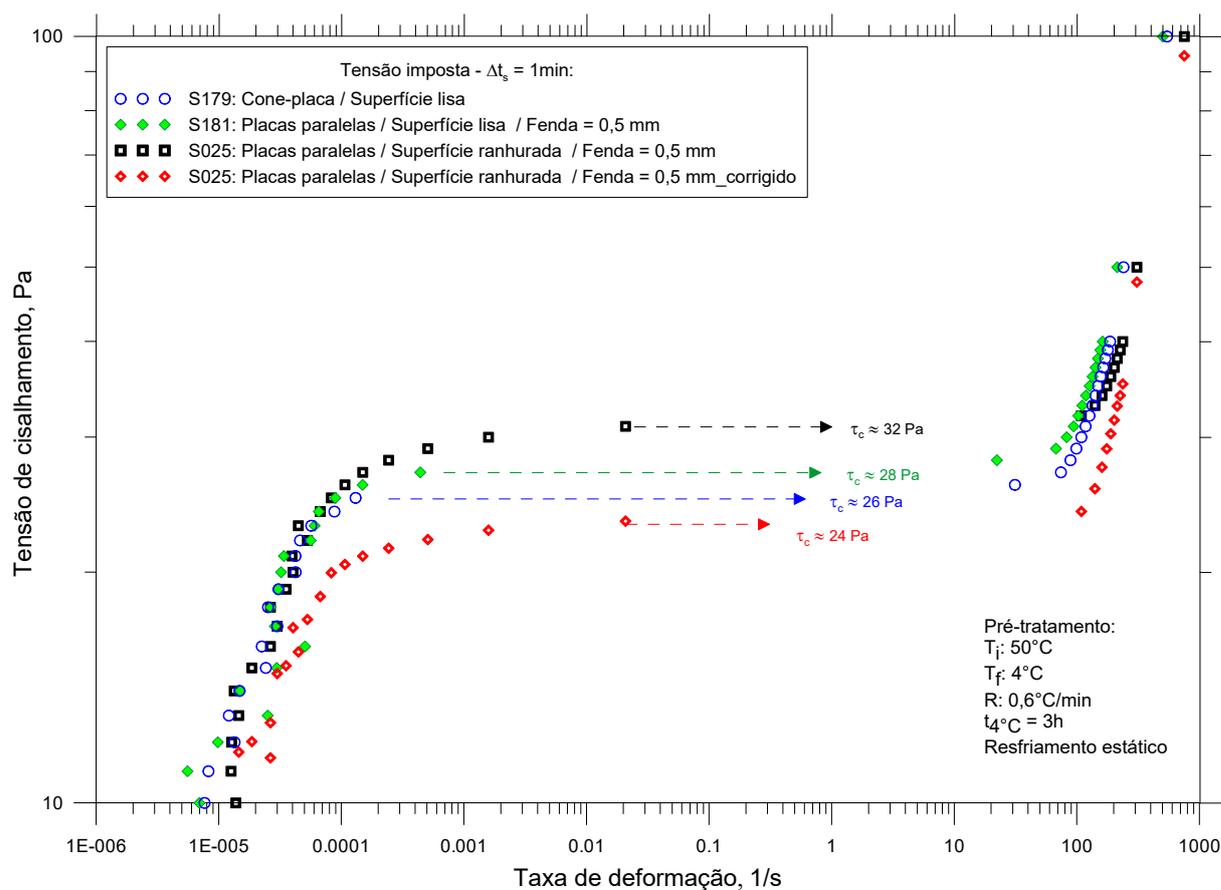


Figura 11 – Avaliação do fenômeno de escorregamento usando diferentes geometrias

Em seus ensaios impondo tensões fixas e utilizando a geometria cone-placa com superfície lisa, Tarcha et al. (12) mostraram que a tensão de ruptura do material foi de 21 Pa. Os resultados estão mostrados na Fig. 12. Nesse ensaio, o efeito do escorregamento parece ser ainda mais significativo, dado que a tensão crítica encontrada é 30% menor que o valor encontrado no ensaio com placa ranhurada.

A Fig. 13 mostra o comportamento da deformação do material do ensaio S025 a cada faixa de tensão imposta em relação ao tempo. Nota-se que a desestruturação completa do material só ocorreu na tensão de 32 Pa. No entanto, é possível notar que a partir da tensão 20 Pa a deformação se mostra crescente após 10 segundos de sua aplicação, indicando que, nessa tensão, o material já iniciou o processo de desestruturação. Além disso, observa-se que a deformação torna-se ainda mais significativa a uma tensão de 30 Pa, sugerindo que a quebra do material poderia ter ocorrido nessa tensão caso o tempo de aplicação da tensão tivesse sido maior. Esse resultado demonstra boa consistência entre o

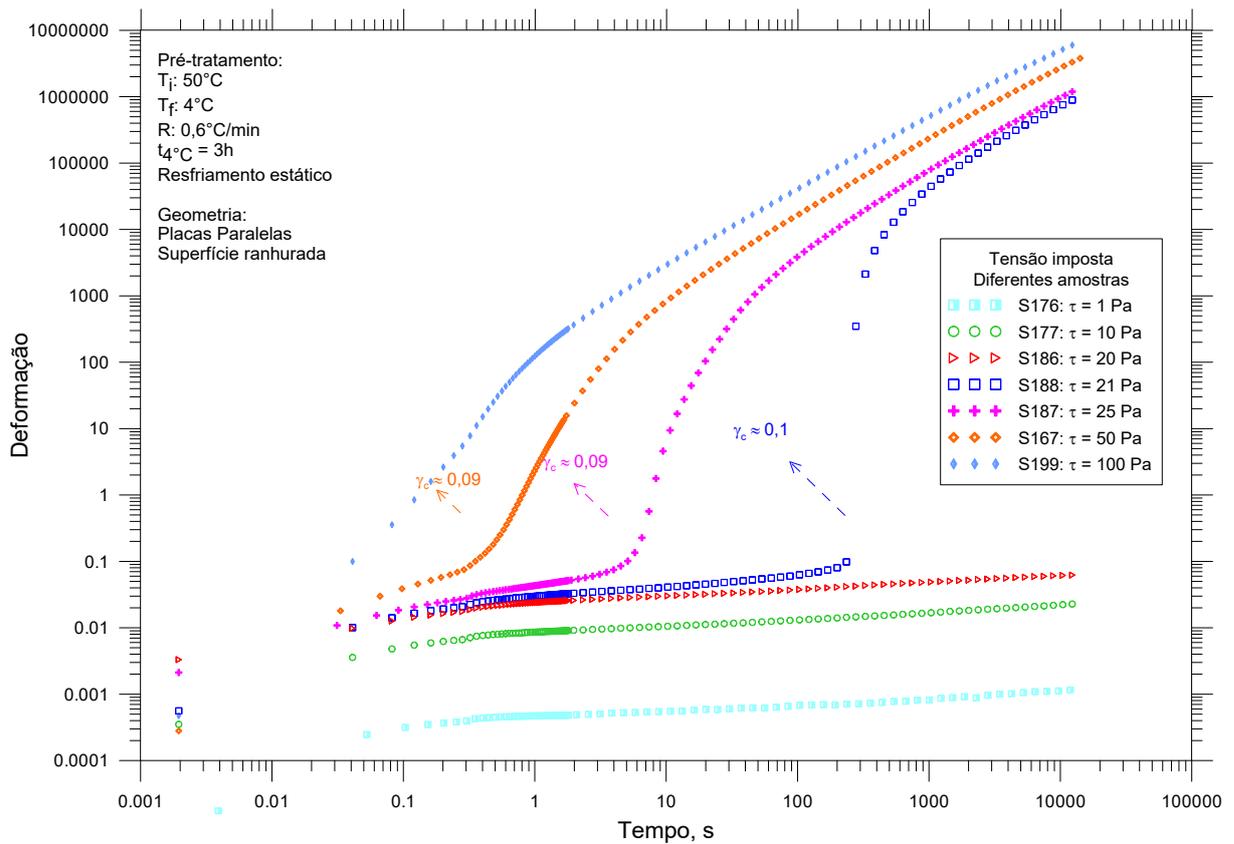


Figura 12 – Deformação em função do tempo para diferentes valores de tensão fixa imposta em diferentes amostras - geometria cone-placa lisa (Tarcha et al. (12))

teste de tensão fixa e o teste de incremento de tensão.

3.2 Resfriamento Dinâmico

Apesar de não ser considerado em muitos trabalhos, o resfriamento dinâmico apresenta grande influência da medição da tensão limite de escoamento, principalmente em escoamento de óleos parafínicos por oleodutos de longa distância. No escoamento por oleoduto, o resfriamento do petróleo ocorre durante o bombeio do fluido, ou seja, é importante observar que o fluido está sob a ação de uma tensão cisalhante antes de entrar em repouso, em caso de paradas de produção.

Nos ensaios com resfriamento dinâmico foram aplicados os mesmos parâmetros dos ensaios S025 com: aquecimento da amostra até 50°C e resfriamento até 4°C; repouso de 3 horas para que fosse completado o período de estruturação do petróleo; início do ensaio impondo tensão, utilizando o método de incremento discreto de tensão. Mas, diferente do

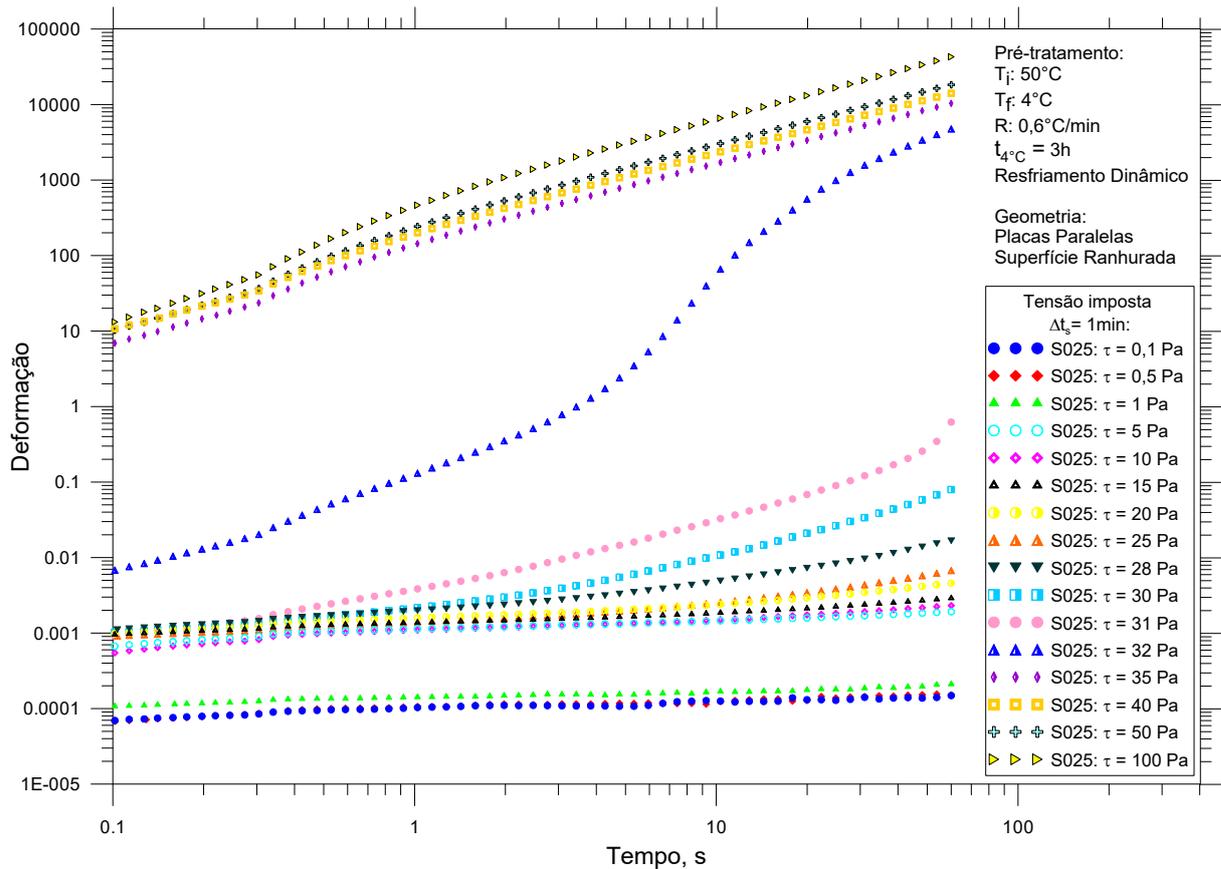


Figura 13 – Deformação ao longo do tempo para passos de tensão imposta

ensaio S025, nos ensaios de resfriamento dinâmico, uma tensão cisalhante constante foi aplicada durante o período de resfriamento. As tensões variaram de 1 Pa a 20 Pa.

A Fig. 14 mostra a taxa de deformação durante a etapa de resfriamento dinâmico. Os dados obtidos nos 10 primeiros segundos indicam que um período transiente é necessário para que o reômetro atinja sua velocidade final. A taxa de deformação se mostra constante até um tempo em torno de 10 minutos, onde a temperatura se encontra a aproximadamente 45 °C, mostrando que, no início do resfriamento, o material encontra-se completamente desestruturado. A partir dessa temperatura a taxa de deformação começa de fato a apresentar uma queda, representada pela estruturação do material.

A Fig. 15a mostra os resultados das curvas de fluxo após o resfriamento dinâmico e repouso de 3 horas. Também foi inserido na Fig. 15a o ensaio com resfriamento da amostra em repouso, representado pelo ensaio S025, que fora a mudança no tipo de resfriamento, todos os outros parâmetros são idênticos aos demais testes da Fig. 15a. A primeira tensão

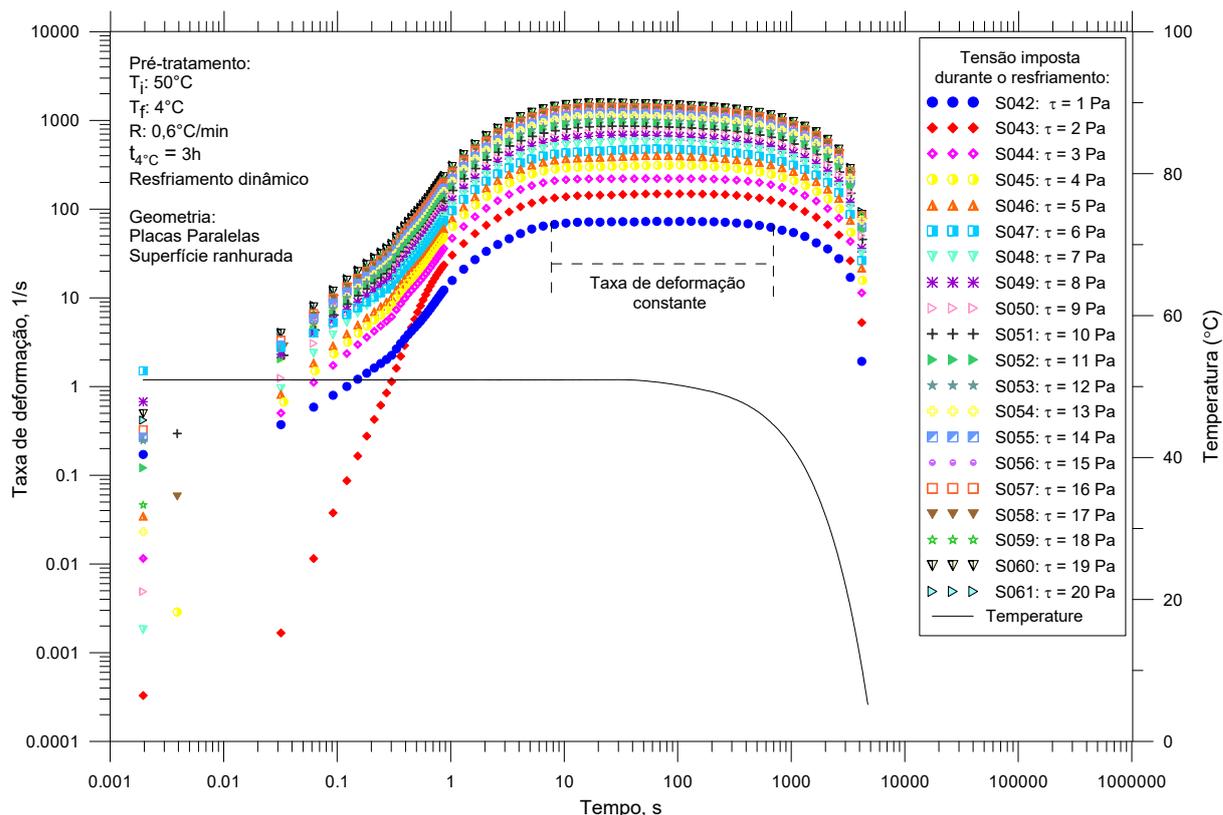


Figura 14 – Taxa de deformação ao longo do resfriamento dinâmico

de cisalhamento imposta durante o resfriamento foi de 1 Pa, representada pelo ensaio S042. Neste ensaio, é possível notar uma queda de aproximadamente 46% da tensão crítica em relação ao ensaio S025. Nos ensaios subsequentes, o incremento da tensão aplicada durante o resfriamento, representou um decréscimo do valor da tensão crítica até um valor mínimo de 2,2 Pa, referente a tensão aplicada durante o resfriamento de 4 Pa, o que representou uma queda de 93% em relação ao ensaio S025.

Tensões maiores foram aplicadas durante o resfriamento, variando de 5 Pa a 19 Pa, com acréscimo de 1 Pa a cada ensaio. Os resultados mostraram um aumento da tensão crítica a cada incremento de tensão, indicando que a partir de 5 Pa a resistência ao escoamento aumentou a cada incremento de tensão, provavelmente associada a movimentos que contribuem para cristalização da parafina. Imagens feitas por Venkatesan et al. (12), utilizando um microscópio de luz polarizada cruzada, mostram a diferença da estrutura formada nos dois tipos de resfriamento, estático e dinâmico. Notou-se uma formação de cristais maiores quando aplicada uma taxa durante o resfriamento, no entanto, os cristais

se apresentaram em menor quantidade em relação ao ensaio do resfriamento estático.

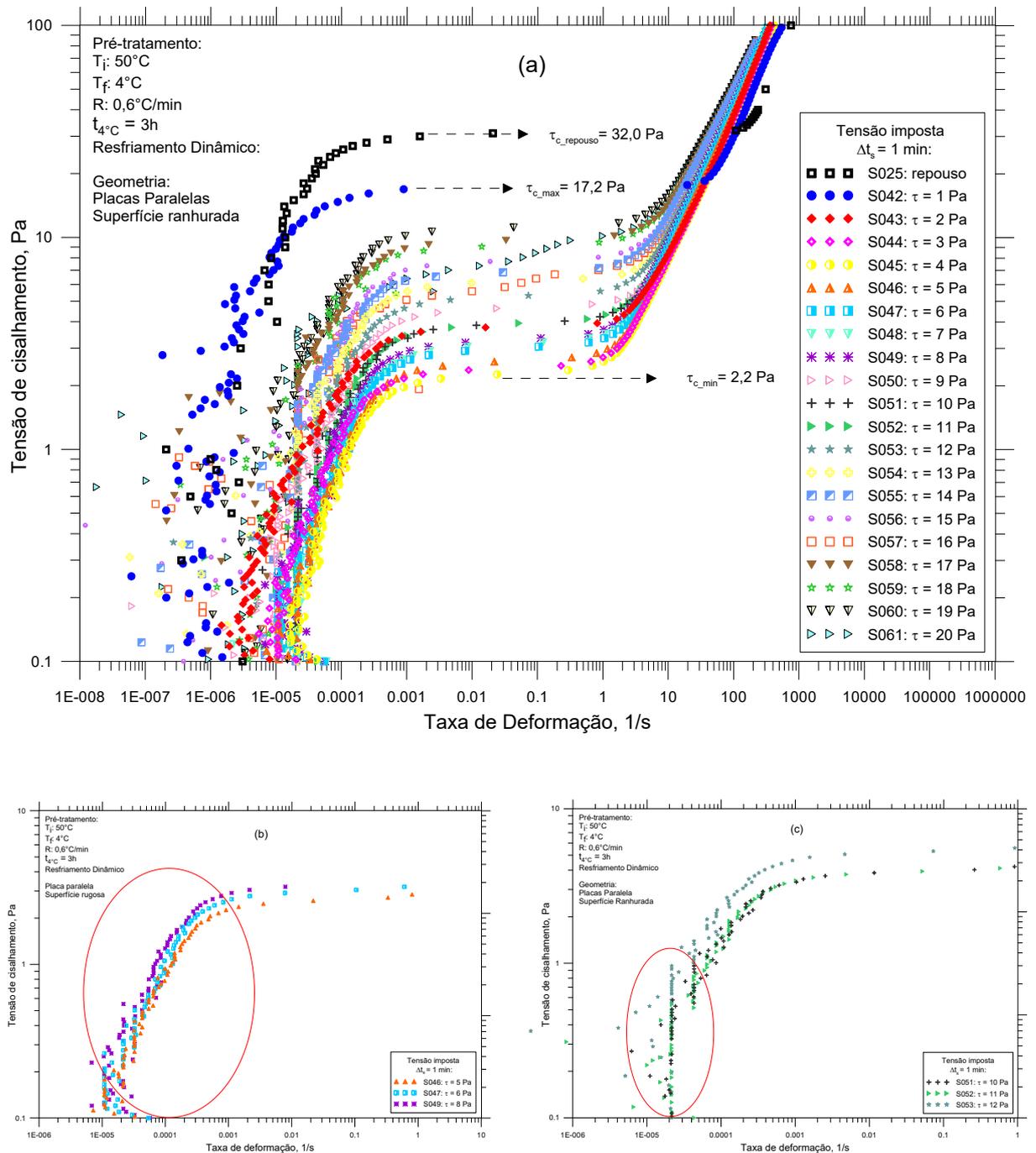


Figura 15 – (a) Curvas de fluxo de ensaios com resfriamento dinâmico; (b) Comportamento viscoso para ensaios com aplicação de baixas tensões durante o resfriamento; (c) Comportamento sólido-elástico para ensaios com aplicação de altas tensões durante o resfriamento.

Ao analisar cada curva de fluxo da Fig. 15a separadamente, observou-se um comportamento alterado quando baixas tensões cisalhantes são impostas durante o resfriamento. O ensaio com resfriamento estático mostra que, apesar do óleo parafínico ser um fluido vis-

coelástico, em baixas taxas, as deformações viscosas e irreversíveis são pouco perceptíveis, e seu comportamento é característico de um sólido elástico. No resfriamento dinâmico, quando aplicadas tensões baixas, entre $1 Pa$ e $8 Pa$, é possível perceber claramente o comportamento newtoniano, mais detalhado na Fig. 15b, onde a parcela viscosa e irreversível se mostra presente até para taxas muito baixas. No entanto, é interessante notar que, quando tensões maiores são aplicadas, entre $9 Pa$ e $20 Pa$, representados na Fig. 15c, as deformações viscosas voltam a ser pouco perceptíveis a baixas taxas.

A Fig. 16 mostra a relação entre a tensão imposta durante o resfriamento e a tensão crítica resultante da curva de fluxo. Diferente dos resultados de Venkatesan et al. (21), nenhum dos ensaios com resfriamento dinâmico apresentou tensão mínima para escoar superior ao valor encontrado no ensaio com resfriamento estático. Venkatesan et al. (21) notaram a existência de um ponto de máximo da tensão crítica, enquanto os resultados aqui apresentados mostraram ter um ponto de mínimo, que ocorreu com a tensão de resfriamento de $4 Pa$. Entretanto, Venkatesan et al. (21) aplicaram em seus ensaios tensões de resfriamento numa ordem de grandeza bem inferior a da tensão crítica de seu óleo parafínico, diferente dos ensaios deste trabalho. Nos ensaios de Venkatesan et al. (21) pequenas taxas de cisalhamento aplicadas durante o resfriamento resultaram em uma grande tensão crítica. No presente trabalho, o maior valor da tensão crítica foi obtido no ensaio com tensão de $1 Pa$, menor tensão aplicada durante o resfriamento.

Apesar dos testes subsequentes apresentarem tensão crítica menor que o ensaio com tensão aplicada de $1 Pa$, a partir de um determinado valor, o incremento de tensão pareceu favorecer a formação de estruturas mais resistentes ao escoamento. Esse aumento da tensão de crítica só foi percebido por Venkatesan et al. (21) quando aplicadas baixas tensões durante o resfriamento. Para tensões maiores, os resultados de Venkatesan et al. (21) mostram um decréscimo da tensão crítica com o aumento da tensão aplicada no resfriamento.

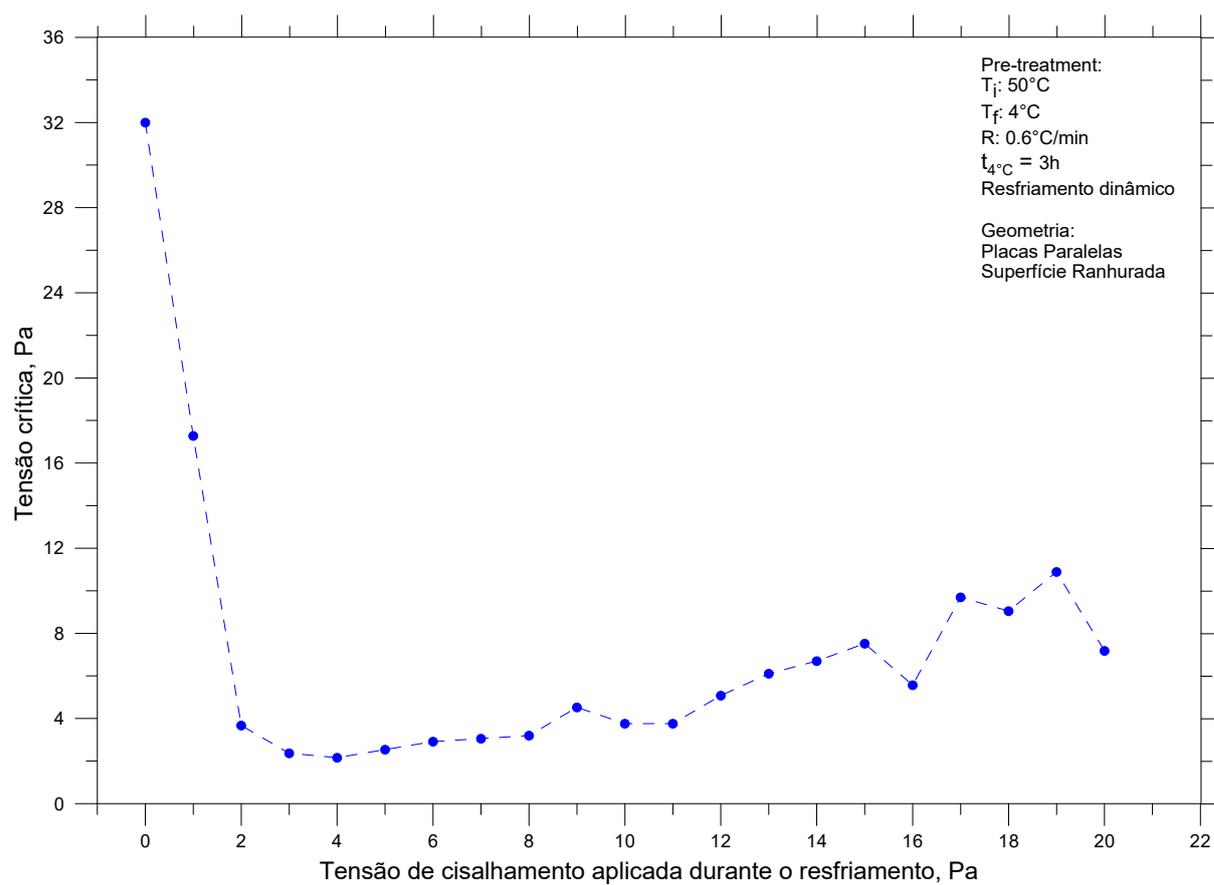


Figura 16 – Relação entre a tensão imposta durante o resfriamento e a tensão crítica da curva de fluxo dos ensaios S042 a S061

4 Comentários Finais

O presente trabalho refere-se ao estudo do escoamento de materiais viscoelasto-plásticos. O fluido utilizado neste trabalho foi um óleo parafínico produzido em ambientes marítimos da costa brasileira de grande interesse comercial. O petróleo foi submetido a baixas temperaturas através de um banho com controle de temperatura para simular a gelificação do óleo durante paradas de produção. Os ensaios foram desenvolvidos em um reômetro de controle de tensão onde o comportamento do material é analisado por meio da imposição de uma ampla faixa de tensão.

Os ensaios com tensão fixa se mostraram eficientes na avaliação temporal do material. Os resultados obtidos evidenciam a característica tixotrópica do material dado que o tempo de desestruturação reduz com o aumento da tensão aplicada. Além disso, o ensaio se mostrou confiável na determinação da tensão limite de escoamento. Os efeitos do fenômeno escorregamento em superfícies lisas foram avaliados para garantir a confiabilidade dos resultados. Para isso, foram comparados ensaios de imposição discreta de tensão para três tipos de geometrias: a geometria de placas paralelas ranhuradas utilizada neste trabalho e duas geometrias com superfície lisa, sendo uma cone-placa e a outra placa-placa, ambas do trabalho de Tarcha et al. (12). Nos ensaios realizados com as geometrias lisas foi observada uma queda na tensão crítica de 10% a 30% em relação aos com geometria ranhurada. A variação pode estar relacionada com o escorregamento, mostrando a influência desse fenômeno em estudos reológicos.

A tensão crítica encontrada no ensaio de incremento de tensão foi consistente com o valor observado no teste de tensão fixa. Concluiu-se, então, não ser necessária a utilização da correção de W-R no presente trabalho. Caso a mesma fosse utilizada, a tensão crítica teria seu valor reduzido em 25%. A análise da deformação do ensaio com a geometria ranhurada ao longo do tempo em cada patamar de tensão imposta revela que o material inicia sua desestruturação próximo a tensão de $20 Pa$ e se completa na tensão de $32 Pa$.

Os resultados sugeriam então que, a partir da tensão de 20 *Pa*, o tempo de aplicação da tensão é o que determinaria a quebra ou não do material. No entanto, essa suspeita não se confirmou nos ensaios de aplicação de tensão fixa, onde material foi quebrado apenas a uma tensão de 30 *Pa*.

A aplicação de uma tensão durante o resfriamento do óleo paraffínico mostrou uma mudança significativa no comportamento do escoamento. Os ensaios mostraram que, ao impor tensões entre 1 *Pa* e 20 *Pa* durante o resfriamento, a tensão crítica diminuiu em relação ao teste com resfriamento estático. A redução da tensão mínima para escoar é mais significativa a baixas tensões durante o resfriamento, entre 1 *Pa* e 4 *Pa*. A partir desse ponto, o fluido volta a mostrar um aumento na sua resistência ao escoamento. Esse comportamento mostra que, num primeiro momento, a tensão imposta ao fluido durante o resfriamento ajuda a desestruturá-lo. Porém, a partir de uma determinada tensão, esse efeito diminui e um mecanismo de estruturação passa a ser favorecido, tornando o material mais resistente ao escoamento.

4.1 Sugestões para Trabalhos Futuros

Na presente seção, são apresentadas algumas sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros: Realizar ensaios de aplicação de tensão constante de longa duração após resfriamento dinâmico da amostra. Impor, durante o resfriamento da amostra, tensões abaixo de 1 *Pa* e próximas ao valor da tensão crítica do fluido. Avaliar o efeito de diferentes taxas de resfriamento na estrutura gelificada;

Referências

- 1 BINGHAM, E. C. An investigation of the laws of plastic flow. *Bulletin of the Bureau of Standards*, v. 13, p. 309–353, 1916.
- 2 HERSCHEL, W. H.; BULKLEY, R. Konsistenzmessungen von gummi-benzollosungen. *Kolloid Zeitschrift*, v. 39, p. 291–300, 1926.
- 3 BARNES, H. A. The yield stress - a review or ‘*πανταρχει*’ - everything flows? *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, v. 81, p. 133–178, 1999.
- 4 HOUWINK, R. The yield value. In: 4 chp. (Ed.). *Second Report on Viscosity and Plasticity*. Amsterdam: N.V. Noord-Hollandsche Uitgeversmaatschappij, 1938.
- 5 BLAIR, G. S. *A Survey of General and Applied Rheology*. [S.l.]: Pitman, 1949.
- 6 BARNES, H. A.; WALTERS, K. The yield stress myth?. *Rheologica Acta*, v. 24, p. 323–326, 1985.
- 7 KRAYNIK, A. M. Er fluid standards: Comments on er fluid rheology. In: *Proceedings of the Second International Conference on ER Fluids*. [S.l.: s.n.], 1990.
- 8 BONNECAZE, R. T.; BRADY, J. F. Yield stresses in electrorheological fluids. *J. Rheol.*, v. 36(1), p. 73–115, 1992.
- 9 WARDHAUGH, L. T.; BOGER, D. V. The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil. *Journal of Rheology*, v. 35, p. 1121–1156, 1991.
- 10 CHANG, C.; BOGER, D. V.; NGUYEN, Q. D. The yielding of waxy crude oils. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 37, p. 1551–1559, 1998.
- 11 COUSSOT, P.; NGUYEN, Q. D.; HUYNH, H. T.; BONN, D. Viscosity bifurcation in thixotropic, yielding fluids. *Journal of Rheology*, v. 46, p. 573–589, 2002.
- 12 TARCHA, B. A.; FORTE, B. P. P.; SOARES, E. J.; THOMPSON, R. L. Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils. *Appl. Rheol.*, v. 54, p. 479–499, 2015.
- 13 BARNES, H. A. Thixotropy - a review. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, v. 70, p. 1–33, 1997.
- 14 MEWIS, J.; WAGNER, N. J. Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 147-148, p. 214–227, 2009.
- 15 HOUSKA, M. Engineering aspects of the rheology of thixotropic liquids. *PhD Thesis, Czech Technical University of Prague, Prague*, 1981.
- 16 WEBBER, R. M. Yield properties of wax crystal structures formed in lubricant mineral oils. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 40, p. 195–203, 2001.
- 17 KANÉ, M.; DJABOUROV, M.; VOLLE, J. L. Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions. *Journal of Fuel*, v. 83, p. 1591–1605, 2004.

- 18 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*, v. 77, p. 351–358, 2011.
- 19 VISINTIN, R. F. G.; LAPASIN, R.; VIGNATI, E.; D'ANTONA, P.; ; LOCKHART, T. P. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels. *Langmuir*, v. 21, n. 14, p. 6240–6249, 2005.
- 20 LEE, H. S.; SINGH, P.; THOMASON, W. H.; FOGLER, H. S. Waxy oil gel breaking mechanisms: Adhesive versus cohesive failure. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 480–487, 2008.
- 21 VENKATESAN, R.; NAGARAJAN, N. R.; PASO, K.; YI, Y.-B.; SASTRY, A. M.; FOGLER, H. S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. *Chemical Engineering Science*, v. 60, p. 3587–3598, 2005.
- 22 WARDHAUGH, L. T.; BOGER, D. Measurement of the unique flow properties of waxy crude oils. *Chemical Engineering Research and Design*, v. 65, p. 74–83, 1987.
- 23 CHANG, C.; BOGER, D. V.; NGUYEN, Q. D. Influence of thermal history on the waxy structure of statically cooled waxy crude oil. *SPE*, v. 5, n. 2, p. 148–157, 2000.
- 24 SOARES, E. J.; THOMPSON, R. L.; MACHADO, A. Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent-yield-stress nature. *Appl. Rheol.*, v. 23, n. 62798, 2013.
- 25 DE SOUZA MENDES, P. R.; ALICKE, A. A.; THOMPSON, R. L. Parallel-plate geometry correction for transient rheometric experiments. *Appl. Rheol.*, v. 24, 2014.
- 26 MARCHESINI, F. H.; ALICKE, A. A.; DE SOUZA MENDES, P. R.; ZIGLIO, C. M. Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation. *Energy & Fuels*, v. 26, p. 2566–2577, 2012.
- 27 BARNES, H. A. A review of the slip (wall depletion) of polymer solutions, emulsions and particle suspensions in viscometers: its cause, character, and cure. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 56, p. 221–251, 1995.
- 28 BERTOLA, V.; BERTRAND, F.; TABUTEAU, H.; BONN, D.; COUSSOT, P. Wall slip and yielding in pasty materials. *Journal of Rheology*, v. 47, p. 1211, 2003.
- 29 PAREDES, J.; SHAHIDZADEH-BONN, N.; BONN, D. Shear banding in thixotropic and normal emulsions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 23, 2011.