

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO TECNOLÓGICO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Bruno Amaral Tarcha

**DESAFIOS NA MEDIÇÃO DA TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO DE ÓLEOS  
PARAFÍNICOS**

VITÓRIA

2014

BRUNO AMARAL TARCHA

**DESAFIOS NA MEDIÇÃO DA TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO DE ÓLEOS  
PARAFÍNICOS**

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.

Orientador: Prof. Dr. Edson José Soares

VITÓRIA

2014

BRUNO AMARAL TARCHA

**DESAFIOS NA MEDIÇÃO DA TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO DE ÓLEOS  
PARAFÍNICOS**

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 25 de julho de 2014.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Edson José Soares - Orientador**  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

**Prof. Roney Leon Thompson - Coorientador**  
Universidade Federal Fluminense

---

**Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes - Membro Externo**  
Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro

---

**Márcia Cristina Khalil de Oliveira - Membro Interno**  
Petrobras

VITÓRIA

2014

”Aprender é a única de que  
a mente nunca se cansa, nunca  
tem medo e nunca se arrepende.”  
Leonardo da Vinci

À minha esposa, minha filha e  
meus pais.

## Agradecimentos

Agradeço a Deus por iluminar meus passos e me cercar de pessoas maravilhosas, que me colocam sempre para frente.

Agradeço a minha esposa, Thais, pela compreensão e incentivo nos momentos de grandes esforços e dificuldades, mostrando imensurável paciência e companheirismo. Certamente sentindo minhas ausências, mas sem demonstrar insatisfação ou desencorajar a buscar meus sonhos. Sempre cuidando do equilíbrio de nossa família e me trazendo conforto e segurança.

Agradeço a minha filha, Isabella, por iluminar meus dias desde seu nascimento, com seu jeitinho meigo e delicado, despertando em mim sentimentos de paz e alegria.

Agradeço a minha família, que é minha fundação, em especial aos meus pais, Fernando e Elza, meus eternos apoiadores, e ao meu irmão, Vitor, fontes inesgotáveis de amor, carinho, força e integridade.

Agradeço ao professor e orientador, Edson José Soares, pela preocupação com a qualidade da minha formação, a grande disposição em ajudar e o incentivo em buscar a excelência sempre. Agradeço a disponibilidade que demonstrou, sempre solícito a me escutar e compartilhar seus conhecimentos e habilidades. Reconheço com satisfação o respeito com que me trata e a liberdade de diálogo que mantivemos.

Agradeço ao professor e coorientador, Roney Leon Thompson, pelo envolvimento no trabalho, paciência e incentivos constantes durante o desenvolvimento das atividades. Ademais, sou grato

pela enorme compreensão que demonstrou e preciosas contribuições técnicas.

Agradeço ao amigo André Luiz de Castro Machado pelo apoio em trabalhos anteriores e estímulo a seguir caminhos bem sucedidos.

Agradeço à minha tia Lea pela disponibilidade, carinho e apoio, sempre disposta a contribuir com meus trabalhos.

Agradeço ao meu gerente Guilherme de Almeida Peixoto por sua compreensão, que permitiu a continuidade dos meus estudos e, principalmente, pelo incentivo a buscar novos conhecimentos e competências.

Agradeço à engenheira Bárbara Pessini Penna Forte pela amizade, contribuições na execução dos experimentos, paciência e disposição em colaborar.

Agradeço à amiga da secretaria do programa de pós-graduação, Andréia Eyng, a atenção, gentileza, pró-atividade e vontade de ajudar.

Agradeço ao amigo Rômulo Goes Furtado, pelo apoio irrestrito durante as disciplinas e no âmbito profissional, um exemplo de excelência em suas atividades e incentivo ao crescimento.

Agradeço aos amigos Bernardo Correa Fernandes e Luíla Saidler pela prazerosa convivência e companheirismo nos estudos.

Agradeço ao amigo Otávio Ciribelli Borges, por me incentivar a buscar novos desafios e ser uma companhia constante.

## Resumo

Fluidos não newtonianos formados por dispersões, como emulsões, soluções e géis, podem manifestar características viscoelásticas, plásticas e tixotrópicas. O petróleo, ao ser submetido a baixas temperaturas, tem suas partículas de parafina precipitadas, dando origem a uma estrutura resistente. Entender o seu comportamento nessa condição crítica é fundamental para analisar o reinício da produção de poços e dutos, atividades de elevado interesse comercial. O dimensionamento das bombas e compressores utilizados com esse fim, depende de uma propriedade reológica denominada tensão limite de escoamento. A complexidade do comportamento, e a dependência das características do petróleo com o histórico de cisalhamento e temperatura, tornam as avaliações reológicas complexas, imprecisas e de baixa repetibilidade. O presente trabalho foi desenvolvido por meio de experimentos em um reômetro comercial do tipo tensão controlada (“*stress controlled*”), utilizando a geometria cone-placa. O fluido selecionado foi um petróleo parafínico produzido na costa brasileira, exposto em laboratório a condições térmicas representativas dos eventos experimentados pela indústria. Na tentativa de desenvolver um procedimento apropriado para medição da tensão de quebra da estrutura gelificada, foram realizados ensaios com imposição de tensões e taxas de cisalhamento, quando se identificou três tensões características: a elástica, a estática e a dinâmica. A tensão correspondente à ruptura do material, evento de maior interesse da indústria, é a chamada tensão limite estática, cujas medições mostraram boa concordância entre diferentes tipos de testes. Os resultados também mostraram comportamentos particulares do material em diferentes condições de deformação, como viscoelasticidade em baixas taxas e efeitos puramente viscosos em altas. Diversos tipos de ensaios, precedidos de tratamentos térmicos e de cisalhamento, foram desenvolvidos ao

longo do tempo, mas ainda não se dispõe de um procedimento definitivo para esses materiais. Neste trabalho são apresentadas as vantagens da imposição de tensão, em relação à taxa de cisalhamento, principalmente devido ao uso de um reômetro de tensão controlada. Também é mostrada a importância de considerar a dependência com o tempo em materiais estruturados, percebendo-se elevada influência dessa variável nos resultados. A reversibilidade do material é testada por meio de ensaios específicos, não se verificando boa capacidade de reconstrução da estrutura no período observado. A consistência dos resultados foi previamente avaliada, quando se verificou a ausência de efeitos relevantes de escorregamento da amostra na superfície, a inexistência de evaporação ou envelhecimento da amostra durante o teste e a real capacidade de controle e medição do equipamento.

# Abstract

Non-Newtonian fluids formed by dispersion, as emulsions, solutions and gels, can manifest viscoelastic, plastic and thixotropic characteristics. When the waxy crude oil is subjected to low temperatures, its paraffin particles precipitate, creating a resistant structure. Understanding their behavior in this critical condition is essential to analyze the production restart of wells and pipelines, which are of high economic interests. The design of pumps and compressores used in these systems depend on a rheological property called yield stress. The complexity of the behavior and dependence on the history of shear and temperature, make the evaluations complex, inaccurate and of low repeatability. The present work was developed through experiments on a commercial stress control rheometer, using a cone-plate geometry. The selected fluid was a waxy crude oil produced in the brazilian coast, exposed in laboratory to thermal conditions representative of events experienced by the industry. In an attempt to develop a suitable procedure for measuring the breakdown stress of the gelled structure, tests with impose stresses and shear rates were performed, when three typical stresses were identified: elastic, static and dynamic. The one related to the rupture of the material, an event of interest in the industry, is called the static yield stress, whose measurements showed good agreement between different types of tests. The results also showed particular behaviors of the material at different deformation conditions, such as viscoelasticity at low rates and purely viscous effects at high rates. Various types of experiments, preceded by thermal treatment and shear were developed over time, but still there is not a definitive procedure available for these materials. This work presents the advantages of the imposition of stress in relation to shear rate, mainly due to the use of a stress control rheometer. It is also shown the importance of considering the time dependent nature of

structured materials, as the high influence of this variable was seen on the results. The material reversibility is tested by specific procedures and the structure rebuild was not relevant on the experiments duration. The consistency of results was evaluated previously, when a lack of significant slipping effects was observed, as the absence of evaporation or aging of the sample during the tests and also the actual equipment capability of controlling and measuring.

## Lista de Figuras

1.1	Modelo típico de curva de fluxo de materiais viscoelastoplásticos . . . . .	7
1.2	Modificação gradual da microestrutura com o tempo, após aplicação de $\tau > \tau_0$ . . . . .	10
2.1	Ensaio com imposição de tensão, na geometria placa-placa, em três valores de fenda. . . . .	19
2.2	Ensaio para a verificação de repetibilidade. . . . .	21
2.3	Curva de fluxo controlada pela taxa de cisalhamento para diferentes processos. . . . .	23
2.4	Incremento Contínuo . . . . .	26
2.5	Incremento Discreto . . . . .	26
3.1	Diferentes geometrias para avaliação do escorregamento . . . . .	29
3.2	Taxa de cisalhamento medida ao longo do tempo para diferentes níveis de taxas impostas em um fluido newtoniano. . . . .	30
3.3	Avaliação da viscosidade ao longo do tempo para determinação da duração máxima dos ensaios . . . . .	31
3.4	Curvas de fluxo de ensaios realizados com imposição de tensão. A amostra S116 foi submetida ao incremento contínuo da tensão; Na S117 foram utilizados passos com duração de 1 minuto; e na S119 passos de 30 minutos para $\dot{\gamma} < 0,01 \text{ s}^{-1}$ . . . . .	32

3.5	Curvas de fluxo de ensaios realizados com imposição de taxa de cisalhamento. A amostra S107 foi submetida ao incremento contínuo da taxa; Na S118 foram utilizados passos com duração de 1 minuto; e na S120 passos de 30 minutos para $\dot{\gamma} < 0,01 \text{ s}^{-1}$ . . . . .	33
3.6	Curvas de fluxo de ensaios realizados com incremento contínuo de $\dot{\gamma}$ e $\tau$ . . . . .	35
3.7	Curvas de fluxo de ensaios realizados com passos discretos e longos . . . . .	36
3.8	Tensão Cisalhante ao longo do tempo, ao impor valores constantes de tensão. . . . .	36
3.9	Viscosidade ao longo do tempo, ao impor valores crescentes de tensão. . . . .	37
3.10	Viscosidade ao longo do tempo, ao impor valores crescentes de taxa de deformação. . . . .	38
3.11	Curvas de fluxo em escala linear, indicando $\tau_D$ por extrapolação. . . . .	39
3.12	Taxa de cisalhamento ao longo do tempo para passos de tensão imposta. . . . .	41
3.13	Deformação ao longo do tempo para passos de tensão imposta. . . . .	42
3.14	Taxa de cisalhamento ao longo do tempo para passos de taxa imposta. . . . .	43
3.15	Tensão cisalhante ao longo do tempo para passos de taxa imposta. . . . .	44
3.16	Tensão cisalhante ao longo do tempo para diferentes taxas impostas. . . . .	45
3.17	Taxa de cisalhamento ao longo do tempo para diferentes taxas impostas. . . . .	46
3.18	Deformação ao longo do tempo para diferentes tensões impostas. . . . .	47
3.19	$G'$ e $G''$ ao longo do tempo para deformações oscilatórias em quatro amostras diferentes. A amplitude da tensão cisalhante foi incrementada de 2 Pa em 2 Pa, iniciando em 1 Pa. As curvas apresentadas são referentes ao valor de tensão em que uma queda abrupta de $G'$ é observada. . . . .	48
3.20	Módulo elástico relativo ao longo do tempo para tensões inferiores a $\tau_0$ . A amplitude da tensão cisalhante foi incrementada de 2 Pa em 2 Pa, iniciando em 1 Pa. As curvas apresentadas são referentes ao valor de tensão em que uma queda abrupta de $G'$ é observada. . . . .	50
3.21	Curva Tensão versus Deformação mostrando a similaridade entre o comportamento do petróleo parafínico e dos sólidos elásticos em baixas tensões. . . . .	51
3.22	Módulo de Cisalhamento ao longo do tempo para um ensaio de imposição de tensão. . . . .	52

3.23	Modelo Viscoelástico de Jeffreys. . . . .	52
3.24	Viscosidade de Jeffreys ( $\eta_J = \eta_1 + \eta_2$ ) ao longo do tempo, ao impor valores crescentes de tensão. . . . .	55
3.25	Tempo de retardo ( $\lambda_2$ ) ao longo do tempo, ao impor valores crescentes de tensão.	55
3.26	Evolução de $\eta_1$ com o tempo, ao impor valores crescentes de taxa. . . . .	56
3.27	Evolução de $\eta_2$ com o tempo, ao impor valores crescentes de taxa. . . . .	57
3.28	Evolução de $G$ com o tempo, ao impor valores crescentes de taxa. . . . .	57
3.29	Tensão cisalhante em função da taxa, obtidas com imposição da tensão. Os valores de tensão foram incrementados entre $1 \text{ Pa} \leq \tau \leq 100 \text{ Pa}$ e decrescidos imediatamente. Durante os passos de tensões decrescentes foi configurada a duração de 1 minuto na amostra S121 e 30 minutos em baixas tensões na amostra S122. . . . .	59
3.30	Tensão cisalhante em função da taxa, obtidas com imposição da tensão. Uma sequência de três testes foi realizada: S119, o teste padrão; S124, após quebrar a estrutura e repousar por 2 horas; S125, após quebrar a estrutura e repousar por 4 horas. . . . .	60

## Nomenclatura

$G$	Módulo Elástico ou Módulo de Young
$G'$	Módulo de Elasticidade ou Módulo de Armazenamento
$G''$	Módulo Viscoso ou Módulo de Perda
R	Taxa de resfriamento
TG	Temperatura de gelificação
TIAC	Temperatura inicial de aparecimento de cristais
$T_i$	Temperatura inicial
$T_f$	Temperatura final
$t_{4^\circ C}$	tempo a 4°C
t	tempo
$\Delta t_p$	duração do passo

## Símbolos Gregos

$\delta$	Ângulo de fase
$\eta$	Viscosidade aparente
$\eta_J$	Viscosidade do Modelo de Jeffreys
$\gamma$	Deformação
$\lambda_1$	Tempo de Relaxação
$\lambda_2$	Tempo de Retardo
$\mu$	Viscosidade dinâmica
$\tau$	Tensão Cisalhante
$\tau_0$	Tensão Limite de Escoamento
$\tau_C$	Tensão Crítica
$\tau_{EL}$	Tensão Limite de Elástica
$\tau_{ES}$	Tensão Limite de Estática
$\tau_D$	Tensão Limite de Dinâmica
$\dot{\gamma}$	Taxa de Deformação
$\omega$	Frequência angular

# Sumário

<b>Resumo</b>	<b>viii</b>
<b>Abstract</b>	<b>x</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>xii</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>xv</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Motivação . . . . .	1
1.2 Estado da Arte . . . . .	4
1.2.1 Desenvolvimento de Modelos Viscoelastoplásticos . . . . .	4
1.2.2 Desenvolvimento da Tixotropia . . . . .	9
1.2.3 Trabalhos de Medição da Tensão Limite de Escoamento . . . . .	12
1.2.4 O Petróleo Parafínico . . . . .	14
1.3 Descrição do Problema . . . . .	16
<b>2 Abordagem Experimental</b>	<b>17</b>
2.1 Equipamentos Utilizados . . . . .	17
2.2 Amostra de Petróleo Parafínico . . . . .	20
2.3 Procedimento . . . . .	22
2.4 Descrição dos Experimentos Realizados . . . . .	24
<b>3 Resultados</b>	<b>28</b>

3.1	Resultados Preliminares . . . . .	28
3.2	Imposição de Tensão versus Taxa . . . . .	32
3.3	Avaliação da Dependência Temporal . . . . .	40
3.3.1	Testes com Diversos Níveis de Tensão ou Taxa na mesma Amostra . . .	40
3.3.2	Testes com apenas Um Nível de Tensão ou Taxa por Amostra . . . . .	44
3.4	O Comportamento Viscoelástico do Fluido . . . . .	48
3.4.1	Resultados de Ensaios Oscilatórios . . . . .	48
3.4.2	Resultados de Ensaios com Tensão Imposta . . . . .	50
3.4.3	Aplicação do Modelo de Jeffreys . . . . .	52
3.5	Análises da reversibilidade do material . . . . .	58
<b>4</b>	<b>Comentários Finais</b>	<b>61</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>64</b>

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1 Motivação

Os fluidos não newtonianos são frequentemente encontrados em aplicações industriais de diversas naturezas. Materiais compostos por suspensões de sólidos apresentam caracterização complexa, especialmente quando se verificam comportamentos não lineares, a saber, viscoelastoplásticos e tixotrópicos. Esses materiais requerem a aplicação de uma tensão mínima para fluir, pois apresentam resistência causada pela estruturação do material. Quando submetidos a baixas tensões, têm comportamento similar ao de um sólido, o que dificulta a constatação de deformações visíveis. Diversos materiais apresentam ainda características dependentes do tempo, o que pode conduzir a erros de medição se a estabilização das variáveis não for atingida. A determinação precisa da tensão limite de escoamento aparente pode se tornar complexa e exigir a avaliação de diversos métodos e procedimentos, devido aos diferentes comportamentos apresentados e à dificuldade de repetibilidade dos resultados.

O presente trabalho foi realizado com petróleo parafínico, que submetido a baixas temperaturas adquire propriedades viscoelastoplásticas e tixotrópicas. Esse tipo de óleo é encontrado em reservatórios de hidrocarbonetos *offshore* de elevado interesse comercial. Os reservatórios

de petróleo têm altas temperaturas, condição que mantém a parafina dissolvida no óleo e lhe confere um comportamento tipicamente newtoniano. O sistema de coleta submarino de águas profundas, por outro lado, apresenta temperaturas de aproximadamente 4°C, o que pode acarretar a solidificação e precipitação dos cristais de parafina, alterando significativamente o comportamento do óleo. Especialmente nas paradas de produção, quando a temperatura do óleo é reduzida até se aproximar à do ambiente marinho, obtêm-se um fluido com características altamente não newtonianas com presença nítida de tensão limite de escoamento aparente, que pode impedir o reinício da produção caso não tenha sido prevista e bem caracterizada durante a fase de projeto.

A precisão na medição dessa propriedade é importante para evitar o sobredimensionamento de equipamentos para reinício da produção, como bombas e compressores, ou mesmo viabilizar determinados sistemas. A negligência da tixotropia, em especial, pode resultar em medições exageradas, ocasionando custos desnecessários e conclusões equivocadas. O histórico de resfriamento e cisalhamento também é determinante para as características finais do material estruturado, influenciando fortemente as medições [1] [2] [3]. Isso significa que um mesmo petróleo pode resultar em materiais com propriedades diferentes. Assim, ainda que se defina um procedimento rigoroso e preciso para avaliar a tensão limite de escoamento aparente, uma preparação inadequada da amostra pode resultar em resultados não condizentes com a realidade do sistema produtivo, pois processos diferentes conduzem a materiais distintos. Petróleos com alta tensão limite de escoamento ou que escoam por dutos muito extensos podem requerer procedimentos específicos, para simular as condições de campo, e criar uma estrutura gelificada similar à esperada no reinício do escoamento.

Outros materiais que apresentam comportamento complexo, incluindo viscoplasticidade e tixotropia, são o cimento, a laponita, os fluidos de perfuração e produtos de uso pessoal, entre outros de aplicações variadas. Todos necessitam iniciar ou retomar a fluidez em determinadas condições previamente conhecidas. A ordem de grandeza das tensões aplicadas pode variar muito, mas se bem definidas permitem o dimensionamento adequado para cada necessidade. Neste trabalho verificam-se diversos métodos e as principais vantagens de cada um, permitindo

ampliar o conhecimento desses materiais complexos e elevar a segurança na interpretação dos resultados.

A literatura apresenta várias metodologias para medição da tensão limite de escoamento, mas não um protocolo definitivo para fluidos viscoplásticos e tixotrópicos. Essas características são relacionadas e facilmente confundidas, já que a magnitude, ou até mesmo, a existência da plasticidade depende do tempo de observação do fenômeno. A estruturação do material é dominada por movimentos Brownianos, como colisões e difusão de partículas, dificultando a repetibilidade das características do gel e conseqüentemente de suas propriedades. Além disso, petróleos parafínicos são voláteis e apresentam compostos sólidos à temperatura ambiente, dificultando a tomada de amostras homogêneas. Todas essas dificuldades, somadas à dependência do histórico de temperatura e cisalhamento, tornam imprescindíveis procedimentos rigorosos, com elevado controle dos parâmetros e de contextos que reproduzam a realidade dos sistemas de produção. O presente trabalho busca uma metodologia consistente e robusta, que traga segurança e precisão aos resultados.

## 1.2 Estado da Arte

### 1.2.1 Desenvolvimento de Modelos Viscoelastoplásticos

O conceito clássico de tensão limite de escoamento refere-se ao valor mínimo necessário para verificação de fluxo contínuo no material. Bingham [4] propôs o modelo mais simples e tradicional para fluidos com essa característica, considerando a total ausência de escoamento para tensões inferiores a um valor mínimo. Matematicamente é representado por:

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

Onde  $\tau_0$  é a tensão limite de escoamento e  $\mu$  é viscosidade aparente. O fluido plástico de Bingham se comporta como um corpo rígido quando as tensões aplicadas estão abaixo da tensão mínima, mas escoam conforme o fluido newtoniano em caso contrário. Nesse modelo, a viscosidade tende ao infinito em baixas taxas e decresce subitamente a partir do início do fluxo. Em contrapartida, Bingham identificou uma pequena faixa de comportamento não linear em baixas taxas, mas mencionou tratar-se de uma peculiaridade ainda não bem compreendida na época. Estudos iniciais dedicados aos fluidos plásticos mostravam dificuldades em sua classificação como sólidos macios ou líquidos muito viscosos. Na ocasião, não havia tecnologia para medir pequenas taxas de deformação abaixo da tensão mínima. Equipamentos atuais permitem verificar resultados completamente diferentes das suposições iniciais, mas o conceito da tensão limite permanece importante em inúmeras aplicações práticas.

Herschel e Bulkley [5] propuseram uma generalização dos modelos de Bingham e *power law*, com objetivo de incorporar a curva de fluxo não linear para tensões superiores a  $\tau_0$ . O modelo Herschel-Bulkley incorpora três parâmetros característicos do fluido, conforme a Equação 1.2:

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

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 ( $n = 1$ ) ou dilatante ( $n > 1$ ). A equação de Herschel-Bulkley é um dos modelos viscoplásticos mais aplicados na indústria e literatura, por representar muito bem o comportamento de fluidos reais, como pastas, sangue e fluidos de perfuração.

Houwink[6] publicou novos estudos, mostrando algumas dificuldades na conceituação da tensão limite. O autor conduziu experimentos em líquidos e sólidos. Foi introduzido o importante conceito de fluência (*creep*), deformações não lineares verificadas quando o material era submetido a tensões acima de um determinado valor. Houwink já mencionava a existência de três valores de tensão limite aparente para materiais viscoplásticos, a partir das não linearidades constatadas. Ainda não se dispunha de tecnologia para avaliar taxas tão baixas quanto  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , portanto, as três tensões limite eram ligeiramente diferentes dos conceitos atuais.

Na concepção Blair [6], os materiais plásticos manifestavam dois comportamentos bem distintos: características elásticas em baixas taxas de cisalhamento e fluidez em taxas altas. Ele ressaltou que, acima da tensão limite, os sólidos plástico-viscosos se deformam continuamente a uma taxa que é função da tensão aplicada, enquanto os sólidos plásticos são deformados permanentemente mesmo sem incrementar a tensão.

Geuze e Tjong-Kie [6] publicaram os primeiros resultados com taxas de cisalhamento muito baixas, da ordem de  $10^{-10} \text{ s}^{-1}$ , por meio de um experimento com sólido plástico (argila). Já se percebiam deformações em pequenas taxas, sugerindo a inexistência de uma tensão limite conforme descrita até aquele momento. À medida que o conhecimento de materiais viscoplásticos evoluía, novos modelos eram propostos. Casson [7] expôs seu modelo para suspensões, apresentando similaridade ao proposto por Bingham, porém com termos quadráticos:

$$\begin{cases} (\tau)^{1/2} = (\tau_0)^{1/2} + (m\dot{\gamma})^{1/2}, & \text{se } \tau \geq \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0, & \text{se } \tau < \tau_0 \end{cases} \quad (1.3)$$

Enquanto a equação de Bingham se ajusta bem para altas taxas, o modelo de Casson é mais adequado para taxas médias, mas ainda não representava bem as pequenas deformações.

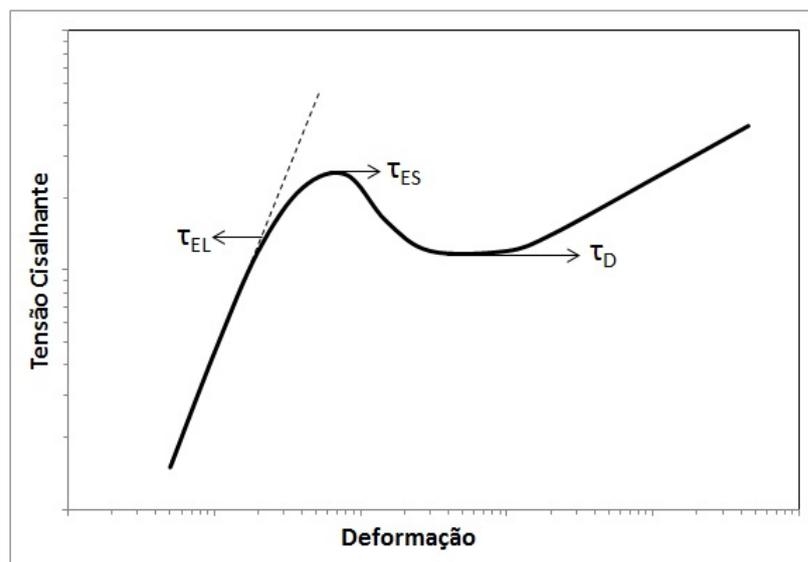
Cross[8] propôs uma equação para representar sistemas pseudoplásticos. Durante o desenvolvimento, o autor buscou os seguintes objetivos: obter um ajuste preciso de dados reais em uma faixa ampla de taxas de cisalhamento, envolver o mínimo de constantes independentes e permitir uma rápida avaliação das mesmas, além de utilizar constantes com significados físicos. O autor chegou ao modelo descrito pela Equação 1.4 com três constantes independentes: viscosidades limites em taxa zero ( $\eta_0$ ) e infinita ( $\eta_\infty$ ) e uma constante alfa associada à ruptura das ligações estruturais.

$$\eta = \eta_\infty + \left( \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \alpha\dot{\gamma}^{2/3}} \right) \quad (1.4)$$

Foram realizados diversos experimentos com dispersões de sólidos em soluções aquosas e não aquosas visando confirmar a adequação de seu modelo. O valor das três constantes é prontamente calculado por meio de gráficos ou solução simultânea de equações, ambos possíveis a partir de dados experimentais do fluido em análise.

Os reômetros com controle de tensão e capacidade de medição de baixas taxas ( $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) surgiram na década de 1980. Barnes e Walters [9] publicaram o polêmico trabalho “*The Yield Stress Myth?*”, no qual afirmavam que a tensão limite de escoamento constituía uma idealização e poderia ser desprezada se medições precisas fossem realizadas. Os reômetros da época lhes permitiram mostrar que a ausência de fluxo sugerida por Bingham em pequenas taxas era uma aproximação, havendo na realidade um comportamento newtoniano nessa faixa. Os autores mostraram que a viscosidade em baixas taxas não era infinita, mas em um patamar muito alto, que decrescia sem descontinuidade até a faixa de escoamento contínuo.

Kraynik [10] propôs um modelo com três tensões limites de escoamento que continua a ser majoritariamente aceito [1], as tensões elástica, estática e dinâmica, conforme visualizado na Figura 1.1. A tensão limite elástica é comumente utilizada na mecânica dos sólidos e representa o limite da reversibilidade do material, marcando uma transição entre a região elástica e a plástica. A aplicação de valores superiores a ela implica deformações definitivas ao material. A tensão limite estática é normalmente a de maior interesse na Engenharia e se assemelha ao conceito de Bingham, o valor mínimo necessário para fraturar a estrutura e verificar o escoamento contínuo. A tensão limite dinâmica representa o valor mínimo para a manutenção do escoamento após a fratura.



**Figura 1.1:** Modelo típico de curva de fluxo de materiais viscoelastoplásticos

De Souza Mendes [11] introduziu um modelo composto por duas equações diferenciais, uma dedicada à tensão e outra ao parâmetro de estrutura. O parâmetro é uma grandeza escalar representativa do nível de estruturação do fluido, que varia de 0 a 1, onde 0 corresponde ao estado completamente desestruturado e 1 ao completamente estruturado. A equação da tensão é uma evolução do modelo de Maxwell para o fluido viscoelástico, onde de Souza Mendes incorporou a dependência do parâmetro de estrutura no módulo elástico e na viscosidade. Seu modelo é consistente com a curva de fluxo em regime permanente e apresenta diversas qualidades, como

a simples formulação; as suposições justificadas com argumentos físicos; a introdução do conceito de configuração neutra, quando não há aplicação de tensão; a dependência da quebra da estrutura com a tensão, ao invés da taxa; a função de viscosidade não monotônica em regime permanente, a qual permite o ajuste à tensão limite estática e dinâmica; e por fim o bom ajuste com testes reológicos de materiais tixotrópicos. O modelo apresentou bons resultados para previsões em regime permanente, em fluxos de taxa constante, em fluxos de tensão constante e em ensaios oscilatórios de pequena amplitude.

Posteriormente, de Souza Mendes evoluiu seu modelo com a incorporação de um elemento newtoniano em paralelo ao elemento original [12], que era o análogo mecânico de Maxwell. O novo modelo foi testado nas mesmas situações anteriores e, adicionalmente, foram realizados ensaios de quebra, reconstrução e bifurcação de viscosidade a partir do repouso e do pré-cisalhamento, todos com resultados satisfatórios. A evolução do modelo não implicou a adição de novos parâmetros, mas elevou sua capacidade de previsão de comportamento. A equação da tensão do novo modelo elaborado por de Souza Mendes é idêntica ao modelo viscoelástico de Jeffreys, porém os tempos de relaxação e a retardação dependem do parâmetro da estrutura.

Há uma clara diferença entre o fluido viscoplástico e o sólido elástico perfeito, que é uma idealização e não apresenta propriedades viscosas. Neste, tem-se o retorno completo à configuração original após a suspensão da tensão, desde que não haja destruição da estrutura. A região linear verificada em baixas taxas nos sólidos viscoplásticos pode ser associada ao comportamento newtoniano de viscosidade. Essa faixa ocorre abaixo da tensão limite elástica, mas pode-se considerar que ocorre algum escoamento, apesar de muito reduzido e ser possível detectá-lo apenas com equipamentos sensíveis a taxas baixas, como  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . As limitações tecnológicas do passado levavam autores a ignorar as pequenas deformações e a concluir incorretamente que o comportamento era idêntico ao do sólido, com viscosidade infinita, conforme o modelo clássico de Bingham. Equipamentos modernos mostram claramente o comportamento viscoelástico do fluido, com a presença de propriedades não só elásticas, mas também viscosas. A verificação da viscoelasticidade levou a um intenso debate sobre a existência da tensão limite de escoamento, já que se pode considerar que os materiais escoam sob qualquer tensão. Porém, mesmo autores

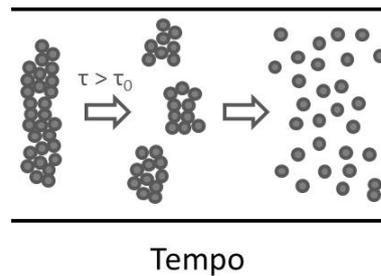
que desconsideram a existência da tensão mínima, concordam quanto à importância de definir uma tensão limite prática para determinadas aplicações, visto que há diversos fluidos reais com comportamentos que se assemelham ao conceito do plástico de Bingham [9] [6] [1] [13].

### **1.2.2 Desenvolvimento da Tixotropia**

Encontra-se uma dificuldade fundamental ao medir a tensão limite de escoamento em sua própria definição. Costuma-se caracterizá-la como a tensão mínima necessária para a verificação de fluxo, mas esse conceito é impreciso quando relacionado aos fluidos tixotrópicos, cujas propriedades apresentam estreita relação com o tempo. O estudo desses materiais foi iniciado na década de 1920, quando Schalek e Szegvari [14] constataram que um gel apresentava o comportamento singular de se fluidificar quando submetido à agitação e recuperar a estruturação após sua suspensão. O fenômeno da tixotropia foi descoberto na mesma época em que se iniciaram os estudos da tensão limite de escoamento e nas décadas de 1930 e 1940 já se dispunha de uma extensa literatura sobre o assunto. Pryce-Jones [15] sugeriu uma definição da tixotropia como “o incremento da viscosidade em um estado de descanso e a redução da viscosidade quando submetido à tensão de cisalhamento”. As definições da época não mencionavam a dependência com o tempo, possivelmente contribuindo para confusões com o conceito de fluidos afinantes. Estes também podem ser classificados como tixotrópicos, mas com a particularidade de o tempo característico ser pequeno, podendo ser importante a depender da escala de interesse.

A tixotropia se dá em líquidos com microestruturas, sendo caracterizada pela alteração gradual de comportamento com o tempo, quando submetidos a condições constantes, conforme representado na Figura 1.2. Assim, por exemplo, se aplicada uma taxa de cisalhamento fixa, verificar-se-á queda gradual na viscosidade aparente desse material, enquanto em fluidos afinantes ou pseudo-plásticos a viscosidade decresce somente quando a taxa de cisalhamento é incrementada. A tixotropia é uma característica mais complexa e seu conceito se desenvolveu com o tempo, conforme relatado por Barnes [14]. As definições mais recentes referem-se à queda no tempo da viscosidade aparente quando aplicada uma tensão ou taxa de cisalhamento

constante e a recuperação do material após a sua suspensão. A literatura traz estudos com diversos materiais e mostra variações consideráveis na dependência com o tempo, podendo variar de segundos a horas.



**Figura 1.2:** Modificação gradual da microestrutura com o tempo, após aplicação de  $\tau > \tau_0$ .

Segundo de Souza Mendes [11], “a microestrutura de fluidos estruturados normalmente adquire uma configuração estável quando exposta por um longo tempo a uma tensão ou taxa de cisalhamento constante. Esse estado permanente é o resultado do equilíbrio entre as taxas de reconstrução e quebra da microestrutura. Se um novo equilíbrio não é atingido instantaneamente após a alteração do novo degrau de tensão ou taxa, diz-se que o fluido estruturado é dependente do tempo.” A categoria de fluidos dependentes do tempo compreende fluidos tixotrópicos e reopéticos, cujos comportamentos são opostos em relação à viscosidade; além dos irreversíveis.

O efeito da tixotropia é relacionado com o tempo de transição entre dois estados de microestruturação, seja devido ao fluxo ou à recuperação. O mecanismo de reestruturação é dominado por colisões internas e movimentos Brownianos, que podem ocorrer durante a recuperação ou simultaneamente com o cisalhamento. As forças associadas aos efeitos Brownianos são consideravelmente inferiores às forças de cisalhamento; assim, a reconstrução requer tempos muito superiores aos que são necessários para a quebra.

A medição da tensão de quebra de fluidos tixotrópicos exige atenção especial na variável tempo, pois o fluido pode não escoar imediatamente durante a aplicação de uma tensão, mas escoar se

a mesma tensão for aplicada por um período mais longo. A avaliação da tixotropia requer que mudanças internas na estruturação do fluido ocorram na mesma ordem de grandeza da duração do ensaio. Para fins práticos, define-se a tensão limite em função da duração do experimento, sendo esta dependente dos critérios do responsável pelo procedimento de teste. Isso significa que variações nos protocolos resultam em valores de medição diferentes e esse é o principal fator para a inexistência de um protocolo padrão de medição.

A viscoelasticidade e a tixotropia possuem semelhanças relacionadas à dependência com o tempo. Em tempos curtos, a estrutura não é capaz de responder rapidamente e verificamos uma resposta elástica, enquanto após certo tempo, o sistema se ajusta continuamente, aparecendo os efeitos viscosos [14]. Essa região apresenta linearidade entre tensão e taxa de cisalhamento, não havendo destruição da estrutura, ou seja, o material se recupera após a suspensão do estímulo. Na tixotropia, por outro lado, a estrutura demora a apresentar resposta ao cisalhamento, mas sofre deformações mais profundas e recuperação lenta. Portanto, a dependência com o tempo ocorre de forma distinta nos dois comportamentos, constituindo a recuperação da estrutura uma diferença fundamental. Evidentemente tais características podem coexistir em um mesmo material, conforme objeto do presente estudo. Também poderiam ser comparadas à pseudoplasticidade ou afinamento, que representa queda na viscosidade aparente à medida que a taxa de cisalhamento é elevada.

Mewis e Wagner [15] ressaltam aspectos comuns à viscoelasticidade e tixotropia, tais como o afinamento e a histerese, além de ambos serem dependentes do histórico de tempo e cisalhamento. Eles sugerem que o procedimento para determinação da tixotropia consiste em aplicar um degrau de redução da taxa de cisalhamento. Fluidos viscoelásticos comuns reagem à queda repentina da taxa com a redução gradual da tensão, até sua estabilização em outro nível. Durante o transiente de redução da tensão, o material recupera parcialmente suas deformações até atingir o novo regime permanente. Por outro lado, um material tixotrópico perfeitamente inelástico reagiria à redução repentina da taxa de cisalhamento com a queda imediata da tensão, seguida de um incremento gradual, devido à reconstrução de sua estrutura, até também atingir um novo estado de estabilidade.

### 1.2.3 Trabalhos de Medição da Tensão Limite de Escoamento

Os primeiros experimentos de medição da tensão limite de escoamento surgiram na década de 1950, quando se tentava a captura dessa variável por meio de capilares em formato de tubo em U. Na década de 1970 o reômetro já era empregado para essa tarefa e na década de 90, Wardhaugh e Boger [1] publicaram um estudo em que diversas técnicas de reometria foram aplicadas. Foi utilizado um reômetro com controle de tensão e a geometria cone-placa, a fim de garantir cisalhamento uniforme em toda a amostra. Os autores conduziram ensaios com a geometria rotacional *vane* (palhetas), taxa de cisalhamento constante, tensão constante e ensaios oscilatórios e conseguiram detectar um comportamento Hookeano em baixas taxas, seguido de uma lenta deformação e uma súbita quebra da estrutura. Um petróleo muito parafínico, com estrutura forte à temperatura ambiente de 21°C, foi testado nessa condição, a fim de evitar gradientes térmicos e condições heterogêneas na amostra. O ensaio com a geometria rotacional *vane* mostrou uma aparente recuperação parcial após a quebra da estrutura, fato evidenciado por um degrau na queda do torque. Os autores discutiram aspectos importantes para obtenção da repetibilidade de resultados e da tensão de fratura. Foi ressaltada a dependência dos resultados com o procedimento e a geometria do instrumento, especialmente em relação ao fenômeno de escorregamento na superfície da parede.

Chang *et al* [16] mostraram que materiais viscoelastoplásticos exigem a análise das três tensões limite definidas por Kravnik [10], em contrapartida ao conceito de Bingham. Esses autores realizaram ensaios em um reômetro de tensão controlada (“*stress controlled*”) com três metodologias: incremento de tensão, ensaios de deformação e recuperação (*creep and recovery*) e ensaios oscilatórios. Utilizaram a geometria cone-placa e mencionaram a elevada importância do controle da temperatura e da taxa de cisalhamento, tanto para preparar a amostra, quanto durante o experimento. Concluíram que a tensão limite elástica independe do tempo, enquanto a estática e a dinâmica são influenciadas pela taxa de incremento da tensão. Os autores mostraram que ensaios de menor duração, ou seja, maiores taxas de incremento de tensão resultam em maiores valores de tensão estática e dinâmica. Chang *et al* concluíram que um ensaio suficientemente longo mostraria tensões elástica e estática iguais, isto é, o valor utilizado no projeto de dutos

e sistemas de reinício de fluxo é extremamente dependente da duração do ensaio no reômetro. Os três tipos de ensaio mostraram coerência para o valor da tensão limite estática, sendo que o ensaio oscilatório mostrou dependência entre essa variável e a frequência imposta ao reômetro. A tensão estática se mostrou crescente com o aumento da frequência, efeito atribuído ao maior dano à estrutura causado pelo aumento da vibração. A medição da tensão elástica também seria possível em todos os ensaios, mas houve dificuldades no teste de crescimento de tensão, devido à precisão do reômetro em baixas taxas. A tensão dinâmica é uma medição indireta em reômetros controlados por tensão e não é possível em ensaios de deformação-recuperação e oscilatórios.

Magda *et al* [17] apresentaram resultados de experimentos típicos de captura da tensão limite de escoamento. Assim como outros autores, eles utilizaram um reômetro de tensão controlada e a geometria cone-placa. Outro aspecto comum à maioria dos estudos disponíveis foi a aplicação sistemática de um pré-tratamento ao petróleo, consistindo no pré-aquecimento da amostra para dissolução das parafinas e o posterior resfriamento controlado até a temperatura final, no caso de 2°C. O objetivo do trabalho era a medição das tensões limite elástica e estática, que são as mais relevantes para avaliação do início da quebra da estrutura gelificada. Para atingir sua meta foram selecionados ensaios de deformação-recuperação e foi testada a repetibilidade dos experimentos. O estudo sugeriu a existência de uma deformação crítica entre 0,005 e 0,02; onde qualquer óleo que se deforme acima do limite elástico, eventualmente atingirá a deformação crítica e provavelmente fraturará sua estrutura. Também foi exibida a dependência com o tempo para o material e a relação de quebra mais rápida quando aplicadas tensões superiores. Os autores concluíram que, mesmo em condições rigorosamente controladas, a medição da tensão limite estática e do tempo de quebra é de difícil reprodução.

Soares *et al* [18] conduziram ensaios de incremento da taxa, incremento da tensão e ensaios oscilatórios, buscando avaliar a influência do tempo na tensão limite de escoamento e a obtenção de dados em regime permanente. Os autores submeteram amostras de petróleo parafínico a baixas temperaturas, utilizando a geometria cone-placa. Foi demonstrada a dependência com o tempo para esse tipo de material e a boa concordância entre as medições da tensão limite

estática nos diferentes tipos de ensaios. O estudo também mostrou que maiores teores de resinas e asfaltenos reduzem a tensão limite estática medida.

#### **1.2.4 O Petróleo Parafínico**

O petróleo é composto por hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos em proporções variáveis e contem impurezas como enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais. As parafinas são hidrocarbonetos saturados de cadeias longas e alto peso molecular. Em altas temperaturas tipicamente se encontram dissolvidas no óleo e não ocasionam problemas à produção. Quando o petróleo é resfriado, ocorre a solidificação dos cristais de parafina, havendo a formação de uma rede cristalina que deixa o óleo em estado gelificado. No processo de resfriamento, o petróleo apresenta dois pontos de temperatura dignos de menção. O primeiro é comumente chamado de TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais) e representa o início da precipitação das parafinas, ou seja, é o ponto no qual se verifica a primeira evidência de um sólido no óleo. Teoricamente a TIAC é definida por meio de uma análise termodinâmica, sendo independente das condições operacionais. O segundo ponto digno de nota ocorre abaixo da TIAC, é a Temperatura de Gelificação (TG), quando o petróleo apresenta características de gel, como viscoelasticidade e plasticidade. Nessas baixas temperaturas, os cristais de parafina se precipitam no líquido e formam uma estrutura gelificada que consiste em uma rede cristalina parafínica na matriz oleosa. A TG é dependente das condições de fluxo [18].

A evolução da estruturação do petróleo ocorre com o crescimento do número de cristais precipitados e a formação de partículas de maior tamanho, que interagem em um processo de floculação. Há ainda uma terceira temperatura característica do petróleo, o Ponto de Fluidez, que corresponde à temperatura abaixo da qual o petróleo não flui sob a ação gravitacional, em condição estabelecida pela American Society for Testing and Materials (ASTM). O Ponto de Fluidez constitui apenas uma referência, não sendo frequentemente utilizado em análises de escoamento, já que não corresponde a uma situação real encontrada em sistemas de produção de petróleo.

Abaixo da Temperatura de Gelificação, o petróleo deixa se comportar como fluido newtoniano e apresenta características viscoelastoplásticas, como a existência de uma tensão limite de escoamento. O valor dessa variável é elevado à medida que se reduz a temperatura e se torna maior quanto mais parafínico é o petróleo.

O petróleo parafínico costuma apresentar características newtonianas acima de 40°C. Os profundos reservatórios offshore possuem temperaturas mais elevadas, entre 60°C e 130°C. É comum o óleo se comportar como fluido newtoniano desde sua saída do reservatório até sua chegada à plataforma. Mesmo nesses casos, após poucas horas de parada, as características do fluido serão completamente alteradas devido à formação da estrutura cristalina composta por parafinas solidificadas. A estrutura final é dependente da taxa de resfriamento do óleo e do tempo de espera após atingir a temperatura final. Além disso, materiais diferentes são obtidos caso o resfriamento ocorra estaticamente ou com cisalhamento. 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* [19] e Soares *et al* [18].

Durante a produção, o problema mais comum relacionado às parafinas é sua deposição nas paredes dos dutos. Não se trata de fluido gelificado, mas de um sólido preso à parede do duto, cuja espessura aumenta com o tempo, reduzindo a área de fluxo e ocasionando perdas de produção. O problema do petróleo gelificado é relacionado ao reinício do escoamento. Seu comportamento viscoplástico exige a quebra da rede cristalina para que o fluxo seja retomado. A estrutura gelificada formada com a solidificação das parafinas pode requerer pressões elevadas e uma determinação precisa dessa variável permitirá o dimensionamento adequado do sistema de bombeio ou compressão. Além da complexidade do material estudado, há um segundo ponto que influencia o processo de gelificação. O resfriamento do duto apresenta um gradiente radial de temperatura, que age em conjunto com o processo de difusão das moléculas de parafina presentes no gel em formação. As diferentes camadas de estruturação normalmente possuem diferentes tensões limites de escoamento, tornando o petróleo gelificado um material heterogêneo em relação às suas propriedades mecânicas [18].

### **1.3 Descrição do Problema**

O presente trabalho visa a aprofundar o conhecimento do comportamento do petróleo parafínico submetido a baixas temperaturas, em especial, a tensão mínima necessária para verificar o escoamento macroscópico do material. O problema foi abordado experimentalmente, por meio de ensaios reológicos, nos quais se submeteu o material a variações de temperatura e tensões cisalhantes. Há diversos tipos de ensaios capazes de capturar a tensão limite de escoamento de fluidos não newtonianos e os estudos foram conduzidos não só verificando os mais adequados a essa variável, mas também analisando outras características do material, como a viscoelasticidade. Dispensou-se especial atenção à repetição das condições de preparo dos ensaios, devido à sensibilidade do petróleo parafínico à temperatura e ao cisalhamento.

Foi definido um pré-tratamento padrão destinado a permitir a comparação entre os diversos métodos. A seleção dos ensaios levou em conta características de aplicação de tensões e taxas de cisalhamento distintas, sempre que possível explicitando a variável tempo, devido à característica tixotrópica do material. Ademais, a elaboração do pré-tratamento e do ensaio tenta refletir as condições a que o petróleo é submetido nas condições de produção, a fim de obter um valor representativo para a indústria.

## Capítulo 2

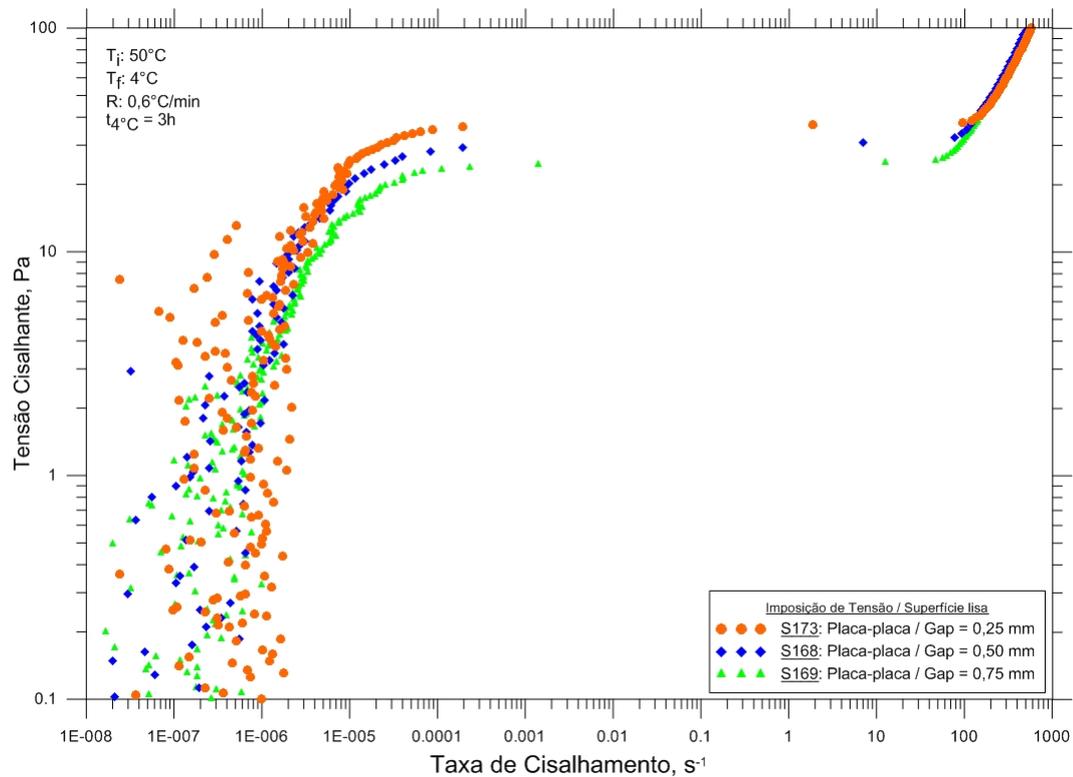
# Abordagem Experimental

### 2.1 Equipamentos Utilizados

Os experimentos foram realizados em um reômetro comercial com controle de tensão, modelo Haake Mars II, fabricado pela ThermoScientific na Alemanha. O controle de temperatura foi obtido por meio de 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. O reômetro não possui placa de Peltier para controle de temperatura, o que seria uma vantagem graças à maior precisão e maior capacidade de incrementá-la e reduzi-la rapidamente. A máxima taxa de resfriamento da amostra obtida com esse banho durante o teste foi de 0,6 °C/minuto, valor semelhante ao das ocorrências de campo verificadas pelas companhias de petróleo. O histórico de temperatura influencia enormemente as propriedades físicas do petróleo, motivo pelo qual foram impostos controles rigorosos aos equipamentos durante os ensaios, como, por exemplo, a instalação de isolante térmico nas mangueiras de circulação do fluido refrigerante. Essa medida visou a reduzir as diferenças entre o valor imposto ao banho e o medido no reômetro, além de reduzir a condensação de água no ambiente externo verificada em baixas temperaturas. O reômetro utilizado não controla diretamente a temperatura, que é programada na íntegra no próprio banho. O reômetro permanece em modo de espera durante as rampas de temperatura e,

nesse período, realiza apenas a leitura dos valores. Houve uma tentativa infrutífera de controlar o banho com comandos do reômetro, o que não traria mudanças práticas ao ensaio, apenas a programação da rampa de temperatura seria realizada no reômetro, assim como ocorre com as rampas de tensão ou taxa de cisalhamento. Isso pode ser feito nos próximos trabalhos, o que implicaria maior simplicidade e organização na execução do ensaio.

Foi selecionada a geometria cone-placa com diâmetro de 60 mm, ângulo de  $1^\circ$  e fabricada em titânio, que requer volume de 1 ml de amostra. Ela apresenta uma vantagem em relação à placa-placa quando se utilizam pequenos ângulos: as tensões e taxas de cisalhamento são uniformes em toda a amostra. Essa distribuição é fundamental em ensaios de tensão limite de escoamento para garantir que toda a estrutura seja rompida no mesmo instante, evitando quebras parciais e erros de medição. Também poderiam ser utilizados cilindros coaxiais, que possuem maiores áreas de contato com o fluido, elevando a precisão, mas requerendo torques superiores. Nessas geometrias são necessários maiores volume de amostra, o que reduz a influência de eventual evaporação ou ressecamento durante o ensaio, mas dificulta a precisão do controle térmico. É importante destacar que outros pesquisadores preferem a geometria placa-placa. O principal motivo consiste em evitar o escorregamento da amostra que frequentemente ocorre quando as partículas formadas durante a cristalização têm a mesma ordem de grandeza do espaço entre as paredes que delimitam as geometrias. A variação da fenda foi brevemente avaliada e não demonstrou impacto significativo, conforme pode ser observado na Figura 2.1. O estudo foi limitado em 0,75 mm, pois a amostra perdeu contato com a placa superior para fendas maiores.



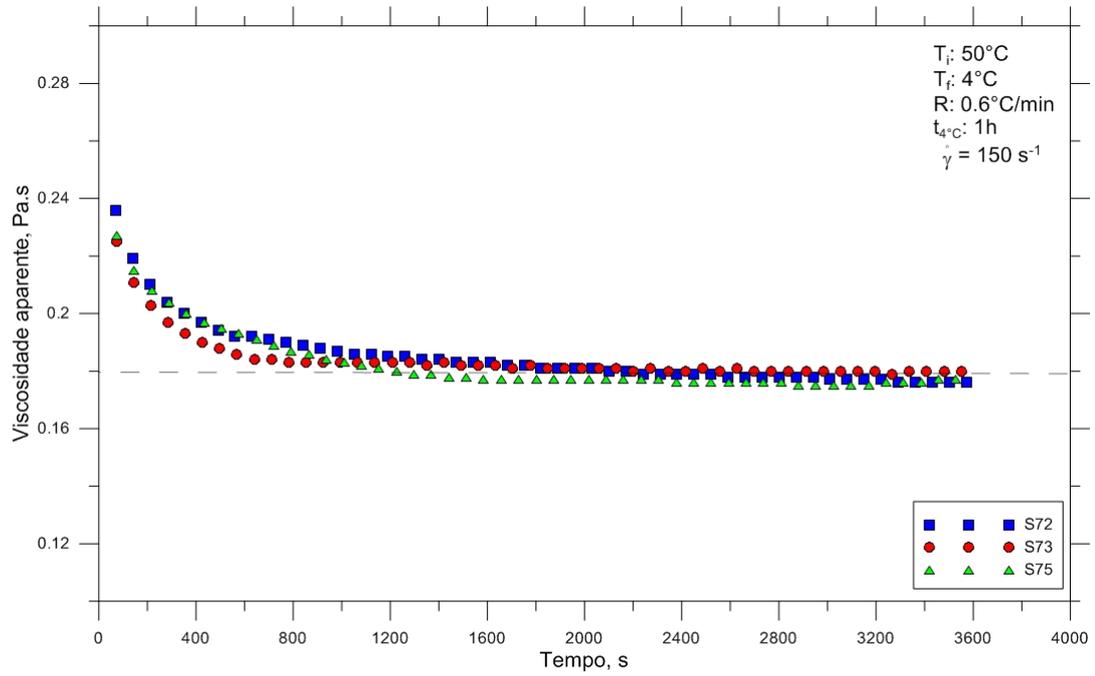
**Figura 2.1:** Ensaio com imposição de tensão, na geometria placa-placa, em três valores de fenda.

As baixas temperaturas envolvidas nos ensaios exigem a utilização de uma proteção isolante; isso foi obtido com uma capa de teflon bipartida, à qual se creditam dois efeitos: isolar a temperatura entre o sensor e o ambiente externo e reduzir a evaporação de compostos leves da amostra, controles especialmente importantes em ensaios longos. O isolamento térmico do ambiente externo é a principal função da capa protetora, visto que se verifica intensa condensação de água na borda da placa inferior não coberta. Seria possível reduzir ainda mais a condensação conectando uma mangueira de ar comprimido filtrado à capa de teflon para manter um fluido limpo e seco entre a capa isoladora e o sensor, sistema não disponível em nossas instalações devido à ausência de mais saídas de ar, já que o próprio reômetro exige ar seco em dois outros pontos.

## 2.2 Amostra de Petróleo Parafínico

O petróleo parafínico utilizado nos experimentos foi fornecido pela empresa Petrobras, em um volume total de 5 litros, armazenado em galão plástico próprio para coletas de petróleo. O óleo é leve, livre de água e contém pouco mais de 3% de asfaltenos e resinas em sua composição. Já no Laboratório de Reologia, todo o volume foi aquecido até 70°C por uma hora, visando à dissolução de cristais de parafina formados à temperatura ambiente. Em seguida, o recipiente foi agitado manualmente para homogeneização do fluido e distribuído em frascos de vidro de 500 ml, próprios para amostras laboratoriais. Apenas um desses frascos foi utilizado em todos os experimentos, a fim de garantir uma amostra uniforme entre os diferentes ensaios.

O sensor cone-placa selecionado requer 1 ml de amostra, que sempre foi coletada com uma pipeta de 2 ml. Uma vez que o armazenamento dos frascos e o procedimento de coleta são realizados à temperatura ambiente, é possível haver cristais de parafina depositados nas paredes e fundo do frasco, devido à sua alta massa específica quando solidificados. Alguns autores sugerem o aquecimento da amostra antes de cada coleta para garantir a homogeneização. De Souza Mendes e colaboradores [20] 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. Foi necessário avaliar a possibilidade de coleta de amostras uniformes sem o aquecimento do frasco, apenas com agitação manual para homogeneização. O procedimento de coleta de amostras tem três passos que foram rigorosamente conduzidos: 1) agitação do frasco por um minuto e meio, 2) coleta imediata e, 3) inclusão da amostra no reômetro. Ensaios de repetibilidade mostraram que esse procedimento é muito razoável e proporciona homogeneização suficiente do material, o que permite a coleta de amostras diferentes com as mesmas propriedades. Os resultados desses ensaios são apresentados na Figura 2.2. Neles se analisou a evolução da viscosidade de três amostras diversas obtidas com o mesmo procedimento. Cogitou-se armazenar o frasco em um ambiente de temperatura controlada a 40°C, mas o sistema não foi implantado devido principalmente ao receio de modificação da composição do óleo aquecido e à verificação de que a agitação proporciona a uniformização adequada de todo o material contido no frasco.



**Figura 2.2:** Ensaio para a verificação de repetibilidade.

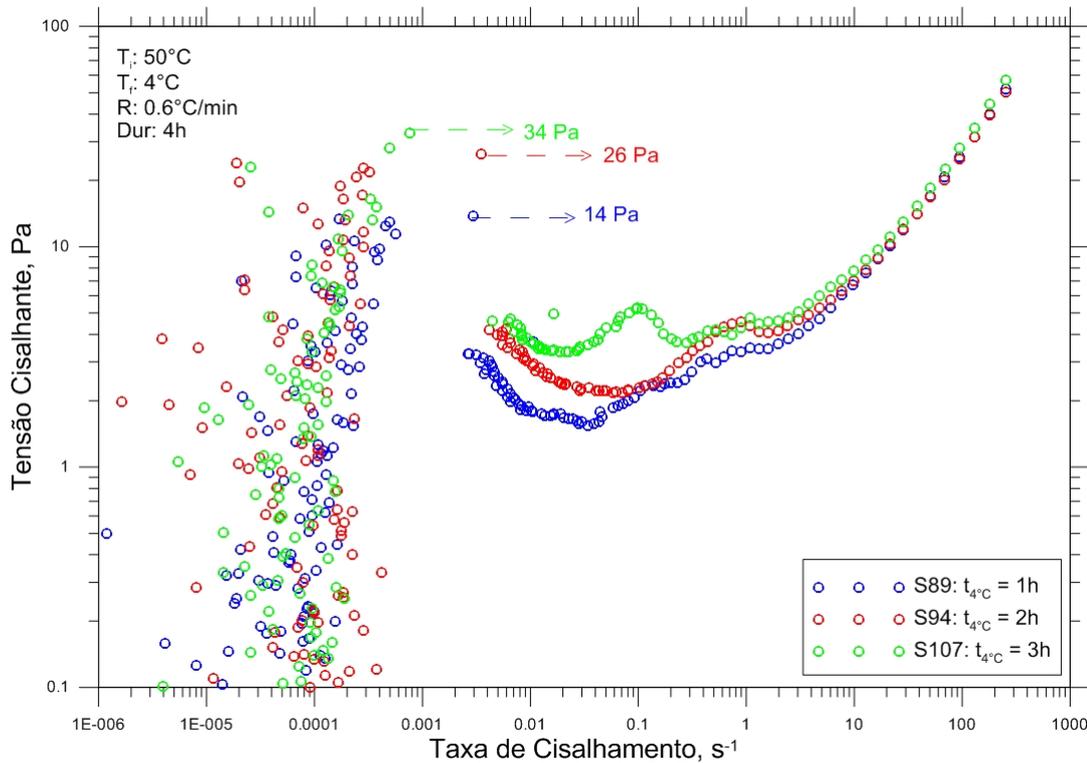
## 2.3 Procedimento

O controle rigoroso da homogeneização do petróleo para evitar a segregação dos cristais de parafina formados no frasco requer agilidade entre o fim da agitação e o início da coleta da amostra com a pipeta. O petróleo é também rapidamente transferido para a placa inferior do reômetro e, em seguida a altura do sensor é ajustada, o que resulta em uma fenda de 0,052 mm na borda exterior do cone. Esses passos encerram a preparação do ensaio, que é iniciado com a rampa de temperatura.

Os parâmetros reológicos do petróleo parafínico têm forte dependência do histórico de temperatura e cisalhamento. Uma vez formadas as estruturas cristalinas e degradadas devido ao cisalhamento, é necessário aquecer o material até a dissolução completa das parafinas para que o material se recupere inteiramente. Só então se deve realizar um resfriamento controlado, de modo que a estrutura gelificada resultante seja sempre similar.

A temperatura padrão do ambiente do laboratório situa-se em torno de 25°C com pequenas variações durante o ano, portanto, o reômetro é previamente ajustado para essa temperatura. A amostra é aquecida de 25°C até 50°C, temperatura em que não se espera haver cristais solidificados. Como o procedimento de dissolução não é instantâneo, aguarda-se 30 minutos em 50°C e só então inicia-se o resfriamento. Espera-se que, após esse período, não haja vestígios de cristais solidificados, nem estruturas gelificadas, ou seja, qualquer amostra teoricamente possui as mesmas características estruturais nessa condição. A definição da taxa de resfriamento exigiu testes para verificar a maior taxa de resfriamento possível com o banho e o fluido refrigerante disponível, taxa que se confirmou em 0,6°C/min. Esse valor é coerente com aplicações práticas, portanto, a rampa de resfriamento entre 50°C e 4°C foi configurada com duração de aproximadamente uma hora e vinte minutos. Após atingir 4°C, o processo de solidificação dos cristais permanece por determinado período, assim como a estruturação do material. Esse fenômeno foi estudado com base na tensão limite dinâmica, medida em ensaios com controle da taxa de deformação. A Figura 2.3 mostra o crescimento do valor medido depois de um período de espera de 1, 2 e 3 horas após atingir 4°C, indicando que a parafinação ainda ocorria antes de 3

horas de espera. Valores superiores não foram estudados, devido à longa duração do ensaio, com riscos à integridade da amostra. Além disso, esse tempo é representativo do ponto de vista prático para o reinício de poços.



**Figura 2.3:** Curva de fluxo controlada pela taxa de cisalhamento para diferentes processos.

Ressalta-se que rampas de temperatura com valores e durações diferentes conduzem a materiais gelificados distintos, o que não significa necessariamente erros de procedimento. É importante buscar um protocolo coerente com as ocorrências de campo e executá-lo com rigor, a fim de permitir comparação entre os resultados. Cada ensaio deste trabalho foi executado após a realização de um procedimento padrão prévio de preparo do fluido gelificado, com base no controle de temperatura descrito. A duração total desses passos é de cinco horas e vinte minutos, entre rampas de aquecimento, resfriamento e manutenção de temperatura.

## 2.4 Descrição dos Experimentos Realizados

Foi realizado um grande número de testes na tentativa de capturar as tensões limite de escoamento de um petróleo parafínico. Esse tipo de medição é complexo devido à dependência com o tempo característica de tais materiais. No esforço de alcançar essa meta, foram conduzidos testes com duas características distintas: controle da tensão e controle da taxa de cisalhamento. É importante ressaltar que o reômetro utilizado é um equipamento de tensão controlada, ou seja, controla intrinsecamente a tensão aplicada. Portanto, apesar de permitir a configuração de taxas de deformação, de fato o reômetro controla tensões que resultem nas taxas desejadas, ou seja, executa uma espécie de controle por realimentação.

A tecnologia empregada no reômetro de tensão controlada sugere que essa variável seja obtida com precisão, sendo adequada para ensaios que requerem um controle sensível. Além da característica construtiva do reômetro, a propriedade em estudo também é uma tensão, a que quebra a estrutura do material e inicia seu escoamento macroscópico. Assim, incrementar a tensão aplicada até a observação de alterações bruscas nas propriedades do material é uma opção natural. No entanto, a curva de fluxo do material não é monotônica, após a quebra, há uma redução na tensão necessária para obter o escoamento do material, o que não se consegue capturar por meio do controle de tensão. Essa limitação impede a captura da tensão limite dinâmica com esse tipo de teste, conforme descrito por Chang *et al* [16].

Há uma considerável vantagem na imposição da tensão. Pode-se incrementar a tensão em valores tão pequenos quanto se queira e aguardar a estabilização da taxa de cisalhamento. Isso possibilita uma avaliação precisa da resposta do material ao longo do tempo, requisito fundamental para materiais tixotrópicos. No controle da taxa de deformação, por outro lado, impõe-se um determinado valor e aguarda-se a estabilização da tensão necessária. Ao se aproximar do ponto de quebra, o reômetro necessita elevar rapidamente a tensão aplicada para obter um valor correspondente à taxa de deformação imposta. Justamente na região de quebra, não se aplicam valores constantes de tensão por longos períodos, e sim incrementos rápidos, inevitavelmente capturando-se uma tensão limite estática mais elevada.

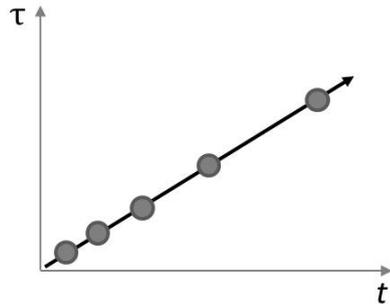
Um aspecto negativo da imposição de tensão é que não se mede um valor de quebra, mas uma faixa. Em um momento é imposto um valor insuficiente para ruptura do material e, no instante seguinte, uma tensão pouco ou muito superior ao valor limite. É uma limitação do método, que torna necessário configurar intervalos de tensão pequenos na proximidade da tensão limite estática.

Basicamente, o incremento da tensão ou da taxa de deformação pode ocorrer continuamente ou por passo a passo. O incremento em passos claramente nos permite um controle superior na acurácia do ensaio, no sentido de facilitar a identificação de que o regime permanente foi atingido. Destaca-se ainda que devido à forte dependência com o tempo para esse tipo de material, os testes foram conduzidos com um esforço voltado para permitir que o tempo percorrido em cada ponto fosse suficiente para atingir o regime permanente. Isso requer que a variável tempo seja explícita na configuração do ensaio, o que só é possível no ensaio em que o incremento de tensão ou taxa de deformação ocorre passo a passo. A seguir são descritos detalhes sobre as formas de incremento de tensão ou taxa:

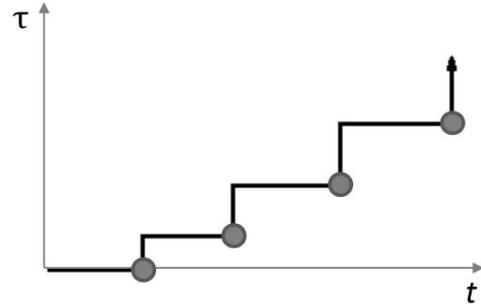
1. Incremento contínuo: configura-se os valores de início e fim, a duração total e a forma de incremento (linear ou logarítmica). A quantidade de pontos e o intervalo de aquisição também devem ser informados. Uma vez que o incremento da tensão é contínuo, esse método não permite o tempo necessário para estabilização da microestrutura a cada nível aplicado, requerendo tensões superiores para quebra do material. A configuração exige pouco esforço, mas o entendimento dos valores impostos não é simples na distribuição logarítmica. É interessante para percorrer amplas faixas de tensão, especialmente quando se desconhecem as características do fluido, mas não é uma boa referência para estudos detalhados.
2. Incremento discreto: seleciona-se o valor de tensão ou a taxa de deformação e a duração individual de cada passo. O reômetro interpreta cada um destes como uma nova tarefa, portanto reinicia o valor das variáveis. Isso não causa prejuízos na aplicação física do ensaio, mas os resultados apresentados podem requerer ajustes. É o tipo de teste mais detalhado, pois em cada passo todos os parâmetros são apresentados ao longo do tempo,

mostrando-se adequado à avaliação do grau de tixotropia do fluido e permitindo confirmar que o regime permanente foi atingido.

As Figuras 2.4 e 2.5 ilustram o incremento contínuo e discreto da tensão.



**Figura 2.4:** Incremento Contínuo



**Figura 2.5:** Incremento Discreto

Há uma categoria de testes conceitualmente diferente, mas bastante utilizada na indústria para determinação da tensão limite de escoamento: o ensaio oscilatório. Ela se baseia na alteração súbita de comportamento do material, facilmente detectada pelos módulos elástico e viscoso, cuja forma de cálculo é descrita a seguir. Nas baixas taxas de deformação, o material reage como um sólido elástico Hookeano e, após a quebra da estrutura, prevalece o comportamento newtoniano, conforme descrevem a Equação 2.1 e a Equação 2.2, respectivamente.

$$\tau = G\gamma \quad (2.1)$$

$$\tau = \mu\dot{\gamma} \quad (2.2)$$

Onde  $G$  é o módulo de Young,  $\gamma$  é a deformação,  $\mu$  é a viscosidade aparente e  $\dot{\gamma}$  é a taxa de deformação. No ensaio oscilatório é aplicada uma deformação senoidal ao fluido, vide a Equação 2.3.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2.3)$$

Onde  $\gamma_0$  é a amplitude e  $\omega$ , a frequência. A taxa de deformação é obtida simplesmente por derivação da deformação, conforme a Equação 2.4

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \text{sen} \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.4)$$

Para obter a tensão aplicada, basta substituir a Equação 2.4 na Equação 2.2, obtendo-se a expressão indicada na Equação 2.5.

$$\tau(t) = \mu \gamma_0 \omega \operatorname{sen} \left( \omega t + \frac{\pi}{2} \right) \quad (2.5)$$

No caso supracitado, a diferença de fase entre a tensão e a deformação é de  $\pi/2$ , sendo este o caso mais extremo, onde a deformação aplicada é atrasada em relação à tensão. O fluido viscoelástico deve apresentar um ângulo de fase  $\delta$  entre 0 (puramente viscoso) e  $\pi/2$  (puramente elástico), resultando na tensão indicada na Equação 2.6 [7].

$$\tau(t) = \mu \gamma_0 \omega \operatorname{sen} (wt + \delta) \quad (2.6)$$

A Equação 2.6 pode ser desenvolvida para explicitar os módulos elástico ( $G'$ ) e viscoso ( $G''$ ).

$$\tau_0 = \mu \gamma_0 \omega \quad (2.7)$$

$$\tau(t) = \tau_0 \operatorname{sen} (wt + \delta) \quad (2.8)$$

$$\tau(t) = \tau_0 \operatorname{sen}(\delta) \cos(\omega t) + \tau_0 \operatorname{sen}(\omega t) \cos(\delta) \quad (2.9)$$

$$\tau' = \tau_0 \cos(\delta) \quad (2.10)$$

$$\tau'' = \tau_0 \operatorname{sen}(\delta) \quad (2.11)$$

$$G' = \frac{\tau'}{\gamma_0} \quad (2.12)$$

$$G'' = \frac{\tau''}{\gamma_0} \quad (2.13)$$

$$\tau(t) = G' \gamma_0 \operatorname{sen}(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (2.14)$$

O módulo elástico ( $G'$ ) é uma medida da energia armazenada e recuperada por ciclo, uma característica de comportamento elástico. O módulo viscoso ( $G''$ ) representa a energia dissipada por ciclo, um comportamento de viscosidade do fluido. Baixos valores de tensão resultam em altos valores de módulo elástico. Ao atingir a tensão limite estática, o módulo elástico cai subitamente e seu valor torna-se inferior ao módulo viscoso, tornando clara a identificação da tensão limite de escoamento. Uma ressalva para esse tipo de ensaio é que as tensões aplicadas são oscilatórias, enquanto em campo ocorre a aplicação de uma rampa crescente contínua com a pressurização do duto. Esse tipo de ensaio permite realizar o incremento continuamente ou por passo-a-passo, sendo esse segundo o mais indicado para a avaliação de materiais tixotrópicos.

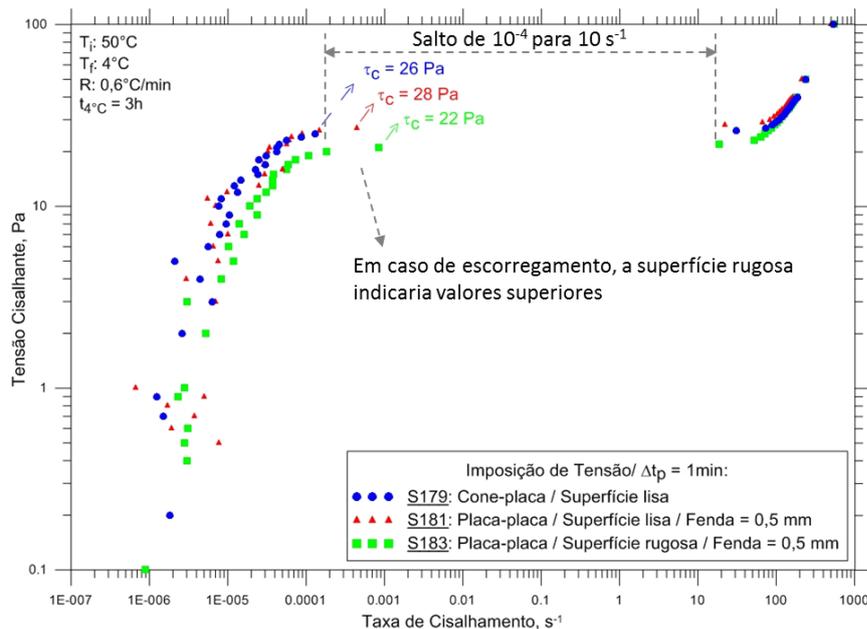
## Capítulo 3

### Resultados

#### 3.1 Resultados Preliminares

A medição da tensão limite de escoamento em materiais compostos por suspensões, emulsões, pastas e similares é significativamente afetada pelo efeito de escorregamento na superfície da geometria. Barnes [21] esclarece que o fenômeno ocorre no fluxo de materiais multifásicos compostos por sólidos dispersos em uma matriz líquida, devido ao afastamento da fase sólida em relação à parede. Forma-se uma fina camada depleta adjacente à superfície, onde apenas a fase líquida está presente. Em tensões inferiores ao limite de escoamento, a viscosidade da fase contínua é muito inferior à viscosidade da estrutura distante da superfície, agindo como um fluido lubrificante. O efeito se assemelha ao deslizamento de um sólido sobre a parede, o que levou ao uso impreciso da expressão, causando confusão, pois há fluidos muito viscosos que realmente perdem adesão à superfície, algumas vezes intermitentemente, em um movimento que alterna aderências e deslizamentos. De Souza Mendes *et al* [20] mostram que a camada depleta ocasiona a medição de viscosidades muito baixas, que tendem ao valor sem escorregamento a medida que a altura da fenda é elevada. Além disso, as quebras repentinas são frequentemente identificadas na região de baixas taxas das curvas de fluxo. Em taxas altas, no entanto, o escorregamento aparente não é mais observado.

A fim de avaliar os efeitos reais de escorregamento, foram conduzidos ensaios com diferentes geometrias e superfícies. A Figura 3.1 mostra curvas de fluxo realizadas com imposição de tensão para três diferentes geometrias: cone-placa e placa-placa com superfície lisa e placa-placa com superfície rugosa. As superfícies lisas são a própria face de metal da geometria e a rugosa foi obtida com um papel colado sob a superfície da placa.

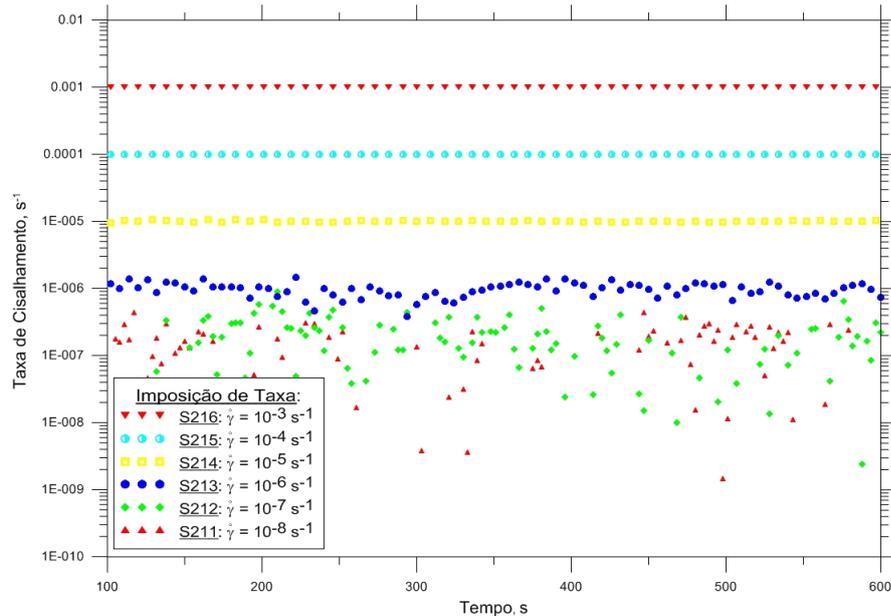


**Figura 3.1:** Diferentes geometrias para avaliação do escorregamento

Em caso de escorregamento, a camada depleta impõe menor resistência ao cisalhamento, permitindo o escoamento com a aplicação de um torque de menor valor pelo reômetro. Neste caso, o escorregamento seria evidenciado se a tensão limite estática medida no ensaio com a superfície lisa fosse claramente inferior à medida com a superfície rugosa. Os resultados mostraram o contrário, sugerindo que não há evidências de escorregamento, ou que seu efeito é de ordem inferior à variação dos outros parâmetros do ensaio, como a composição das amostras, o processo de cristalização das parafinas e a dinâmica de quebra da estrutura.

Outro fator que requereu investigação foi a real capacidade de controle do reômetro, em especial, a taxa de cisalhamento. O objeto do presente estudo compreendeu a análise de ensaios adequados para a avaliação da tensão limite de escoamento, sendo necessário conhecer o com-

portamento do reômetro em baixas taxas, onde ocorre a quebra do material. Para isto, foram conduzidos ensaios com um fluido newtoniano de comportamento simples, onde foram impostos valores decrescentes de taxa e verificados os valores medidos pelo equipamento, conforme Figura 3.2.



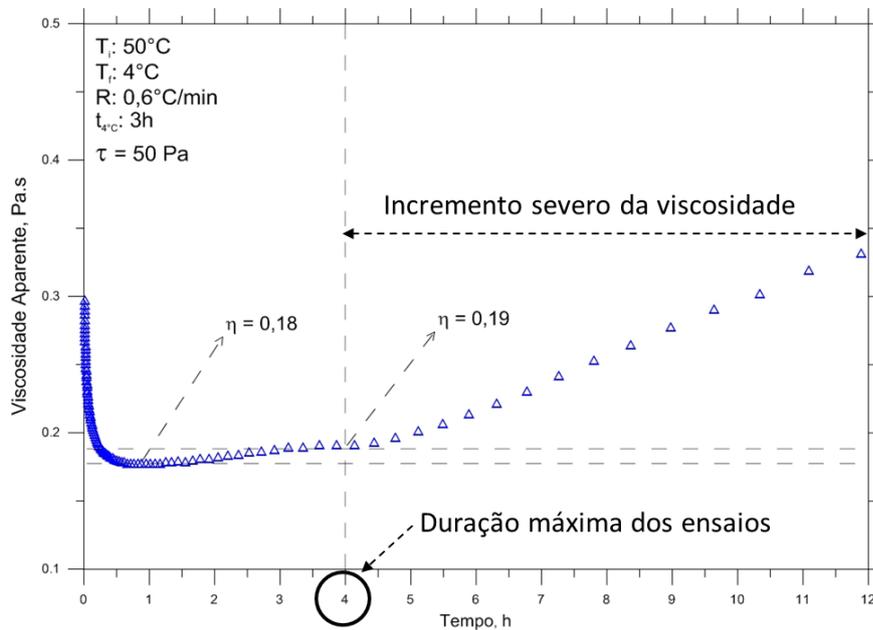
**Figura 3.2:** Taxa de cisalhamento medida ao longo do tempo para diferentes níveis de taxas impostas em um fluido newtoniano.

Os resultados mostram que o controle de taxas de  $10^{-5} \text{ s}^{-1}$  ou superiores é realizado com grande precisão. Similarmente, taxas da ordem de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  podem ser consideradas bem controladas, apesar de haver ligeira variação das leituras. Apenas valores menores, como  $10^{-7} \text{ s}^{-1}$  e  $10^{-8} \text{ s}^{-1}$  devem ser utilizados com ressalva, haja vista a diferença entre as taxas imposta e obtida, mesmo utilizando um fluido simples, de comportamento newtoniano.

A composição do petróleo é consideravelmente modificada desde a saída do reservatório, até a conclusão de seu processamento, quando se estabiliza nas condições de pressão e temperatura ambientes. A evolução das condições termodinâmicas influencia a composição final e consequentemente as propriedades mecânicas do material. Hidrocarbonetos que não atingiram a estabilidade costumam apresentar perdas de seus componentes mais leves, a saber: metano,

etano, propano, butano, entre outros compostos voláteis de baixo peso molecular.

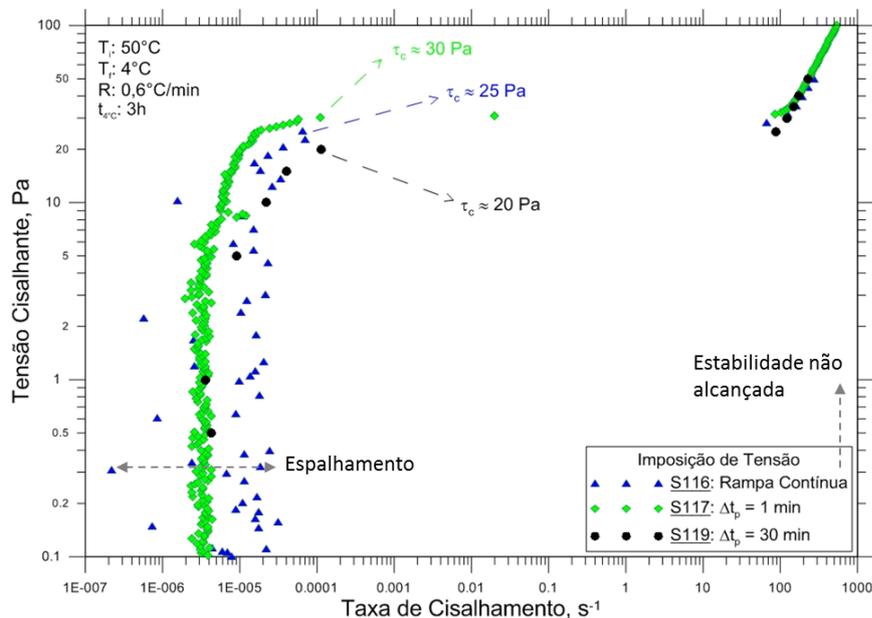
O procedimento padrão definido para os ensaios prevê o aquecimento até 50°C e o resfriamento até 4°C, condições que podem ocasionar alterações na estabilidade da amostra. O material utilizado no presente trabalho é instável e pode ter sua composição e propriedades reológicas alteradas durante a preparação da amostra e também ao longo do cisalhamento. Foram conduzidos ensaios para definir a duração máxima em que não há alterações significativas na composição do material, seja devido às eventuais perdas de compostos leves, aos efeitos de envelhecimento, à adsorção de umidade, etc. A Figura 3.3 mostra a evolução da viscosidade após aplicar à amostra o pré-tratamento padrão e em seguida a tensão de 50 Pa por 12 horas. Durante as 4 horas iniciais, a viscosidade decresce até atingir o regime permanente e então sofre pequenos incrementos. Após 4 horas, há um incremento acentuado da viscosidade, sugerindo uma variação intensa na composição da amostra. Esse resultado mostra que não devem ser realizados ensaios com duração superior a 4 horas após o pré-tratamento padrão, que possui duração de 5 horas e 20 minutos.



**Figura 3.3:** Avaliação da viscosidade ao longo do tempo para determinação da duração máxima dos ensaios

## 3.2 Imposição de Tensão versus Taxa

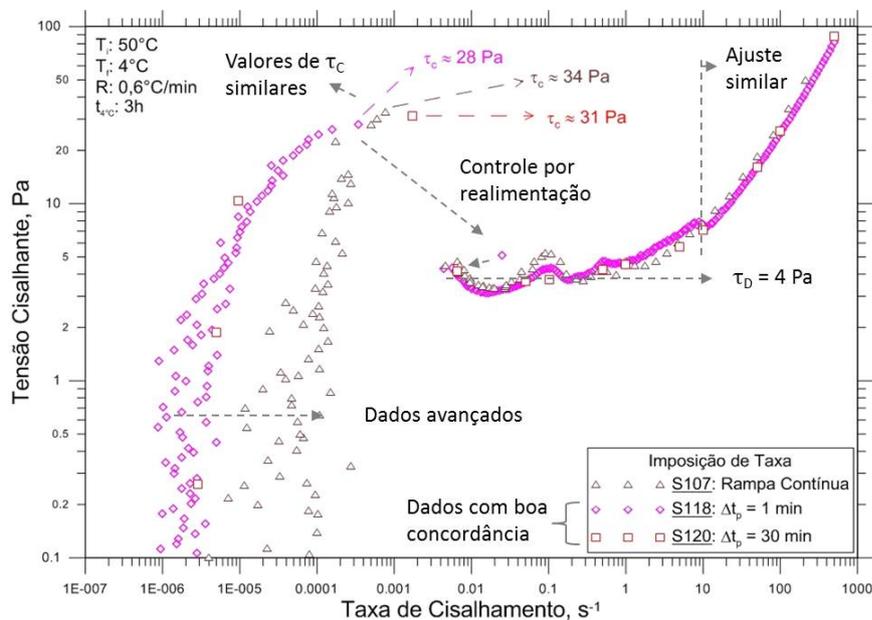
Os testes iniciais foram concebidos com a hipótese de a curva de fluxo ser o método mais adequado para medição da tensão limite de escoamento, além de permitir identificar diferentes comportamentos à medida que se eleva a tensão ou taxa de cisalhamento. A natureza de dependência com o tempo do fluido sugere que a imposição de tensão ou taxa de deformação por passos, respeitando o período necessário para atingir o regime permanente, seja mais adequada do que o incremento contínuo dessas variáveis, onde não há controle de tempo. A Figura 3.4 ilustra o comportamento do material submetido a tensões crescentes e confirma a superioridade do incremento por passo a passo, em oposição ao contínuo, cujos pontos são dispersos e não indicam o regime permanente. Os resultados dos três tipos de ensaios mostraram boa concordância, principalmente com relação à tensão de quebra, apesar de o incremento ter sido realizado com diferentes tensões e durações. O ensaio com longos passos nos permite avaliar cada parâmetro ao longo do tempo com maior nível de detalhamento, como será mostrado a seguir.



**Figura 3.4:** Curvas de fluxo de ensaios realizados com imposição de tensão. A amostra S116 foi submetida ao incremento contínuo da tensão; Na S117 foram utilizados passos com duração de 1 minuto; e na S119 passos de 30 minutos para  $\dot{\gamma} < 0,01\text{ s}^{-1}$

Em baixas taxas de deformação, o petróleo gelificado é um fluido viscoelástico, porém as deformações viscosas e irreversíveis são pouco perceptíveis, fato facilmente visualizado nos ensaios oscilatórios. A região elástica possui um limite anterior à tensão de quebra, de maneira similar à descrita por Chang *et al* [16] e Kraynik [10]. Acima da tensão limite elástica, há uma região de deformação sem proporcionalidade entre taxa de deformação e tensão, até atingir a tensão limite estática, que representa o limite de escoamento. Após a quebra, há um salto na taxa de cisalhamento, característica capaz de provocar o efeito “*shear banding*”, em que se verifica o escoamento macroscópico do material. Em altas taxas, o material está predominantemente desestruturado e escoar como um fluido puramente viscoso.

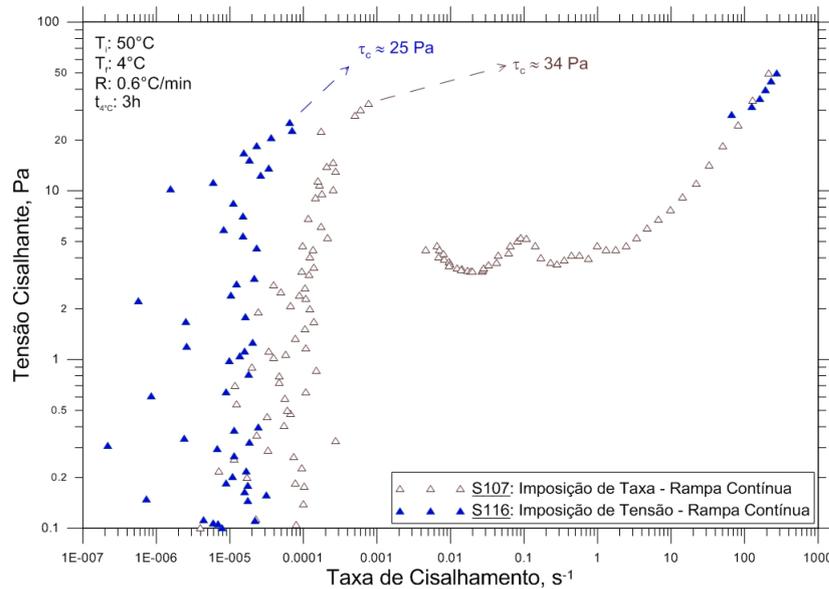
A Figura 3.5 mostra a tensão cisalhante em função da taxa de cisalhamento para três amostras, sob a imposição da taxa. Os dados da amostra S107 foram obtidos por meio de um incremento contínuo e distribuição logarítmica. Uma duração fixa de 1 minuto foi utilizada em cada passo do S118. Para o S120, foram selecionadas algumas taxas de interesse e impostas em passos de durações longas, a fim de verificar se o regime permanente fora atingido.



**Figura 3.5:** Curvas de fluxo de ensaios realizados com imposição de taxa de cisalhamento. A amostra S107 foi submetida ao incremento contínuo da taxa; Na S118 foram utilizados passos com duração de 1 minuto; e na S120 passos de 30 minutos para  $\dot{\gamma} < 0,01 \text{ s}^{-1}$

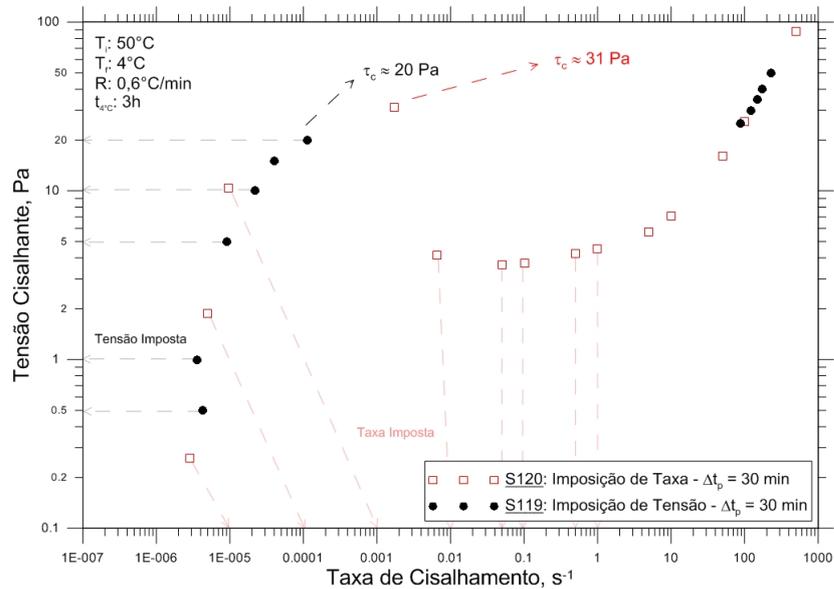
Os dados obtidos no incremento por passos curtos ( $\Delta t_p = 1$  min) e longos ( $\Delta t_p = 30$  min) apresentam excelente concordância. O valor máximo da tensão obtido antes da quebra, a tensão limite estática, é quase igual em todos os casos e mostra coerência com os valores obtidos nos ensaios de tensão imposta. Antes da quebra do material ( $\dot{\gamma} < 0,001$  s<sup>-1</sup>), as taxas de cisalhamento medidas no ensaio de incremento contínuo são claramente avançadas à direita no gráfico. Acredita-se que cada ponto foi obtido durante um intervalo muito curto, insuficiente para atingir o regime permanente. Em taxas acima de 0,01 s<sup>-1</sup>, todas as curvas se ajustam de maneira similar. Parece haver uma região de tensão razoavelmente constante entre 0,01 s<sup>-1</sup> <  $\dot{\gamma}$  < 1 s<sup>-1</sup>, o que sugere a existência de uma tensão limite dinâmica,  $\tau_d$ . A curva de passos curtos sugere uma dificuldade no controle da taxa de deformação. Imediatamente após a quebra da estrutura, quando a tensão requerida para cisalhar o material decresce subitamente, nota-se a medição de aproximadamente 0,02 s<sup>-1</sup> e, no passo seguinte, o retorno para 0,005 s<sup>-1</sup>. Esse ponto deixa claro que a taxa de deformação não é controlada diretamente pelo reômetro, mas por realimentação.

Os métodos de imposição de tensão e taxa de deformação foram comparados na Figura 3.6, em ensaios de incremento contínuo. Verifica-se a quebra do material em tensões similares, em torno de 30 Pa. Evidentemente, a tensão limite dinâmica não é capturada ao se impor a tensão. A taxa de cisalhamento salta de 10<sup>-5</sup> para 100 s<sup>-1</sup> e, nesse novo nível de deformação, o material é totalmente desestruturado. A velocidade com que a quebra ocorre, no entanto, não é instantânea como sugere a Figura 3.6. Abaixo da tensão de quebra, obtém-se uma faixa de  $\dot{\gamma}$  para cada  $\tau$ , sugerindo que devemos utilizar um valor médio da taxa estabilizada em cada ponto, o que não é possível ao se incrementar continuamente  $\tau$  e  $\dot{\gamma}$ , mas somente em passos.

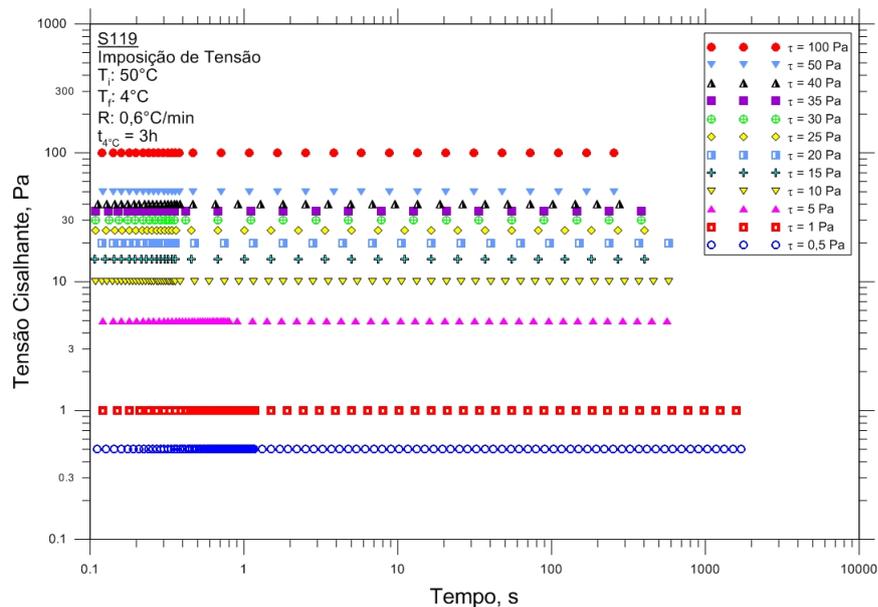


**Figura 3.6:** Curvas de fluxo de ensaios realizados com incremento contínuo de  $\dot{\gamma}$  e  $\tau$

Uma nova comparação entre a imposição da tensão e da taxa de deformação é exibida nas curvas de ensaios com passos discretos e longos, Figura 3.7. Essa configuração proporciona um período suficiente para estabilização dos parâmetros em cada passo, permitindo avaliar o grau de tixotropia do material, o que será realizado em detalhes na Seção 3.3. Mais uma vez, foram obtidos valores coerentes para a tensão limite estática nos dois tipos de testes. Nota-se que o controle da tensão é feito com elevada precisão, enquanto não se consegue impor a taxa de deformação desejada para valores inferiores a  $\dot{\gamma} = 0,01\text{ s}^{-1}$ . Em taxas altas, o comportamento é muito similar nos dois casos. A dificuldade no controle das baixas taxas de deformação sugere que a imposição de tensão é mais adequada para avaliação das tensões limites elástica e estática. A Figura 3.8, referente ao S119, exibe em detalhes a tensão imposta e os valores medidos ao longo do tempo. Verifica-se que, desde o passo  $\tau = 0,5\text{ Pa}$  até  $\tau = 100\text{ Pa}$ , os valores medidos são precisamente próximos às tensões impostas, reforçando a sugestão de que o equipamento possui boa acurácia no controle dessa variável.



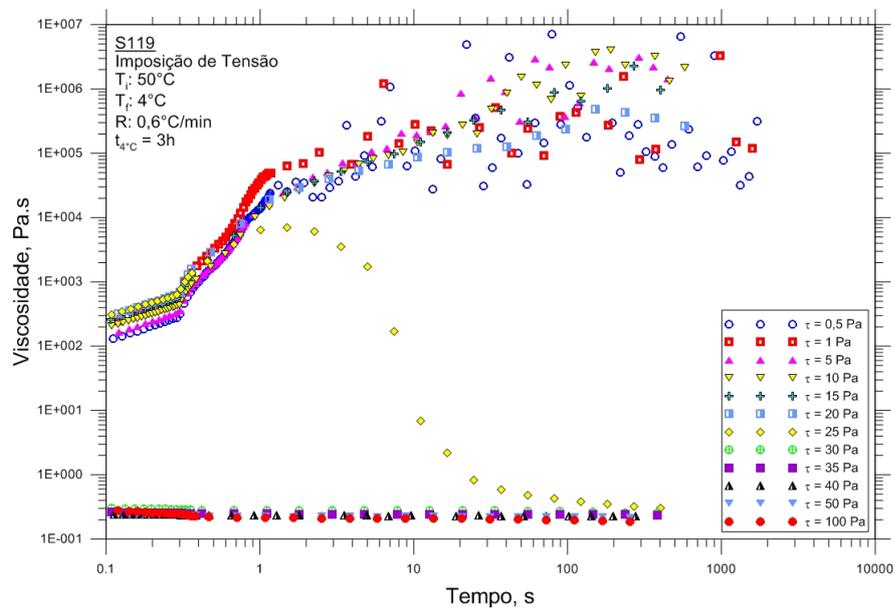
**Figura 3.7:** Curvas de fluxo de ensaios realizados com passos discretos e longos



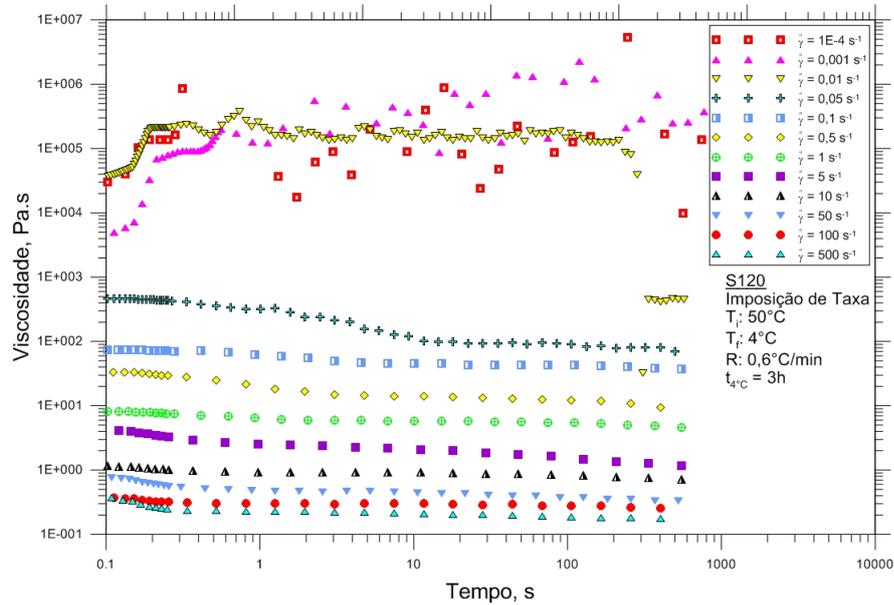
**Figura 3.8:** Tensão Cisalhante ao longo do tempo, ao impor valores constantes de tensão.

Há uma diferença notável nas tensões aplicadas imediatamente após a quebra, quando comparamos ensaios com imposição de tensão e taxa de deformação. Ao fixar a tensão, apenas valores crescentes são utilizados. No outro caso, a tensão aplicada é apenas o valor necessário para obter a taxa de deformação imposta. Imediatamente após a quebra, a estrutura perde sua

resistência e, como consequência, a tensão aplicada é reduzida consideravelmente. As Figuras 3.9 e 3.10 mostram a evolução da viscosidade com o tempo para os dois tipos de teste. Em tensões inferiores a  $\tau_0$ , ambos mostram viscosidades muito altas. Após a quebra, a tensão do ensaio com imposição de  $\tau$  permanece crescendo, resultando na desestruturação rápida e completa do material. A viscosidade de todos os passos dessa região foram inferiores a 1 Pa.s. Na imposição da taxa de deformação, após a quebra tem-se a rápida redução da tensão, implicando na quebra gradativa da estrutura. As viscosidades medidas decrescem a cada passo, até atingir o mesmo patamar do outro ensaio, inferior a 1 Pa.s.

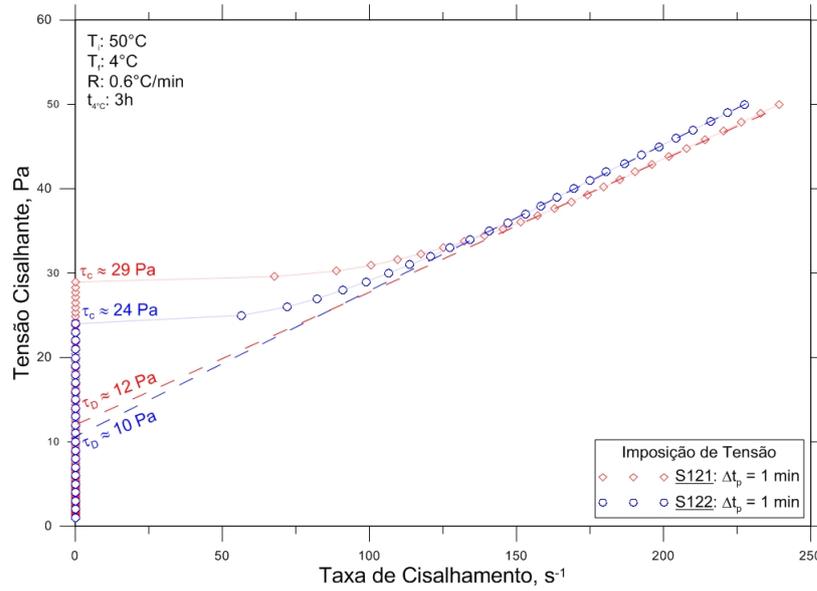


**Figura 3.9:** Viscosidade ao longo do tempo, ao impor valores crescentes de tensão.



**Figura 3.10:** Viscosidade ao longo do tempo, ao impor valores crescentes de taxa de deformação.

Cheng *et al* [16] definem a tensão limite dinâmica ( $\tau_D$ ) de maneira distinta ao conceito ilustrado na Seção 1.2.1. A Figura 3.11 mostra uma curva de fluxo em escala linear, uma perspectiva distinta para os ensaios com imposição de tensão. O comportamento dos pontos obtidos em altas taxas de deformação é linear, típico de efeitos puramente viscosos. Segundo os autores, ao extrapolar essa reta até o ponto  $\dot{\gamma} = 0$  é possível determinar a tensão limite dinâmica. Esse método permite a medição indireta de  $\tau_D$ , em ensaios com imposição de tensão. Os valores medidos conforme essa definição foram superiores aos registrados neste trabalho, por meio do platô observado no efeito *shear-banding* em ensaios de taxa de deformação imposta.



**Figura 3.11:** Curvas de fluxo em escala linear, indicando  $\tau_D$  por extrapolação.

### 3.3 Avaliação da Dependência Temporal

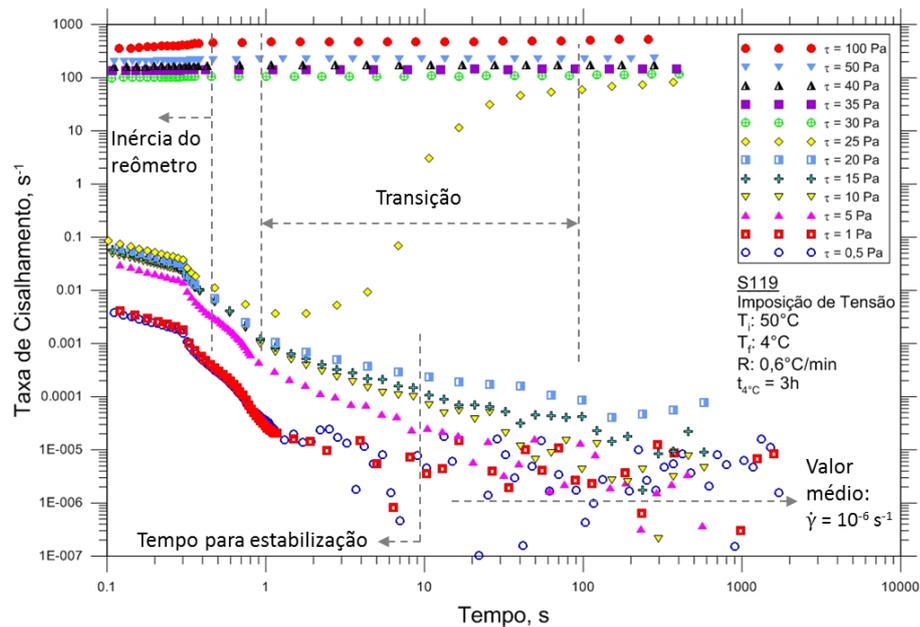
A caracterização dinâmica de materiais compostos por microestruturas pode ser associada a uma rede de interligações transientes, cuja densidade é controlada pelas condições de fluxo. A tixotropia se baseia nas mudanças estruturais, permitindo supor que o material não cisalhado consiste de uma rede contínua de partículas. Ao sofrer deformações, a estrutura é quebrada em aglomerações, que eventualmente são decompostas em partículas individuais. Ao suspender os estímulos, e permitir o repouso, as partículas ou aglomerações podem se associar novamente e reconstruir parcialmente ou integralmente a rede estruturada [22]. Nesta seção, é avaliada a evolução de alguns parâmetros ao longo do tempo, indicando as mudanças estruturais do material após sofrer deformações.

#### 3.3.1 Testes com Diversos Níveis de Tensão ou Taxa na mesma Amostra

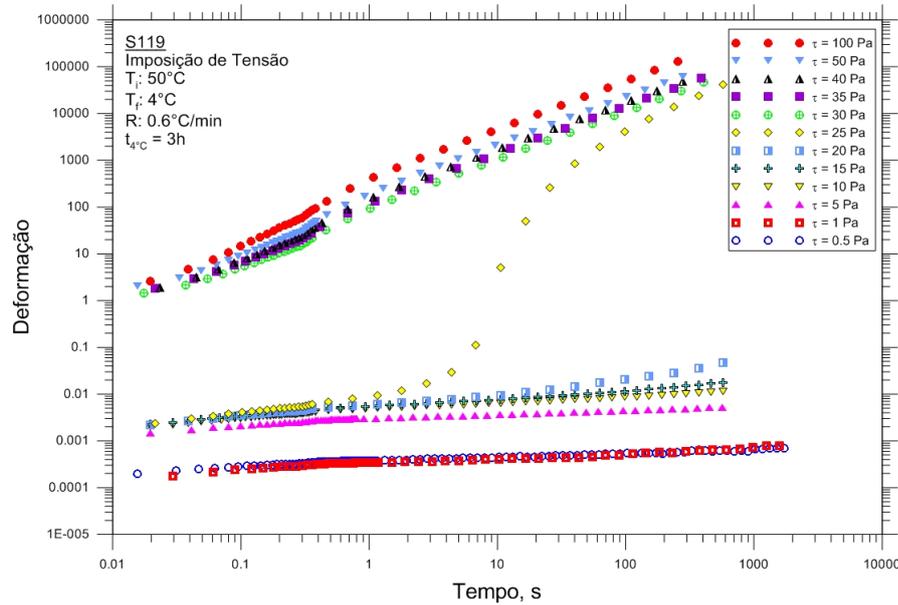
Apenas os testes de configuração discreta permitem a visualização dos dados ao longo do tempo para cada passo, e para demonstrar a influência da tixotropia do material foram selecionados um ensaio com imposição de tensão (S119) e outro com imposição de taxa de deformação (S120).

A Figura 3.12 exibe a taxa de cisalhamento relativa ao ensaio com tensão imposta. Duas classes de curvas distintas são facilmente observadas, além de uma transição na curva  $\tau = 25$  Pa. Acima dessa tensão,  $\dot{\gamma}$  é praticamente constante com o tempo, sugerindo que o material está totalmente desestruturado, portanto inexistem fenômenos relacionados à tixotropia. Apenas um curto período transiente inferior a 1 segundo é observado, que é a ordem de tempo necessário para o reômetro atingir sua velocidade final, após o incremento para o novo valor de tensão imposta. Nessa faixa de tensões cisalhantes,  $\tau \geq 25$  Pa, o material escoar como um fluido puramente viscoso. Abaixo desse valor de  $\tau$ , a dependência do tempo do material é elevada, e o regime permanente não é alcançado rapidamente. Para a faixa  $15 \text{ Pa} \leq \tau \leq 20 \text{ Pa}$ , o regime permanente parece ser atingido em aproximadamente 10 segundos, o que corresponde ao  $\dot{\gamma}$  da ordem de  $10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . Abaixo dessas tensões, o regime permanente também parece ser

atingido por volta de 10 segundos, mas apenas considerando valores médios, já que os dados se dispersam ao longo de uma faixa. Nas menores tensões impostas,  $\tau \leq 10$  Pa, o valor médio de  $\dot{\gamma}$  parece constante após 10 segundos ( $\dot{\gamma} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ). Essa observação está em consonância com os dados da Figura 3.13, em que a deformação  $\gamma$  é disposta ao longo do tempo para as tensões impostas. Na faixa  $\tau \leq 10$  Pa, as curvas de deformação são quase paralelas e, conforme visto na Figura 3.12, elas sugerem  $\dot{\gamma} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ . Nesse teste, a tensão de quebra do material foi  $\tau = 25$  Pa, quando se verifica um  $\dot{\gamma}$  crescendo de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  para um valor próximo de  $100 \text{ s}^{-1}$ , o que corresponde a um incremento de 4 ordens de magnitude. Esse crescimento leva aproximadamente 100 segundos até os dados assumirem outro comportamento, uma nova inclinação de reta, indicando um novo  $\dot{\gamma}$ . Mais uma vez, fica evidente a dependência do tempo para esse tipo de material, o que mostra que a quebra da estrutura não seria percebida se a tensão fosse suspensa após 10 segundos.

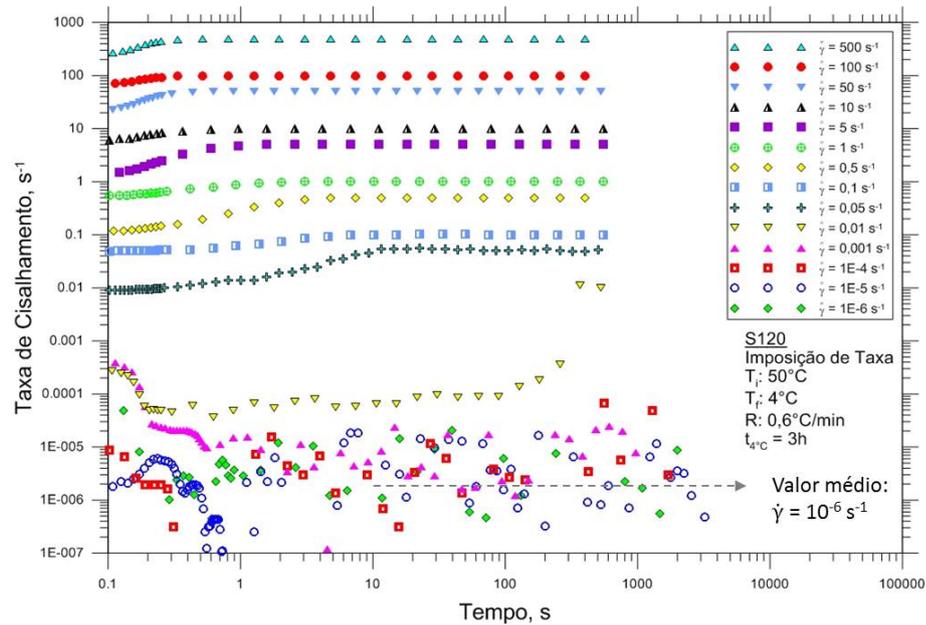


**Figura 3.12:** Taxa de cisalhamento ao longo do tempo para passos de tensão imposta.



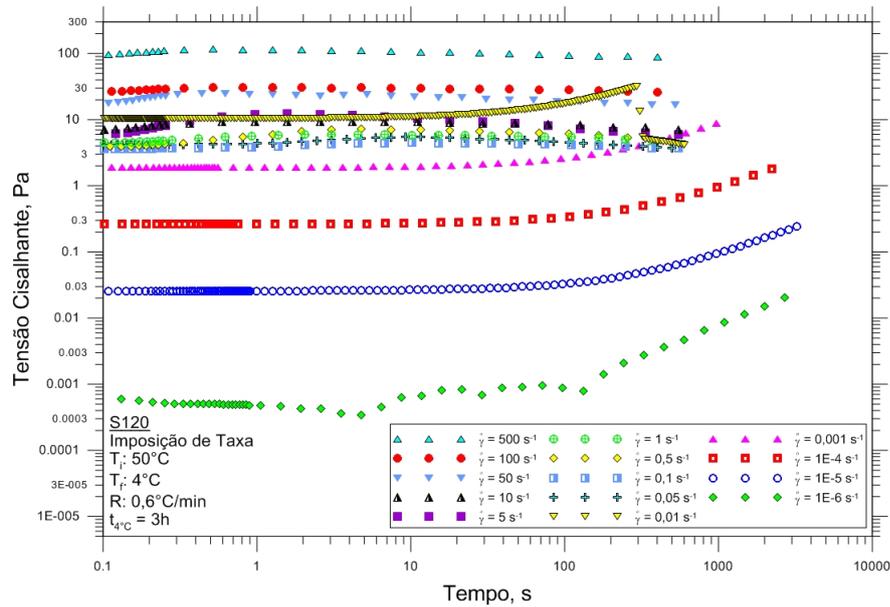
**Figura 3.13:** Deformação ao longo do tempo para passos de tensão imposta.

Ensaio com imposição de taxas de cisalhamento crescentes também evidenciam a importância do tempo na análise desse tipo de material. A Figura 3.14, que exibe dados da taxa imposta ao longo do tempo, mostra boa precisão na faixa  $0,05 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 500 \text{ s}^{-1}$ , onde se verifica um comportamento de fluido puramente viscoso. Os dados obtidos nos primeiros instantes indicam que a taxa imposta não é alcançada instantaneamente. Há um curto comportamento transiente para cada valor de taxa imposta, que parece ser mais longo do que o observado no ensaio de tensão imposta, especialmente em  $0,05 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 0,5 \text{ s}^{-1}$ . Essa é uma evidência que o regime permanente é atingido mais rapidamente quando se impõe tensão ao material. Abaixo de  $0,01 \text{ s}^{-1}$ , valor que corresponde à quebra da estrutura, a taxa medida é diferente do valor imposto, com um valor médio de  $\dot{\gamma} = 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ , confirmando o que observado na Figura 3.7.



**Figura 3.14:** Taxa de cisalhamento ao longo do tempo para passos de taxa imposta.

Os valores de tensão aplicados para obtenção da taxa imposta em cada passo são obtidos na Figura 3.15. É notável o crescimento da tensão ao longo do tempo após 100 segundos, para  $\dot{\gamma} \leq 0,01 \text{ s}^{-1}$ . Esse comportamento ocorre apenas abaixo da tensão limite de escoamento. Abaixo de 100 segundos,  $\tau$  é constante para manter  $\dot{\gamma}$  fixo, o que é um comportamento tipicamente newtoniano ( $\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\mu}$ , onde uma taxa de cisalhamento fixa é associada a uma tensão também fixa. A partir de 100 segundos,  $\tau$  é uma função crescente para manter  $\dot{\gamma}$  fixo, o que sugere um comportamento hookeano ( $\dot{\gamma} = \frac{1}{G} \frac{\partial \tau}{\partial t}$ ), em que o  $\tau$  deve crescer em uma taxa constante para manter  $\dot{\gamma}$  em um valor fixo. Sugere-se que o petróleo parafínico gelificado se comporta como um material puramente viscoso durante um certo período de tempo e em seguida surgem efeitos elásticos.

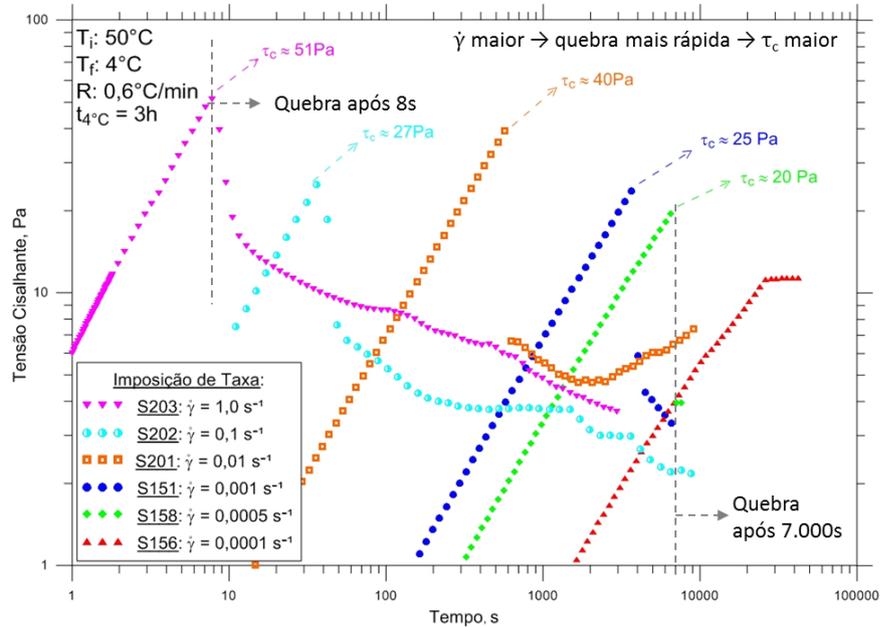


**Figura 3.15:** Tensão cisalhante ao longo do tempo para passos de taxa imposta.

### 3.3.2 Testes com apenas Um Nível de Tensão ou Taxa por Amostra

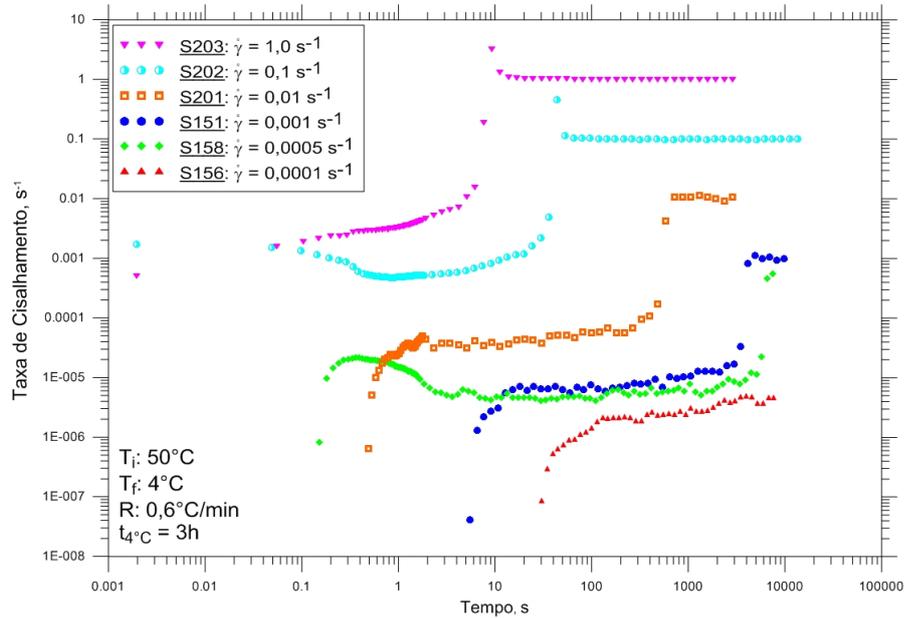
Foram conduzidos ensaios com uma abordagem distinta em relação aos previamente comentados, a fim de melhor avaliar a influência do tempo na quebra do material. Em cada ensaio foi imposto apenas um valor de taxa de cisalhamento por longo período. A Figura 3.16 mostra as curvas de evolução da tensão com o tempo, para taxas de  $0,0001 \text{ s}^{-1}$  a  $1 \text{ s}^{-1}$ . A tensão cresce continuamente até a quebra do material, indicada por uma redução abrupta da tensão aplicada. A dependência com o tempo é evidente ao observarmos que, a medida que as taxas impostas são maiores, as quebras são verificadas mais rapidamente, mas exigem tensões mais altas. À exceção da curva  $\dot{\gamma} = 0,01 \text{ s}^{-1}$ , as tensões necessárias para romper a estrutura foram crescentes à medida que se aumentou a taxa imposta. O gráfico sugere que apenas o ensaio S158 ( $\dot{\gamma} = 0,0005 \text{ s}^{-1}$ ) se aproximou do regime permanente e obteve a quebra após quase 7.000 segundos. Os ensaios com taxas superiores não respeitaram o tempo necessário para que as ligações da estrutura se desfizessem na menor tensão possível, e quebraram o material mais rapidamente, impondo tensões superiores. Apenas a amostra S156, onde se impôs a menor taxa ( $0,0001 \text{ s}^{-1}$ ), não teve a estrutura rompida. Os resultados sugerem que o regime permanente seria atingido ao

aplicar um valor na faixa  $0,0001 \text{ s}^{-1} \leq \dot{\gamma} \leq 0,0005 \text{ s}^{-1}$  e a tensão de quebra do material seria entre 11 Pa e 20 Pa.



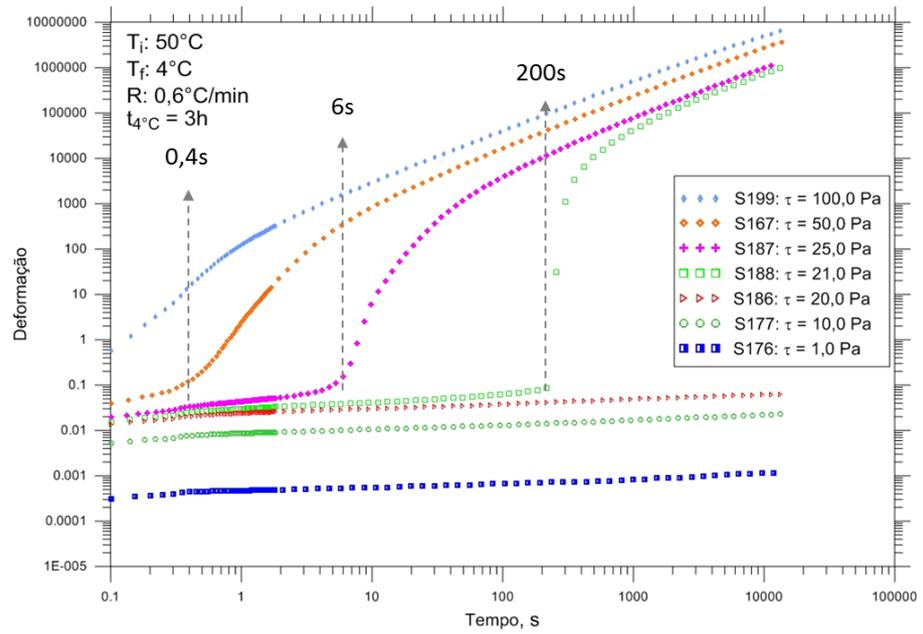
**Figura 3.16:** Tensão cisalhante ao longo do tempo para diferentes taxas impostas.

A Figura 3.17 mostra as taxas de cisalhamento medidas ao longo do tempo para cada valor de taxa imposta. Observa-se que o valor desejado somente foi obtido após a quebra da estrutura, demonstrando a complexidade do material gelificado e a dificuldade do reômetro enquanto a amostra está estruturada. As curvas  $\dot{\gamma} = 0,0001 \text{ s}^{-1}$  e  $\dot{\gamma} = 0,0005 \text{ s}^{-1}$  não atingiram o valor imposto, enquanto as outras conseguiram valores bem próximos após certo tempo. Como a quebra foi verificada no ensaio S158 ( $\dot{\gamma} = 0,0005 \text{ s}^{-1}$ ), possivelmente a taxa imposta seria obtida se o ensaio fosse mais longo. Esse gráfico também evidencia a dependência com o tempo para esse tipo de material, mostrando que taxas altas foram obtidas em tempos inferiores.



**Figura 3.17:** Taxa de cisalhamento ao longo do tempo para diferentes taxas impostas.

Além de experimentos com taxas constantes, foram realizados ensaios com imposição de tensões fixas. A Figura 3.18 exibe as deformações obtidas ao longo do tempo em ensaios com imposição de  $\tau$  entre 1 Pa e 50 Pa. Mais uma vez fica clara a importância da variável tempo no processo de desestruturação do material. Os ensaios com  $\tau \geq 21$  Pa indicam que a estrutura foi quebrada e apresentou dependência com o tempo. Quanto maior a tensão imposta, mais rápida foi a ruptura do material. Ao aplicar  $\tau = 21$  Pa, a quebra ocorreu após 200 segundos, enquanto em  $\tau = 25$  Pa, o efeito foi verificado em menos de 10 segundos. Mais uma vez, caso a tensão fosse suspensa antes desses períodos, a quebra não seria vista. Ao impor  $\tau \leq 20$  Pa, a deformação apresentou crescimento suave e linear, o que significa a manutenção de  $\dot{\gamma}$  em valores baixos e constantes, em coerência com as curvas de fluxo apresentadas até aqui. Interessante observar que o resultado do ensaio S188, o mais próximo do regime permanente, foi  $\tau_0 = 21$  Pa. O ensaio com taxa fixa que melhor mediu essa variável foi o S158, quando obteve  $\tau_0 = 20$  Pa.

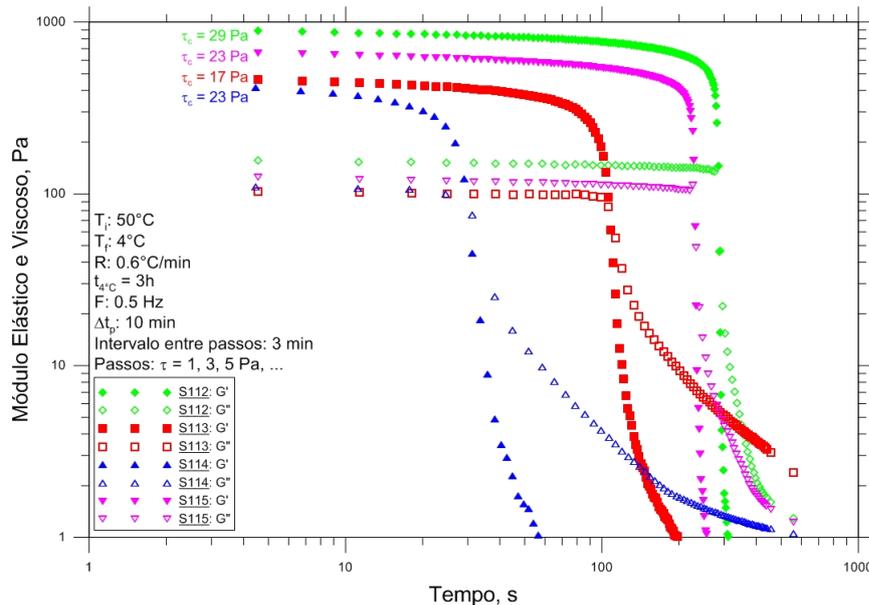


**Figura 3.18:** Deformação ao longo do tempo para diferentes tensões impostas.

## 3.4 O Comportamento Viscoelástico do Fluido

### 3.4.1 Resultados de Ensaio Oscilatórios

Na tentativa de aprofundar o entendimento do material abaixo da tensão de quebra, foram conduzidas análises utilizando ensaios oscilatórios. A Figura 3.19 mostra  $G'$  e  $G''$  ao longo do tempo quando aplicada a tensão de quebra para quatro amostras diferentes (S112, S113, S114 e S115). Para cada amostra, a tensão cisalhante foi incrementada em passos até se observar uma queda abrupta de  $G'$ , o que indica que a tensão limite de escoamento foi atingida. Nesse momento, a resposta elástica do material é superada pela viscosa, efeito visualizado por valores de  $G''$  superiores a  $G'$ . Precisamente, foram aplicados passos de  $\tau = 1$  Pa, 3 Pa, 5 Pa, 7 Pa, etc, por 10 minutos. Foi mantido um repouso de 3 minutos entre cada passo.

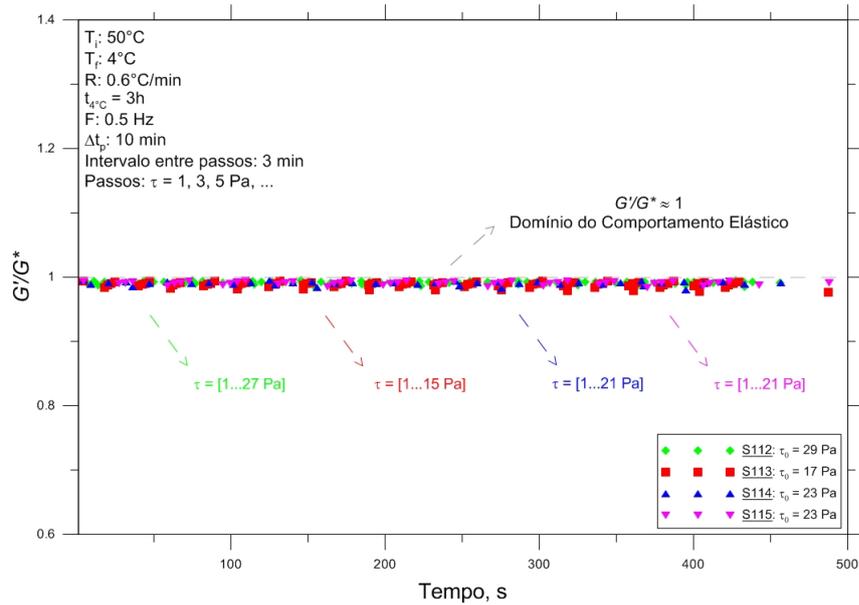


**Figura 3.19:**  $G'$  e  $G''$  ao longo do tempo para deformações oscilatórias em quatro amostras diferentes. A amplitude da tensão cisalhante foi incrementada de 2 Pa em 2 Pa, iniciando em 1 Pa. As curvas apresentadas são referentes ao valor de tensão em que uma queda abrupta de  $G'$  é observada.

As curvas  $G'$  e  $G''$  para  $\tau \leq \tau_0$  são constantes ao longo do tempo e foram omitidas no gráfico.

Os valores de tensão em que se detectou a queda abrupta de  $G'$  não foram os mesmos nos diferentes ensaios. Os valores de  $\tau_0$  variaram entre 17 Pa e 29 Pa, sugerindo que uma análise estatística poderia ser utilizada para medição de  $\tau_0$  com maior confiabilidade. O valor médio das tensões de quebra detectadas ( $\tau_0 = 23$  Pa) é da mesma ordem dos valores obtidos nas curvas de fluxo, sugerindo que esse tipo de ensaio pode ser adequado para medir a tensão de quebra. É importante notar que a queda de  $G'$  não ocorre instantaneamente quando a tensão de quebra é aplicada, evidenciando a natureza tixotrópica do material. Nos primeiros segundos, ou até mesmo minutos,  $G'$  e  $G''$  assumem valores constantes antes de cair significativamente. É digna de atenção a variação no período de tempo em que os módulos elástico e viscoso permanecem constantes até a queda abrupta, quando consideradas as quatro diferentes amostras. Mesmo quando consideradas amostras com a mesma tensão de quebra (S114 e S115), com  $\tau_0 = 23$  Pa, houve significativa variação nesse período, sendo de apenas 30 segundos para a S114 e 300 segundos para a S115. É interessante observar que se a tensão fosse removida antes de 300 segundos, a quebra do material não seria observada na S115, uma indicação forte da instabilidade em medições desse tipo. Possivelmente essa dificuldade é decorrente da natureza complexa do material, que pode ser ampliada em testes oscilatórios.

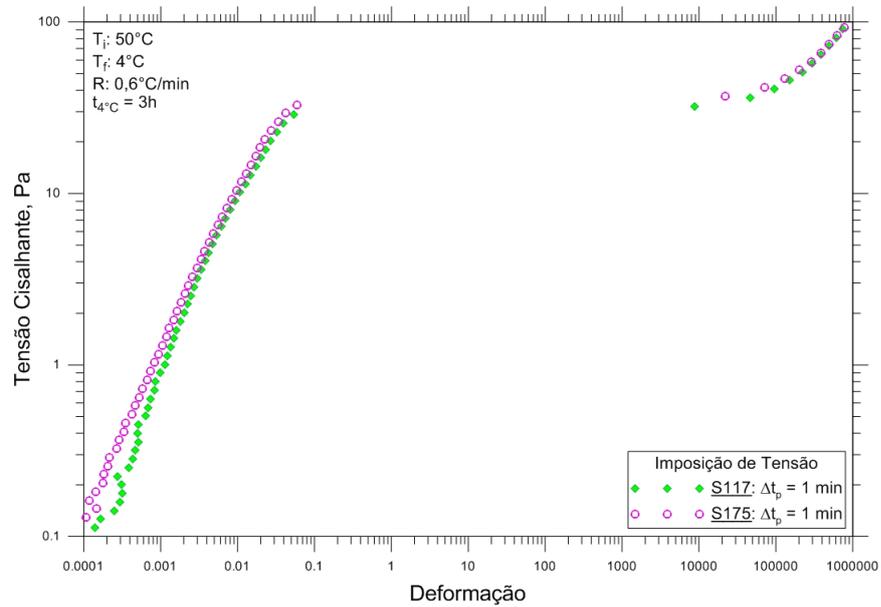
Em relação à viscoelasticidade esperada antes da tensão de quebra, a Figura 3.20 indica com clareza o comportamento do material. As curvas mostram  $\frac{G'}{G^*}$  (onde  $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$ ) ao longo do tempo para todas as tensões inferiores a  $\tau_0$  nas mesmas amostras da Figura 3.19. Esse parâmetro ( $\frac{G'}{G^*}$ ) é uma medida da predominância da resposta elástica sobre a viscosa. Os valores são muito próximos de 1, indicando que a viscosidade não é importante antes da quebra da estrutura. Em outras palavras, os testes oscilatórios indicam que o petróleo parafínico gelificado se comporta como um material elástico abaixo de  $\tau_0$ .



**Figura 3.20:** Módulo elástico relativo ao longo do tempo para tensões inferiores a  $\tau_0$ . A amplitude da tensão cisalhante foi incrementada de 2 Pa em 2 Pa, iniciando em 1 Pa. As curvas apresentadas são referentes ao valor de tensão em que uma queda abrupta de  $G'$  é observada.

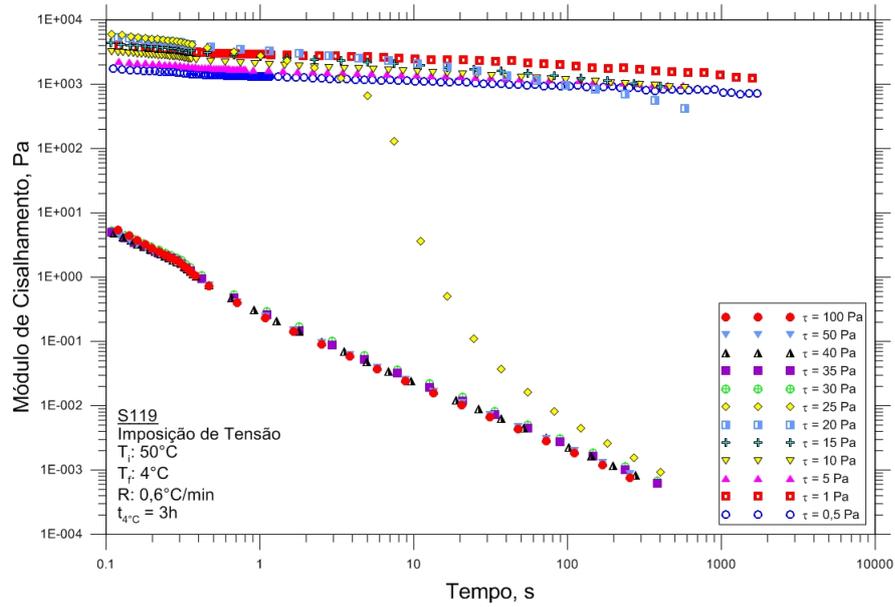
### 3.4.2 Resultados de Ensaio com Tensão Imposta

A natureza elástica do fluido também é observada na curva Tensão x Deformação. A Figura 3.21 mostra linearidade entre essas variáveis para  $\tau < \tau_0$ , em concordância com a equação de sólidos elásticos hookeanos ( $\tau = G\gamma$ ). Assim como verificado nos ensaios oscilatórios, é uma indicação da predominância elástica em baixas tensões, comportamento similar aos materiais sólidos. Imediatamente acima de  $\tau_0$ , verifica-se um incremento súbito na deformação, de 0,1 para 10.000, evidenciando a quebra da estrutura.



**Figura 3.21:** Curva Tensão versus Deformação mostrando a similaridade entre o comportamento do petróleo parafínico e dos sólidos elásticos em baixas tensões.

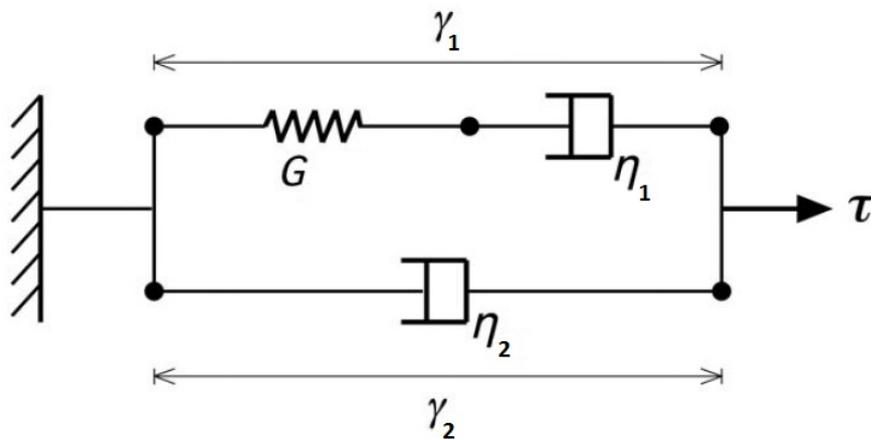
A variável Módulo de Cisalhamento ( $G = \frac{\tau}{\gamma}$ ) também sugere a resposta elástica do material para baixas tensões. A Figura 3.22 mostra a evolução dessa variável com o tempo, a medida que incrementamos o  $\tau$  imposto. Nas baixas tensões, os valores de  $G$  são altos e constantes, entre 1.000 e 10.000 Pa, indicando a forte estruturação do material. Na tensão de quebra ( $\tau = 25\text{ Pa}$ ), há uma queda abrupta de  $G$ , e nas tensões acima de  $\tau_0$  a redução é contínua, devido ao aumento gradativo da deformação do material desestruturado.



**Figura 3.22:** Módulo de Cisalhamento ao longo do tempo para um ensaio de imposição de tensão.

### 3.4.3 Aplicação do Modelo de Jeffreys

O modelo viscoelástico de Jeffreys consiste na adição de um amortecedor em paralelo ao conjunto mola-amortecedor proposto por Maxwell, conforme Figura 3.23.



**Figura 3.23:** Modelo Viscoelástico de Jeffreys.

As equações abaixo representam o comportamento do conjunto submetido à tensão  $\tau$ .

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 \quad (3.1)$$

$$\gamma = \gamma_1 = \gamma_2 \quad (3.2)$$

$$\dot{\gamma} = \dot{\gamma}_1 = \dot{\gamma}_2 \quad (3.3)$$

$$\dot{\gamma}_1 = \frac{\dot{\tau}_1}{G} + \frac{\tau_1}{\eta_1} = \dot{\gamma} \quad (3.4)$$

$$\tau_2 = \eta_2 \dot{\gamma}_2 = \eta_2 \dot{\gamma} \quad (3.5)$$

O desenvolvimento mostrado a seguir resulta em uma expressão com todas variáveis do modelo ( $G$ ,  $\eta_1$  e  $\eta_2$ ).

$$\begin{aligned} \tau_1 &= \tau - \tau_2 = \tau - \eta_2 \dot{\gamma} \\ \dot{\gamma} &= \frac{\dot{\tau}_1}{G} + \frac{\tau - \eta_2 \dot{\gamma}}{\eta_1} \\ \dot{\gamma} &= \frac{\dot{\tau} - \eta_2 \ddot{\gamma}}{G} + \frac{\tau - \eta_2 \dot{\gamma}}{\eta_1} \\ \eta_1 \dot{\gamma} &= \frac{\eta_1}{G} \dot{\tau} - \frac{\eta_1 \eta_2 \ddot{\gamma}}{G} + \tau - \eta_2 \dot{\gamma} \\ \tau + \frac{\eta_1}{G} \dot{\tau} &= (\eta_1 + \eta_2) \dot{\gamma} + \frac{\eta_1 \eta_2}{G} \ddot{\gamma} \\ \tau + \frac{\eta_1}{G} \dot{\tau} &= (\eta_1 + \eta_2) \left[ \dot{\gamma} + \frac{\eta_1 \eta_2}{G(\eta_1 + \eta_2)} \ddot{\gamma} \right] \\ \tau + \frac{\eta_1}{G} \dot{\tau} &= (\eta_1 + \eta_2) \left[ \dot{\gamma} + \frac{\eta_1 \eta_2}{G(\eta_1 + \eta_2)} \ddot{\gamma} \right] \end{aligned} \quad (3.6)$$

A Equação 3.6 pode ser resumida com a substituição dos termos  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\eta_J$ , cujas definições são expostas abaixo.

$$\lambda_1 = \frac{\eta_1}{G} \quad (3.7)$$

$$\lambda_2 = \frac{\eta_1 \eta_2}{G(\eta_1 + \eta_2)} \quad (3.8)$$

$$\eta_J = \eta_1 + \eta_2 \quad (3.9)$$

Portanto:

$$\tau + \lambda_1 \dot{\tau} = \eta_J (\dot{\gamma} + \lambda_2 \ddot{\gamma}) \quad (3.10)$$

Os valores de  $\tau$ ,  $\dot{\tau}$ ,  $\dot{\gamma}$  e  $\ddot{\gamma}$  são obtidos ao longo do tempo nos ensaios S119 e S120, e podem ser substituídos na Equação 3.10, para elaboração de um sistema com 3 equações e 3 incógnitas ( $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\eta_J$ ).

$$\begin{cases} \tau(t) + \lambda_1 \dot{\tau}(t) = \eta_J(\dot{\gamma}(t) + \lambda_2 \ddot{\gamma}(t)) \\ \tau(t+1) + \lambda_1 \dot{\tau}(t+1) = \eta_J(\dot{\gamma}(t+1) + \lambda_2 \ddot{\gamma}(t+1)) \\ \tau(t+2) + \lambda_1 \dot{\tau}(t+2) = \eta_J(\dot{\gamma}(t+2) + \lambda_2 \ddot{\gamma}(t+2)) \end{cases}$$

Os parâmetros do modelo  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $G$ , que são as variáveis de interesse, são calculados a partir de  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  e  $\eta_J$ .

$$\lambda_2 = \lambda_1 \frac{\eta_2}{\eta_J}$$

$$\eta_2 = \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \eta_J \quad (3.11)$$

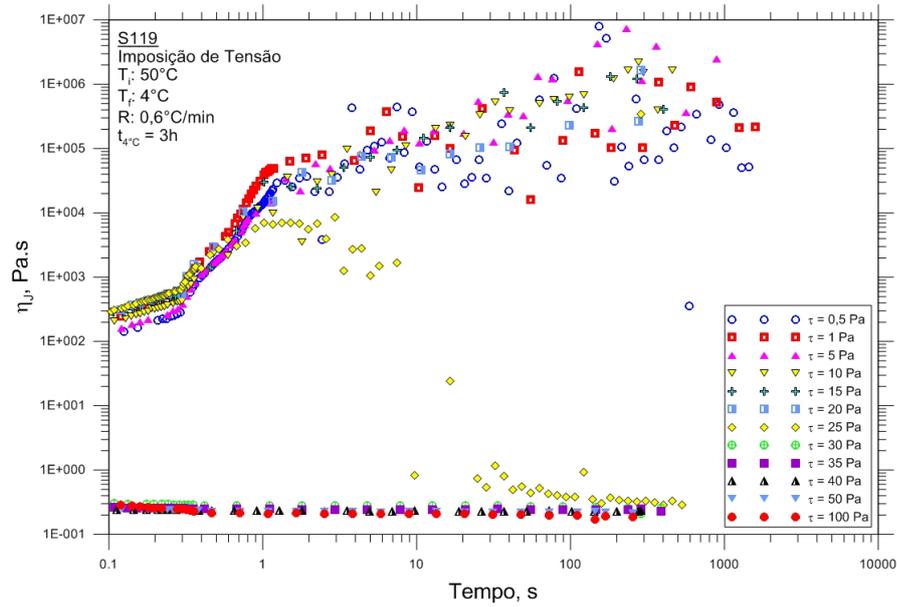
$$\eta_1 = \eta_J - \eta_2$$

$$\eta_1 = \eta_J \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \quad (3.12)$$

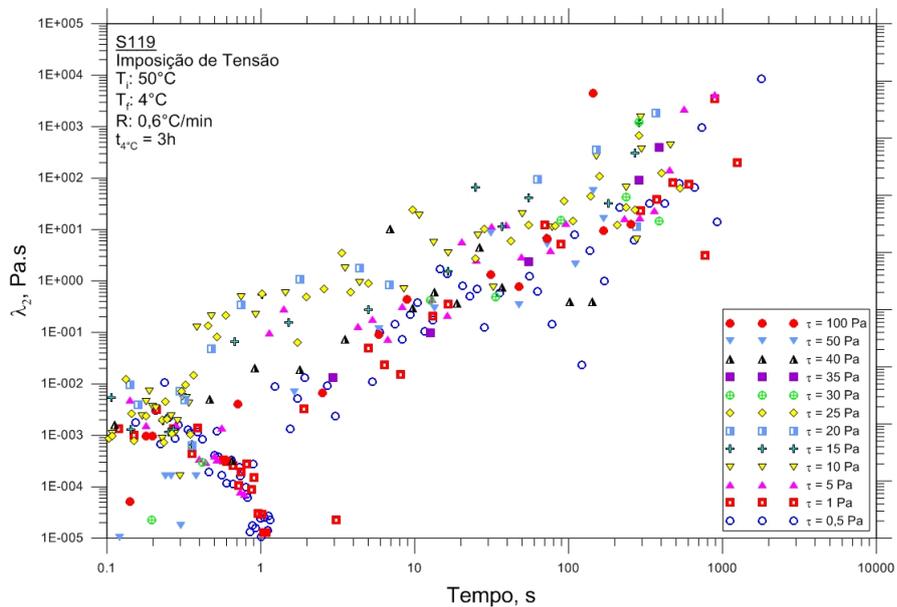
$$G = \frac{\eta_1}{\lambda_1}$$

$$G = \frac{\eta_J}{\lambda_1} \left(1 - \frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right) \quad (3.13)$$

Os valores de  $\eta_J$  e  $\lambda_2$  calculados com os resultados da amostra S119 são apresentados nas Figuras 3.24 e 3.25. A variável  $\tau$  é constante a cada nível de tensão, portanto  $\dot{\tau}$  é sempre zero, impossibilitando o cálculo de  $\lambda_1$ . A ausência de valores de  $\lambda_1$  inviabiliza o cálculo de  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $G$ .



**Figura 3.24:** Viscosidade de Jeffreys ( $\eta_J = \eta_1 + \eta_2$ ) ao longo do tempo, ao impor valores crescentes de tensão.

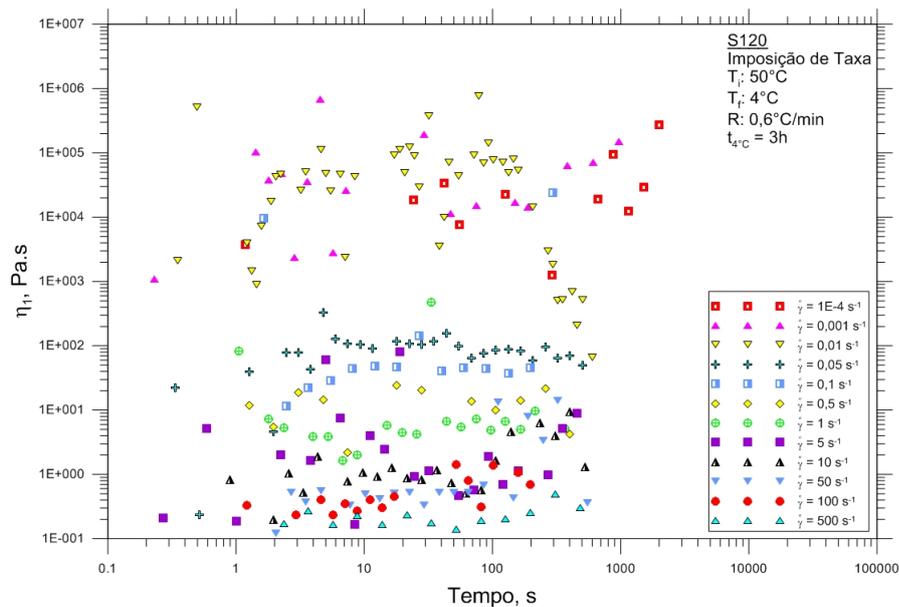


**Figura 3.25:** Tempo de retardo ( $\lambda_2$ ) ao longo do tempo, ao impor valores crescentes de tensão.

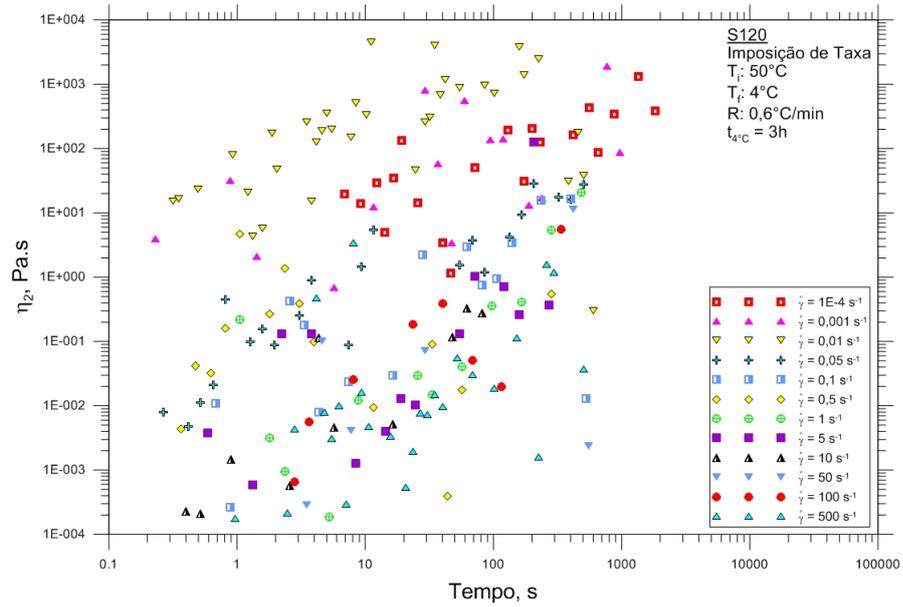
Verifica-se forte concordância entre os valores de  $\eta_J$  e  $\eta$  ( $= \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ ), exposto na Figura 3.9, sugerindo que o modelo representa bem o comportamento do fluido submetido a níveis crescentes de

tensão. A variável  $\lambda_2$ , o tempo de retardo, mostrou tendência de crescimento durante todo o experimento.

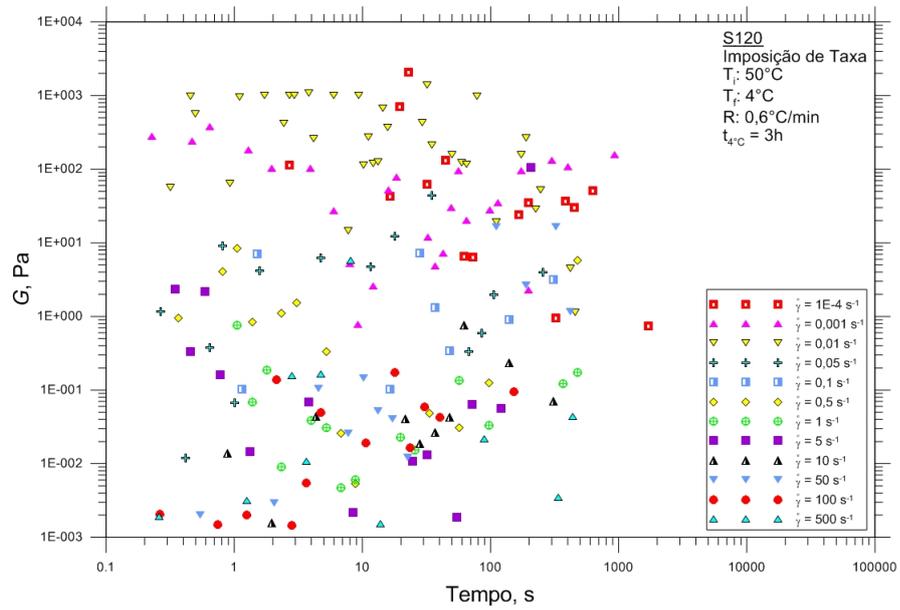
Os parâmetros  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  e  $G$  foram calculados a partir dos resultados da amostra S120, submetida a níveis crescentes de taxa de deformação. Os valores calculados são apresentados nas Figuras 3.26, 3.27 e 3.28. Nota-se um grande espalhamento dos pontos, dificultando a interpretação dos resultados. De maneira aproximada, as viscosidades do modelo  $\eta_1$  e  $\eta_2$  sugerem tendência de queda, a medida que se eleva a taxa de deformação, o que é esperado e em concordância com a Figura 3.10, referente a  $\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ . A Figura 3.28 sugere, de maneira pouco evidente, a redução de  $G$  quando a taxa de deformação é incrementada, mais uma vez, factível com a tendência esperada para o módulo elástico.



**Figura 3.26:** Evolução de  $\eta_1$  com o tempo, ao impor valores crescentes de taxa.



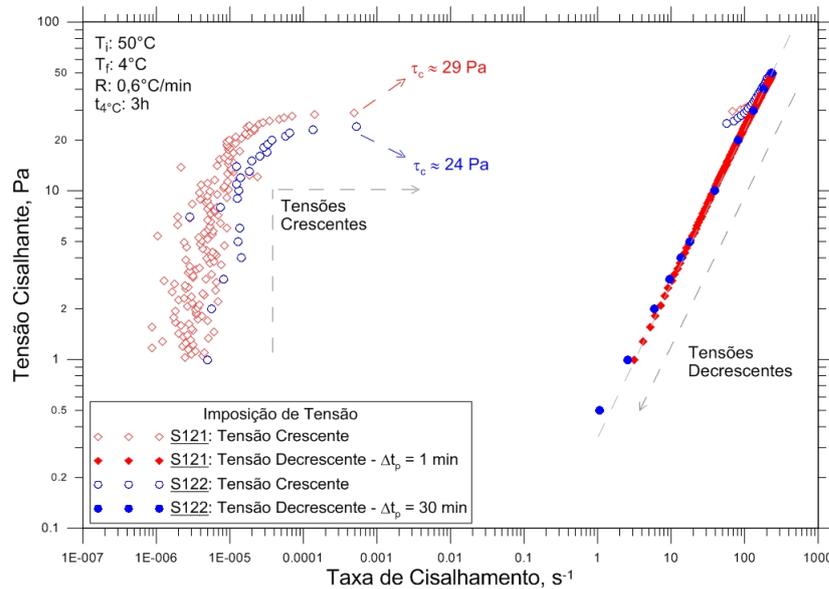
**Figura 3.27:** Evolução de  $\eta_2$  com o tempo, ao impor valores crescentes de taxa.



**Figura 3.28:** Evolução de  $G$  com o tempo, ao impor valores crescentes de taxa.

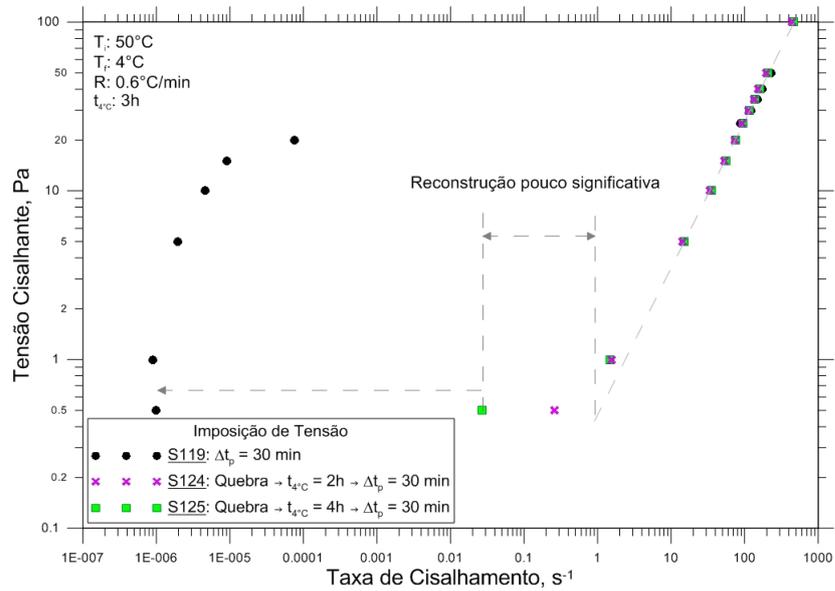
### 3.5 Análises da reversibilidade do material

Os resultados apresentados na Figura 3.29 permitem entender a eficiência da reconstrução da estrutura do petróleo parafínico gelificado após sua quebra, quando tensões acima de  $\tau_0$  são atingidas. Em outras palavras, foram realizados ensaios para mensurar a reversibilidade do material. Duas amostras foram testadas por meio de testes de passos com imposição de tensões, em uma faixa de  $1 \text{ Pa} \leq \tau \leq 100 \text{ Pa}$ , incremento de 1 em 1 Pa e duração de 1 minuto cada. Imediatamente após atingir a tensão máxima, quando a estrutura estava completamente quebrada, foram iniciados passos decrescentes de tensão, até atingir novamente 1 Pa. Durante o processo de redução, o material se mostrou completamente desestruturado, mesmo em baixos valores de tensão. Ficou claro que não houve reconstrução do material, ou seja, as forças de construção da estrutura foram inferiores às de quebra ou a duração dos passos decrescentes não foi suficientemente longa. Conforme mencionado na Seção 1.2.2, as forças dos efeitos Brownianos são consideravelmente inferiores às forças de cisalhamento. Outro teste semelhante foi conduzido, porém utilizando passos decrescentes mais longos, mas o resultado foi similar. Evidentemente a duração dos passos ainda não foi suficiente para verificar a reconstrução da estrutura, o que necessitaria durações superiores à máxima determinada nos ensaios preliminares, incorrendo em resultados não confiáveis.



**Figura 3.29:** Tensão cisalhante em função da taxa, obtidas com imposição da tensão. Os valores de tensão foram incrementados entre  $1\text{ Pa} \leq \tau \leq 100\text{ Pa}$  e decrescidos imediatamente. Durante os passos de tensões decrescentes foi configurada a duração de 1 minuto na amostra S121 e 30 minutos em baixas tensões na amostra S122.

Foi adotada uma nova estratégia para avaliação da reconstrução do material (Figura 3.15), iniciando com o mesmo procedimento de quebrar a estrutura com tensões de até 100 Pa. Em seguida, a amostra repousou por 2 horas sem a aplicação de tensões, para permitir a atuação das forças de reconstrução da rede. Por fim, foram aplicados os mesmos passos de tensão da amostra S119, resultando em pontos próximos à linha pontilhada, que foi extrapolada na faixa de comportamento puramente viscoso. Outro teste similar foi realizado na amostra S125, porém permitindo um repouso de 4 horas. É nítida a redução de  $\dot{\gamma}$  para  $\tau = 0,5\text{ Pa}$ , o que indica uma tendência de reconstrução. No entanto, o tempo de repouso não foi suficiente, sugerindo que a reconstrução seria obtida após muitas horas de repouso ou que o material é predominantemente irreversível.



**Figura 3.30:** Tensão cisalhante em função da taxa, obtidas com imposição da tensão. Uma sequência de três testes foi realizada: S119, o teste padrão; S124, após quebrar a estrutura e repousar por 2 horas; S125, após quebrar a estrutura e repousar por 4 horas.

## Capítulo 4

### Comentários Finais

O presente trabalho trata de uma abordagem experimental para análise da tensão limite de escoamento do petróleo parafínico gelificado. Os testes foram realizados em um reômetro de tensão controlada, a geometria cone-placa e amostras de um petróleo produzido em ambiente *offshore* da costa brasileira. Os resultados ilustram o comportamento do material submetido a uma ampla faixa de tensões, por meio de testes com imposição de tensão e taxa de cisalhamento. Foram medidas as três tensões limites de escoamento características de dispersões, a elástica,  $\tau_{EL}$ , a estática,  $\tau_{ES}$  e a dinâmica,  $\tau_D$ . Ensaios com incremento contínuo e crescimento passo-a-passo mostraram boa concordância na medição da tensão estática  $\tau_{ES}$ , também chamada de  $\tau_0$ . Da mesma forma, ensaios com incremento da tensão, da taxa de cisalhamento e de deformações oscilatórias apresentaram resultados similares na medição dessa variável.

Ressalta-se a necessidade de controle rigoroso na tomada da amostra, assim como seu tratamento térmico, com o objetivo de obter sempre uma estrutura gelificada com as mesmas características. Definiu-se um procedimento padrão que representa as condições de campo, com aquecimento da amostra até 50°C para eliminação de sua história, seguido do resfriamento até 4°C, que é a temperatura típica do fundo do mar em grandes profundidades. Por fim, aguarda-se 3 horas para que as partículas de parafina se precipitem e formem a rede estruturada.

Fenômenos que alteram a dinâmica do ensaio foram testados para garantir a confiabilidade dos resultados. A possibilidade de escorregamento da amostra na superfície da geometria foi reduzida quando ensaios com superfícies rugosas e a geometria placa-placa mostraram resultados semelhantes ao ensaio padrão. A capacidade de controle e medição de baixas taxas de cisalhamento foi testada com um fluido newtoniano e os resultados sugeriram que taxas a partir de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  são bem controladas. O petróleo é um composto volátil, que costuma perder suas frações mais leves por evaporação quando a amostra não está bem estabilizada. Para garantir que não haveria modificações por evaporação ou envelhecimento da amostra, foi verificado o comportamento de suas propriedades durante um teste longo e estabelecido um limite de duração dos ensaios.

A imposição da tensão se mostrou superior à da taxa, devido à melhor capacidade de controle do reômetro em baixos valores, quando se verifica a ruptura da estrutura. Apesar de o reômetro controlar satisfatoriamente taxas a partir de  $10^{-6} \text{ s}^{-1}$  em fluidos newtonianos, a complexidade do material não permitiu o controle de taxas na faixa de medição da tensão de quebra. Em altas taxas, quando o material está completamente desestruturado e demonstra características puramente viscosas, similar ao comportamento newtoniano, os dois tipos de testes mostraram os resultados iguais. Apesar da superioridade da imposição de tensão, apenas a imposição da taxa permite medir a variável tensão limite dinâmica,  $\tau_D$ .

A dependência com o tempo se mostrou fundamental na avaliação do comportamento de materiais estruturados, como o petróleo gelificado. Se o regime permanente não for atingido em cada nível de tensão, algumas ligações podem não ter tempo suficiente para se romper e a quebra da estrutura ocorrer em tensões mais elevadas. Alguns passos levaram minutos para estabilização dos parâmetros e os resultados sugerem que o regime permanente é atingido mais rapidamente quando se impõe tensão ao material. Acima da tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ), o material praticamente independe do tempo, pois estrutura está completamente quebrada.

Ao impor baixas tensões ao material, características viscoelásticas foram verificadas em ensaios com passos de tensão, taxa e deformações oscilatórias. A resposta do material é próxima de um sólido elástico hookeano, cuja estrutura se recupera plenamente após a suspensão da

tensão. Isso foi demonstrado no ensaio oscilatório, quando o módulo elástico relativo ( $\frac{G'}{G^*}$ ) ficou próximo de 1 para  $\tau < \tau_0$ , e nos ensaios de passos de tensão ou taxa, quando se identificou uma relação linear entre  $\tau$  e  $\gamma$ , como verificado no sólido elástico hookeano ( $\tau = G\gamma$ ).

## Referências Bibliográficas

- [1] L. T. Wardhaugh and D. V. Boger, “The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil,” Journal of Rheology, vol. 35, pp. 1121–1156, 1991.
- [2] M. Kane, M. Djabourov, and J.-L. Volle, “Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions,” Fuel, vol. 83, pp. 1591–1605, 2004.
- [3] P. C. F. Moller, J. Mewis, and D. Bonn, “Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice,” Soft Matter, vol. 2, pp. 274–283, 2006.
- [4] E. C. Bingham, “An investigation of the laws of plastic flow,” Bulletin of the Bureau of Standards, vol. 13, pp. 309–353, 1916.
- [5] W. H. Herschel and R. Bulkley, “Konsistenzmessungen von gummi-benzollosungen,” Kolloid Zeitschrift, vol. 39, pp. 291–300, 1926.
- [6] H. A. Barnes, “The yield stress - a review or ‘παντα ρει’ - everything flows?,” J. Non-Newtonian Fluid Mech., vol. 81, pp. 133–178, 1999.
- [7] R. P. Chhabra and J. F. Richardson, Non-Newtonian Flow and Applied Rheology: Engineering Applications. Oxford, UK: Butterworth-Heinemann, second ed., 2008.
- [8] M. M. Cross, “Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudoplastic systems,” Journal of Colloid Science, vol. 20, pp. 417–437, 1965.
- [9] H. A. Barnes and K. Walters, “The yield stress myth?,” Rheologica Acta, vol. 24,

- pp. 323–326, 1985.
- [10] R. T. Bonnecaze and J. F. Brady, “Yield stresses in electrorheological fluids,” J. Rheol., vol. 36(1), pp. 73–115, 1992.
- [11] P. R. de Souza Mendes, “Modeling the thixotropic behavior of structured fluids,” Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, vol. 164, pp. 66–75, 2009.
- [12] P. R. de Souza Mendes, “Thixotropic elasto-viscoplastic model for structured fluids,” Soft Matter, vol. 7, pp. 2471–2483, 2011.
- [13] P. Moller, A. Fall, V. Chikkadi, D. Derks, and D. Bonn, “An attempt to categorize yield stress fluid behaviour,” Phil. Trans. R. Soc. A, vol. 367, pp. 5139–5155, 2009.
- [14] H. A. Barnes, “Thixotropy - a review,” J. Non-Newtonian Fluid Mech., vol. 70, pp. 1–33, 1997.
- [15] J. Mewis and N. J. Wagner, “Thixotropy,” Advances in Colloid and Interface Science, vol. 147-148, pp. 214–227, 2009.
- [16] C. Chang, D. V. Boger, and Q. D. Nguyen, “The yielding of waxy crude oils,” Ind. Eng. Chem. Res., vol. 37, pp. 1551–1559, 1998.
- [17] J. J. Magda, H. El-Gendy, K. Oh, M. D. Deo, A. Montesi, and R. Venkatesan, “Time-dependent rheology of a model waxy crude oil with relevance to gelled pipeline restart,” Energy & Fuels, vol. 23, pp. 1311–1315, 2009.
- [18] E. J. Soares, R. L. Thompson, and A. Machado, “Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent-yield-stress nature,” Appl. Rheol., vol. 23, 2013. 62798.
- [19] R. Venkatesan, N. R. Nagarajan, K. Paso, Y.-B. Yi, A. M. Sastry, and H. S. Fogler, “The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions,” Chemical Engineering Science, vol. 60, pp. 3587–3598, 2005.

- [20] F. H. Marchesini, A. A. Alicke, P. R. de Souza Mendes, and C. M. Ziglio, “Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation,” Energy & Fuels, vol. 26, pp. 2566–2577, 2012.
- [21] H. A. Barnes, “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, vol. 56, pp. 221–251, 1995.
- [22] A. Mujumdar, A. N. Beris, and A. B. Metzner, “Transient phenomena in thixotropic systems,” J. Non-Newtonian Fluid Mech, vol. 102, pp. 157–178, 2002.