

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

Gabriel Gomes Vargas

**ANÁLISE DA TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO EM EMULSÕES A/O DE
PETRÓLEO PARAFÍNICO**

VITÓRIA
2017

GABRIEL GOMES VARGAS

**ANÁLISE DA TENSÃO LIMITE DE ESCOAMENTO EM EMULSÕES A/O DE
PETRÓLEO PARAFÍNICO**

Trabalho apresentado 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

Co-orientador: Prof. Dr. Roney Leon Thompson

VITÓRIA

2017

“O conhecimento nos faz responsáveis”.

(Che Guevara)

À minha família.

Agradecimentos

Aos meus pais, Celia e Romildo pelo amor incondicional, sempre me incentivando a lutar pelos meus sonhos e demonstrando paciência e companheirismo para celebrar minhas vitórias e superar meus fracassos. A minha irmã Livia pelo carinho e apoio incondicional.

A Lorraine pelo amor, carinho, companheirismo, cuidado e amizade. Com ela, aprendi que a vida pode ser mais feliz ao lado de quem amamos. Agradeço por estar sempre ao meu lado em todas as minhas decisões, à paciência que teve durante o meu mestrado, pelos fins de semana que passamos estudando juntos e pelo apoio nos momentos difíceis pelos quais passei ao longo desses últimos dois anos.

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.

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.

Aos meus amigos pesquisadores Rafael e Gustavo pelo companheirismo e ajuda durante a realização dos testes, auxiliando no desenvolvimento das atividades relacionadas ao mestrado e claro nos momentos de descontração, aprendi que a vida acadêmica é feita não apenas de resultados e publicações, mas também de pessoas valorosas e dedicadas que fazem a pesquisa ser prazerosa e agradável.

Aos meus amigos e Mitos; Alan, Kelvin e Michell pelos momentos felizes e estressantes que tive durante o mestrado. As idas na Rua da Lama com vocês foram cruciais para enfrentar o estresse e as dificuldades do mestrado, principalmente após as provas, e espero poder continuar com essas amizades para sempre.

Agradeço a CAPES e a PETROBRAS pelo financiamento da pesquisa.

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

Resumo

Fluidos não-newtonianos formados por dispersões, como emulsões, soluções e géis, podem manifestar características viscoelásticas, viscoplásticas e tixotrópicas. O petróleo, ao ser submetido a baixas temperaturas, tem seus cristais de parafina precipitados, dando origem a uma estrutura resistente. Entender seu comportamento nessa condição crítica é fundamental para analisar o reinício da produção de óleo em poços e dutos depois de uma parada de produção. O dimensionamento de equipamentos utilizados na repartida desses sistemas depende fundamentalmente da tensão limite de escoamento do óleo em produção. A dependência das características reológicas do petróleo com o histórico de cisalhamento e temperatura tornam as avaliações reológicas complexas, às vezes imprecisas e com baixa repetitividade. Neste trabalho as análises foram conduzidas em um reômetro comercial do tipo (Haake Mars III), utilizando geometria placa-placa. Evidências indicam que a temperatura inicial de pré-aquecimento do óleo é uma variável importante no comportamento reológico do fluido. Os resultados indicam que o aumento da temperatura inicial provoca um incremento na tensão limite de escoamento até temperaturas próximas a 80 °C, acima dessa temperatura observa-se uma inversão na tensão limite de escoamento nos dois óleos estudados. É mostrado também a variação da tensão limite de escoamento com a mudança da taxa de resfriamento que é exposto o petróleo em que os resultados encontram-se de acordo com a literatura além de uma análise da evaporação e perda de voláteis. No complexo estudo das emulsões, foram realizadas medições de distribuição de tamanho de gotas e estudos morfológicos. Aborda-se aqui importantes considerações com relação a tensão limite de escoamento em emulsões com baixo corte de água e em emulsões com alto corte de água. Finalmente, é apresentado um modelo para verificação dos parâmetros reológicos, apresentando resultados coerentes com o visto

experimentalmente.

palavras-chave: Tensão Limite de Escoamento, Óleo Parafínico, Emulsão.

Abstract

Non-Newtonian fluids formed by dispersions, such as emulsions, solutions and gels, may exhibit viscoelastic, viscoplastic and thixotropic characteristics. When a waxy crude oil is subjected to low temperatures, its paraffin crystals precipitated, giving rise to a resistant structure. The understanding of this behavior at this critical condition is essential to analyze the restart of production in oil wells and pipelines after a production shutdown. The dimensioning of equipment used in the starting of these systems depends fundamentally on the yield stress of the oil in production. The dependence of the rheological characteristics of petroleum with the history of shear and temperature makes rheological evaluations complex, sometimes imprecise and with low repeatability. In this work the analyzes were conducted in a commercial type rheometer (Haake Mars III), using plate-plate geometry. Evidence indicates that the initial oil preheating temperature is an important variable in the rheological behavior of the fluid. The results indicate that the initial increase in temperature causes a severe increase in yield stress up to 80 °C, above this temperature there is a dramatic reversal in the yield stress in the two oils studied. It is also shown the variation of the yield stress with the change of the cooling rate that the oil is exposed and an analysis of the evaporation and loss of volatiles. In the complex study of emulsions, droplet size distribution measurements and morphological studies were performed. Important considerations are discussed here with respect to yield stress in low water cut emulsions and high water cut emulsions. Finally, a model is presented for checking the rheological parameters.

Keywords: Yield stress, waxy crude oil, Emulsion.

LISTA DE FIGURAS

1.1	Seção transversal de uma tubulação submarina desativada por deposição de parafina [2].	2
1.2	Representação esquemática para o balanço de forças na tubulação.	3
1.3	Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação no modelo de Houwink [5].	6
1.4	Modelo típico de curva de fluxo de materiais viscoelastoplásticos.	9
1.5	Modelo SMD: (a) Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento ; (b) Viscosidade em função da tensão de cisalhamento.	10
1.6	Modificação gradual da microestrutura com o tempo, após aplicação de $\tau > \tau_0$	11
1.7	Diferentes tipos de emulsões [32].	17
1.8	Representação dos estágios de separação de uma emulsão A/O. (a) emulsão A/O. (b) separação parcial da emulsão. (c) separação total da emulsão [46]	20
1.9	Representação de floculação, coalescência e sedimentação [35]	21
1.10	(a) A parafina cristalizada pode adsorver na superfície das gotas ou (b) cobri-las, estabilizando assim a emulsão. (c) Flocos de parafina continuam crescendo nas camadas adjacentes e também entre as gotas, durante o resfriamento (d) até que a água fica completamente aprisionada no interior da estrutura cristalina [56].	26
2.1	Reômetro Haake Mars III.	29
2.2	(a) Geometria de 35 mm placa paralela ranhurada. (b) Detalhes das ranhuras, geometria de placa paralelas.	30

2.3	Sistema para homogeneização das emulsões: (a) Homogenizador CAT X360. (b) Rotor T20F.	31
2.4	Microscópio Nikon Eclipse LV100 POL.	32
2.5	Decantação da água livre no petróleo.	33
2.6	Representação esquemática de um picnômetro.	34
2.7	Fracionamento de um petróleo [63].	35
2.8	Esquema de preparo da emulsão A/O para determinação da DTG e análise morfológica por microscopia ótica.	37
2.9	Lâmina de vidro com a emulsão para leitura no microscópio ótico. . . .	38
3.1	Análise da perda de voláteis em termos de alteração da viscosidade. . .	42
3.2	Curva para o ensaio de ciclo térmico: (a) Viscosidade do petróleo para $R=0,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em função da temperatura. (b) Ajuste de curva por Arrhenius	45
3.3	Curva de calorimetria diferencial de varrimento para o óleo ESP01. . .	46
3.4	Curva de fluxo de ensaio realizado com imposição de taxa de cisalhamento. As amostras foram submetidas a diferentes tempos a 4°C e diferentes tempos de teste.	47
3.5	Avaliação da temperatura inicial dos experimentos.	49
3.6	Avaliação da temperatura inicial dos experimentos.	50
3.7	Análise da evaporação em diferentes temperaturas, utilizando a geometria célula de pressão.	52
3.8	Avaliação da influência da temperatura inicial na TLE para o óleo ESP01. (a) Curva de escoamento para o óleo ESP01, (b) deformação crítica para o óleo ESP01.	53
3.9	Avaliação da influência da temperatura de inicial na TLE para o óleo ESP02. (a) Curva de escoamento para o óleo ESP02, (b) deformação crítica para o óleo ESP02.	54
3.10	(a) Formação da estrutura final de parafina do petróleo a temperatura de 60°C . (b) Formação da estrutura final de parafina do petróleo a temperatura de 80°C	55
3.11	Resfriamento abrupto, variando o tempo de espera a temperatura de 4°C . .	57
3.12	Variação da taxa de resfriamento.	58

3.13 Tubos de vidro com as emulsões para teste de separação gravitacional do óleo ESP02. (a) Emulsões imediatamente após o preparo. (b) Emulsões após 30 dias do preparo.	60
3.14 Morfologias e gráficos da DTG para emulsões com o óleo ESP01: (a) Emulsão 1%. (b) Emulsão 2%. (c) Emulsão 3%.	62
3.15 Verificação do rompimento e coalescência de gotas do óleo ESP01. (a) Coalescência das gotas na emulsão de 3%, (b) Coalescência e rompimento da membrana na emulsão de 10%.	63
3.16 Morfologias e gráficos da DTG para emulsões com o óleo ESP02: (a) Morfologia emulsão 1%. (b) DTG emulsão 1%. (c) Morfologia emulsão 2%. (d) DTG emulsão 2%. (e) Morfologia emulsão 3%. (f) DTG emulsão 3%.	65
3.17 Morfologias e gráficos da DTG para emulsões com o óleo ESP02: (a) Morfologia emulsão 10%. (b) DTG emulsão 10%. (c) Morfologia emulsão 20%. (d) DTG emulsão 20%. (e) Morfologia emulsão 30%. (f) DTG emulsão 30%.	66
3.18 Morfologia das emulsões com o óleo ESP02: (a) Emulsão 40%, (b) Emulsão 50%.	67
3.19 Repetitividade reológica das emulsões.	69
3.20 Curva de escoamento para o óleo ESP01 com pequenos valores de fração de água.	70
3.21 Curva de escoamento para o óleo ESP02 com pequenos valores de fração de água.	72
3.22 Curva de escoamento para o óleo ESP02 para diferentes valores de fração de água.	73
3.23 Curva de escoamento comparando óleo seco, pequenos e grandes frações de água para o óleo ESP02.	74
3.24 Tensão limite de escoamento para cada caso de corte de água.	75
3.25 Curva de escoamento para emulsão de 1% com óleo ESP01 com diferentes temperaturas iniciais.	77
3.26 Curva de escoamento para emulsão de 2% com óleo ESP01 com diferentes temperaturas iniciais.	78

3.27 Curva de escoamento para emulsão de 3% com óleo ESP01 com diferentes temperaturas iniciais.	79
3.28 Modelo proposto para as curvas de escoamento com variação de T_i . . .	81
3.29 Modelo proposto para as curvas de escoamento com emulsões para óleo ESP01.	83
3.30 Modelo proposto para as curvas de escoamento com emulsões para óleo ESP02.	84

LISTA DE TABELAS

2.1	Propriedades das Amostras do petróleo em estudo	36
3.1	Variação percentual da perda de voláteis em massa.	43
3.2	Valores médios de diâmetro equivalente para cada uma das amostras de emulsões preparadas.	68
3.3	Parâmetros para o modelo do óleo ESP01.	82
3.4	Parâmetros para o modelo nas emulsões do óleo ESP01.	83
3.5	Parâmetros para o modelo nas emulsões do óleo ESP02.	85

Nomenclaturas

τ :	tensão de cisalhamento
τ_0 :	tensão limite de escoamento
τ_D :	tensão limite de escoamento dinâmica
μ :	viscosidade aparente
$\dot{\gamma}$:	taxa de cisalhamento
m:	coeficiente de consistência modelo Herschel-Bulkley
n:	índice Power-Law
η_0 :	viscosidade infinita
η_∞ :	viscosidade inicial
α :	constante associada à ruptura das ligações estruturais
α :	constante associada à ruptura das ligações estruturais
k:	coeficiente de consistência modelo SMD
λ	parâmetro escalar modelo Houska
T_i :	temperatura inicial
T_f :	temperatura final
t:	tempo
ρ	massa específica

Abreviações

A/O:	água em óleo
DTG:	distribuição do tamanho de gota
R:	taxa de resfriamento
TG:	temperatura de gelificação
TIAC:	temperatura inicial de aparecimento de cristais
LabREO:	Laboratório de Reologia
LabPETRO:	Núcleo de Competência em Química de Petróleo
ASTM:	American Society for Testing and Materials
TLE:	Tensão Limite de Escoamento

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	Motivação	1
1.2	Estado da Arte	4
1.2.1	Modelo Viscoelastoplástico	4
1.2.2	Fluidos Dependentes do Tempo	10
1.2.3	Tensão Limite de Escoamento	13
1.2.4	Emulsões	16
1.2.4.1	Definição e classificação das emulsões	16
1.2.4.2	Estabilidade e homogeneidade das emulsões	17
1.2.4.3	Fatores que afetam a estabilidade das emulsões de petróleo	18
1.2.4.4	Desestabilização de emulsões	19
1.2.4.5	Fenômenos envolvidos na separação das fases	19
1.2.4.6	Fatores envolvidos na emulsificação	21
1.2.5	O Petróleo Parafínico	23
1.3	Descrição do Problema	26
1.4	Objetivo Geral	27
1.5	Objetivos Específicos	27
2	ABORDAGEM EXPERIMENTAL	28
2.1	Equipamentos Utilizados	28
2.2	Amostra de Petróleo	32
2.2.1	Pré-Tratamento da amostra ESP01	32
2.2.2	Caracterização das Amostras de Petróleo	34
2.3	Procedimentos	36

2.3.1	Preparação da Emulsão	36
2.3.2	Determinação da DTG e análise morfológica das emulsões A/O por microscopia ótica	37
2.3.3	Descrição dos Experimentos Realizados	38
3	RESULTADOS	41
3.1	Resultados Preliminares	41
3.1.1	Perda de Voláteis	41
3.1.2	Determinação do Tempo de Teste	43
3.2	Petróleo Seco	48
3.2.1	Variação da Temperatura Inicial do Óleo	48
3.2.2	Variação da Taxa de Resfriamento	56
3.3	Petróleo Emulsionado	59
3.3.1	Teste de Estabilidade da Emulsão por Separação Gravitacional .	59
3.3.2	Análise Morfológica e Determinação da DTG das Emulsões A/O por Microscopia Ótica	60
3.3.3	Repetitividade das Emulsões	68
3.3.4	Influência de Pequenas Frações de Água na Tensão Limite de Escoamento	69
3.3.5	Comparação entre Pequenas e Grandes Frações de Água na Tensão Limite de Escoamento	72
3.3.6	Influência da Temperatura Inicial em Emulsões com Pequenas Frações de Água	76
3.3.7	Aplicação do Modelo	79
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	86
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

Fluidos não newtonianos são frequentemente encontrados em aplicações industriais de diversas naturezas, apresentando caracterização complexa, especialmente quando se verificam comportamentos não lineares, a saber, viscoelastoplásticos e tixotrópicos. Os materiais que precisam de uma tensão mínima para fluir são os que têm características plásticas. São eles, elastoplásticos, viscoplásticos ou elasto-vicoplásticos. Além disso, eles podem ser tixotrópicos, porém há materiais que exibem tixotropia mas não têm tensão limite de escoamento. Quando esses materiais são 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 pode se tornar complexa e exigir a avaliação de diversos métodos e procedimentos, devido aos diferentes comportamentos apresentados e à dificuldade de repetitividade dos resultados.

O presente trabalho foi realizado com petróleo parafínico, fluido de elevado interesse comercial, encontrado em reservatórios localizados principalmente em águas profundas. O fenômeno de cristalização de parafinas é bastante comum durante o processo

de extração. No interior dos reservatórios e poços petrolíferos, o óleo encontra-se com temperaturas entre 60°C e 120°C [1] de forma que toda a parafina permanece solubilizada. Nesse caso, o óleo está com temperaturas bem acima da temperatura inicial de aparecimento de cristais, conferindo ao petróleo parafínico comportamento reológico tipicamente newtoniano. Porém, ao longo da extração, a solubilidade da parafina diminui drasticamente, devido à transferência de calor entre as paredes externas da tubulação e o ambiente marinho que se encontra em torno de 4°C , de modo que a parafina passa a depositar-se no interior dos tubos conforme mostrado na Figura 1.1. Esse depósito é capaz de diminuir a vazão do óleo e, em certas circunstâncias, até mesmo impedir o seu fluxo [2].

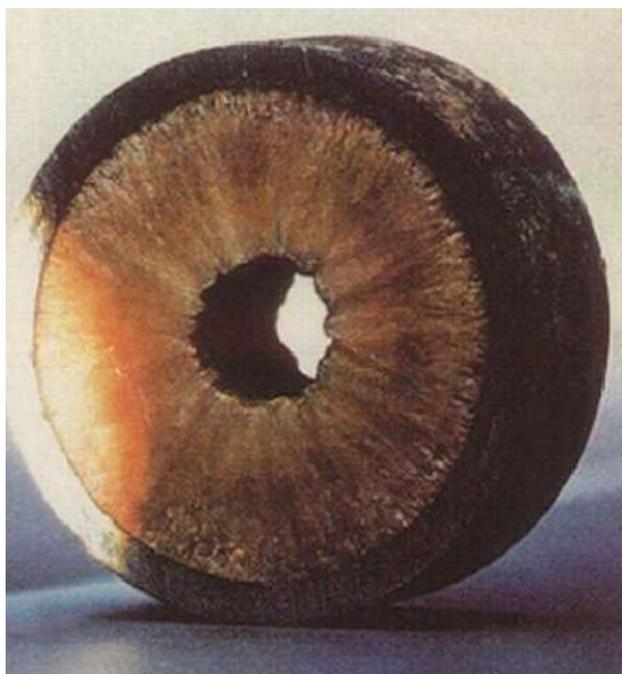


Figura 1.1: Seção transversal de uma tubulação submarina desativada por deposição de parafina [2].

Na indústria de petróleo, o conhecimento das características reológicas dos fluidos não newtonianos, como a viscosidade e a tensão limite de escoamento é fundamental para o dimensionamento das tubulações e dos equipamentos de bombeamento.

Uma medida confiável das propriedades reológicas é de extrema importância para evitar o superdimensionamento de equipamentos para reinicialização de produção, compressores e bombas. Negligenciar a tixotropia, por exemplo, pode gerar resul-

tados superdimensionados da tensão limite de escoamento, o que implicaria em um aumento de custos nos projetos de garantia de escoamento.

No caso de uma tubulação com fluido gelificado, para reiniciar o bombeamento, uma pressão elevada deve ser aplicada por um período de tempo prolongado, de forma a permitir que as ondas mecânicas propaguem-se axialmente e destruam a estrutura do gel parafínico. Tanto na presença como na ausência de água emulsionada o óleo gelificado exibe tal comportamento viscoplástico e apresenta tensão de escoamento. Um balanço de forças para uma seção de tubulação contendo material gelificado é apresentado na Figura 1.2 e tem como resultado a Equação 1.1, onde ΔP representa a diferença de pressão mínima requerida para que haja fluxo na linha, τ_0 representa a tensão limite de escoamento do fluido, L_0 é o comprimento do duto ou trecho de óleo gelificado e r o raio da seção transversal da tubulação em questão. A Equação 1.1 é um modelo matemático muito utilizado em garantia de escoamento. Ela nos fornece uma estimativa rápida da pressão necessária para garantir o escoamento.

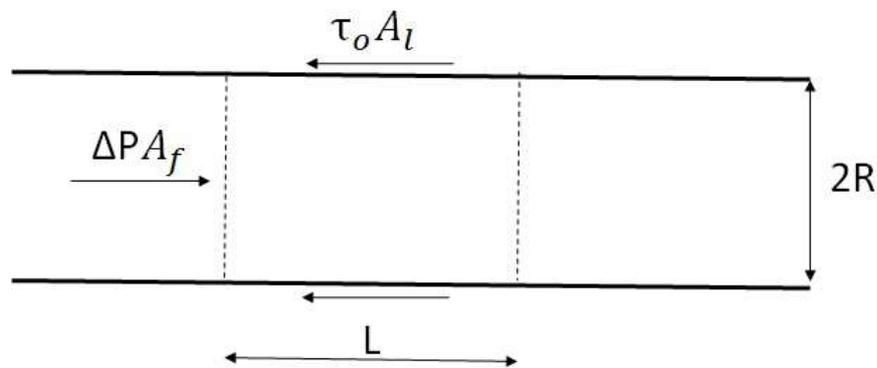


Figura 1.2: Representação esquemática para o balanço de forças na tubulação.

$$\Delta P \geq \frac{2\tau_0 L}{R} \quad (1.1)$$

No contexto da remediação física dos problemas causados pelo depósito de parafina, a implementação de procedimentos adequados requer dados sobre a tensão limite de escoamento formada na interface óleo parede do duto, da extensão da deposição e

da natureza desse gel. Esse conhecimento pode ser usado na escolha da técnica de remoção de depósito e na correta administração do escoamento, visto que, a medição equivocada da tensão limite de escoamento durante a fase de projeto pode gerar gastos elevados com superdimensionamento dos equipamentos necessários para reinício da produção, É obvio que o subdimensionamento apresenta características ainda mais negativas, pois não conseguiria nem sequer mover o fluido.

A literatura apresenta vários métodos 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 geralmente dominada por movimento Browniano, como colisões e difusão de partículas, dificultando a repetitividade 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 um método consistente e robusto, que traga segurança e precisão aos resultados da medida da tensão limite de escoamento.

1.2 Estado da Arte

1.2.1 Modelo Viscoelastoplástico

Nos primórdios dos estudos com fluidos viscoplásticos, havia uma imprecisão quanto a sua caracterização, sendo classificado apenas entre sólido plástico e fluido viscoso. A definição mais simples para tensão limite de escoamento tem referência ao valor mínimo para que tenha vazão contínua no material. Bingham [3] desenvolveu e propôs o modelo mais tradicional e simples para caracterizar esses fluidos, expressa na Equação 1.2.

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

Em que τ_0 é a tensão limite de escoamento, μ é a viscosidade aparente e $\dot{\gamma}$ é a taxa de deformação.

Bingham [3] considerava a ausência total de escoamento para tensões inferiores a esse valor mínimo de τ_0 . Portanto, a viscosidade do fluido de Bingham tende a um valor infinito ao se aplicar tensões menores que a tensão mínima.

Além da ausência total de escoamento abaixo da mínima tensão, como proposto pelo modelo, Bingham observou uma pequena faixa de comportamento não linear em baixas taxas, mas cita tratar-se de uma característica ainda não bem compreendida na época. Havia uma dificuldade para classificar o fluido de Bingham como sólidos macios ou líquidos muito viscosos. Equipamentos contemporâneos, que medem precisamente baixas taxas de deformação, mostram resultados divergentes das suposições iniciais, porém, o conceito da tensão limite proposta por Bingham [3] permanece importante e possui inúmeras aplicações práticas.

Herschel e Bulkley [4] propuseram uma generalização dos modelos de Bingham e *Power Law*. O principal objetivo foi incorporar a relação de não linearidade para tensões com valores superiores a τ_0 . No modelo desenvolvido por Herschel e Bulkley, ao aplicar-se uma tensão menor que τ_0 , o fluido demonstra ausência total de escoamento, como previsto pelo modelo de Bingham. Entretanto, ao aplicar-se uma tensão superior a τ_0 , o fluido escoar com características *Power Law*, apresentando três tipos de comportamentos que dependem do parâmetro n , A representação matemática é dada pela Eq. 1.3:

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

O parâmetro n é o índice de comportamento do escoamento e seu valor indica a característica do fluido após a quebra da estrutura, podendo ser pseudoplástico ($n < 1$), newtoniano ($n = 1$) e dilatante ($n > 1$). O parâmetro m é o coeficiente de consistência e é um parâmetro empírico de ajuste de curva e τ_0 é a tensão limite de escoamento do modelo *Herschel-Bulkley*.

Houwink [5], descreve a dificuldade na conceituação da tensão limite de escoamento, ligado principalmente a complexidade do material após o surgimento de deformações não elásticas. O autor propôs o conceito de fluência (*creep*), sendo deformações não lineares do material após ultrapassar um determinado valor de tensão. Houwink menciona a existência de três possíveis tensões limites aparentes em materiais viscoplásticos, que podem ser característicos na curva de fluxo. A Figura 1.3 representa as três possíveis tensões. A menor e primeira, representada pela letra (G), mostra o ponto onde a curva intercepta o eixo das tensões, a segunda e maior (E), dada pela extrapolação da parcela linear da curva no sentido decrescente da curva de escoamento e a última (F) é a extrapolação da parcela linear da curva. Como na época não se dispunha de tecnologia para a avaliação de tensões tão pequenas, as três tensões limite são ligeiramente divergentes dos conceitos atuais.

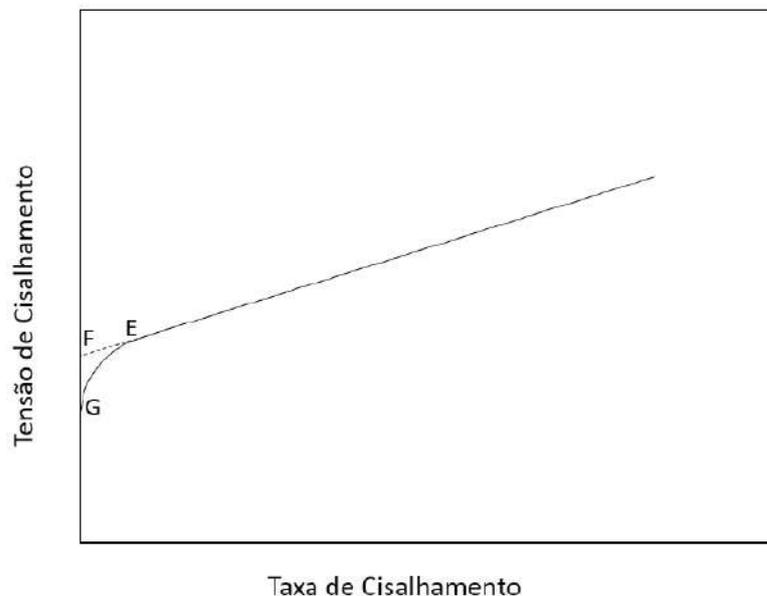


Figura 1.3: Tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação no modelo de Houwink [5].

Estudos feitos por Blair [6], mostraram que materiais plásticos manifestavam dois comportamentos bem distintos. Sob baixas taxas de cisalhamento, o material não deforma de forma significativa, apresentando comportamento tipicamente elástico. Sob altas taxas, o material apresenta fluidez como um líquido. Blair também menciona em seu trabalho a definição da Sociedade de Reologia, que classifica materiais plásticos em dois tipos. O primeiro, um sólido plástico-viscoso que, acima da tensão limite de escoamento, se deforma continuamente a uma taxa que depende da tensão aplicada, como nos fluidos newtonianos. O segundo, um sólido plástico que é continuamente deformado, mesmo sem incremento de tensão. Blair [6] afirmou que essa definição era um tanto confusa e que até então não havia uma definição apropriada para materiais plásticos.

Geuze e Tjong-Kie [7] publicaram os primeiros resultados com taxas de cisalhamento da ordem de $10^{-10} s^{-1}$, para experimentos com um sólido plástico (argila). Com isso, foi percebido a possível inexistência de uma tensão limite de escoamento. Porém, os experimentos em baixas taxas não eram muito precisos.

A medida que os equipamentos, técnicas e os conhecimentos de materiais viscoplásticos evoluía, novos modelos eram propostos. Casson [8] propôs um modelo para suspensões, aparentando similaridade ao proposto por Bingham, porém com termos quadráticos:

$$\begin{cases} \tau^{\frac{1}{2}} = (\tau_0)^{\frac{1}{2}} + (m \dot{\gamma})^{\frac{1}{2}}, & \text{se } \tau \geq \tau_0 \\ \dot{\gamma} = 0, & \text{se } \tau < \tau_0 \end{cases} \quad (1.4)$$

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 [9] propôs um modelo representativo para sistemas pseudoplásticos. O principal objetivo do autor durante o desenvolvimento do modelo foi, obter ajustes precisos para dados reais em uma faixa de taxa de cisalhamento, envolver em seu modelo o mínimo de constantes independentes, permitindo assim a avaliação rápida, bem

como utilizar constantes com significados físicos. O autor propôs a Equação 1.5, com três constantes independentes: viscosidade em taxas altas (η_∞) viscosidade limite em taxas de cisalhamento igual a zero (η_0) e uma constante alfa (α) associada à ruptura das ligações estruturais.

$$\eta = \eta_\infty + \left(\frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 - \alpha \dot{\gamma}^{\frac{2}{3}}} \right) \quad (1.5)$$

Cross [9] realizou diversos ensaios com sólidos em dispersão aquosa e não aquosa, visando a adequação e validação do seu modelo. Os valores das três constantes são espontaneamente calculados por meio de gráficos ou solução simultânea de equações.

Com os avanços tecnológicos dos equipamentos reométricos e com o surgimento dos reômetros de controle de tensão, foi possível averiguar que a não existência de escoamento como sugerido por Bingham [3] para pequenas taxas, nada mais era que uma aproximação. Além disso, pode-se concluir que em baixas taxas a viscosidade é finita, porém em um patamar elevadíssimo.

Kraynik [10] sugeriu um modelo com três tensões limites de escoamento, são elas: Tensões elástica, estática e dinâmica, como mostra a Figura 1.4. A tensão limite elástica está relacionada com o limite da reversibilidade do material, em outras palavras, o limite linear da curva, marcando a transição entre a região elástica e a plástica. Acima do limite de transição tem-se a deformação definitiva do material. Já a tensão limite estática é avaliada como a mínima tensão para se obter um escoamento contínuo, então, é o conceito de tensão limite estática que se assemelha ao proposto por Bingham [3], e também, o de maior interesse para os projetos de garantia de escoamento. E a tensão limite dinâmica simboliza o valor mínimo para a manutenção do escoamento após seu início [11].

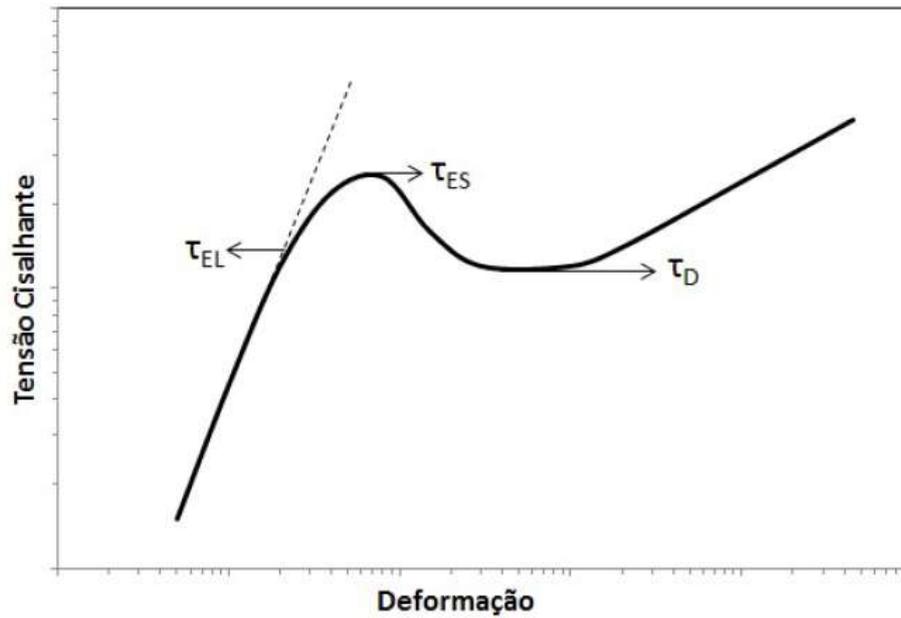


Figura 1.4: Modelo típico de curva de fluxo de materiais viscoelastoplásticos.

Souza Mendes e Dutra [12] propuseram um modelo no qual a tensão cisalhante é dada em função da taxa de cisalhamento.

$$\tau = \left[1 - \exp \left(-\eta_0 / \dot{\gamma} \tau_0 \right) \right] \left[\tau_0 + K \left(\dot{\gamma} \right)^n \right] \quad (1.6)$$

A Figura 1.6 mostra a obtenção dos parâmetros η_0 , τ_0 , k e n . Onde n é a inclinação do região *power law* nos gráficos em escala log-log; K é o valor da tensão na qual ocorre a intercessão do prolongamento da região *power law* com a reta vertical $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$ no gráfico tensão por taxa de cisalhamento; τ_0 é a tensão limite de escoamento em que ocorre a queda abrupta de viscosidade no gráfico viscosidade por tensão; η_0 é a razão $\frac{\tau}{\dot{\gamma}}$ na região de viscosidade em taxas tendendo a zero, de forma que τ é menor que τ_0 para garantir que $\dot{\gamma}$ esteja nessa região.

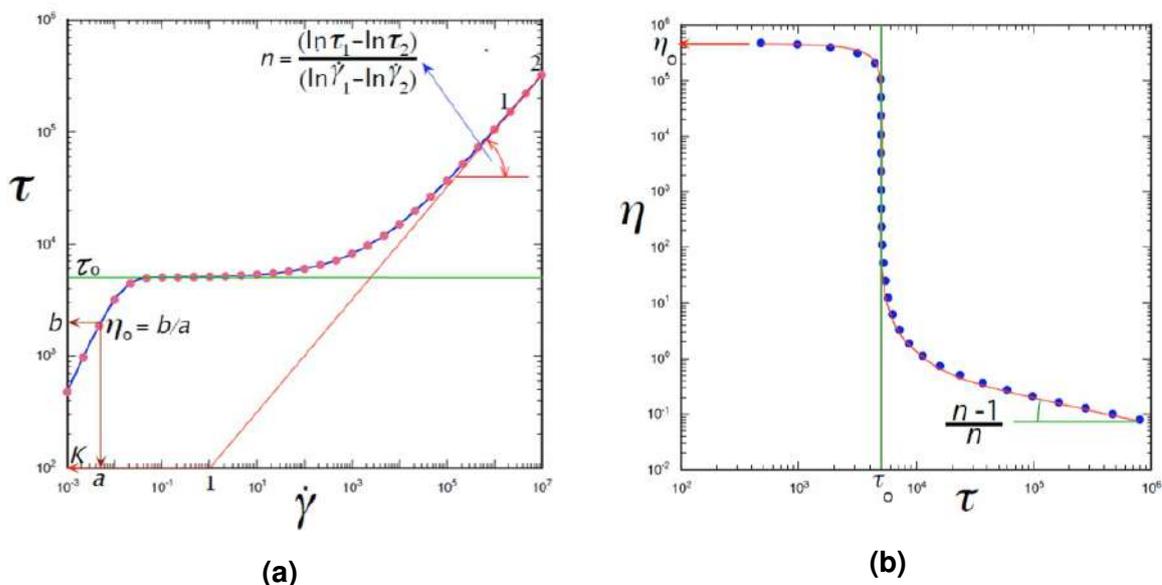


Figura 1.5: Modelo SMD: (a) Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento ; (b) Viscosidade em função da tensão de cisalhamento.

Existe uma visível diferença entre fluido viscoelástico e sólido perfeitamente elástico. Para este, tem-se o retorno completo à configuração inicial após a suspensão da tensão, contanto que a estrutura não seja destruída. Em sólidos viscoplásticos, a região linear observada em baixas taxas pode ser correlacionada ao comportamento newtoniano de viscosidade.

As limitações tecnológicas do passado levaram alguns autores [7, 13, 14, 15] a menosprezar as pequenas deformações e à conclusão incorreta que considera um fluido viscoplástico como um sólido com viscosidade infinita, assim como proposto no modelo clássico de Bingham [3]. Com a modernização dos equipamentos, fica mais fácil perceber que os materiais frequentemente possuem propriedades viscosas e elásticas em baixas deformações.

1.2.2 Fluidos Dependentes do Tempo

No início dos estudos com materiais tixotrópicos, nos primórdios da década de 1920, Shalek e Szegvari [16] verificaram um comportamento singular ao realizar experimen-

tos com determinados géis, que ao serem submetidos a agitação se fluidificavam e recuperavam sua estrutura inicial após a suspensão da agitação. A tixotropia teve sua descoberta junto com os primeiros estudos da tensão limite de escoamento.

Pryce-Jones [16] definiu a tixotropia como o incremento da viscosidade em um estado de descanso e a redução de viscosidade na presença de tensão de cisalhamento. No entanto, as definições da época desconheciam a dependência com o tempo, contribuindo assim, para confusões como o conceito de fluidos afinantes.

O fenômeno tixotrópico existe em fluidos com microestruturas, caracterizando-se pela modificação progressiva de comportamento com o tempo, quando condições constantes são submetidas, como representado na Figura 1.6.

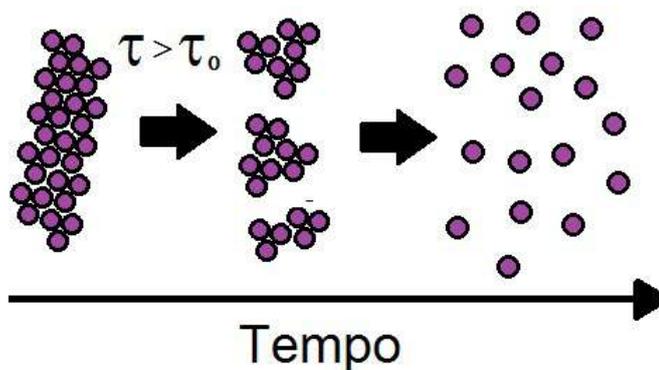


Figura 1.6: Modificação gradual da microestrutura com o tempo, após aplicação de $\tau > \tau_0$

Com isso, ao se aplicar uma taxa fixa de cisalhamento, verifica-se a queda gradual da viscosidade aparente desse material, por outro lado, em um fluido pseudo-plástico ou afinante a viscosidade decresce somente com o incremento da taxa de cisalhamento.

Barnes [16] relata que a tixotropia é uma característica complexa e seu conceito se desenvolveu com o tempo. As mais recentes definições referem-se à queda com o tempo da viscosidade aparente ao aplicar-se uma taxa ou tensão de cisalhamento constante e à recuperação da viscosidade após sua suspensão. Existem relatos na literatura mostrando variações apreciáveis na dependência com o tempo, variando de segundos a horas.

Conforme de Souza Mendes [18], 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 houver um atraso quando altera-se a tensão, o fluido é dependente do tempo. Essa categoria abrange fluidos tixotrópicos e reopéticos, que possuem comportamentos opostos em relação à viscosidade.

Houska [19] propôs um modelo que se baseia na cinética estrutural que depende do parâmetro escalar λ , que varia de zero (estado totalmente desestruturado) a 1 (estado totalmente estruturado). O modelo consiste de duas equações. A primeira associa a tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento para um valor fixo de λ , dada pela Eq. 1.7 e a segunda, descreve a variação de λ com o tempo, Eq. 1.8.

$$\tau = \tau_{y0} + \tau_{y1}\lambda + (K + \Delta k\lambda)\dot{\gamma}^p \quad (1.7)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1 - \lambda) - b\lambda\dot{\gamma}^q \quad (1.8)$$

Nesse modelo τ_{y0} representa a tensão limite permanente e τ_{y1} representa a parte tixotrópica da tensão limite de escoamento, isto é, que se reduz com o tempo. Os parâmetros a e b representam a taxa de construção e desestruturação constantes, $k, \Delta k, p$ e q são parâmetros do modelo e são determinado de forma experimental.

Podemos observar que a Eq. 1.8 descreve um equilíbrio dinâmico entre os dois termos da equação, o primeiro que é a parcela de reconstrução da estrutura e o segundo que é a parcela de desestruturação. Pode-se notar que a taxa de desestruturação depende do valor de λ e da taxa de cisalhamento, ao passo que a taxa de reconstrução depende apenas do número de estruturas que existe em qualquer instante de tempo.

De Souza Mendes e Thompson [20] criticaram o modelo proposto por Houska [19] em

alguns pontos. destaca-se os argumentos dos autores para sustentar a tese de que o parâmetro que desestrutura o material deve ser a tensão e não a taxa de deformação. Com isso a tixotropia é dada pela alteração gradual da estrutura de um material com o tempo, ao ser solicitado em cisalhamento. A tixotropia desempenha um papel de grande importância na medição da tensão limite de escoamento, dado que o fluido pode não escoar imediatamente após a aplicação da solitação. O material pode, de fato, escoar depois de um longo tempo. Portanto, o incremento da solitação deve acompanhar um rigoroso protocolo que garanta o regime permanente [21].

1.2.3 Tensão Limite de Escoamento

De Souza Mendes e Thompson [22] apresentaram a existência de uma controvérsia prolongada no campo da reologia no que se refere ao conceito de tensão de cedência, desencadeada pelo artigo intitulado "The yield stress myth?"[14]. Neste artigo, os autores questionam a existência da tensão de cedência: "se um material flui em tensões elevadas, também fluirá, embora lentamente, a baixas tensões".

Barnes [7] (cujo título do artigo menciona a citação "tudo flui" do filósofo grego Heráclito) fornece numerosos argumentos em apoio à opinião de que a tensão limite de escoamento não existe. Ele argumentou que o conceito tensão limite de escoamento, introduzido por Bingham [3], é uma idealização do comportamento material real, revelado por uma nova geração de dispositivos reométricos que são capazes de detectar com mais precisão a resposta de materiais a valores de tensão muito baixos. Verifica-se que os materiais anteriormente considerados possuidores de uma tensão de cedência se deformam irreversivelmente ao longo de todo o intervalo de tensão e, conseqüentemente, a tensão limiar correspondente a uma alteração principal no comportamento do material é denominada tensão limite de escoamento aparente. Abaixo da tensão de cedência aparente, em estado estacionário, o material flui como um fluido newtoniano com uma viscosidade muito alta (mas finita). Por outras palavras, na gama de pequenas taxas de cisalhamento (e abaixo da tensão de cedência aparente), aparece um patamar newtoniano de alta viscosidade na curva de fluxo.

Não somente os fenômeno da tixotropia, mas sim outros fatores podem influenciar a

tensão limite de escoamento. Muitos trabalhos na literatura são voltados para avaliação da estrutura do petróleo em diferentes temperaturas. Assim como esperado, as pesquisas concluíram que a estrutura gelificada se torna mais resistente com o decréscimo da temperatura [23], [24] e [25].

Kané *et al.* [23] e Visintin [26] investigaram a variação da taxa de resfriamento e observaram que a tensão limite de escoamento aumenta com a redução da taxa de resfriamento. Porém, Webber [24] percebeu em seus estudos com óleo mineral comportamento oposto.

Lee *et al.* [27] notaram que a tensão limite de escoamento é ampliada quando o resfriamento é realizado a baixas taxas e diminui a taxas elevadas. Mostrando que o tempo de espera entre o resfriamento e o escoamento é outro consenso na literatura.

Wardhaugh e Boger [13] e Cheng *et al.*[28] verificaram que, após longos períodos de repouso, as propriedades reológicas não mudaram. No entanto, Lin *et al.* [25] perceberam a formação de uma estrutura mais resistente com o acréscimo do tempo de repouso.

Magda *et al.* [29] mostraram resultados experimentais de captura da tensão limite de escoamento. Do mesmo modo que outros autores [10] [28] , eles utilizaram um reômetro de tensão controlada e a geometria cone-placa. Outra característica comum à grande parte dos trabalhos foi a aplicação sistemática de um pré-tratamento ao petróleo, constituído de um pré-aquecimento da amostra para dissolução das parafinas e o posterior resfriamento controlado até a temperatura final. O trabalho tinha como objetivo a medição das tensões elásticas e estáticas, que são as mais importantes para a estimativa da quebra da estrutura gelificada. Foram selecionados ensaios de deformação-recuperação e foi avaliada a repetibilidade dos experimentos. Os autores sugeriram a existência de uma deformação crítica entre 0,005 e 0,02; em que, qualquer petróleo que se deforme acima do limite elástico, eventualmente atingirá a deformação crítica e provavelmente terá sua estrutura fraturada. Além disso, o trabalho mostra também a dependência com o tempo para o material. O estudo concluiu que, mesmo controlando rigorosamente as condições, a medição da tensão limite estática e do tempo de quebra é de difícil reprodução.

Soares *et al.* [30] realizaram ensaios de incremento de taxa, tensão e ensaios oscilatórios, para avaliar a ação do tempo na tensão limite de escoamento e obter dados em regime permanente. Os autores investigaram amostras de petróleo parafínico a baixas temperaturas. Foi mostrado a dependência com o tempo para esse tipo de material e a boa concordância entre a medição da tensão limite estática nos diferentes tipos de ensaios. Os autores mostraram também que maiores teores de resinas e asfaltenos reduzem a tensão limite estática.

Tarcha *et al.* [21] propuseram um protocolo de medição da tensão limite de escoamento, realizando uma análise crítica das metodologias existentes. Um aspecto importante citado por eles é que a análise da curva de fluxo não é suficiente para entender a transição entre os comportamentos sólido e líquido do material. Em ensaios de incremento de taxa de cisalhamento, eles observaram que há uma dificuldade imposta pelo reômetro de controlar a taxa próxima à tensão limite de escoamento. Os ensaios de controle de tensão foram considerados mais adequados quando o reômetro stress controlled é empregado. Apesar da superioridade do método de controle de tensão, a tensão limite dinâmica só foi detectada em ensaios com controle de taxa. Eles relatam, ainda, a importância em se atingir o regime permanente a cada nível de tensão, a fim de garantir que o material teve tempo suficiente para desestruturar. A dificuldade em determinar corretamente a tensão limite de escoamento é ampliada quando a desestruturação do material é dependente do tempo de aplicação da tensão, como nos fluidos tixotrópicos.

Andrade *et al.* [31] mostraram a importância da temperatura inicial de pré aquecimento. Os autores verificaram que com o aumento da temperatura inicial há um crescimento da tensão limite de escoamento até um certo valor, evidenciando em seguida uma inversão com o decréscimo na tensão limite de escoamento.

1.2.4 Emulsões

1.2.4.1 Definição e classificação das emulsões

Salager [32] define emulsão como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscível onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal. A fase que se mantém na forma de gotículas dispersas é denominado fase descontínua (chamada também de fase dispersa ou interna) e a fase ao redor das gotas é denominada fase contínua ou externa.

Além dos dois líquidos imiscíveis, para a formação de emulsões são necessários dois fatores básicos adicionais, que são, aplicação de energia (sob forma de agitação ou ultrassom) e a presença de um agente emulsificante, normalmente conhecido como surfactante ou tensoativo [33]. Esses compostos possuem uma região polar e uma porção apolar na mesma molécula e são caracterizadas pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. As gotas formadas em uma emulsão possuem tamanhos variados de $0,5\mu\text{m}$ até centenas de micrômetros [34] possibilitando a visualização em microscópio ótico.

Schramm [35] classifica emulsões de três maneiras distintas: água em óleo, óleo em água e múltiplas, de acordo com a seguinte definição:

- Água em óleo (A/O) - são emulsões nas quais a fase dispersa é a água e a fase contínua o óleo;
- Óleo em água (O/A) - são emulsões nas quais a fase dispersa é o óleo e a fase contínua a água;
- Múltipla ou multiestágio (A/O/A) - são emulsões nas quais gotas de óleo dispersas em água possuem em seu interior gotículas de água;
- Multipla ou multiestágio (O/A/O) - são emulsões nas quais gotas de água dispersas em óleo possuem em seu interior gotículas de óleo.

A Figura 1.7 representa alguns tipos de emulsões.

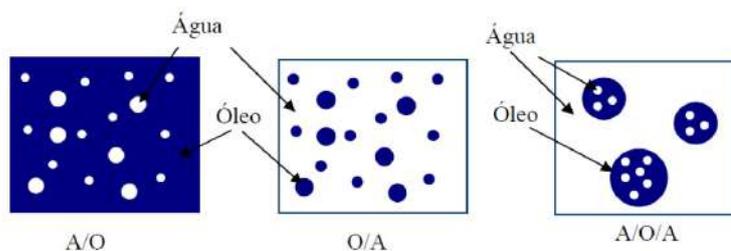


Figura 1.7: Diferentes tipos de emulsões [32].

Pal [36] menciona que emulsões do tipo A/O, denominadas emulsões regulares, são as mais comumente encontradas na indústria do petróleo.

1.2.4.2 Estabilidade e homogeneidade das emulsões

Fingas *et al.* [37] relatam que a estabilidade de uma emulsão, ou sua resistência à coalescência, é a capacidade da mesma manter sua homogeneidade durante certo período de tempo. Essa propriedade física depende de uma série de fatores, tais como: o tipo de agente emulsificante, sais, temperatura, tamanho de gotas e envelhecimento. No caso de petróleos, uma emulsão estável é composta de uma fase aquosa, uma fase oleosa e um agente emulsificante.

Partículas e surfactantes encontrados no óleo cru podem agir como agentes emulsificantes e podem assim, promover e estabilizar as emulsões A/O. Se a concentração de partículas surfactantes é suficientemente alta, então a coalescência das gotas de água é impedida, levando a estabilidade da emulsão [37, 38].

As substâncias tensoativas, naturalmente presentes no petróleo geralmente são compostos de alto ponto de ebulição e alta massa molar como asfaltenos, resinas, bases e ácidos orgânicos, compostos de enxofre e fenóis [39], que contribuem para a estabilidade das emulsões. Os agentes emulsificantes alteram a grandeza da tensão superficial dos líquidos, concentrando-se na interface óleo-água formando um filme interfacial que proporciona uma diminuição da tensão interfacial, contribuindo para a dispersão das gotas e a estabilização da emulsão [40].

1.2.4.3 Fatores que afetam a estabilidade das emulsões de petróleo

I Agentes emulsificantes

Segundo Kokal [40], agentes emulsificantes facilitam a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface óleo-água, destacando-se os asfaltenos e resinas. O filme adsorvido em torno das gotículas dispersas ajuda a impedir a floculação e a coalescência.

Os asfaltenos são responsáveis pela formação de emulsões estáveis, entretanto, em altas concentrações (maiores que 10%) podem ocasionar, em petróleos de alta viscosidade (>20.000 mPa.s), a não formação de emulsões estáveis. Isto porque a alta viscosidade pode diminuir a mobilidade dos asfaltenos, a taxas insuficientes para estabilizar emulsões [41].

II Sais

Além dos compostos orgânicos listados anteriormente, os materiais inorgânicos também podem auxiliar a estabilização das emulsões A/O [42]. Estes sólidos inorgânicos podem se originar dos reservatórios, formação de incrustações e subprodutos de corrosão. No processo de produção de petróleo, a água geralmente na forma emulsionada possui elevada salinidade. A composição dos sais varia, sendo que os mais comumente encontrados são cloreto de sódio, magnésio e cálcio [43].

III Distribuição do Tamanho de Gota - DTG

O tamanho de gota está associado com a estabilidade de uma emulsão A/O formada. As gotículas formadas variam em tamanho causando uma distribuição do tamanho de gota. A viscosidade, taxa de sedimentação e velocidade de coalescência são influenciadas pela DTG [44]. Segundo os autores, quanto menor o tamanho de gota de água mais estável é a emulsão.

Segundo Borges [45], emulsões A/O com tamanho de gotas entre 1 e 10 μm são

classificadas como estáveis, dificultando a coalescência da água. Acima de $10 \mu\text{m}$ as emulsões são menos estáveis, facilitando a coalescência.

IV Envelhecimento de emulsões

O envelhecimento das emulsões pode aumentar sua estabilidade. Esse aumento acontece porque à medida que a interface da partícula emulsionada envelhece, a adsorção dos agente emulsificantes aumenta até se completar, tornando a camada mais espessa e grossa. Assim, a resistência da película interfacial aumenta até atingir maior estabilidade.

1.2.4.4 Desestabilização de emulsões

Para ocorrer separação de uma emulsão, devem ocorrer as três etapas:

1. Ruptura do filme interfacial;
2. Coalescência das gotas de água;
3. Sedimentação das gotículas;

1.2.4.5 Fenômenos envolvidos na separação das fases

Segundo Nieves [46], o processo de separação de fases de uma emulsão se divide em quatro etapas: óleo separado, sedimentação, coalescência e água livre. A Figura 1.8 representa essas etapas.

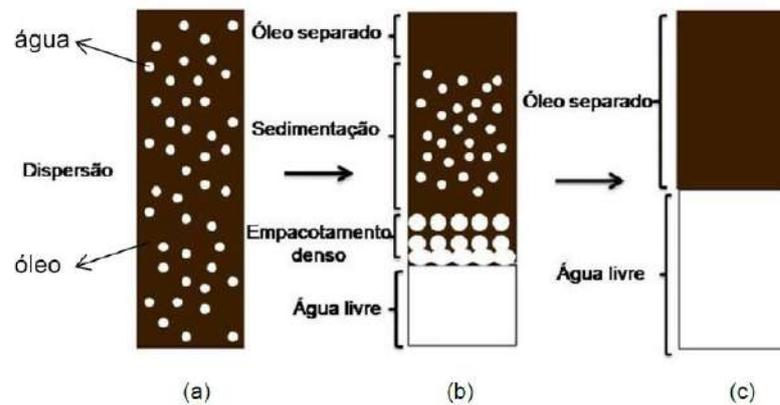


Figura 1.8: Representação dos estágios de separação de uma emulsão A/O. (a) emulsão A/O. (b) separação parcial da emulsão. (c) separação total da emulsão [46]

Quando a taxa de coalescência das gotas na zona de sedimentação for maior que a velocidade de sedimentação, a altura da camada de empacotamento denso é menor, ocorrendo a separação de fase. No entanto, se a velocidade de coalescência for menor, a altura dessa camada será maior e a separação das fases dificultadas [46].

A desestabilização das emulsões pode ocorrer através da floculação, coalescência e sedimentação [35]. A floculação é um mecanismo onde as gotas de água se aproximam facilitando a formação de agregados sem mudança na área superficial total [40]. Nesse mecanismo, as forças de atração não são fortes o suficiente para formar uma única gota [47]. O coalescimento pode ser definido como um processo irreversível que consiste na ruptura dos filmes finos formados entre duas gotas que se unem para formar uma gota maior, reduzindo área superficial total. Segundo Dawe [48], a sedimentação é um mecanismo regido pela lei de Stokes para uma partícula isolada, Equação 1.9.

$$u_s = \frac{d^2 g \Delta \rho}{18 \mu} \quad (1.9)$$

Onde u_s é a velocidade de sedimentação das gotas, d é o diâmetro da gota, g é a aceleração gravitacional, $\Delta \rho$ é a diferença da densidade entre a gota e a fase contínua e μ é a viscosidade dinâmica da fase contínua.

A partir dessa lei pode-se inferir que a velocidade de sedimentação aumenta quanto maior for o tamanho de gota e quanto maior for a diferença de densidade entre a fase dispersa e contínua.

Emulsões de petróleo pesado (alta densidade) são mais difíceis de separar porque a diferença de densidade entre o óleo e a água é pequena e a viscosidade do óleo é grande [49].

Estes mecanismos podem ocorrer de forma simultânea ou em sequência. Segundo Kokal [40], ocorre a floculação, a coalescência e depois a sedimentação como etapa final. A Figura 1.9 apresenta esses mecanismos.

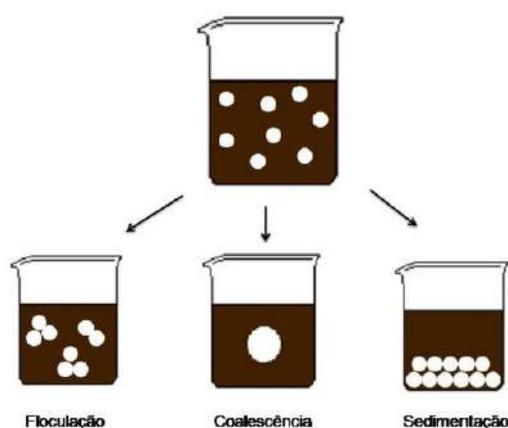


Figura 1.9: Representação de floculação, coalescência e sedimentação [35]

1.2.4.6 Fatores envolvidos na emulsificação

O preparo de uma emulsão através da agitação mecânica é um processo difícil, pois uma grande quantidade de variáveis está envolvida, influenciando a estabilidade e homogeneidade dessas emulsões.

I Agitação mecânica

A agitação mecânica causa deformação laminar do tipo cisalhamento ou alongamento onde a superfície do agitador está em movimento e a superfície do líquido permanece imóvel [32].

Em um sistema submetido à agitação mecânica, existem áreas de alta agitação e áreas de baixa agitação. Portanto, o sistema agitado não pode ser considerado, em geral, homogêneo. Nas primeiras áreas as gotas estarão submetidas a esforços possíveis de causar rompimentos, enquanto que, no restante há a tendência de coalescimento.

A intensidade de agitação aumenta com o aumento da velocidade de rotação do agitador e isso causa redução do tamanho de gotas [32].

II Tempo de agitação

O tamanho final das gotas é influenciado pelo tempo e intensidade de agitação no qual a emulsão é submetida. Quanto maior o tempo de agitação, menor é o tamanho de gota, até atingirem um valor de diâmetro de gotas assintótico [32]. Ou seja, a partir de certo tempo não ocorrerá diminuição significativa do diâmetro de gota.

III Viscosidade

Um óleo com alta viscosidade necessita de mais tempo para coalescência do que um óleo de baixa viscosidade [32]. Isto ocorre porque as gotas de água não conseguem se mover rapidamente através de um óleo muito viscoso. Portanto, a viscosidade tem forte influência sobre a energia requerida para formar as gotas e a velocidade de coalescência das gotas na fase externa [50].

IV Fração relativa de fase aquosa e oleosa

A fração relativa de uma emulsão refere-se à quantidade proporcional de cada fase do sistema polifásico [32]. No geral, a quantidade de surfactante em uma emulsão é muito pequena em relação às quantidades de água e óleo. Dessa forma, a composição relativa é simplesmente A/O.

A proporção da fase interna é a variável que mais influencia a viscosidade das emulsões [32]. Assim, uma grande quantidade da fase interna implica em aumento da viscosidade, que conseqüentemente, influencia a intensidade de agitação. O

aumento da fase interna tende a aumentar o diâmetro de gota da emulsão.

Em uma emulsão A/O, quando o percentual de água aumenta, é necessário mais agitação para emulsionar toda a mistura. Geralmente, emulsões com alto teor de água tende a ser menos estáveis [51].

V Densidade

A diferença de densidade entre a fase aquosa e oleosa de uma emulsão afeta a taxa de separação das fases, e como resultado, afeta a estabilidade. Emulsões A/O de um óleo pesado tende a manter as gotas de água em suspensão por mais tempo, se comparado com um óleo leve. Da mesma forma, a água doce, por ser mais leve que a água salgada, não decantando tão rápido.

1.2.5 O Petróleo Parafínico

O petróleo é composto de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos e aromáticos em proporções variáveis contendo também impurezas como enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais. As parafinas são hidrocarbonetos saturados de cadeias longas e alto peso molecular. No reservatório, onde a temperatura é tipicamente alta [1], as parafinas são encontradas dissolvidas no petróleo e não ocasionam problemas à produção.

Ao passar por uma fase de resfriamento durante o processo de produção, a parafina contida no petróleo sofre um processo de cristalização. O processo de cristalização inicia ao se atingir a temperatura inicial de aparecimento de cristais, ou seja, ponto que se verifica a primeira evidência de um sólido no petróleo, comumente chamada de TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais).

Teoricamente a TIAC é uma propriedade termodinâmica, independentes das condições de operação. Uma outra temperatura característica, é a Temperatura de Gelificação (TG), quando o petróleo apresenta características de gel, como viscoelasticidade e plasticidade. Nessas temperaturas baixas, os cristais de parafina se precipitam no líquido e formam uma estrutura gelificada que consiste em uma rede cristalina parafínica. Diferente da TIAC, a TG é dependente das condições do escoamento [30].

Há ainda uma terceira temperatura característica do petróleo, o ponto de fluidez, correspondente à temperatura a abaixo da qual o petróleo não flui sob ação da gravidade, em condições estabelecidas pela American Society for Testing and Materials (ASTM). Esse ponto estabelece apenas uma referência, com isso, não é utilizado com frequência em análises de escoamento.

Em temperaturas inferiores a TG, ocorre a precipitação de cristais de dimensões maiores, que interagem em um processo de floculação. A partir desse ponto, o petróleo apresenta um comportamento viscoelastoplástico, com uma tensão limite de escoamento. Essa mínima tensão para fluir, tende a aumentar à medida em que a temperatura é reduzida, e está ligada com a quantidade de parafina contida no petróleo. Com isso, petróleos com elevado teor de parafina apresentam maior tensão limite de escoamento, comparados a petróleos com baixo teor de parafina.

Acima de 40 °C, o petróleo parafínico costuma apresentar características tipicamente newtonianas e os reservatórios *offshore* profundos possuem temperatura mais elevadas, entre 60 °C e 120 °C [1]. O comportamento newtoniano é comum na saída do reservatório e na chegada na plataforma. Contudo, após curtos intervalo de produção, são completamente alteradas as características do fluido em consequência da formação de cristais compostos por parafina gelificada. Venkatesan *et al.* [2] e Soares *et al.* [30] relatam que compostos como resinas e asfaltenos, existentes no petróleo, influenciam também o processo de cristalização das parafinas, modificando o material gelificado. A característica viscoelastoplástica do petróleo exige a ruptura da rede de cristais, para que o fluxo seja retomado. O fator agravante do petróleo gelificado é relacionado ao reinício da produção.

O problema de deposição nas paredes do tubo durante a produção é o mais comum relacionado às parafinas. A estrutura final formada não é um fluido gelificado, mas sim um sólido aderido à parede do duto, em que tem sua espessura aumentada com o tempo, reduzindo assim a área de fluxo.

Além da alta complexidade do material em estudo, existe um outro ponto que influencia o processo de cristalização. A distribuição de temperaturas no tubo é radial, o que torna o processo de parafinação mais complexo (não homogêneo). Dessa maneira, diferentes camadas de estruturação possuem normalmente tensões limites de escoamento.

mento distintas. Portanto, a distribuição de temperaturas no tubo influi drasticamente as propriedades reológicas do fluido nele contido [30].

Nas operações de extração de petróleo *offshore* é muito comum a existência de água emulsionada, que pode atingir até 70% de emulsão O/A em volume. A presença de uma fase aquosa, por sua vez, é capaz de aumentar a viscosidade da emulsão resultante. Segundo Visintin *et al.* [52], quando a parafina é abundante no meio contínuo, a medida que a quantidade de água é aumentada, a emulsão A/O aumenta a viscosidade, bem como a tensão de escoamento e o ponto de fluidez. Esse fato é agravado, pois, geralmente, há um aumento contínuo na fração de água no óleo, durante sua extração [53], [54], [55].

Em cenários de produção multifásica de petróleo, podem aparecer problemas nas operações de reinício do bombeamento, caso a quantidade de água não tenha sido levada em consideração nas estimativas do ponto de fluidez e de tensão limite de escoamento. Enquanto o efeito reológico da água dispersa em óleo bruto está atualmente bem caracterizado, presta-se pouca atenção ao impacto da água emulsionada no óleo em processos de gelificação [56], [52].

Moléculas de superfície ativa, como alguns componentes presentes naturalmente no óleo bruto, podem promover a estabilidade das emulsões através da formação de filmes nas interfaces óleo-água, capazes de reduzir a atração entre as gotas. O filme interfacial forma uma barreira física entre a fase dispersa e a fase contínua, cujo impedimento geométrico da molécula de parafina previne a coalescência das gotas [56] [57]. Frações petrolíferas de asfaltenos, resinas e naftenos, geralmente contém moléculas anfifílicas, de superfície ativa ou seja, surfactantes naturais. Parafinas, como moléculas apolares, não possuem tendência a aderir nas gotículas de água. No entanto, em baixas temperaturas, a parafina cristalizada disponibiliza superfícies hidrofóbicas nas quais espécies anfifílicas podem adsorver. Assim a afinidade dos cristais pela interface óleo-água é aumentada pela adesão de moléculas com partes polares, contribuindo dessa forma para o aumento da estabilidade das emulsões. [56].

Em casos de paradas operacionais no bombeamento, seja por questões de segurança ou manutenção preventiva, a situação é ainda mais grave, pois o fluido contido na tubulação submarina é resfriando em repouso ou em baixíssimas tensões cisalhantes.

Com isso, moléculas de parafina cristalizam-se e podem formar um gel que concede alta tensão de escoamento para o fluido. Durante o resfriamento, os cristais passam pelo processo de nucleação no seio da fase contínua e/ou adsorvem na interface das gotas de água Figura 1.10 . É importante ressaltar que a diminuição da temperatura do óleo bruto favorece não só a precipitação dos cristais de parafina, como também o crescimento e aumento das interações entre os eles [52] [56].

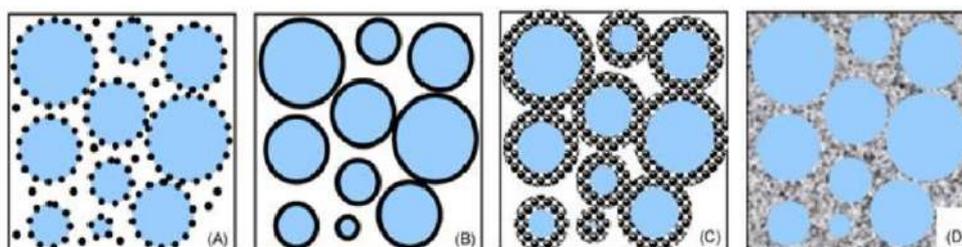


Figura 1.10: (a) A parafina cristalizada pode adsorver na superfície das gotas ou (b) cobri-las, estabilizando assim a emulsão. (c) Flocos de parafina continuam crescendo nas camadas adjacentes e também entre as gotas, durante o resfriamento (d) até que a água fica completamente aprisionada no interior da estrutura cristalina [56].

1.3 Descrição do Problema

O presente trabalho visa aprofundar o conhecimento do comportamento do petróleo parafínico *crú* e emulsionado submetido a baixas temperaturas, em um cenário que seja o mais próximo das condições reais de produção, especialmente buscando a tensão mínima necessária para verificar o escoamento macroscópico do material.

Aborda-se o problema experimentalmente, por meio de ensaios reológicos, nos quais submete-se o material a variações de temperatura inicial de aquecimento, taxa de resfriamento e fração de corte de água. Há diversos tipos de ensaios capazes de capturar a tensão limite de escoamento de fluidos não newtonianos. O ensaio proposto aqui foi o a análise reológica através de curvas de fluxo.

Dedica-se especial atenção à repetição das condições de preparo dos ensaios e emulsões, devido a sensibilidade do petróleo parafínico à temperatura e ao cisalha-

mento.

1.4 Objetivo Geral

O principal objetivo da dissertação é a investigação do fenômeno de gelificação de sistemas contendo parafina, seguida do entendimento das condições experimentais que promovem a caracterização reológica, o surgimento/aumento/diminuição da tensão de escoamento nesses materiais. Para tal, experimentos reológicos foram conduzidos em laboratório, empregando-se amostras de petróleo parafínico, emulsões A/O (com 1%, 2%, 3%, 10%, 20%, 30%, 40% e 50%). Visando um melhor entendimento dos resultados obtidos através de ensaios reológicos, técnicas de microscopia foram empregadas, buscando-se informações a respeito da morfologia das emulsões e distribuição do tamanho de gota. Além disso, deseja-se aprofundar o entendimento da variação da temperatura inicial de aquecimento do petróleo livre de água.

1.5 Objetivos Específicos

- Verificar a influência da temperatura inicial de pré aquecimento na tensão limite de escoamento no óleo seco.
- Verificar a influência dos cortes de água na estabilidade da emulsão, através da morfologia e distribuição do tamanho de gotas.
- Verificar a influência dos cortes de água na tensão limite de escoamento de emulsões com baixo e alto corte de água.
- Verificar a influência da temperatura inicial de pré aquecimento e os cortes de água na tensão limite de escoamento de emulsões com baixo corte de água.

CAPÍTULO 2

ABORDAGEM EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os equipamentos e procedimentos utilizados neste trabalho. Também é apresentada a caracterização do óleo. Finalizando, são apresentadas as metodologias empregadas para preparação da emulsão.

2.1 Equipamentos Utilizados

Os experimentos foram realizados em um reômetro comercial com controle de tensão, modelo Haake Mars III, fabricado pela ThermoScientific na Alemanha Figura 2.1. Esse reômetro permite medir um torque mínimo de $5 \cdot 10^{-8} Nm$, com isso pode-se determinar escoamentos em baixas taxas com grande precisão. O reômetro dispõe de placas Peltier, que permite incremento rápido de temperatura.

Toda verificação da temperatura é realizada diretamente no software do reômetro, garantindo assim melhor aferição e controle dessa variável. Como trocador de calor para a placa de Peltier utilizou-se um banho circulador, modelo EZ COOL 80, do mesmo fabricante do reômetro, preenchido com água.

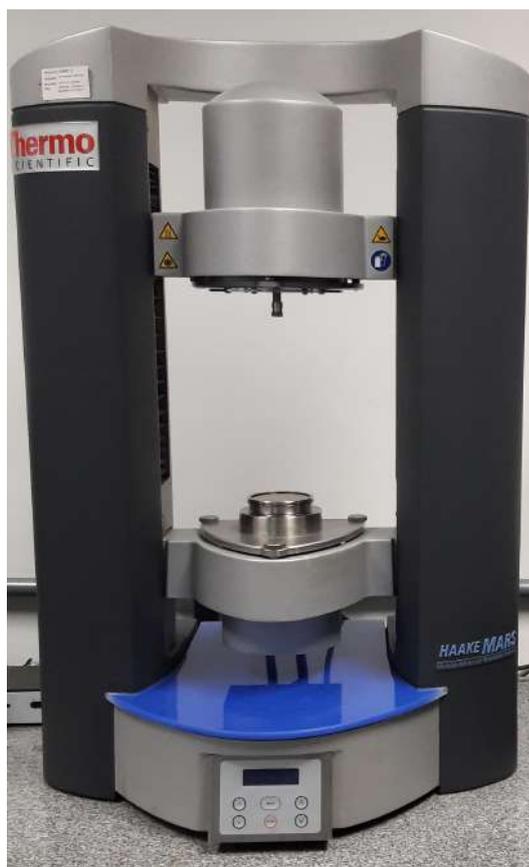


Figura 2.1: Reômetro Haake Mars III.

Para evitar problemas de deslizamento da amostra próximo às paredes da geometria, que são comumente causados pela formação de cristais de parafina, utilizou-se a geometria ranhurada, [58]. A geometria selecionada foi a placa de superfície paralela ranhurada de 35 mm, modelo P35Ti LS, fabricada em titânio, como mostra a Figura 2.2.

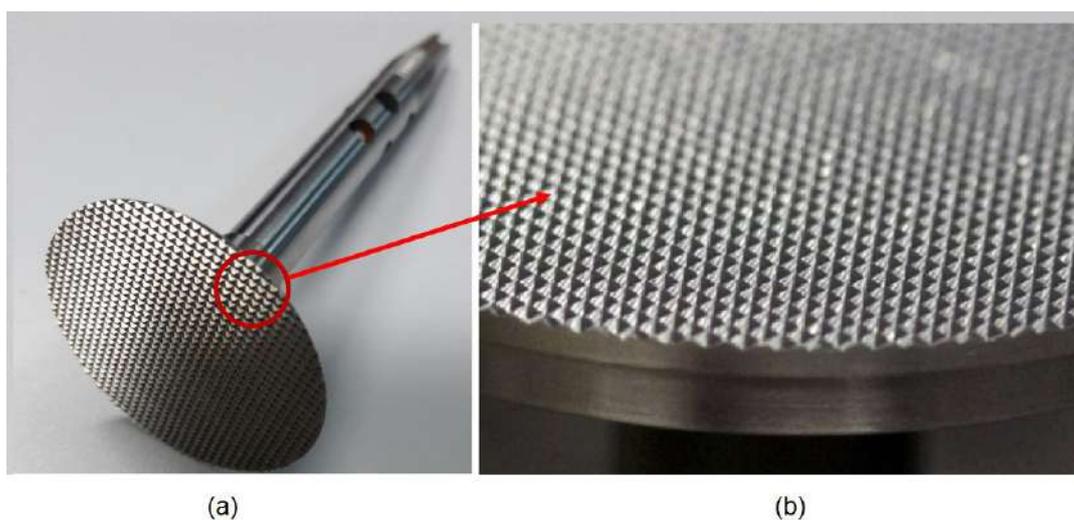


Figura 2.2: (a) Geometria de 35 mm placa paralela ranhurada. (b) Detalhes das ranhuras, geometria de placa paralelas.

A fenda utilizada entre as placas foi de 0,5 mm, como proposto por Tarcha *et al.*[21], os autores estudaram diferentes ajustes. Os autores limitaram o estudo a fenda de 0,75mm, devido a perda de contato da geometria com a amostra. Para evitar a troca de calor com a atmosfera, a intensa condensação de água na borda inferior de medição do reômetro e a possível evaporação de compostos leves presentes no petróleo, a amostra recebeu proteção de uma capa de teflon bipartida.

Na preparação das emulsões, empregou-se um sistema de homogeneização CAT x360, Figura 2.3a, fabricado pela CAT Scientific, acoplado a ele um rotor T20F, Figura 2.3b. Para garantir a rotação precisa do homogeneizador, usou-se um foto tacômetro digital modelo MDT-2244B, produzido pela Minipa. As amostras foram condicionadas em frascos reagentes antigotas com capacidade volumétrica de 100 ml e que suportam 140 °C de temperatura máxima.

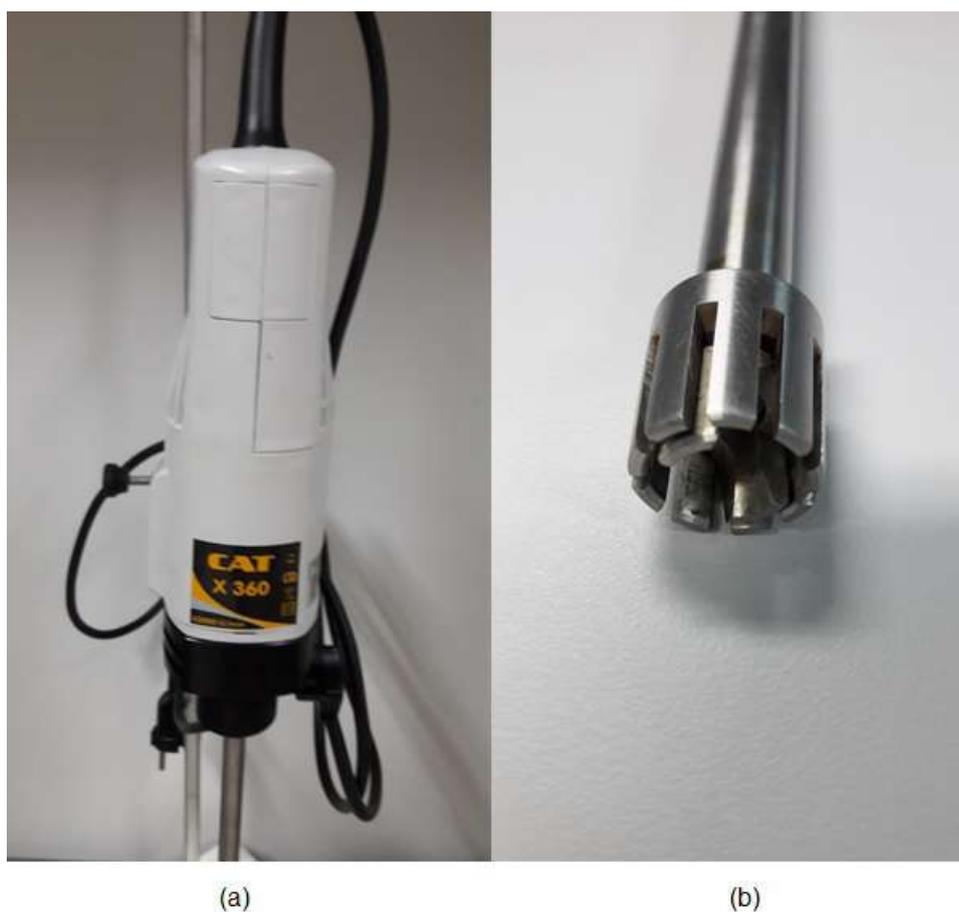


Figura 2.3: Sistema para homogenização das emulsões: (a) Homogenizador CAT X360. (b) Rotor T20F.

Em colaboração com Núcleo de Competência em Química de Petróleo (LabPETRO), e com o objetivo de medir o volume de água presente no petróleo usou-se um titulador Karl Fischer, modelo 870 KF Titrino Plus, equipado com um eletrodo duplo de platina. Já a aquisição de imagem das emulsões foram realizadas por meio de um microscópio óptico de luz polarizada, fabricado pela Nikon, modelo Eclipse LV100POL com lentes objetivas LV100's CFI LU Plan Fluor EPI P 5x, 10x, 20x e 50x e câmera digital DS-Fi1, Figura 2.4. As micrografias obtidas foram analisadas no software NIS-Elements D versão 3.2.



Figura 2.4: Microscópio Nikon Eclipse LV100 POL.

2.2 Amostra de Petróleo

Para realização do estudo foram utilizadas duas amostras de petróleo cedidas pela PETROBRÁS. A amostra ESP01 é proveniente da bacia do pré-sal do Espírito Santo. O óleo foi recebido em galões plásticos de 20 litros próprios para coleta e transporte de petróleo, totalizando 100 litros e teor de água residual de 16%. A amostra ESP02 é a mesma estudada no trabalho de Tarcha *et al.* [21], ela é livre de água e contém 3% de asfalto dissolvido.

2.2.1 Pré-Tratamento da amostra ESP01

Inicialmente para caracterização e a emulsificação das amostras ESP01 foi observado a necessidade da desidratação do petróleo, com o objetivo de obter repetitividade nos experimentos, o que não mostrou-se possível em testes iniciais com o óleo *in natura*. Assim, realizou-se a desidratação das amostra pelo método da decantação gravitaci-

onal mostrado na Figura 2.5. O método consiste em transferir o volume de 1 litro da amostra para o balão volumétrico, mantê-lo em repouso por aproximadamente uma hora, tempo necessário até a estabilização da leitura do volume e decantação da água livre, posteriormente separa-se lentamente a água livre até a sua total remoção. Esse método mostrou-se mais eficiente devido a sua simplicidade, facilidade de manuseio e principalmente por não necessitar de reagentes químicos. Após a desidratação, a amostra contida no balão volumétrico foi distribuída em frascos de vidro de 1 litro.



Figura 2.5: Decantação da água livre no petróleo.

Para garantir a eficiência do método de decantação gravitacional, viu-se a necessidade de verificar se o teor de água estava abaixo de 1% (v/v), então foi realizada a determinação do teor de água pelo método de titulação de Karl Fischer segundo a norma ASTM D4377 [59]. Após a análise foi constatado um teor de água livre de 0,3%, confirmando que o método de desidratação pela decantação gravitacional é bem eficaz.

2.2.2 Caracterização das Amostras de Petróleo

A determinação do grau API de acordo com a norma ASTM D287-12B [60], necessita da massa específica do óleo. Para determinar a massa específica, foi utilizado um picnômetro calibrado de 10 ml. O picnômetro vazio e com tampa é posicionado em uma balança de precisão Tecnal B-TEC 2200 que é tarada em seguida. Posteriormente a tampa é retirada e o recipiente é preenchido até a borda com o fluido a ser avaliado. Prontamente, a tampa vazada é reposicionada e a quantidade excessiva de fluido é transbordada no caminho da tampa. O picnômetro então é limpo e seco exteriormente e pesado em seguida. O valor indicado na balança representa a massa de 10ml do óleo avaliado.

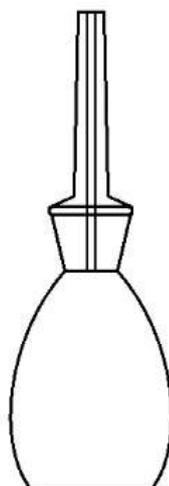


Figura 2.6: Representação esquemática de um picnômetro.

De posse desses dados, a massa específica pode ser facilmente determinada dividindo a massa pelo volume a temperatura de 25°C, em seguida é realizado a regressão linear até a temperatura de 15°C, temperatura em que norma [60] sugere a medida, que consequentemente foi obtido segundo a Equação 2.1.

$$^{\circ}API = \left(\frac{145,5}{\rho} \right) - 131,5 \quad (2.1)$$

As propriedades são apresentadas na Tabela 2.1.

Como a estabilidade da emulsão está diretamente ligada a quantidade de asfalto dissolvido no óleo, foi observado a necessidade da determinação dos asfaltos presente no óleo. Os métodos baseados na solubilidade são os mais adequados e encontrado na literatura [30, 61, 62], onde é comum o uso de solventes (como n-pentano, heptano, tolueno, etc) que não precisam de condições especiais para separação. O Institute of Petroleum of London [63] desenvolveu uma metodologia que é normalmente utilizada pelas indústrias de petróleo para quantificar o asfalto. Utilizou-se como solvente o n-pentano.

O método consiste basicamente, na mistura do petróleo com n-pentano para causar a precipitação de asfaltos que são insolúveis no solvente, fazendo posteriormente, lavagens consecutivas com o mesmo solvente para garantir a ausência de maltenos que são solúveis no n-pentano. A Figura 2.7 mostra o processo para separação de asfalto.

O tempo de contato tem um papel importante na precipitação de asfaltos, visto que, estudos realizados [64, 65] indicam que os rendimentos máximos são observados depois de aproximadamente 8 horas de contato.

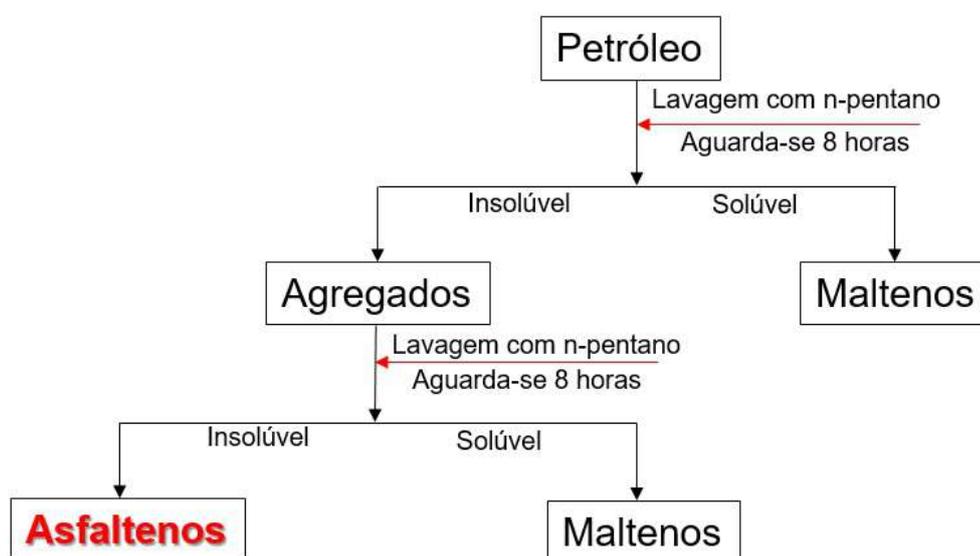


Figura 2.7: Fracionamento de um petróleo [63].

Os valores obtidos para o teor de asfalto encontrados são mostrados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Propriedades das Amostras do petróleo em estudo

Amostras estudadas	ρ (g/cm^3)	API ($^{\circ}$)	Asfalto (%)
ESP01	0,877	29,84	<1%
ESP02	0,896	26,42	3%

2.3 Procedimentos

2.3.1 Preparação da Emulsão

A literatura apresenta diversos métodos e maneiras para preparação de emulsão de petróleo A/O [66, 67, 68]. Pereira *et al.* [66], propõe o seguinte modo:

1. Pré aquecimento da estufa a $80^{\circ}C$ por 30 minutos;
2. Medida da massa das amostras de petróleo e água em frascos distintos, com a devida proporção de óleo e água, a se variar o corte de água para cada emulsão;
3. Inserção tanto do frasco com o petróleo quanto o da água devidamente fechados por exatamente 1 hora na estufa, garantindo a homogeneidade da amostra e eliminando qualquer resquício de cristais de parafina precipitados no fundo e nas paredes do frasco;
4. Aferição da velocidade do rotor utilizando o fotocromômetro digital;
5. Emulsificação do petróleo *in natura* com a água, utilizando o homogeneizador CatX360, com velocidade de 10000 RPM por 3 minutos.

Assim, aplicando esse método, estudou-se emulsões com pequenas frações de água de 1, 2 e 3%, como também emulsões de 10, 20, 30, 40 e 50% de água em base mássica.

2.3.2 Determinação da DTG e análise morfológica das emulsões A/O por microscopia ótica

Para verificar a homogeneidade da amostra, após o preparo de cada emulsão foi feita a determinação da DTG e a análise morfológica, que compreende o formato e verificação da coalescência da gota, Figura 2.8.

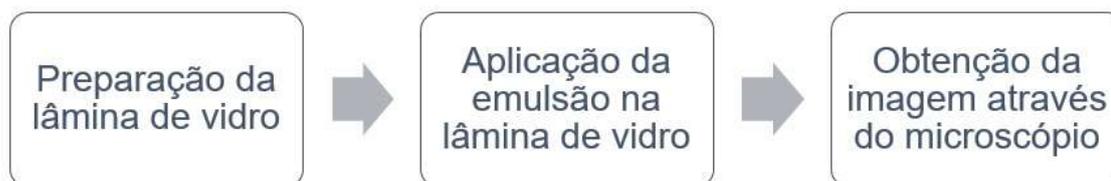


Figura 2.8: Esquema de preparo da emulsão A/O para determinação da DTG e análise morfológica por microscopia ótica.

O procedimento constitui-se no preparo de uma lâmina de vidro utilizada para realização das leituras de emulsões no microscópio ótico utilizando álcool isopropílico como agente de limpeza. Após certificar que a lâmina encontra-se em condição adequada para leitura, uma pequena quantidade de cada emulsão A/O preparada foi inserida na lâmina. Devido às características distintas da amostra de petróleo, o preparo da emulsão na lâmina consiste na formação de um filme de espessura que permita a passagem da luz emitida pelo microscópio.

O preparo do filme foi realizado através do arraste da emulsão com o auxílio de um bastão de vidro. A Figura 2.9 ilustra uma lâmina pronta para leitura. Tal técnica é utilizada por apresentar melhor resultado na análise morfológica da imagem.

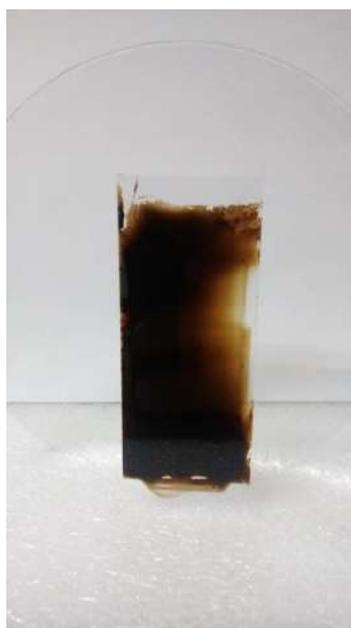


Figura 2.9: Lâmina de vidro com a emulsão para leitura no microscópio ótico.

A lâmina com a emulsão foi colocada na plataforma do microscópio e a lente objetiva selecionada. A posição da câmera digital foi ajustada para que a imagem fosse exibida corretamente no monitor de um computador e configurada para o modo de cena apropriado para o método de microscopia. Feito isto, a plataforma foi movida para selecionar o alvo na amostra. Depois de selecionado, o brilho e o foco foram ajustados e a imagem capturada.

Como mencionado anteriormente, as foto-micrografias obtidas foram analisadas no software NIS-Elements D versão 3.2.

2.3.3 Descrição dos Experimentos Realizados

Assim que é selecionado o sensor de placas paralelas ranhuradas P35 Ti L S com fenda de 0,5 mm, o reômetro exibe o volume de amostra necessário para realizar o experimento, volume esse de 0,5 ml que foi coletado com a mesma pipeta de 2 ml, excluindo-se assim equívocos por excesso ou falta de amostra entre as placas.

Os frascos com as amostras e o procedimento de coleta foram realizados à tempe-

ratura ambiente. Nessa temperatura é possível que haja a precipitação de cristais de parafina depositados no fundo e nas paredes do frasco.

Com o propósito de evitar a coleta de amostras diferentes em cada ensaio, foi utilizado o padrão sugerido por Tarcha *et al.* [21]. Desse modo, foram realizados rigorosamente três passos ao se iniciar cada experimento. Com isso, podemos garantir a homogeneidade das amostras, evitando assim, a coletas diferentes em cada ensaio. São eles:

1. Agitação manual do frasco por um minuto e meio;
2. Coleta imediata da amostra usando a pipeta;
3. Inserção da amostra na placa inferior do reômetro.

Alguns autores sugerem o aquecimento da amostra antes de cada coleta para garantir a homogeneização. Marchesini *et al.* [69] mostraram preocupação com esse procedimento, pois a realização de muitos experimentos implicaria em uma quantidade elevada de ciclos térmicos no óleo, o que pode acarretar alterações em sua composição.

A amostra foi rapidamente transferida para a placa inferior do reômetro e, posteriormente a altura do sensor foi ajustada para 0,5 mm.

O ambiente do LabREO tem temperatura média padrão em torno de 25°C com pequenas oscilações durante o ano, portanto, o reômetro foi previamente ajustado para essa temperatura. Posteriormente, a amostra foi aquecida de 25°C até uma temperatura pré definida T_i . O processo de dissolução de cristais de parafina não é imediato, então, aguarda-se 20 minutos em T_i . Esse procedimento é fundamental para apagar o histórico de resfriamento e cisalhamento, assim obtém-se o mesmo histórico de resfriamento em todos os ensaios e somente então, inicia-se o resfriamento.

Espera-se que após o aquecimento não haja resquícios de estruturas gelificadas, nem cristais solidificados, ou seja, toda a amostra possua teoricamente características estruturais iguais nessa condição. Imediatamente após o fim do processo de dissolução de parafinas, inicia-se o arrefecimento da amostra com taxas resfriamento controladas por intermédio do sistema Peltier.

Para obtenção de experimentos repetitivos realizou-se um vasto número de testes avaliando as tensões limites de escoamentos em óleos parafínicos não emulsionados e emulsionados. A medição de tal característica é complexa devido à dependência com o tempo característico de tais materiais. Conduziram-se testes com duas características distintas: controle de taxa e da tensão de cisalhamento. É muito importante observar que o reômetro utilizado é um equipamento de tensão controlada, portanto, controla intrinsecamente a tensão aplicada. Então, apesar de admitir a configuração de taxas de deformação, de fato o reômetro controla tensões que resultem nas taxas desejadas, ou seja, realiza uma espécie de controle indireto.

O emprego da tecnologia de controle de tensão no reômetro implica que essa variável seja obtida com maior precisão, aplicando-a em ensaios que solicitam um controle mais sensível dos dados obtidos. A propriedade em estudo também é uma tensão, a que quebra a estrutura do material e inicia posteriormente seu escoamento macroscópico. Portanto, fazer o incremento da tensão aplicada até a observação de bruscas alterações na propriedade do material é uma opção adequada. Porém, Chang *et al.* [28] descreveram que a curva de fluxo do material pode não ser monotônica, e após o rompimento, pode haver uma redução na tensão necessária para que tenha o escoamento do material, o que não se obtém por meio de tensão controlada. Essa técnica adotada não captura a tensão limite dinâmica.

Os experimentos foram efetuados através de uma análise reológica por meio de curvas de fluxo e a TLE é obtida como proposto por Souza Mendes e Dultra [12].

CAPÍTULO 3

RESULTADOS

Neste capítulo são apresentados os resultados dos testes experimentais preliminares de avaliação temporal e perda de voláteis. Também são apresentados os resultados dos testes experimentais com variação da temperatura inicial para uma análise da TLE. Além de exibir a morfologia e determinação da DTG e a análise da TLE de acordo com a fração de água na emulsão A/O.

3.1 Resultados Preliminares

3.1.1 Perda de Voláteis

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 conseqüentemente as propriedades mecânicas do material. Hidrocarbonetos que não atingiram a estabilidade costumam apresentar perdas de seus componentes mais leves, como: metano, etano, propano, butano entre outros voláteis de baixo peso molecular.

O procedimento padrão definido para os ensaios presume o aquecimento até 50 °C e

o resfriamento até 4°C mantendo a taxa de resfriamento em $0,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 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. Portanto, 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 3.1 mostra a evolução da viscosidade após aplicar à amostra o pré-tratamento padrão e em seguida a taxa $\dot{\gamma} = 500\text{s}^{-1}$ por 7 horas. Após 7 horas de teste a viscosidade aumentou em torno de 25%, mostrando que houve de fato evaporação e variação na composição da amostra, mas ela não foi tão dramática. Como a duração da maioria dos testes depois de atingido 4°C foi de no máximo 2 horas, a variação de viscosidade deve ter sido pequena, uma vez que no teste exposto em Figura 3.1 a variação foi menor que 10%..

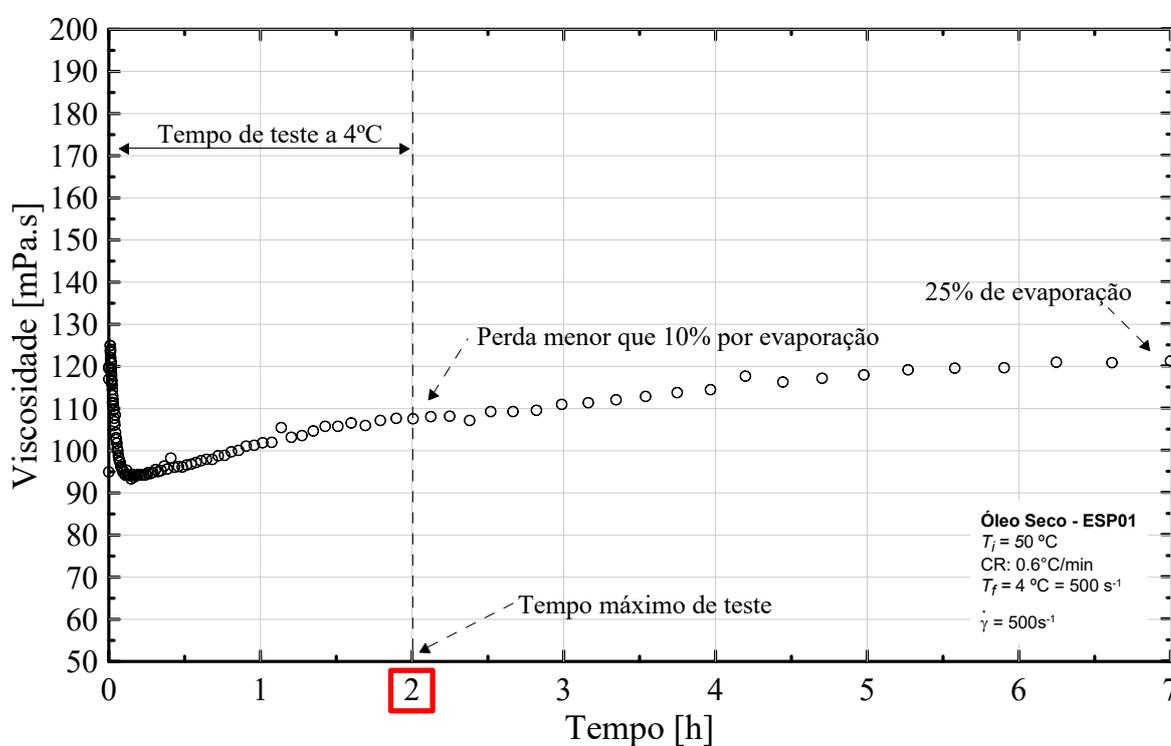


Figura 3.1: Análise da perda de voláteis em termos de alteração da viscosidade.

Para termos a quantificação em massa da perda por evaporação, foram medidas simultaneamente duas amostras de óleo em diferentes tempos 1 hora, 2 horas, 3 horas e 4 horas. A primeira amostra foi mantida a temperatura ambiente de 25 °C e a outra mantida em uma estufa com temperatura de 80 °C. Os resultados são apresentados na Tabela 3.1. Verifica-se que a diferença mássica é menor que 1% o que não afeta a precisão dos testes, garantindo que a quantidade de amostra inserida entre as placas permanece constante e sempre em contato com a geometria de medição do reômetro, ou seja, que a perda de compostos voláteis em massa, não é suficiente para ocasionar alterações significativas na reologia.

Tabela 3.1: Variação percentual da perda de voláteis em massa.

Tempo de exposição	1h	2h	3h	4h
T(25 °C)	0,559%	0,698%	1,035%	1,194%
T(80 °C)	0,68%	1,091%	1,587%	1,814%
Diferença	0,121%	0,393%	0,553%	0,62%

3.1.2 Determinação do Tempo de Teste

Entender o efeito da parafina no óleo seco por si só é uma tarefa nada trivial e tem sido recentemente estudada por vários autores [28, 70, 69, 30, 21]. São numerosos os cuidados para se obter um teste repetitivo e confiável. Uma questão fundamental é saber a temperatura em que a parafina começa a se formar.

Com o objetivo de medir a TLE a 4 °C (temperatura típica do leite marinho) e a busca de testes repetitivos, se faz necessária a eliminação de toda a parafina da amostra, aquecendo o óleo a temperaturas maiores que a máxima de formação de parafina. Obviamente, não se pode garantir que haja um padrão para todas as amostras antes dos testes. Mesmo mudanças de temperaturas ambiente podem alterar esta distribuição. Uma maneira de determinar o aparecimento dos primeiros cristais de parafina é através do ensaio de ciclo térmico.

O ensaio do ciclo térmico começa pelo arrefecimento da amostra, a uma taxa de resfri-

amento constante R , a partir da temperatura de partida T_i até à temperatura desejada T_0 . Paralelamente uma taxa de cisalhamento constante $\dot{\gamma}$ é imposta.

Pode-se observar que na Figura 3.2a, são indicados os principais parâmetros que podem ser determinados no ensaio do ciclo térmico. A partir de T_i e seguindo o percurso do ciclo indicado pela seta nesta figura, verifica-se que inicialmente a viscosidade aumenta suavemente com o decréscimo da temperatura até a temperatura de cristalização T_c , mostrando a dependência típica da função de temperatura de Arrhenius de fluidos newtonianos. De fato, é relatado na literatura que um comportamento newtoniano é observado nesta faixa de temperatura [71, 72, 73]. Consequentemente após T_c , ocorre um aumento dramático na viscosidade, ou seja, há uma quantidade significativa de cristais de parafina precipitando e interagindo entre si. Como resultado o óleo começa a apresentar um comportamento não newtoniano.

De acordo com Rønningsen *et al.* [73] uma estrutura semelhante ao gel se forma em determinada temperatura abaixo de T_c , quando está presente aproximadamente 3-4% em peso de parafina precipitada.

A temperatura de cristalização T_c é a temperatura à qual se atinge a quantidade mínima de cristais de parafina necessária para um comportamento não newtoniano. Esse comportamento é caracterizado por uma mudança acentuada na inclinação da curva viscosidade-temperatura Figura 3.2a. Estrutura semelhante ao gel cresce acentuadamente à medida que a temperatura diminui abaixo de T_c . O óleo torna-se cada vez mais não-newtoniano, com um comportamento reológico que é uma função forte das histórias de cisalhamento e térmicas, porque dominam a quantidade, tamanho e forma dos cristais de parafina.

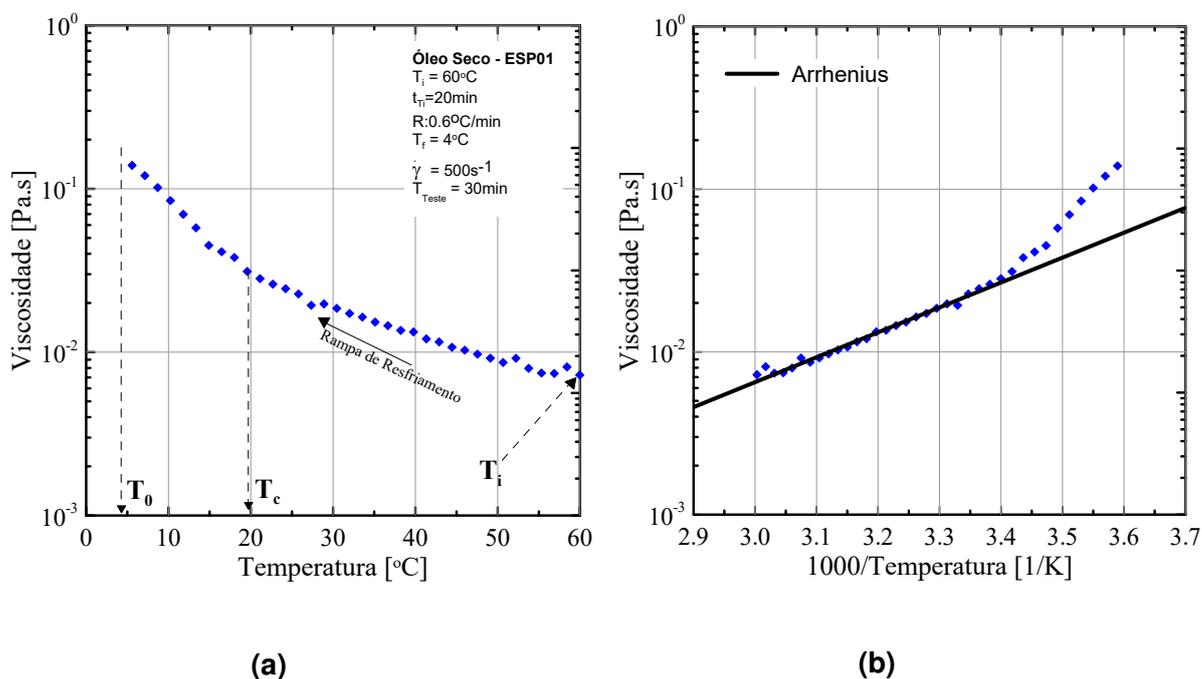


Figura 3.2: Curva para o ensaio de ciclo térmico: (a) Viscosidade do petróleo para $R=0,6\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ em função da temperatura. (b) Ajuste de curva por Arrhenius

A temperatura de cristalização T_c também podem ser quantificadas em um gráfico de temperatura absoluta inversa, como indicado na Figura 3.2b. Este tipo de gráfico é utilizado por alguns autores [73, 72, 24].

É importante ressaltar que a TIAC, definida como a temperatura na qual aparecem os primeiros cristais de parafina, não é igual a T_c , porque o aparecimento dos primeiros cristais de parafina não altera necessariamente a viscosidade do óleo [71]. Assim, a TIAC é geralmente mais alta do que T_c , como mostrado por Rønningsen *et al* [73] para diferentes óleos parafínicos e também pode ser visto no gráfico da Figura 3.3, evidenciando o valor da TIAC em $40\text{ }^{\circ}\text{C}$. Valores coerentes para T_c são encontrados no reômetro e no calorímetro, valores próximos de $20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Infelizmente, não é incomum na literatura de garantia de escoamento encontrar os termos TIAC e T_c sendo usados indistintamente.

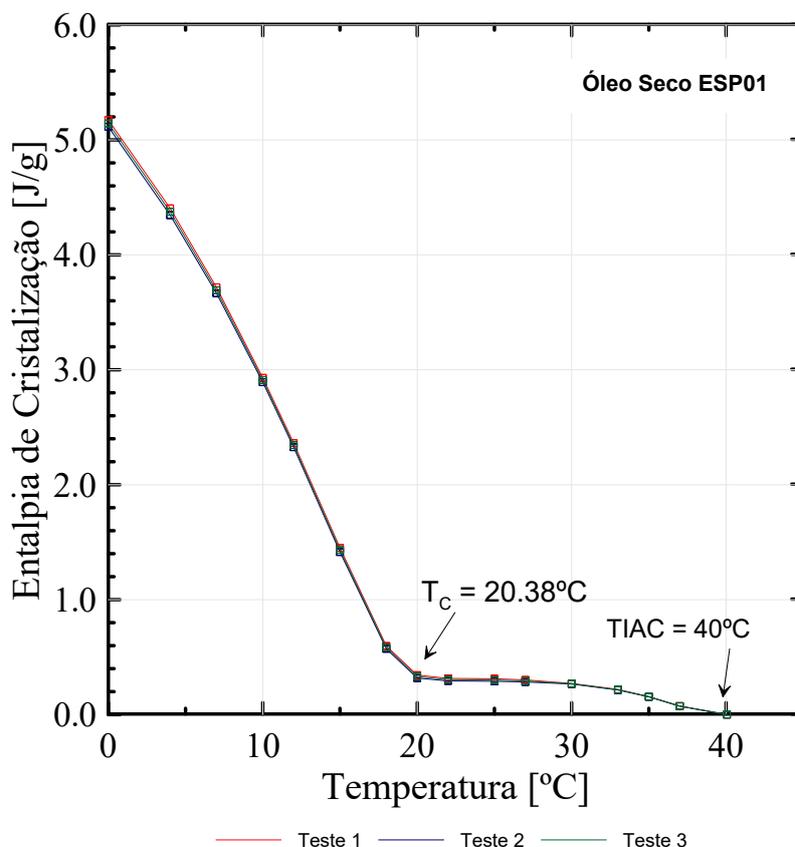


Figura 3.3: Curva de calorimetria diferencial de varrimento para o óleo ESP01.

Partindo-se do princípio que a parafina não se forma ou pelo menos não existe em grande quantidade acima de 40°C , conduzimos os primeiros testes aquecendo-se o óleo à 50°C . A Figura 3.4 mostra a curva de escoamento para o óleo de teste seco ESP01. Na referida figura grafica-se a tensão em função da taxa de cisalhamento, com imposição de taxa de cisalhamento. Pode-se ler então a tensão limite de escoamento estática e dinâmica. Este teste e todos os outros que serão mostrados em seguida seguem o rigoroso protocolo mostrado no capítulo anterior para se garantir repetitividade e uma curva de escoamento próxima da real. É importante lembrar que curvas de escoamento, de onde se extrai as tensões limites devem estar em regime permanente, preocupação demonstrada por Soares *et al.* [30].

Inicialmente, o óleo é aquecido até 50°C e permanece nessa temperatura por 20 mi-

nutos, tempo, em princípio, suficiente para se eliminar todos cristais de parafina. Em seguida ele é resfriado até 4°C a uma taxa de resfriamento constante de $0,6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. A taxa de resfriamento também influencia a formação da rede cristalina e deve ser, portanto, bem controlada. Uma vez nesta temperatura, surge, a seguinte questão: qual é o tempo mínimo para que toda parafina se precipite? Esta questão é fundamental. Deseja-se obter um curva de escoamento para o caso mais dramático em termos de TLE, então deve-se esperar o tempo necessário para formação de toda parafina. Dessa maneira, diversos testes foram realizados com diferentes tempos de espera a 4°C , entre 1 e 3 horas, como mostra a Figura 3.4.

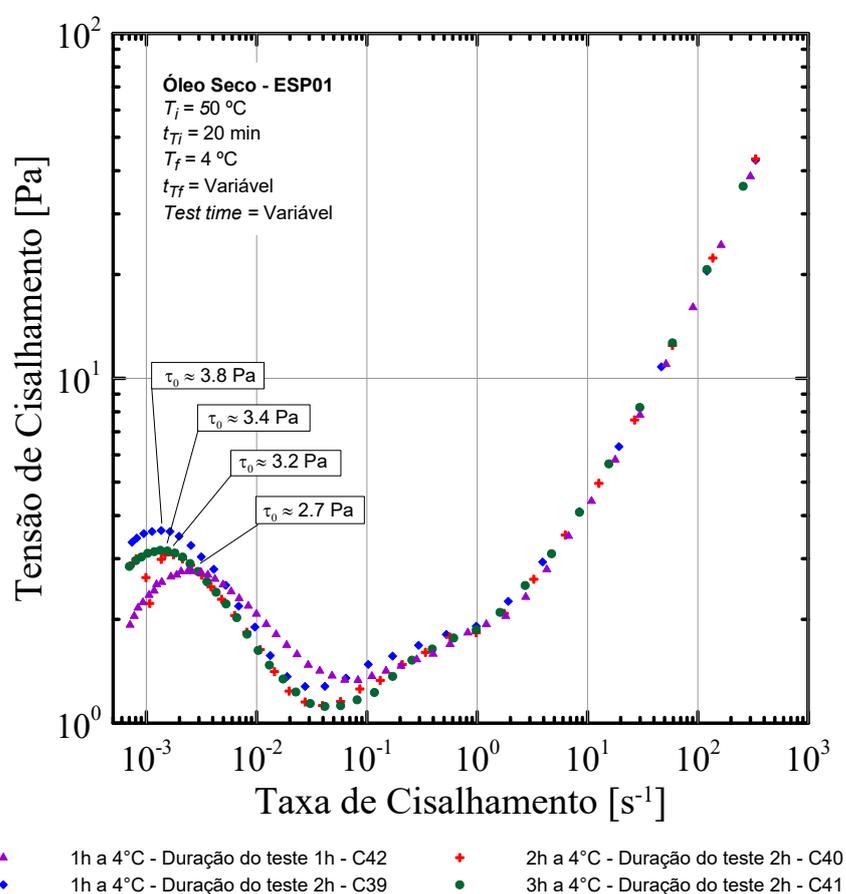


Figura 3.4: Curva de fluxo de ensaio realizado com imposição de taxa de cisalhamento. As amostras foram submetidas a diferentes tempos a 4°C e diferentes tempos de teste.

Em princípio 1 hora é o tempo mínimo seguro para que toda a parafina se precipite e haja uma rede cristalina estável. A partir de uma rede cristalina estável a próxima questão é: qual é o tempo mínimo de teste para se obter a curva de escoamento? Em outras palavras: qual é o tempo mínimo de teste para se obter uma curva $\tau \times \dot{\gamma}$ independente do tempo? É importante lembrar que é típico de materiais viscoplásticos a dependência com o tempo. Então, como a tensão cai com tempo para uma taxa de cisalhamento ou tensão fixas, uma curva fora do regime permanente indicará uma tensão limite acima do valor real, o que poderia impactar negativamente os projetos de garantia de escoamento. Enfim, diversos testes foram realizados para se concluir que duas horas de teste (uma hora a mais que o tempo mínimo) é bem seguro para se atingir o regime permanente. A Figura 3.4 mostra resultados similares com uma ou duas horas de teste. Finalmente, depois de um número elevado de análises, chegou-se a um teste de referência para o óleo seco a 4 graus, que indica τ_0 em torno de 3,5 Pa.

Para o óleo ESP02, por se tratar do mesmo óleo utilizado no trabalho de Tarcha *et al.* [21] e por já possuir um protocolo de realização dos experimentos, foram aplicados os mesmos parâmetros descritos no trabalho realizado pelos autores. Inicialmente, realiza-se o aquecimento da amostra a 50 °C por 20min, em seguida resfria-se a amostra a uma taxa de 0,6 °C/min até a temperatura de 4 °C, logo após mantém-se a amostra por 3h a essa temperatura, conseqüentemente inicia-se a aquisição de dados.

3.2 Petróleo Seco

3.2.1 Variação da Temperatura Inicial do Óleo

Os testes dispostos na Figura 3.5 avaliam a variável T_i à qual o óleo é aquecido para eliminar os cristais de parafina, supostamente existentes à temperatura ambiente no óleo ESP01. Todo o procedimento de pré-tratamento foi mantido, variando-se, simplesmente a temperatura inicial, aquela ao qual o óleo é aquecido para eliminar os cristais de parafina. Ainda se a temperatura inicial for de fato muito importante, deve-

se ter todo o cuidado para se considerar o caso mais dramático, ou seja, aquele que implica na maior TLE.

A Fig. 3.5 mostra gráfico o $\tau \times \dot{\gamma}$ para sete valores de T_i utilizando as amostras do óleo ESP01. No teste C111 para uma temperatura inicial de 40°C a TLE medida foi de 1 Pa. Este valor é de 3,9 Pa para o teste de referência C50, $T_i = 50^\circ\text{C}$, semelhante ao valor visto ao se impor taxa de deformação, ver Figura 3.4. A TLE continua aumentando gradativamente com $T_i = 55, 60$ e 80°C , em comparação ao valor de referência, atingindo o patamar máximo de 104 Pa. O que mostrou-se mais surpreendente foi a mudança da TLE quando temperaturas iniciais acima de 80°C foram testadas. Com $T_i = 85^\circ\text{C}$ a TLE caiu para aproximadamente 30 Pa e com a temperatura de $T_i = 90^\circ\text{C}$ para 1 Pa, mesmo patamar de $T_i = 40^\circ\text{C}$.

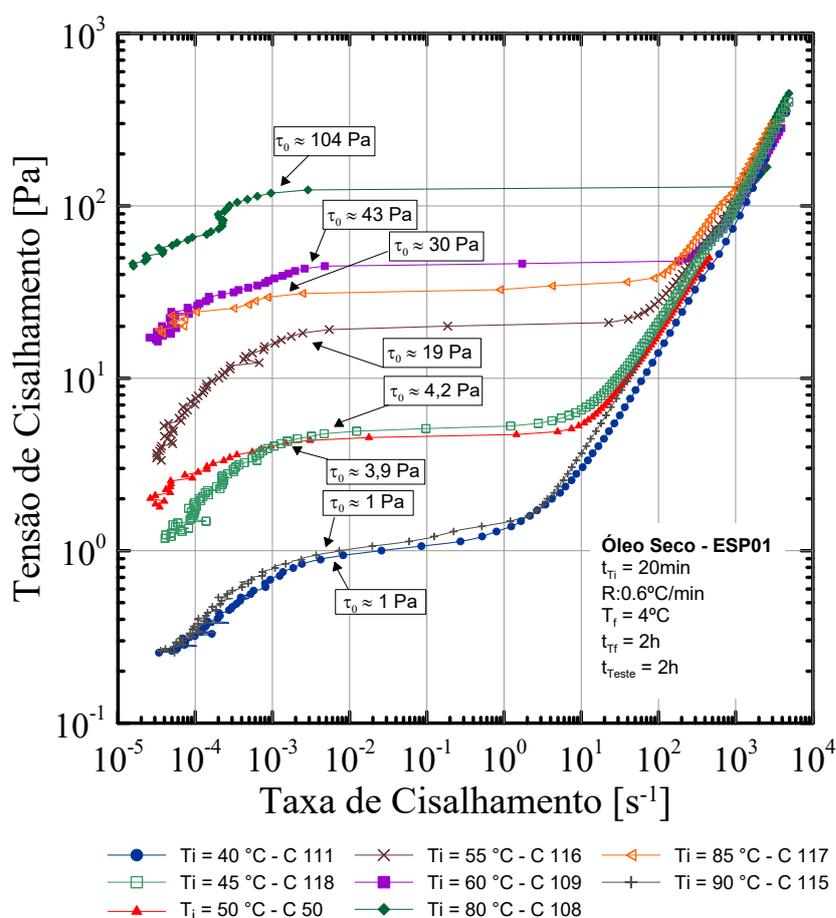


Figura 3.5: Avaliação da temperatura inicial dos experimentos.

Nota-se claramente em altas taxas de cisalhamento ($\dot{\gamma} > 10^3$) que todas as curvas são aproximadamente coincidentes, indicando que o fenômeno está ligado à formação da rede cristalina de parafina. Em outras palavras, a tensão é semelhante em taxas elevadas. Entretanto, para a garantia de escoamento, o aumento de τ_0 com T_i pode ser de grande impacto.

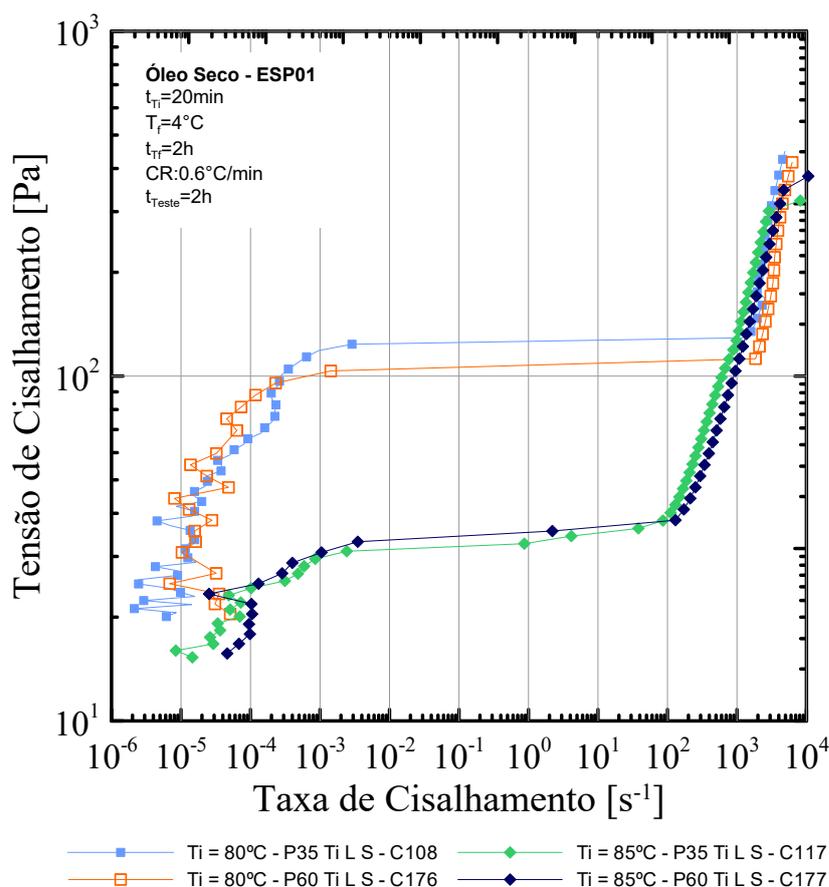


Figura 3.6: Avaliação da temperatura inicial dos experimentos.

Na Figura 3.6, é representado a curva de fluxo, onde não houve mudança nos parâmetros, ocorreu apenas a alteração da geometria de medição, em que antes era utilizada a P35 Ti L S com 35 mm de diâmetro, usou-se a P60 Ti L S com diâmetro 60 mm, também fabricada em titânio. Consequentemente, ao se fazer essa alteração, pode-se evitar a possível perda de contato do óleo com a geometria devido ao aquecimento e transbordamento do óleo entre as placas. Ao analisar a figura, para casos os ex-

tremos de $T_i = 80^\circ\text{C}$ e $T_i = 85^\circ\text{C}$, observam-se valores de TLE bem próximos, o que pode garantir o não transbordamento de óleo ao aquecer e uma ótima repetitividade nos experimentos.

Os óleos parafínicos são compostos por uma mistura complexa de hidrocarbonetos [30, 74, 58, 75, 76]. Como se sabe, muitos parâmetros podem afetar as propriedades mecânicas e a TLE destes materiais. Uma questão levantada de início foi a possível evaporação da amostra em altas temperaturas. A perda de voláteis, que em princípio é acelerada em altas temperaturas, poderia estar causando um aumento da tensão.

Para eliminarmos hipótese de alteração química a 80°C , foram conduzidos os testes da Figura 3.7, em que o óleo foi aquecido e mantido por 30 minutos em diferentes temperaturas em uma geometria de célula de pressão hermeticamente fechada. Em seguida, ele foi resfriado abruptamente de T_i a 25°C , temperatura que pode-se observar na figura 3.2, indicando que não há precipitação de cristais de parafina, garantindo assim, comportamento newtoniano ao óleo estudado. Posteriormente, mediu-se a viscosidade a uma taxa constante de 500s^{-1} . A viscosidade mostrou-se sempre em torno de $22\text{ Pa}\cdot\text{s}$, sugerindo independência do aquecimento. Havendo evaporação, perda de voláteis, ou alterações químicas a viscosidade deveria aumentar, mas manteve-se estatisticamente constante. As diferenças podem ser atribuídas às incertezas relativas ao uso de diferentes amostras.

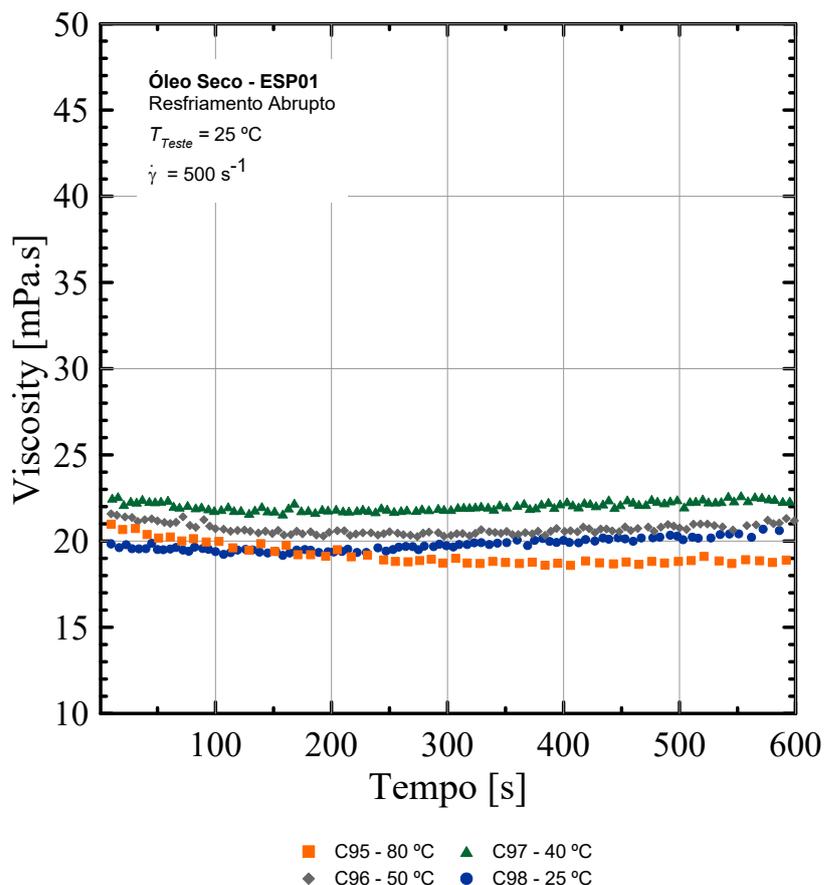


Figura 3.7: Análise da evaporação em diferentes temperaturas, utilizando a geometria célula de pressão.

A medição da TLE é um dos grandes desafios da reologia de fluidos estruturados, uma vez que não é incomum que valores distintos da TLE sejam observados para o mesmo material quando avaliado por diferentes métodos em reômetros rotacionais [77]. Por esse motivo, critérios de escoamento com menor dependência das condições e tipo de teste, como o de deformações críticas, tornam-se interessantes [21], mesmo não sendo considerado como um critério de escoamento.

A Figura 3.8b, mostra o gráfico $\tau \times \gamma$ para os experimentos até a temperatura crítica de 80 °C. Pode observar um comportamento inverso ao comparar a temperatura de pré aquecimento T_i em relação a deformação crítica γ_c .

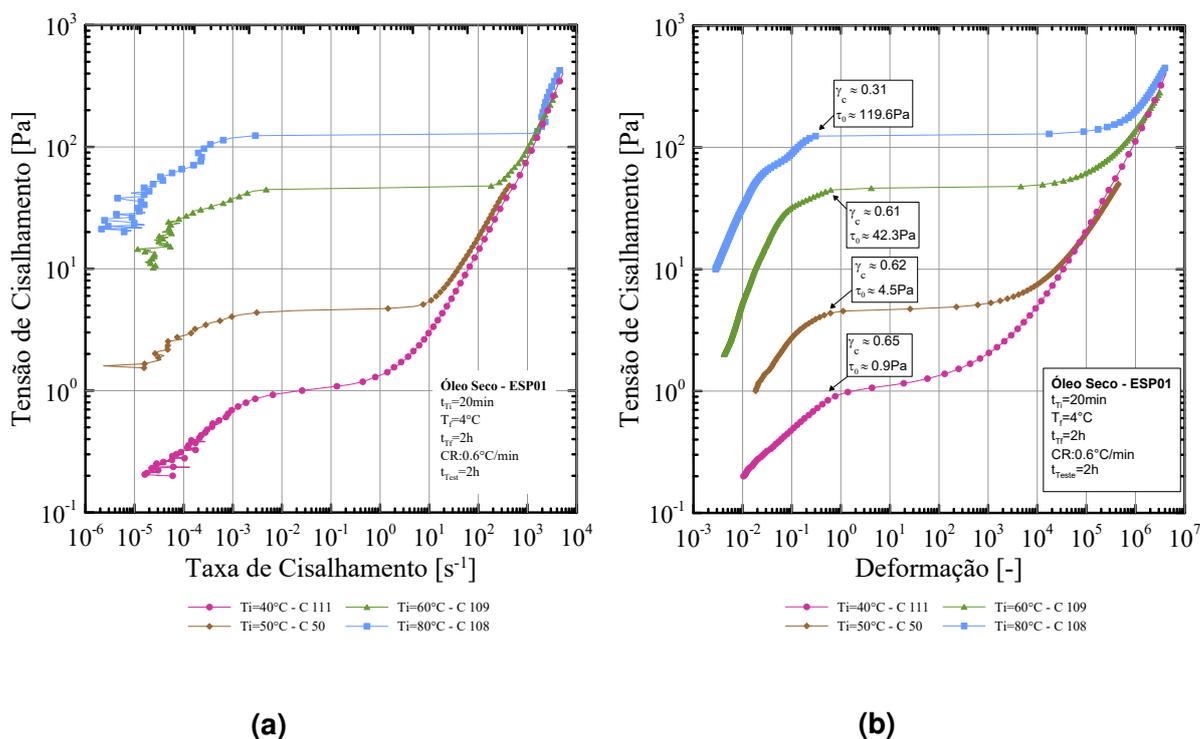


Figura 3.8: Avaliação da influência da temperatura inicial na TLE para o óleo ESP01. (a) Curva de escoamento para o óleo ESP01, (b) deformação crítica para o óleo ESP01.

Percebe-se que na temperatura de $80^\circ C$ a deformação crítica apresenta valor próximo de 0,31. Entretanto, nas temperaturas $40^\circ C$, $50^\circ C$ e $60^\circ C$ apresentaram deformações críticas bem próximas 0,65, 0,62 e 0,61 respectivamente. Valores constantes para deformação crítica já foram observados na literatura para diferentes tipos de materiais como óleo mineral lubrificante [24], dispersão de Carbopol [78, 79], fluido magneto reológico [80, 81] e inclusive em óleos parafínicos [21, 82]. Entretanto, apesar de alguns autores relatarem que a deformação limite de escoamento varia pouco, alguns trabalhos não relataram deformações limite de escoamento constantes, assim como visto nesse estudos, além de mencionado por Fernandes *et al.* [83] e Divoux *et al.* [78].

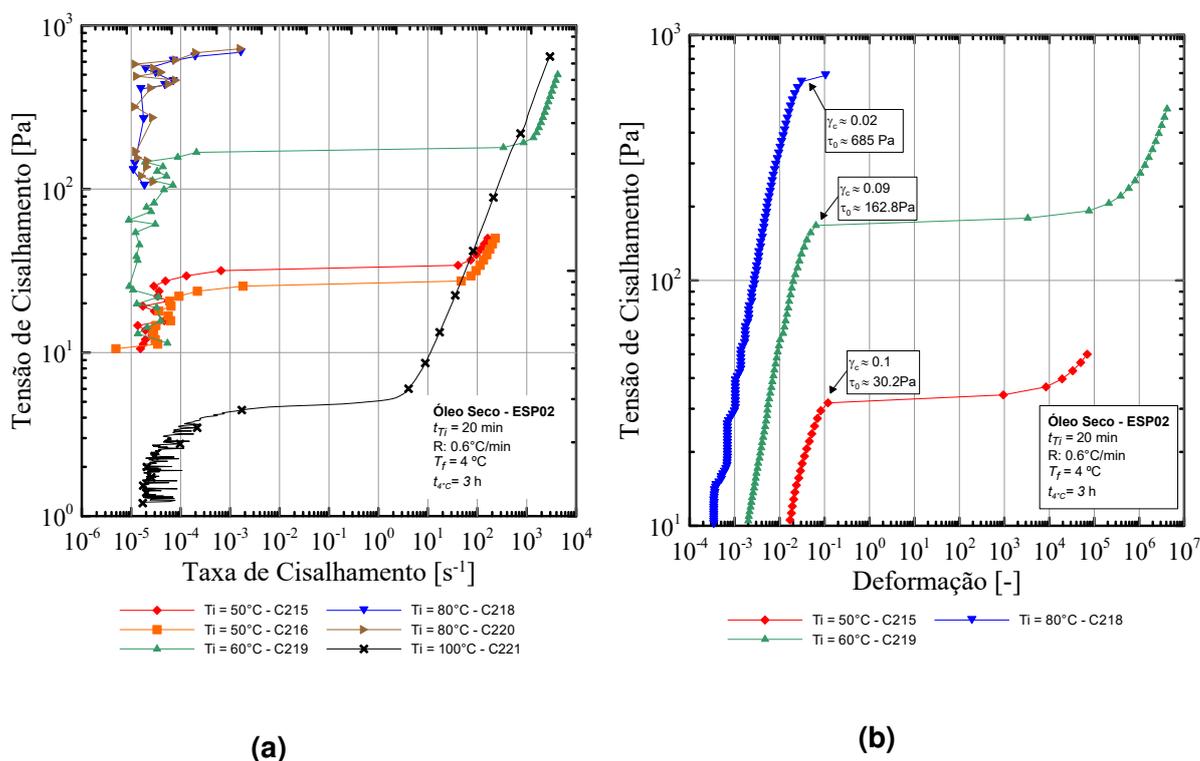


Figura 3.9: Avaliação da influência da temperatura de inicial na TLE para o óleo ESP02. (a) Curva de escoamento para o óleo ESP02, (b) deformação crítica para o óleo ESP02.

Na Figura 3.9a são apresentadas as curvas de escoamento para quatro valores de T_i , agora utilizando amostras do óleo ESP02. Nota-se que, no teste C215, para uma temperatura inicial de $50^\circ C$, temperatura de referência utilizada por Tarcha *et al.*[21], a TLE medida foi de aproximadamente 27 Pa, valor coerente com o encontrado pelos autores. Este valor de TLE é de 108 Pa para o experimento C219, com $T_i = 60^\circ C$. Conseqüente, a TLE continua aumentando gradativamente em comparação ao valor de referência, atingindo o patamar máximo de 880 Pa, exigindo o torque máximo empregado pelo reômetro. Pode-se observar nitidamente a inversão da TLE entre as temperaturas de $80^\circ C$ e $100^\circ C$, que por hipótese estaria ligado a variação microestrutural das parafinas. Essa última temperatura apresentou TLE próxima de 3,8 Pa.

Ao analisar a Figura 3.9b, nota-se uma semelhança com o óleo ESP01, apresentando deformação crítica comportando-se inversamente a temperatura, ou seja, ao impor

$T_i=50^\circ\text{C}$ e 60°C , a deformação crítica apresenta valores de 0,1 e 0,09 respectivamente, valores próximos aos observados por Tarcha *et al.*[21]. Entretanto, ao aplicar $T_i = 80^\circ\text{C}$, podemos observar a mudança na deformação crítica que cai consideravelmente para próximo de 0,02, ficando nítida a influência da temperatura inicial de pré aquecimento.

Em vista disso, pode-se atentar ao fato da temperatura de pré aquecimento apresentar uma mudança na característica do óleo. Uma vez que a deformação crítica é observada na transição entre os estados estruturado e desestruturado. Portanto, ao elevar a temperatura inicial do óleo a um valor crítico é possível que o óleo apresente mudanças em sua estrutura e física ao se aquecer a temperatura inicial crítica.

É evidente ao observamos a Figura 3.10 que a temperatura inicial tem forte influência na estrutura final do óleo parafínico. A Figura 3.10a exibe a formação da estrutura final de parafina para $T_i=60^\circ\text{C}$, em contrapartida, a Figura 3.10b apresenta a estrutura final de parafina para temperatura crítica de $T_i=80^\circ\text{C}$ ao final do ensaio, após resfriar a 4°C . Fica clara a mudança na estrutura final do óleo parafínico, passando de uma estrutura macroscópica homogênea menos resistente, para uma visualmente mais resistente, corroborando os valores de TLE mostrados na Figura 3.9a, onde se atinge o torque máximo do reômetro a temperatura de $T_i=80^\circ\text{C}$.

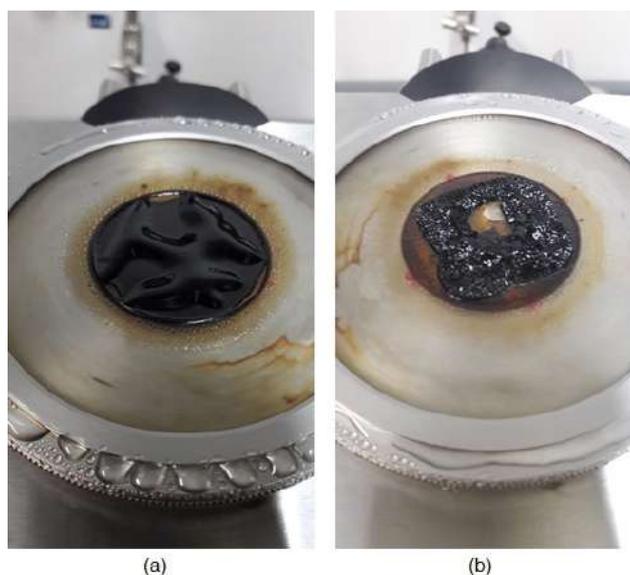


Figura 3.10: (a) Formação da estrutura final de parafina do petoléo a temperatura de 60°C . (b) Formação da estrutura final de parafina do petoléo a temperatura de 80°C .

Diante desse fato, pode-se observar a existência de uma Temperatura de pré-aquecimento crítica em que a TLE é reduzida de forma significativa com um pequeno aumento na temperatura, ou seja, como os reservatórios normalmente apresentam temperaturas em torno de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ [1], a medida da TLE pode apresentar um valor não preciso caso essa variável T_i não seja empregada corretamente. Andrade *et al.* [31] também atentaram a esse comportamento em óleos parafínicos, porém a sua inversão de TLE ocorreu em valores inferiores quando comparados aos estudos nesse trabalho, mostrando que a T_i pode ser uma variável ligada diretamente ao óleo, alterando assim sua estrutura.

Do ponto de vista prático, não conhecer o efeito de T_i em τ_0 pode sub ou super estimar projetos de garantia de escoamento, inviabilizando projetos ou encarecendo em excesso outros que seriam, de fato, menos críticos. Este fato torna ainda mais necessário conhecer o histórico de temperaturas de cada óleo em cada aplicação particular.

3.2.2 Variação da Taxa de Resfriamento

A variável taxa de resfriamento é de grande importância para o entendimento da curva de escoamento e o comportamento da TLE. Foram estudadas taxas de resfriamento apenas para o óleo ESP01. A Figura 3.11, exibe a curva de escoamento com imposição de tensão e temperatura inicial de $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ aplicando resfriamento abrupto na amostra, variando assim, somente o tempo de espera a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Os experimentos realizados mostram-se repetitivos. Pode-se observar que para os tempos de espera a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 2 horas e 3 horas, as TLEs apresentaram valores próximos, como apresentado nos testes C188 e C199, que mostram valores de $\tau_o \approx 26\text{ Pa}$ e $\tau_o \approx 30\text{ Pa}$ respectivamente. Contudo, fica evidente o crescimento monotônico da TLE com o aumento do tempo de parafinação para o óleo em estudo. Para o tempo de 4 horas observa-se um $\tau_o \approx 55\text{ Pa}$ e $\tau_o \approx 59\text{ Pa}$, para os experimentos C195 e C196, respectivamente. Já para os experimentos C204 e C206, com tempo de 5 horas, observa-se um $\tau_o \approx 69\text{ Pa}$ e $\tau_o \approx 78\text{ Pa}$.

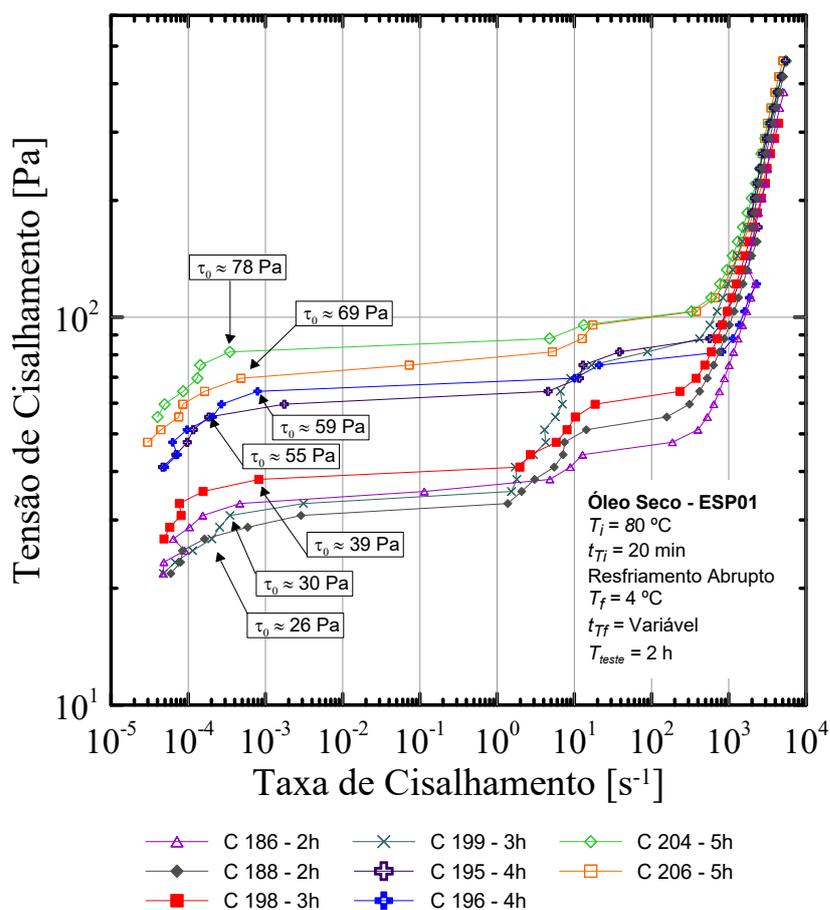


Figura 3.11: Resfriamento abrupto, variando o tempo de espera a temperatura de $4\text{ }^\circ\text{C}$.

Acredita-se que com o acréscimo do tempo de espera aumenta-se a formação de estruturas mais resistentes, ocorrendo assim o crescimento da TLE do óleo em estudo, características também constatada por Lin *et al.* [25].

A Figura 3.12 apresenta a curva de escoamento comparando o resfriamento abrupto com várias taxas de resfriamento, variando de $0,6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ a $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ considerando temperatura inicial de $80\text{ }^\circ\text{C}$ e imposição de tensão. Observando o gráfico podemos notar nitidamente que a TLE cresce gradativamente com a diminuição da taxa de resfriamento, assim como relatado por Kané *et al.* [23] e Visintin [26], ou seja, nota-se que os testes C184 e C185, com taxa de resfriamento de $6\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, e os testes

C193 e C194, com taxa de resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, apresentam tensões limite de escoamento próximas de 30,5 Pa, 24,8 Pa, 32, valores semelhantes aos ensaios com as amostras C186 e C188 com resfriamento abrupto e 2 horas a 4°C .

Nos testes C190 e C191, com taxa de resfriamento de $4^\circ\text{C}/\text{min}$, as TLE foram 103 Pa e 97 Pa, respectivamente, e os testes C183 e C187 com taxa de resfriamento de $2^\circ\text{C}/\text{min}$, apresentaram $\tau_o \approx 120$ Pa. A curva média para taxa de resfriamento de $0,6^\circ\text{C}/\text{min}$, menor taxa de resfriamento utilizada no trabalho, apresenta $\tau_o \approx 205$ Pa, ou seja, os óleos parafínicos tem sua tensão limite de escoamento ligada diretamente à sua taxa de resfriamento, comportamento observado por outros autores [23] [26].

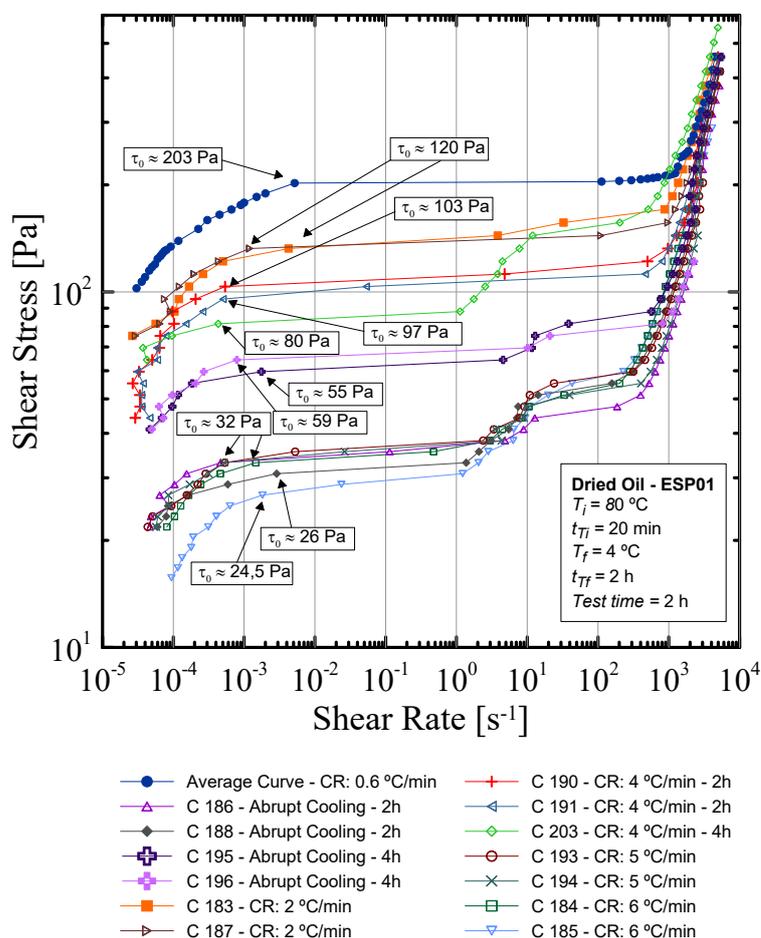


Figura 3.12: Variação da taxa de resfriamento.

Outro fato relevante, observado nas figuras anteriores, é a mudança na curva de escoamento para taxas na faixa de $1s^{-1}$ a $1000s^{-1}$ para testes com altas taxas de resfriamento, acima de $4^{\circ}C/min$, e tempo de espera de 2 horas. Fica evidente que esse fato tem ligação direta com a velocidade de resfriamento e talvez esteja ligado as estruturas cristalinas formadas na deposição das parafinas, entre as taxas de $10^{-4}s^{-1}$ e $1s^{-1}$, cuja estrutura parafínica é provavelmente menos resistente em comparação com a estrutura formada entre as taxas de $1s^{-1}$ a $1000s^{-1}$.

3.3 Petróleo Emulsionado

3.3.1 Teste de Estabilidade da Emulsão por Separação Gravitacional

Para o estudo da estabilidade das emulsões A/O, foram realizados testes de separação gravitacional a temperatura ambiente do LabREO, em torno de $25^{\circ}C$. Amostras de aproximadamente 10 ml de cada emulsão A/O, foram colocadas em tubos de vidro como na Figura 3.13. Essas amostras foram monitoradas a temperatura ambiente em intervalos de tempo de 24 horas, até totalizar 30 dias. Após esse tempo, foi verificado se houve a de separação de fases.

Os resultados obtidos do teste de separação gravitacional a temperatura ambiente de $25^{\circ}C$ mostraram que todas as emulsões A/O, com o óleo ESP02, permaneceram estáveis durante o período de 30 dias, não havendo separação das fases. Porém, as emulsões do óleo ESP01, com mais de 3% de água, apresentaram separação em menos de 30 minutos.

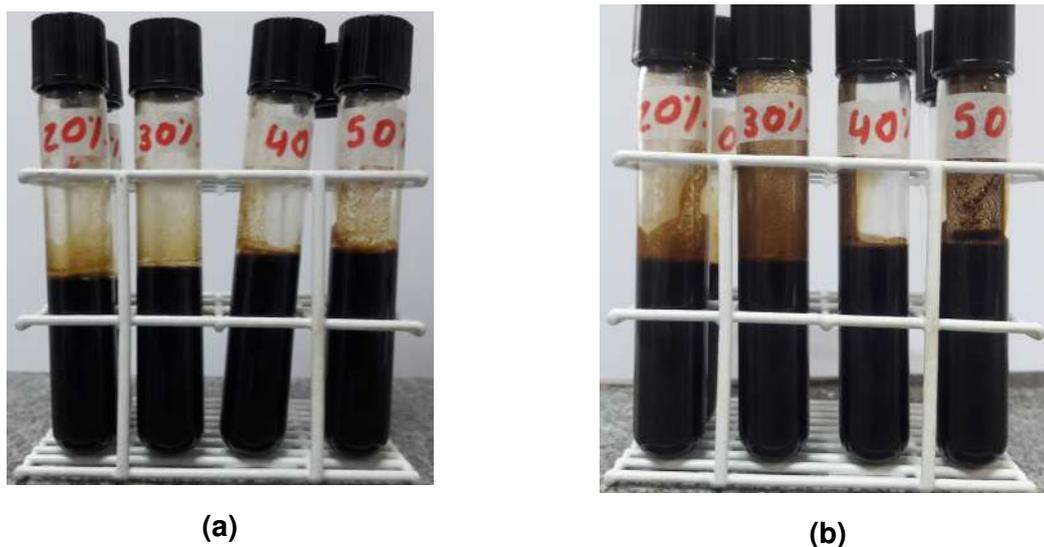


Figura 3.13: Tubos de vidro com as emulsões para teste de separação gravitacional do óleo ESP02. (a) Emulsões imediatamente após o preparo. (b) Emulsões após 30 dias do preparo.

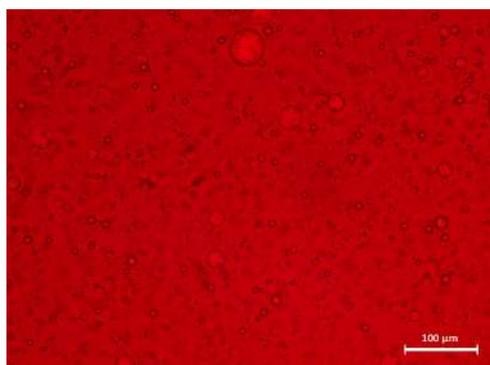
3.3.2 Análise Morfológica e Determinação da DTG das Emulsões A/O por Microscopia Ótica

Imagens obtidas das emulsões A/O foram analisadas e os resultados indicam que para o óleo ESP01 não é possível emulsionar mais que 3%, devido a separação entre as fases em um curto espaço de tempo após o cisalhamento mecânico. Observa-se também que um pequeno aumento da fração de água na emulsão gera um aumento significativo na quantidade de gotas de maior diâmetro.

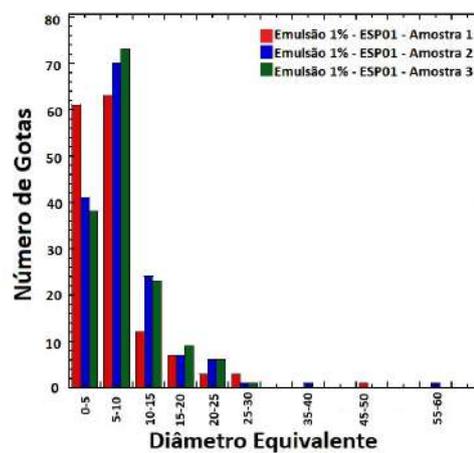
A Figura 3.14 mostra as foto-micrografias obtidas dessas emulsões. Pode-se notar na Figura 3.14a, para a emulsão de 1%, uma predominância de gotas com menores diâmetros. Entretanto, para as emulsões de 2% e 3% ocorre um aumento significativo tanto no tamanho quanto na distribuição das gotas da emulsão, ver Figuras 3.14c e Figura 3.14e. A Figura 3.14 mostra também o gráfico do número de gotas pelo diâmetro equivalente dessas três emulsões, ver Figuras 3.14b, d e f. Observa-se que, assim como mostrado na análise morfológica, existe um domínio de gotas de menor diâmetro na emulsão de 1%, representado pelos picos, na Figura 3.14b, entre os

intervalos 0 a 10 μm , mostrando uma compactação dos dados mais a esquerda do gráfico, sugerindo assim uma maior estabilidade em relação ao critério da DTG [45].

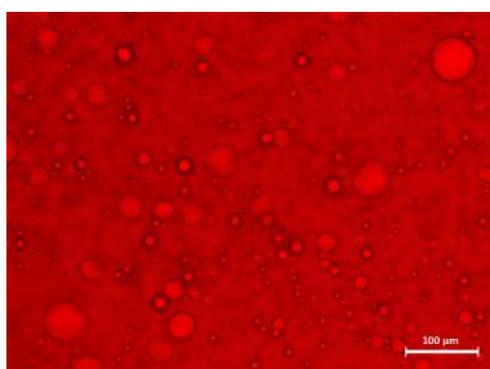
Para a emulsão de 2%, representada na Figura 3.14d, nota-se uma equivalência da parcela entre 5 μm e 10 μm , com da emulsão de 1% e a equidade entre os patamares de 0 a 5 μm e 10 a 15 μm . Fica nítido também o aumento no tamanho de gotas no intervalo de 20 μm a 40 μm , fato que pode ser observado na análise morfológica da emulsão na Figura 3.14c.



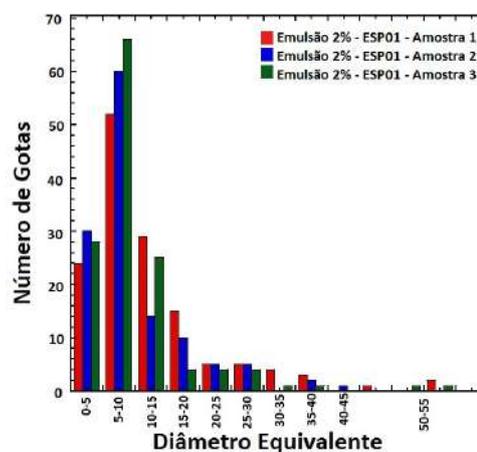
(a)



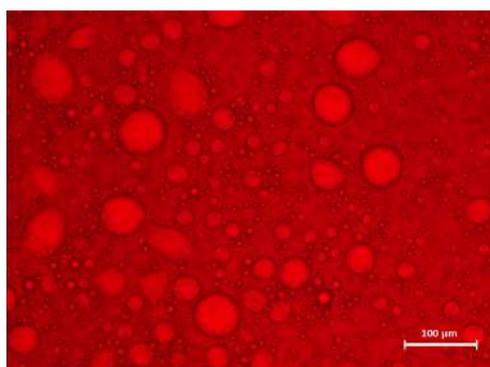
(b)



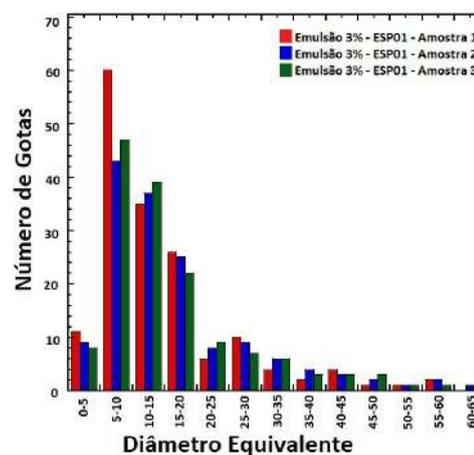
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.14: Morfologias e gráficos da DTG para emulsões com o óleo ESP01: (a) Emulsão 1%. (b) Emulsão 2%. (c) Emulsão 3%.

Para a emulsão de 3%, exibida na Figura 3.14f, percebe-se uma queda brusca na quantidade de gotas no intervalo entre 0 e 5 μm e um aumento significativo para valores acima de 10 μm , promovendo assim uma maior dispersão na distribuição de tamanho das gotas. Esse aumento na dispersão pode ocasionar a instabilidade da emulsão, supondo o critério de estabilidade da DTG, que considera que a maior parte das gotas tenham tamanhos menores que 10 μm [45].

Essa instabilidade pode ser observada na Figura 3.15a, onde fica evidente o embicamento e a coalescência entre as gotas da emulsão de 3%. Já na Figura 3.15b para uma emulsão de 10%, observa-se o momento da ruptura da membrana, que logo em seguida se aglutina, formando assim gotas com diâmetros maiores. Esse fato pode ocorrer devido ao óleo ser pobre em compostos polares[56], ou pelo caso de se misturar desemulsificante no processo de extração do óleo.

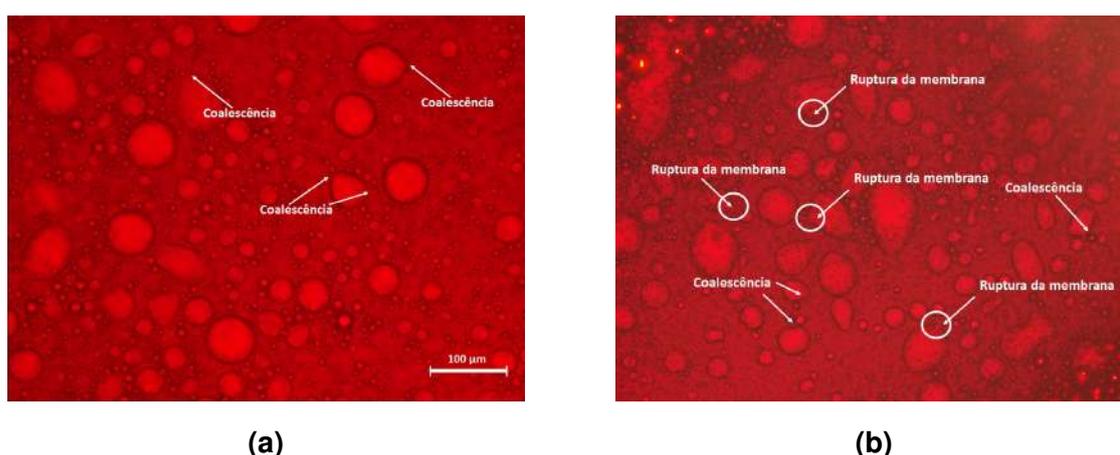


Figura 3.15: Verificação do rompimento e coalescência de gotas do óleo ESP01. (a) Coalescência das gotas na emulsão de 3%, (b) Coalescência e rompimento da membrana na emulsão de 10%.

A Figura 3.16 apresenta as fotomicrografias e os gráficos da DTG para o óleo ESP02, com corte de água de 1% 2% e 3%. Pode-se observar uma semelhança entre as emulsões com o óleo ESP01 e ESP02, por exemplo, para a emulsão de 1% e 2%, tem-se a predominância de gotas menores que 10 μm , no entanto, para o óleo ESP01 apresenta uma dispersão de gotas de diâmetro maior que as do observado para o óleo ESP02. O diâmetro equivalente máximo das emulsões de 1% e 2% do óleo ESP02 não ultrapassa 15 μm , enquanto o óleo ESP01 apresenta gotas com até 60 μm .

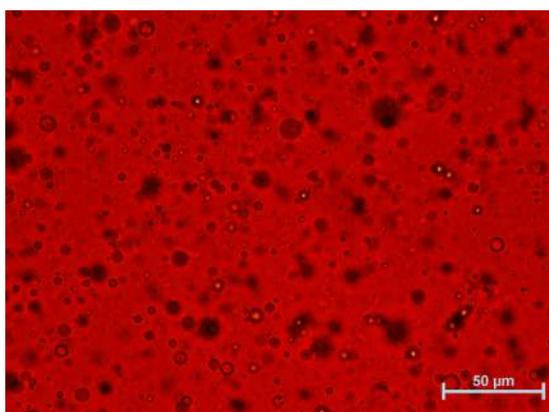
Já na emulsão de 3% do óleo ESP02 observa-se um pico entre $5\mu m$ e $10\mu m$ e uma equivalência nos intervalos entre 0 e $5\mu m$ e $10\mu m$ e $15\mu m$, o que não é visto no óleo ESP01.

Ficam evidentes as formas ovais e a coalescência nas gotas de maior diâmetro equivalente no óleo ESP01 como mostrado anteriormente, entretanto o óleo ESP02 apresenta suas gotas de maior diâmetro em formas circulares, demonstrando maior estabilidade da emulsão.

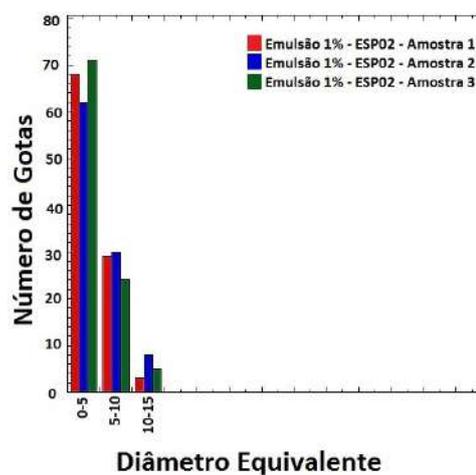
Diferentemente ao ocorrido com óleo ESP01, o óleo ESP02 apresentou maior capacidade de emulsão. A Figura 3.17 apresenta as fotomicrografias e DTG para as emulsões de 10%, 20% e 30%. Verifica-se que a morfologia sofre grande alteração com corte de água, havendo um aumento significativo de gotas de diâmetros maiores com o aumento de água emulsionada. Pode-se identificar, nas emulsões de 20% e 30%, uma quantidade maior de gotas em formato oval característico de coalescência.

A análise da DTG mostra um crescimento drástico das gotas de maior diâmetro ao aumentar-se o corte de água. A Figura 3.17b mostra uma dominância de gotas com diâmetro entre $5\mu m$ e $20\mu m$ e diâmetro máximo de $55\mu m$. Consequente a emulsão de 20% sobrevalesse gotas entre os diâmetros de $10\mu m$ e $50\mu m$, com diâmetro máximo chegando a $180\mu m$. Consequentemente, na emulsão de 30% predominam as gotas entre $15\mu m$ e $65\mu m$, sendo o diâmetro máximo de $100\mu m$.

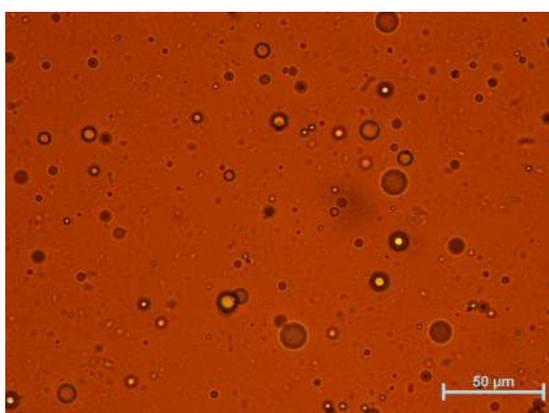
Pode-se observar que a emulsão de 30% exibe o diâmetro máximo de gotas menor que a emulsão de 20%, porém ao averiguar-se a fotomicrografia nota-se uma quantidade de gotas de diâmetros maiores em segundo plano. Este fato ocorreu devido a dificuldade e limitações em focalizar a imagem no microscópio e também as limitações do software de análise da DTG. Consequentemente, não foi possível medir os diâmetros das gotas para as emulsões de 40% e 50%, ficando assim disponível somente a morfologia apresentada na Figura 3.18, onde nota-se uma quantidade significativas de gotas com diâmetro maior que $100\mu m$.



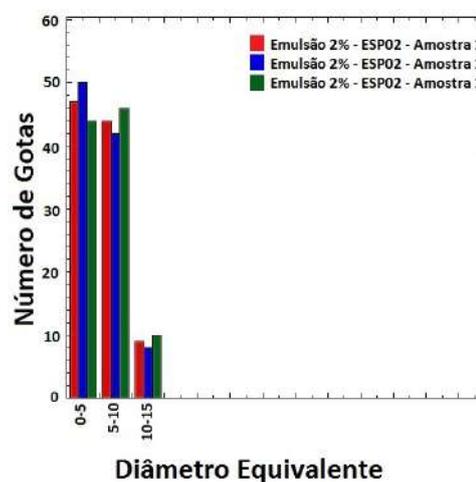
(a)



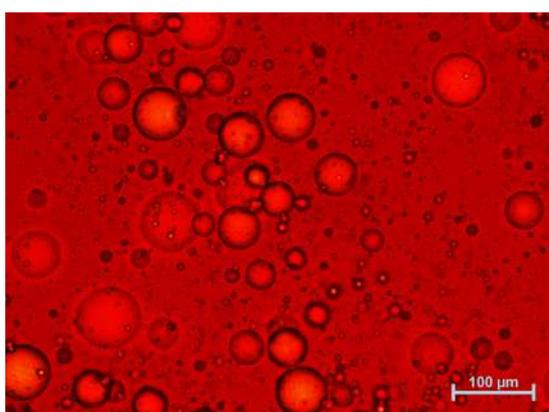
(b)



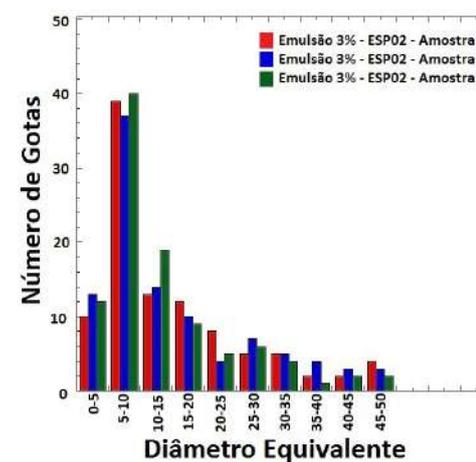
(c)



(d)

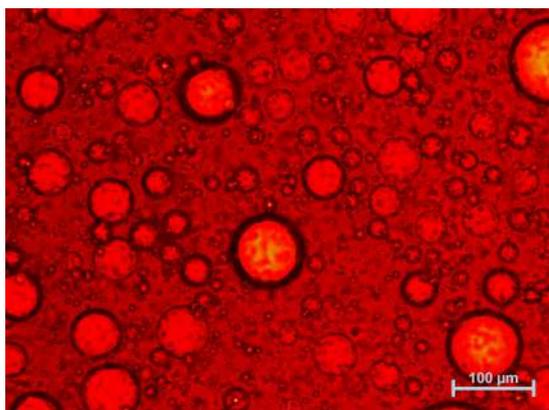


(e)

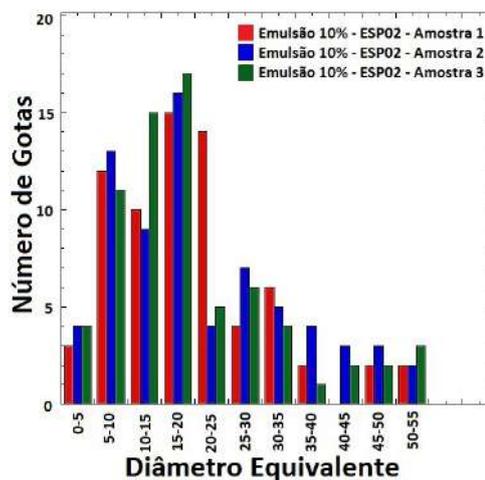


(f)

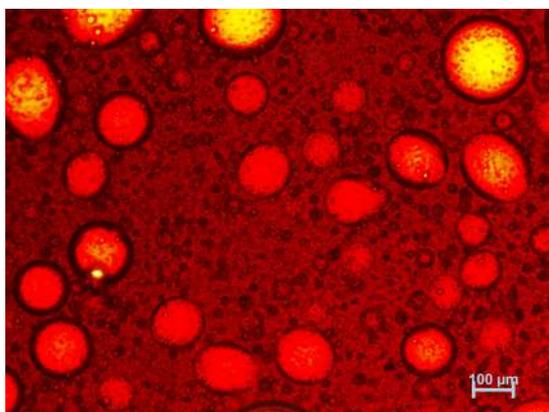
Figura 3.16: Morfologias e gráficos da DTG para emulsões com o óleo ESP02: (a) Morfologia emulsão 1%. (b) DTG emulsão 1%. (c) Morfologia emulsão 2%. (d) DTG emulsão 2%. (e) Morfologia emulsão 3%. (f) DTG emulsão 3%.



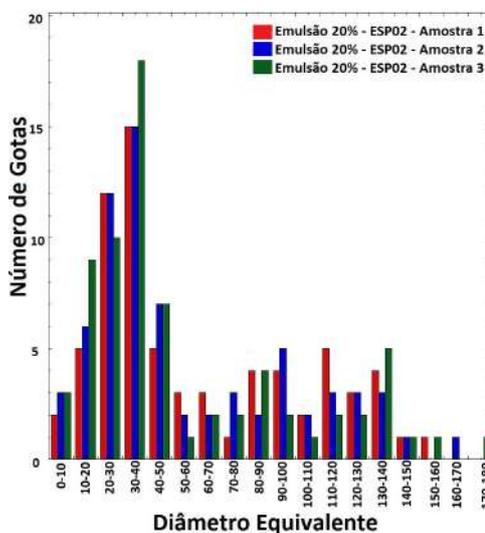
(a)



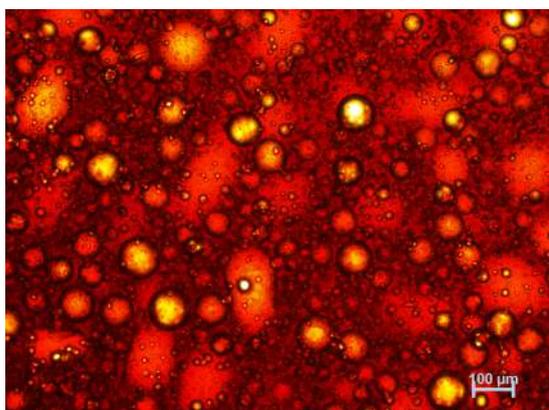
(b)



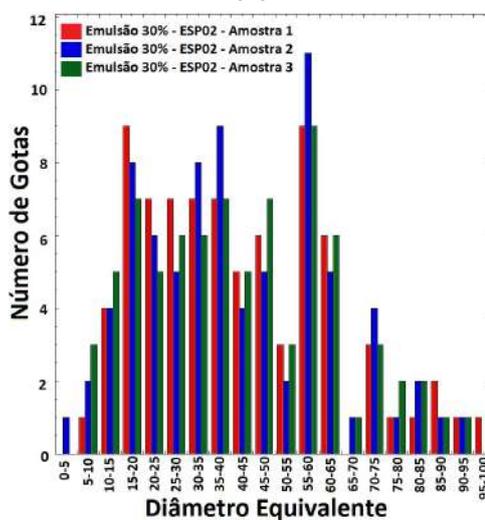
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 3.17: Morfologias e gráficos da DTG para emulsões com o óleo ESP02: (a) Morfologia emulsão 10%. (b) DTG emulsão 10%. (c) Morfologia emulsão 20%. (d) DTG emulsão 20%. (e) Morfologia emulsão 30%. (f) DTG emulsão 30%.

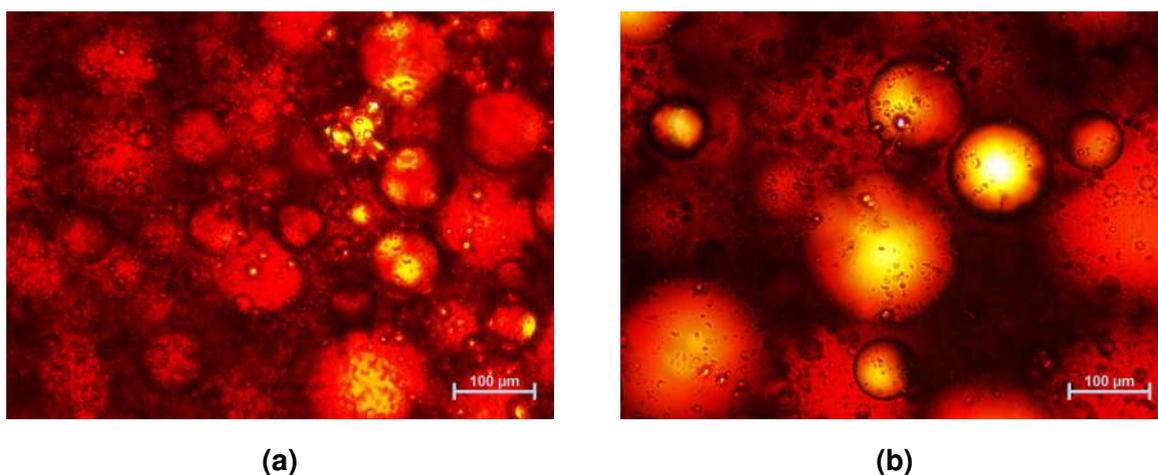


Figura 3.18: Morfologia das emulsões com o óleo ESP02: (a) Emulsão 40%, (b) Emulsão 50%.

A Tabela 3.2 apresenta o diâmetro médio das emulsões estudadas. Pode-se notar nos dois óleos estudados que as emulsões de 1%, 2% e 3% se encaixam no critério de estabilidade proposto por Borges [45], ao apresentarem diâmetros equivalentes menores ou próximos de $10 \mu m$. Acima de $10 \mu m$, a coalescência das gotas é facilitada, como pode-se observar nas emulsões de 20% e 30%. Porém, como mostrado na seção 3.3.1 pode-se verificar que, pelo critério visual de separação de fase, as emulsões com diâmetros equivalentes acima do valor proposto como estável por Borges, ou seja, emulsões instáveis no ponto de vista da DTG, mostram-se estáveis quanto ao critério de separação de fase visual.

Acredita-se que um fator responsável pela emulsificação, em altos valores de corte de água no óleo ESP02, esteja ligado aos teores de asfaltenos, pois os asfaltenos agem como emulsificantes naturais. Fingas et.al [41] descreve que as emulsões contendo teor de asfaltenos inferior a 3 % não formam emulsões estáveis, observando os dados da Tabela 2.1, o óleo ESP01 apresenta teores de asfalteno menores que 1%, já no óleo ESP02 verifica-se o teor de 3%. Outro fator seria a possível presença de desemulsificantes no óleo ESP01.

Tabela 3.2: Valores médios de diâmetro equivalente para cada uma das amostras de emulsões preparadas.

Emulsão	Diâmetro Médio (μm)	Desvio Padrão
ESP01 1%	7,05	0,85
ESP01 2%	9,09	1,49
ESP01 3%	11,28	1,86
ESP02 1%	4,42	0,14
ESP02 2%	5,83	1,18
ESP02 3%	11,81	1,81
ESP02 10%	20,03	2,26
ESP02 20%	41,72	2,60
ESP02 30%	58,19	3,49

3.3.3 Repetitividade das Emulsões

A principal preocupação nesse estudo experimental é a reprodução de testes reológicos tanto para o óleo seco quanto para o óleo emulsionado. Para garantir e mostrar que as emulsões possuem repetitividade reológica, em outras palavras, que foram produzidas de maneira metodicamente semelhantes ao descrito na Seção 2.3.1, foram realizados testes com uma emulsão de 2%.

A Figura 3.19 apresenta três curvas de fluxo com imposição de tensão, $T_i = 50^\circ C$ e taxa de resfriamento de $0,6^\circ C/min$. Cada um dos testes foi realizado com amostras e preparações independentes. Os experimentos C150 e C153 apresentaram alta repetitividade apresentando curvas de escoamentos semelhantes e TLE praticamente idênticas. O teste C162 apresentou uma pequena variação menor que 15% em sua curva de escoamento e sua TLE, porém nada que possa afetar a garantia de repetitividade dos experimentos.

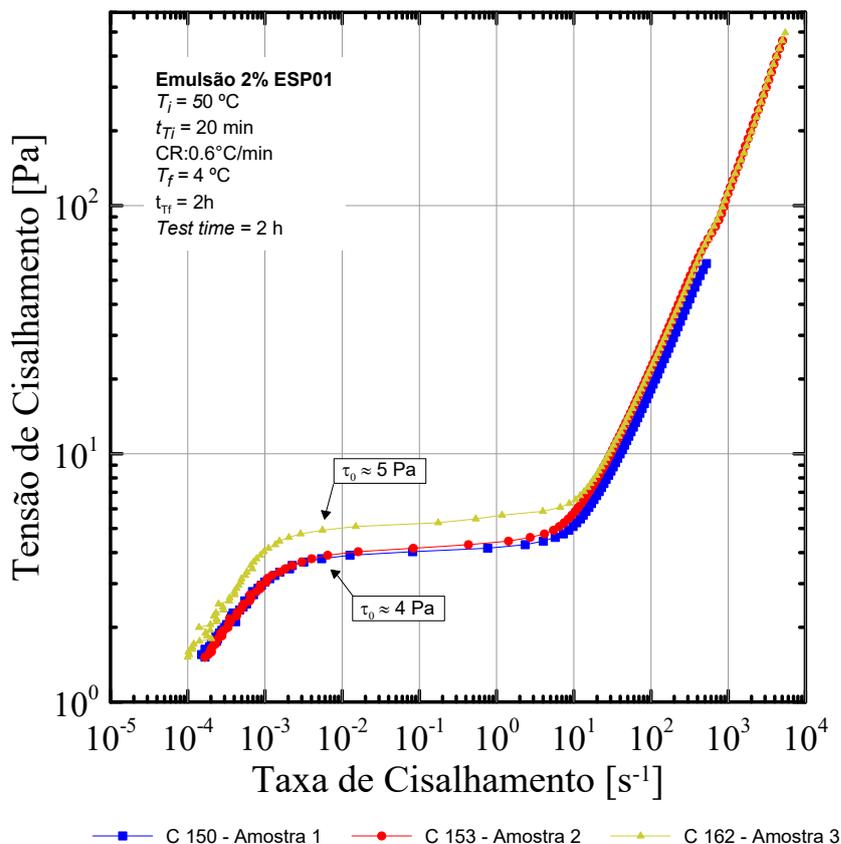


Figura 3.19: Repetitividade reológica das emulsões.

3.3.4 Influência de Pequenas Frações de Água na Tensão Limite de Escoamento

A concentração de água nas emulsões de óleos tem grande influência na TLE. A Figura 3.20 mostra curvas de escoamento com o óleo ESP01 para emulsões de 1%, 2% e 3%. Todas as curvas foram obtidas com $T_i = 80\text{ °C}$.

Como pode-se observar a influência do corte de água no óleo é bem complexa, porém os experimentos conduzidos mostram-se bem repetitivos. Os testes C108 e C132 realizados com o óleo seco, apresentam um $\tau_0 \approx 120\text{ Pa}$. Inesperadamente, com a adição de 1% de água percebe-se uma queda na TLE, experimentos C125, C126 e

C127. Os valores medidos foram $\tau_o \approx 68$ Pa, $\tau_o \approx 72$ Pa e $\tau_o \approx 90$ Pa, respectivamente.

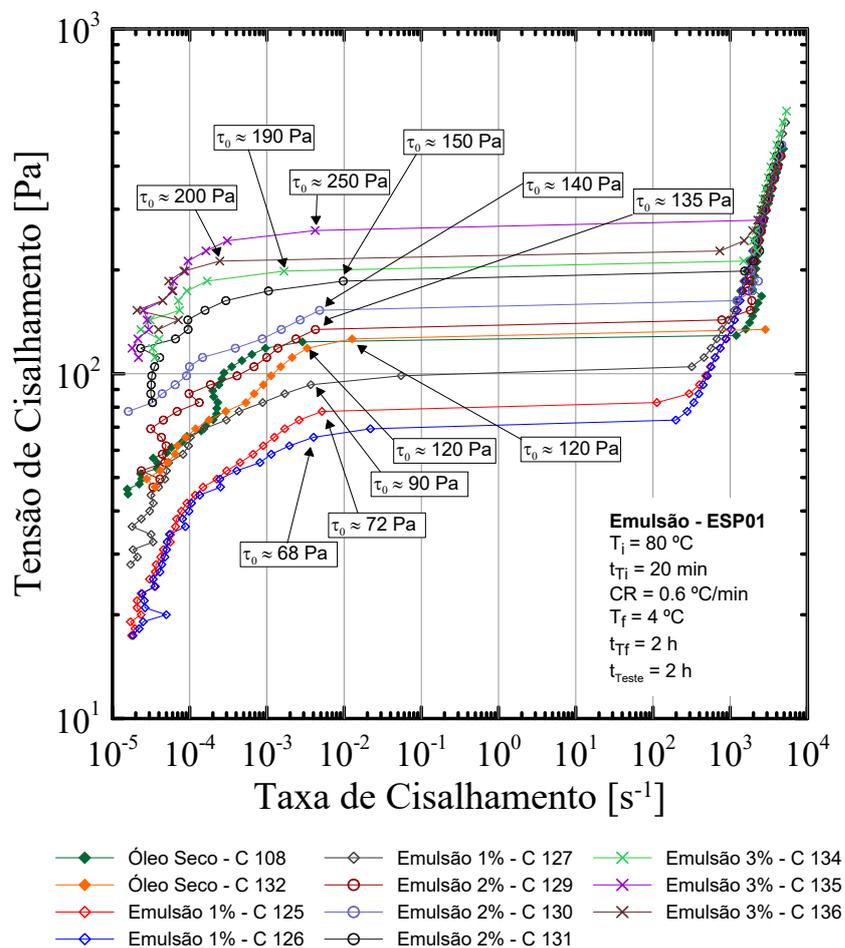


Figura 3.20: Curva de escoamento para o óleo ESP01 com pequenos valores de fração de água.

Entretanto, com corte de água em 2%, é percebido um aumento da TLE a um patamar acima do observado no óleo seco, testes C129 com $\tau_o \approx 135$ Pa, C130 com $\tau_o \approx 140$ Pa e C131 com $\tau_o \approx 150$ Pa. Esse crescimento da TLE também foi verificado com corte de 3% água, vistos nos experimentos C134, C135 e C136, apresentando valores de $\tau_o \approx 190$ Pa, $\tau_o \approx 250$ Pa e $\tau_o \approx 200$ Pa, respectivamente.

Como visto, a TLE apresenta um comportamento não monotônico com o teor de água, o que por vez é de alta complexidade devido a sua variação não linear e contrário ao

verificado na literatura [52, 53, 54, 55], que apresenta um aumento crescente de τ_o com o incremento do corte de água. Porém, nota-se que nos experimentos mostrados na Figura 3.20, a TLE verificada manteve-se constante para a faixa de corte de água estudado.

A Figura 3.21 apresenta as curvas de escoamento para o óleo ESP02 com $T_i = 50^\circ\text{C}$, tanto para o óleo seco, quanto para emulsões de 1%, 2% e 3% os experimentos mostram-se bem repetitivos. Diferentemente ao ocorrido com o óleo ESP01, pode-se reparar a brusca mudança na TLE, com uma alteração de pelo menos uma ordem de grandeza, isso ao comparar-se o óleo seco com $\tau_o \approx 30 \text{ Pa}$ com as emulsões de 1%, 2% e 3%, que apresentam τ_o em torno de 200Pa. Pode-se observar que o estudo da TLE em óleos emulsionados com pequenas frações de corte de água é de alta complexidade.

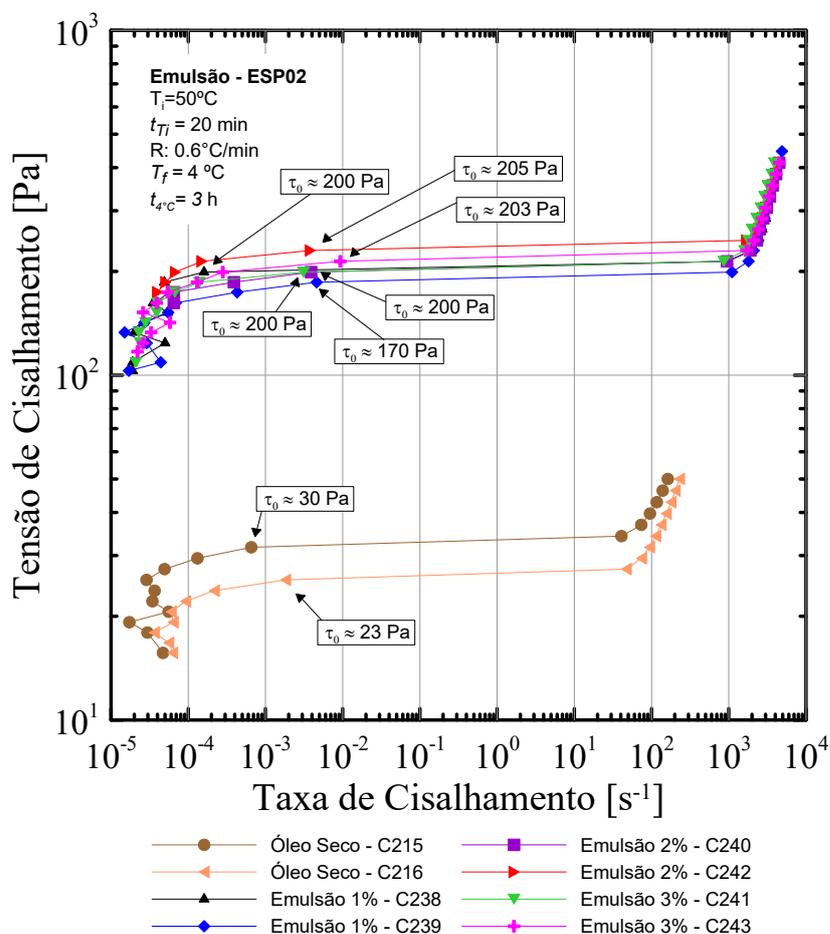


Figura 3.21: Curva de escoamento para o óleo ESP02 com pequenos valores de fração de água.

3.3.5 Comparação entre Pequenas e Grandes Frações de Água na Tensão Limite de Escoamento

A Figura 3.22 apresenta quatro curvas de escoamento com o óleo ESP02, mais emulsionável. Foram executados testes com emulsões de 20%, 30%, 40% e 50% e duas com o óleo seco. Todos os experimentos foram feitos a $T_i = 50^\circ\text{C}$ e com taxa de resfriamento de $0,6^\circ\text{C}/\text{min}$.

Na referida figura existe um crescimento monotônico da tensão limite de escoamento.

Esse fato fica claro ao constata-se que experimentos com o óleo seco C215 e C216, como mencionando na seção anterior apresentam $\tau_o \approx 30\text{Pa}$ e que o aumento gradual do corte de água, aumenta a tensão limite de escoamento. Por exemplo, o experimento C232 com corte de água em 20% apresenta $\tau_o \approx 38\text{ Pa}$, C228 com 30% de água $\tau_o \approx 58\text{ Pa}$, com 40% de água $\tau_o \approx 80\text{ Pa}$ e 50% de água $\tau_o \approx 150\text{ Pa}$, esse valores crescentes da TLE eram esperados, pois a literatura [52, 53, 54, 55] já vem consolidando esse pensamento, tanto o aumento da TLE quanto o aumento na viscosidade.

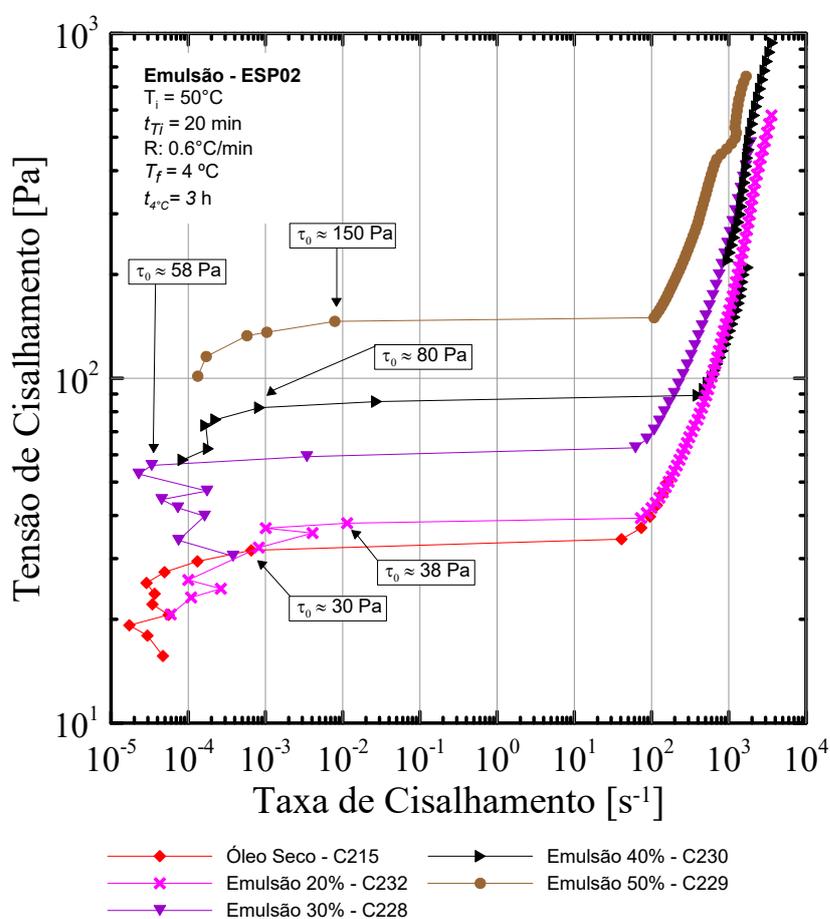


Figura 3.22: Curva de escoamento para o óleo ESP02 para diferentes valores de fração de água.

A Figura 3.23 mostra uma comparação entre pequenas e grandes quantidades de corte de água para o óleo ESP02. Pode-se observar o mesmo comportamento não

monotônico, mas agora com variações de, pelo menos, uma ordem de grandeza.

Como mostrado na seção anterior, nas emulsões com concentrações de 1%, 2% e 3% no corte de água, a tensão limite de escoamento medida foi em torno de 200 Pa. Ao se comparar com as emulsões de alto corte de água nota-se uma queda brusca. Por exemplo, o experimento C228 com 30% de corte mostra uma queda dramática da TLE para 55 Pa, voltando a ter um comportamento monotônico subindo novamente para 80 Pa com 40% de água, experimento C230, e para 150 Pa com 50% de água, experimento C229.

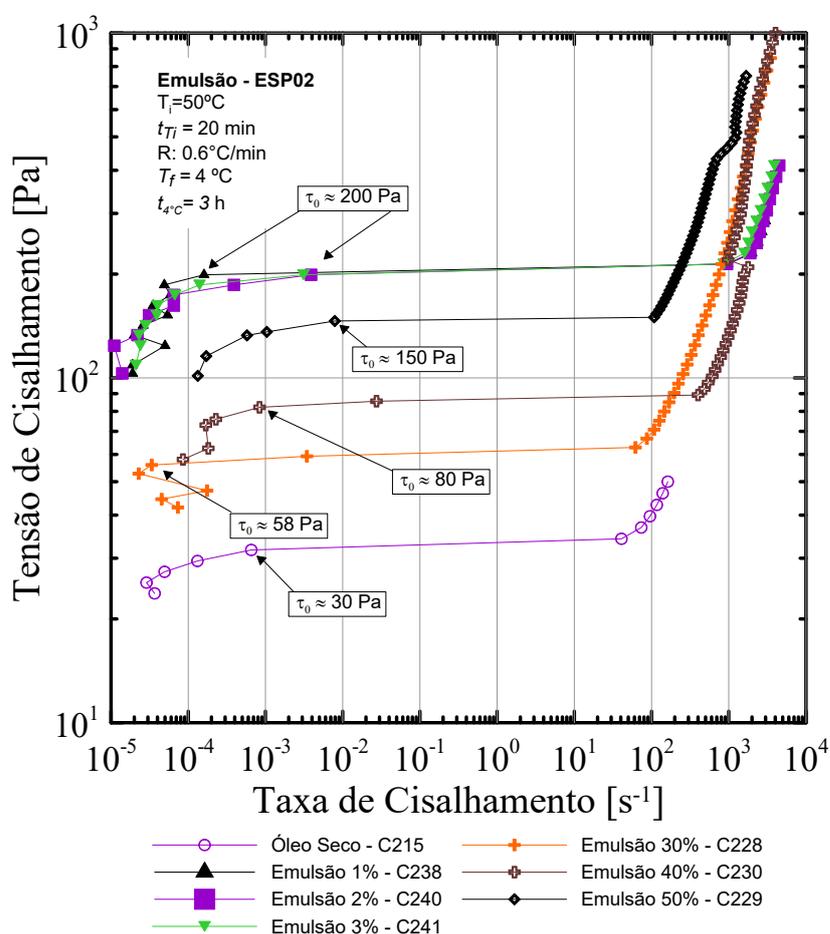


Figura 3.23: Curva de escoamento comparando óleo seco, pequenos e grandes frações de água para o óleo ESP02.

A Figura 3.24 apresenta a TLE para cada corte de água com óleo ESP02. Fica evidente o comportamento não monótono ao comparar emulsões com baixo corte com alto corte de água. Esse comportamento crescente da TLE observado em altos cortes de água já vem sendo consolidado na literatura [52, 53, 54, 55]. O que salta os olhos na Figura 3.24, além da TLE para emulsões com pequenos cortes de água apresentar um patamar superior das emulsões com corte de água alto, é o salto de τ_0 da emulsão de 40% para 50%. Essa alteração também foi observada no trabalho publicado por Visintin *et al.* [52].

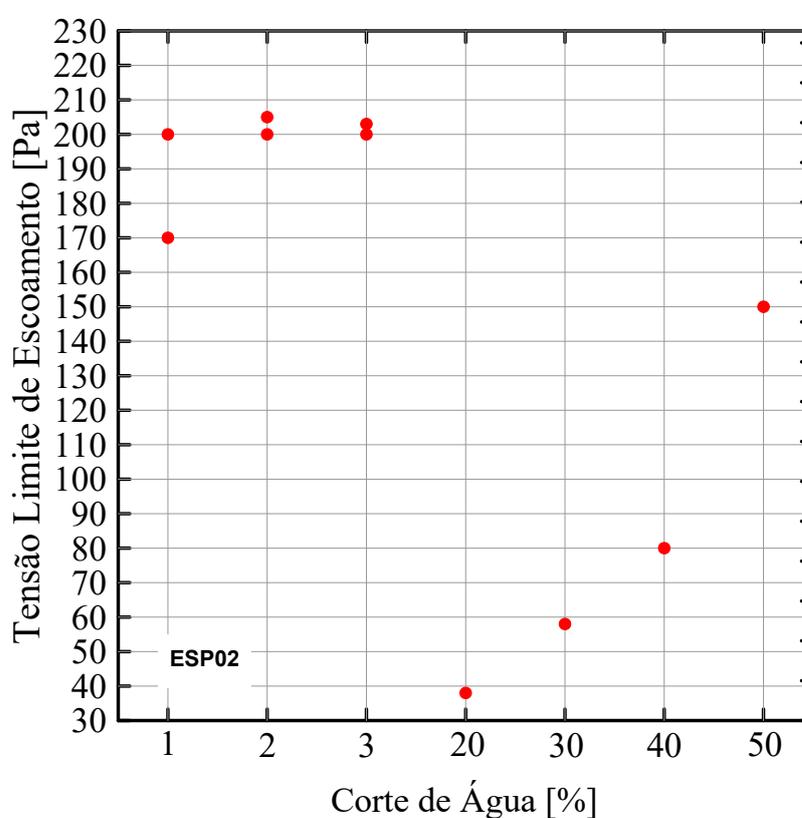


Figura 3.24: Tensão limite de escoamento para cada caso de corte de água.

Interessante notar que se não fossem conduzidos os testes com as baixas emulsões de 1%, 2% e 3%, poderia concluir-se que a concentração de água aumentava monotonamente a tensão. Na verdade, é esse o comportamento reportado por alguns autores [52, 53, 54, 55]. A tensão, supostamente, aumentaria monotonamente com

o aumento do corte de água, mas o que se vê aqui é um efeito mais complexo. A tensão pode aumentar ou diminuir, dependendo da concentração de água.

Negligenciar emulsões com pequenos cortes pode impactar negativamente em projetos de garantia de escoamento, podendo apresentar até a ausência de escoamento, visto que pequenos cortes de água apresentam TLE superiores a emulsões com alto valor de corte.

Enfim, o efeito da concentração de água observado aqui é bem complexo. De maneira geral, pode-se dizer que há uma tendência média de aumento da tensão com presença de água em comparação com o óleo seco, mas esse aumento não é necessariamente monotônico. Na verdade, uma emulsão com parafina precipitada é um material multifásico, cuja estrutura não é simples e pode ser fragilizado ou fortalecido com a concentração de água.

3.3.6 Influência da Temperatura Inicial em Emulsões com Pequenas Frações de Água

Como observado anteriormente, a correspondência de pequenas frações de corte de água com a tensão limite de escoamento apresenta um caráter complexo, visto que exhibe uma relação não monotônica, ao incrementar-se crescentes frações de água. Para explorar-se o efeito da temperatura inicial nas emulsões, realizou-se os experimentos com o óleo ESP01, com frações de água de 1%, 2% e 3%, com temperatura inicial de pré aquecimento de 50 °C, 60 °C e 80 °C. Como o estudo anterior das emulsões com pequenas frações de água no óleo ESP01 foram realizadas com temperatura de 80 °C, logo nas figuras seguintes serão apresentados valores médios referente a essa temperatura para cada emulsão.

A Figura 3.25 apresenta as curvas de fluxo para o óleo seco e a emulsão de 1%. Fica evidente que os experimentos com emulsões, C145 e C146 nas temperaturas de 50 °C e C147 e C148 com temperaturas de 60 °C, tem TLE próximos de 40 Pa, semelhantes às TLE na temperatura de 60 °C para o óleo seco e uma ordem de grandeza acima dos experimentos com temperatura de 50 °C para o óleo seco. A emulsão com $T_i =$

80 °C apresentou TLE de 78 Pa abaixo da averiguada com o óleo seco.

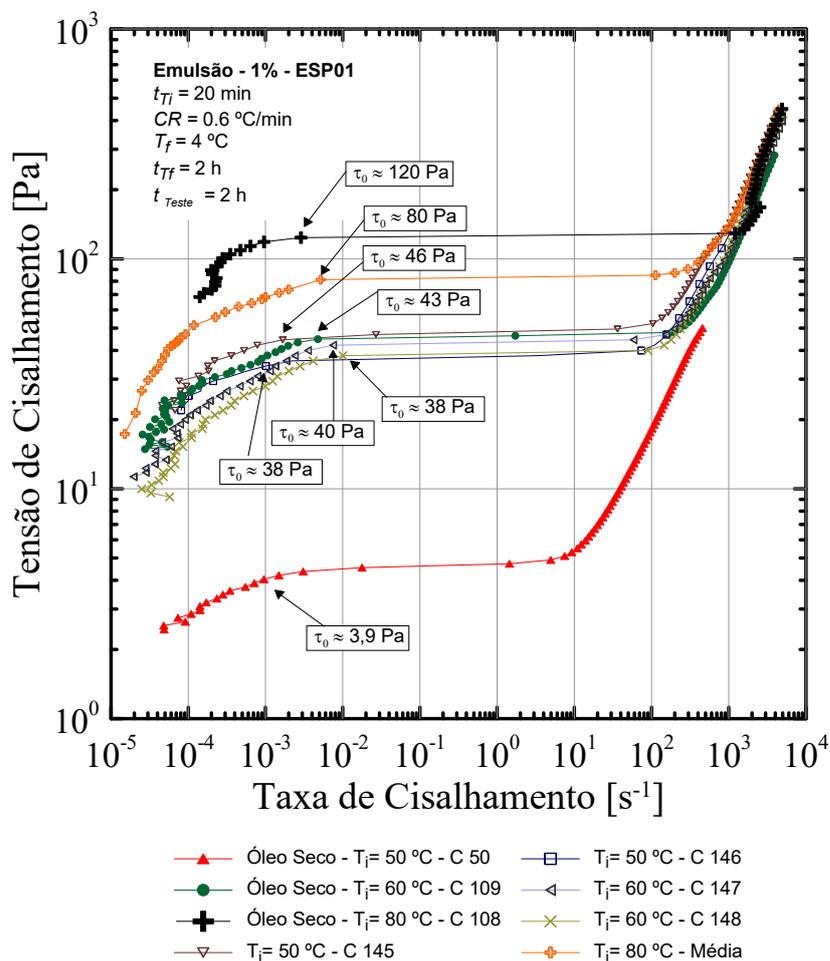


Figura 3.25: Curva de escoamento para emulsão de 1% com óleo ESP01 com diferentes temperaturas iniciais.

A Figura 3.26, apresenta as curvas de escoamento para a emulsão de 2%. Pode-se evidenciar que aparentemente todos os experimentos, com exceção do experimento com as médias das emulsões de 80 °C, apresentam TLE abaixo das obtidas com óleo seco. O mais surpreendente é a aglomeração das curvas de escoamento C150 e C151, com temperaturas de 50 °C, e C153, com 60 °C, abaixo da curva com o óleo seco a 50 °C, apresentando quase duas ordens de grandeza para a curva media de 80 °C.

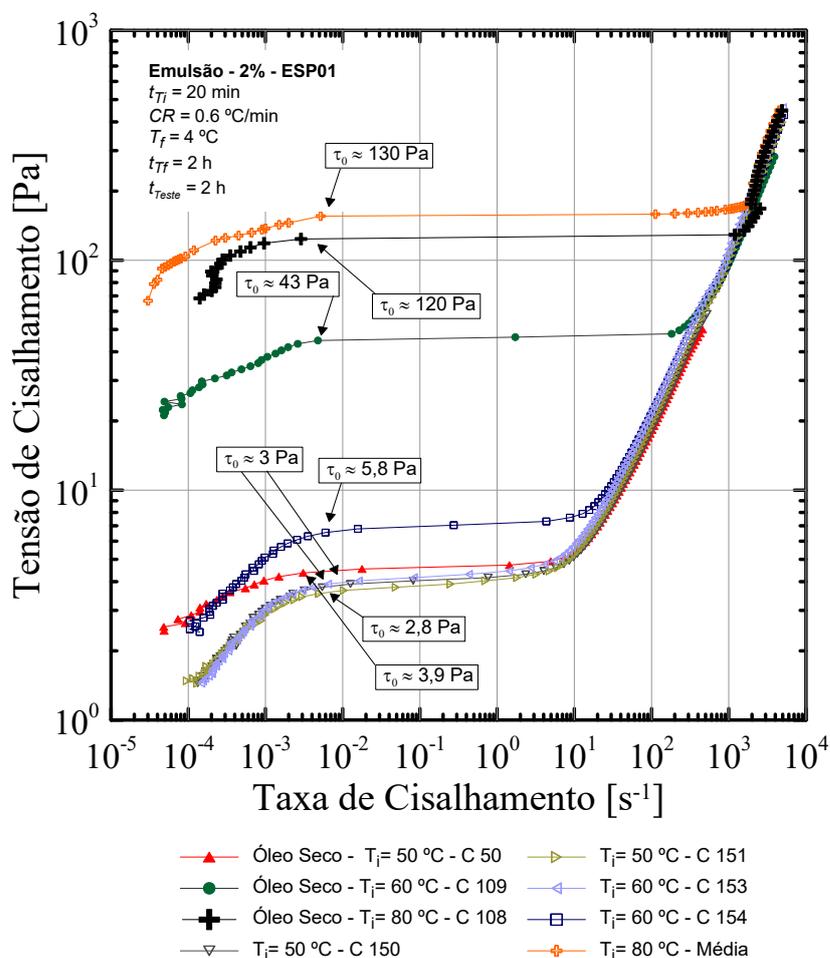


Figura 3.26: Curva de escoamento para emulsão de 2% com óleo ESP01 com diferentes temperaturas iniciais.

Já a Figura 3.27 apresenta as curvas de escoamento para emulsão de 3%. Nota-se a complexidade do estudo de emulsões com pequeno valor de água variando a sua temperatura inicial de aquecimento ao verificar o aumento em duas ordens de grandeza em comparação a emulsão de 2%, em que se pode constatar o comportamento não monotônico na adição de frações de água. Observa-se que todos os experimentos apresentaram TLE acima do teste C108 que representa o óleo seco a $80 \text{ } ^\circ\text{C}$, porém o que chamou mais a atenção foram os experimentos C143 e C144 que apresentaram TLE acima do teste médio com a emulsão a $80 \text{ } ^\circ\text{C}$, que teoricamente teria que apresentar a máxima TLE, por apresentar os casos extremos de temperatura inicial e corte

de água.

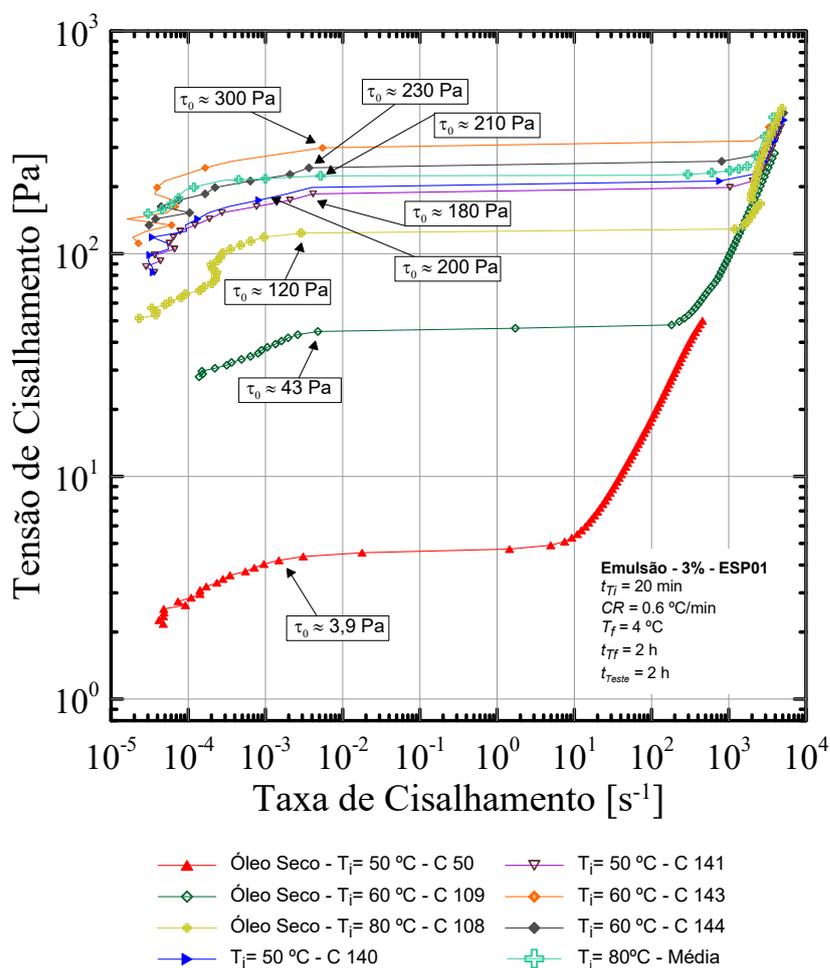


Figura 3.27: Curva de escoamento para emulsão de 3% com óleo ESP01 com diferentes temperaturas iniciais.

3.3.7 Aplicação do Modelo

Qualquer função de viscosidade estável disponível na literatura podem ser utilizada como modelo, desde que represente bem com os dados em regime permanente. Utiliza-se a função proposta por de Souza Mendes [84], que sugere a seguinte forma para a função de viscosidade em regime permanente η .

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left[1 - \exp\left(-\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\tau_0}\right) \right] \left\{ \frac{\tau_0 - \tau_{0d}}{\dot{\gamma}} e^{-\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{0d}}} + \frac{\tau_{0d}}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1} \right\} + \eta_\infty \quad (3.1)$$

A Equação 3.1 é uma modificação do modelo proposto por de Souza Mendes e Dutra [12]. Ela é capaz de prever todas as características observadas em materiais viscoplásticos em regime permanente. Para o caso especial de materiais com tensão de escoamento ($\eta_0 \rightarrow \infty$), reduz-se a uma versão modificada da função de viscosidade de Herschel-Bulkley:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\tau_0 - \tau_{0d}}{\dot{\gamma}} e^{-\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{0d}}} + \frac{\tau_{0d}}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1} + \eta_\infty \quad (3.2)$$

Em vez de usar o termo exponencial de Papanastasiou (termo entre colchetes na Equação 3.1), para gerar o patamar newtoniano, é possível usar o seguinte termo, inspirado no procedimento de regularização proposto por Bercovier e Engelman [85] para a função de viscosidade de plástico Bingham:

$$\eta(\dot{\gamma}) = \left[\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\sqrt{(\dot{\gamma} \eta_0)^2 + \tau_0^2}} \right] \left\{ \frac{\tau_0 - \tau_{0d}}{\dot{\gamma}} e^{-\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_{0d}}} + \frac{\tau_{0d}}{\dot{\gamma}} + K\dot{\gamma}^{n-1} \right\} + \eta_\infty \quad (3.3)$$

Como os experimentos são apresentados em termos de tensão, divide-se a equação por $\dot{\gamma}$. Além disso, não se evidencia a tensão limite de escoamento dinâmica, por tratar-se de experimento de imposição de tensão, então pode-se utilizar a simplificação $\tau_0 = \tau_{0d}$. Portanto a Equação 3.4 é o modelo utilizado:

$$\tau(\dot{\gamma}) = \left[\frac{\eta_0 \dot{\gamma}}{\sqrt{(\dot{\gamma} \eta_0)^2 + \tau_0^2}} \right] \left\{ \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \right\} + \eta_\infty \dot{\gamma} \quad (3.4)$$

Thompson e Soares [86] relataram que o modelo de Herschel-Bulkley tem uma clara vantagem sobre o material de Bingham quando se está ajustando a curva de fluxo

porque, em geral, o valor de tensão de escoamento é aproximado suavemente no limite de pequenas taxas de cisalhamento à medida que se atinge um platô. Por outro lado, o material de Herschel-Bulkley prediz um platô de viscosidade zero não físico a altas taxas de cisalhamento para o caso comum onde $n < 1$. Esta observação tem motivado o uso de um modelo de Herschel-Bulkley modificado com um patamar de viscosidade não nulo, η_∞ no limite onde $\dot{\gamma} \rightarrow \infty$, como mostrado na Equação 3.4.

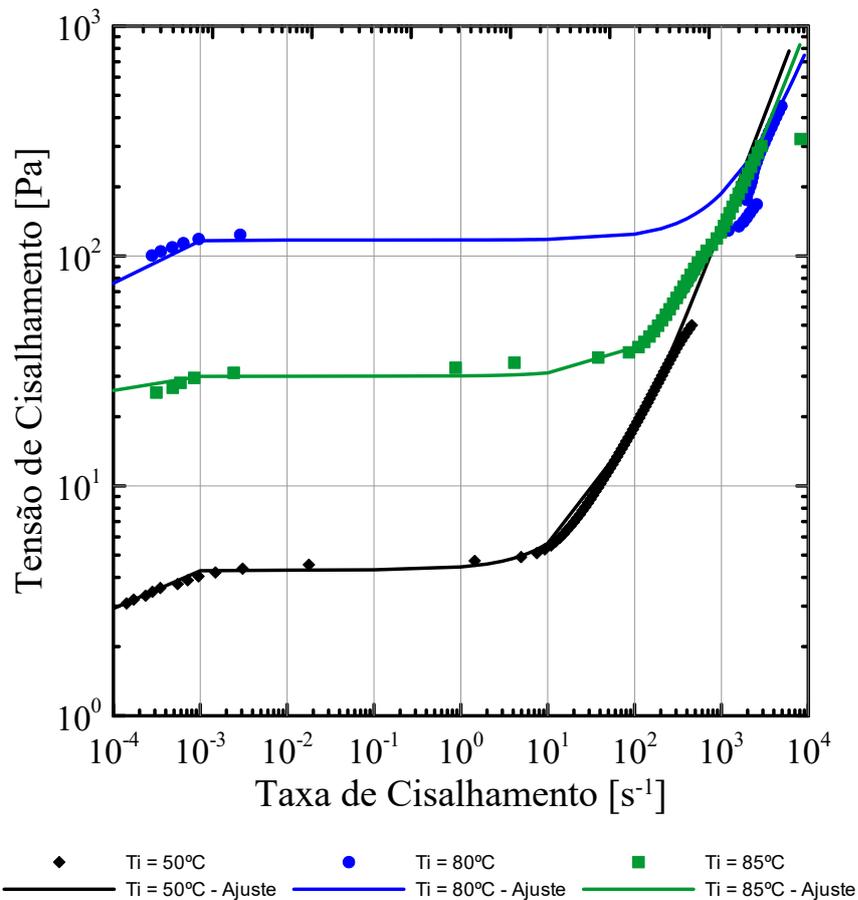


Figura 3.28: Modelo proposto para as curvas de escoamento com variação de T_i .

A Figura 3.28 apresenta os ajustes para as curvas de fluxo utilizando o metodologia do proposta por de Souza Mendes e Dutra [12], para o óleo ESP01 seco com variação de T_i , além dos ajustes de curva utilizando o modelo adotado. Pode-se verificar forte concordância entre os dados das curvas de escoamento com os dados propostos pelos ajustes, sugerindo que o modelo adotado descreve de maneira adequada as

curvas de fluxo obtidas.

Tabela 3.3: Parâmetros para o modelo do óleo ESP01.

Experimento	η_0 [Pa.s]	τ_0 [Pa]	n	K [Pa.s ⁿ]	η_∞ [Pa.s]
50°C	4,50x10 ⁴	3,9	0,784	0,45	0,1136
80°C	1,10x10 ⁶	104	0,823	0,5	0,097
85°C	5,21x10 ⁵	30	0,380	0,2	0,1029

A Tabela 3.3, exibe os valores dos parâmetros utilizados para modelar as curvas apresentadas na Figura 3.28. Pode-se observar que além de uma variação no τ_0 , que apresenta alteração em uma ordem de grandeza, o parâmetro η_0 mostra uma alteração em duas ordens de grandeza comparando os experimentos de 50°C e 80°C. Entretanto, os outros parâmetros mantiveram-se equivalentes, exceto o parâmetro n para o experimento a 85°C.

A Figura 3.29 mostra as curvas de escoamento para as emulsões com o óleo ESP01 e seus respectivos ajustes de acordo com o modelo proposto. Novamente pode-se observar uma ótima concordância entre os valores obtidos experimentalmente com os alcançados pelo modelo.

Comparando os dados expostos na Tabela 3.4, pode-se comprovar o comportamento não monotônico de τ_0 . Nota-se também um crescimento de η_0 ao aumentar o corte de água, apresentando o salto de uma ordem de grandeza ao comparar o óleo seco com a emulsão de 3%. A emulsão de 1% apresentou um índice de consistência k destoante dos demais experimentos que permaneceram próximos. Já os parâmetros n e η_∞ mantiveram-se aproximados em todos os experimentos.

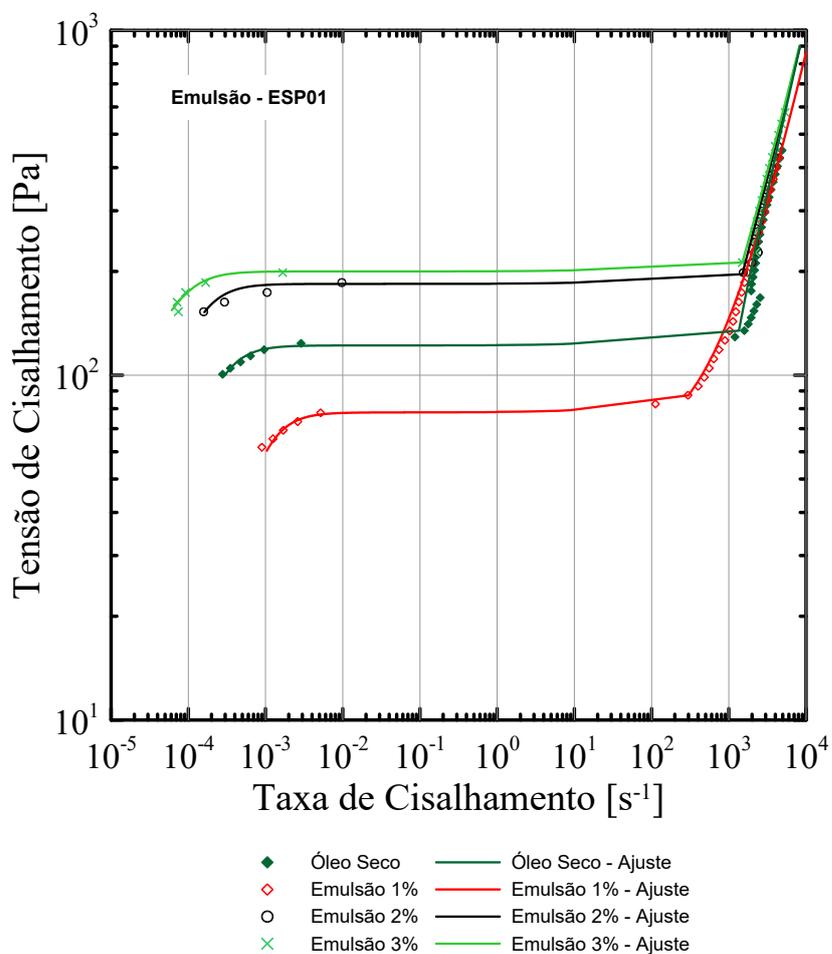


Figura 3.29: Modelo proposto para as curvas de escoamento com emulsões para óleo ESP01.

Tabela 3.4: Parâmetros para o modelo nas emulsões do óleo ESP01.

Experimento	η_0 [Pa.s]	τ_0 [Pa]	n	K [Pa.s ⁿ]	η_∞ [Pa.s]
Óleo Seco	$4,48 \times 10^5$	104	0,823	0,5	0,0947
1%	$9,00 \times 10^5$	72	0,641	2	0,07674
2%	$1,50 \times 10^6$	190	0,859	0,2	0,1062
3%	$3,00 \times 10^6$	200	0,832	0,3	0,1127

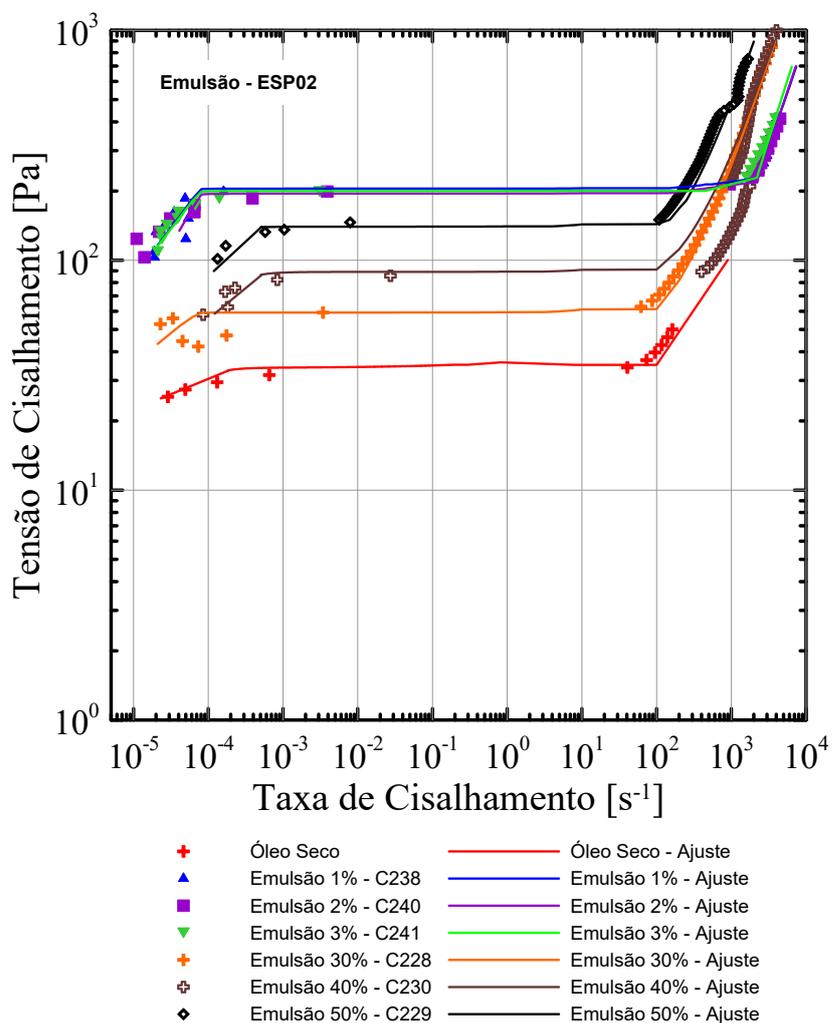


Figura 3.30: Modelo proposto para as curvas de escoamento com emulsões para óleo ESP02.

A Figura 3.30 expõe as curvas de escoamento para o óleo seco e as emulsões com o óleo ESP02 e os respectivos ajustes para o modelo proposto. Destaca-se novamente a ótima concordância entre os experimentos e o modelo proposto para todos os cortes de água que foram estudados com o óleo ESP02.

Tabela 3.5: Parâmetros para o modelo nas emulsões do óleo ESP02.

Experimento	η_0 [Pa.s]	τ_0 [Pa]	n	K [Pa.s ⁿ]	η_∞ [Pa.s]
Óleo Seco	$9,95 \times 10^5$	30	0,387	7	0,3079
1%	$5,28 \times 10^6$	200	0,680	1,5	0,09616
2%	$4,93 \times 10^6$	200	0,679	1,3	0,09561
3%	$5,76 \times 10^6$	200	0,793	0,6	0,1077
30%	$4,70 \times 10^6$	58	0,642	1,5	0,2506
40%	$9,84 \times 10^6$	88	0,658	3	0,2620
50%	$1,31 \times 10^7$	150	0,662	4,5	0,4632

A Tabela 3.5 apresenta os dados para o ajuste das curvas apresentadas na Figura 3.30. Analisando os dados para emulsões com baixo corte de água, pode-se reparar que o valor de τ_0 manteve-se constante. Esse fato também ocorre com os parâmetros η_0 , n e η_∞ , ou seja, não apresentaram uma mudança significativa em seus valores. Entretanto no parâmetro k, nota-se a mudança de 1,5 da emulsão de 1% para 0,6 na emulsão de 3%. Já as emulsões com alto corte de água apresentaram valores de τ_0 crescente assim como relatado na literatura [52, 53, 54, 55]. Há também um crescimento gradativo no parâmetro k ao aumentar o corte de água. Já o parâmetro η_0 aumentou em aproximadamente uma ordem de grandeza e o η_∞ praticamente dobrou, isso ao comparar as emulsões de 30% e 40% com a emulsão de 50%, apresentando assim, variações significativas dos parâmetros.

Ao comparar os dados de emulsões com pequenos cortes de água apresentados na Tabela 3.4 para o óleo ESP01 e Tabela 3.5 para o óleo ESP02, observa-se que a maior variação ocorreu em τ_0 . O óleo ESP01 apresentou um comportamento não monotônico, já no óleo ESP02 τ_0 permaneceu constante. Observa-se também uma pequena variação em n para as emulsões de 2% e 3%. Comparando os outros parâmetros observa-se que não houve uma mudança tão significativa como a apresentada por τ_0 .

CAPÍTULO 4

CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho é uma abordagem experimental para análise da tensão limite de escoamento de duas amostras de petróleos parafínicos gelificados, produzido em ambiente *offshore* da costa brasileira, nomeados de ESP01 e ESP02. O petróleo foi submetido a baixas temperaturas, as trocas térmicas foram realizadas através de placas de Peltier para simular a gelificação do óleo durante paradas de produção. Os ensaios foram desenvolvidos em um reômetro comercial Hakee Mars III de controle de tensão utilizando geometria de placas paralelas ranhuradas, onde o comportamento do material é analisado por meio de curvas de fluxo.

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 para cada amostra de óleo que representa as condições de campo que apresentam o caso mais dramático. Inicialmente, para o óleo ESP01, a amostra foi aquecida até 50 °C para eliminação de sua história, seguido do resfriamento até 4 °C, que é a temperatura típica do leito marinho em grandes profundidades. Por fim, aguardam-se 2 horas para que as partículas de parafina se precipitem e formem a rede estruturada. Já para o óleo ESP02, seguiu-se o mesmo protocolo, porém o tempo de espera a 4 °C foi de 3 horas. Foi definido também um procedimento padrão para produção das emulsões que consiste em cinco passos:

1. Pré aquecimento da estufa a 80 °C por 30 minutos;
2. Medida da massa das amostras de petróleo e água em frascos distintos, com a devida proporção de óleo e água, a se variar o corte de água para cada emulsão;
3. Inserção tanto do frasco com o petróleo quanto o da água por exatamente 1 hora na estufa, garantindo a homogeneidade da amostra e eliminando todos os cristais de parafina;
4. Aferição da velocidade do rotor utilizando o fotocromômetro digital;
5. Emulsificação do petróleo *in natura* com a água, utilizando o homogeneizador CatX360, com velocidade de 10000 RPM por 3 minutos.

Fenômenos que alteram a dinâmica do ensaio foram testados para garantir a confiabilidade dos resultados. A possibilidade de deslizamento da amostra na superfície da geometria foi descartada utilizando-se superfícies rugosas. 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 além de testes com perda mássica de voláteis e análise de viscosidade em célula de pressão hermeticamente lacrada.

Além disso, foram conduzidos experimentos para estudar o efeito da temperatura inicial, T_i , de pré-tratamento do óleo no processo de formação de parafinas e, conseqüentemente, na tensão limite de escoamento do material. Os resultados mostram um efeito complexo de T_i . A tensão de cedência inicialmente aumenta, mas passa a cair acima de 80 °C. Os resultados com emulsão também são surpreendentes. Com macro-emulsões (teor de água acima de 10%), os resultados são os tipicamente encontrados na literatura: a concentração de água aumenta monotonicamente a tensão limite de escoamento. Entretanto, ao se analisar micro-emulsões (teor de água menor que 3%), observou-se um aumento ainda maior da tensão de escoamento em comparação aquelas encontradas nas macro-emulsões. Na verdade, ao que tudo indica, a reologia das micro-emulsões não foram exploradas ainda por outros autores.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] B. P. Tissot and D. H. Welte, *Petroleum formation and occurrence : a new approach to oil and gas exploration / B. P. Tissot, D. H. Welte*. Springer-Verlag Berlin ; New York, 1978.
- [2] R. Venkatesan, N. Nagarajan, K. Paso, Y.-B. Yi, A. Sastry, and H. Fogler, “The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions,” *Chemical Engineering Science*, vol. 60, no. 13, pp. 3587 – 3598, 2005.
- [3] E. C. Bingham, “An investigation of the laws of plastic flow,” *Bulletin of the Bureau of Standards*, vol. 13, pp. 309–353, 1916.
- [4] W. Herschel and R. Bulkley, “Konsistenzmessungen von gummi-benzollosungen,” *Kolloid-Zeitschrift*, vol. 39, no. 4, pp. 291–300, 1926.
- [5] R. Houwink, *The yield value, chp. 4, Second Report on Viscosity and Plasticity*. Noord-Hollandsche Uitgeversmaatschappij, 1938.
- [6] G. S. Blair, *A Survey of General and Applied Rheology*. London: Pitman, 2 ed ed., 1949.
- [7] H. A. Barnes, “The yield stress - a review or ????????? - everything flows?,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 81, no. 1â??2, pp. 133 – 178, 1999.
- [8] C. W. Macosko and R. G. Larson, “Rheology: principles, measurements, and applications,” 1994.
- [9] M. M. Cross, “Rheology of non-newtonian fluids: A new flow equation for pseudo-

- plastic systems,” *Journal of Colloid Science*, vol. 20, no. 5, pp. 417 – 437, 1965.
- [10] A. M. KRAYNIK, “Er fluid standards: Comments on er fluid rheolog.,” *Proceedings of the Second International Conference on ER Fluids.*, 1990.
- [11] R. T. Bonnecaze and J. F. Brady, “Yield stresses in electrorheological fluids,” *Journal of Rheology*, vol. 36, no. 1, pp. 73–115, 1992.
- [12] P. S. Mendes and E. S. Dutra, “Viscosity function for yield-stress liquids,” *Appl. Rheol.*, vol. 14, no. 6, pp. 296–302, 2004.
- [13] L. T. Wardhaugh and D. V. Boger, “The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil,” *Journal of Rheology*, vol. 35, no. 6, pp. 1121–1156, 1991.
- [14] H. Barnes and K. Walters, “The yield stress myth?,” *Rheologica Acta*, vol. 24, no. 4, pp. 323–326, 1985.
- [15] P. C. Moller, P. C. Iler, J. Mewis, and D. Bonn, “Yield stress and thixotropy: on the difficulty of measuring yield stresses in practice,” *Soft matter*, vol. 2, no. 4, pp. 274–283, 2006.
- [16] H. A. Barnes, “Thixotropy review,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 70, no. 1, pp. 1 – 33, 1997.
- [17] J. Mewis and N. J. Wagner, “Thixotropy,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 147, pp. 214 – 227, 2009. Colloids, polymers and surfactants. Special Issue in honour of Brian Vincent.
- [18] P. R. de Souza Mendes, “Modeling the thixotropic behavior of structured fluids,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 164, no. 1, pp. 66 – 75, 2009.
- [19] M. Houska, “Engineering aspects of the rheology of thixotropic liquids,” *Faculty of Mechanical Engineering, Czech Technical University of Prague*, 1981.
- [20] P. R. de Souza Mendes and R. L. Thompson, “A critical overview of elasto-

viscoplastic thixotropic modeling,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 187, pp. 8–15, 2012.

- [21] B. Tarcha, B. P. Forte, E. Soares, and R. Thompson, “Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils,” *Rheologica Acta*, vol. 54, no. 6, pp. 479–499, 2015.
- [22] P. R. de Souza Mendes and R. L. Thompson, “A unified approach to model elasto-viscoplastic thixotropic yield-stress materials and apparent yield-stress fluids,” *Rheologica Acta*, vol. 52, no. 7, pp. 673–694, 2013.
- [23] M. Kané, M. Djabourov, and J.-L. Volle, “Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions,” *Fuel*, vol. 83, no. 11, pp. 1591 – 1605, 2004. *Fundamental Mechanisms of Biomass, Pyrolysis and Oxidation*.
- [24] R. M. Webber, “Yield properties of wax crystal structures formed in lubricant mineral oils,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 40, no. 1, pp. 195–203, 2001.
- [25] M. Lin, C. Li, F. Yang, and Y. Ma, “Isothermal structure development of qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling,” *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 77, no. 3–4, pp. 351 – 358, 2011.
- [26] R. F. Visintin, R. Lapasin, E. Vignati, P. D’Antona, and T. P. Lockhart, “Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels,” *Langmuir*, vol. 21, no. 14, pp. 6240–6249, 2005.
- [27] H. Lee, P. Singh, W. Thomason, and H. Fogler, “Waxy oil gel breaking mechanisms: Adhesive versus cohesive failure,” *Energy and Fuels*, vol. 22, pp. 480–487, 1 2008.
- [28] C. Chang, D. V. Boger, and Q. D. Nguyen, “The yielding of waxy crude oils,” *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 37, no. 4, pp. 1551–1559, 1998.
- [29] 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, no. 3, pp. 1311–1315, 2009.

- [30] 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, pp. 62798–1, 2013.
- [31] D. E. V. Andrade, A. C. B. da Cruz, A. T. Franco, and C. O. R. Negrão, "Influence of the initial cooling temperature on the gelation and yield stress of waxy crude oils," *Rheologica Acta*, vol. 54, no. 2, pp. 149–157, 2015.
- [32] J. L. SALAGER, "Emulsión – influencia de las variables de agitación, formulación y composición," *Cuaderno FIRP 732, Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela*, 1994.
- [33] J. BECKER, *Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes*. Tulsa: PennWell Publishing Company, 1997.
- [34] D. Langevin, S. Poteau, I. Hénaut, and J. Argillier, "Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation," *Oil & gas science and technology*, vol. 59, no. 5, pp. 511–521, 2004.
- [35] L. L. Schramm, *Emulsions, foams, and suspensions: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2006.
- [36] R. Pal, "Techniques for measuring the composition (oil and water content) of emulsions—a state of the art review," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 84, no. 2, pp. 141–193, 1994.
- [37] M. Fingas, B. Fieldhouse, and J. Mullin, "Water-in-oil emulsions results of formation studies and applicability to oil spill modelling," *Spill Science & Technology Bulletin*, vol. 5, no. 1, pp. 81–91, 1999.
- [38] M. Bobra, "Water-in-oil emulsification: a physicochemical study," in *International Oil Spill Conference*, vol. 1991, pp. 483–488, American Petroleum Institute, 1991.
- [39] R. E. P. Cunha, *Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo*. PhD thesis, Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Sergipe, 2007.

- [40] S. KOKAL, B. B. MAINI, and R. WOO, *Flow of Emulsions in Porus Media. Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. ACS Books Advisory Board, chap. 6, Washington, DC, 1992.
- [41] M. Fingas, B. Fieldhouse, J. Lane, and J. Mullin, “Studies of water-in-oil emulsions: long-term stability, oil properties, and emulsions formed at sea,” 2000.
- [42] M. K. Poindexter and S. C. Marsh, “Inorganic solid content governs water-in-crude oil emulsion stability predictions†,” *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 3, pp. 1258–1268, 2009.
- [43] R. W. Cloud, S. C. Marsh, B. L. Ramsey, R. A. Pultz, and M. K. Poindexter, “Salt spheres inorganic structures isolated from petroleum-based emulsions,” *Energy & fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1350–1357, 2007.
- [44] J. B. V. S. RAMALHO and M. C. K. OLIVEIRA, “Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser.,” in *Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro*, vol. 1999.
- [45] G. R. Borges, C. Dariva, and E. Franceschi, *Desenvolvimento de metodologia para avaliação em tempo real de distribuição de tamanho de gota e teor de água de emulsões de petróleo sob pressão*. PhD thesis, Dissertação de mestrado, PEP/Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil, 2011.
- [46] J. NIEVES, *Effect of Emulsifiers on the Separation of Water-In-Oil Emulsions*. PhD thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss, 1987.
- [47] I. H. AUFLEM, *Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability*. PhD thesis, NTNU, Trondheim, Norway, 2002.
- [48] R. DAWE, *Modern Petroleum Technology: Upstream*. New York John Wiley Sons, Inc, 6 ed., 2001.
- [49] H. V. Smith and K. E. Arnold, “Crude oil emulsions,” *Petroleum engineering handbook. 3rd ed. Richardson: Social of Petroleum Engineers*, pp. 19–1, 1992.
- [50] T. J. Peña Bastidas, *Geração de Emulsões durante a Produção de Petróleo*. PhD

thesis, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2007.

- [51] P. E. Service, "Treating oilfield emulsions," 1990.
- [52] R. F. Visintin, T. P. Lockhart, R. Lapasin, and P. D'Antona, "Structure of waxy crude oil emulsion gels," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 149, no. 1, pp. 34–39, 2008.
- [53] G. Sun, J. Zhang, and H. Li, "Structural behaviors of waxy crude oil emulsion gels," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 6, pp. 3718–3729, 2014.
- [54] P. J. Rensing, M. W. Liberatore, A. K. Sum, C. A. Koh, and E. D. Sloan, "Viscosity and yield stresses of ice slurries formed in water-in-oil emulsions," *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 166, no. 14, pp. 859–866, 2011.
- [55] K. Oh and M. D. Deo, "Yield behavior of gelled waxy oil in water-in-oil emulsion at temperatures below ice formation," *Fuel*, vol. 90, no. 6, pp. 2113–2117, 2011.
- [56] K. Paso, A. Silset, G. Sørland, M. d. A. L. Gonçalves, and J. Sjöblom, "Characterization of the formation, flowability, and resolution of brazilian crude oil emulsions," *Energy & Fuels*, vol. 23, no. 1, pp. 471–480, 2009.
- [57] P. Singh, H. S. Fogler, and N. Nagarajan, "Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer," *Journal of Rheology*, vol. 43, no. 6, pp. 1437–1459, 1999.
- [58] C. J. Dimitriou, G. H. McKinley, and R. Venkatesan, "Rheo-piv analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils," *Energy & Fuels*, vol. 25, no. 7, pp. 3040–3052, 2011.
- [59] "Astm d4377 - standard test method for water in crude oils by potentiometric karl fischer titration," *ASTM International, West Conshohocken, PA*, 2011.
- [60] "Astm d287-12b - standard test method for api gravity of crude petroleum and petroleum products (hydrometer method)," *ASTM International, West Conshohocken, PA*, 2012.

- [61] H. W. Yarranton, H. Alboudwarej, and R. Jakher, "Investigation of asphaltene association with vapor pressure osmometry and interfacial tension measurements," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 39, no. 8, pp. 2916–2924, 2000.
- [62] H. Alboudwarej, J. Beck, W. Svrcek, H. Yarranton, and K. Akbarzadeh, "Sensitivity of asphaltene properties to separation techniques," *Energy & Fuels*, vol. 16, no. 2, pp. 462–469, 2002.
- [63] I. of Petroleum (Great Britain), *Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products 1995*. Institute of Petroleum, 1995.
- [64] S. I. Andersen and J. G. Speight, "Thermodynamic models for asphaltene solubility and precipitation," *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 22, no. 1, pp. 53–66, 1999.
- [65] P. Seidl, E. Chrisman, R. Silva, S. de Menezes, and M. Teixeira, "Critical variables for the characterization of asphaltenes extracted from vacuum residues," *Petroleum science and technology*, vol. 22, no. 7-8, pp. 961–971, 2004.
- [66] R. C. L. Pereira, R. M. Carvalho, B. C. Couto, M. C. K. de Oliveira, M. N. Eberlin, and B. G. Vaz, "Waxy crude oil emulsion gel: Chemical characterization of emulsified phase extract components," *Energy & Fuels*, vol. 28, no. 12, pp. 7352–7358, 2014.
- [67] R. M. Charin, G. Salathe, M. Nele, and F. W. Tavares, "Influence of commercial anti-agglomerants and ammonium quaternary compounds on the stability of waxy crude oil emulsion," *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 4, pp. 2211–2218, 2015.
- [68] R. C. B. Lemos, E. B. da Silva, A. dos Santos, R. C. L. Guimarães, B. M. S. Ferreira, R. A. Guarnieri, C. Dariva, E. Franceschi, A. F. Santos, and M. Fortuny, "Demulsification of water-in-crude oil emulsions using ionic liquids and microwave irradiation," *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 8, pp. 4439–4444, 2010.
- [69] F. H. Marchesini, A. A. Aliche, P. R. de Souza Mendes, and C. M. Ziglio, "Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation," *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 5, pp. 2566–2577, 2012.

- [70] F. H. Marchesini, A. A. Alicke, P. R. de Souza Mendes, and C. Zíglío, “How to obtain reliable rheological properties from gelled waxy oils – tips and traps in transient measurements,” *AIChE Journal*, 2011.
- [71] C. Cheng, D. Boger, Q. Nguyen, *et al.*, “Influence of thermal history on the waxy structure of statically cooled waxy crude oil,” *SPE Journal*, vol. 5, no. 02, pp. 148–157, 2000.
- [72] R. M. Webber, “Low temperature rheology of lubricating mineral oils: effects of cooling rate and wax crystallization on flow properties of base oils,” *Journal of Rheology*, vol. 43, no. 4, pp. 911–931, 1999.
- [73] H. P. Roenningsen, B. Bjoerndal, A. Baltzer Hansen, and W. Batsberg Pedersen, “Wax precipitation from north sea crude oils: 1. crystallization and dissolution temperatures, and newtonian and non-newtonian flow properties,” *Energy & Fuels*, vol. 5, no. 6, pp. 895–908, 1991.
- [74] S. Chen, G. Oye, and J. Sjoblom, “Characterization and rheological properties of waxy oils,” *ANNUAL TRANSACTIONS-NORDIC RHEOLOGY SOCIETY*, vol. 14, p. 159, 2006.
- [75] R. Venkatesan, J.-A. Östlund, H. Chawla, P. Wattana, M. Nydén, and H. S. Fogler, “The effect of asphaltenes on the gelation of waxy oils,” *Energy & fuels*, vol. 17, no. 6, pp. 1630–1640, 2003.
- [76] H. P. Rønningsen, “Rheology of petroleum fluids,” *Ann. Trans. Nord. Rheo. Soc*, vol. 20, pp. 11–18, 2012.
- [77] D. Bonn, J. Paredes, M. M. Denn, L. Berthier, T. Divoux, and S. Manneville, “Yield stress materials in soft condensed matter,” *arXiv preprint arXiv:1502.05281*, 2015.
- [78] T. Divoux, C. Barentin, and S. Manneville, “Stress overshoot in a simple yield stress fluid: An extensive study combining rheology and velocimetry,” *Soft Matter*, vol. 7, no. 19, pp. 9335–9349, 2011.
- [79] P. Uhlherr, J. Guo, C. Tiu, X.-M. Zhang, J.-Q. Zhou, and T.-N. Fang, “The shear-induced solid–liquid transition in yield stress materials with chemically different

structures,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 125, no. 2, pp. 101–119, 2005.

- [80] J. Segovia-Gutiérrez, C. Berli, and J. De Vicente, “Nonlinear viscoelasticity and two-step yielding in magnetorheology: A colloidal gel approach to understand the effect of particle concentration,” *Journal of Rheology*, vol. 56, no. 6, pp. 1429–1448, 2012.
- [81] Z. Wang, K. Shahrivar, and J. de Vicente, “Creep and recovery of magnetorheological fluids: Experiments and simulations,” *Journal of Rheology*, vol. 58, no. 6, pp. 1725–1750, 2014.
- [82] L. Hou, “Experimental study on yield behavior of daqing crude oil,” *Rheologica acta*, vol. 51, no. 7, pp. 603–607, 2012.
- [83] R. R. FERNANDES, D. E. V. ANDRADE, A. T. FRANCO, and C. O. R. NEGRÃO, “Sampling methodology for rheological tests of drilling fluids: a study of the aging time and pre-shearing,” *15th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*, p. Belém, 2014.
- [84] P. R. de Souza Mendes, “Modeling the thixotropic behavior of structured fluids,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 164, no. 1–3, pp. 66 – 75, 2009.
- [85] M. Bercovier and M. Engelman, “A finite-element method for incompressible non-newtonian flows,” *Journal of Computational Physics*, vol. 36, no. 3, pp. 313–326, 1980.
- [86] R. L. Thompson and E. J. Soares, “Viscoplastic dimensionless numbers,” *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, vol. 238, pp. 57–64, 2016.