



Julianna Karla Paiva Alves

**Estudo sobre a Influência da Contração do
Petróleo ao Gelificar no Reinício do
Escoamento**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Rio de Janeiro
Abril de 2017



Julianna Karla Paiva Alves

**Estudo sobre a Influência da Contração do
Petróleo ao Gelificar no Reinício do
Escoamento**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica do Departamento de Engenharia Mecânica do Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Paulo Roberto de Souza Mendes

Orientador

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Profa. Monica Feijó Naccache

Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio

Dr. Rafael Mendes

Cenpes – Petrobras

Prof. Márcio da Silveira de Carvalho

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 de Abril de 2017

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Julianna Karla Paiva Alves

Graduou-se em Engenharia química pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) em 2006, trabalha na Petrobras como engenheira de petróleo, na área de Elevação e Escoamento.

Ficha Catalográfica

Alves, Julianna Karla Paiva

Estudo sobre a Influência da Contração do Petróleo ao Gelificar no Reinício do Escoamento / Julianna Karla Paiva Alves; orientador: Paulo Roberto de Souza Mendes. – 2017.

80 f: il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Mecânica.

Inclui bibliografia

1. Engenharia Mecânica – Teses. 2. Petróleo Parafínico. 3. Gelificação. 4. Encolhimento Térmico. 5. Tensão Limite. 6. Reinício de escoamento. I. Mendes, Paulo Roberto de Souza. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia Mecânica. III. Título.

CDD: 621

Agradecimentos

A Deus por tudo, ao meu marido Antonio pelo amor e compreensão, ao meus pais pela confiança, aos amigos do GReo e ao Bruno que me ajudaram nos experimentos, à Petrobras pelo patrocínio, aos amigos Tatiana, Julio, Marcos, Paulo e Gustavo e aos meus gerentes Renato e Herdeiro pelo incentivo.

Resumo

Alves, Julianna Karla Paiva; Mendes, Paulo Roberto de Souza. **Estudo sobre a Influência da Contração do Petróleo ao Gelificar no Reinício do Escoamento**. Rio de Janeiro, 2017. 80p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos e pode conter em sua composição parafinas que, quando submetidas a baixas temperaturas, podem precipitar e gelificar, apresentando uma Tensão Limite de Escoamento. O estudo do comportamento do petróleo nesta condição é importante para a indústria porque, uma vez que o petróleo esteja gelificado, o reinício do escoamento pode demandar a adição de energia ao sistema, cujo dimensionamento para operação com altas pressões envolve custos elevados. Os valores de pressão de reinício de escoamento do petróleo gelificado encontrados no campo são frequentemente menores em relação aos valores calculados. O presente trabalho simulou o processo de reinício de escoamento através de uma bancada experimental que reproduz o resfriamento estático sofrido pelo petróleo parafínico em um duto submarino. Além disso, são apresentados dois métodos para cálculo da contração que resulta do resfriamento e gelificação dos óleos parafínicos, objetivando verificar se existe uma relação entre a contração do fluido e a diferença entre a Tensão Limite de Escoamento e a tensão efetiva para iniciar o seu escoamento. O primeiro método proposto é o método da Pipeta, que consiste na utilização de uma pipeta, acoplada a um recipiente com controle de temperatura, para medição do volume de líquido. O segundo método proposto é o da célula PVT, que consiste na utilização de um sistema fechado de volume conhecido em que a medição da variação do volume de líquido é estimada pela variação do volume do gás à baixa pressão com a adoção da hipótese de gás ideal. Foram utilizados fluidos sintéticos, visando representar o petróleo parafínico, com diferentes concentrações de parafina, óleo mineral e querosene. A determinação da Tensão Limite de Escoamento foi feita a partir de testes de *Creep*. Os resultados mostraram que a contração do fluido é uma grandeza de difícil medição, com um alto grau de incerteza, mas que é possível estimar ordem de grandeza dessa contração para os fluidos estudados.

Palavras-chave

Petróleo Parafínico; Gelificação; Encolhimento Térmico; Tensão Limite; Reinício de escoamento;

Abstract

Alves, Julianna Karla Paiva; Mendes, Paulo Roberto de Souza (Advisor). **Study on the Influence of Petroleum Contraction upon Gelling on Flow Restart**. Rio de Janeiro, 2017. 80p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Petroleum, as it is a complex mixture of hydrocarbons, may contain paraffinic compounds which, when subjected to low temperatures, can deposit and gel. The study of the behavior of petroleum in this condition is very important for the industry because, once the waxy crude oil gels, the restart process may demand extra energy addition to the system, whose dimensioning is expensive for high operation required pressures. Restart pressure values of the gelled oil found from laboratory tests often show a significant difference from the real values found in the field. In order to compare the yield stress and the effective stress, the present work simulated the flow restarting process through an experimental rig to reproduce the static cooling applied to a pipeline with waxy crude oil. In addition, two methods are presented for calculating the thermal shrinkage formed during the cooling and gelation of the waxy crude oils, in order to verify if there is a relationship between the shrinkage and the difference between the yield stress and the effective stress to start flowing. The first method proposed is the Pipette method, which consists of the use of a pipette, coupled to a container with temperature control, to measure the volume of liquid. The second method proposed is the PVT cell method, which consists of the use of a closed system of known volume in which the measurement of the liquid volume variation is estimated by the variation of the gas volume at low pressure with the adoption of the Ideal gas hypothesis. The fluids selected for the studies to represent paraffinic oil were laboratory-synthesized fluids with different concentrations of paraffin, mineral oil and kerosene, and they were characterized rheologically by stress ramp and creep tests for the determination of the yields stress. The results showed that thermal shrinkage is a difficult quantity to measure, which gives it a high degree of uncertainty, but it is possible to estimate the magnitude order of the thermal shrinkage for the fluids studied.

Keywords

Waxy Crude Oil; Gellation; Shrinkage; Yield Stress; Restart Flow Process;

Sumário

1	Introdução	12
2	Revisão Bibliográfica	14
2.1	Petróleo Parafínico	14
2.2	Tensão Limite de Escoamento	17
2.2.1	Pressão mínima para escoamento	21
2.3	Contração Térmica	24
3	Materiais e Métodos	27
3.1	Seleção dos Fluidos	27
3.1.1	Composição dos Fluidos	28
3.1.2	Metodologia de Preparo dos Fluidos	29
3.1.3	Características dos Fluidos	29
3.1.3.1	Pré-tratamento da amostra	31
3.1.3.2	Avaliação do Gap	32
3.1.3.3	Rampa de tensão	34
3.1.4	Comportamento Newtoniano	37
3.2	Determinação da Tensão Limite de Escoamento	41
3.3	Reinício de Escoamento	42
3.4	Medição da Contração Térmica	45
3.4.1	Método 1: Pipeta	46
3.4.2	Método 2: Célula PVT	49
3.4.2.1	Análise de Incerteza	53
4	Resultados e Discussões	59
4.1	Testes de rampa de tensão	59
4.2	Determinação da Tensão Limite de Escoamento	63
4.3	Reinício de Escoamento	66
4.4	Medição da Contração Térmica	69
5	Conclusão e Trabalhos Futuros	73
	Referências bibliográficas	75

Lista de figuras

2.1	Modelo mecânico para a componente viscosa de um fluido	19
2.2	Modelo mecânico para a componente elástica de um fluido	19
2.3	Modelo mecânico do fluido de Kelvin-Voight	19
2.4	Modelo mecânico do fluido de Maxwell	20
2.5	Balanço de forças em um elemento de fluido cilíndrico.	21
2.6	Visualização através de técnica de difração de raio X para um petróleo parafínico gelificado resfriado rapidamente (a) e lentamente (b). (37)	25
2.7	Visualização 3D (a) e da seção transversal (b) de um duto com petróleo parafínico gelificado (35)	26
3.1	Reômetro Anton Paar Physica MCR 301	30
3.2	Geometria de placas paralelas ranhuradas com diâmetro de 50 mm	31
3.3	Teste de resfriamento sob cisalhamento à taxa de $1s^{-1}$ para o Fluido 5	33
3.4	Teste de resfriamento sob cisalhamento à taxa de $5s^{-1}$ para o Fluido 8	34
3.5	Reômetro ARG2	37
3.6	Geometria <i>Couette Double Gap</i>	38
3.7	Estimativa da viscosidade para os fluidos com concentrações 3%, 5% e 7% de parafina	39
3.8	Comportamento da viscosidade para os fluidos com concentrações 3%, 5% e 7% de parafina	40
3.9	Comportamento da tensão para os fluidos com concentrações 3%, 5% e 7% de parafina	41
3.10	Esquema simplificado do experimento de reinício de escoamento	43
3.11	Bancada experimental para o teste da pressão mínima de escoamento	45
3.12	Esquema do método de medição da contração utilizando uma pipeta	46
3.13	Dispositivo para medição da contração térmica (a), Detalhe da pipeta utilizada (b), Detalhe da seringa utilizada (c)	48
3.14	Esquema de funcionamento da célula PVT para medição da contração térmica	50
3.15	Célula PVT para cálculo da contração térmica	52
4.1	Rampa de tensão para o fluido com concentração 3% de parafina	60
4.2	Rampa de tensão para o fluido com concentração 5% de parafina	60
4.3	Rampa de tensão para o fluido com concentração 7% de parafina	61
4.4	Teste de <i>Creep</i> para o fluido com concentração 3% de parafina	63
4.5	Teste de <i>Creep</i> para o fluido com concentração 5% de parafina	64
4.6	Teste de <i>Creep</i> para o fluido com concentração 7% de parafina	64
4.7	TLE estimadas nos testes de rampa de tensão e TLE determinadas nos testes de <i>Creep</i>	65
4.8	Tensão Limite de Escoamento e Tensão Efetiva de Escoamento	68
4.9	Detalhe das mangueiras de conexão do manômetro onde foram percebidos os efeitos das contração térmica	69

Lista de tabelas

3.1	Composições de fluidos testados	29
3.2	Tensão limite de escoamento aproximada encontrada no teste de rampa de tensão	36
3.3	Pressão mínima para escoamento aproximada encontrada no teste de rampa de tensão	36
3.4	Estimativa da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais para os fluidos com concentração 3%, 5% e 7% de parafina	40
3.5	Massa Específica da água	47
3.6	Características da célula utilizada no cálculo da contração térmica	51
3.7	Massas Específicas dos óleos sintéticos OP1000 e OP2000	54
3.8	Resultados dos testes da contração térmica com óleo sintético OP1000	55
3.9	Resultados dos testes da contração térmica com óleo sintético OP2000	55
3.10	Resultados dos testes da contração térmica com água	56
3.11	Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 1 do óleo OP1000 na célula PVT	56
3.12	Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 2 do óleo OP1000 na célula PVT	57
3.13	Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 3 do óleo OP1000 na célula PVT	57
3.14	Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 1 do óleo OP2000 na célula PVT	57
3.15	Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 2 do óleo OP2000 na célula PVT	58
3.16	Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 3 do óleo OP2000 na célula PVT	58
4.1	Tensão limite de escoamento aproximada encontrada no teste de rampa de tensão	62
4.2	Valores de TLE encontrados nos testes de rampa de tensão e tensão constante e valor da pressão mínima para escoamento	65
4.3	Testes de pressão mínima de escoamento para o fluido com concentração 3% parafina	66
4.4	Testes de pressão mínima de escoamento para o fluido com concentração 5% parafina	67
4.5	Testes de pressão mínima de escoamento para o fluido com concentração 7% parafina	67
4.6	Valores da contração obtidos através do método da pipeta para o fluido com concentração 3% parafina	70
4.7	Valores de contração obtidos através do método da pipeta para o fluido com concentração 5% parafina	70
4.8	Valores de contração obtidos através do método da pipeta para o fluido com concentração 7% parafina	70

Lista de tabelas

4.9	Resultados dos testes de contração com Fluido com 3% de parafina para o método da célula PVT	71
4.10	Resultados dos testes da contração com Fluido com 5% de parafina para o método da célula PVT	71
4.11	Resultados dos testes da contração com Fluido com 7% de parafina para o método da célula PVT	71

Lista de Abreviaturas

API – *American Petroleum Institute*

TIAC – Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

PP – *Pour Point* (Ponto de Fluidez)

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

DSC – *Differential Scanning Calorimetry*

CPM – *Cross Polar Microscopy*

TLE – Tensão Limite de Escoamento

mp – *Melting Point* (ponto de fusão)

PVT – Pressão, Volume e Temperatura,

variáveis utilizadas para o cálculo da equação de estado dos gases

1 Introdução

A produção de petróleo em plataformas que estão localizadas em águas profundas é cenário de alguns problemas causados pelas baixas temperaturas no fundo do mar. Um desses problemas, tema desse trabalho, é a gelificação de óleos caracterizados como parafínicos.

O petróleo pode ser caracterizado como parafínico quando possui pelo menos 2% de parafinas em sua composição (1). Esse tipo de petróleo apresenta elevado valor comercial e por isso existem inúmeros estudos sobre o seu comportamento.

Apesar da importância de manter a produção contínua de petróleo nos campos *offshore*, sempre existirão paradas programadas para manutenção do sistema de produção ou mesmo paradas não programadas da plataforma, conhecidos como *shutdowns*. Essas paradas fazem com que, ao paralisar o escoamento de petróleo em uma tubulação, a temperatura caia ao longo do tempo até atingir o equilíbrio térmico com o ambiente externo. (2)

Em uma eventual parada de escoamento, o petróleo parafínico pode resfriar a uma temperatura abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) e gelificar (3). Os valores de pressão de reinício de escoamento do petróleo gelificado encontrados a partir de testes em laboratório mostram frequentemente uma diferença significativa dos valores encontrados no campo (4).

Fazer uma medida mais precisa da pressão de reinício de escoamento dos óleos parafínicos é importante para definir os parâmetros de projeto do sistema de escoamento e os procedimentos a serem seguidos para uma repartida após as paradas programadas ou não programadas (3). Conhecer o valor da pressão de reinício de escoamento evita problemas como não ter pressão suficiente para repartir a produção, exceder a pressão limite do projeto das tubulações e custos desnecessários com superdimensionamento do sistema.

Luthi (2013) (7) afirma que o reinício de escoamento de óleos parafínicos é um processo transiente e influenciado por fatores como tixotropia, contração, compressibilidade, histórico térmico e envelhecimento do óleo cru gelificado.

Neste trabalho, serão apresentados dois métodos para cálculo da contração ocorrida durante o resfriamento e gelificação dos óleos parafínicos. Através

destes experimentos, busca-se verificar se existe uma relação entre a contração e a diferença entre a tensão limite de escoamento e a tensão efetiva para iniciar o escoamento em um duto. A dissertação está organizada como segue: Neste capítulo, é apresentada uma breve introdução expondo a motivação e o objetivo do presente estudo com as etapas que serão realizadas. No capítulo 2, intitulado de Revisão Bibliográfica, serão abordados alguns aspectos teóricos que embasaram esta pesquisa como as características do petróleo parafínico e os seus problemas associados à produção, métodos para medição da contração do petróleo parafínico gelificado encontrados na bibliografia e aspectos importantes da medição da tensão limite de escoamento. No capítulo 3, intitulado de Materiais e Métodos, serão descritos os equipamentos e as metodologias experimentais utilizados nesse estudo. Será mostrado também como foi realizada a escolha dos fluidos que serão utilizados para representar o petróleo parafínico. No capítulo 4, intitulado Resultados e Discussões, serão apresentados os resultados obtidos nas três etapas experimentais realizadas. No capítulo 5, serão discutidas as conclusões, as considerações finais e próximas etapas para continuar o estudo.

O objetivo do trabalho é investigar o percentual da contração térmica que ocorre no óleo parafínico e a sua influência na tensão limite de escoamento. O trabalho está baseado em quatro etapas experimentais: a primeira etapa consiste na escolha dos fluidos para representar o petróleo parafínico no processo de reinício de escoamento, a segunda etapa consiste na medição dos valores de tensão limite de escoamento utilizando as técnicas de reometria, a terceira etapa experimental consiste na medição da pressão de reinício de escoamento em uma tubulação circular e calcular o valor da tensão de escoamento real, a última etapa consiste no desenvolvimento de métodos para medição da contração dos fluidos gelificados.

2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, são apresentadas primeiramente as principais características do petróleo parafínico e a sua importância econômica. A seguir, são revisados alguns modelos importantes para representar um fluido com de tensão limite de escoamento e uma breve discussão sobre o problema de reinício de escoamento. O tópico seguinte apresenta uma revisão sobre os estudos realizados sobre a contração do petróleo parafínico.

2.1

Petróleo Parafínico

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (alcanos, aromáticos, naftenos, resinas e asfaltenos)(21). Um petróleo é definido como parafínico quando possui alta concentração de alcanos de alto peso molecular, com número de carbono que podem variar de 5 até mais de 100 (1).

As parafinas, quando isoladas nas condições ambiente, apresentam-se de diferentes formas: de C1 a C4, estão no estado gasoso, de C5 a C16 no estado líquido e, a partir de cadeias com 16 carbonos lineares, são sólidos. A presença de outros hidrocarbonetos e impurezas alteram a solubilidade das parafinas, e retardam a sua solidificação (8). Nos reservatórios em que o petróleo encontra-se a altas temperaturas, a solubilidade das parafinas é suficientemente alta para mantê-las totalmente dissolvidas na mistura. Nestas condições, o petróleo parafínico comporta-se como um fluido Newtoniano com baixa viscosidade. No momento em que o petróleo deixa o reservatório, a sua temperatura começa a cair em função da temperatura menor na qual é exposto no ambiente. A solubilidade das parafinas de alto peso molecular cai rapidamente com a redução da temperatura. Portanto, estas moléculas começam a formar cristais estáveis a baixas temperaturas (21).

Dependendo do tipo de óleo, a composição da porção de parafinas pode variar entre alta concentração de n-alcanos de menor peso molecular até maioria de iso-alcanos e ciclo-alcanos de alto peso molecular (6). As parafinas de alto peso molecular são responsáveis por grandes problemas no transporte e processamento de petróleo (21).

A indústria do petróleo define parafina como quase todo sólido orgânico

que aparece como resultado de um resfriamento. Nos laboratórios de análises de petróleo, a parafina é separada a partir do resfriamento do petróleo bruto (por exemplo, -30°C). Em seguida, o resíduo sólido é lavado com um solvente que remove os asfaltenos e outros materiais não parafínicos, e então, filtrado (11).

Bomba (10) definiu petróleo parafínico como um petróleo com alto conteúdo de parafinas, que frequentemente apresenta um alto PP e baixo grau API de densidade.

A separação da parafina sólida do petróleo acontece principalmente durante o resfriamento do óleo. A precipitação depende ainda de outras variáveis termodinâmicas, como pressão e composição (22). Os petróleos em reservatórios *offshore* encontram-se em condições de temperaturas entre 70 e 150°C e pressões que podem variar entre 8.000 a 15.000 psi (23). Quando eles contêm altos teores de parafina, estas encontram-se totalmente dissolvidas, assim o petróleo comporta-se como um fluido Newtoniano com baixa viscosidade (50). Porém, durante a produção, o óleo sofre um resfriamento ao atingir o leito marinho no qual a água do mar pode chegar até 4°C , em profundidades elevadas (51).

A precipitação de parafinas causa problemas de transporte e produção de petróleo, como deposição de parafinas e gelificação do óleo. A deposição de parafinas causa uma redução no diâmetro do duto e aumento da viscosidade aparente, aumentando a perda de carga do escoamento. A gelificação causa um aumento da pressão de reinício de escoamento após *Shutdown*. Para os estudos de garantia de escoamento relacionados aos óleos parafínicos, existem duas propriedades importantes a serem determinadas: a TIAC e o PP (22). A TIAC é a temperatura na qual as parafinas começam a precipitar, chamada de Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (22). Já o PP, *Pour Point* ou Ponto de Fluidiez, é a temperatura acima da qual o petróleo ainda consegue escoar (11).

No PP, quando 2% a 3% da parafina se cristaliza, há a formação de uma rede cristalina porosa na qual o óleo é trapeado, formando um gel (34). O ponto de gelificação depende, não só da quantidade de parafina cristalizada, mas como também do tamanho e dos formatos dos cristais de parafina. A formação dos cristais é por sua vez, altamente influenciada pelo histórico térmico do petróleo (5). O PP (Ponto de fluidiez) representa fisicamente o balanço entre as forças viscosas e forças gravitacionais, no qual o efeito viscoso supera ligeiramente o efeito gravitacional. A determinação do PP é feita a partir da observação do não escoamento da mistura em um determinado período de tempo. O efeito viscoso está relacionado com a quantidade de parafina cristalizada e gelificada

na temperatura em que o teste é realizado. Ter um alto PP não é sinônimo que o petróleo é pesado. Existem muitos petróleos pesados que exibem altos pontos de fluidez, mas petróleos leves e de médio grau API também podem exibir altos pontos de fluidez (11).

Utilizando as temperaturas de PP e TIAC como referências, o comportamento reológico dos petróleos parafínicos pode ser dividido em 3 regiões (22):

1. Uma região definida por temperaturas acima da TIAC, onde o fluido comporta-se como Newtoniano e não há problemas de precipitação de parafinas;
2. Uma região abaixo do PP, onde o fluido apresenta um comportamento não-Newtoniano e onde pode ocorrer gelificação em condições de repouso;
3. Uma região intermediária com comportamento não-Newtoniano, que é definida pelas temperaturas entre TIAC e PP.

Monger Mc-Clure et al (52) compararam várias técnicas para determinação da TIAC em petróleos parafínicos. As técnicas estudadas foram desde simples experimentos de Dedo Frio, Método Visual ASTM D2500-66, *Filter Plugging*, até técnicas sofisticadas de Microscopia CPM (*Cross Polar Microscopy*), Microscopia de Varredura e Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC). Eles recomendaram o uso de DSC e CPM para medição da TIAC em amostras de petróleo (22).

Chang et al (2000) (27) fizeram observações do petróleo parafínico gelificado utilizando métodos de microscopia e relataram que a estrutura cristalina formada depende fortemente da temperatura e taxa de resfriamento. O tempo em que a amostra ficou submetida a temperatura constante, antes e após a gelificação não teve influência nos resultados obtidos por eles. Ewkeribe et al (2008) (53) afirmam que o comportamento reológico é função da composição do óleo, da taxa de resfriamento e do histórico de cisalhamento durante todo o resfriamento que a amostra foi submetida. Venkatesan et al (2005) (23) estudaram a influência dos asfaltenos na cristalização de parafinas. Foi observado que a presença de asfaltenos induz a formação de cristais menores, reduz a temperatura de gelificação e a resistência da rede cristalina. Misra et al (1995) (54) afirmaram que os asfaltenos agem como inibidores da cristalização de parafinas.

A influência da estrutura de gel nas propriedades reológicas do petróleo parafínico é observada no aparecimento da tensão limite de escoamento e no aumento da viscosidade aparente. A tensão limite de escoamento estática pode ser determinada pela *flow curve* sendo a tensão correspondente à taxa de

deformação zero e é um parâmetro importante no projeto de dutos para o transporte de petróleo (11). A tensão de escoamento no ponto de fluidez ou a força do gel de um petróleo cru é frequentemente um dado mais útil que a tensão no ponto de cristalização, pois com ele é possível estimar a pressão necessária para reiniciar o escoamento para projetar um sistema de escoamento (55).

2.2

Tensão Limite de Escoamento

O conceito de tensão limite de escoamento foi proposto na mecânica dos fluidos inicialmente por Bingham (13) em 1916 para uma classe de fluidos chamados viscoplásticos. Os fluidos viscoplásticos necessitam de uma tensão maior do que um valor crítico (tensão limite de escoamento) para iniciar o escoamento irreversível. No modelo de fluido de Bingham, as contribuições dos comportamentos sólido e líquido são somadas para encontrar a tensão total τ (18). Neste modelo, o fluido comporta-se como um corpo rígido quando as tensões aplicadas estão abaixo da tensão mínima, τ_0 , mas tem comportamento Newtoniano quando as tensões são iguais ou maiores que τ_0 .

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}, \quad se \quad \tau \geq \tau_0 \quad (2-1)$$

$$\dot{\gamma} = 0, \quad se \quad \tau < \tau_0 \quad (2-2)$$

Em 1926, Herschel e Bulkley (19) propuseram uma generalização do modelo de Bingham incorporando o modelo *Power Law*, onde foi possível representar o comportamento não linear para tensões superiores a τ_0 . O modelo de Herschel-Bulkley é definido matematicamente como:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma}^n, \quad se \quad \tau \geq \tau_0 \quad (2-3)$$

$$\dot{\gamma} = 0, \quad se \quad \tau < \tau_0 \quad (2-4)$$

Onde n é o índice de comportamento do fluido após o escoamento, caracterizando um fluido Dilatante quando $n > 1$, um fluido Pseudoplástico quando $n < 1$ e um fluido Newtoniano quando $n = 1$, retornando a hipótese original de Bingham. Com base nesses modelos iniciais, várias pesquisas

propuseram diferentes equações para relacionar tensão e taxa de cisalhamento para diferentes materiais, e nesses modelos, a tensão limite foi encontrada a partir da extrapolação de dados da *flow curve* para valores de taxa de cisalhamento igual a zero (15).

Nos modelos mencionados anteriormente, a tensão limite é considerada como sendo a transição entre o comportamento de sólido elástico e um líquido viscoso.

Um dos primeiros a descrever o comportamento viscoelástico dos fluidos complexos, Houwink (20) apresentou um modelo de duas tensões limites de escoamento, no qual foi separado o comportamento elástico do comportamento plástico em dois valores diferentes.

Chang et al (14) (15) (42) descreveram um modelo de reinício de escoamento para petróleo parafínicos com três tensões de início de escoamento baseado na equação proposta por Kraynik em 1990. Neste modelo, foram utilizadas as técnicas de *creep*, *creep recovery* e testes oscilatórios para determinar os três valores de tensões divididas em tensão limite elástica, tensão limite estática e tensão limite dinâmica (12).

Oldroyd (1947) (24) incorporou o comportamento elástico em um modelo viscoplástico que considera uma expressão nos moldes de sólido Hookeano para o comportamento do material abaixo da tensão limite. Nesta equação, existe uma equivalência entre a tensão limite e a deformação limite (12). A relação proposta por Oldroyd é descrita como:

$$\tau = \tau_y + \mu_p \dot{\gamma}, \quad se \quad \tau \geq \tau_y \quad (2-5)$$

$$\tau = G\gamma, \quad se \quad \tau < \tau_y \quad (2-6)$$

Sendo μ_p a viscosidade plástica, γ a deformação, $\dot{\gamma}$ a taxa de deformação e G o módulo elástico.

O comportamento viscoelástico dos materiais é comumente representado na literatura a partir da associação de molas e amortecedores em série e em paralelo. A componente viscosa é representada por um cilindro com êmbolo preenchido com fluido puramente viscoso que segue a lei de Newton da viscosidade (Equação 2-7), e a componente elástica é representada por uma mola com o comportamento regido pela Lei de Hooke (Equação 2-8) (36) (29).

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \tag{2-7}$$

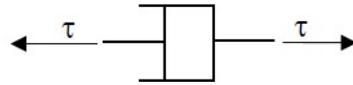


Figura 2.1: Modelo mecânico para a componente viscosa de um fluido

$$\tau = G\gamma \tag{2-8}$$



Figura 2.2: Modelo mecânico para a componente elástica de um fluido

No modelo de Kelvin-Voight, os elementos viscosos e elásticos estão associados em paralelo (Figura 2.3). Nesse modelo, as deformações nos dois elementos são iguais e a tensão total é igual à soma das tensões de cada elemento. A equação constitutiva pode ser descrita como:

$$\tau = G\gamma + \eta \dot{\gamma} \tag{2-9}$$

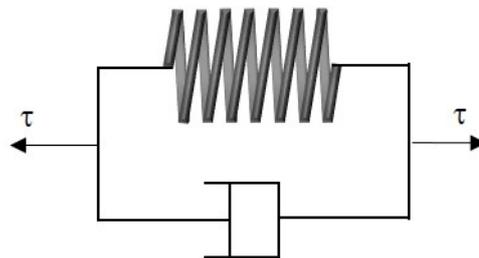


Figura 2.3: Modelo mecânico do fluido de Kelvin-Voight

A associação em série de um elemento elástico com um elemento viscoso conduz ao modelo do fluido de Maxwell (Figura 2.4). Neste modelo, os dois elementos recebem a mesma tensão e a deformação total é a soma da deformação de cada elemento. A equação constitutiva é desse modelo é definida como:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\tau}}{G} + \frac{\tau}{\eta} \quad (2-10)$$

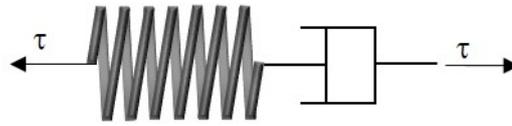


Figura 2.4: Modelo mecânico do fluido de Maxwell

Diversos pesquisadores desenvolveram modelos constitutivos complexos para descrever o comportamento dos fluidos elastoviscopoplásticos, associando modelos mecânicos de molas e amortecedores. Por exemplo, um dos modelos clássicos é o modelo Linear Padrão, que associa um elemento de Maxwell em paralelo com uma mola. Outras generalizações desses modelos são o modelo de Maxwell Generalizado e o modelo de Voight Generalizado. No modelo de Maxwell Generalizado, um elemento de Kelvin-Voight e dois elementos de Maxwell são associados em paralelo, enquanto que no modelo de Voight Generalizado, um elemento de Maxwell e dois elementos de Kelvin-Voight são associados em série (36).

Tipicamente, o comportamento não-Newtoniano dos petróleos parafínicos incluem a dependência da viscosidade com a taxa e o tempo de cisalhamento, além de outros fatores já citados (41)(15).

Tixotropia é o termo utilizado para classificar os fluidos que possuem uma dependência do tempo para quebrar uma estrutura em particular sob condições de alto cisalhamento, seguido por reconstrução estrutural em condição de baixo cisalhamento (9).

O comportamento tixotrópico é modelado, na maioria das vezes, através da introdução de um parâmetro estrutural, denominado λ , que representa o nível da organização interna da microestrutura do material. Comumente, os modelos de tixotropia incluem uma equação para o λ que descreve o comportamento transiente do material, e representa a competição entre o termo de construção e quebra da microestrutura (12).

Souza Mendes e Thompson (2012) (12) fizeram uma revisão dos modelos existentes na literatura para representar os materiais elastoviscopoplásticos tixotrópicos. Eles afirmaram que a quebra da microestrutura, e conseqüentemente o escoamento, ocorre quando a tensão imposta ao material supera as forças intermoleculares que ligam as unidades estruturais.

Alguns autores debatem a existência da tensão limite de escoamento, esta discussão é focada principalmente na definição de tensão limite: A tensão

mínima abaixo da qual não existe escoamento irreversível (14). Barnes & Walter (16) afirmaram que a tensão mínima de escoamento é um valor limitado pela sensibilidade do reômetro e apresentaram valores de tensão limite mais baixos para vários materiais conhecidos e já estudados em trabalhos anteriores, demonstrando que não existe um valor verdadeiro para tensão limite.

Muitos autores consideram a tensão limite de escoamento como uma “realidade da engenharia” (14). Barnes (17) a considera um conceito muito útil para propósitos práticos desde que definida corretamente como um parâmetro de *curve fitting* no modelo de um fluido.

2.2.1

Pressão mínima para escoamento

Quando um petróleo parafínico resfria dentro de um tubo até a temperatura abaixo do PP, uma certa pressão é necessária para reiniciar o escoamento. A pressão de reinício está relacionada a propriedade reológica tensão limite de escoamento. A tensão mínima necessária para deslocar um petróleo parafínico completamente gelificado da parede interna de um duto depende da tensão limite de escoamento e do diâmetro do duto. A Figura 2.5 mostra o balanço de forças em um duto em condições dinâmicas e estática (11).

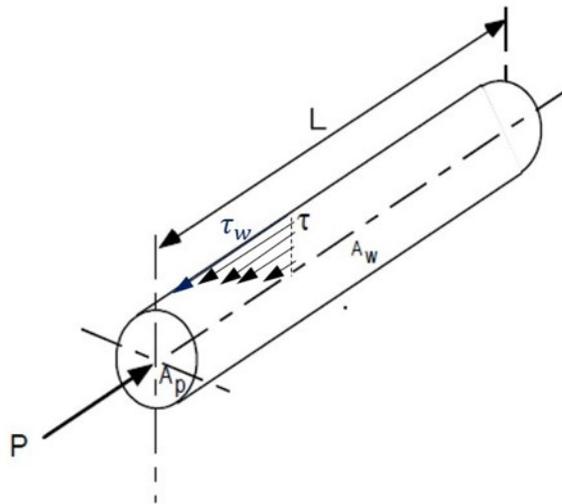


Figura 2.5: Balanço de forças em um elemento de fluido cilíndrico.

A determinação da pressão de reinício de escoamento em petróleos parafínicos gelificados a partir de uma simples medida de tensão limite de escoamento é complexa devido a não uniformidade da força do gel na seção transversal do duto. Para o reinício de escoamento em dutos contendo petróleo parafínico gelificado, deve ser levado em consideração o comportamento complexo espacial

e temporal (32). Chang et al (1999) (14) consideraram esse tipo de comportamento de escoamento observando diferentes estágios do reinício de escoamento em um duto isotérmico.

Chang et al (1998) (15) observaram três estágios diferentes da fratura no gel, separadas pelas seguintes características: Tensão elástica τ_e (em tensões maiores que τ_e deformação não é mais elástica e o estado inicial não é mais recuperado ao retirar a tensão), tensão estática τ_s (em tensões maiores que τ_s o gel quebra e o óleo começa a escoar, o que significa que a taxa de cisalhamento se torna diferente de zero) e tensão dinâmica τ_d , que se correlaciona com a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ em condições de escoamento segundo o modelo de fluido de Bingham. Entretanto, outros fatores podem afetar o comportamento do reinício. Perkins e Turner estudaram o comportamento de dutos preenchidos com geis e observaram que a compressibilidade do gel tem um papel importante no procedimento de reinício. Lee et al (39) mostraram que é possível que petróleo parafínico gelificado quebre ou escoe através dos mecanismos de falhas adesiva ou coesiva.

Foi demonstrado em estudos que a parafina se deposita na parede interna do duto se a temperatura da parede for abaixo da TIAC do óleo. Essa camada incipiente de parafina é o primeiro passo para a formação do gel na parede do duto. A combinação do gradiente de temperatura e difusão das moléculas de parafina formadas em direção da parede mostrou ser responsável pelo endurecimento ou envelhecimento da parafina depositada mais próxima a parede do duto. Além disso, a não uniformidade das taxas de resfriamento ao longo do duto pode resultar em um gel espacialemente não homogêneo (32).

Um modelo matemático para escoamento em um duto com petróleo parafínico demanda a solução das equações da continuidade e da conservação da quantidade de movimento, e o fluido deslocante incorpora equações transientes relevantes. Geralmente, a inércia é desprezada e a equação da quantidade de movimento é resumida simplesmente a um balanço de forças que relaciona a queda de pressão e a tensão cisalhante na parede. Tal modelo pode prever o tempo para deslocar o volume de óleo pelo duto, assim com determinar a pressão de reinício de escoamento (30) (31).

A pressão prevista para reinício de escoamento se relaciona com a tensão de escoamento de acordo com a expressão mostrada abaixo (11):

$$\Delta P = \frac{4\tau_w L}{D} \quad (2-11)$$

Onde P é Pressão para reinício de escoamento (Pa), τ_w é a tensão limite

de escoamento (P_a), L é o comprimento da tubulação (m) e D é o diâmetro interno da tubulação (m).

As hipóteses utilizadas para obter a Equação 2-11 a partir do balanço de forças são:

1. A tensão no sentido radial é desprezível em relação a tensão no sentido axial;
2. As forças de inércia são desprezíveis;
3. O fluido é incompressível;
4. O duto está completamente preenchido com petróleo parafínico gelificado.

Na prática, a pressão de reinício de escoamento é muito menor que a determinada pela equação acima (38). Gonçalves et al (2013) consideram a Equação 2-11 muito conservadora e que em alguns casos a pressão necessária para reiniciar o escoamento calculada é em torno de 20 a 30 vezes maior do que a medida (48).

As considerações 1 e 2 podem ser admitidas como razoáveis, pois no problema de reinício de escoamento, é considerado que a velocidade é zero ou muito pequena e o escoamento laminar interno em um duto extenso deve ter taxa de cisalhamento apenas na direção axial. As hipóteses 3 e 4 são alguns dos responsáveis pela diferença encontrada entre a Equação 2-11 e a pressão de reinício medida.

Phillips et al (2011) (4) reportaram que o petróleo parafínico gelificado contrai-se ao ser resfriado e cria espaços vazios entre o fluido e a parede interna do duto. Esse fenômeno diminui a pressão necessária para reiniciar o escoamento, pois a tensão na parede cai consideravelmente. Portanto, a consideração 4 não é uma hipótese razoável. Além dos espaços vazios entre a parede e o fluido, Phillips et al mostrou que no interior do duto também são formados espaços vazios, o que faz com que o petróleo parafínico gelificado seja um fluido compressível e a consideração 3 seja inválida (4)(49).

Luthi (2013) (40), estudou a complexidade do processo de reinício de escoamento. Foi observado que a quebra da estrutura de gel depende da contração térmica, efeitos térmicos, tixotropia, compressibilidade e envelhecimento da parafina, que faz com que a tensão limite seja uma variável dependente do tempo. Luthi afirmou que as pressões de repartida calculadas são superestimadas, pois consideram que a fratura ocorre simultaneamente em todo o comprimento do gel (7).

Davidson et al (2007) (31) desenvolveram um modelo de reinício que leva em consideração o fluxo multifásico, intermitente e compressível de um óleo gelificado. Eles consideraram o duto inicialmente preenchido com *plugs* de óleo separados por bolsão de gás. Os resultados da simulação obtidos nesse estudo mostraram que a pressão inicial e a localização do bolsão de gás influenciam o deslocamento *plug* de óleo localizado após o bolsão de gás mas tem pouco efeito no tempo de deslocamento do *plug* de óleo anterior ao bolsão de gás. No reinício de escoamento dos *plugs* de óleo separados por um bolsão de gás, a estrutura de gel começou a ser quebrada quando foi aplicada uma diferença de pressão no duto e a tensão cisalhante aplicada foi maior que a tensão limite de escoamento do primeiro *plug* de óleo. Foi verificado no estudo que a natureza tixotrópica do óleo gelificado resultou em uma redução progressiva da tensão limite de escoamento e da viscosidade, levando a um aumento da vazão e redução do tempo de deslocamento quando comparado ao modelo sem dependência do tempo.

2.3

Contração Térmica

A contração térmica do petróleo parafínico é um fenômeno ainda pouco estudado. Muitos dos modelos desenvolvidos tratam o petróleo parafínico gelificado como um fluido incompressível e superestimam o valor da pressão de reinício de escoamento (39).

Durante o resfriamento do petróleo abaixo do valor da TIAC, ocorre a cristalização da parafina com aumento da densidade do óleo, redução do volume total e aparecimento de alguns espaços preenchidos com gás. A formação desses espaços “vazios” como resultado do encolhimento térmico faz com que o petróleo parafínico gelificado seja um fluido compressível (46).

Henaut et al (1999) (37) utilizaram técnicas de difração de raio-X para visualizar os espaços com gás e calcular a contração do óleo parafínico. A Figura 2.6 mostra o perfil dos espaços com gás na seção transversal de um tubo transparente após o resfriamento de 65°C para 20°C. Para a primeira imagem (a), foi utilizada a taxa de resfriamento de 1°C por minuto, e na segunda imagem (b), foi utilizada a taxa de resfriamento de 0,01°C por minuto. Foi reportado que, para baixas taxas de resfriamento, a tensão limite de escoamento obtida foi maior que para menores taxas de resfriamento.

Henaut et al também realizaram testes onde as amostras de petróleo gelificado foram comprimidas e calcularam uma redução de volume de 7% para resfriamento de 65°C até 23°C e 12% para um resfriamento de 65°C até 8°C. Este estudo concluiu que a contração que ocorre no petróleo parafínico

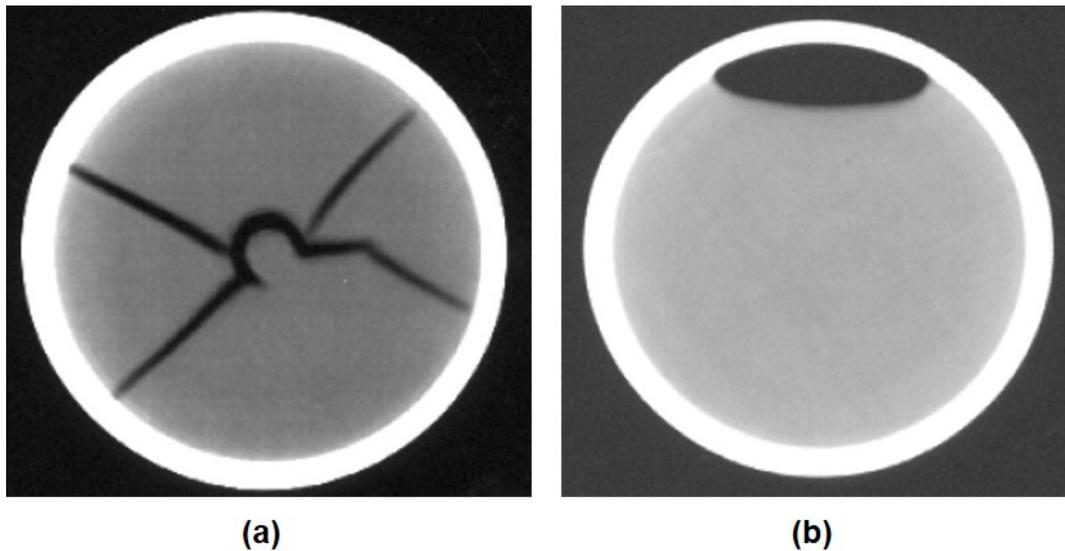


Figura 2.6: Visualização através de técnica de difração de raio X para um petróleo parafínico gelificado resfriado rapidamente (a) e lentamente (b). (37)

ao gelificar tem grande importância e influencia as propriedades mecânicas.

Van Der Geest et al (2015) (49) estudaram a influência da contração do petróleo parafínico gelificado no reinício de escoamento. Foi desenvolvida uma célula PVT para cálculo da contração e foram medidas as pressões de reinício de escoamento. Foi verificado que a contração térmica tem uma influência maior na pressão de reinício de escoamento que as características reológicas do fluido.

Chala et al (2015) (25)(26) (35) utilizaram técnicas de ressonância magnética para visualizar a contração ao longo de uma seção de duto preenchido com petróleo parafínico gelificado. Foram aplicadas várias taxas e temperaturas de resfriamento nas amostras de óleo e os valores de fração de vazios encontrados variaram de 11,3% a 6,58%. A Figura 2.7 mostra o perfil de um duto com petróleo parafínico gelificado e a formação dos espaços vazios na geratriz superior da tubulação.

Phillips et al (2011) investigaram a formação de gradientes de pressão durante o resfriamento e gelificação de um petróleo parafínico. Eles afirmaram que existe uma tendência dos espaços vazios aglomerarem-se, um fenômeno que foi definido com *Shrinkage Flow* (4). Também foi detectada a formação de zonas de baixas pressões, ou um vácuo parcial na região onde foram encontrados os espaços vazios.

Em escoamento multifásico, o encolhimento causado pela mudança de densidade durante o resfriamento combinado com a liberação de gases que estão dissolvidos no petróleo resulta na segregação do óleo em regiões separadas por

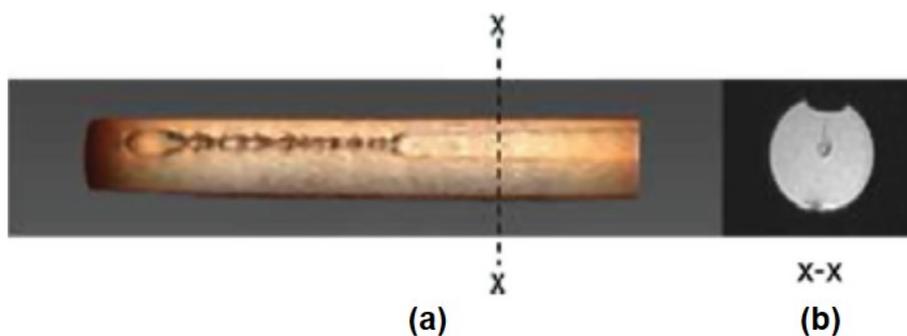


Figura 2.7: Visualização 3D (a) e da seção transversal (b) de um duto com petróleo parafínico gelificado (35)

seções cheias de gás (31). No estudo realizado por Davidson et al, foi verificado que a localização de um bolsão de gás entre dois *plugs* de óleo influencia a pressão mínima para escoamento, o que pode significar que a forma como é distribuída a fração de vazios resultante da contração do óleo ao gelificar tem uma grande relevância no processo de reinício de escoamento.

3

Materiais e Métodos

Neste capítulo, são apresentados os materiais e as metodologias experimentais utilizados para obtenção dos resultados. A metodologia do estudo foi dividida em quatro etapas experimentais:

- ▷ Seleção dos Fluidos;
- ▷ Determinação da Tensão Limite de Escoamento;
- ▷ Reinício de Escoamento;
- ▷ Medição da Contração Térmica.

Em Seleção dos Fluidos, são apresentados os critérios para a escolha dos fluidos e a análises realizadas. No tópico Determinação da Tensão Limite de Escoamento, é apresentada a metodologia para encontrar a TLE através de testes de reologia. Em Reinício de escoamento, são mostrados os equipamentos e a metodologia da bancada experimental de reinício para obtenção da pressão mínima para escoamento em uma tubulação circular e cálculo da tensão efetiva de escoamento. Finalmente, no tópico Medição da Contração, são apresentados os dois métodos desenvolvidos neste estudo para estimativa da redução de volume quando o petróleo parafínico é resfriado e gelificado.

3.1

Seleção dos Fluidos

O primeiro desafio desse estudo foi selecionar os fluidos que representassem o petróleo parafínico. O petróleo bruto é uma mistura de hidrocarbonetos complexa que apresenta diversos grupos funcionais como parafinas, compostos aromáticos, resinas, asfaltenos, podendo conter também diferentes materiais inorgânicos (21). Os diferentes compostos no petróleo influenciam a forma de cristalização das parafinas (43).

O petróleo bruto comporta-se como um fluido Newtoniano com baixa viscosidade quando submetido a altas temperaturas, como nas condições de reservatório, em que as parafinas que encontram-se totalmente dissolvidas. Entretanto, nas condições próximas à temperatura do fundo do mar em águas

profundas (aproximadamente 4°C), o petróleo parafínico gelifica e possui um comportamento não-Newtoniano (50).

Inicialmente, foram determinadas as características desejáveis para simular o petróleo parafínico nos experimentos realizados:

1. Concentração de parafina conhecida: Possibilita a comparação dos resultados em função da composição;
2. Estabilidade química: Garante a repetibilidade dos testes realizados;
3. Comportamento de gel a temperatura de 4°C: Comportamento encontrado no petróleo parafínico, objeto do presente estudo;
4. Comportamento Newtoniano a alta temperatura: Fluidos Newtonianos não exibem histórico térmico e de cisalhamento, portanto toda a manipulação realizada nos experimentos com o fluido quente não exerce influência nos resultados encontrados;
5. Além de simular um petróleo parafínico, os fluidos escolhidos devem apresentar uma pressão mínima para escoamento compatível com o limite de pressão do experimento de reinício de escoamento de 10 bar.

3.1.1

Composição dos Fluidos

Foram utilizados os seguintes materiais na formulação dos fluidos:

- ▷ Parafina sólida mp 58-62°C Sigma Aldrich;
- ▷ Óleo mineral Morlina S2 B2 Shell (utilizado nos Fluidos 1 a 7);
- ▷ Óleo mineral de farmácia, fabricante União Química (utilizado no Fluido 8);
- ▷ Querosene desodorizado Sigma Aldrich (utilizado nos Fluidos 1, 3, 4, 5, 6 e 7).

As composições testadas são mostradas na Tabela 3.1:

Tabela 3.1: Composições de fluidos testados

Fluido	Parafina (% em massa)	Querosene (% em massa)	Óleo Mineral (% em massa)	Fabricante do Óleo Mineral
1	3	48,5	48,5	Morlina S2 B2 Shell
2	5	0	95	Morlina S2 B2 Shell
3	5	32	63	Morlina S2 B2 Shell
4	5	47,5	47,5	Morlina S2 B2 Shell
5	7	46,5	46,5	Morlina S2 B2 Shell
6	10	30	60	Morlina S2 B2 Shell
7	10	45	45	Morlina S2 B2 Shell
8	10	0	90	União Química

3.1.2

Metodologia de Preparo dos Fluidos

Os fluidos foram formulados seguindo a mesma metodologia experimental, conforme descrito a seguir:

- (i) Pesagem da parafina sólida;
- (ii) Aquecimento da parafina até ocorrer a fusão total;
- (iii) Mistura do óleo mineral, previamente aquecido a 50°C, com auxílio de um misturador magnético;
- (iv) Mistura do querosene previamente aquecido a 50°C, para os casos de fluidos com diluição em querosene;
- (v) Agitação por duas horas do fluido com auxílio de um misturador magnético.

3.1.3

Características dos Fluidos

Foi verificado se os fluidos formulados atendiam aos itens listados anteriormente nas características desejáveis para os experimentos.

Uma vez que os fluidos foram formulados no laboratório e as composições eram conhecidas, o item 1 já era naturalmente satisfeito para todos os fluidos.

O Fluido 8 foi o único que foi formulado com óleo mineral de farmácia e foi descartado logo no início do estudo pois o óleo mineral vem acondicionado em pequenos frascos de 100 mL e pode haver pequenas diferenças de viscosidade entre lotes diferentes.

O atendimento ao item 3 foi confirmado em todos fluidos analisados com um teste simples de escoamento gravitacional: Um *becker* contendo o fluido analisado foi resfriado a 4°C e o fluido foi gelificado. Ao ser invertida a posição do *becker*, não foi verificado o escoamento do fluido gelificado.

A verificação do item 4 foi realizada após a etapa de verificação do item 5, em função da quantidade de testes que seriam necessários realizar. O comportamento Newtoniano em altas temperaturas dos fluidos escolhidos é mostrado no tópico 3.1.4.

Para a verificar o atendimento ao item 5, ou seja, se a pressão de escoamento ultrapassaria o limite de pressão da bancada experimental, foi realizada uma avaliação qualitativa da tensão limite de escoamento (tópico 3.1.3.3) feita a partir de testes de rampa de tensão.

O equipamento utilizado para os testes de rampa de tensão foi o reômetro Physica MCR 301 Anton Paar com geometria de placas paralelas, conforme mostrado na Figura 3.1.

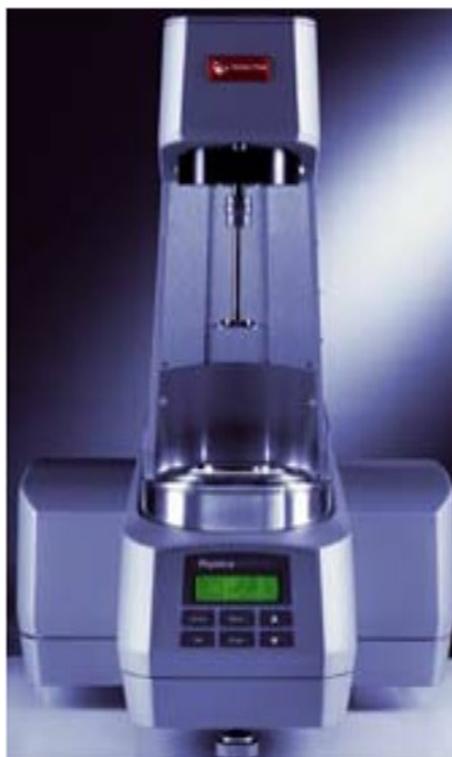


Figura 3.1: Reômetro Anton Paar Physica MCR 301

A geometria de placas ranhuradas (*cross hatch*) foi escolhida para evitar o deslizamento típico que pode ocorrer nas amostras com frações de parafinas. A geometria de placas paralelas com diâmetro de 50 mm é mostrada na Figura 3.2, a seguir.

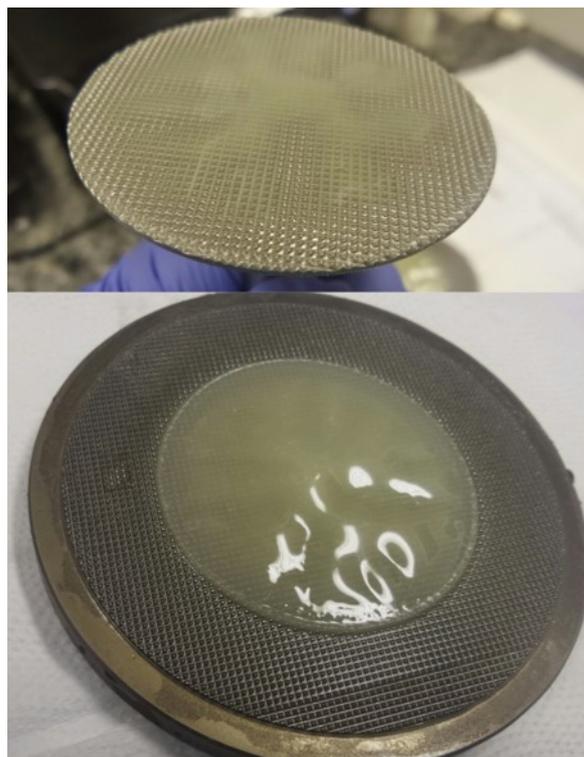


Figura 3.2: Geometria de placas paralelas ranhuradas com diâmetro de 50 mm

O reômetro MCR 301 é equipado com placa Peltier, que faz o controle de temperatura possibilitando a aplicação da mesma taxa de resfriamento observada na bancada experimental do reinício de escoamento. Desta forma, mantendo a mesma taxa de resfriamento de $0,2^{\circ}\text{C}/\text{min}$, os valores de tensão encontrados nos dois métodos (reológico e bancada experimental) poderão ser comparados posteriormente. O processo de gelificação é influenciado pela taxa de resfriamento do duto, pois o gradiente de temperatura age em conjunto com o processo de difusão das moléculas de parafina presentes no gel em formação (47). Um ponto importante da etapa dos testes reológicos é garantir que todas as amostras tenham o mesmo histórico térmico, portanto, antes de qualquer teste reológico, o fluido analisado passou por um pré-tratamento que foi desenvolvido baseado na metodologia proposta por Marchesine et al (41).

3.1.3.1

Pré-tratamento da amostra

Para evitar que ocorram diferenças no histórico térmico e de cisalhamento nas amostras de fluidos analisadas, proveniente das variações naturais no local de armazenamento, foi aplicado um pré-tratamento nas amostras antes de todos os testes reológicos realizados.

A metodologia adotada é descrita a seguir:

- ▷ Agitar o recipiente de armazenamento do fluido;
- ▷ Aquecer da amostra à 50°C durante 30 minutos para dissolver todos os cristais de parafina;
- ▷ Aquecer a geometria a 50°C;
- ▷ Transferir o fluido com auxílio de uma seringa para a geometria do reômetro;
- ▷ Ajustar o *gap* de início de teste;
- ▷ Manter a temperatura da amostra em 50°C por 30 minutos;
- ▷ Iniciar o teste reológico.

3.1.3.2 Avaliação do Gap

Foi avaliada a influência do *Gap* nos testes realizados nas geometrias de placas paralelas. Esta etapa se faz necessária para que as grandezas medidas sejam independentes da distância entre as placas da geometria utilizada.

O estudo foi simplificado em virtude do grande número de fluidos estudados. Os fluidos 5 e 8 foram utilizados como parâmetro para os demais fluidos devido ao maior número de cristais presentes em função da alta concentração de parafina.

As amostras foram submetidas a testes rotacionais com *Gaps* diferentes, mantendo a taxa de cisalhamento constante e resfriamento de 50°C até 4°C, com taxa de 0,2°C por minuto. Foram utilizadas as menores taxas de cisalhamento possíveis para manter o torque mínimo do equipamento, com o objetivo reduzir a influência do cisalhamento no tamanho dos cristais formados durante o resfriamento, e na tentativa de manter a microestrutura do gel formado, a mais próxima possível do caso de resfriamento estático que foi aplicado nas etapas seguintes deste estudo. Para os fluidos 5 e 8, foram utilizadas as taxas de cisalhamento de $1s^{-1}$ e $5s^{-1}$, respectivamente. Os *Gaps* estudados foram 1,5 mm, 1,7 mm, 1,8 mm e 2,0 mm para o fluido 5 e 1,0 mm, 1,3 mm e 1,5 mm para o fluido 8.

Os resultados são mostrados na Figuras 3.3 e 3.4.

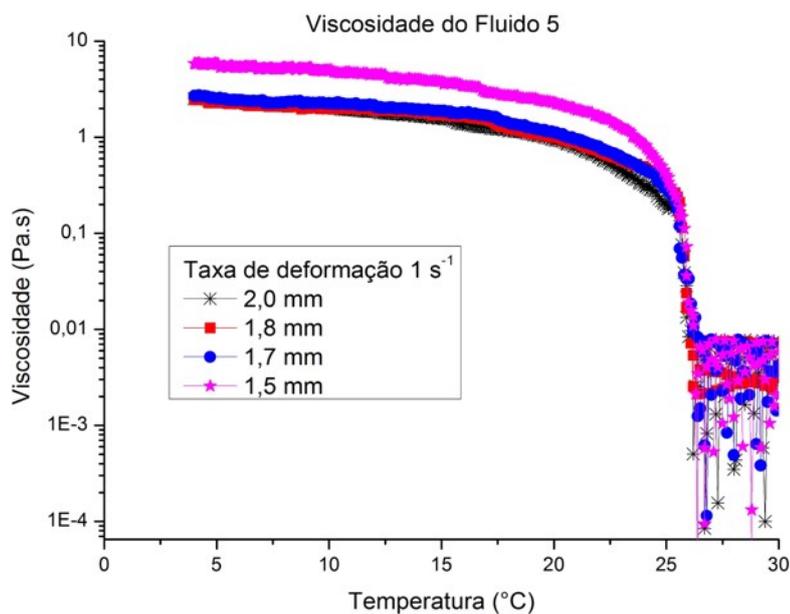


Figura 3.3: Teste de resfriamento sob cisalhamento à taxa de 1 s^{-1} para o Fluido 5

Observando a Figura 3.3, é possível verificar que a viscosidade medida com o *Gap* de 1,5 mm apresentou valores maiores do que as medições com os *Gaps* de 1,7 a 2,0 mm. Os valores de viscosidade medidos com *Gap* de 1,7 mm, 1,8 mm e 2,0 mm se mostraram coincidentes. Portanto, o *Gap* de 1,7 mm foi considerado o mínimo a ser utilizado nessa geometria para o Fluido 5.

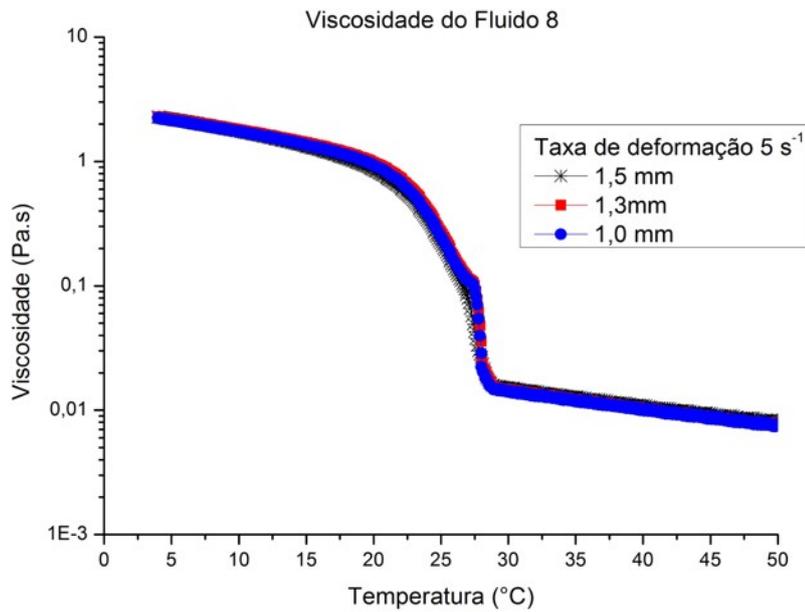


Figura 3.4: Teste de resfriamento sob cisalhamento à taxa de $5s^{-1}$ para o Fluido 8

Na Figura 3.4, é possível verificar que os valores de viscosidade medidos com todos *Gaps* se mostraram coincidentes. Entretanto, na região da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC), a viscosidade apresentou uma dispersão maior dos valores medidos. Portanto, o *Gap* de 1,5 mm foi considerado o mínimo a ser utilizado nessa geometria para o Fluido 8.

Extrapolando os resultados de avaliação do *Gap* feita para os Fluidos 5 e 8, foi considerado um *Gap* mínimo de 1,7 mm para Fluidos 1 a 5 e um *Gap* mínimo de 1,5 mm para os Fluidos 6 a 8. Após a definição dos *Gaps* mínimos, os testes para a estimativa da tensão limite de escoamento foram executados.

3.1.3.3 Rampa de tensão

O teste de rampa de tensão foi executado para determinar um valor aproximado da tensão de limite de escoamento (TLE). Conforme mencionado no capítulo anterior, a tensão limite de escoamento se relaciona com a pressão mínima de escoamento através da equação abaixo.

$$\Delta P = \frac{4\tau_w L}{D} \quad (3-1)$$

Onde ΔP é a diferença de pressão mínima para reinício de escoamento

(Pa), τ_w é a tensão de escoamento na parede da tubulação (Pa), L é o comprimento da tubulação (m) e D é o diâmetro interno da tubulação (m).

A partir dessa relação, é possível prever a pressão teórica de reinício de escoamento necessária para cada fluido nos testes da bancada de reinício de escoamento. Os valores obtidos no teste de rampa de tensão medida têm duas funções importantes neste estudo:

- (i) Verificar se a pressão calculada para iniciar o escoamento do fluido é compatível com a pressão máxima disponível no circuito experimental de reinício de escoamento;
- (ii) Fornecer um valor estimado de tensão como ponto de partida para os testes de *creep* para a determinação da TLE.

O teste de rampa de tensão foi executado seguindo a metodologia descrita abaixo:

- ▷ Pré-tratamento da amostra com *Gap* de 2,0 mm;
- ▷ Resfriamento estático da amostra de 50°C para 4°C com taxa de 0,2 °C por minuto;
- ▷ Ajuste do *Gap* para compensar a contração térmica. Nesta etapa, foi utilizado o *Gap* de 1,8 mm para os Fluidos 1 a 4, *Gap* de 1,7 mm para o Fluido 5 e *Gap* de 1,5 mm para os Fluidos 6 a 8;
- ▷ Início da rampa de tensão com valores diferentes para cada fluido dependendo da faixa de investigação de TLE.

Para todos os fluidos, foram executados os testes de rampa variando a tensão de 10 a 3000 Pa em um intervalo de 240 minutos. Para os fluidos escolhidos para continuação do estudo, foram executados testes com intervalo de tensão menor para melhorar a aproximação do valor de tensão limite de escoamento a ser determinado pelo teste de tensão constante.

A Tabela 4.1 mostra os valores de tensão limite de escoamento aproximados obtidos com o teste de rampa de tensão.

Tabela 3.2: Tensão limite de escoamento aproximada encontrada no teste de rampa de tensão

Fluido	Rampa de tensão	TLE aproximada (Pa)
1	50 a 200 Pa	140
2	10 a 3000 Pa	750
3	10 a 3000 Pa	606
4	100 a 500 Pa	307
5	10 a 3000 Pa	1000
6	10 a 3000 Pa	2930
7	10 a 3000 Pa	2500
8	10 a 3000 Pa	2370

Considerando os valores de τ_w mostrados na Tabela 4.1 e as dimensões da bancada experimental (tópico 3.3), uma estimativa das pressões mínimas teóricas para iniciar o escoamento pode ser calculada utilizando a Equação 3-1. Os resultados são mostrados a seguir na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Pressão mínima para escoamento aproximada encontrada no teste de rampa de tensão

Fluido	ΔP (bar)
1	1,40
2	7,50
3	6,06
4	3,07
5	10,00
6	29,30
7	25,00
8	23,70

Comparando os valores mostrados na tabela com o valor máximo de pressão na bancada experimental, pressão máxima = 10 *bar* (manométrica), foram escolhidos os Fluidos 1, 4 e 5 para dar continuidade ao estudo. Foram realizados os testes de tensão constante (*Creep*), pressão mínima de reinício de escoamento e medição da contração térmica, conforme será descrito nas seções subsequentes deste capítulo.

3.1.4 Comportamento Newtoniano

Uma das características dos petróleos parafínicos, desejável para os fluidos escolhidos, é o comportamento Newtoniano quando submetidos a temperaturas mais altas do que a TIAC. Os testes para verificação do comportamento Newtoniano foram realizados com o reômetro AR-G2 (Figura 3.5).



Figura 3.5: Reômetro ARG2

A geometria utilizada para a obtenção da *flow curve* dos fluidos analisados foi a geometria *Double Gap* (Figura 3.6), indicada para fluidos de baixíssima viscosidade. O copo possui diâmetro interno de 30,22 mm e altura de 54,97 mm, e o rotor possui diâmetro interno de 32,03 mm e diâmetro externo de 34,99 mm.



Figura 3.6: Geometria *Couette Double Gap*

Antes de verificar o comportamento Newtoniano em temperaturas acima da TIAC, é necessário fazer a estimativa do ponto onde ocorrem a precipitação dos cristais de parafina. A TIAC é a temperatura em que o primeiro cristal de parafina é formado, mas a presença do primeiro cristal não vai, necessariamente, influenciar a viscosidade do fluido. A estimativa da TIAC feita a partir de testes reológicos fornece a temperatura a partir da qual a quantidade de cristais presentes muda o comportamento do fluido para não-Newtoniano.

A viscosidade dos fluidos Newtonianos varia inversamente com a temperatura absoluta, apresentando um comportamento exponencial conforme a lei de Arrhenius (28).

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{kT} \quad (3-2)$$

Onde: η é a viscosidade ($Pa.s$), A é uma constante que depende da natureza do material, k é a constante de Boltzman, E_a é a energia de ativação em (J), e T a temperatura absoluta (K).

Assumindo que a viscosidade do óleo cru obedeça a Equação 3-2 até que a parafina comece a precipitar e o fluido comece a se comportar como não-Newtoniano, Pedersen & Ronningsen (2000) (33) sugeriram uma forma de estimar a TIAC através dos valores de viscosidade. Construindo um gráfico de $\ln \eta$ pelo inverso da temperatura absoluta, onde $\frac{E_a}{k}$ é a inclinação da reta, ocorre um aumento na Energia de ativação e uma mudança na inclinação do gráfico no momento em que a parafina cristaliza e o comportamento do fluido não é mais Newtoniano. A TIAC é estimada no ponto de inflexão da curva.

A determinação da TIAC foi realizada por reologia executando testes de taxa de deformação constante variando a temperatura de 50°C a 4°C a uma taxa de 0,2°C por minuto. Apesar da temperatura estimada não ser exatamente a temperatura de aparecimento do primeiro cristal de parafina, é possível saber

a partir de qual ponto a quantidade de cristais precipitados começa a afetar o comportamento reológico do fluido.

A Figura 3.7 mostra o comportamento de $\ln \eta$ versus $\frac{1}{T}$ para os fluidos de 3%, 5% e 7% de concentração de parafina.

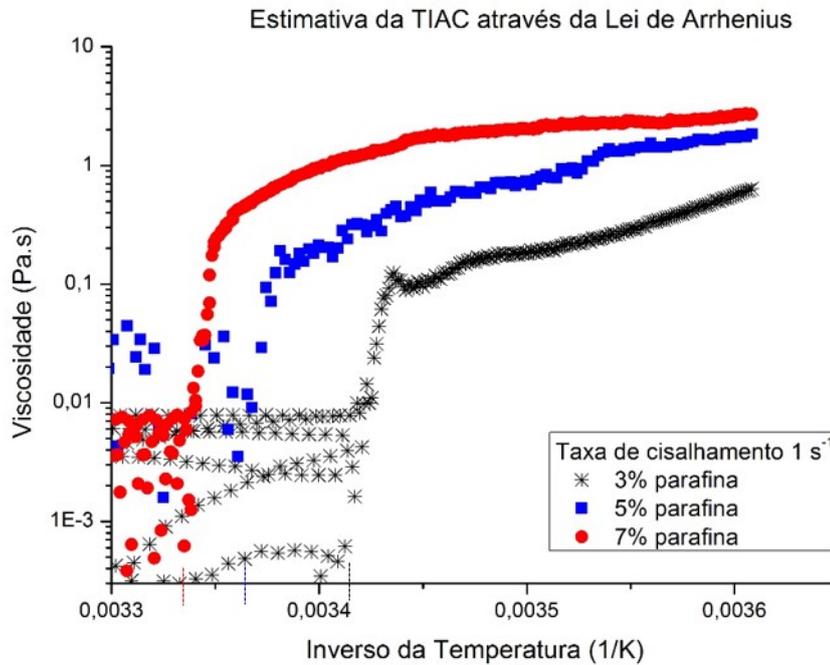


Figura 3.7: Estimativa da viscosidade para os fluidos com concentrações 3%, 5% e 7% de parafina

Para as temperaturas acima da TIAC, os valores de viscosidade não chegaram a formar uma linha reta, pois considerando a baixa taxa de deformação, o torque estava abaixo do valor mínimo que o equipamento tem capacidade para medir. É possível perceber na Figura 3.7 o ponto onde a viscosidade cresce rapidamente devido à formação dos cristais de parafina, sendo então, o valor estimado para a TIAC.

As TIACs estimadas dos fluidos estão mostradas na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Estimativa da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais para os fluidos com concentração 3%, 5% e 7% de parafina

Massa de parafina	TIAC estimada (°C)
3%	19,7
5%	24,5
7%	26,8

A informação de que o fluido se comporta como Newtoniano nas temperaturas acima da TIAC é muito importante para ter certeza que a manipulação necessária nos próximos experimentos relatados não tenha influência no histórico térmico. As curvas de tensão e viscosidade dos fluidos foram obtidas na temperatura de 40°C para confirmar o comportamento Newtoniano. Os gráficos são mostrados na Figura 3.8 e 3.9.

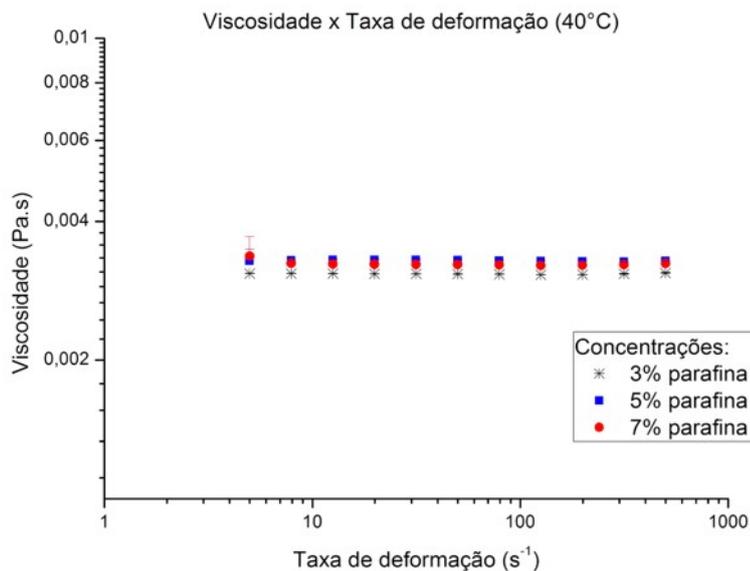


Figura 3.8: Comportamento da viscosidade para os fluidos com concentrações 3%, 5% e 7% de parafina

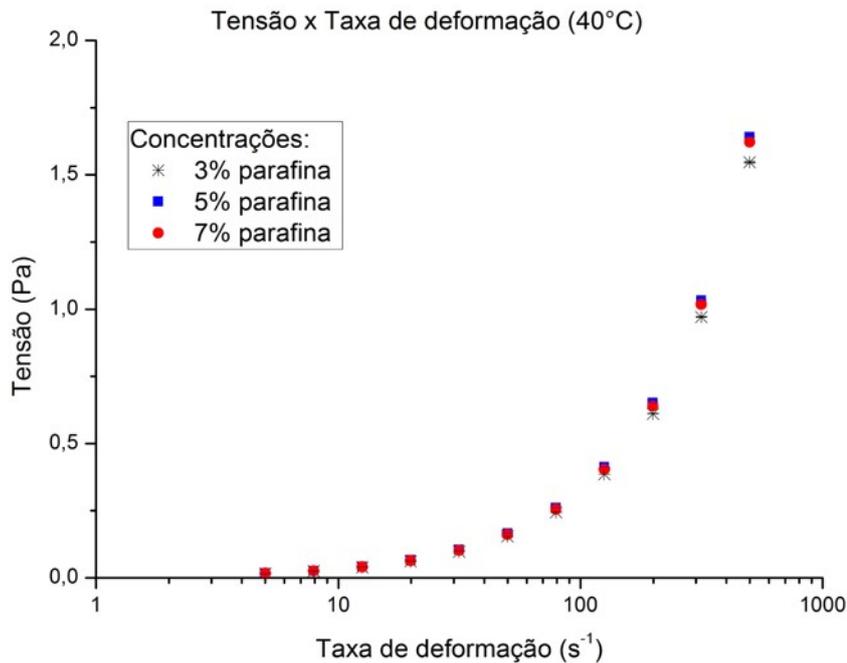


Figura 3.9: Comportamento da tensão para os fluidos com concentrações 3%, 5% e 7% de parafina

As *Flow Curves* dos fluidos na temperatura de 4°C não foram realizadas devido a dificuldade de encontrar o tempo para atingir o regime permanente. Conforme mencionado anteriormente, o histórico de cisalhamento apresenta uma grande influência no comportamento reológico do fluido e cada ponto de viscosidade deve ser gerado em um teste isolado. O tempo necessário para gerar a *Flow Curve* a 4°C torna-se muito longo e não foi estudado neste trabalho.

3.2

Determinação da Tensão Limite de Escoamento

A primeira parte do estudo teve como objetivo escolher, dentre os fluidos apresentados anteriormente, modelos para representar o petróleo parafínico. Após a comparação dos resultados preliminares, os fluidos escolhidos foram submetidos a testes para determinação do valor de tensão limite de escoamento (TLE).

A TLE de um fluido elastoviscoplastico pode ser obtida a partir de diversas técnicas reológicas. Neste estudo, a técnica de *Creep*, onde é aplicada uma tensão constante em uma amostra de fluido por um determinado período de tempo, foi escolhida por apresentar uma dinâmica semelhante ao experimento de reinício de escoamento que será descrito na próxima seção. Foi utilizado

o mesmo reômetro MCR 301 Anton Paar com geometria de placas paralelas ranhuradas para a execução dos testes de *Creep*.

O procedimento executado é descrito conforme a seguir:

- ▷ Pré-tratamento da amostra com *Gap* de 2,0 mm;
- ▷ Resfriamento estático da amostra de 50°C para 4°C com taxa de 0,2 °C por minuto;
- ▷ Ajuste do *Gap* para compensar a contração térmica. Nesta etapa, foi utilizado um *Gap* de 1,8 mm para os Fluidos 1 e 4 (concentração de parafina 3% e 5%, respectivamente) , e um *Gap* de 1,7 mm para o Fluido 5 (concentração de parafina 7%);
- ▷ Aplicação de um degrau de tensão por 1 hora, com valores diferentes para cada fluido, dependendo da faixa de investigação de TLE.

3.3

Reinício de Escoamento

Foi montada uma bancada experimental para simular o processo de reinício de escoamento que acontece em uma tubulação de petróleo em águas profundas. O objetivo é reproduzir o resfriamento estático sofrido por um duto com petróleo parafínico durante a parada de produção.

O fluido estudado é armazenado em um recipiente com controle de temperatura, onde é mantido à 50°C durante todo o experimento. À montante do recipiente, foi instalada uma válvula de controle de pressão, que pressuriza todo o circuito com ar comprimido disponível no laboratório. O fluido quente entra na tubulação formada por uma placa de aço inox bipartida, rugosa, com 2,5 metros de comprimento e 10 mm de diâmetro, inserida em um banho térmico de circulação externa com controle de temperatura, onde o fluido estudado é resfriado estaticamente. Na saída da tubulação, há uma válvula e um *becker* que recebe o fluido quando ocorre o escoamento. A Figura 3.10. mostra o esquema simplificado do experimento de reinício de escoamento.

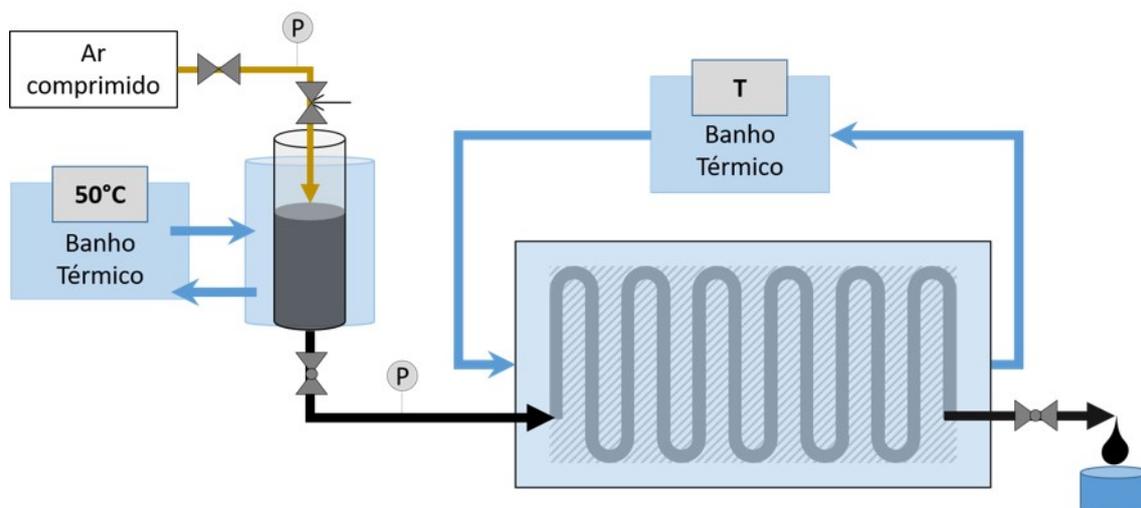


Figura 3.10: Esquema simplificado do experimento de reinício de escoamento

O procedimento utilizado nesta etapa é descrito, conforme a seguir:

- ▷ Aquecimento do reservatório do fluido estudado a 50°C;
- ▷ Aquecimento da tubulação a 50°C;
- ▷ Agitação manual do reservatório de fluido para garantir a homogeneização do fluido;
- ▷ Pressurização do reservatório de fluido;
- ▷ Abertura das válvulas à montante e à jusante da tubulação para circulação do fluido;
- ▷ Desconexão do manômetro para preencher as mangueiras com o mesmo fluido de teste;
- ▷ Conexão das mangueiras do manômetro com as extremidades da tubulação;
- ▷ Fechamento das válvulas à montante e à jusante da tubulação;
- ▷ Espera de 30 minutos para garantia do equilíbrio térmico;
- ▷ Resfriamento da tubulação de 50°C até 4°C em 3 horas e 40 minutos;
- ▷ Aferição da temperatura da tubulação para verificar o equilíbrio térmico;
- ▷ Desconexão das mangueiras do manômetro para limpeza e preenchimento com querosene;

- ▷ Conexão das mangueiras do manômetro nas extremidades da tubulação;
- ▷ Equalização da pressão à jusante da tubulação com a pressão atmosférica;
- ▷ Pressurização do reservatório de fluido com ar comprimido na pressão de teste;
- ▷ Abertura da válvula à montante da tubulação para aplicação do degrau de pressão;
- ▷ Espera de até uma hora para que o escoamento se inicie.

A pressão considerada para cálculo da tensão de escoamento efetiva é lida imediatamente à montante da tubulação. As etapas de desconexão e reconexão das mangueiras do manômetro com posterior limpeza e preenchimento com querosene foram necessárias para evitar a contaminação do fluido de teste com o fluido utilizado no manômetro para transmissão do diferencial de pressão. Foi percebido que, durante o resfriamento do fluido de teste, parte do líquido contido nas mangueiras do manômetro escoava por gravidade para as extremidades da tubulação devido à contração térmica. Uma possível melhoria para a bancada experimental seria o reposicionamento das tomadas de pressão para geratriz inferior da tubulação. Desta forma, o líquido das mangueiras ficaria preservado dos efeitos da contração do fluido de teste.

O limite de pressão dos equipamentos da bancada experimental do reinício de escoamento é de 10 bar e a pressão disponível para escoamento dos fluidos é de 7 bar, proveniente da tubulação de ar comprimido do laboratório. A Figura 3.11 mostra a foto da bancada experimental.

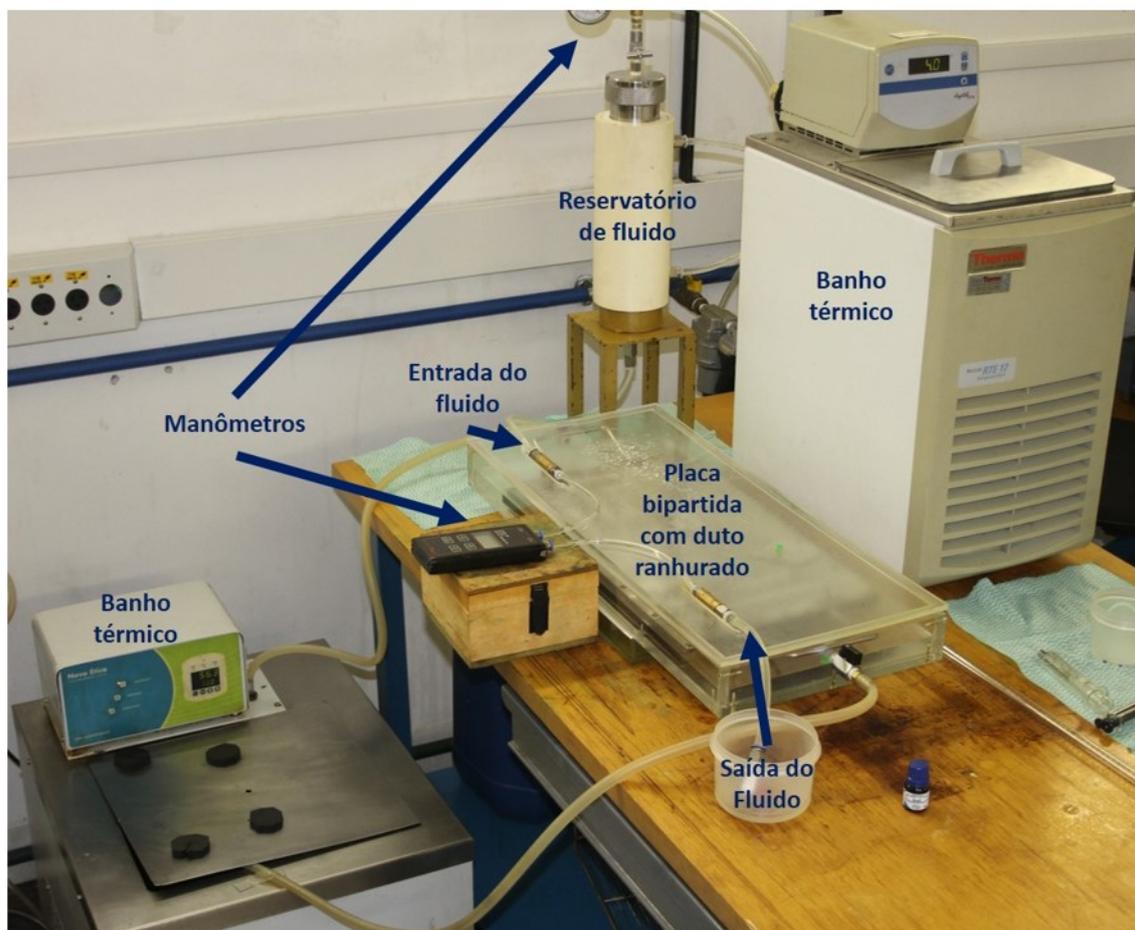


Figura 3.11: Bancada experimental para o teste da pressão mínima de escoamento

Com os equipamentos disponíveis na bancada experimental, não foi possível registrar o gráfico da pressão ao longo do tempo na entrada da tubulação. Considera-se que o escoamento foi iniciado quando a primeira gota do fluido é visualizada na saída da tubulação. Neste momento, é registrado em um cronômetro o tempo entre a abertura da válvula à montante da tubulação e o escoamento do fluido.

3.4 Medição da Contração Térmica

Foram desenvolvidas duas metodologias para obtenção da contração térmica em óleos gelificados. Na primeira metodologia, a medição da contração é feita de forma direta em uma amostra de fluido com resfriamento em degrau. Na segunda metodologia, a contração é medida de maneira indireta, entretanto, é possível aplicar qualquer taxa de resfriamento desejada.

3.4.1

Método 1: Pipeta

Neste método para realizar a medição da contração, foi desenvolvido um dispositivo que possui um recipiente com controle de temperatura acoplado a um banho térmico e uma pipeta com precisão de 0.01 mL que mede o volume do líquido.

A Figura 3.12 mostra o esquema do método proposto.

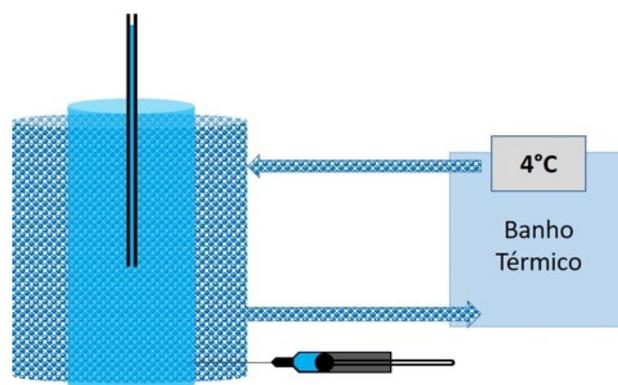


Figura 3.12: Esquema do método de medição da contração utilizando uma pipeta

O recipiente é mantido com água destilada à temperatura de 4°C, controlada por um banho térmico através de uma jaqueta de circulação externa. Antes do teste, é feita a leitura do nível da água na pipeta acoplada no recipiente, e esta aferição é então considerada como a referência. Uma amostra de 1 mL do fluido, aquecido à 50°C separadamente em um banho térmico, é retirado com uma seringa com precisão de 0,01 mL e injetado no recipiente à 4°C. Uma nova leitura do nível da pipeta é feita após 10 minutos para que o sistema atinja o equilíbrio térmico. A variação do volume lido na pipeta corresponde à contração térmica do fluido. O dispositivo da pipeta foi testado com água para avaliar a efetividade do método proposto. A Tabela 3.5 mostra os valores de densidades da água para estimar a variação do volume durante o teste realizado para validação do dispositivo.

Tabela 3.5: Massa Específica da água

Temperatura (°C)	Massa específica (g/cm^3)
100	0,9584
80	0,9718
60	0,9832
50	0,9877
40	0,9922
30	0,9957
25	0,9970
22	0,9978
20	0,9982
15	0,9991
10	0,9997
4	1,0000
0	0,9998

A Figura 3.13 mostra a foto do dispositivo desenvolvido para a medição da contração térmica utilizando uma pipeta.



Figura 3.13: Dispositivo para medição da contração térmica (a), Detalhe da pipeta utilizada (b), Detalhe da seringa utilizada (c)

O procedimento realizado consiste nas seguintes etapas:

- ▷ Resfriar o reservatório de água destilada ligando a jaqueta de circulação externa ao banho com temperatura de 4°C;
- ▷ Aguardar a estabilização da temperatura para garantir que o sistema esteja em equilíbrio térmico;
- ▷ Aquecimento do fluido a ser testado a 50°C. A água foi testada com 80°C para visualizar melhor a variação do volume;
- ▷ Retirar 1 mL do fluido com a seringa;
- ▷ Injetar o fluido no reservatório;
- ▷ Aguardar 10 minutos para o sistema atingir novamente o equilíbrio térmico;
- ▷ Realizar a leitura do volume deslocado.

3.4.2

Método 2: Célula PVT

O segundo método de medição proposto neste estudo utiliza um sistema fechado de volume conhecido onde é colocada a amostra de fluido parafínico. O fluido é pressurizado com ar comprimido e efetuam-se as leituras de pressão e temperatura nas condições inicial e final, onde a célula está nas temperaturas de aproximadamente 50°C e 4°C, respectivamente.

A medição da variação do volume pode ser estimada partindo-se da hipótese de que o ar, à baixa pressão, comporta-se como gás ideal. Ao ser resfriado, o fluido parafínico reduz de volume e o ar confinado na célula pressurizada se expande. É assumido que a variação do volume do fluido é igual à variação do volume do ar, calculada a partir da equação dos gases ideais.

O gás ideal é um modelo de fluido descrito por relações de propriedades simples, onde as forças intermoleculares são desprezíveis. Em cálculos de processos, gases a baixas pressões podem frequentemente ser considerados ideais, podendo então ser modelados por equações simplificadas. Quando a pressão tende a zero, as moléculas que constituem o gás tornam-se cada vez mais afastadas umas das outras, o volume das moléculas torna-se desprezível em face ao volume total do gás, e as forças intermoleculares se aproximam de zero (45). No método utilizado, considera-se o ar como gás ideal, onde é utilizada a equação de estado de Virial, com o coeficiente de compressibilidade, Z , igual a 1.

$$PV = ZnRT \quad (3-3)$$

Onde P é a pressão absoluta do gás, V é o volume ocupado pelo gás, Z é o fator de compressibilidade do gás, n é o número de *mols*, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta do gás. Em um sistema fechado, onde não existe entrada ou saída de massa, o número de *mols* é constante, portanto o produto nR é uma constante para qualquer condição de pressão, volume e temperatura.

Para calcular a variação de volume do ar, foi construída uma célula PVT de volume conhecido V_0 , a qual foi imersa em um banho térmico com controle de temperatura e com um manômetro instalado para medir a pressão do sistema. A célula consiste em um recipiente com tampa, construído em alumínio, onde foi colocado um *o-ring* de borracha para garantir a vedação do sistema. A pressão do sistema pode ser medida em um manômetro analógico,

instalado na tampa, com escala de 0 a 15 psi. A pressurização é realizada com ar comprimido disponível no laboratório através de uma válvula agulha instalada na tampa de alumínio.

A Figura 3.14 mostra o desenho esquemático da célula em que é inserida a amostra de fluido para o cálculo da contração térmica após a gelificação.

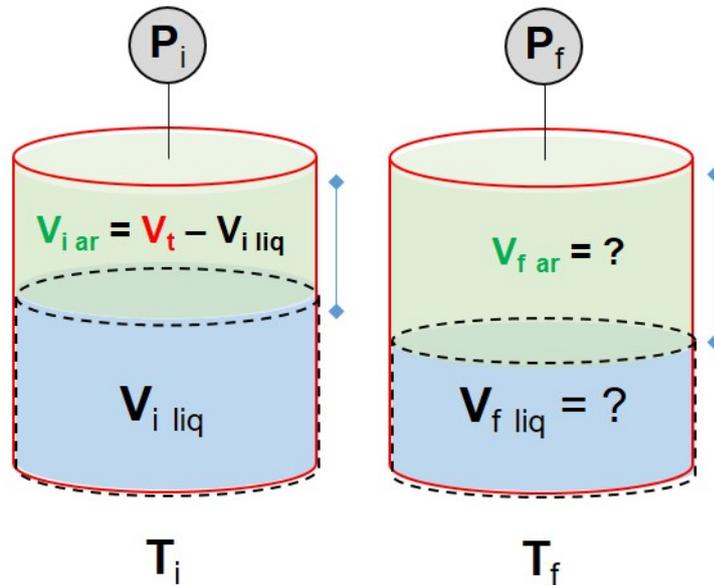


Figura 3.14: Esquema de funcionamento da célula PVT para medição da contração térmica

Neste caso, é possível comparar a condição inicial com a condição final através da relação:

$$\frac{P_i V_i}{T_i} = \frac{P_f V_f}{T_f} \quad (3-4)$$

Onde P_i e P_f são as pressões nas condições inicial e final, que são lidas no manômetro e convertidas para pressão absoluta, T_i e T_f são as temperaturas nas condições inicial e final, lidas com um termômetro e convertidas para escala absoluta, V_i é o volume inicial de ar, que se relaciona com o volume total da célula na condição inicial e o volume inicial do fluido, V_{t_i} e $V_{i_{liq}}$ respectivamente, colocado na célula através da Equação 3-5:

$$V_i = V_{t_i} - V_{i_{liq}} \quad (3-5)$$

O volume inicial de fluido é medido por uma proveta e colocado na célula a 50°C. O volume da célula V_0 é corrigido somando-se a variação de volume

causada pela dilatação térmica do alumínio na condição inicial. Portanto, V_{t_i} pode ser conhecido utilizando a Equação 3-6:

$$V_{t_i} = V_0 + \Delta V \quad (3-6)$$

O cálculo da variação do volume interno do recipiente de alumínio (ΔV), foi calculado utilizando a Equação 3-7, mostrada a seguir:

$$\Delta V = V_0 + 3\alpha(T_{ref} - T_i) \quad (3-7)$$

Onde α é o coeficiente de dilatação linear do alumínio e T_{ref} é a temperatura de referência em que foi medido o volume inicial da célula, considerada como 20°C (44).

Para simplificação do problema, foi considerado o efeito da dilatação térmica apenas no recipiente de alumínio, onde foi aplicado o coeficiente de dilatação linear $\alpha = 0,000024 \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Foi desprezado o efeito da dilatação térmica na válvula agulha.

A variável V_i é portanto conhecida e o volume final de ar confinado na célula PVT é a única variável a ser calculada pela Equação 3-8.

$$V_f = \frac{P_i V_i T_f}{T_i P_f} \quad (3-8)$$

A Tabela 3.6 mostra as dimensões da célula construída para o cálculo da contração medidas na temperatura de referência 20°C.

Tabela 3.6: Características da célula utilizada no cálculo da contração térmica

Característica	Valor
Diâmetro interno (mm)	52,10
Diâmetro externo (mm)	88,00
Altura interna (mm)	30,45
Volume @ 20 °C (mL)	64,91613
Volume @ 50 °C (mL)	64,91685
Volume @ 4 °C (mL)	64,91574

A Figura 3.15 mostra a foto da célula PVT desenvolvida para o cálculo da contração térmica.



Figura 3.15: Célula PVT para cálculo da contração térmica

A sequência experimental seguida nesta etapa é realizada conforme a seguir:

- ▷ Aquecimento do fluido estudado a 50°C;
- ▷ Transferência de 30 mL de fluido, medido em uma proveta, para a célula PVT;
- ▷ Fechamento da célula PVT com a tampa e o *o-ring* de vedação;
- ▷ Pressurização da célula PVT com ar comprimido até a pressão de 10 psi, aproximadamente;
- ▷ Aquecimento da célula PVT em banho térmico até 50°C durante 30 minutos;
- ▷ Leitura da pressão P_i e temperatura T_i ;
- ▷ Resfriamento da célula PVT em banho térmico até 4°C durante 30 minutos;
- ▷ Leitura da pressão P_f e temperatura T_f .

Nesse método de cálculo da contração, a variação de volume do fluido é igual a variação de volume do ar. O fator de contração (β) pode ser, portanto, determinado pela Equação 3-9.

$$\beta = \frac{V_f - V_i}{V_{iig}} \quad (3-9)$$

3.4.2.1 Análise de Incerteza

Para verificar o grau de incerteza do método de medição, foi utilizada a metodologia de análise de incerteza padrão combinada para grandezas não correlacionadas, pois as medições de volume, pressão e temperatura são realizadas a partir de diferentes sistemas de medição. Portanto, a incerteza padrão combinada $u_c(y)$ é a raiz quadrada positiva da variância combinada, sendo definida pela equação:

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) \quad (3-10)$$

Em que $u(x_i)$ é a incerteza padrão associada com a grandeza de entrada x_i . As derivadas parciais $(\partial f/\partial x_i)$ calculadas no ponto x_i são denominadas coeficientes de sensibilidade, pois descrevem como a estimativa de y varia com pequenas mudanças nos valores das estimativas das grandezas de entrada.

A contração térmica foi definida pela equação 3-9, onde V_f é descrito pela equação 3-8 e o volume inicial de ar V_i é encontrado pela equação 3-5. Substituindo todas as equações, a contração pode ser reescrita como:

$$\beta = \frac{P_i(V_{t_i} - V_{i_{iiq}})T_f}{P_f T_i V_{i_{iiq}}} - \frac{(V_{t_i} - V_{i_{iiq}})}{V_{i_{iiq}}} \quad (3-11)$$

Reorganizando a Equação 3-11:

$$\beta = \left(\frac{V_{t_i}}{V_{i_{iiq}}} - 1 \right) \left(\frac{P_i T_f}{P_f T_i} - 1 \right) \quad (3-12)$$

A incerteza da contração $\delta\beta$ é calculada somando-se as incertezas das grandezas que são medidas diretamente: P_i , P_f , T_i , T_f e $V_{i_{iiq}}$. Os coeficientes de sensibilidades são:

$$\frac{\partial \beta}{\partial T_i} = \left(2 - \frac{V_{t_i}}{V_{i_{iiq}}} \right) \left(\frac{P_i T_f}{P_f T_i^2} \right) \quad (3-13)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial T_f} = \left(\frac{V_{t_i}}{V_{i_{iiq}}} - 1 \right) \left(\frac{P_i}{P_f T_i} \right) \quad (3-14)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial V_{i_{iiq}}} = \left(\frac{2V_{t_i}}{V_{i_{iiq}}^2} \right) \left(1 - \frac{P_i T_f}{P_f T_i} \right) \quad (3-15)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial P_i} = \left(\frac{V_{t_i}}{V_{i_{iiq}}} - 1 \right) \left(\frac{T_f}{P_f T_i} \right) \quad (3-16)$$

$$\frac{\partial \beta}{\partial P_f} = \left(2 - \frac{V_{t_i}}{V_{i_{iiq}}} \right) \left(\frac{P_i T_f}{P_f^2 T_i} \right) \quad (3-17)$$

Foram utilizados dois óleos sintéticos padrão para avaliar a incerteza:

1. Óleo sintético OP 1000, IPT 89, Certificado n° 2 101-103;
2. Óleo sintético OP 2000, IPT 90, Certificado n° 1 850-103.

A Tabela 3.7 mostra as densidades dos óleos sintéticos e as temperaturas de referência.

Tabela 3.7: Massas Específicas dos óleos sintéticos OP1000 e OP2000

Temperatura (°C)	ρ_{OP1000} (g/cm ³)	ρ_{OP2000} (g/cm ³)
20	0,8705	0,8771
25	0,8677	0,8743
30	0,8649	0,8715
37,8	0,8605	0,8672
40	0,8593	0,8660
50	0,8537	0,8605
60	0,8480	0,8549
70	0,8424	0,8494
80	0,8368	0,8438
90	0,8312	0,8383
98,9	0,8262	0,8334
100	0,8256	0,8327

Foram executados os testes de contração com o método da célula PVT para os dois óleos padrão e para água. As Tabelas 3.8 e 3.9 mostram os valores obtidos. Os experimentos com os óleos padrão foram realizados com a temperatura final de 20°C, pois não havia informação da massa específica dos óleos a 4°C.

Tabela 3.8: Resultados dos testes da contração térmica com óleo sintético OP1000

Variável	Teste 1	Teste 2	Teste 3
$V_{i_{liq}}$ (mL)	16,94	6,54	16,86
V_i (mL)	47,98	58,38	48,05
P_i (psi)	10,8	11,8	10,2
T_i (°C)	56	51,3	49,4
P_f (psi)	8,2	9,2	7,8
T_f (°C)	24,1	20,0	20,3
V_f (mL)	49,26	58,49	48,39
β medido (%)	1,63	1,7	1,9
β real (%)	2,06	2,02	1,88

Tabela 3.9: Resultados dos testes da contração térmica com óleo sintético OP2000

Variável	Teste 1	Teste 2	Teste 3
$V_{i_{liq}}$ (mL)	15,91	13,26	15,61
V_i (mL)	49,01	51,66	49,31
P_i (psi)	11,8	11,1	12,1
T_i (°C)	51,2	51,5	51,3
P_f (psi)	9,4	9,7	9,2
T_f (°C)	21,0	21,4	20,6
V_f (mL)	49,28	52,09	49,38
β medido (%)	1,75	3,25	2,40
β real (%)	1,91	1,90	1,93

Tabela 3.10: Resultados dos testes da contração térmica com água

Variável	Teste 1	Teste 2	Teste 3
$V_{i_{liq}}$ (mL)	30	30	30
V_i (mL)	34,86	34,87	35,52
P_i (psi)	10,5	10,1	14,9
T_i (°C)	26,6	25,7	56,9
P_f (psi)	8,4	8,2	8,2
T_f (°C)	3,9	3,9	3,9
V_f (mL)	35,02	35,03	37,54
β medido (%)	0,55	0,55	0,99
β real (%)	0,39	0,37	1,51

Com base nesses resultados, pode-se avaliar a influência de cada variável no cálculo da contração utilizando o método proposto. As Tabelas 3.11 a 3.16 apresentam os valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza calculados para os testes de contração dos dois óleos utilizados como padrão.

Tabela 3.11: Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 1 do óleo OP1000 na célula PVT

Variável x_i	Coefficiente $\frac{\partial \beta}{\partial x_i}$	Resolução do instrumento	δx_i	$\left(\frac{\partial \beta}{\partial x_i} \delta x_i\right)^2$
T_i	$-5,592 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,0577	$1,042 \cdot 10^{-7}$
T_f	$9,569 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,0577	$3,053 \cdot 10^{-7}$
$V_{i_{liq}}$	$-1,797 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-7}$ (0,1 mL)	$5,77 \cdot 10^{-8}$	$1,076 \cdot 10^{-8}$
P_i	$1,619 \cdot 10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$1,662 \cdot 10^{-4}$
P_f	$-1,165 \cdot 10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$8,601 \cdot 10^{-5}$
Incerteza total	-	-	-	1,589 %

Tabela 3.12: Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 2 do óleo OP1000 na célula PVT

Variável x_i	Coefficiente $\frac{\partial \beta}{\partial x_i}$	Resolução do instrumento	δx_i	$\left(\frac{\partial \beta}{\partial x_i} \delta x_i\right)^2$
T_i	$-5,759 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,0577	$1,106 \cdot 10^{-7}$
T_f	$9,751 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,0577	$3,170 \cdot 10^{-7}$
V_{iiaq}	$-1,8578 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-7}$ (0,1 mL)	$5,77 \cdot 10^{-8}$	$1,151 \cdot 10^{-8}$
P_i	$1,668 \cdot 10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$1,764 \cdot 10^{-4}$
P_f	$-1,195 \cdot 10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$9,055 \cdot 10^{-5}$
Incerteza total	-	-	-	1,635 %

Tabela 3.13: Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 3 do óleo OP1000 na célula PVT

Variável x_i	Coefficiente $\frac{\partial \beta}{\partial x_i}$	Resolução do instrumento	δx_i	$\left(\frac{\partial \beta}{\partial x_i} \delta x_i\right)^2$
T_i	$-2,448 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,0577	$1,997 \cdot 10^{-6}$
T_f	$3,051 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,0577	$3,103 \cdot 10^{-6}$
V_{iiaq}	$-5,828 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-7}$ (0,1 mL)	$5,77 \cdot 10^{-8}$	$1,132 \cdot 10^{-7}$
P_i	$4,899 \cdot 10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$1,521 \cdot 10^{-3}$
P_f	$-4,824 \cdot 10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$1,475 \cdot 10^{-3}$
Incerteza total	-	-	-	5,479 %

Tabela 3.14: Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 1 do óleo OP2000 na célula PVT

Variável x_i	Coefficiente $\frac{\partial \beta}{\partial x_i}$	Resolução do instrumento	δx_i	$\left(\frac{\partial \beta}{\partial x_i} \delta x_i\right)^2$
T_i	$-6,450 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,0577	$1,387 \cdot 10^{-7}$
T_f	$1,053 \cdot 10^{-2}$	0,1	0,0577	$3,697 \cdot 10^{-7}$
V_{iiaq}	$-2,897 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-7}$ (0,1 mL)	$5,77 \cdot 10^{-8}$	$2,797 \cdot 10^{-8}$
P_i	$1,697 \cdot 10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$1,825 \cdot 10^{-4}$
P_f	$-1,271 \cdot 10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$1,024 \cdot 10^{-4}$
Incerteza total	-	-	-	1,689 %

Tabela 3.15: Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 2 do óleo OP2000 na célula PVT

Variável x_i	Coefficiente $\frac{\partial\beta}{\partial x_i}$	Resolução do instrumento	δx_i	$\left(\frac{\partial\beta}{\partial x_i} \delta x_i\right)^2$
T_i	$-8,993.10^{-3}$	0,1	0,0577	$2,696.10^{-7}$
T_f	$1,334.10^{-2}$	0,1	0,0577	$5,923.10^{-7}$
V_{iiaq}	$-5,122.10^3$	1.10^{-7} (0,1 mL)	$5,77.10^{-8}$	$8,746.10^{-8}$
P_i	$2,210.10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$3,096.10^{-4}$
P_f	$-1,826.10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$2,113.10^{-4}$
Incerteza total	-	-	-	2,284 %

Tabela 3.16: Valores dos coeficientes de sensibilidade e incerteza padrão combinada para o teste 3 do óleo OP2000 na célula PVT

Variável x_i	Coefficiente $\frac{\partial\beta}{\partial x_i}$	Resolução do instrumento	δx_i	$\left(\frac{\partial\beta}{\partial x_i} \delta x_i\right)^2$
T_i	$-6,461.10^{-3}$	0,1	0,0577	$1,391.10^{-7}$
T_f	$1,057.10^{-2}$	0,1	0,0577	$3,722.10^{-7}$
V_{iiaq}	$-3,981.10^3$	1.10^{-7} (0,1 mL)	$5,77.10^{-8}$	$5,283.10^{-8}$
P_i	$1,694.10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$1,819.10^{-4}$
P_f	$-1,273.10^{-5}$	1378,95 (0,2 psi)	796,14	$1,028.10^{-4}$
Incerteza total	-	-	-	1,688 %

A incerteza do método foi calculada em 1,68% a 5,5% e erro relativo de 17% a 44% para o óleo OP 1000 e 9% a 70% para o óleo OP 2000. Apesar da grande margem de erro, o valor absoluto da contração térmica calculado ficou na mesma ordem de grandeza dos valores reais em todos os testes. O maior responsável pela incerteza do método é o coeficiente de sensibilidade relativo à pressão. Uma melhoria que poderia ser implementada futuramente é a troca do manômetro por outro de maior sensibilidade. Apesar da alta incerteza, o método foi utilizado para calcular a contração térmica dos fluidos estudados e os resultados são apresentados no próximo capítulo.

4

Resultados e Discussões

Neste capítulo, são mostradas primeiramente algumas características dos fluidos escolhidos como a TIAC e o comportamento Newtoniano em temperaturas acima da TIAC. Na sequência, são mostrados os valores de tensão limite de escoamento obtidos nos testes de tensão constante, os valores de pressão mínima para escoamento obtidos na bancada experimental de reinício de escoamento e por fim, os valores de contração térmica obtidos para os três fluidos com os dois métodos propostos.

4.1

Testes de rampa de tensão

Os testes de rampa de tensão mostraram um valor aproximado de TLE. Os gráficos a seguir mostram o comportamento da taxa de deformação em função do tempo para os três fluidos escolhidos com concentrações de 3%, 5% e 7% em massa de parafina diluídos em proporções iguais de Morlina S2 B2 e Querosene.

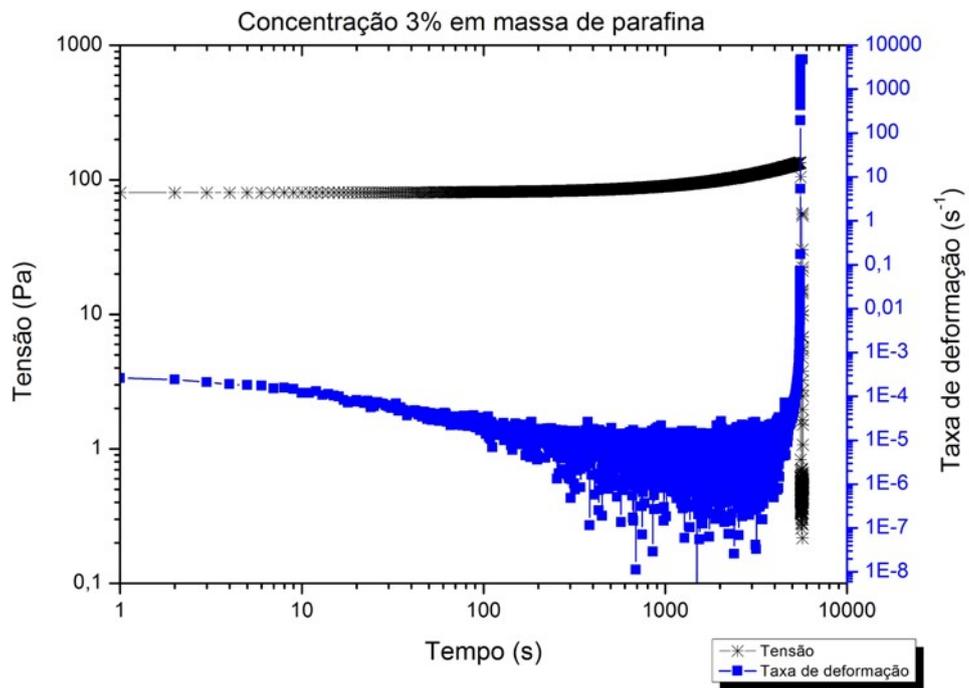


Figura 4.1: Rampa de tensão para o fluido com concentração 3% de parafina

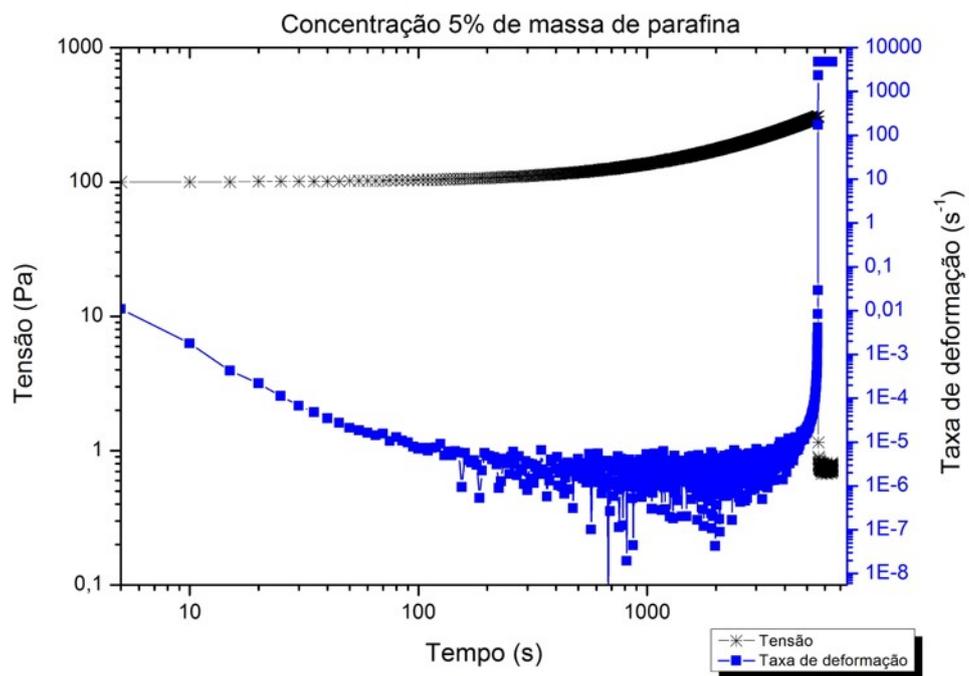


Figura 4.2: Rampa de tensão para o fluido com concentração 5% de parafina

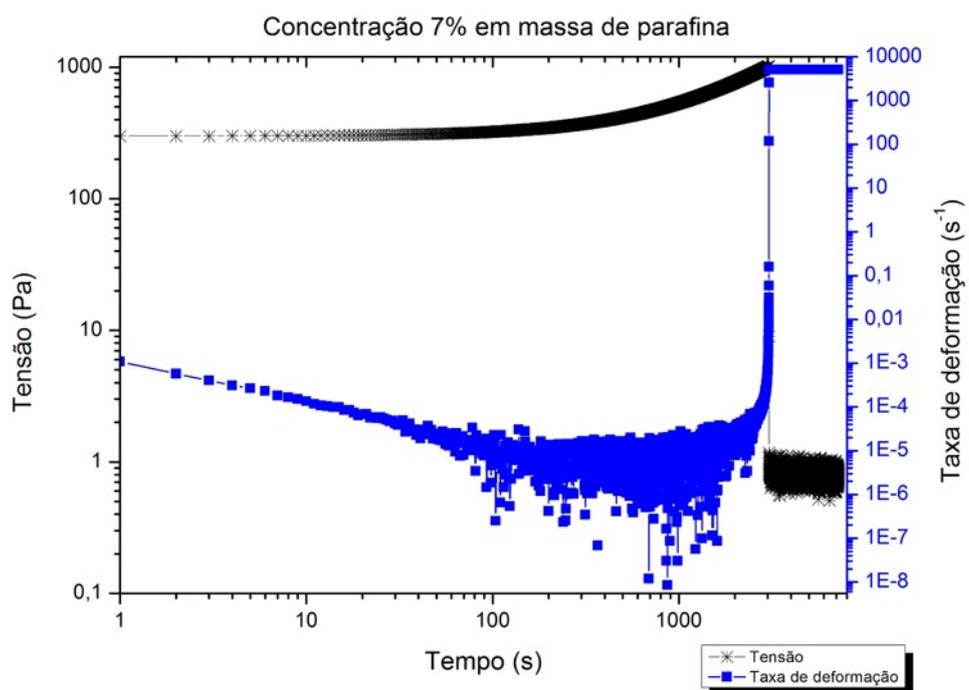


Figura 4.3: Rampa de tensão para o fluido com concentração 7% de parafina

Foi considerado que o escoamento irreversível ocorreu no ponto onde a taxa de deformação atinge o valor de $1s^{-1}$. A Tabela 4.1 mostra o resumo dos resultados do teste de rampa de tensão para os três fluidos analisados.

Tabela 4.1: Tensão limite de escoamento aproximada encontrada no teste de rampa de tensão

Fluido	Massa de parafina	TLE aproximada (Pa)
1	3%	140
4	5%	307
5	7%	1000

4.2

Determinação da Tensão Limite de Escoamento

Os testes de tensão constante (*Creep*) tiveram como ponto de partida as tensões de escoamento encontradas nos testes de rampa de tensão mostradas na Tabela 4.1.

Para o fluido de 3% de parafina, foi encontrado o valor de TLE de 115 Pa. A Figura 4.4 mostra o gráfico da taxa de deformação ao longo do tempo para as tensões.

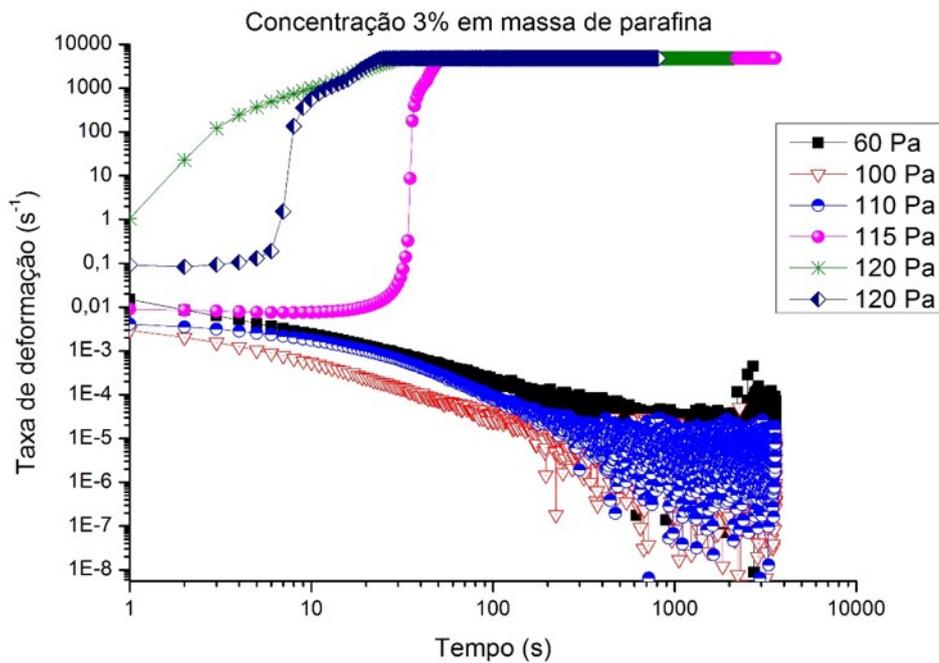


Figura 4.4: Teste de *Creep* para o fluido com concentração 3% de parafina

Para o fluido de 5% de parafina, foi encontrado o valor de TLE de 236 Pa. A Figura 4.5 mostra o gráfico da taxa de deformação ao longo do tempo para as tensões.

Para o fluido de 7% de parafina, foi encontrado o valor de TLE de 940 Pa. A Figura 4.6 mostra o gráfico da taxa de deformação ao longo do tempo para as tensões.

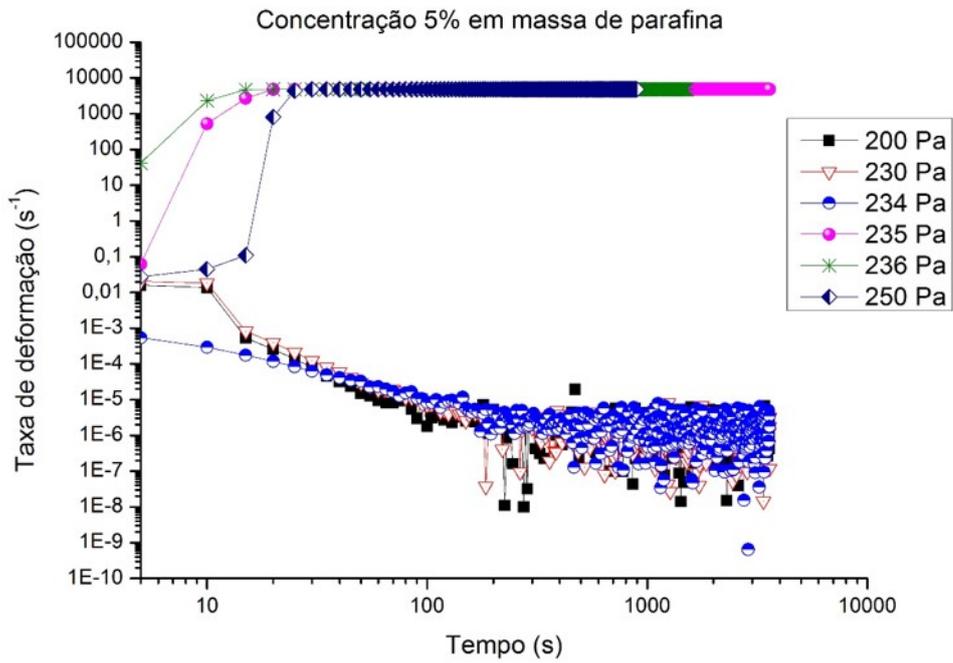


Figura 4.5: Teste de *Creep* para o fluido com concentração 5% de parafina

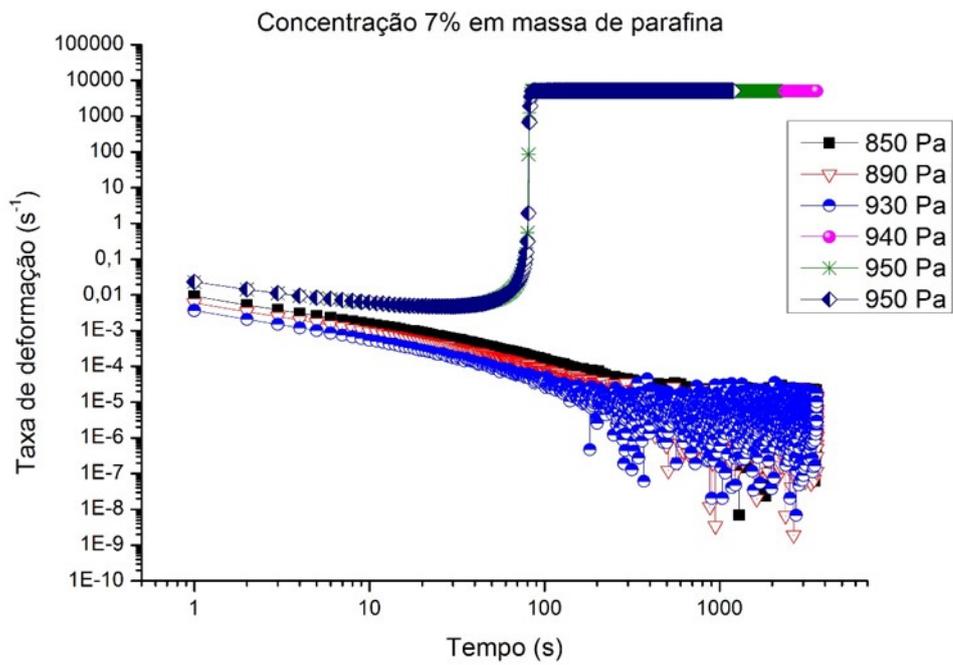


Figura 4.6: Teste de *Creep* para o fluido com concentração 7% de parafina

Na Figura 4.7, é possível perceber que o aumento da quantidade de parafina no fluido aumenta bastante o valor da força do gel.

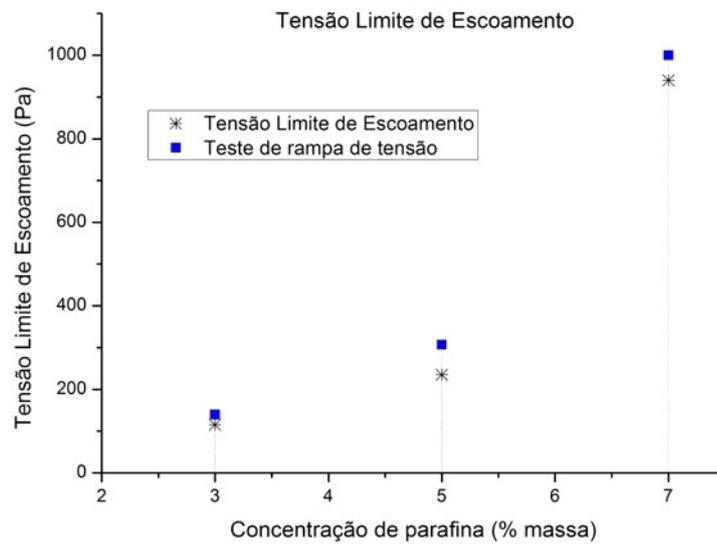


Figura 4.7: TLE estimadas nos testes de rampa de tensão e TLE determinadas nos testes de *Creep*

A Tabela 4.2 compara os valores de tensão limite de escoamento encontrados nos diferentes testes realizados.

Tabela 4.2: Valores de TLE encontrados nos testes de rampa de tensão e tensão constante e valor da pressão mínima para escoamento

Concentração de parafina (%)	TLE (Pa) rampa de tensão	TLE (Pa)	ΔP teórica para início de escoamento (bar)
3	140	115	1,15
5	307	236	2,36
7	1000	940	9,40

Percebe-se que a TLE encontrada no teste de rampa de tensão é, para os fluidos estudados, maior que a TLE encontrada no teste de *Creep*, entretanto, encontra-se uma concordância entre os valores.

4.3

Reinício de Escoamento

Os testes de reinício de escoamento tem uma dinâmica parecida com os testes de tensão constante realizados no reômetro: o fluido a 50°C é resfriado estaticamente e, ao chegar a 4°C, uma tensão é imposta subitamente. Ao fim dos testes, foi possível comparar os valores de tensão limite de escoamento mantendo o mesmo histórico térmico e de cisalhamento sofrido pelo fluido nos dois experimentos.

Para o fluido com concentração de 3% de parafina, verificou-se que o escoamento ocorreu de forma instantânea. Entretanto, ao realizar os testes com pressão constante por 1 hora, foi possível observar que, para pressões abaixo de 0,2 bar, não existia escoamento durante o tempo de espera. A Tabela 4.3 mostra os resultados dos experimentos com o fluido com concentração de 3% parafina.

Para o fluido com concentração de 5% de parafina, verificou-se que o escoamento ocorreu a partir de 1,3 bar. A Tabela 4.4 mostra os resultados dos experimentos com o fluido com concentração de 5% parafina.

Para o fluido com concentração de 7% de parafina, verificou-se que o escoamento ocorreu a partir de 1,2 bar. A Tabela 4.5 mostra os resultados dos experimentos com o fluido com concentração de 5% parafina.

A Equação 3-1, reescrita, pode ser utilizada para calcular facilmente a tensão efetiva para iniciar o escoamento, chamada aqui de τ_{ef} :

Tabela 4.3: Testes de pressão mínima de escoamento para o fluido com concentração 3% parafina

Teste	ΔP (bar)	Início de escoamento
1	0,105	Não observado
2	0,104	Não observado
3	0,101	Não observado
4	0,201	Em 1 segundo
7	0,229	Em 1 segundo
5	0,183	Em 1 segundo
6	0,363	Em 1 segundo
8	0,329	Em 1 segundo

Tabela 4.4: Testes de pressão mínima de escoamento para o fluido com concentração 5% parafina

Teste	ΔP (bar)	Início de escoamento
1	1,111	Não observado
2	1,153	Não observado
3	1,251	Não observado
4	1,202	Não observado
7	1,308	Em 9 minutos
5	1,317	Em 16 minutos
6	1,318	Em 27 minutos
8	1,402	Em 10 minutos

Tabela 4.5: Testes de pressão mínima de escoamento para o fluido com concentração 7% parafina

Teste	ΔP (bar)	Início de escoamento
1	1,120	Não observado
2	1,139	Não observado
3	1,147	Não observado
4	1,204	Em 14 minutos
5	1,212	Em 5 minutos
6	1,230	Em 22 minutos
7	1,317	Em 13 minutos
8	1,350	Em 1 segundo

$$\tau_{ef} = \Delta P \frac{D}{4L} \quad (4-1)$$

Utilizando os valores de ΔP encontrados nos experimentos de reinício, pode-se comparar os valores de TLE e τ_{ef} para cada fluido.

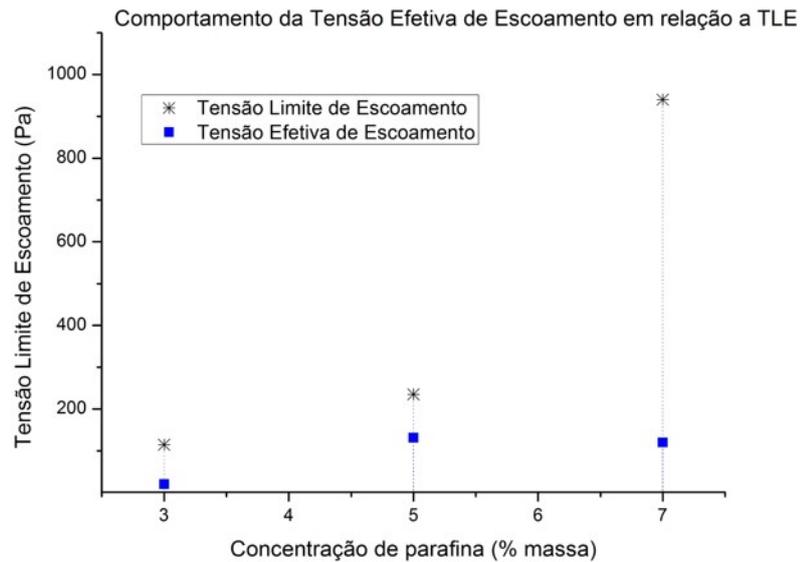


Figura 4.8: Tensão Limite de Escoamento e Tensão Efetiva de Escoamento

Existe, portanto, uma grande diferença entre a tensão teórica e a efetiva para cada fluido. Este fenômeno foi reportado diversas vezes na literatura por vários autores. Para saber o quanto a contração térmica pode influenciar nessa diferença, foram realizados os experimentos de determinação da redução do volume do fluido após o resfriamento e gelificação.

Durante os experimentos realizados na bancada experimental de reinício de escoamento, foi visualizado, nas regiões à montante e à jusante da tubulação, durante o resfriamento do sistema até 4°C, que o fluido contido nas mangueiras de conexão do manômetro escoava por gravidade para as extremidades da tomada de pressão devido à contração térmica.

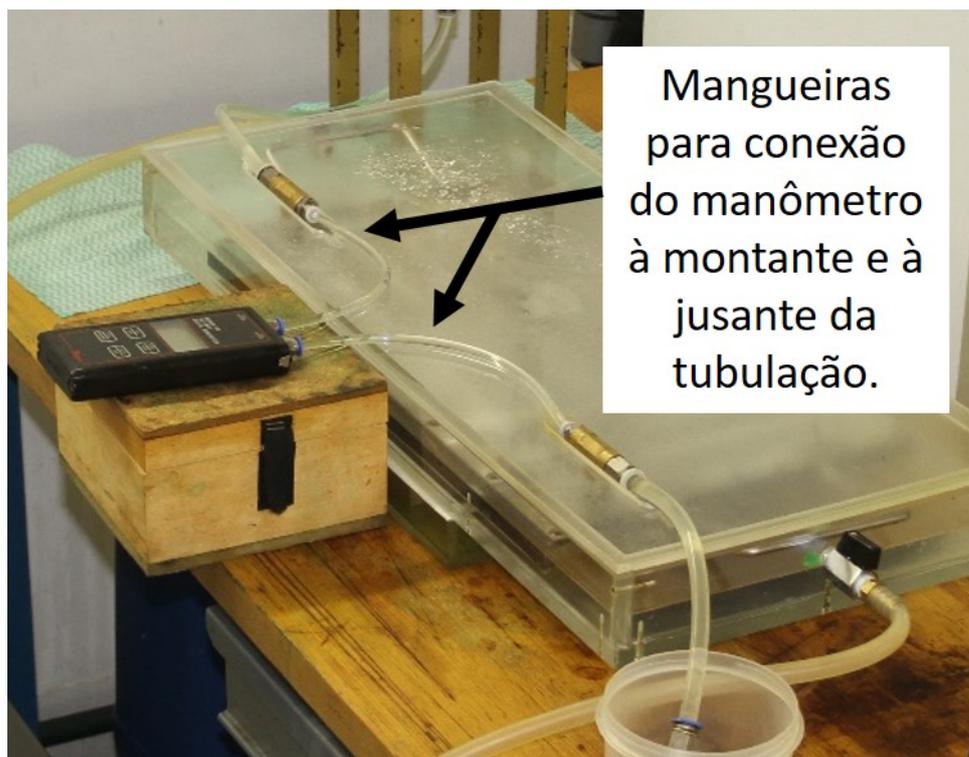


Figura 4.9: Detalhe das mangueiras de conexão do manômetro onde foram percebidos os efeitos da contração térmica

Foi percebido que para o fluido com 3% de parafina, ao final do resfriamento, uma pequena quantidade do fluido das mangueiras havia escoado para extremidades da tubulação, enquanto que para o fluido com 7% de parafina, quase todo fluido das mangueiras havia escoado para as extremidades da tubulação. Para os experimentos com o fluido com 5% de parafina, uma quantidade intermediária do fluido das mangueiras escoou para as extremidades. Foi percebido então que, para o fluido com 3% de parafina, a contração térmica foi menor que para o fluido com 5% de parafina, que por sua vez foi menor que para o fluido com 7% de parafina. Esse fenômeno não foi registrado para efetuar o cálculo da contração, mas era esperado que esse comportamento fosse reproduzido nos experimentos de medição da contração térmica.

4.4 Medição da Contração Térmica

A contração térmica foi calculada para os três fluidos através de dois métodos diferentes. As Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8 mostram os resultados para os fluidos com concentrações de 3%, 5% e 7% de parafina, respectivamente, obtidos com o método da pipeta.

Os resultados obtidos com o método da pipeta mostraram que existe

Tabela 4.6: Valores da contração obtidos através do método da pipeta para o fluido com concentração 3% parafina

Teste	Contração	Temperatura do fluido (°C)	Temperatura do reservatório (°C)
1	4%	57,2	4,3
2	4%	57,2	4,3
3	5%	57,2	4,3

Tabela 4.7: Valores de contração obtidos através do método da pipeta para o fluido com concentração 5% parafina

Teste	Contração	Temperatura do fluido (°C)	Temperatura do reservatório (°C)
1	4%	59,5	4,5
2	4%	59,5	4,5
3	4%	59,5	4,5

Tabela 4.8: Valores de contração obtidos através do método da pipeta para o fluido com concentração 7% parafina

Teste	Contração	Temperatura do fluido (°C)	Temperatura do reservatório (°C)
1	6%	59	4,3
2	6%	59	4,3
3	6%	59	4,3

uma boa repetibilidade nos valores e que não existe uma grande variação dos valores de contração térmica para os fluidos estudados.

As Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11 mostram os resultados para o fluidos com concentrações de 3%, 5% e 7% de parafina, respectivamente, obtidos com o método da célula PVT.

Tabela 4.9: Resultados dos testes de contração com Fluido com 3% de parafina para o método da célula PVT

Variável	Teste 1	Teste 2	Teste 3
$V_{i_{iiq}}$ (mL)	30,0	29,0	30,0
V_i (mL)	34,92	35,92	34,92
P_i (psi)	12,5	12,8	12,3
T_i (°C)	51,3	51,3	51,2
P_f (psi)	7,3	7,7	7,6
T_f (°C)	3,2	3,8	3,7
V_f (mL)	36,77	37,68	36,27
$V_{f_{iiq}}$ (mL)	28,14	27,34	28,64
β (%)	6,17	6,09	4,50

Tabela 4.10: Resultados dos testes da contração com Fluido com 5% de parafina para o método da célula PVT

Variável	Teste 1	Teste 2	Teste 3
$V_{i_{iiq}}$ (mL)	30	30	30
V_i (mL)	34,92	34,92	34,92
P_i (psi)	10,5	12,4	11,6
T_i (°C)	51,4	51,5	49,4
P_f (psi)	6	7,2	6,7
T_f (°C)	3,9	4,0	3,9
V_f (mL)	36,29	36,87	36,74
$V_{f_{iiq}}$ (mL)	28,63	28,04	28,13
β (%)	4,58	6,51	6,23

Tabela 4.11: Resultados dos testes da contração com Fluido com 7% de parafina para o método da célula PVT

Variável	Teste 1	Teste 2	Teste 3
$V_{i_{iiq}}$ (mL)	30	30	30
V_i (mL)	34,92	34,92	34,92
P_i (psi)	9,6	10,4	11,7
T_i (°C)	51,4	51,4	51,2
P_f (psi)	5,8	6,3	7,2
T_f (°C)	3,9	3,8	3,7
V_f (mL)	35,63	35,65	36,07
$V_{f_{iiq}}$ (mL)	29,29	29,26	28,85
β (%)	2,37	2,46	3,84

Os resultados obtidos com a célula PVT se mostraram menos repetitivos que o método da pipeta. A análise da incerteza mesmo simplificada mostrou uma grande dependência do valor calculado da contração com a pressão medida no manômetro. Para melhorar a repetibilidade dos resultados, deve-se substituir o manômetro com resolução de 0,2 psi por outro de menor resolução e maior sensibilidade.

Entretanto, os valores encontrados em ambos os métodos estão concordes para os fluidos de 3% e 5%. Foi observado que o fluido de 7% apresentou um valor de contração menor no método da célula PVT do que o obtido pelo método da pipeta. Esse resultado é razoável porque naturalmente a pressão necessária para deslocar um fluido de maior TLE será maior do que para um fluido que apresenta menor TLE. Dentro da célula PVT, a pressão é responsável por deslocar o fluido, compactando-o, e conseqüentemente expandindo ar, sendo então a contração calculada a partir da variação do volume do ar. Para um fluido com TLE mais alta, os espaços vazios existentes no seio do fluido parafínico não são totalmente visualizados, pois a pressão não é suficiente para compactar o fluido completamente. Para solucionar este problema, sugere-se que trabalhos futuros realizem o experimento da contração através do método da célula PVT utilizando uma pressão maior de ar.

Um ponto a ser comentado nos experimentos de cálculo da contração é a influência da taxa de resfriamento. Conforme Henaut demonstrou, para taxas de resfriamento menores, encontram-se valores maiores de contração, enquanto que para maiores taxas de resfriamento, encontram-se valores menores. Nos experimentos realizados, foi aplicado um resfriamento em degrau, ao passo que para os experimentos de reologia e de reinício de escoamento, foi aplicada uma taxa de resfriamento de 0,2°C por minuto.

5

Conclusão e Trabalhos Futuros

O objetivo deste trabalho era estabelecer uma relação entre contração térmica e a diferença entre a tensão limite de escoamento e a tensão efetiva de escoamento. Percebeu-se, no entanto, que a contração é uma grandeza de difícil medida e conseqüentemente de grande incerteza. Apesar disso, pode-se afirmar que foi possível estimar a ordem de grandeza da contração térmica para os fluidos estudados. Observou-se também que a contração térmica obtida pelos métodos de cálculo propostos não apresentou uma grande variação em função das concentrações de parafina analisadas neste trabalho. Entretanto, no experimento de reinício, foi possível visualizar que, com a taxa de resfriamento utilizada de $0,2^{\circ}\text{C}$ por minuto, quanto maior for a concentração de parafina, maior a contração do fluido ao gelificar.

A diferença entre a contração térmica observada no experimento de reinício e a contração calculada pelos métodos propostos foi devido principalmente a diferença da taxa de resfriamento utilizada, que modifica o formato e o tamanho dos cristais de parafina e, conseqüentemente, altera a quantidade de espaços vazios no fluido gelificado.

A diferença entre a tensão limite de escoamento e a tensão efetiva para escoamento em um duto circular já foi relatada em diversos trabalhos e confirmada no presente estudo. Entretanto, não é possível concluir que a contração térmica seja o principal fator a influenciar esta diferença.

Utilizando a Equação 3-1, se a contração encontrada (aproximadamente 5%) for aplicada ao comprimento L , ainda assim o valor de τ_{ef} não se aproximará do valor encontrado no experimento de reinício de escoamento. Entretanto, a diferença entre a tensão limite de escoamento e a tensão efetiva de escoamento será reduzida, podendo assim afirmar de maneira conservadora, que a contração poderá reduzir o valor da TLE em no mínimo 5%.

Outro ponto relevante é reduzir as incertezas dos métodos de cálculo da contração. Para o método da pipeta, deve-se investir em uma pipeta com menor resolução e viabilizar a aplicação da mesma taxa de resfriamento utilizada no experimento de reinício. Para o método da célula PVT, deve-se substituir o manômetro existente por um de menor resolução e refazer os experimentos com pressão inicial maior, para que o fluido gelificado fique bem compactado

no interior da célula e os espaços vazios possam ser corretamente visualizados.

Visando obter conclusões mais precisas, é necessário estudar fluidos com outras concentrações de parafina, uma pesquisa que requer um tempo longo, e que não foi possível contemplar neste trabalho. Um outro fator importante que deve ser explorado em trabalhos futuros é a medição da contração em um fluido parafínico utilizando-se a mesma taxa de resfriamento nos testes de reologia e de reinício de escoamento.

Referências bibliográficas

- [1] SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N.. **Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels.** *AIChE Journal*, 46:1059–1074, 2000.
- [2] UHDE, A.; KOPP, G.;. **Pipelines problems resulting from the handling of waxy crude oils.** *J. of The Institute of Petroleum*, 57:63–73, 1971.
- [3] WILLIAMS, T. M.; HSU, J. J. C.; PATTERSON, H. L.. **Measurement of break away yield stress of waxy crude oil and pipeline restart system design.** In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE - OTC, p. 721–727, Houston, Estados Unidos, 1996.
- [4] PHILLIPS, D. A.; FORRSYKE, I. N.; MCCracken, I. R. ; RAVENSCROFT, P. D.. **Novel approaches to waxy crude restart: Part 1: Thermal shrinkage of waxy crude oil and the impact for pipeline restart.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 77:237–253, 2011.
- [5] SMITH, P. B.; RAMSDEN, R. M. J.. **The prediction of oil gelation in submarine pipelines and pressure required for restarting flow.** In: EUROPEAN OFFSHORE PETROLEUM CONFERENCE AND EXHIBITION, p. 283–290, London, UK, 1978.
- [6] ROENNINGSSEN, H. P.; BJOERNDAL, B.; HANSEN, A. B.; PEDERSEN, W. B.. **Wax precipitation from north sea crude oils. 1. crystallization and dissolution temperatures, and newtonian and non-newtonian flow properties.** *Energy Fuels*, 5 (6):895–908, 1991.
- [7] LUTHI, I. F.. **Caracterização reológica de um Óleo parafínico e estudo experimental da repartida de uma linha horizontal bloqueada com Óleo parafínico gelificado.** Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2013.
- [8] BENALLA, A.; MAUREL, P.; AGASSANT, J. F.; DARBOURET, M.; AVRIL, G.; PEURIERE, E.. **Wax deposition in pipelines: Flow-loop experiments and investigations on a novel approach.** In: SPE ANNUAL

- TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, Denver, Estados Unidos, 2008.
- [9] DULLAERT, K.; MEWIS, J.. **A model system for thixotropy studies**. *Rheol Acta*, 45:23–32, 2005.
- [10] BOMBA, J. G.. **Offshore pipeline transport of waxy crude oils**. In: OFFSHORE SOUTH EAST ASIA CONFERENCE AND EXHIBITION, p. 359–364, Singapore, 1986.
- [11] CARNAHAN, N. F.; . **Wax properties and behavior in offshore production and transportation systems**. In: OFFSHORE TECHNOLOGY CONFERENCE, Houston, Estados Unidos, 2007.
- [12] SOUZA MENDES, P. R.; THOMPSON, R. L.. **A critical overview of elasto-viscoplastic thixotropic modeling**. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 187-188:8–15, 2012.
- [13] DAPRÀ, I.; SCARPI, G.. **Start-up flow of a bingham fluid in a pipe**. *Meccanica*, 40:49–63, 2005.
- [14] CHANG, C.; NGUYEN, Q. D.; RØNNINGSEN, H. P.. **Isothermal start-up of pipeline transporting waxy crude oil**. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 87:127–154, 1999.
- [15] CHANG, C.; BOGER, D. V.; NGUYEN, Q. D.. **The yielding of waxy crude oils**. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 37:1551–1559, 1998.
- [16] BARNES, H. A.; WALTERS, K.. **The yield stress myth?** *Rheologica Acta*, 24:323–326, 1985.
- [17] BARNES, H. A.. **The yield stress - a review**. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 81:133–177, 1999.
- [18] BINGHAM, H. A. **An investigation of the laws of plastic flow**. *Bulletin of the Bureau of Standards*, 13:309–353, 1916.
- [19] HERSCHEL, W. H.; BULKLEY R.. **Konsistenzmessungen von gummi-benzollosungen**. *Kolloid Zeitschrift*, 39:291–300, 1926.
- [20] HOUWINK, R. **Elasticity, Plasticity and Structure of Matter**. The University Press, Cambridge (UK), 3 edition, 1937.

- [21] SINGH, P; FOGLER, H. S.;NAGARAJAN, N.. **Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer.** J. Rheol., 43:1437–1459, 1999.
- [22] KARAN, K.; RATULOWSKI, J.; GERMAN, P.. **Measurement of waxy crude properties using novel laboratory techniques.** In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, p. 62945, Dallas, Estados Unidos, 2000.
- [23] VENKATESAN, R.; NAGARAJAN, N. R; PASO, K.; YI, Y. B.; SASTRY, A. M.; FOGLER, H. S.. **The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions.** Chem. Eng. Sci., 60:3587–3598, 2005.
- [24] J.G. OLDROYD. **A rational formulation of the equations of plastic flow for a bingham solid.** Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 43 Issue 1:100–105, 1947.
- [25] CHALA, G. T.; SULAIMAN, S. A.; JAPPER-JAAFAR, A.; ABDULLAH, W. A. K. W. **Effects of cooling regime on the formation of voids in statically cooled waxy crude oil.** International Journal of Multiphase Flow, 77:187–195, 2015.
- [26] CHALA, G. T.; SULAIMAN, S. A.; JAPPER-JAAFAR, A.; ABDULLAH, W. A. K. W. **Impacts of cooling rates on voids in waxy crude oil under quiescent cooling mode.** Applied Mechanics and Materials, 799–800:62–66, 2015.
- [27] CHANG, C.; BOGER, D.V.; NGUYEN, Q.D.. **Influence of thermal history on the waxy structure of statically cooled waxy crude oil.** SPE Journal, 5:148–157, 2000.
- [28] ZHAO, Y.; KUMAR, L.; PASO, K.; ALI, H.; SAFIEVA, J.; SJOBLOM, J.. **Gelation and breakage behavior of model wax oil systems: Rheological properties and model development.** Industrial & Engineering Chemistry Research, 51:8123–8133, 2012.
- [29] BORCHERDT, R. D.. **Viscoelastic Waves in Layered Media.** Cambridge University Press, Cambridge, UK, 1 edition, 2009.
- [30] DAVIDSON, M. R.; NGUYEN, Q. D.; CHANG, C.; RØNNINGSEN, H. P.. **A model for restart of a pipeline with compressible gelled waxy crude oil.** Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 123:269—280, 2004.

- [31] DAVIDSON, M. R.; NGUYEN, Q. D.; RØNNINGSEN, H. P.. **A model for restart of a pipeline with compressible gelled waxy crude oil.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 59:1—16, 2007.
- [32] DIMITRIOU, C. J.; MCKINLEY, G. H.; VENKATESAN, R.. **Rheopiv analysis of the yielding and flow of model waxy crude oils.** *Energy & Fuels*, 25:3040—3052, 2011.
- [33] PEDERSEN, K. S.; RØNNINGSEN, H. P.. **Effect of precipitated wax on viscosity - a model for predicting non-newtonian viscosity of crude oils.** *Energy & Fuels*, 14:43—51, 2000.
- [34] DING, J.; ZHANG, J.; HONGYING, L.; ZHANG, F.; YANG, X.. **Flow behavior of daqing waxy crude oil under simulated pipelining conditions.** *Energy & Fuels*, 20:2531–2536, 2006.
- [35] CHALA, G. T.; SULAIMAN, S. A.; JAPPER-JAAFAR, A.; ABDULLAH, W. A. K. W.; MOKHTAR, M. M. M.. **Gas void formation in statically cooled waxy crude oil.** *International Journal of Thermal Sciences*, 86:41–47, 2014.
- [36] ROSSMAN, J. S.; DYM, C. L.. **Introduction to Engeneering Mechanics: A Continuum Approach.** CRC, Cambridge, UK, 1 edition, 2008.
- [37] HÉNAUT, I.; VINCKÉ, O.; BRUCY, F.. **Waxy crude oil restart: Mechanical properties of gelled oils.** In: *SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION*, p. 56771, Houston, Estados Unidos, 1999.
- [38] HILBERT, J.. **Flow assurance: Wax deposition and gelling in subsea oil pipelines.** In: *SPE ASIA PACIFIC OIL & GAS CONFERENCE AND EXHIBITION*, p. 133948, Brisbane, Australia, 2010.
- [39] LEE, H. S.; SINGH, P.; THOMASON, W. H.; FOGLER, H. S.. **Waxy oil gel breaking mechanisms: Adhesive versus cohesive failure.** *Energy & Fuels*, 22:480—487, 2008.
- [40] LUTHI, I. F.. **Waxy crude oil characterization and experimental study of the restart of a line blocked with gelled waxy crude.** In: *SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION*, p. 167625, New Orleans, Estados Unidos, 2013.
- [41] MARCHESINI, F. H.; ALICKE, A. A.; SOUZA MENDES, P. R.; ZIGLIO, C. M.. **Rheological characterization of waxy crude oils: Sample preparation.** *Energy & Fuels*, 26:2566–2577, 2012.

- [42] MARGARONE, M.; BORGHI, G.; CORRERA, S.. **One dimensional modelling and experimental validation of gelled waxy oils restart.** In: SPE NORTH AFRICA TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, p. 128480, Cairo, Egito, 2010.
- [43] HAMMAMI, A.; RAINES, M. A.. **Paraffin deposition from crude oils: comparison of laboratory results with field data.** In: SPE ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, p. 54021, San Antonio, EUA, 1999.
- [44] HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J.. **Fundamentos de Física - Volume 2.** LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 8 edition, 2009.
- [45] SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C.; ABBOTT, M. M.. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.** LTC, Rio de Janeiro, Brasil, 7 edition, 2007.
- [46] GARCÍA-SALAS, S.; OROZCO-ALVAREZ, C.; MICHAEL PORTER, R.; THALASSO, F.. **Measurement of local gas holdup in bubble columns via a non-isokinetic withdrawal method.** Chemical Engineering Science, 60:6929–6938, 2005.
- [47] SOARES, E. J.; THOMPSON, R. L.; MACHADO, A.. **Measuring the yielding of waxy crude oils considering its time-dependency and apparent-yield-stress nature.** Applied Rheology, 23:62798, 2013.
- [48] GONÇALVES, M. A.; FLEMING, F.; CAMARGO, R. M. T.; MONTESANTI, J. R. T.. **Lessons learned on wax issues from deep offshore brazil.** In: OTC BRASIL, p. 29–31, Rio de Janeiro, Brasil, 2013.
- [49] VAN DER GEEST, C.; GUERSONI, V. C. B.; MERINO-GARCIA, D.; BANNWART, A. C.. **The influence of compressibility and shrinkage in the start-up of a flow of gelled waxy crudes in pipelines.** In: OTC BRASIL, p. 26299, Rio de Janeiro, Brasil, 2015.
- [50] SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S.; NAGARAJAN, N. R.. **Morphological evolution of thick wax deposits during aging.** AIChE Journal, 47:6—18, 2001.
- [51] SINGH, P.; YOUYEN, A.; FOGLER, H. S.. **Existence of a critical carbon number in the aging of a wax-oil gel.** AIChE Journal, 47:2111—2124, 2001.

- [52] MONGER-MCCLURE, T. G.; TACKETT, J. E.; MERRILL, L. S.. **Comparisons of cloud point measurement and paraffin prediction methods.** SPE Production & Facilities, 14:54519, 1999.
- [53] EKWERIBE, C.; CIVAN, F.; LEE, H. S.; SINGH, P.. **Interim report of pressure effect on waxy-crude pipeline-restart conditions investigated by a model system.** In: SPE HEAVY OIL CONFERENCE AND EXHIBITION, p. 115672, Colorado, USA, 2008.
- [54] MISRA, S.; BARUAH, S.; SINGH, K.. **Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review.** In: SPE HEAVY OIL CONFERENCE AND EXHIBITION, p. 50–54, Dallas, USA, 1995.
- [55] DAVENPORT, T.C.; SOMPER, R.S.H. **The yield value and breakdown of crude oil gels.** J. Inst. Petr., 57:86–105, 1971.