

REOLOGIA DE ÓLEOS PARAFÍNICOS

Aluna: Alexandra Araujo Aliche

Orientadores: Paulo R. de Souza Mendes e Flávio H. Marchesini

Introdução

Durante a interrupção e o reinício da produção de petróleo em águas profundas e ultra-profundas, o óleo é submetido a quedas bruscas de temperatura, uma vez que a temperatura no leito do mar é de aproximadamente 4°C. Esta variação na temperatura se torna crítica devido à cristalização de parafina, que conduz a um processo de gelificação (como ilustrado na Fig. 1), transformando radicalmente o comportamento reológico desses materiais.

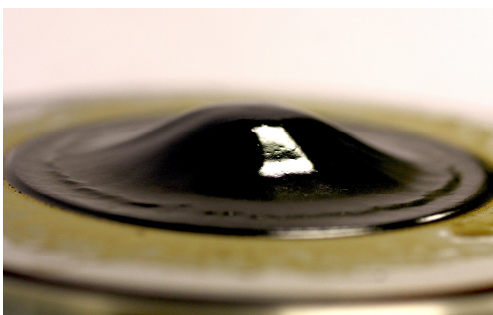


Figura 1: Amostra de óleo gelificado a 4°C

Óleos parafínicos, que apresentam comportamento newtoniano a altas temperaturas, tornam-se um material não newtoniano altamente complexo abaixo da temperatura de cristalização T_C , na qual observa-se um forte aumento na viscosidade ([1], [2] e [3]). Esse fenômeno complica o projeto e a operação de um oleoduto ([2], [4]), particularmente no que diz respeito à previsão das propriedades reológicas de óleos parafínicos em baixas temperaturas, sendo extensamente relatado como um dos problemas mais importantes inerentes ao processamento destes materiais.

Há muito tempo se sabe que a baixas temperaturas as propriedades reológicas de óleos parafínicos dependem fortemente do histórico de cisalhamento e de temperatura aos quais a amostra é submetida ([2], [5]). Entretanto, devido à complexa natureza desse tipo de material, pouca repetibilidade e concordância entre as medições realizadas através de diferentes instrumentos e técnicas ([2], [5], [6]) eram obtidas até o trabalho realizado por Wardhaugh e Boger ([1], [2]). Em suas palavras, “a medição da viscosidade de óleos parafínicos não é somente uma questão de colocar a amostra de óleo num viscosímetro e coletar dados como no caso de vários fluidos simples.” Muitas outras precauções são necessárias para realizar a caracterização reológica de um material tão complexo como esse. Nesses artigos Wardhaugh e Boger estabeleceram uma metodologia sistemática para realização de medições com óleos parafínicos e discutiram possíveis fontes de erros, além de sugerirem modificações no procedimento de projeto de oleodutos, tanto em escoamentos laminares quanto turbulentos.

Wardhaugh e Boger ([7]) também estudaram o colapso da microestrutura (*yielding*) de amostras de óleos parafínicos resfriados em repouso, já que a compreensão desse fenômeno é fundamental para o sucesso da operação e do projeto de oleodutos. Eles descobriram que a quebra da microestrutura que leva ao escoamento de óleos gelificados é mais complexa do que havia sido anteriormente considerada. Ela se assemelha à fratura de sólidos, o que é bem

diferente do comportamento encontrado em materiais viscoplásticos e tixotrópicos comuns. Realizando testes com taxa de cisalhamento constante, tensão de cisalhamento constante e testes oscilatórios, assim como usando a técnica vane, eles mostraram que o processo de colapso da microestrutura de óleos parafínicos começa com uma resposta elástica, seguida de fluência, que leva o material a ter um comportamento parecido com o de fratura. Durante o processo de quebra da microestrutura foram identificadas a tensão limite elástica, na qual o comportamento do material se afasta de uma resposta elástica (hookeana) e começa a fluir, e uma tensão limite estática, isto é, a tensão na qual a fratura ocorre. Além disso, diferentemente dos materiais tixotrópicos ([8]) que se reestruturam em repouso, foi observado que a microestrutura dos óleos parafínicos a baixas temperaturas não consegue se reconstruir após um período de repouso caso a temperatura permaneça constante.

Numa investigação posterior do processo de colapso da microestrutura de amostras de óleos parafínicos resfriadas em repouso, Chang et. al ([9]) enfatizaram a existência de uma tensão limite dinâmica, definida como “a tensão extrapolada no limite em que a taxa de cisalhamento tende a zero, numa curva de tensão versus taxa de cisalhamento”. Chang et. al argumentaram que a tensão limite dinâmica não é uma propriedade do material relacionada ao processo de quebra da microestrutura, mas sim um parâmetro que pode ser usado para descrever as propriedades do óleo no estado final de cisalhamento. Eles representaram o comportamento reológico de óleos parafínicos com o modelo de três tensões limites, inicialmente proposto por Kraynik ([10]) e depois discutido por Bonnetcaze e Brady ([11]) para explicar o comportamento de materiais eletro-reológicos. Apresentando alguns dados, eles mostraram que a tensão limite elástica independe da escala de tempo, enquanto as tensões estática e dinâmica dependem, ambas diminuindo com o aumento do tempo em testes de creep-recovery e de tensão controlada. Nesses testes, um aumento no tempo significa aumento no tempo de fluência e redução da taxa de ganho de tensão respectivamente. Eles também observaram a independência da tensão limite elástica com o tempo em testes oscilatórios dinâmicos (como observado nos testes anteriores) e uma diminuição da tensão limite estática com o aumento da frequência. Eles explicaram este último comportamento com o argumento de que testes com maiores vibrações causam maiores danos à estrutura parafínica.

Em um artigo subsequente, Chang et al. ([12]) também investigaram a influência do histórico térmico na estrutura de óleos parafínicos resfriados estaticamente, tanto com medições reológicas, como por meio de observações microscópicas. Como esperado, eles mostraram que com uma taxa de resfriamento fixa, conforme a temperatura final (após o resfriamento, na qual o teste reológico foi realizado) é reduzida, pequenos cristais de parafina aumentam gradativamente em número e tamanho e começam a se aglomerar, até ser possível observar uma forte rede de cristais interconectados, similar a um meio poroso. Essa mudança na microestrutura dos óleos parafínicos é responsável pela transformação na reologia, de um comportamento newtoniano para um altamente não newtoniano, o que causa um aumento em ambas as tensões limite, estática e dinâmica. Além disso, eles observaram que numa dada temperatura começa a aparecer uma diferença entre as tensões estática e dinâmica, que aumenta conforme a temperatura final é reduzida. Adicionalmente, Chang et al. investigaram o efeito da taxa de resfriamento e do tempo de repouso isotérmico na estrutura parafínica. Eles mostraram que, com a temperatura final fixa, reduzir a taxa de resfriamento implica num aumento, em número e tamanho, dos cristais de parafina, que por sua vez leva ao aumento dos valores de viscosidade e de tensão limite, enquanto o tempo de repouso isotérmico não tem influência na estrutura, tanto antes quanto depois da quebra da microestrutura, durante o tempo estudado. Essa observação está em conformidade com o trabalho de Wardhaugh e Boger ([7]) que também exhibe um comportamento irreversível da degradação por cisalhamento em óleos parafínicos. Finalmente, Chang et al. ([12]) ressaltaram que a estrutura parafínica se transforma gradativamente, desde um líquido puro, passando por um gel

viscoplástico, até uma estrutura similar a um sólido, e que há discordâncias acerca dos efeitos da taxa de resfriamento ou do tempo de repouso isotérmico sobre a tensão limite, provavelmente devido à diferenças na composição dos óleos ou a erros no controle do histórico de temperatura.

Webber ([3]) por sua vez realizou experimentos cuidadosos com o objetivo de entender os efeitos do histórico térmico na reologia de óleos minerais lubrificantes a baixas temperaturas. Além de testes reológicos, Webber também obteve distribuições de peso molecular das frações dos componentes formadores de parafina e investigou o processo de cristalização dos compostos de parafina através da microscopia óptica a fim de correlacionar composição e microestrutura com o comportamento reológico desses óleos. Webber observou que, com uma taxa de resfriamento fixa, uma diminuição na temperatura leva à precipitação de cristais de parafina na forma de partículas não esféricas, os quais aumentam em número e tamanho, como previamente reportado ([13]). Entretanto, analisando o trabalho de Webber, é possível notar que o comprimento médio dos cristais pouco aumenta conforme a temperatura é reduzida, devido a um forte aumento no número de pequenos cristalitos. Além disso, a uma temperatura final fixa, uma redução na taxa de resfriamento leva a um aumento no comprimento médio dos cristais e na temperatura na qual os cristais se tornam visíveis ao microscópio. A partir dos testes reológicos de Webber é possível observar que as propriedades reológicas das amostras de óleo posteriores ao resfriamento, $T < T_C$, dependem tanto do histórico de tensão durante o ciclo de resfriamento, quanto do histórico de tensão imposto após a temperatura final ser atingida, como anteriormente discutido por Wardhaugh e Boger ([1], [2]). Ademais, Webber notou que as propriedades reológicas após o estado estacionário ser atingido são independentes do histórico de tensão durante o resfriamento, o que leva a crer que o histórico de tensão não afeta os processos de nucleação e crescimento dos cristais de parafina durante o resfriamento, mas somente a estrutura macroscópica que é gerada pela interação dos cristais. Essa observação é embasada pelo fato de que T_C não foi afetada pela mudança no histórico de cisalhamento de 2 para $20s^{-1}$. Por outro lado, o histórico de temperatura, expresso pela taxa de resfriamento e pela temperatura final, apresenta efeitos notáveis nas propriedades reológicas dos óleos. Conforme a taxa de resfriamento aumenta, T_C diminui, enquanto T_D (temperatura de dissolução, ou seja, a temperatura na qual a curva de aquecimento se une novamente com a curva viscosidade-temperatura obtida durante o resfriamento) é aproximadamente independente. Além disso, Webber mostrou que aumentando a taxa de resfriamento, a viscosidade cresce e a tensão limite dinâmica sofre um ligeiro aumento, enquanto que uma diminuição da temperatura final, causa um grande aumento na tensão limite dinâmica. Esse aumento da viscosidade foi correlacionado com a redução do comprimento médio de cristais, causada pelo decréscimo da taxa de resfriamento. Finalmente, ao contrário de trabalhos ([14]), Webber constatou que T_C e T_D medidas em testes reológicos, correspondem bem a temperatura inicial na qual cristais aparecem e desaparecem ao microscópio, respectivamente.

Recentemente, vêm sendo realizados esforços no sentido de melhor compreender a microestrutura de óleos parafínicos, o processo de cristalização e os efeitos dos históricos de temperatura e taxa de cisalhamento no comportamento reológico desses materiais ([15], [16], [17], [18]).

O completo entendimento desses fenômenos inerentes aos óleos parafínicos é fundamental para desenvolver modelos que melhor descrevam o comportamento reológico desses materiais, o que é crucial tanto para a otimização de projetos e operação de oleodutos como também para a produção de petróleo em grandes profundidades de lâmina d'água. Isso se aplica especialmente em um cenário de exploração de óleo na camada pré-sal, o que justifica uma maior investigação desses fenômenos.

Justificativas

A importância dos petróleos parafínicos vem crescendo significativamente nos últimos anos em face da descoberta de novos campos no país e do cenário político internacional. Como visto, a principal característica deste tipo de óleo é a transformação radical do comportamento reológico a baixas temperaturas, quando se forma um gel composto de cristais de parafina em uma matriz viscosa, e a conseqüente dificuldade de transporte.

Altas pressões de bombeamento são necessárias para iniciar (ou reiniciar, após longo período de repouso) o escoamento de um desses materiais em um oleoduto, pois é na situação de quase repouso (baixíssimas taxas de deformação e curtos tempos de cisalhamento) que se observam as maiores viscosidades. Essa situação representa ainda um importante desafio e vem despertando o interesse de diversos pesquisadores ([4], [19], [20], [21]).

Outro grande problema de engenharia, além da dificuldade de bombeamento destes materiais, é a obstrução dos oleodutos pela parafina cristalizada. Esse fato é ilustrado na Fig. 2, onde se vê a redução da seção transversal do duto, decorrente da deposição de parafina em suas paredes.

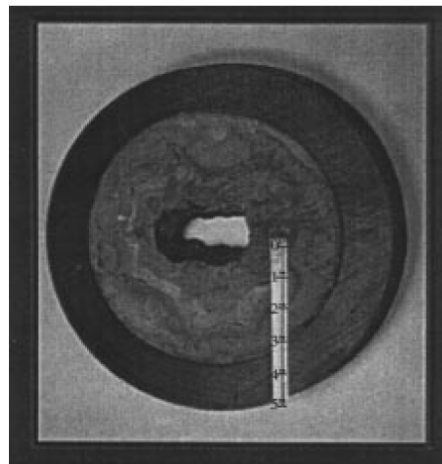


Figura 2: Deposição de parafina em oleoduto (retirada de Singh et al. [23])

Portanto, é importante caracterizar esses materiais (óleos parafínicos gelificados) de forma confiável quanto ao seu comportamento mecânico, principalmente no que diz respeito à sua tensão limite de escoamento estática (medida a partir do repouso) e à dependência com o tempo. Esta não é uma tarefa simples em face da complexidade dos materiais, que acarreta uma série de desafios experimentais.

Espera-se que essa pesquisa proporcione avanços científicos que contribuam para uma futura modelagem matemática mais representativa da reologia de óleos parafínicos. Um modelo apropriado seria de grande importância para o projeto e operação de oleodutos em ambientes cujas temperaturas sejam baixas.

Resultados preliminares deste trabalho foram apresentados no PETROPHASE 2009 (*Annual Conference on Petroleum Phase Behavior and Fouling*), intitulado “*Transient rheology of paraffinic oils at low temperature*”; no AERC 2010 (*Annual European Rheology Conference*) com o título “*Waxy crude oils: rheological characterization, apparent wall slip and history effects*” e no V BCR (*V Brazilian Conference on Rheology*) o trabalho “*Rheology of waxy oils*”. Em outubro de 2010 será apresentado o trabalho intitulado “*History effects and postcooling flow properties of waxy oils*” no *Annual Meeting of the Society of Rheology* e em dezembro de 2010 o trabalho “*Rheology of waxy oils*” no ENCIT (*13th Brazilian Congress of Thermal Sciences and Engineering*). Os resultados desse trabalho certamente serão publicados nas mais importantes revistas internacionais de mecânica dos fluidos e da indústria do petróleo.

Objetivos

Estudar e aprofundar o conhecimento científico da reologia de óleos parafínicos gelificados, mais especificamente a influência dos históricos de temperatura e de taxa de cisalhamento nas propriedades reológicas de um óleo parafínico a baixas temperaturas.

Estabelecer uma metodologia confiável para a medição das propriedades reológicas desses óleos.

Metodologia

Para tanto, realizamos testes no reômetro AR-G2 da TA Instruments, tais como rampas de temperatura (*temperature ramps*) e testes oscilatórios (*stress-amplitude-sweep*). Utilizamos a geometrias de placas paralelas, tanto lisas (*smooth*) como ranhuradas (*cross hatched*) e variando as folgas de 0.5mm a 3.0mm.

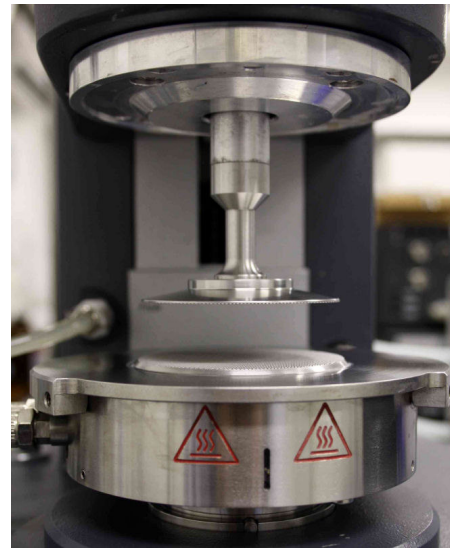


Figura 3: (a) Reômetro AR-G2; (b) Geometria placas paralelas

Utilizamos um óleo pré-tratado para as medições reológicas. Antes de iniciar as medições no reômetro, aquecemos o óleo a 60°C por uma hora e depois por outras três horas a 50°C a fim de garantir uma composição estável. Este óleo pré-tratado foi armazenado em cinco garrafas de vidro. Antes de cada teste, a amostra é aquecida por outros 30 minutos no reômetro para que sua “memória” seja apagada com a total dissolução dos cristais de parafina.

Nas rampas de temperatura o óleo é resfriado de 50°C até 4°C a diferentes taxas de resfriamento e submetido a diferentes taxas de cisalhamento durante esse resfriamento, sendo reaquecido de volta a 50°C nas mesmas condições do resfriamento. Ao final, obtemos uma curva da viscosidade em função da temperatura.

Para investigar as propriedades de escoamento “pós-resfriamento” (*postcooling flow properties*) realizamos testes oscilatórios. Estes são realizados a 4°C, por isso o primeiro passo é resfriar a amostra de 50°C a 4°C com as taxas de resfriamento e de cisalhamento desejadas, isto é, com seu “passado” fixado. O teste oscilatório consiste em aplicar uma frequência de oscilação fixa, para uma ampla faixa de amplitude de tensões, e medir o módulo elástico e módulo viscoso do material. Com ele também podemos observar o processo de quebra da microestrutura do material (*yielding*).

Resultados

Primeiramente, apresentamos os parâmetros principais de uma rampa de temperatura na Fig. 4(a). Como mencionado anteriormente, rampas de temperatura consistem em resfriar a amostra, de 50°C a 4°C, e reaquecê-la de volta a 50°C, sob uma taxa de resfriamento fixa (por nós chamada de \dot{T}_h , dada em °C/min), e uma taxa de cisalhamento fixa ($\dot{\gamma}_h$ em s^{-1}). O subscrito h se refere sempre ao histórico/passado ao qual o material foi submetido. O comportamento newtoniano, isto é, a parte linear da curva, pode ser observado até a temperatura de cristalização, T_C , a partir da qual a viscosidade aumenta drasticamente. A viscosidade atinge seu valor máximo, η_{h0} , na temperatura mais baixa, e depois diminui conforme a amostra é reaquecida. No caminho do reaquecimento temos a temperatura de dissolução, T_D , acima da qual o óleo é novamente newtoniano. É importante ressaltar que a WAT (*wax appearance temperature*) não pode ser medida no reômetro, de maneira que não está representada neste gráfico, porém foi medida no calorímetro e tem o valor de aproximadamente 35°C.

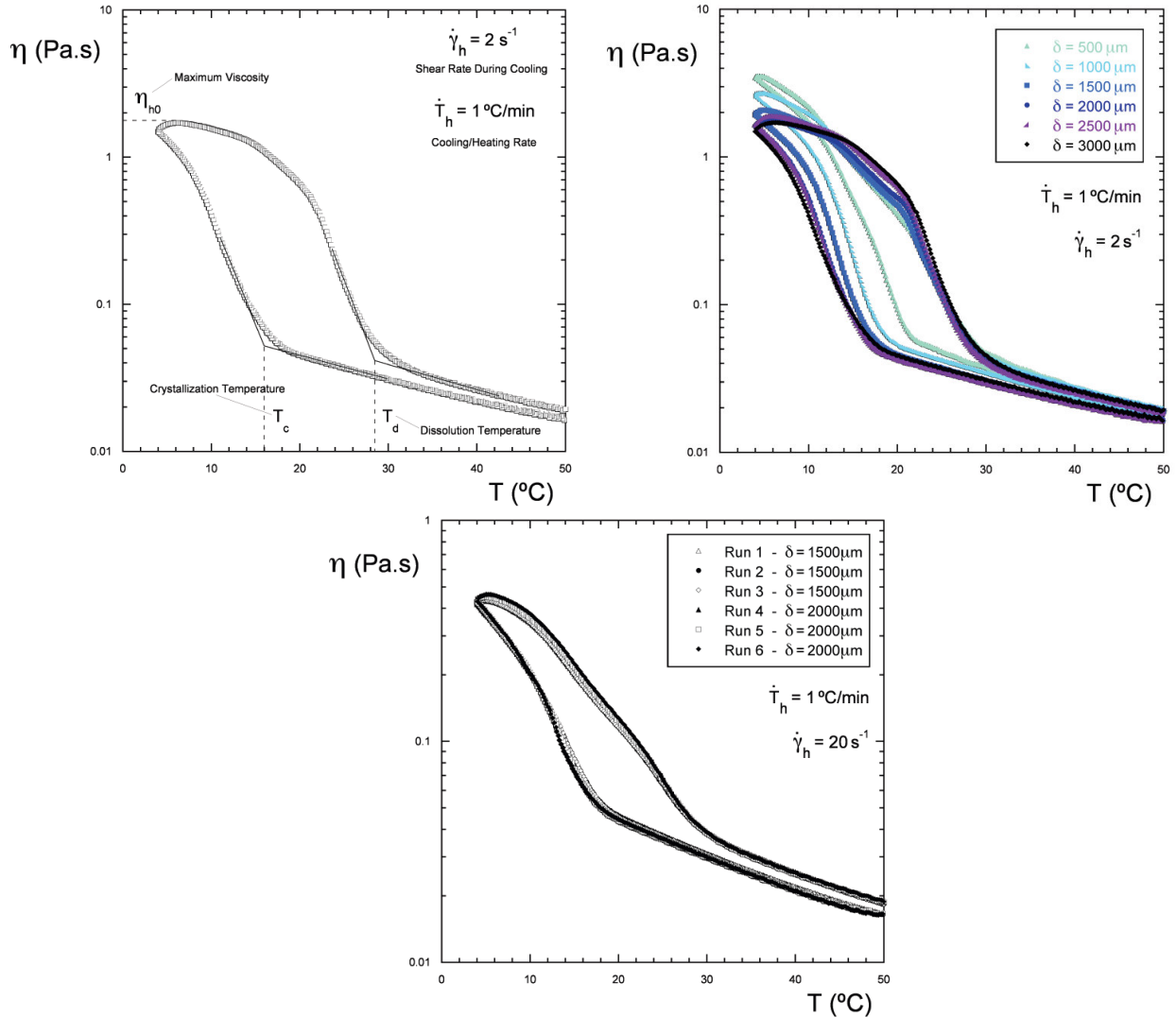


Figura 4: Rampas de temperatura – (a) Parâmetros principais; (b) Efeito da variação de folga; (c) Repetibilidade

Na Figura 4(b) podemos observar como a viscosidade varia com a alteração da folga. Vemos que para a menor folga utilizada, de 500 μm , obtivemos o maior nível de viscosidade máxima η_{h0} . Conforme a folga é aumentada, porém, a viscosidade máxima diminui, até que se atinge uma “folga ideal”, a partir da qual os resultados não variam mais com a folga utilizada. Por exemplo: neste caso, para uma taxa de resfriamento de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e taxa de cisalhamento durante o resfriamento de 2 s^{-1} , vemos que para uma folga de 2000 μm obtivemos os mesmos resultados que para folgas de 2500 μm e 3000 μm . Portanto, a folga de 2000 μm é suficientemente grande para garantir bons resultados com esse histórico (este par de \dot{T}_h e $\dot{\gamma}_h$). Verificamos que esta folga ideal depende da taxa de cisalhamento aplicada durante o resfriamento: para taxas mais altas são necessárias folgas menores, podendo ser explicado pelo fato de que provavelmente taxas altas geram cristais de parafina menores.

Uma vez estabelecida a folga ideal para cada taxa de cisalhamento, podemos verificar a repetibilidade dos nossos resultados com folgas suficientemente grandes. Como pode ser visto na Fig. 4(c), obtivemos exatamente os mesmos resultados para seis testes deste tipo. Pode-se notar que, para uma taxa de 20 s^{-1} , uma folga de 1500 μm é suficiente.

Destes gráficos podemos concluir que a folga ideal para um determinado teste depende da taxa de cisalhamento aplicada durante o resfriamento e que a folga tem que ser suficientemente grande para assegurar dados confiáveis.

Com a folga ideal estabelecida podemos investigar o efeito da taxa de cisalhamento durante o resfriamento e da taxa de resfriamento na microestrutura, como mostrado nas Fig. 5(a) e 5(b), respectivamente.

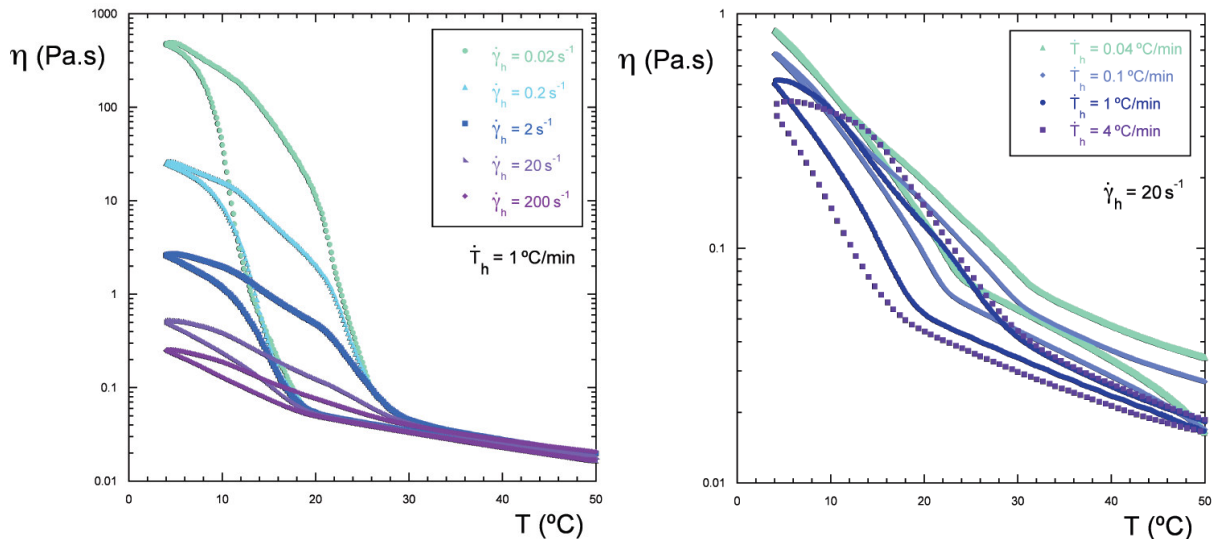


Figura 5: (a) Efeito da taxa de cisalhamento durante o resfriamento; (b) Efeito da taxa de resfriamento

A Figura 5(a) apresenta o efeito da taxa de cisalhamento, $\dot{\gamma}_h$, nas rampas de temperatura. Como esperado, a aplicação de altas taxas de cisalhamento geram níveis muito menores de viscosidade em um comportamento claramente *shear thinning*. Entretanto, vemos que tanto a temperatura de cristalização como a temperatura de dissolução, T_C e T_D , se mantêm inalteradas com a variação de $\dot{\gamma}_h$. Por outro lado, aumentando a taxa de resfriamento \dot{T}_h vemos um decréscimo em T_C , T_D e η_{h0} (Fig. 5(b)), implicando em menos tempo para os cristais de parafina crescerem e assim diminuindo o tamanho médio dos cristais. Concluímos então que, ao contrário da taxa de resfriamento, a taxa de cisalhamento não afeta a nucleação

e crescimento de cristais, mas afeta somente a estrutura macroscópica proveniente da interação entre os cristais.

Realizada a análise das propriedades de escoamento do material durante o resfriamento, podemos prosseguir para os testes oscilatórios (*stress-amplitude-sweep*). Esses testes são realizados com o objetivo de investigar a transição abrupta (*yielding*) do comportamento elástico para o comportamento viscoso decorrente da quebra da microestrutura do óleo gelificado. Neles fixamos um “histórico” para a amostra, ou seja, fixamos uma taxa de resfriamento (\dot{T}_h) e uma taxa de cisalhamento durante o resfriamento ($\dot{\gamma}_h$). Os testes oscilatórios são realizados a temperatura de 4°C.

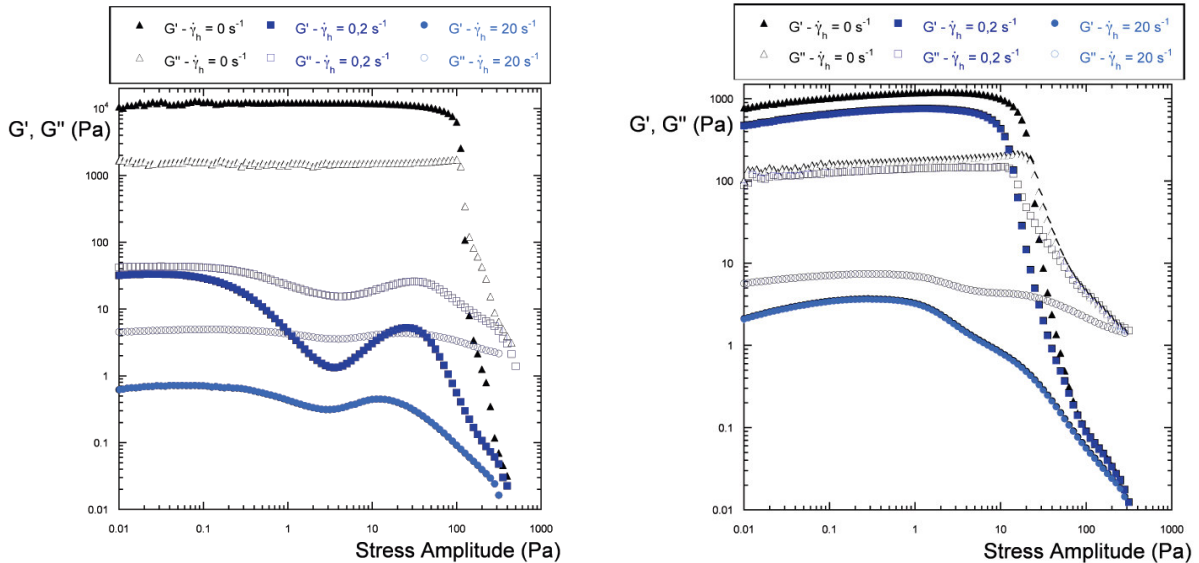


Figura 6: Testes oscilatórios com taxa de resfriamento fixa em (a) $\dot{T}_h = 0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ e (b) $\dot{T}_h = 1^\circ\text{C}/\text{min}$

Nos gráficos acima são mostrados os efeitos da taxa de cisalhamento nas propriedades pós-resfriamento do óleo através da variação dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') do material com a amplitude de tensão. Para tanto, a taxa de resfriamento têm de ser fixada para cada conjunto de testes (Fig. 6(a): $\dot{T}_h = 0,1^\circ\text{C}/\text{min}$ e Fig. 6(b): $\dot{T}_h = 1^\circ\text{C}/\text{min}$). Escolhemos representar a variação da taxa de cisalhamento com três valores diferentes, entre eles o de resfriamento estático ($\dot{\gamma}_h = 0 \text{ s}^{-1}$).

Podemos observar em ambos os gráficos que, como esperado, a aplicação de uma taxa de cisalhamento durante o resfriamento implica num comportamento menos elástico do material, haja visto que $G'' > G'$. Vemos também que os níveis de G' e G'' decrescem conforme a taxa de cisalhamento aumenta, fato este que é explicado pela quebra da estrutura gel. A maior diferença entre os gráficos pode ser vista para o valor de $\dot{\gamma}_h = 0,2 \text{ s}^{-1}$, pois dois comportamentos distintos podem ser observados: para uma taxa de resfriamento $\dot{T}_h = 1^\circ\text{C}/\text{min}$ (Fig. 6(b)), observa-se um comportamento mais elástico da amostra ($G' > G''$) e que a curva se assemelha à curva do resfriamento estático. Entretanto, a curva correspondente na Fig. 6(a) apresenta G'' maior que G' e a níveis muito mais baixos do que para a amostra não cisalhada. Vale a pena ressaltar que menores taxas de resfriamento significam um maior tempo de teste. Assim, podemos concluir que até um cisalhamento pequeno, quando aplicado por tempo suficiente, causa danos à microestrutura do material.

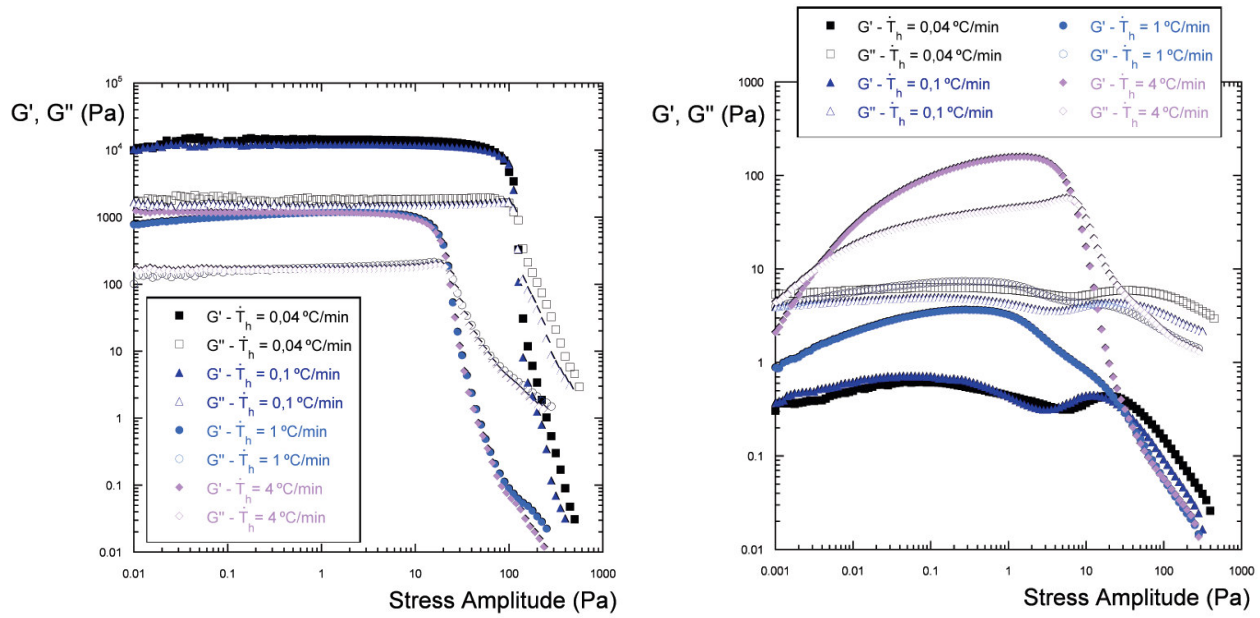


Figura 7: Testes oscilatórios com taxa de cisalhamento (durante o resfriamento) fixa em (a) $\dot{\gamma}_h = 0 \text{ s}^{-1}$ e (b) $\dot{\gamma}_h = 20 \text{ s}^{-1}$

As Figuras 7(a) e 7(b) mostram os efeitos da taxa de cisalhamento nas propriedades pós-resfriamento em amostras resfriadas estaticamente ($\dot{\gamma}_h = 0 \text{ s}^{-1}$) e a submetidas a cisalhamento ($\dot{\gamma}_h = 20 \text{ s}^{-1}$). Para amostras resfriadas estaticamente (Fig. 7(a)), podemos observar o mesmo comportamento para todas as taxas de resfriamento: maior importância do módulo elástico ($G' > G''$) e, conseqüentemente, a presença de uma tensão limite de escoamento. Pode-se notar também que aumentando a taxa de resfriamento leva à diminuição da tensão limite de escoamento e dos níveis de G' e G'' . Por outro lado, observamos uma tendência diferente no gráfico para a amostra cisalhada durante o resfriamento (Fig. 7(b)): o aumento da taxa de cisalhamento leva ao aumento dos níveis de G' e G'' . É importante perceber que somente para a taxa de 4 °C/min há uma tensão limite de escoamento e $G' > G''$. Pode-se explicar esse acontecimento pelo fato de que maiores taxas de resfriamento significam menos tempo de teste, e neste caso, menos tempo de cisalhamento da amostra, não sendo suficiente para deixar sua estrutura gel danificada e apresentar um comportamento mais viscoso que elástico. Outro comentário a ser feito é o de que no começo do teste, ou seja, a amplitudes de tensão muito baixas, podemos ver que $G'' > G'$. Isso ocorre pois a amostra ainda não está estruturada. A estruturação da amostra ocorre conforme o teste prossegue, G' torna-se maior que G'' e os níveis de ambos os módulos aumentam.

O próximo passo foi a investigação da influência do tempo de descanso (*holding time*) da amostra, (com passado fixo de $\dot{T}_h = 3 \text{ °C/min}$ e $\dot{\gamma}_h = 10 \text{ s}^{-1}$) e após um pré-cisalhamento de 30min com $\dot{\gamma} = 10 \text{ s}^{-1}$ (Fig. 8).

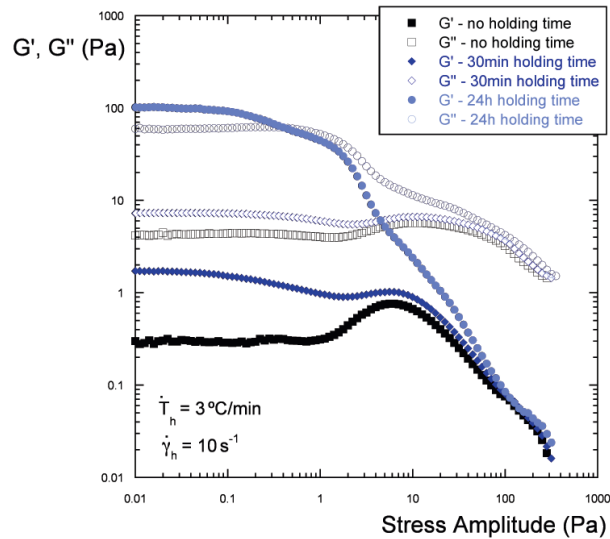


Figura 8: Testes oscilatórios, após aplicação de um pré-cisalhamento de $\dot{\gamma}_h = 10 \text{s}^{-1}$ por 30 min.

Com respeito ao tempo de descanso, vemos que a estrutura não se recupera integralmente após o pré-cisalhamento ao qual foi submetida. Podemos notar que para tempos suficientemente grandes (neste caso de aproximadamente um dia), a microestrutura consegue se reconstruir, porém somente parcialmente.

Conclusões

Dos resultados obtidos, notamos que a reologia de óleos parafínicos não depende somente da temperatura, da taxa de cisalhamento e do tempo como em outros materiais complexos, mas também do históricos de temperatura e cisalhamento aos quais a amostra de óleo foi submetida durante o resfriamento. Nas rampas de temperatura observamos que a variação $\dot{\gamma}_h$ não altera as temperaturas de cristalização e dissolução (T_C e T_D), porém altera significativamente os níveis máximos de viscosidade da amostra. Por outro lado, variando a taxa de resfriamento \dot{T}_h , observamos que o nível de viscosidade máxima se altera, mas não nas mesmas proporções encontradas para a variação de $\dot{\gamma}_h$, e que T_C e T_D diminuem com o aumento da taxa de resfriamento. Esse comportamento indica que a taxa de resfriamento, ao contrário da taxa de cisalhamento, afeta a nucleação e crescimento dos cristais de parafina.

Dos testes oscilatórios encontramos um comportamento mais elástico do material para amostras resfriadas a baixas taxas de cisalhamento e altas taxas de resfriamento.

Verificamos também que óleos parafínicos não são materiais tixotrópicos, ou seja, não são reversíveis com o tempo, porém podem recuperar parcialmente sua estrutura original se esperado um tempo de descanso suficiente, ao contrário do que foi sugerido por outros autores.

Referências

- 1 - WARDHAUGH, L. T. e BOGER, D. V., Measurement of the unique flow properties of waxy crude oils, **Chemical Engineering Research & Design.**, v.65, p. 74-83, 1987.
- 2 - WARDHAUGH, L. T. e BOGER, D. V., Flow characteristics of waxy crude oils: Application to pipeline design, **AIChE Journal**, v.37, p. 871-885, 1991.

- 3 – WEBBER, R. M., Low temperature rheology of lubricating mineral oils: Effects of cooling rate and wax crystallization on flow properties of base oils, **J. Rheology**, v.43, p. 911-931, 1999.
- 4 – CHANG, C., NGUYEN, Q.D. e RONNINGSEN, H.P , Isothermal start-up of pipeline transporting waxy crude oil, **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v.87, p. 127-154, 1999.
- 5 – FORD, P. E., ELLS, J.W. e RUSSEL, R.J., Pipelining high pour point crude (4parts), **Oil and Gas J.**, p. 88-91/ 107-10/ 134-136/ 183-189, 1965.
- 6 –DAVENPORT, T.C. e SOMPER, R.S.H, The yield value and breakdown of crude oil gels, **J. Instr. Petrol.**, v.57, p. 86-&, 1971.
- 7 - WARDHAUGH, L. T. e BOGER, D. V., The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil, **J. Rheology**, v.35 (6), p. 1121-1156, 1991.
- 8 – MEWIS, J. e WAGNER, N.J., Thixotropy, **Adv. Colloid Interface Sci.**, 147-148: 214-227, 2009.
- 9 – CHANG, C., BOGER, D. V. e NGUYEN, Q.D. , The yielding of waxy crude oils, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.37, p. 1551-1559, 1998.
- 10 – BONNECAZE, R.T. e BRADY, J.F., Yield stresses in electrorheological fluids, **J. Rheology**, v.36 (1), p. 73-115, 1992.
- 11 – CARLSON, J.D., SPRECHER, A.F. e CONRAD, H., editors, ER Fluids Standards: Comments on ER Fluid Rheology, **Proc. 2nd Int. Conf. ER Fluids**, 1990.
- 12 – CHANG, C., BOGER, D. V. e NGUYEN, Q.D. , Influence of thermal history on the waxy structure of statically cooled waxy crude oil, **SPE Journal**, v.5(2), p. 148-157, 2000.
- 13 – CHICHAKLI, M. e JESSEN, F.W., Crystal morphology in hydrocarbon systems, **Ind. Eng. Chem.**, v.59, p. 86-98, 1967.
- 14 – RONNINGSEN, H. P., BJORNDAL, B., HANSEN, A.B. e PEDERSEN, W.B. , Wax precipitation from north sea crude oils. 1. crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties, **Energy & Fuels**, v.5, p. 895-908, 1991.
- 15 –LI, C., YANG, Q. e LIN, M., Effects of stress and oscillatory frequency on the structural properties of daqing gelled crude oil, **J. Petrol. Sci. Eng.**, v.65, p. 167-170, 2009.
- 16 – MAGDA, J. J., EI-GENDY, H., OH, K., DEO, M.D., MONTESI, A. e VENKATESAN, R., Time-dependent rheology of a model waxy crude oil with relevance to gelled pipeline restart, **Energy & Fuels**, v.23, p. 1311-1315, 2009.
- 17 – TINSLEY, J.F., JAHNKE, J.P., DETTMAN, H.D. e PRUDHOME, R.K., Waxy gels with asphaltenes 1: Characterization of precipitation, gelation, yield stress and morphology, **Energy & Fuels**, v.23, p. 2056-2064, 2009.
- 18 –WACHS, A., VINAY, G. e FRIGAARD, I., A 1.5d numerical model for the star up of weakly compressible flow of a viscoplastic and thixotropic fluid in pipelines, **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v.159, p. 81-94, 2009.

- 19 – DAVIDSON, M. R., NGUYEN, Q.D., CHANG, C. e RONNINGSEN, H.P , A model for restart of a pipeline with compressible gelled waxy crude oil, **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v.123, p. 269-280, 2004.
- 20 – FRIGAARD, I., VINAY, G. e WACHS, A., Compressible displacement of waxy crude oils in long pipeline startup, **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, 2007.
- 21 – VINAY, G., WACHS, A. e FRIGAARD, I., Start-up transients and efficient computation of isothermal waxy crude oil flows, **J. Non-Newtonian Fluid Mech.**, v.143, p. 141-156, 2007.
- 22 – WEBBER, R.M., Yield properties of wax crystals structures formed in lubricant mineral oils, **Ind. Eng. Chem. Res.**, v.40, p. 195-203, 2001.
- 23 – SINGH, P., VENKATESAN, R., FOGLER, H.S. e NAGARAJAN, N., Formation and aging of incipient thin wax-oil gels, **AIChE Journal**, v.46(5), p. 1059-1074, 2000.
- 24 – SINGH, P., VENKATESAN, R., FOGLER, H.S. e NAGARAJAN, N., Morphological evolution of thick wax deposits during aging, **AIChE Journal**, v.47(1), p. 6-18, 2001.