



CAROLINE MARQUES BADIN

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA DE UM ÓLEO PARAFÍNICO

CAMPINAS
2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

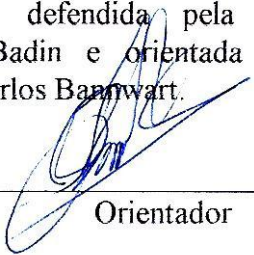
CAROLINE MARQUES BADIN

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA DE UM ÓLEO PARAFÍNICO

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Petróleo da Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo na área de Exploração.

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pela aluna Caroline Marques Badin e orientada pelo Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart.



Orientador

CAMPINAS
2012



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA E REOLÓGICA DE UM ÓLEO PARAFÍNICO

Autora: Caroline Marques Badin
Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta dissertação:

Profa. Dra. Rosângela Barros Zanon Lopes Moreno, Presidente
DEP - FEM - UNICAMP

Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila
DEM - FEM - UNICAMP

Profa. Dra. Sandra Gomes de Moraes
UNIMEP - PIRACICABA/SP

Campinas, 19 de outubro de 2012

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho a minha família, em especial aos meus pais, que souberam me orientar e me apoiar incondicionalmente em todas as minhas decisões, pelos inúmeros esforços e sacrifícios que fizeram até hoje para que eu conseguisse atingir meus objetivos e, principalmente, este momento em minha vida.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por estar sempre presente, por me proteger e me guiar nesta vida.

Aos meus pais, Roberto e Vera, aos meus irmãos Leonardo e Guilherme, pelo amor, carinho, respeito, admiração e todo apoio que me proporcionaram durante todos esses anos, especialmente durante os momentos mais difíceis.

Ao Prof. Dr. Antônio Bannwart pela competência, profissionalismo, paciência, orientação e amizade nesses anos de mestrado.

Aos colegas de projeto Rogério e Vanessa, pela amizade, incentivo e suporte técnico.

Às famílias Marques e Badin, pelas inúmeras demonstrações de confiança, carinho e admiração.

Aos meus primos, Seca e Edgar, pelo incentivo e apoio imensurável e por sempre representarem tão bem a família que estava longe.

Às minhas amigas de República em Campinas, Giovana, Iara e Mariana pela amizade, companheirismo e maravilhosa convivência durante o período que estivemos juntas.

Aos pesquisadores e técnicos do LABPETRO pelo suporte e colaboração prestados.

À Alice Obata pelo suporte bibliográfico fornecido ao desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores e funcionários do DEP pela ajuda direta ou indireta na realização deste trabalho.

Aos meus queridos amigos de Campinas, por terem proporcionando momentos agradáveis e memoráveis: André Amaral, Marcus André, Ortelan, Carlinhos, Gaúcho, Perin, Nara, Philipe, Renatinha, Paulinha, Fifi, David, Avansi, Márcio, Neumann, William, Jorginho e todos aqueles que participaram destes anos de mestrado.

Ao meu namorado Humberto Bovolenta, pelo amor, incentivo e paciência que demonstrou durante esses anos e, principalmente, por ter sido acima de tudo, um amigo incondicional.

À PETROBRAS e ao CEPETRO (Centro de Estudos de Petróleo) pelo suporte financeiro para a realização deste trabalho.

À empresa REPSOL, pela grande oportunidade de trabalhar neste projeto e por todo o apoio financeiro e técnico fornecido nestes anos de pesquisa.

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

Albert Einstein

RESUMO

Uma das principais características das parafinas de alto peso molecular é a sua baixa solubilidade na maioria dos solventes de bases parafínicas, aromáticas, naftênicas e outros solventes oleosos, quando em temperatura ambiente. Entretanto, nas condições de reservatório em que se encontram, a solubilidade destes componentes é suficientemente alta para manter todas as moléculas devidamente dissolvidas na mistura óleo/parafina. Quando se inicia um processo de extração, o óleo explotado experimenta uma variação brusca de temperatura e pressão, o que acaba afetando de modo significativo a reologia de um óleo parafínico. Portanto, conhecer o comportamento reológico desses óleos é importante para o estudo da repartida de linhas bloqueadas devido à gelificação, que pode ocorrer durante processos de parada das linhas submarinas de produção, seja por etapas do processo ou de manutenção. O presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento físico-químico e reológico de um óleo parafínico, submetendo-o a baixas temperaturas e, assim, simulando a formação dos géis nas linhas. Os testes reológicos foram realizados em um reômetro Mars III, numa faixa de temperatura entre 50 a 5°C. As análises físico-químicas têm como objetivo estudar as características básicas do óleo parafínico como, por exemplo, densidade e composição. Os resultados reológicos mostram que o fluido, apesar da pouca quantidade de parafina, apresenta um aumento significativo na sua viscosidade durante um processo de resfriamento e uma gelificação considerável ocorre. Como a gelificação se deve ao aparecimento de cristais de parafina, a temperatura de cristalização da mesma (TIAC) foi determinada através da análise da variação da viscosidade com o decréscimo de temperatura bem como por DSC. Além disso, o ponto onde o fluido gelificado deixa de fluir, devido ao excesso de cristais presentes e alta viscosidade, foi determinado através de análises oscilatórias. Como o fluido acaba gelificando, se faz necessário determinar uma tensão mínima de escoamento, para que o fluido volte a escoar, e a mesma foi determinada através dos métodos de análise de aplicação de tensão estática e oscilatória.

Palavras-Chave: Parafina; Reologia; Viscosidade; Temperatura; Escoamento

ABSTRACT

One of the main characteristics of high molecular weight paraffins is its low solubility in most solvents with paraffin, aromatic or naphthenic base and also other oily solvents, when at room temperature. However, at reservoir conditions in which they can be found, the solubility of these components is high enough to keep all molecules fully dissolved in the mixture oil / paraffin. When one starts a process of extraction, the exploited oil experiences a sudden change on temperature and pressure, thus affecting significantly the rheology of a paraffinic oil. Therefore, knowing the rheological behavior of these oils is important to study the restart of blocked lines due to gelation, which can occur during the process of shutdown of the production subsea lines, either for maintenance or emergency reasons. The present work aims to study the physical-chemical and rheological behavior of a paraffinic oil, subjecting it to low temperatures and thus simulating the formation of gels inside the lines. The rheological tests were performed on a rheometer Mars III, in a temperature range of 50 to 5 ° C. The physical-chemical analysis have the aim to study the basic features of a paraffin oil, as for example, density and composition. The rheological results shows that the fluid, despite of the small amount of paraffin, presents a significant increase in viscosity during a cooling process and a considerable gelification occurs. As the gelification is due to the appearance of paraffin crystals inside the oil, the wax appearance temperature (WAT) was determined by analyzing the change in viscosity with a decreasing temperature. Moreover, the point where the gelled fluid stops flowing, due to excessive number of crystal and also high viscosity, was determined by oscillatory tests. Because the fluid gels inside of the pipeline, it is necessary to determine a minimum yield stress, for the fluid restart the flow, and this was determined using the methods of analysis of the application of static and oscillatory tension.

Keywords: Paraffin; Rheology; Viscosity; Temperature; Yield.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA.....	vii
AGRADECIMENTOS.....	ix
RESUMO.....	xiii
ABSTRACT.....	xv
LISTA DE FIGURAS.....	xix
LISTA DE TABELAS.....	xxi
LISTA DE NOMENCALTURAS.....	xxiii
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Motivação.....	2
1.2 Objetivos	3
1.3 Organização da Dissertação	4
2. CONCEITOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
2.1 Petróleo.....	5
2.2 Parafinas	6
2.3 Reologia	8
2.3.1 Classificação de Fluidos	11
2.3.2 Acessórios utilizados para medir os parâmetros reológicos.....	15
Capilares.....	15
Cilíndricos concêntricos (coaxial).....	17
Reômetros Placa-Cone	18
Reômetro de Placas Paralelas.....	19

2.4	Óleo Parafínico.....	20
3.	Procedimento Experimental	33
3.1	Metodologia Aplicada	33
3.2	Análises realizadas e Equipamentos utilizados.....	35
3.2.1	Karl Fisher	35
3.2.2	Calorimetria – DSC	36
3.2.3	Densidade	37
3.2.4	Comportamento Reológico.....	38
4.	Resultados e Discussões	45
4.1	Karl Fisher.....	45
4.2	Densidade	46
4.3	Reologia	46
5.	Conclusões e Sugestões	61
5.1	Conclusões	61
5.2	Sugestões para trabalhos futuros	63
6.	Referências Bibliográficas.....	65
ANEXO I		71
ANEXO II.....		77
ANEXO III.....		115
ANEXO IV		120
ANEXO V.....		127

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Escoamento laminar de um fluido entre duas placas paralelas.....	10
Figura 2.2 - Curvas reológicas de fluidos típicos (Modificado de Ferguson, 1991).	11
Figura 2.3 - Comportamento esquemático da taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento de fluidos dependentes do tempo (Chhabra, 2008).	14
Figura 2.4 - Diagramas esquemáticos de (a) capilar do tipo CR (Rate controlled) e (b) capilar do tipo CS (Stress Controlled). (Ferguson, 1991)	16
Figura 2.5 - Cilindros Coaxiais com diferentes formatos. O cume do cone deve estar em contato com o outro cilindro externo e o “vão de ar” (air gap) garante que a única superfície a ser cisalhada serão as laterais. (Ferguson, 1991)	17
Figura 2.6 - Arranjo ideal da geometria cone-placa. A parte de cima ou a de baixo pode ser rotacionada e o outro membro responderá à tensão transmitida através do fluido (Ferguson, 1991).	18
Figura 2.7 - Geometria típica de placas paralelas (Ferguson, 1991).	19
Figura 2.8 - Deposição de parafina em uma linha de escoamento (Ruiz, 2010).	26
Figura 2.9 - Foto microscópica de um óleo parafínico com suas respectivas taxas de resfriamento. Temperatura inicial: 19 °C (Lee, 2008).	27
Figura 2.10 – Raio X da secção transversal de um tubo preenchido com óleo parafínico e gelificado a diferentes taxas de resfriamento (Hénault, 1999)	28
Figura 2.11 – Esquema de um volume de controle fixo e sua superfície de controle	28
Figura 3.1 – Tanque de óleo de 10 Litros como recebido (esquerda) e o vasilhame de 1 litro escolhido para realizar o fracionamento (direita).	34
Figura 3.2 – Vasilhame de óleo de 1 Litro (esquerda) e frasco âmbar de 130 ml (direita) utilizado para fracionamento de quantidades menores de óleos para as análises.	35

Figura 3.3 - Densímetro DMA 4500 utilizado para as medidas de densidade do óleo. Destaque para o visor do equipamento.....	37
Figura 3.4 – Banho termostático FANEM, modelo 116, utilizado durante os experimentos.	38
Figura 3.5 - Reômetro Haake Mars III	39
Figura 3.6 – Válvulas pneumáticas reguladoras de pressão e que são ligadas ao Reômetro.	39
Figura 3.7 – Compressor de ar	40
Figura 3.8 – Figura esquemática do conjunto cone/placa.	40
Figura 3.9 – Layout do programa <i>RheoWin Job Manager</i>	41
Figura 3.10 – Layout do programa <i>RheoWin Data Manager</i>	42
Figura 4.1 – Variação da viscosidade com a diminuição da temperatura em diferente taxas de cisalhamento.	48
Figura 4.2 – Rampa de Temperatura para determinação da TIAC, utilizando o método reométrico.....	49
Figura 4.3 – Rampa de Temperatura para determinação da TIAC, utilizando o método DSC....	50
Figura 4.4 – Avaliação do comportamento dos parâmetros G' e G'' durante um processo de resfriamento, em relação à queda temperatura.	52
Figura 4.5 – Avaliação da tensão mínima de escoamento <i>versus</i> a taxa de cisalhamento, para um tempo de envelhecimento de 15 minutos.	53
Figura 4.6 – Avaliação da tensão mínima de escoamento <i>versus</i> a taxa de cisalhamento, em escala Log, para um tempo de envelhecimento de 15 minutos.	54
Figura 4.7 – Avaliação da tensão mínima de escoamento <i>versus</i> deformação do gel, para um tempo de envelhecimento de 15 minutos.	55
Figura 4.8 – Avaliação do comportamento dos módulos G' e G'' , com óleo resfriado à 5 °C	57
Figura 4.9 – Avaliação da curva de tensão em comparação aos modelos matemáticos.	59

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Classificação do grau API	6
Tabela 2.2 - Tabela do Ponto de Fusão das <i>n</i> -parafinas.	7
Tabela 4.1 - Teor de Umidade medido no óleo parafínico, como recebido.	45
Tabela 4.2 - Análise de densidade do óleo.	46
Tabela 4.3 - Análise da mudança da viscosidade com alteração da Temperatura e da Taxa de Cisalhamento.	47
Tabela 4.4 - 1ª e 2ª Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais.	49
Tabela 4.5 - Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais.	51
Tabela 4.6 – Valores das tensões mínimas de escoamento obtidas.	56
Tabela 4.7 – Valores das tensões mínimas de escoamento obtidas para diferentes tempos de envelhecimento.	56
Tabela 4.8 – Valores das tensões de <i>crossover</i> , obtidas para diferentes tempos de envelhecimento.	58
Tabela 4.9 – Parâmetros obtidos segundo a curva de ajuste de Herschel-Bulkley.	59

LISTA DE NOMENCLATURAS

Letras Latinas

F – Força aplicada a um escoamento [Pa]

A – Área da Superfície de escoamento [m^2]

T – Temperatura [$^{\circ}\text{C}$]

L – Comprimento da linha de escoamento [m]

d – diâmetro interno da tubulação [m]

k e n – Constantes reológicas do fluido

z – Elevação [m]

Re – Número de Reynolds

A - Constante de Arrhenius

B – Constante do Líquido

Ea – Energia de Ativação de um fluxo viscoso

f_m – Fator de Moody

Q – Vazão volumétrica [m^3/s]

R – Constante universal dos gases

g – Aceleração da gravidade [m/s^2]

g_c – Constante de conversão

v – Velocidade da partícula [m/s]

y – Distância entre as placas estacionária e móvel [m]

t – Tempo [s]

Letras Gregas

τ - Tensão de cisalhamento [Pa]

γ - Taxa de Cisalhamento [1/s]

μ - Viscosidade dinâmica [mPa.s]

μ_p - Viscosidade aparente [mPa.s]

ΔP – Variação de Pressão [Pa]

θ - ângulo de inclinação com a horizontal [graus]

v - Velocidade de escoamento [m/s]

Abreviações

G' - Módulo elástico

G'' - Módulo Viscoso

TIAC – Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

DSC – Calorimetria de Varredura Diferencial

RMN – Ressonância Magnética Pulsada

I_2 – Iodo

SO_2 – Dióxido de enxofre

KI – Iodeto de Potássio

Siglas

API – American Petroleum Institute

ASTM – American Society for Testing and Materials

CEPETRO – Centro de Estudos do Petróleo

UNICAMP – Universidade Estadual de Campinas.

1. INTRODUÇÃO

Os hidrocarbonetos, também conhecidos como óleos crus, são considerados uma fonte de energia primária e um recurso essencial para o desenvolvimento de diversos setores produtivos e econômicos. No Brasil, a maior parte das explorações de hidrocarbonetos está localizada em campos marítimos, no entanto, observa-se uma migração destas explorações de lâminas d'água rasas para as águas profundas e ultra profundas, o que demanda grandes investimentos financeiros e tecnológicos para o êxito da produção. Um dos principais problemas encontrados nestas condições é a diminuição expressiva da temperatura com o aumento da profundidade, que leva a uma preocupação crescente com a garantia de escoamento do fluido até a superfície. Desta forma, é necessário apresentar projetos de exploração que sejam economicamente viáveis e adequados tecnicamente para minimizar os impactos de se trabalhar em condições extremas.

O uso de dutos para transporte de grandes quantidades de óleo, através de curtas ou longas distâncias, tem sido extensivamente utilizado na indústria do petróleo por ser o meio mais econômico, viável e de execução relativamente simples (Vinay, 2009). Entretanto, em produções marítimas de alta profundidade o leito marinho torna-se um ambiente bastante severo, com temperaturas críticas em torno de 4 °C a 8 °C, o que pode causar diversos problemas durante o processo de extração, sobretudo quando o óleo possui uma composição parafínica.

A troca de calor entre o óleo parafínico que deixa o reservatório em uma temperatura elevada e o ambiente que o circunda faz com que a temperatura do fluido atinja patamares abaixo da temperatura de solidificação da parafina dissolvida no mesmo, fazendo com que a sua viscosidade também aumente significativamente. A parafina então, em sua fase sólida, se deposita nas paredes dos dutos, o que reduz consideravelmente a área de fluxo do óleo, em condições normais de operação. Considerando-se ainda uma parada de produção, seja ela estratégica ou não, a parafina sólida pode formar uma rede de cristais que aprisionam o óleo presente levando, então, à formação de um gel por toda a extensão do duto.

A dificuldade na operação e *design* dos sistemas de dutos para lidar com esses problemas vêm justamente dos desafios que o transporte destes fluidos apresenta. Levando em consideração essas dificuldades, é de fundamental importância que a garantia de escoamento do leito marinho até as instalações primárias seja controlada e que a pressão, para se manter o fluxo ou até mesmo para se reiniciar um escoamento (repartida de uma linha), possa ser determinada com precisão. Estes dois fatores permitirão que se evitem despesas desnecessárias, perda no tempo de produção ou até mesmo o descarte total da linha.

O processo de deposição e gelificação da parafina tem sido estudado por vários anos, bem como os danos que são causados às linhas, colunas de produção, nas bombas e equipamentos de superfície. Apesar disso, as características reológicas que levam à formação de parafinas e, conseqüentemente, ao bloqueio da linha, ainda não são bem compreendidos. O entendimento deste processo e a caracterização destes tipos de óleos parafínicos se faz necessário para que se possa propor uma forma ótima de se projetar os equipamentos necessários ao processo de exploração e também fornecer melhores métodos de inibição da formação desses depósitos indesejáveis.

1.1 Motivação

O declínio das fontes mais convencionais e a crescente demanda mundial por petróleo e seus derivados, resultou na procura e utilização de óleos mais pesados e de óleos parafínicos (Davidson, 2004). Os problemas relacionados aos óleos parafínicos custam anualmente para a indústria de petróleo bilhões de dólares (Fan, 1996), em virtude dos gastos com os tratamentos químicos, às produções reduzidas, ao uso ineficiente da capacidade dos poços, à falha de equipamentos, ao bloqueio de linhas e, em casos extremos, ao abandono de poços. Por este motivo, este tipo de óleo e suas características vêm se tornando foco mundial de pesquisa e estudos.

Recentemente, grandes reservas de óleos parafínicos foram descobertas em campos *offshore* em águas ultra profundas na Bacia de Santos. A busca da garantia de escoamento desses óleos nas linhas submarinas, cuja temperatura externa atinge aproximadamente 4 °C, requer um

adequado projeto das linhas de elevação e escoamento, implicando na necessidade de um conhecimento preciso do fenômeno de gelificação de parafinas.

Conforme a literatura revela, a modelagem fenomenológica de processos de precipitação e gelificação de parafinas em dutos precisam ser mais bem compreendidas para que se possam prever as condições para sua ocorrência em uma determinada situação. Além disso, a pressão requerida para se reiniciar o escoamento de fluido após uma parada e, conseqüentemente, gelificação, é de extrema importância e interesse dentro da indústria. Tal conhecimento permitirá a definição de técnicas que permitam descrever o fenômeno com mais precisão, através de um adequado projeto das linhas, ou mitigá-lo para que não cause aumento excessivo da perda de carga ou queda na produção.

1.2 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo investigar experimentalmente as características reológicas de um óleo parafínico bem como verificar algumas características físico-químicas básicas. Pretende-se com isto conhecer melhor o processo de cristalização e subsequente gelificação de parafinas juntamente com o óleo e as implicações sobre a pressão de repartida do escoamento do mesmo. O estudo é dividido em:

- *Análise do comportamento reológico do fluido;*
- *Testes de bancada para obtenção de valores da Temperatura de Cristalização de Parafina;*
- *Análises físico-químicas.*

Com os resultados experimentais obtidos para o óleo parafínico será possível caracterizar as condições de ocorrência do fenômeno, sua intensidade e conseqüências sobre o escoamento ou bloqueio da linha. Pretende-se também, a partir dos dados dos experimentos de bancada, adquirir uma adequada caracterização do comportamento reológico do óleo parafínico e do equilíbrio termodinâmico parafina *versus* óleo.

1.3 Organização da Dissertação

Este trabalho está dividido em cinco capítulos. No Capítulo 1 é apresentada uma breve introdução sobre o tema proposto, apresentando as motivações e objetivos deste trabalho.

No Capítulo 2, é apresentada a fundamentação teórica e conceitos importantes relativos ao tema proposto, necessários para o entendimento do texto.

O Capítulo 3 apresenta o procedimento experimental proposto, onde encontram-se a metodologia, que mostra os passos seguidos, bem como as análises realizadas com o óleo parafínico.

No Capítulo 4, são apresentados e detalhados os resultados obtidos após a realização das análises. A qualidade dos dados obtidos é analisada e uma discussão é realizada sobre o observado .

O Capítulo 5 traz as conclusões sobre esta dissertação e sugestões para trabalhos futuros.

2. CONCEITOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. É constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos conhecidos também como hidrocarbonetos. Quando essa mistura contém uma percentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e, quando a mistura contém moléculas maiores, seu estado físico é líquido considerando condições normais de temperatura e pressão (Thomas, 2001).

De acordo com Speight (2001), os hidrocarbonetos encontrados no petróleo são classificados nos seguintes tipos:

1. Parafinas - hidrocarbonetos saturados com cadeias comuns ou ramificadas, mas sem qualquer estrutura de anel;
2. Cicloparafinas (naftenos) - hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis, cada um dos quais pode ter um ou mais cadeias laterais parafínicas (mais corretamente conhecidos como hidrocarbonetos alicíclicos);
3. Aromáticos - hidrocarbonetos contendo um ou mais núcleos aromáticos como o benzeno, naftaleno ou sistemas de anéis de fenantreno que podem ser substituídos por anéis de naftaleno e/ou cadeias laterais parafínicas.

Duas classificações amplamente utilizadas no mundo do petróleo baseiam-se principalmente na composição e grau API do mesmo, que está diretamente relacionado com a densidade do fluido.

A primeira faz a distinção entre óleos brutos de petróleo sobre uma base de parafina (constituintes de parafina) ou em uma base de asfalto (cicloparafinas ou constituintes naftênicos) e surgiu porque a parafina se separa de alguns óleos brutos de petróleo quando em processo de

resfriamento, enquanto outros não apresentam este tipo de separação. Para acomodar óleos brutos de petróleo que não eram de base parafínica ou naftênica, aplicou-se o termo intermediário (Speight, 2001).

A segunda forma utiliza o grau API para classificar o petróleo e possui o intuito de identificar rapidamente se o óleo é leve, médio, pesado ou ultrapesado. A expressão °API (grau API), do *American Petroleum Institute*, é utilizada como referência para a densidade do óleo medida em relação à água. Quanto maior o grau API, mais leve será o petróleo e maior mercado ele terá. O grau API é determinado utilizando-se a seguinte correlação, como mostra a Equação 2.1.

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade específica do óleo medida a 60 °F . O grau API é calculado nas condições padrão de 1 atm. (Mothé e Júnior, 2007).

A Tabela 2.1 apresenta alguns valores de grau API aceitos mundialmente.

Tabela 2.1 - Classificação do grau API

Órgão	°API (Grau API)			
	Óleo Leve	Óleo Médio	Óleo Pesado	Óleo Ultra-pesado
Governo de Alberta / Canadá ⁽¹⁾	≥ 34	25 – 34	10 – 25	≤ 10
Departamento de Energia dos Estados Unidos ⁽²⁾	≥ 35,1	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
OPEP ⁽³⁾	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	≤ 10,5
Petrobras Offshore ⁽⁴⁾	≥ 32	19 – 32	14 – 19	≤ 14
Petrobras Onshore ⁽⁴⁾	≥ 32	18 – 32	13 – 18	≤ 13
ANP/Brasil ⁽⁵⁾	≥ 31,1	22,3 – 31,1	12 – 22,3	≤ 12

(1) www.gov.ab.ca; (2) www.energy.gov; (3) www.opec.org; (4) www.petrobras.com.br; (5) www.anp.gov.br

Fonte: Mothé e Júnior, 2007.

2.2 Parafinas

De acordo com Pine (1987), parafinas são conhecidas também como hidrocarbonetos saturados ou alcanos. Os alcanos são hidrocarbonetos alifáticos, ou alicíclicos, em que cada átomo de carbono está ligado a outros quatro átomos. São representados pela fórmula empírica

C_nH_{2n+2} e os monocíclicos pela fórmula C_nH_{2n} . São relativamente estáveis à reações químicas e seu estado físico é bastante relacionado com o seu peso molecular, ou seja, alcanos de baixo peso molecular são gases e líquidos enquanto os de alto peso molecular são sólidos. São substâncias não-polares, insolúveis em água e com densidades líquidas menores do que 1.0 g/mL. O petróleo e os gases naturais associados são a principal fonte de hidrocarbonetos. (Allinger et. al., 1985; Pine, 1987).

A Tabela 2.2 apresenta o ponto de fusão de algumas *n*-parafinas trivialmente encontradas.

Tabela 2.2 - Tabela do Ponto de Fusão das *n*-parafinas.

N.º de Carbonos	Nome	Fórmula	Ponto de Fusão (°C)
1	Metano	CH ₄	-182
2	Etano	C ₂ H ₆	-183
3	Propano	C ₃ H ₈	-188
4	Butano	C ₄ H ₁₀	-138
5	Pentano	C ₅ H ₁₂	-130
6	Hexano	C ₆ H ₁₄	-95
7	Heptano	C ₇ H ₁₆	-91
8	Octano	C ₈ H ₁₈	-57
9	Nonano	C ₉ H ₂₀	-54
10	Decano	C ₁₀ H ₂₂	-30
11	Undecano	C ₁₁ H ₂₄	-26
12	Dodecano	C ₁₂ H ₂₆	-10
20	Eicosano	C ₂₀ H ₄₂	+36
30	Tricontano	C ₃₀ H ₆₂	+66
40	Tetracontano	C ₄₀ H ₈₂	+82
50	Pentacontano	C ₅₀ H ₁₀₂	+92
60	Hexacontano	C ₆₀ H ₁₂₂	+99

Fonte: Speight, 2001.

Uma das principais características das parafinas de alto peso molecular é a sua baixa solubilidade na maioria dos solventes de bases parafínicas, aromáticas, naftênicas e outros solventes oleosos, quando em temperatura ambiente. Entretanto, nas condições de reservatório em que se encontra, com temperaturas entre 70 a 150 °C e pressão de 50 a 100 MPa, a solubilidade destes componentes é suficientemente alta para manter todas as moléculas devidamente dissolvidas na mistura óleo/parafina e esta mistura comporta-se como um fluido Newtoniano de baixa viscosidade (Singh, 1999; Lee, 2008).

Durante o processo de extração, porém, a variação e queda de temperatura e pressão afetam o sistema estável em que a parafina se encontra. A mesma acaba formando cristais estáveis dentro do fluido e esta solidificação pode causar diversos problemas ao sistema de produção e dificultar a garantia de escoamento.

É estabelecido de forma conclusiva que a parafina que acaba por solidificar durante a produção de óleo cru consiste predominantemente de *n*-parafinas ou parafinas de cadeias lineares, com pequenas quantidades de cadeias ramificadas, cíclicas ou aromáticas (Allinger et. al., 1976; Misra, 1994).

As *n*-parafinas são responsáveis pela formação dos macrocristais e possuem o formato de agulhas bastante definido. Já as parafinas de cadeias ramificadas compõem a maior parte dos microcristais, que ainda possui contribuição das parafinas de cadeias longas e aromáticas na sua formação. Macrocristais levam a problemas na produção enquanto os microcristais contribuem para a formação de lamas no fundo dos tanques de armazenamento (Misra, 1994).

Apesar da definição generalizada de Misra para os tamanhos dos cristais, Kané (2003) ressalta que é bastante difícil se ter uma ideia clara sobre os tipos de cristais que se formam no óleo resfriado. Isto se deve ao fato de não existir um consenso geral quanto à forma (agulhas ou folhas) ou quanto ao tamanho (variando entre nanômetros até vários microns) dos cristais formados.

2.3 Reologia

O termo reologia foi definido pelo professor Bingham, do Colégio Lafayette, como sendo a ciência que trata da deformação e do fluxo da matéria (Fredrickson, 1964; Blair, 1969; Barnes, 1989; Ferguson, 1991).

Deformação de um corpo significa uma alteração de sua forma ou de seu tamanho pela ação de um sistema de forças apropriado, enquanto o escoamento de um corpo se caracteriza pela variação contínua do grau de deformação com o tempo.

A reologia busca prever o sistema de forças que corresponderia a uma dada deformação ou fluxo de um corpo ou, inversamente, prever a deformação ou fluxo resultante da aplicação de um dado sistema de forças ao corpo. (Amui, 1979)

Se o corpo em questão for um *fluido*, a aplicação de um sistema de forças (tensão) resultará em um fluxo. Entretanto, o sistema não irá retornar à sua forma inicial mesmo depois de cessada a aplicação da força. O fluido classifica-se então como *viscoso*. Quanto à aplicação de forças ou deformação, os fluidos podem ser classificados entre *elásticos*, quando após a aplicação de um sistema de força o corpo retorna ao seu formato inicial, ou *plásticos*, quando o corpo não retorna ao seu formato inicial (Frederickson, 1964).

Basicamente, o comportamento reológico dos sólidos pode ser explicado pela Lei de Hookes que diz que a tensão aplicada é diretamente proporcional de deformação do corpo, embora alguns sólidos elásticos não apresentem tal linearidade.

Já o comportamento dos líquidos pode ser descrito pela Lei de Newton, a qual diz que a tensão aplicada e a taxa de deformação apresentam um comportamento linear. Fluidos viscosos que não apresentam tal linearidade são classificados como não-Newtonianos.

Existe ainda um material de maior complexidade que apresenta características elásticas e viscosas ao mesmo tempo e, para que haja o fluxo do material, uma tensão mínima deve ser aplicada. Esses materiais classificam-se como *viscoelásticos*.

Segundo Machado (Petrobras), os conceitos de tensão de cisalhamento (tensão cisalhante) e taxa de cisalhamento são principalmente importantes na: definição de viscosidade de um fluido, classificação dos tipos de fluido e na possível descrição matemática do escoamento. A taxa de cisalhamento é a razão na qual uma partícula se desloca em relação à outra dividida pela distância entre elas. A taxa de cisalhamento é, portanto, um gradiente de velocidade.

Para melhor compreensão considere um fluido escoando entre duas placas paralelas afastadas pela distância y como na Figura 2.1 .

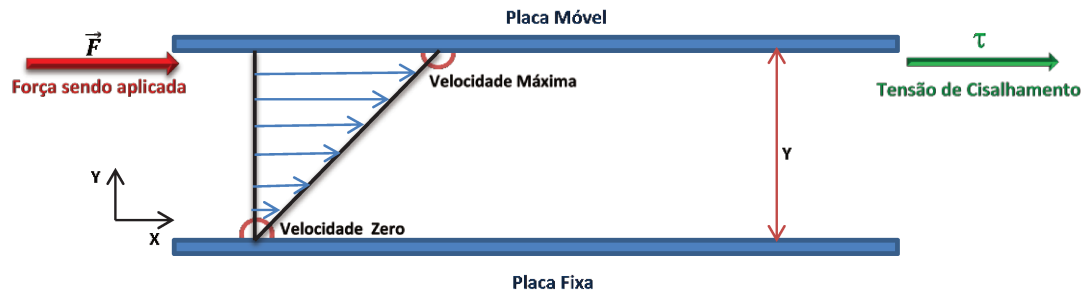


Figura 2.1 - Escoamento laminar de um fluido entre duas placas paralelas.

De acordo com Barnes (1989), na Figura 2.1, a placa inferior é fixa enquanto a superior se move com velocidade v . O fluido próximo da placa inferior tem velocidade quase nula enquanto o fluido próximo da placa superior está se movendo a uma velocidade próxima de v . O gradiente de velocidade é a taxa de mudança de velocidade (Δv) com a distância da placa fixa (y), e pode ser representado pela Equação 2.2:

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{dv}{dy} \right) \quad (2.2)$$

onde v é a velocidade da partícula ou fluido e y é a distância até a placa estacionária

A resistência ao escoamento correspondente a um gradiente de velocidade aplicado a um fluido dá-se o nome de tensão de cisalhamento, que pode ser expressa pela Equação 2.3 por:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2.3)$$

onde F é a força aplicada no escoamento e A é a área da superfície exposta àquela força.

A viscosidade de um fluido, por definição, depende exclusivamente do tipo de material e da temperatura e pressão em que se encontra, e está aproximadamente de acordo com a equação de Arrhenius, conforme a Equação 2.4.

$$\mu = Ae^{\frac{B}{T}} \quad (2.4)$$

onde T é a temperatura absoluta, A e B são constantes pertinentes ao líquido.

Entretanto, a curva de fluxo ou reograma da taxa de cisalhamento *versus* tensão de cisalhamento dos fluidos Newtonianos resulta em uma linha reta partindo da origem com uma inclinação dada por μ . Portanto, a constante Newtoniana μ é capaz de caracterizar o comportamento de um fluido Newtoniano em uma dada temperatura e pressão, ambas constantes, e pode ser definida pela relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, que é representada pela Equação 2.5 (Chhabra, 2008; Ferguson, 1991).

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (2.5)$$

2.3.1 Classificação de Fluidos

A Figura 2.2 apresenta curvas típicas de fluidos onde, a primeira vista, classificam-se entre fluidos com necessidade de tensão de escoamento inicial ou não. Essa tensão é definida como uma tensão de cisalhamento mínima na qual o material começará a fluir. Abaixo deste valor mínimo de tensão o material se comporta como um sólido elástico.

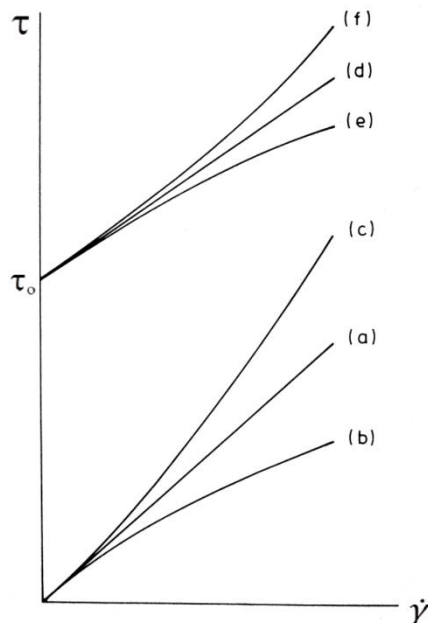


Figura 2.2 - Curvas reológicas de fluidos típicos (Modificado de Ferguson, 1991).

De acordo com Ferguson (1991), a classificação dos fluidos quanto às curvas reológicas pode ser definida como segue:

- (a) Representa a curva de um fluido Newtoniano, com linearidade entre taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento, partindo da origem (ponto zero).
- (b) Curva característica de um pseudoplástico onde a tensão de cisalhamento aumenta menos com a taxa de cisalhamento. Ocorre ainda a diminuição da viscosidade do fluido com o aumento da taxa de cisalhamento.
- (c) Característica de um fluido dilatante. Ao contrário de (b), a tensão de cisalhamento aumenta mais comparada à taxa de cisalhamento. Ocorre o aumento da viscosidade do fluido com o aumento da taxa de cisalhamento.
- (d) Como pode ser observado, esta curva apresenta um valor mínimo de tensão necessária para fluir, definida como τ_0 . Fluidos com esta características são classificados como Plásticos de Bingham.
- (e) e (f) podem ser ditas como curvas reológicas de fluidos viscoplásticos com tensão inicial de cisalhamento.

Embora existam outros modelos que possam descrever o comportamento reológico de fluidos não-Newtonianos, Ferguson (1991) defende que os modelos a seguir são suficientes para aplicação e compreensão do comportamento reológico da maioria dos fluidos.

As curvas (a), (b) e (c) da Figura 2.2 são melhores representadas pela Lei de Potências, também conhecida como modelo de Ostwald-de Waele, e são expressas pela Equação 2.6.

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (2.6)$$

onde k e n são parâmetros reológicos do modelo. Logo, para $n = 1$ o modelo descreverá o comportamento de um fluido Newtoniano, curva (a). Se $n < 1$, a curva de um fluido pseudoplástico será encontrada, ou seja, curva (b). Se $n > 1$, será encontrada a curva de um fluido dilatante, conforme curva (c).

Os fluidos que necessitam de uma tensão inicial para iniciar o escoamento são representadas pelas curvas (d) a (f). O plástico de Bingham, curva (d), segue o modelo de mesmo nome, ou seja, modelo de Bingham e é expresso pela Equação 2.7.

$$\tau = \tau_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad (2.7)$$

onde τ_y é a tensão inicial de escoamento e η_p a viscosidade plástica do fluido, e ambos são parâmetros reológicos do modelo.

Finalmente, as curvas (e) e (f) de fluidos viscoplásticos são mais bem representadas pelo modelo de Herschel-Bulkley dado pela Equação 2.8.

$$\tau = \tau_y + k \dot{\gamma}^n \quad (2.8)$$

onde τ_y (tensão inicial de escoamento), k e n são ambos parâmetros reológicos do modelo.

Apesar dos modelos descritos acima, o comportamento de muitos materiais industrialmente importantes não pode ser descrito por uma simples equação reológica como as citadas anteriormente. Na prática, a viscosidade aparente pode não depender apenas da taxa de cisalhamento, mas também do tempo ao qual o fluido tenha sido submetido a este cisalhamento. As características destes fluidos são dependentes do tempo e podem ainda serem subdivididas em duas categorias: tixotrópicos e reopéticos.

Tixotropia é a mudança de viscosidade com o tempo de cisalhamento, em vez de taxa de cisalhamento, e é geralmente vista como uma propriedade problemática (Barnes, 2000).

De acordo com Chhabra (2008), um material é dito tixotrópico se, quando cisalhado a uma taxa constante, a sua viscosidade aparente (ou a tensão de cisalhamento correspondente) diminuir com o tempo de cisalhamento. Se a análise de uma curva de fluxo for realizada em um único experimento, em que a taxa de cisalhamento é constantemente aumentada de zero a um valor máximo, e depois diminuída na mesma proporção a zero novamente, um ciclo de histerese do fluido é obtido. A altura, forma e área da curva ou ciclo da histerese depende da duração do cisalhamento, da sua taxa de aumento / diminuição e do passado (histórico) cinemático da amostra. De um modo geral, quanto maior a área delimitada, mais forte é o comportamento dependente do tempo dos materiais. Em alguns casos, o colapso da estrutura por cisalhamento é

reversível no sentido de que, após a remoção de cisalhamento e após um período de descanso, é possível que o fluido recupere o valor inicial de viscosidade. A Figura 2.3 mostra um gráfico típico de um fluido com histerese.

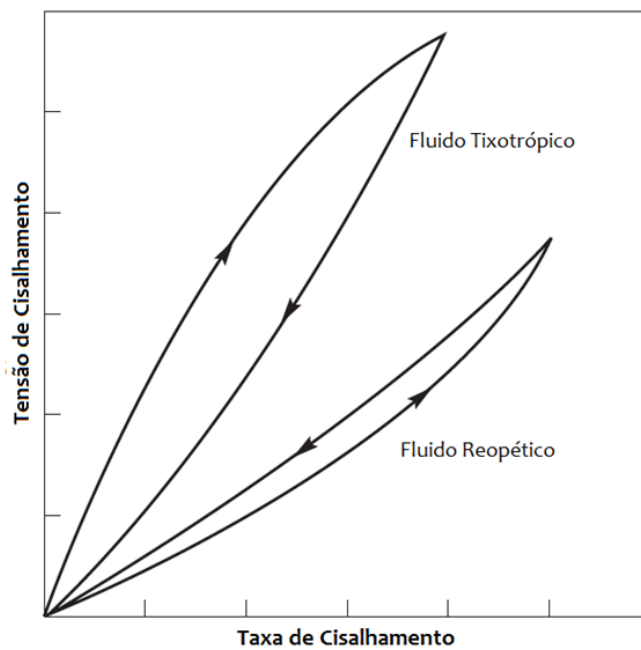


Figura 2.3 - Comportamento esquemático da taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento de fluidos dependentes do tempo (Chhabra, 2008).

Bons exemplos de materiais que apresentam um comportamento tixotrópico incluem suspensões concentradas, emulsões, fluidos de perfuração, óleos parafínicos gelificados, soluções de proteínas e alimentos, etc.

Alguns poucos fluidos quando cisalhados têm sua viscosidade aumentada conforme a taxa de cisalhamento aumenta e, a este fenômeno dá-se o nome de Reopetia ou Tixotropia negativa. Ela é facilmente observada na curva de histerese apresentada pelo fluido, mas, ao contrário da tixotropia, apresenta um formato inverso conforme mostra a Figura 2.3.

Quando se considera algumas dispersões, não é incomum que um fluido apresente tanto tixotropia quanto reopetia. Esse tipo de comportamento depende da taxa de cisalhamento e da concentração de sólidos suspensos presentes no fluido (Chhabra, 2008).

De acordo com Barnes (1997), quando um fluido tixotrópico proveniente de um reservatório, onde ele se encontrava em repouso, adentra uma linha de escoamento consideravelmente longa, o desenvolvimento dos campos de velocidade e pressão na linha ficam

bastante complicados. A alta pressão envolvida em situações de repartida de um fluido tixotrópico pode causar problemas significativos em termos de força necessária para realizar esse tipo de performance. Uma vez que o fluxo é restabelecido, o fluido próximo à parede fica sujeito à maior tensão de cisalhamento o que resulta em uma quebra de estrutura mais rápida. Isto se deve ao fato de o atrito entre parede e fluido acarretar em uma diminuição da viscosidade do fluido nessa área que irá, por sua vez, lubrificar as camadas mais internas e viscosas.

A grosso modo, a reologia serve para nos dizer quão “duro” ou “macio” é um material, ou indica o quanto ele se comporta como um fluido ou como um sólido, ou seja, suas características viscoelásticas. Tais características dependem da escala de tempo na qual o material é observado. Um reômetro mede as características reológicas de fluidos Newtonianos, ou mais complexos, em função da sua taxa ou frequência de deformação. A forma mais simples é a de verificar o comportamento de uma curva de fluxo de um fluido impondo a este uma taxa de cisalhamento e medindo a resposta do mesmo quanto a sua tensão ou o contrário (Larson, 1999).

Dentre os vários parâmetros que se pode obter em uma análise reológica de um fluido, são consideradas como mais importantes a viscosidade, tensão de cisalhamento e comportamento viscoelástico.

2.3.2 Acessórios utilizados para medir os parâmetros reológicos

Os reômetros, em geral, apresentam diversas geometrias que podem ser utilizadas para se medir o comportamento reológico de um fluido. A escolha desta geometria é feita de acordo com o tipo de fluido que se pretende analisar e, se não escolhida de forma apropriada, pode levar à realização inadequada das medições.

Abaixo serão descritas algumas das geometrias mais utilizadas com suas respectivas vantagens e desvantagens de utilização (Ferguson, 1991).

Capilares

Em um viscos capilar o fluido é forçado a passar por um tubo cilíndrico de área interna lisa. Os parâmetros de fluxo devem ser escolhidos de forma que o fluxo possa ser mantido em estado

estacionário, isotérmico e laminar. Conhecendo-se as dimensões do capilar pode se determinar a dependência funcional entre a vazão volumétrica do fluido e a queda de pressão devido ao atrito.

Vantagens:

- Instrumentação relativamente de baixo custo, fácil construção e manuseio;
- Pode-se trabalhar com altas taxas de cisalhamento;
- Controle de temperatura bastante simplificado;
- Dois campos de pesquisa da reologia só podem ser determinados por este método: fim de ondulações e derretimento de fraturas.
- Ótima aplicabilidade em reologia de plásticos fundidos.

Desvantagens:

- Efeitos de entrada: resultado de um desenvolvimento de uma camada limite tanto viscosa quanto elástico-viscosa na região de entrada do capilar, o que ocasiona uma queda de pressão adicional;
- A dificuldade de garantir que um fluxo de Poiseuille esteja completamente desenvolvido no capilar.

A Figura 2.4 apresenta dois diagramas esquemáticos de reômetros do tipo capilares.

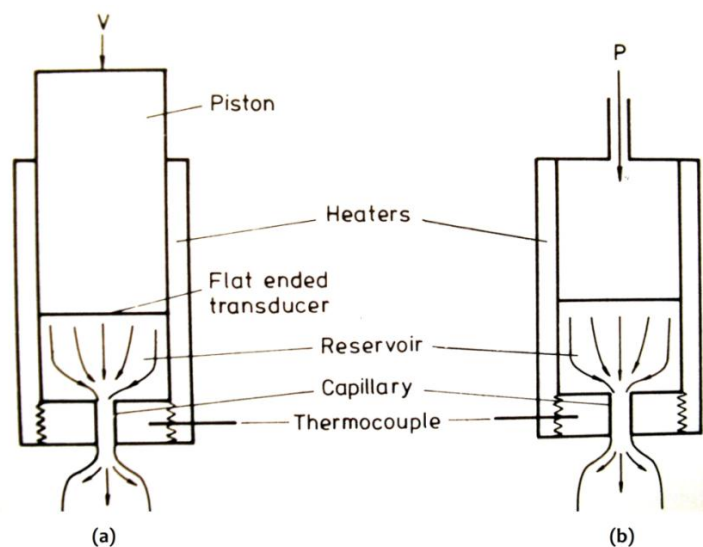


Figura 2.4 - Diagramas esquemáticos de (a) capilar do tipo CR (Rate controlled) e (b) capilar do tipo CS (Stress Controlled). (Ferguson, 1991)

Cilíndricos concêntricos (coaxial)

Neste tipo de reômetro a amostra de fluido é cisalhada como resultado da rotação do elemento medidor. Isto ocorre em um vão ou fenda (*gap*) existente entre dois cilindros, dos quais um rotaciona e o outro permanece estacionário. O princípio de medição é baseado na determinação simultânea da velocidade do elemento rotacional e o torque resultante dessa rotação.

Vantagens:

- A principal vantagem está na utilização de fluidos de baixa viscosidade ($< 10 \text{ Pa.s}$) já que a área de contato e cisalhamento da amostra é grande.
- Como a área de contato entre o fluido e a atmosfera é pequeno, é possível minimizar a volatilização de possíveis solventes presentes na amostra;
- Comparado com os capilares, nos cilindros coaxiais não existe limite de tempo para a amostra ser cisalhada.

Desvantagens:

- Para fluidos de alta viscosidade, problemas no momento de alimentação da amostra podem ser verificados como, por exemplo, aparecimento de bolhas de ar no fluido.
- Altas taxas de cisalhamento ocasionam o aparecimento de bolhas no fluido.

A Figura 2.5 apresenta dois modelos de reômetros do tipo cilindros coaxiais.

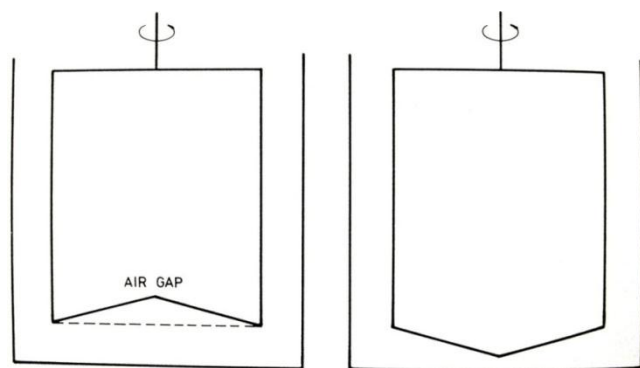


Figura 2.5 - Cilindros Coaxiais com diferentes formatos. O cume do cone deve estar em contato com o outro cilindro externo e o “vão de ar” (air gap) garante que a única superfície a ser cisalhada serão as laterais. (Ferguson, 1991)

Reômetros Placa-Cone

A característica comum a esses instrumentos é que o fluido é cisalhado entre uma placa reta e um cone de pequeno ângulo de inclinação, separados por uma distância mínima e fixa (característica para cada angulação).

Vantagens:

- Principal vantagem: a teoria envolvida é direta e simples;
- Quantidade de amostra necessária para realizar as medidas é pequena (2 a 5 mL);
- Cisalhamento uniforme;
- Tanto medidas de tensão normal quanto oscilatórias são facilmente realizadas;
- Pode-se utilizar uma grande variedade de fluidos;
- Permite visualizar se o fluido está apresentando algum comportamento estranho ou não;

Desvantagens:

Poucas são as desvantagens que podem ser citadas, mas a principal se deve ao fato de a taxa de cisalhamento a ser aplicada ser bastante limitada. Com baixas taxas pode ocorrer quebra das estruturas a serem analisadas e, com altas taxas, um efeito centrífugo da amostra pode ocorrer causando forças normais negativas e erros de medida.

Outra dificuldade está no fato de que a quantidade de amostra alimentada no prato deve preencher completamente a fenda entre o cone e a placa.

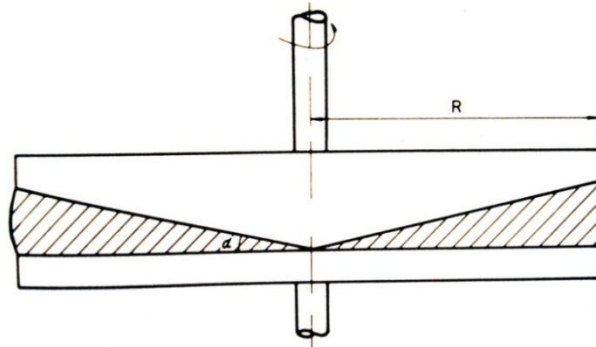


Figura 2.6 - Arranjo ideal da geometria cone-placa. A parte de cima ou a de baixo pode ser rotacionada e o outro membro responderá à tensão transmitida através do fluido (Ferguson, 1991).

Reômetro de Placas Paralelas

Assim como no cone-placa, o fluido é cisalhado entre duas geometrias que, neste caso, são placas planas paralelas.

Vantagens:

- Ao contrário do cone/placa, a fenda entre as placas pode ser ajustada para melhor acomodar o fluido a ser analisado;
- Determinações precisas dos parâmetros reológicos quando em medições oscilatórias.

Desvantagens:

- Geometria mais suscetível para que ocorra o fenômeno de “*slip*” ou “deslize” de amostra analisada.

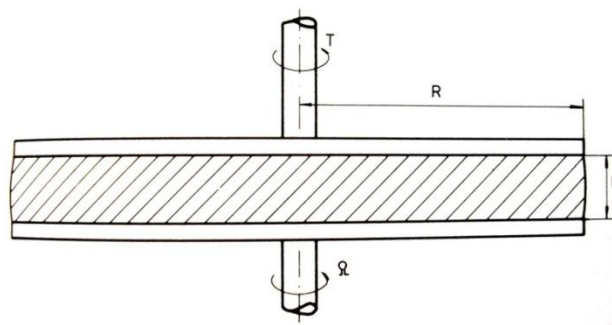


Figura 2.7 - Geometria típica de placas paralelas (Ferguson, 1991).

Existem várias maneiras de se medir a resposta para a viscoelasticidade linear. Uma das mais simples é a aplicação súbita de uma tensão constante ao fluido a ser testado, e realizar o monitoramento da tensão resultante. A este teste dá o nome de *teste de fluência* ou *creeping*. O *teste oscilatório*, ou seja, a aplicação de um estresse ou tensão oscilante ao fluido e o monitoramento da tensão resultante, é outra metodologia frequentemente utilizada. O mesmo esforço repetitivo sinusoidal repete o movimento várias vezes, com cada ciclo ocorrendo em um determinado tempo, e com uma frequência que é inversamente proporcional a esse tempo. Outro método utilizado é a aplicação súbita de uma deformação ou taxa de cisalhamento constante e o monitoramento da tensão conseqüente, que então decai com o tempo de análise. A este método dá-se o nome de *teste de relaxação*. Ainda pode ser mencionado a aplicação de uma taxa de

cisalhamento constante, como no start-up de um viscosímetro simples, o qual não surpreendentemente é chamado de *teste de start-up*.

2.4 Óleo Parafínico

Como citado anteriormente, de acordo com Speight (2001), os hidrocarbonetos encontrados no petróleo são classificados em 3 categorias principais: parafínicos, naftênicos e aromáticos. Óleo parafínico é, portanto, aquele que apresenta uma quantidade considerável de parafina de alto peso molecular em sua composição.

Uma das principais características das parafinas de alto peso molecular é a sua baixa solubilidade na maioria dos solventes de bases parafínicas, aromáticas, naftênicas e outros solventes oleosos, quando em temperatura ambiente. Entretanto, nas condições de reservatório em que se encontram, com temperaturas entre 70 a 150 °C e pressão de 50 a 100 MPa, a solubilidade destes componentes é suficientemente alta para manter todas as moléculas devidamente dissolvidas na mistura óleo/parafina e esta mistura comporta-se como um fluido Newtoniano de baixa viscosidade (Singh, 1999; Lee, 2008).

Assim que o poço começa a fluir, gradientes de pressão são estabelecidos entre o reservatório, o poço e a cabeça do poço e esse decréscimo na pressão faz com que a capacidade de dissolução da parafina também decresça. O fluido extraído do reservatório escoar através dos dutos que irão transportá-lo até a superfície e que estão sujeitos a baixas temperaturas devido às condições severas do leito marinho. Este conjunto de variações, tanto na pressão quanto na temperatura, propicia a desestabilização da parafina no fluido em que ela se encontra e, conseqüentemente, cristais de parafina começam a se formar. Outro fator que também corrobora para o aparecimento de cristais é a perda de gases leves mais voláteis, que atuam como solventes naturais existentes no óleo. Dentro do reservatório, as condições do mesmo permitem que esses gases permaneçam em solução e, portanto, mantenham as parafinas mais pesadas dissolvidas. (Misra, 1995; Ruiz, 2010).

A cristalização é o processo pelo qual uma estrutura sólida ordenada é produzida a partir de uma desordenada como, por exemplo, fundidos ou um óleo cru. A cristalização usualmente

envolve dois estágios distintos: a nucleação e o crescimento (Oliveira, 1998). De acordo com Ekweribe (2008), estes dois estágios podem ser descritos como segue.

- Nucleação: é o aparecimento da menor partícula, o núcleo, que posteriormente aumentará ainda mais o seu tamanho, e este processo pode ser primário ou secundário. O primário ocorre sem nenhuma presença de um cristal qualquer e pode ainda ser homogêneo (ocorrer dentro de uma solução sem contato com nenhuma superfície) ou heterogêneo (ocorrendo sobre uma superfície sólida). O secundário ocorre quando já existem alguns cristais presentes no sistema sobre os quais ainda pode ocorrer deposição.

- Crescimento: é simplesmente definido como o processo de deposição do material (parafina solidificada) em locais de crescimento na superfície de um cristal já existente.

O aparecimento dos cristais de parafina é verificado após o óleo entrar nas linhas de transporte. Isso se deve ao fato de, além da variação de pressão previamente citada, uma transferência de calor entre o fluido e o meio que o circunda se iniciar. Isso leva a uma queda de temperatura do mesmo e o conjunto óleo/parafina pode vir a atingir uma temperatura crítica denominada de TIAC.

A TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais), também conhecida como Ponto de Névoa (*cloud point*), é a temperatura mínima necessária para que a parafina permaneça em seu estado líquido. Uma vez ultrapassada essa temperatura, juntamente com a variação de pressão sofrida no processo de extração, ocorrerá a desestabilização das parafinas de alto peso molecular que atingem seu limite de saturação e solidificam em meio ao fluido. Quanto maior o tempo exposto às baixas temperaturas, maior será o número de cristais formados no fluido e, por consequência, uma segunda temperatura importante será atingida: a do Ponto de Fluidez. Neste ponto qualquer movimento do líquido não será mais observado devido a alta densidade de cristais presentes, ou seja, a mistura óleo/parafina atingirá uma condição estática. Em situações onde não exista nenhum tipo de cisalhamento durante o resfriamento pode-se dizer que o ponto de fluidez corresponde ao Ponto de Gelificação, PG. Mais especificamente, o ponto de fluidez é caracterizado pela predominância do comportamento sólido do gel sobre o comportamento líquido (Venkatesan, 2002; Tiwary, 2002). Abaixo da TIAC problemas no escoamento são passíveis de acontecer.

Logo, o conhecimento da TIAC e do ponto de fluidez são importantes parâmetros utilizados para se antever os problemas de escoamento do fluido a ser extraído.

De acordo com Baldotto (2004), modelos termodinâmicos e métodos experimentais são capazes de prever a TIAC, mas é importante ressaltar que existe diferença entre os valores encontrados. O primeiro determina a temperatura máxima em que o estado sólido e líquido se encontram em equilíbrio em uma dada pressão fixa, já o método experimental determina a temperatura em que os primeiros cristais são detectados pelo equipamento utilizado durante a medição. Portanto, nos métodos experimentais os resultados dependem diretamente da sensibilidade do equipamento a ser utilizado.

Existem três métodos que são padronizados e reconhecidos para a determinação da TIAC no petróleo. São eles: ASTM D2500, ASTM D5773 e ASTM D7397.

Os três métodos se aplicam quando o fluido a ser analisado apresentar transparência em camadas de até 40 mm e utilizam uma faixa de temperatura de análise que varia de -60 °C até 49°C. Logo, estes métodos não se aplicam quando o petróleo a ser analisado apresentar coloração mais escura e TIAC acima de 49 °C.

Em contrapartida, alguns outros métodos são comumente utilizados para a determinação da TIAC em óleos crus (escuros).

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) tem sido amplamente utilizada na determinação da temperatura de início de cristalização no petróleo. O método baseia-se na detecção do calor latente de fusão lançado durante a cristalização, o que resulta em um pico exotérmico no termograma de resfriamento (Ronningsen, 1991).

De acordo com Baldotto (2004 *apud* Ferworn et al., 1995), este método oferece as vantagens de que as medidas sejam feitas utilizando-se apenas pequenas amostras, da ordem de microlitros ou de miligramas, e também porque o processo é rápido e completamente automatizado. Vale ressaltar que uma calibração acurada do equipamento deve ser realizada anteriormente às medições.

Pedersen (1991) utilizou o método da ressonância magnética nuclear pulsada (RMN) para determinar o aparecimento da fase sólida no óleo. A RMN é bem documentada como uma poderosa técnica para análise química, ao passo que a sua utilização para a caracterização de

propriedades físicas e distinção entre diferentes fases de óleos brutos de petróleo é raro. Apesar de o método ser usado rotineiramente na indústria de alimentos para determinar o teor de sólidos em gorduras, no ramo petrolífero é utilizado para caracterizar as propriedades físicas e distinguir as diferentes fases sólido/líquido do petróleo. O método apresenta algumas limitações, que são presumidamente relacionadas com as variações na cristalinidade, na composição, etc, entre as parafinas de diferentes origens e com a temperatura.

Kane (2003) utilizou em seu trabalho os dois métodos citados anteriormente, mas cada um para um propósito específico. Ele utilizou a técnica de DSC para verificar o aparecimento de cristais de parafina no óleo enquanto que a técnica de RMN foi utilizada para analisar o formato dos cristais formados.

A microscopia polarizada é outra forma de se medir TIAC e é amplamente utilizada. Ela baseia-se no princípio de que todos os materiais cristalinos com geometria não cúbica são opticamente anisotrópicos, o que significa que os cristais rotacionam o plano de polarização da luz polarizada transmitida. Assim, pelo cruzamento de dois prismas de Nicol em lados opostos da amostra, toda a luz é inicialmente bloqueada. Durante o resfriamento, o material que vai cristalizando surge como manchas contra um fundo preto. A microscopia de polarização tem sido amplamente utilizada no estudo das condições de cristalização, assim como a influência da adição de substâncias aditivas sobre a cristalização de parafina (Ronningsen, 1991).

A grande vantagem deste método é a possibilidade de visualizar e estabelecer a presença de cristais bem pequenos e, conseqüentemente, recém formados, demonstrando assim ser muito eficaz (Baldotto 2004 *apud* Ferworn et al., 1995).

Verificar a variação da viscosidade com a temperatura também é uma maneira de se determinar TIAC. O potencial de medidas de viscosidade baseia-se na mudança gradual das propriedades reológicas de um óleo devido aos cristais de parafina formados. Acima da temperatura de precipitação, quase todo petróleo bruto, com exceção daqueles extremamente ricos em asfaltenos, é um fluido Newtoniano, ou seja, a viscosidade é uma função de valor da temperatura no fluxo laminar.

A viscosidade dos líquidos é fortemente afetada pela temperatura, portanto a viscosidade é uma função da temperatura, $\mu = f(T)$, e pode ser expressa adequadamente pela equação de Arrhenius, que é independente da taxa de cisalhamento:

$$\mu = Ae^{\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad (2.9)$$

onde μ representa a viscosidade dinâmica Newtoniana, A é a constante de Arrhenius (que é em grande parte dependente da entropia de ativação do fluxo), E_a é vista como a energia ativação de fluxo viscoso, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. A e E_a podem, geralmente, ser considerados constantes ao longo de um range de temperatura limitada.

Abaixo do limite de temperatura do comportamento não-Newtoniano, a viscosidade dinâmica deve ser substituída pela viscosidade aparente ou pela viscosidade dependente da taxa de cisalhamento, η . As constantes E_a e A geralmente vão depender ou da tensão de cisalhamento ou da taxa de cisalhamento.

Assumindo que a viscosidade do óleo cru obedeça a Equação 2.9 até que a parafina comece a precipitar, uma temperatura teórica de precipitação pode ser estimada de duas maneiras (Ronningsen, 2001):

1. A primeira forma seria utilizar a relação linear entre $\ln \mu$ e $1/T$. A inclinação desta reta é igual ao valor de E_a/R . Assim que a parafina se torna suspensa no óleo, E_a apresenta um aumento de valor, o que resulta em uma maior inclinação no gráfico. A TIAC pode ser identificada como sendo o ponto onde ocorre a inflexão da curva.
2. A segunda seria ajustar a viscosidade Newtoniana em uma faixa de temperatura suficientemente ampla, pelo menos 40 °C, à equação de Arrhenius. As temperaturas mais baixas incluídas no ajuste devem ser aquelas onde a viscosidade ainda se comporte linearmente em um gráfico semilog. A curva de viscosidade *versus* temperatura prevista pela equação de Arrhenius é extrapolada para temperaturas baixas e plotada em um gráfico linear juntamente com a curva experimental. A TIAC é identificada como sendo o ponto onde as curvas experimental e Newtoniana se separam.

Como as medidas de variação de viscosidade são realizadas em reômetros e a amostra durante a análise é constantemente cisalhada, a técnica de viscosimetria apresenta o inconveniente de, dependendo da magnitude da taxa aplicada, alterar o real valor da TIAC. Isso acontece porque o cisalhamento da amostra pode modificar a estrutura da mesma e, com isso, postergar o aparecimento de cristais.

Cazaux (1998) e Vaz (2003) ainda apresentam a difração por raio-x como forma de detectar a TIAC. A técnica é mais comumente usada para a caracterização cristalográfica da estrutura, mas pode também mensurar as frações de cristais. Além disso, é o único método capaz de determinar as estruturas cristalinas nas várias fases envolvidas no polimorfismo.

Hammami (1997) realiza uma breve comparação entre alguns dos métodos previamente citados. O autor se refere às técnicas ASTM como insuficientes para analisar óleos de coloração escura, como os óleos crus, devido à exigência de o fluido a ser analisado ser necessariamente transparente em camadas de até 30 mm. Das técnicas utilizadas para analisar óleos escuros, a viscosimetria e DSC exigem que quantidade suficiente de cristais de parafina sejam formados para que o comportamento do fluido seja alterado e a transição das fases líquido/sólido seja observada. A microscopia polarizada, por sua vez, permite uma observação visual direta do tamanho dos cristais em escala microscópica da ordem de 1mm. Em outras palavras, a microscopia polarizada detecta a formação de parafina na sua fase de nucleação, enquanto as técnicas de viscosidade e DSC verificam a presença de parafina aproximadamente na etapa seguinte, ou seja, de crescimento.

Uma vez iniciada a produção de um poço e em condições normais de produção, a parafina cristalizada tende a se aderir nas paredes do duto, que são mais frias, e com o tempo formam uma camada que se torna mais espessa e enrijecida. A este processo dá-se o nome de deposição de parafina, a qual acaba por reduzir a área de fluxo do duto, como mostra a Figura 2.8.

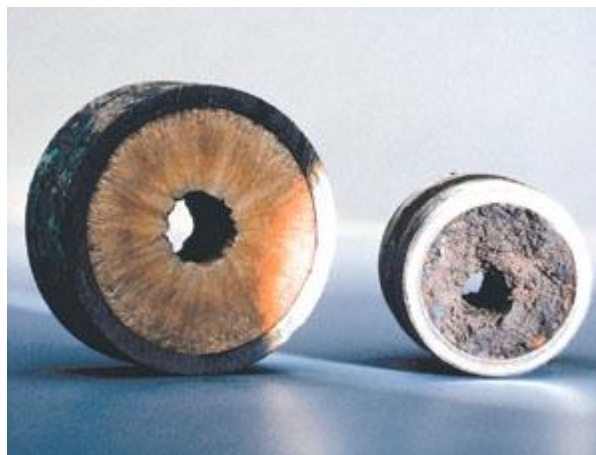


Figura 2.8 - Deposição de parafina em uma linha de escoamento (Ruiz, 2010).

Eventualmente ou por situações emergenciais pode ocorrer uma parada de produção. Isso faz com que o fluido presente no duto fique estagnado dentro do mesmo. Apesar dos isolamentos térmicos utilizados comumente na fabricação destes dutos, quando estes são empregados em extrações *offshore* de altas profundidades, ocorre inevitavelmente uma transferência de calor entre o fluido e o meio que o circunda. Dessa forma, as parafinas solidificadas começam a formar uma rede, ou matriz, que aprisiona em torno de 95% ou mais do óleo líquido presente (Venkatesan, 2002).

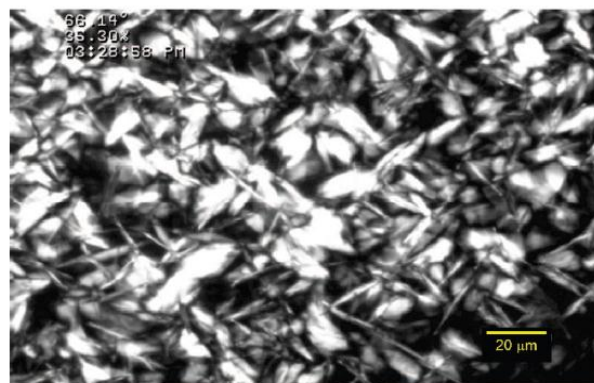
Na indústria do petróleo, a essa rede parafínica com óleo aprisionado dá-se o nome de “*óleo gelificado*” e ao processo dá-se o nome de gelificação. Este gel não possui uma classe definida visto que ele possui uma morfologia bastante complexa (Wardaugh, 1991; Singh, 1999). Algumas definições foram dadas por autores como Ronningsen (1992) e Tiwary (2002), que defendem que o gel formado apresentaria um comportamento próximo ao de polímeros; Visintin *et al.* (2005) que sugere a similaridade com colóides e Vaz (2003) que o considera como sendo um organogel.

As características desse gel dependem da morfologia dos cristais de parafina e da rede estrutural que estes virão a formar (Singh *et al.*, 2000). A estrutura do óleo parafínico é formada pelo entrelaçamento dos cristais de parafinas com o óleo em fase líquida, onde os formatos de cristais podem variar entre agulhas, folhas ou ortorrômbicas. A forma como isto ocorre depende diretamente da taxa de resfriamento, concentração de parafina e histórico de cisalhamento do gel (Cazaux *et al.*, 1998; Singh *et al.*, 1999; Kane, 2003; Venkatesan, 2005).

Lee (2008) reporta que quanto mais rápida a taxa de resfriamento do óleo parafínico nos dutos, maior será a adesão do gel nas paredes do mesmo. Isto se deve ao fato de a parafina solidificada apresentar um formato de agulhas e, conseqüentemente, uma maior quantidade de cristais será formado e aderirá ao duto. No caso oposto, quanto menor a taxa de resfriamento, maior será a mobilidade e o tempo para que a parafina forme cristais maiores, em formato de folhas. Conseqüentemente, a interconectividade entre a parafina solidificada e o óleo aumentará. Com isso, a força de adesão entre a parede e o gel diminui e ele apresentará uma força coesiva maior. Devido a estas características, o colapso do gel, durante um processo de repartida, pode resultar da quebra da estrutura por inteiro (forças coesivas) ou da quebra de ligação entre o gel e a parede do duto (forças adesivas). Esse comportamento de força também foi observado por Ekweribe (2008). A Figura 2.9 apresenta os dois formatos encontrados no estudo de Lee.



Cristais em formato de “folhas” - Taxa de Resfriamento: 3,5 °C/h

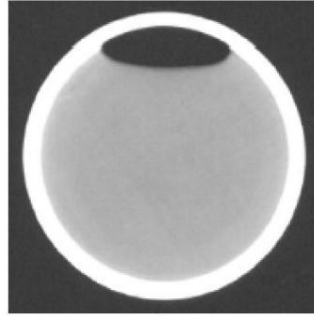


Cristais em formato de “agulhas” - Taxa de Resfriamento: 20 °C/h

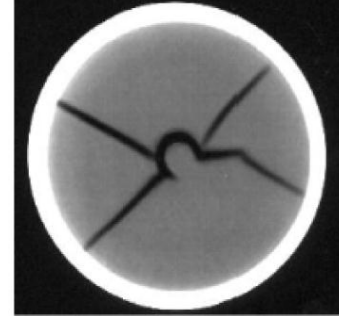
Figura 2.9 - Foto microscópica de um óleo parafínico com suas respectivas taxas de resfriamento. Temperatura inicial: 19 °C (Lee, 2008)

Hénaut *et al.* (1999) também verificaram a influência da temperatura na força do gel. Quanto maior a taxa de resfriamento, maior será a força necessária a ser aplicada na estrutura para que ocorra a quebra do gel formado. Além do comportamento do gel quanto à sua força, também foi avaliado o efeito de *shrinkage* ou encolhimento. Eles observaram que, dependendo da magnitude da queda de temperatura sofrida pelo gel, ele pode apresentar algumas fraturas ao gelificar dentro de uma linha ou duto. Utilizando um tubo transparente contendo óleo parafínico e taxas de resfriamento de 0,01 °C/min e 1 °C/min, Hénaut *et al.* verificaram que para o resfriamento lento um encolhimento do gel na parte superior do tubo é observado, devido a força de gravidade atuante no gel. Já para um resfriamento rápido, o gel apresenta fraturas no meio do

tubo, que se devem ao fato de o óleo próximo à parede aprisionar óleo proveniente do núcleo do tubo. A Figura 2.10 apresenta os dois casos de *shrinkage* encontrados no estudo.



Shrinkage observado para baixas taxas de resfriamento:
0,01 °C/min



Shrinkage observado para altas taxas de resfriamento:
1 °C/min

Figura 2.10 – Raio X da seção transversal de um tubo preenchido com óleo parafínico e gelificado a diferentes taxas de resfriamento (Hénault, 1999)

Com o óleo gelificado na linha, uma pressão mínima de bombeamento é necessária para que o mesmo comece a escoar e o fluxo de produção se reestabeleça. Uma análise simplificada deste problema é apresentada a seguir.

De acordo com Fox (2004), considere-se um volume de controle fixo, representando um trecho de tubo de comprimento L e área transversal A , como representado na Figura 2.11:

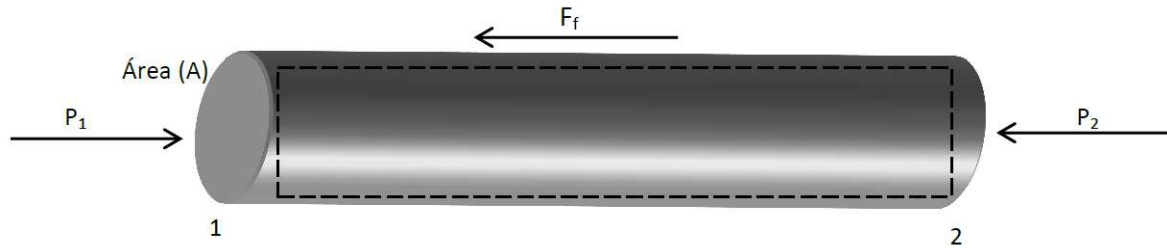


Figura 2.11 – Esquema de um volume de controle fixo e sua superfície de controle, também fixa.

Partindo da equação da quantidade de movimento temos:

$$\vec{F} = \vec{F}_{VC} + \vec{F}_{SC} = \frac{\partial}{\partial t} \int_{VC} \vec{v} \rho dV + \oint_{SC} \vec{v} (\rho \vec{v} \cdot d\vec{A}) \quad (2.10)$$

Considerando que o fluido se encontra estacionário ($\vec{v} = 0$) no limiar do escoamento, o lado direito da equação se anula e, portanto:

$$\vec{F}_{VC} + \vec{F}_{SC} = 0 \quad (2.11)$$

Considerando o tubo horizontal, a componente da força de volume (devido à gravidade) na direção horizontal é nula, restando apenas as forças de superfície nessa direção ($F_{SC,x}$). Estas são devidas à ação da pressão e da fricção com a parede lateral do tubo, isto é:

$$P_1 \times A - P_2 \times A - F_f = 0 \quad (2.12)$$

$$(P_1 - P_2)A = F_f \quad (2.13)$$

Representando a força de fricção por meio da correspondente tensão de cisalhamento na parede, tem-se:

$$F_f = \tau A_m \quad (2.14)$$

onde A_m na Equação 2.14 representa a área molhada da parede do tubo, de comprimento L e diâmetro D . Logo:

$$F_f = \tau D \pi L$$

Substituindo estes valores na Equação 2.13, teremos então que:

$$\Delta P \cdot A = \tau D \pi L$$

$$\Delta P \frac{\pi D^2}{4} = \tau D \pi L$$

Dessa forma, se o fluido necessita uma tensão de cisalhamento mínima (τ_o) para começar a escoar, então a pressão mínima de bombeamento será:

$$\Delta P_{min} = \frac{4\tau_o L}{D} \quad (2.15)$$

A Equação 2.15 é geralmente considerada como simplista demais, já que alguns fatores, abordados a seguir, não são considerados no cálculo da pressão. Isto leva a um valor de pressão

superestimado para um processo de repartida de linha, já que características do fluido, como por exemplo, tixotropia e compressibilidade, podem afetar no cálculo do valor da pressão real necessária.

Wardhaugh e Boger (1991) e Chang *et al.* (1998) descrevem o escoamento de um óleo parafínico introduzindo três parâmetros de medida: limite elástico, tensões estáticas e dinâmicas. O limite de elasticidade é definido como a transição da resposta elástica do material para um comportamento viscoelástico durante o processo de escoamento. Neste processo não ocorre a quebra da estrutura do gel, e uma vez retirada a tensão aplicada a força do mesmo se restaura, independente do tempo de aplicação. A tensão de escoamento estática foi definida como sendo o ponto onde a fratura do gel se inicia (tensão mínima de escoamento) e a tensão de escoamento dinâmica seria a tensão observada após a fratura do gel. Ou seja, o processo de quebra de um gel dentro de um duto ocorreria em três etapas sucessivas: resposta elástica, deformação e fratura. A tensão mínima de escoamento é controlada não somente pela força da estrutura gelificada mas também pelo tempo de aplicação da tensão de escoamento.

Wardhaugh e Boger (1991) ainda defendem que, dependendo da força de interconectividade do gel formado, a quebra do mesmo se aproximaria à fratura de um sólido. A fratura ocorreria próximo à parede do duto (ponto de tensão máxima) e o centro do mesmo permaneceria e escoaria como um *plug*, exceto nas regiões onde pudessem ocorrer contrações e onde o óleo vivo, adentrando no duto, poderia entrar em contato com o gel. Esse processo contribuiria para a contínua queda de pressão na linha durante o processo de limpeza, mas acabaria diminuindo com o tempo e dando origem a uma resposta tixotrópica aparente (declínio exponencial na queda de pressão ou aumento de vazão).

Singh *et al.* (1999) também salienta que a quantidade de parafina no óleo e a taxa de resfriamento, bem como o mecanismo de cisalhamento, afetam a precipitação de parafina e as características de deposição, incluindo temperatura de gelificação. A avaliação dos autores foi realizada considerando-se o efeito da taxa de cisalhamento e da taxa de resfriamento no comportamento do gel. Os autores relatam que a aplicação de uma taxa de cisalhamento constante no gel durante o processo de resfriamento resulta em uma menor temperatura de gelificação e, quanto maior a taxa, menor a temperatura observada. A temperatura de gelificação

é também afetada pela taxa de resfriamento. Sob uma tensão constante de cisalhamento, quanto menor a taxa de resfriamento, menor a temperatura de gelificação.

Em relação à força do gel, Ronningsen (1991) e Venkatesan (2005) observaram que, para condições estáticas de resfriamento, quanto menor a taxa de resfriamento maior será a força do gel. Conseqüentemente, maior será a tensão mínima necessária para que ocorra a quebra da estrutura do mesmo. Os autores atribuem esse comportamento ao fato de a parafina ter tempo disponível para o crescimento de cristais quando exposto à baixas taxas de resfriamento, resultando portanto em cristais maiores. Por outro lado, sob uma maior taxa de resfriamento, a taxa de precipitação é mais rápida e não há tempo para o crescimento do cristal, resultando na formação de cristais maiores. Cawkwell (1989), por sua vez, concluiu que quanto maior a taxa de resfriamento maior seria a tensão mínima necessária para ocorrer a quebra da estrutura gelificada.

Oh e Deo (2009) relatam que o grau de aumento na tensão mínima de escoamento depende diretamente da quantidade e composição da parafina presente no óleo.

A compressibilidade de um fluido tem efeito no deslocamento longitudinal do mesmo, devido à variação na pressão, induzida pelas mudanças na viscosidade. Esse efeito causa ainda um atraso no início do deslocamento do *plug* gelificado, subsequente à aplicação da pressão de repartida. Entretanto, Borghi et al. (2003) afirmam que para um sistema limitado, como o de um gel em uma linha de escoamento, não se pode ter uma propagação de tensão sem existir uma compressão do fluido e, conseqüentemente, fluxo. Os autores consideram que o processo de repartida se dá em quatro estágios: propagação da onda de pressão na linha através do fluido gelificado, o escoamento do óleo, a quebra do equilíbrio da viscosidade e processo de limpeza da linha. Ou seja, o gel presente na linha apenas começaria a fluir a partir do momento em que a onda de pressão atingir o comprimento final da linha. Vale ressaltar que essa pressão é fornecida pela bomba instalada na entrada da linha. Davidson (2004) também considera a onda de pressão como fator importante na repartida de linhas bloqueadas, e ambos os autores concluem em seus trabalhos que quanto maior a compressibilidade, associada à onda de propagação de pressão, maior será a vazão na saída da linha e menor o tempo necessário para que ocorra a completa limpeza da linha.

Thomason (2000) ainda sugere que, caso a quebra do gel não seja alcançada durante um processo de repartida, deve-se aplicar pequenos pulsos de pressão na linha. Como o gel sofre uma

pequena compressão, os pulsos fariam que partes do gel fossem quebrando aos poucos, ou seja, a parte inicial do gel (entrada da linha) quebraria primeiro. Com sucessivos pulsos, pequenos segmentos subsequentes à parte inicial do gel se quebrariam a cada pulso de pressão fornecido pela bomba, até atingir um limite máximo. Após este período, uma pressão única aplicada por um período de tempo prolongado poderia resultar no processo de escoamento do gel.

Como é possível observar pela revisão de literatura apresentada, a caracterização de um óleo parafínico gelificado é bastante complexa e deve levar em conta vários fatores. Durante a leitura da revisão bibliográfica pesquisada, foi possível observar que autores que investigaram o comportamento e mesmas características reológicas, mas com óleos parafínicos diferentes, obtiveram resultados bastante divergentes. Isso se deve principalmente a:

- características, procedimento e localidade do ponto de extração do óleo;
- composição do óleo, principalmente em relação a parafinas e gases;
- histórico térmico e de cisalhamento que por ventura o óleo tenha sofrido;
- taxas de tensões e ou cisalhamento aplicadas;
- concentração de parafina presente, bem como a forma assumida quando em processo de gelificação.
- equipamento utilizado para a caracterização e seus dados de entrada.

Para tentar minimizar erros e aumentar a reprodutibilidade, é necessário que um procedimento padrão de amostragem e análise seja seguido para cada óleo a ser analisado. Embora a literatura forneça algumas ideias de como proceder, cabe a cada pesquisador ajustar a melhor metodologia para o seu caso específico.

3. Procedimento Experimental

Os experimentos e medições foram realizados no Laboratório de Emulsões do CEPETRO (Centro de Estudos de Petróleo) na UNICAMP. A seção apresentará a metodologia de análises adotada bem como todos os equipamentos utilizados durante as análises.

3.1 Metodologia Aplicada

Para a execução deste trabalho, foi utilizado um óleo parafínico natural, com aproximadamente 5% de parafina em massa. Várias análises foram realizadas para a caracterização físico-química do óleo e, portanto, diferentes equipamentos foram necessários.

Com o intuito de realizar análises com a melhor reprodutibilidade possível, um procedimento padrão de amostragem foi utilizado. O padrão de amostragem visa também reduzir o histórico (térmico e de cisalhamento) sofrido pelo óleo e, assim, cada quantidade de amostra analisada terá sofrido o mesmo tipo de histórico e, conseqüentemente, possibilitará uma reprodutibilidade maior nos dados coletados. Apesar de o óleo recebido ser tratado como cru, foi possível observar uma quantidade considerável de gases no mesmo, que evaporam com bastante facilidade mesmo à temperatura ambiente.

O óleo chegou ao CEPETRO dentro de um galão de 10 litros, hermeticamente fechado e identificado. A empresa fornecedora repassou um procedimento, padronizado por eles, para a correta retirada deste óleo de dentro do galão de 10 litros. O procedimento consiste basicamente em aquecer a amostra por um determinado tempo para certificar-se de que toda a parafina estaria completamente solubilizada no óleo. Após o tempo pré-determinado para realizar a ação acima, o óleo foi transferido para vasilhames de menor volume, adequados para receber fluido petróleo. A escolha dos pesquisadores foi a de frascos de polipropileno autoclavável, Marca NALGON, cada um com volume de 1 litro. Os vasilhames foram então identificados com numeração de 1 a 10 e foram mantidos dentro de uma capela de exaustão, livre de umidade e calor excessivo durante todo o tempo de pesquisa.

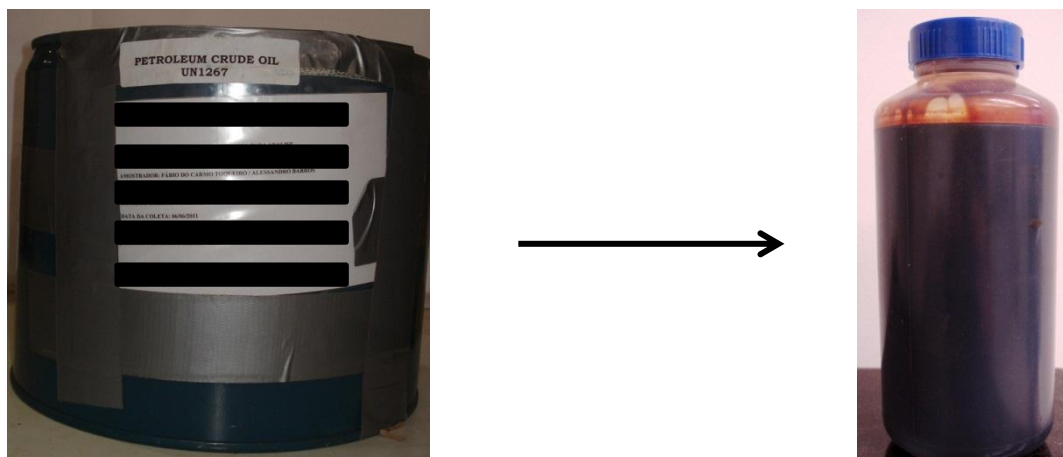


Figura 3.1 – Tanque de óleo de 10 Litros como recebido (esquerda) e o vasilhame de 1 litro escolhido para realizar o fracionamento (direita).

Como o objetivo maior sempre foi o de evitar histórico térmico e de cisalhamento, o óleo presente nos vasilhames de 1 litro foi novamente fracionado. Entretanto, o fracionamento foi realizado conforme a necessidade de análises e disponibilidade de novos recipientes. Os recipientes escolhidos para o novo fracionamento foram vidros âmbar de 130 mL cada. A quantidade de amostra transferida para o mesmo foi de aproximadamente 25 mL. Para realizar este procedimento, o vasilhame de 1 litro foi aquecido em banho termostático a 50 °C por 30 minutos, agitando-o a cada 10 minutos para que qualquer quantidade de parafina presente pudesse se solubilizar na amostra. Após este período o frasco foi retirado do banho e transferido para o interior de uma capela de exaustão de gases. O vasilhame foi então aberto e o óleo foi fracionado em 10 frascos âmbar que foram identificados com numeração de 1 a 10 para controle de análise. Assim que todas as amostras dos frascos menores se esgotaram, todo este procedimento foi novamente realizado para um novo frasco de 1 Litro.

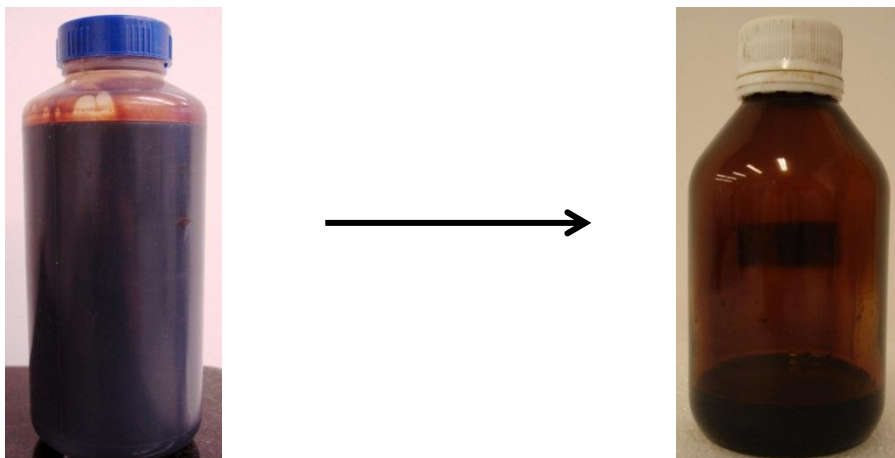


Figura 3.2 – Vasilhame de óleo de 1 Litro (esquerda) e frasco âmbar de 130 ml (direita) utilizado para fracionamento de quantidades menores de óleos para as análises.

Para a estabilização do óleo, a quantidade de óleo presente no frasco âmbar (25 ml) foi aquecida durante um período de 4 horas para que a maior parte do gás fosse liberada. O tempo foi determinado após tentativas de aquecimento juntamente com observações do comportamento do óleo quando alimentado na placa do reômetro. Após as 4 horas foi possível observar que o óleo, quando posto sobre a superfície de análise do reômetro a 50 °C, já não liberava uma quantidade significativa de gases. Vale ressaltar que o processo de aquecimento não anula a presença de gases, mas mitiga o aparecimento dos mesmos durante o processo de análise e, conseqüentemente, erros de medições podem ser diminuídos.

O óleo transferido para o frasco âmbar foi então utilizado para realizar todas as análises necessárias. A geometria escolhida para as análises reológicas foi a do tipo cone/placa 60/1° Ti L.

3.2 Análises realizadas e Equipamentos utilizados.

3.2.1 Karl Fisher

Segundo Skoog (2005), um dos métodos analíticos mais amplamente utilizados na indústria e no comércio para a determinação de água em inúmeros sólidos e líquidos orgânicos é o procedimento de titulação de Karl Fischer, que se baseia em uma oxidação do dióxido de enxofre pelo iodo. Em análises volumétricas, o reagente de Karl Fischer clássico consiste em I_2 , SO_2 , piridina e metanol anidro ou outro solvente adequado. Para os métodos coulométricos o reagente

de Karl Fischer contém KI em vez de I₂, uma vez que o I₂ é gerado eletroquimicamente. Na titulação de Karl Fischer, um ponto final baseado na cor marrom do reagente em excesso pode ser observado visualmente. Mais comumente, entretanto, os pontos finais são obtidos a partir de medidas eletroanalíticas.

Para este trabalho, o equipamento utilizado para medir a porcentagem de água presente no óleo foi o 832 Karl Fischer Thermoprep, da Metrohm. O equipamento é totalmente automatizado e apenas necessita que a amostra a ser analisada seja adicionada por meio de uma seringa. As soluções utilizadas para a análise foram uma solução de Karl Fisher Hydranal, fornecido pela Fluka-Analytical, e um solvente Metanol Chromasolv, fornecido pela Sigma-Aldrich. Como a quantidade de água presente no óleo independe dele ser estabilizado ou não, o óleo inicialmente recebido foi analisado no Karl Fisher.

O equipamento realiza uma calibração automática utilizando água destilada. Três gotas da mesma são injetadas, com a ajuda da seringa, no septo do vaso de titulação. Neste processo de calibração, aproximadamente 5 ml de solução Karl Fisher é utilizada e o procedimento deve ser realizado em triplicata para que um valor médio padrão possa ser calculado. O próprio software do equipamento acusa quando o processo de padronização foi concluído com sucesso ou se deve ser repetido.

Após a padronização, é realizada a análise de porcentagem de água do fluido óleo. Um procedimento padronizado deve ser seguido a fim de evitar erros durante o processo de análise da amostra. O mesmo é fornecido pela empresa Metrohm, fornecedora do equipamento.

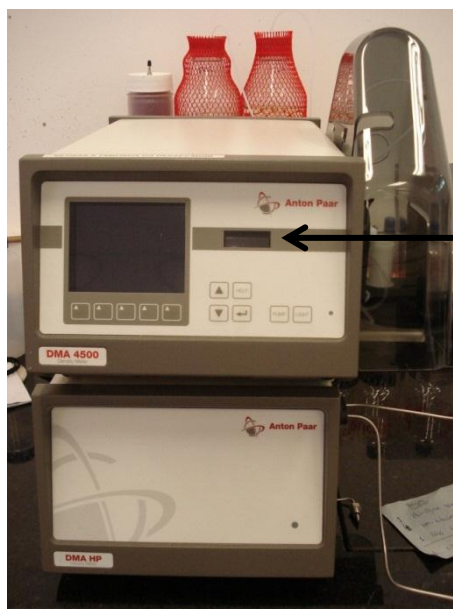
3.2.2 *Calorimetria – DSC*

A calorimetria de varredura diferencial baseia-se na detecção do calor latente de fusão lançado durante a cristalização, o que resulta em um pico exotérmico no termograma de resfriamento e tem sido amplamente utilizada para detecção do ponto de cristalização de parafina em óleo. Para esta análise, utilizou-se o calorímetro diferencial de varredura da marca TA Instruments, modelo Q 100. A faixa de temperatura analisada foi de 60 a -20° C, onde a taxa de queda de temperatura foi fixada em -3 °C/min. A análise foi realizada no Instituto de Química da UNICAMP.

3.2.3 Densidade

As temperaturas selecionadas para realizar essa análise foram de 40; 20; 15,56; 10 e 4 °C, onde a temperatura de 15,56 °C corresponde a 60 °F, que é utilizada para o cálculo do °API. No densímetro é selecionado o método a ser utilizado (análise de densidade) e digitam-se os parâmetros de entrada como, por exemplo, a temperatura desejada. Usando uma seringa comum, a amostra é inserida na célula de medição até que todo o seu comprimento seja completamente preenchido pela amostra. É importante certificar-se de que não existem bolhas presentes na cânula preenchida pelo óleo, visto que a presença das mesmas podem interferir na análise. Uma vez que a amostra encontra-se no equipamento, é dado início ao processo de análise e, ao final do tempo necessário para realização da mesma, o resultado é mostrado na tela do equipamento. A análise foi realizada para o óleo como recebido e também estabilizado.

A densidade foi realizada em um densímetro DMA 4500, fabricado pela Anton Paar, ilustrado na Figura 3.3.



Visor utilizado para acompanhar a inserção de amostra e verificar a existência de bolhas na cânula.

Figura 3.3 - Densímetro DMA 4500 utilizado para as medidas de densidade do óleo. Destaque para o visor do equipamento.

3.2.4 Comportamento Reológico

Para a análise do óleo estabilizado é necessário que se faça, previamente às análises, um breve aquecimento da amostra para eliminar qualquer histórico térmico. Para tanto, um banho termostático da marca da FANEM, modelo 116, fornecido pela Merse Artigos para Laboratório, foi utilizado. O mesmo foi mantido a uma temperatura constante de 50 °C.



Figura 3.4 – Banho termostático FANEM, modelo 116, utilizado durante os experimentos.

As análises reológicas foram realizadas com o intuito de observar o comportamento do óleo parafínico que será explotado e escoado. O equipamento utilizado para as análises reológicas foi um Reômetro Mars III, fornecido pela PreciLabo, como ilustra a Figura 3.5.

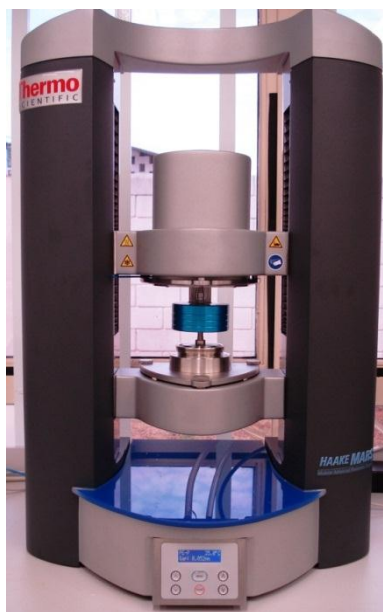


Figura 3.5 - Reômetro Haake Mars III

O reômetro funciona ligado a um sistema de compressão de ar e a um banho termostático modelo A 40, acoplado a um termostato modelo AC 200, ambos fornecidos pela ThermoFisher Scientific. Para correto funcionamento do reômetro, uma pressão de 5 bar é devidamente transferida ao mesmo e mantida constante através de um sistema de válvulas pneumáticas, conforme Figura 3.6, onde o valor de 5 bar pode ser verificado nas duas primeiras válvulas à esquerda do equipamento.

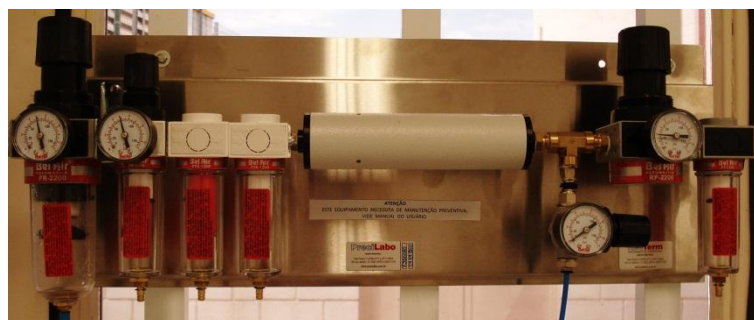


Figura 3.6 – Válvulas pneumáticas reguladoras de pressão e que são ligadas ao Reômetro.

O compressor de ar (vaso de pressão), responsável por enviar ar comprimido atmosférico ao sistema de válvulas pneumáticas, foi instalado em um ambiente externo do laboratório por motivos de segurança. O mesmo consiste em um reservatório vertical de 60 litros de capacidade, pressão máxima de trabalho de $8,4 \text{ kgf/cm}^2$ e temperatura de operação variando entre $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$, conforme ilustra a Figura 3.7.



Figura 3.7 – Compressor de ar

A geometria utilizada no reômetro, como previamente citadas, foi a de cone/placa. Especificamente, o cone utilizado (sensor) foi o 60/1° Ti L onde os números representam o diâmetro e o ângulo do cone, respectivamente. A placa apresenta um diâmetro igual ao do cone e ambos são confeccionados em titânio. A quantidade de amostra necessária para realizar as análises utilizando esse tipo de sensor é de 1 ml aproximadamente e o líquido deve preencher por completo o espaço, ou *gap*, entre o cone e a placa que é de 0,052 mm.

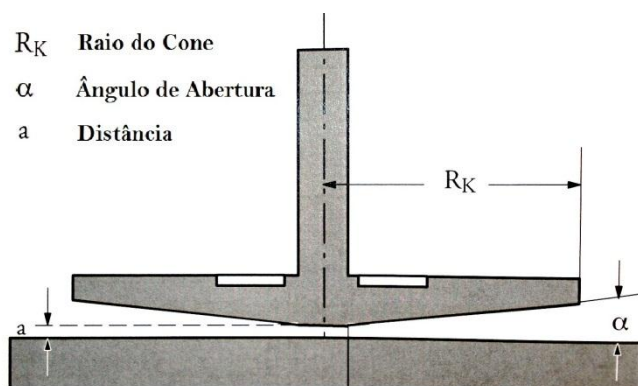


Figura 3.8 – Figura esquemática do conjunto cone/placa.

Os dados coletados são então repassados para o computador, conectado ao reômetro por uma conexão USB, e apresentados ao usuário em forma de tabelas e gráficos através de um programa próprio fornecido pela Haake. O programa utilizado é o *Haake RheoWin Job Manager*

e um layout do mesmo no momento da entrada de dados, ou criação de um processo de medida, é apresentado na Figura 3.9.

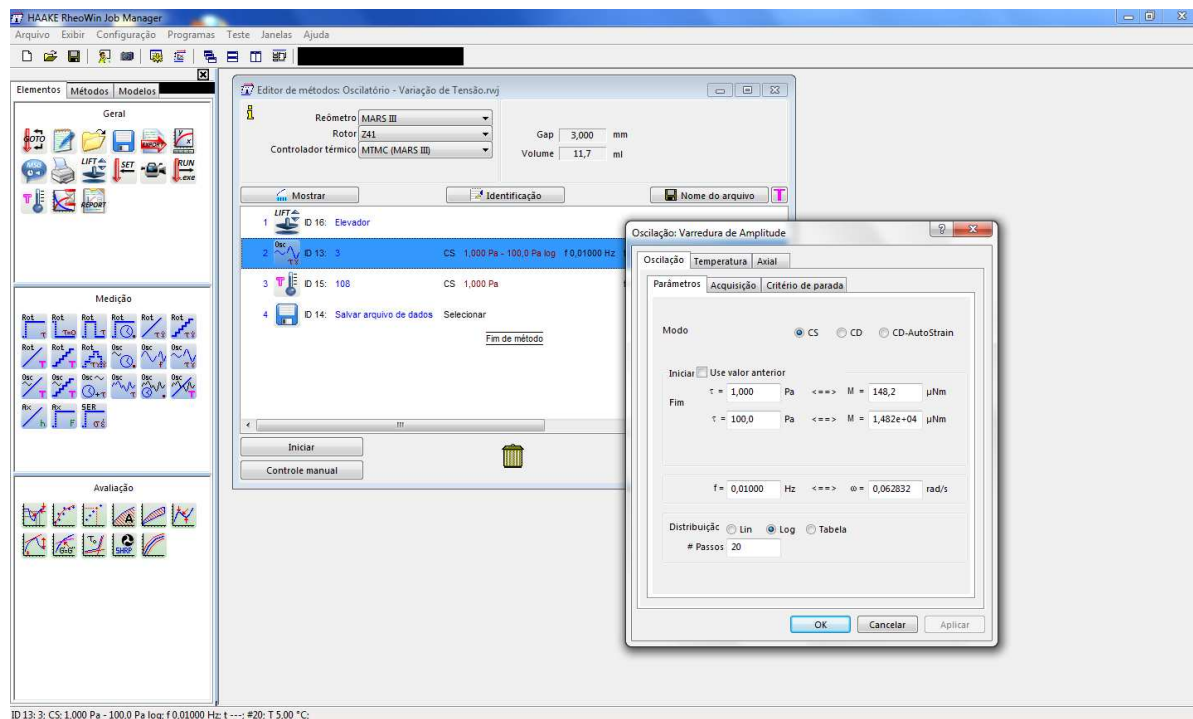


Figura 3.9 – Layout do programa *RheoWin Job Manager*.

Também é apresentado um layout da visualização gráfica dos resultados na Figura 3.10, fornecida pelo programa *Haake RheoWin Data Manager*, que permite a análise dos dados e tratamento dos resultados obtidos.

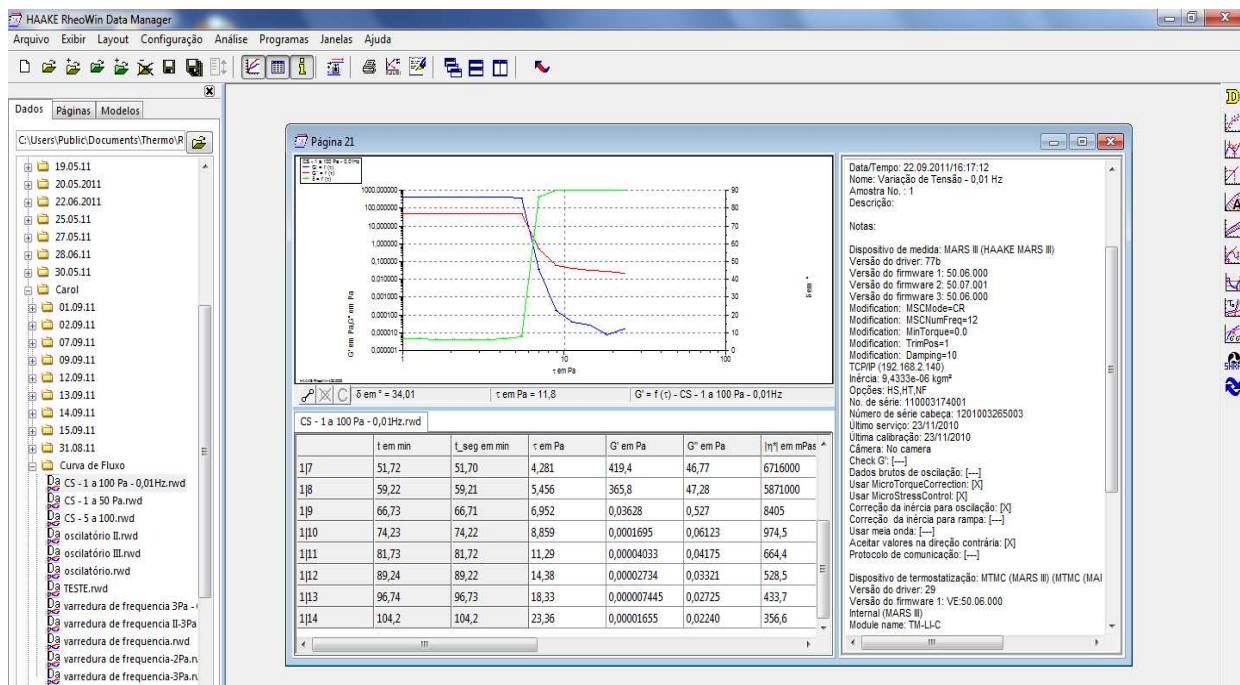


Figura 3.10 – Layout do programa RheoWin Data Manager.

Para facilitar a compreensão e a lógica na sequência adotada durante as análises reológicas, a descrição das mesmas se dará em forma de etapas.

Etapas 1: Observação da variação da viscosidade.

Através desta análise é possível verificar como um fluido se comporta quando a temperatura varia, bem como o quanto a taxa de cisalhamento influencia no valor final da viscosidade. Em um óleo parafínico, a queda de temperatura leva ao aparecimento de cristais de parafina, que faz com que a mudança na viscosidade do fluido seja ainda mais pronunciada. Para verificar este comportamento, optou-se por realizar as análises de variação de viscosidade utilizando uma combinação de taxas de cisalhamento e temperatura. A amostra foi alimentada na placa do reômetro a 50°C e, após acoplamento do cone, a temperatura foi ajustada para a temperatura de medida. A amostra foi então cisalhada a uma taxa de cisalhamento constante, definida nos dados de entrada do programa. As temperaturas utilizadas foram de 60, 50, 40, 30, 20, 15, 10 e 5 °C e as taxas de cisalhamento de 20, 50, 80, 120 e 250 s⁻¹. Após cada medida, a amostra utilizada foi descartada e uma nova quantidade foi alimentada no reômetro para uma nova análise. Isso evita que um histórico de cisalhamento seja armazenado na amostra, mantendo assim as mesmas condições das anteriores, ou seja, passíveis apenas do aquecimento para homogeneização da amostra e solubilização de possíveis cristais de parafina.

Etapa 2: Determinação da TIAC

Como citado anteriormente, duas técnicas de determinação da TIAC foram utilizadas neste trabalho: o método reológico e o método DSC. Pelo método reológico, utilizou-se baixas taxas de cisalhamento e de resfriamento, uma temperatura inicial de 50 °C, bem acima da possível TIAC, e uma temperatura final de 5 °C. Uma taxa de resfriamento da ordem de -0,65 °C/min e uma taxa de cisalhamento de 0,01 s⁻¹ foram aplicadas à amostra, totalizando um período de aproximadamente uma hora de análise. No método DSC, a temperatura inicial foi de 60 °C e a final de -20 °C, sendo que a taxa de resfriamento aplicada foi de -3 °C/min. A diferença nos valores se deve à sensibilidade de cada equipamento e à adequação dos mesmos para que uma boa análise possa ser realizada.

Etapa 3: Determinação do ponto de fluidez.

Devido à queda de temperatura, o óleo passa a apresentar um aumento na sua viscosidade e, após uma determinada temperatura (TIAC), a formação de cristais começa a acontecer. Isto leva ao ponto onde a fase sólida se sobrepõe à fase líquida, formando então um gel, o que ocasiona o cessamento de fluxo do fluido. Para verificar este ponto, o comportamento da amostra é avaliado através de uma análise oscilatória utilizando-se uma curva de temperatura. Ao invés da simples aplicação de uma tensão ou taxa de cisalhamento constante (cisalhamento estacionário), aplica-se uma tensão oscilante à amostra. Ou seja, a realização de um teste oscilatório significa dizer que o rotor do reômetro não irá mais rotacionar constantemente em uma única direção, mas sim oscilar para o sentido horário e anti-horário com uma pequena angulação definida. Para a análise em questão, optou-se por utilizar uma temperatura inicial de 50 °C e final de 5 °C. O resfriamento da amostra foi realizado a uma taxa de -0,75 °C/min, a tensão de cisalhamento aplicada foi de 1 Pa e a frequência escolhida foi de 1 Hz. A aplicação de apenas 1 Pa à amostra se deve ao fato de que pequenas tensões são menos passíveis de destruir a amostra ou alterar suas características. Como o objetivo foi o de observar o comportamento da amostra em relação à queda de temperatura, a interferência do cisalhamento deveria ser mínima. A frequência foi escolhida considerando-se o mesmo princípio da tensão e, além disso, frequências muito baixas ou muito altas podem apresentar problemas de inércia, causada pelo próprio equipamento.

Etapa 4: Determinação do tensão mínima de escoamento.

Uma vez que se verifica o cessamento de fluidez da amostra, é necessário determinar a tensão mínima que deve ser aplicada ao fluido gelificado para que ele volte a fluir. Dessa forma, análises da tensão mínima foram realizadas utilizando-se os métodos de cisalhamento estacionário e oscilatório. No primeiro, os parâmetros utilizados para as medições foram a aplicação de tensões de cisalhamento crescente de 5 a 100 Pa e uma frequência de 1 Hz durante 20 minutos. Já no segundo caso, a tensão aplicada foi de 5 a 150 Pa, a uma frequência de 1 Hz e 60 passos. O número de passos é que determina em quanto tempo a análise será realizada e, neste caso, o tempo de análise foi de aproximadamente 5 minutos. Tanto para o caso de aplicação direta quanto para o de aplicação oscilatória, utilizou-se de diferentes tempo de envelhecimento da amostra após a mesma ter atingido os 5 °C. São eles: 15, 30, 60 e 120 minutos, em situação estática de qualquer fluxo ou cisalhamento.

4. Resultados e Discussões

Foram realizadas diversos testes e análises, visando a determinar as propriedades físico-químicas de um óleo submetido a resfriamento, relevantes para o processo de exploração de petróleo.

Embora os testes tenham sido realizados com os equipamentos de bancada descritos no capítulo anterior, os resultados obtidos são discutidos sequencialmente, tendo em mente suas relações com os aspectos de escoamento do fluido em linhas submarinas de elevação e transporte de petróleo.

4.1 Karl Fisher

Através da análise de Karl Fisher, verificou-se a presença, ou não, de água no óleo recebido. A necessidade desta análise se dá em razão de uma possível quantidade de água se tornar um problema para as análises, visto que grandes quantidades da mesma poderiam formar gotas dentro do fluido que dificultariam as análises reológicas. A Tabela 4.1 apresenta o resultado obtido das amostras analisadas.

Tabela 4.1 - Teor de Umidade medido no óleo parafínico, como recebido.

Nº Amostra	Massa do óleo (g)	Teor de Umidade (%)
I	0,0246	1,18
II	0,0141	0,70
III	0,0168	0,39
IV	0,0167	0,37
V	0,0125	0,48
	<i>Média</i>	<i>0,62</i>

É possível verificar que a quantidade de água presente no óleo é desprezível, dado o seu baixo valor percentual. Seis amostras foram analisadas a fim de se verificar a reprodutibilidade dos dados.

4.2 Densidade

Como citado na metodologia, a análise de densidade foi realizada com o óleo em seu estado bruto e estabilizado. A ideia foi a de poder comparar a mudança no seu valor após o aquecimento da amostra. Como houve uma evaporação de gases leves, da amostra, era esperado que o óleo apresentasse um aumento no valor de sua densidade. A priori, esse comportamento realmente era esperado e pode ser visualizado na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Análise de densidade do óleo.

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)			
	Óleo como recebido	Óleo após aquecimento	Diferença	(%)
40	0,86256	0,89029	0,02773	+ 3,11
20	0,87658	0,90448	0,0279	+ 3,08
15,56	0,88041	0,90840	0,02799	+ 3,08
10	0,88486	0,9130	0,02814	+ 3,08
4	0,88992	0,91796	0,02804	+ 3,05

Com os valores obtidos para a temperatura de 15,56 °C é possível calcular o grau API do mesmo, através da Equação 2.1 :

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5$$

O óleo sem aquecimento apresenta um grau API de 29,2 enquanto que o aquecido apresenta um valor menor, de 24,2 °API. Essa diferença de 3% na densidade e 5 °API deixam o óleo mais denso e mais viscoso, diferença essa que pode ser observada até mesmo visualmente.

4.3 Reologia

Etapa 1: Observação da variação da viscosidade.

A maneira mais eficiente para se verificar o efeito da mudança na viscosidade é variando-se a temperatura e a taxa de cisalhamento. Fica bastante evidente, observando-se os resultados, que a viscosidade do fluido aumenta com a diminuição da temperatura, entretanto, o aumento na taxa de cisalhamento diminui a viscosidade do mesmo. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Análise da mudança da viscosidade com alteração da Temperatura e da Taxa de Cisalhamento.

Temperatura Taxa de Cisalhamento	Viscosidade (mPa.s)				
	20 (s^{-1})	50 (s^{-1})	80 (s^{-1})	120 (s^{-1})	250 (s^{-1})
60 °C	21,77	19,52	19,23	19,74	20,51
50 °C	28,27	29,48	30,13	30,03	30,90
40 °C	38,20	40,87	40,59	41,60	41,64
30 °C	67,91	70,19	71,17	69,90	67,44
20 °C	170,48	159,19	143,81	138,88	132,68
15 °C	505,67	439,72	395,61	319,71	264,96
10 °C	1206,00	850,00	644,00	585,96	452,71
5 °C	1768,00	1233,46	1013,46	894,08	658,60

A partir de 20 °C é possível observar que, além da viscosidade aumentar consideravelmente, o aumento na taxa de cisalhamento faz com que a viscosidade do fluido diminua. Isto ocorre devido ao fato de que o cisalhamento em si promove um atraso na formação dos cristais de parafina, já que o atrito do fluido com a superfície cisalhante promove uma deformação do fluido e dos cristais, postergando assim a formação da fase sólida.

A Figura 4.1 apresenta graficamente a mudança da viscosidade com a diminuição da temperatura e variação na taxa de cisalhamento. É possível observar claramente a diferença de viscosidade após os 20 °C com o aumento da taxa de deformação do fluido, ou seja: quanto maior a taxa de cisalhamento aplicada ao fluido, menor a viscosidade observada.

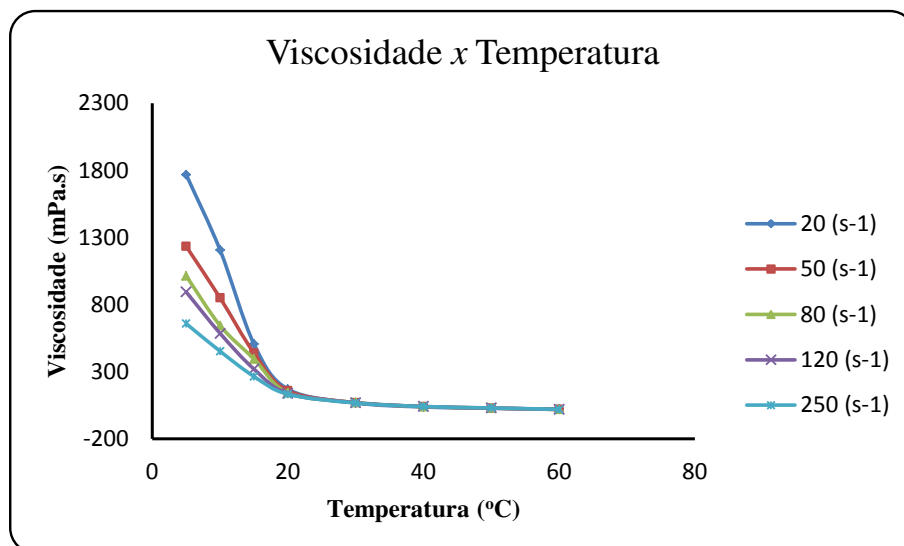


Figura 4.1 – Variação da viscosidade com a diminuição da temperatura em diferente taxas de cisalhamento.

Etapa 2: Determinação da Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais

A determinação da TIAC é de grande importância quando se trabalha com um óleo do tipo parafínico. É esta temperatura que determinará a partir de que momento o óleo irá apresentar um aumento excessivo de viscosidade e, tão logo, gelificará na linha, bloqueando-a. Dois métodos foram utilizados para a determinação da TIAC: técnica reométrica e DSC. Como o óleo apresenta baixa porcentagem de parafina, conforme informado pela empresa fornecedora, optou-se por realizar os dois métodos para efeito de comparação entre os resultados.

Método Reométrico

Através do método reométrico, foram obtidos os dados do comportamento da viscosidade com a constante queda de temperatura. Observando a Figura 4.2, é possível notar que, após um determinado período e temperatura, a viscosidade apresenta um aumento expressivo. Este momento caracteriza-se pelo aparecimento de cristais e, conseqüentemente, denomina-se esta temperatura de Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais.

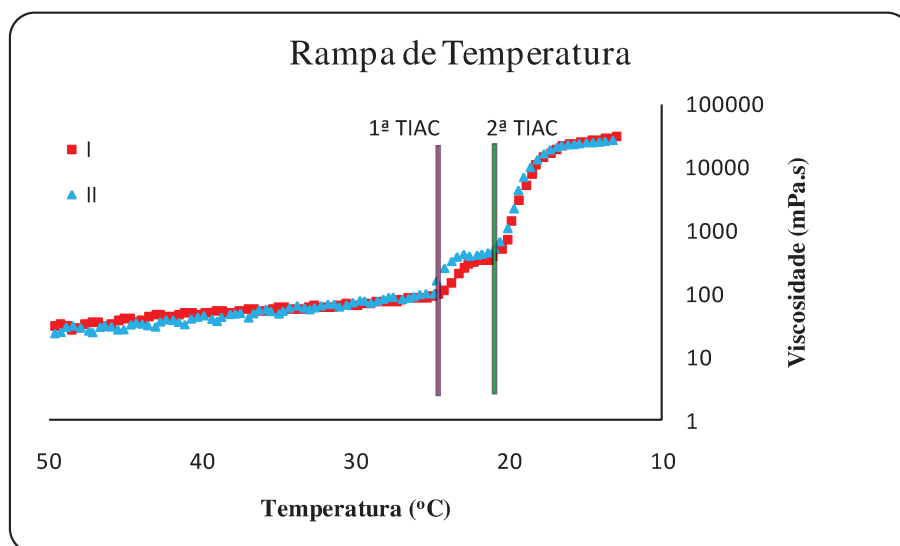


Figura 4.2 – Rampa de Temperatura para determinação da TIAC, utilizando o método reométrico.

Entretanto, é possível verificar através do gráfico que a rampa de temperatura apresenta dois picos na variação da viscosidade. Pode-se assumir que o primeiro pico, que se inicia na marcação de cor rosa, representa a TIAC onde ocorre a formação de cristais primários. O segundo pico, que se inicia na marcação de cor verde, pode ser definido como uma segunda TIAC, porém, os cristais formados neste pico são apenas maiores e não primários como no primeiro pico.

Como a viscosidade é função da temperatura, é de se esperar que os resultados sigam o mesmo comportamento, e foi justamente isto que foi observado.

A Tabela 4.4 apresenta as temperaturas encontradas para uma duplicata de análises.

Tabela 4.4 - 1ª e 2ª Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais.

	1ª TIAC (°C)	2ª TIAC (°C)
I	24,96	21,27
II	24,87	21,75
<i>Média</i>	<i>24,91</i>	<i>21,51</i>

Os valores apresentados foram retirados graficamente avaliando-se o ponto onde ocorrem as maiores inflexões da reta.

Método DSC

As técnicas de análises térmicas têm sido empregadas como poderosas ferramentas, sobretudo análise de Calorimetria Diferencial Exploratória. Optou-se por utilizar este método por ele ser mais preciso em relação ao reométrico. Espera-se que o valor da TIAC obtido por este método seja maior que o obtido pelo método reométrico. Na Figura 4.3 pode-se observar a curva da rampa de temperatura para o óleo parafínico.

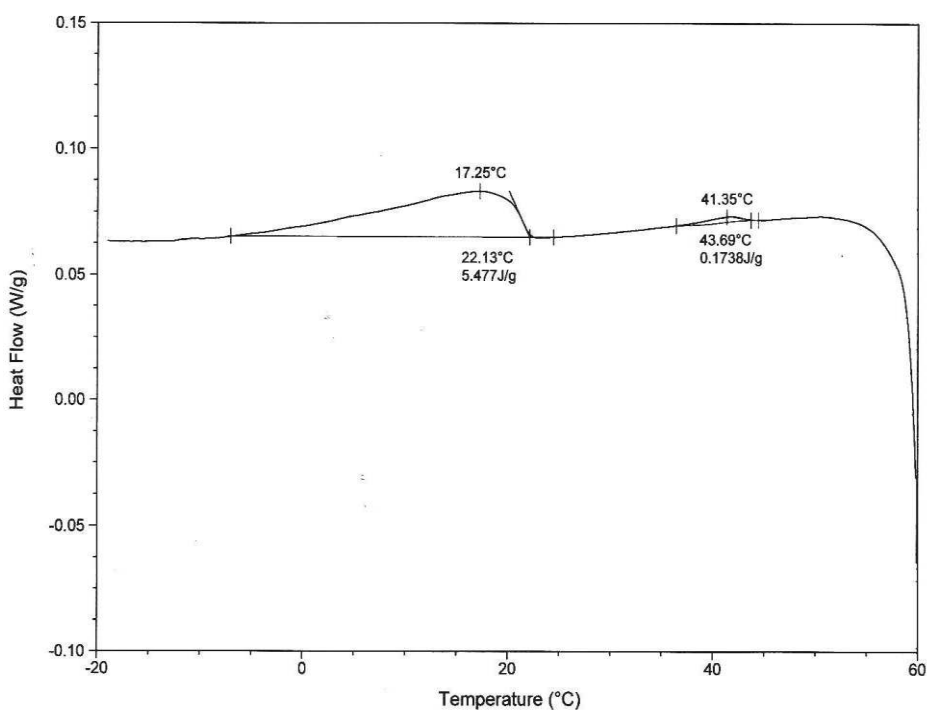


Figura 4.3 – Rampa de Temperatura para determinação da TIAC, utilizando o método DSC.

Observa-se que ocorrem dois picos exotérmicos durante a análise. A este comportamento dá-se o nome de *transição vítrea* e o mesmo mostra o momento em que os cristais de parafina começam a ser formados. A primeira transição ocorre na temperatura de 43,69 °C e a segunda ocorre na temperatura de 22,13 °C, onde o processo de cristalização da parafina libera, respectivamente, 0,1738 J/g e 5,477 J/g de calor latente de fusão. É possível ainda notar que, pelo método DSC ser mais sensível e atingir temperaturas mais baixas que o reométrico, o processo de cristalização ocorreria até uma temperatura próxima de -7 °C, e não somente até 5 °C como se observa no método reométrico.

O fato de o método DSC apresentar um pico exotérmico aproximadamente aos 43 °C, indica que o método realmente apresenta uma grande sensibilidade quanto à cristalização. O primeiro pico mostra que pequenos cristais são formados mesmo em temperaturas consideravelmente altas, quando comparadas com a temperatura do leite marinho.

Entretanto, comparando-se os resultados obtidos para a determinação da TIAC com o gráfico de viscosidade, podemos dizer que apenas após o segundo pico exotérmico é que uma quantidade considerável de cristais será formada. Logo, somente abaixo a temperatura aproximada de 21 °C é que o óleo começará a apresentar problemas relacionados ao escoamento.

A Tabela 4.5 apresenta os valores encontrados por ambos os métodos.

Tabela 4.5 - Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais.

Método Reométrico (°C)		Método DSC (°C)	
1ª TIAC	2ª TIAC	1ª TIAC	2ª TIAC
24,91	21,51	43,69	22,13

Etapa 3: Determinação do ponto de fluidez.

Um óleo parafínico, dependendo da porcentagem de parafina constituinte, pode acabar gelificando por completo e, conseqüentemente, atingir o ponto onde fluxo algum é observado. Para verificar se este tipo de comportamento existe ou não, uma análise do comportamento elástico (G') e viscoso (G'') do fluido é realizada durante um período de resfriamento constante do mesmo. A Figura 4.4 apresenta visualmente o comportamento do fluido, em relação à queda de temperatura.

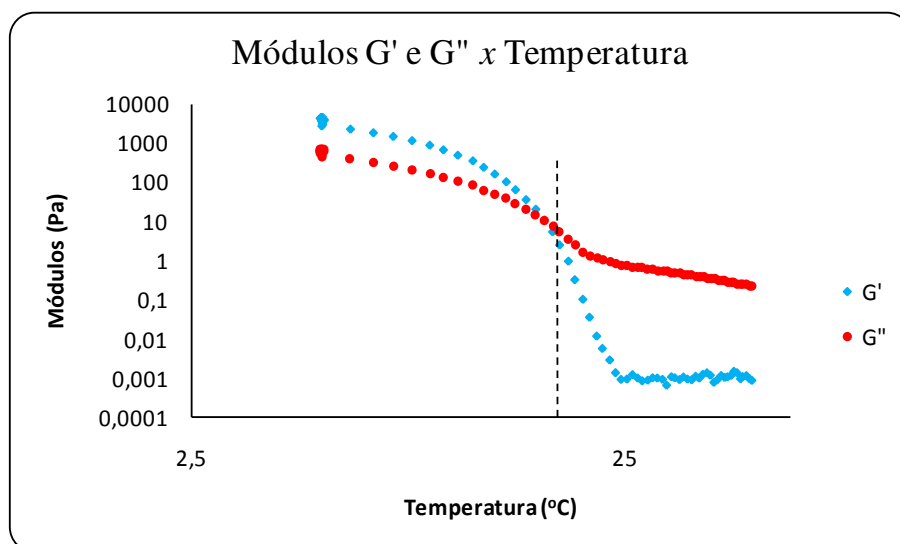


Figura 4.4 – Avaliação do comportamento dos parâmetros G' e G'' durante um processo de resfriamento, em relação à queda temperatura.

É possível observar que com a queda de temperatura, o comportamento viscoso do fluido deixa de ter caráter predominante, enquanto o elástico gradativamente aumenta, após uma certa temperatura. Isto ocorre devido ao aumento da viscosidade, principalmente durante o processo de cristalização da parafina. Quando a linha de comportamento viscoso cruza com a de comportamento elástico, dizemos que ocorreu o ponto de *crossover*. O ponto de *crossover* indica o momento em que o comportamento elástico se sobrepõe ao comportamento viscoso completamente, ou seja, a amostra irá parar de fluir a partir deste ponto. A temperatura onde este cruzamento ocorre, considerando-se os resultados obtidos em triplicata, é de 16,46 °C, em média.

Etapa 4: Determinação do tensão mínima de escoamento.

Como foi possível verificar durante o estudo do ponto de fluidez, uma vez atingida a temperatura de 5 °C, o fluido atinge o seu ponto forte de gelificação, tendo seu parâmetro elástico completamente superior ao viscoso e em valor constante. Portanto, é esperado que o fluido apresente certa resistência ao fluxo, ou seja, uma força mínima deve ser aplicada a este fluido para que ele volte a fluir. Para determinar esta força, as análises de tensão de escoamento foram realizadas utilizando-se diferentes tempos de envelhecimento para o óleo, tão logo o mesmo atingisse a temperatura de 5 °C. Os resultados a seguir demonstram claramente o comportamento observado para o fluido.

1º Envelhecimento: 15 minutos

Uma variação de tensão de 5 a 100 Pa foi aplicada ao fluido após 15 minutos em repouso na temperatura de 5 °C, de forma direta. A Figura 4.5 mostra as curvas, obtidas em triplicadas, para a tensão mínima de escoamento (τ_o).

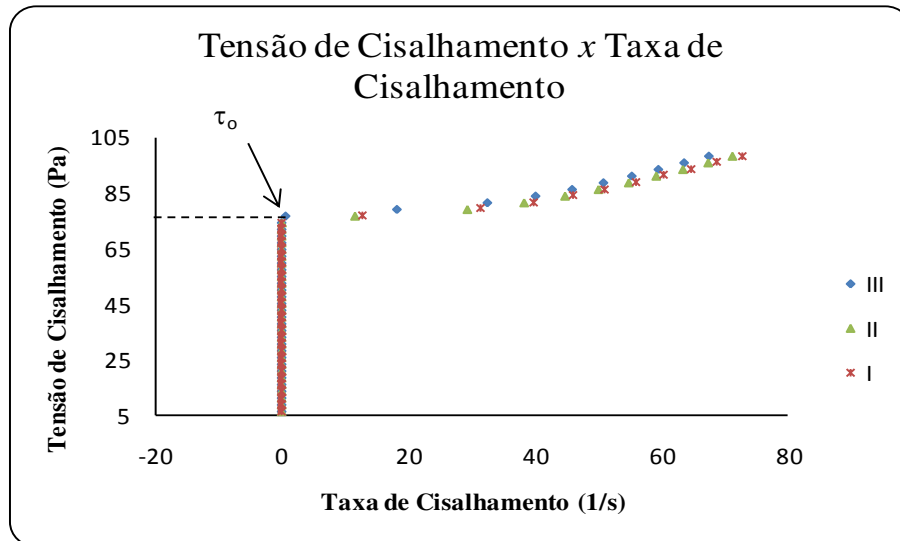


Figura 4.5 – Avaliação da tensão mínima de escoamento *versus* a taxa de cisalhamento, para um tempo de envelhecimento de 15 minutos.

Observa-se que o fluido apresenta um aumento de tensão constante, entretanto, a taxa de cisalhamento além de exibir valores próximos de zero, apresenta pouca variação de valores. Isto ocorre até o momento onde o fluido sofre uma alta deformação devido à aplicação de tensão e, a partir deste instante, a taxa de cisalhamento deixa de ser próxima de nula e apresenta um salto nos seus valores. Isto indica que o fluido começou a ser cisalhado e o gráfico apresenta então um comportamento de um fluido em escoamento. A tensão mínima a ser aplicada para que este escoamento ocorra, τ_o , é em torno de 76 Pa para as três curvas apresentadas.

Um gráfico linear, como apresentado na Figura 4.5, mostra exatamente o ponto que indica a tensão mínima de escoamento. Entretanto, se utilizarmos uma escala log é possível verificar o comportamento do fluido antes do momento da quebra do gel. A Figura 4.6 mostra este comportamento.

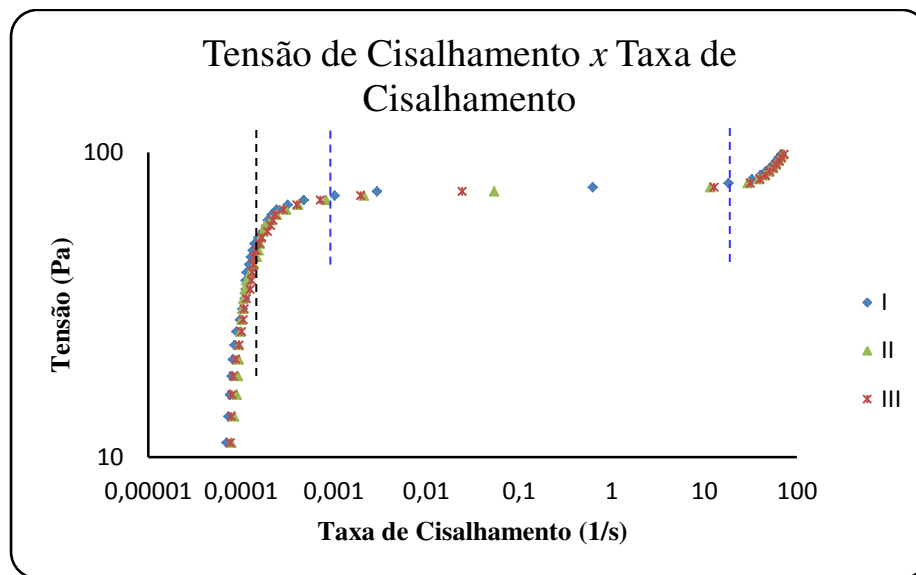


Figura 4.6 – Avaliação da tensão mínima de escoamento *versus* a taxa de cisalhamento, em escala Log, para um tempo de envelhecimento de 15 minutos.

Observa-se que o fluido apresenta um aumento significativo na tensão de cisalhamento, mas a taxa de cisalhamento pouco muda na parte inicial do gráfico. Após a primeira linha pontilhada, a taxa de cisalhamento começa a gradativamente aumentar o seu valor. A região demarcada entre a primeira e segunda linha pontilhada é denominada de região de *creeping*, que representa o trecho onde, caso a força aplicada seja retirada, parte da deformação do material analisado pode ser recuperada instantaneamente ou com o tempo. Como a tensão de cisalhamento não é retirada, o fluido continua a se deformar e atinge a segunda linha pontilhada, que indica o momento onde ocorre a fratura do gel formado. Este processo se dá até a terceira linha pontilhada, quando a tensão e taxa de cisalhamento passam a aumentar de maneira proporcional.

Outra forma de observar se o fluido realmente escoou, é verificando a sua deformação com a tensão aplicada. A Figura 4.7 mostra este comportamento, para a mesma triplicata anterior de análises, mas, desta vez, a tensão de cisalhamento é avaliada em relação à deformação.

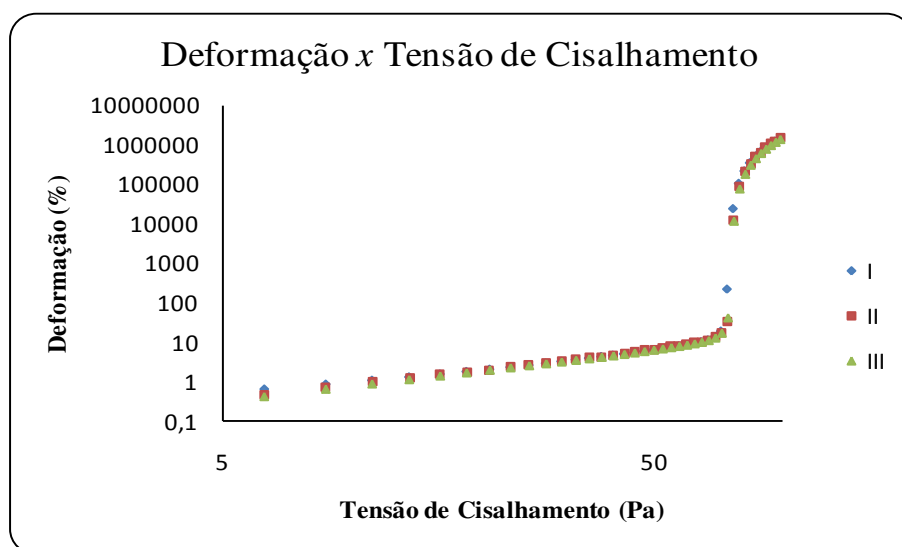


Figura 4.7 – Avaliação da tensão mínima de escoamento *versus* deformação do gel, para um tempo de envelhecimento de 15 minutos.

Observa-se que o fluido sofre uma deformação crescente e que, após um determinado período, este valor sofre uma súbita variação. Isto demonstra que o gel realmente se desestruturou e voltou a fluir.

A Tabela 4.6 mostra os valores obtidos para as tensões de cisalhamento nas três análises realizadas. Para demonstrar como a taxa de cisalhamento e a deformação variam, optou-se por colocar dois pontos acima e abaixo do ponto real de interesse.

Tabela 4.6 – Valores das tensões mínimas de escoamento obtidas.

	Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
I	69,63	0,0007216	96490000	12,96
	72,03	0,001959	36760000	16,64
	74,44	0,02436	3056000	33,61
	76,85	12,76	6022	12080
	79,25	31,41	2523	84960
II	69,63	0,0008295	83940000	12,92
	72,03	0,002117	34030000	17,13
	74,44	0,05392	1381000	42,04
	76,85	11,57	6644	11820
	79,25	29,29	2705	77790
III	67,2	0,000319	2,11E+08	10,14
	69,63	0,000474	1,47E+08	11,32
	72,03	0,001028	70100000	13,46
	74,44	0,002927	25430000	18,96
	76,85	0,624	123100	220,2
Média de Tensão	73,64 Pa ± 1,39			

Outros tempos de envelhecimento da amostra foram utilizados para verificar o valor da tensão mínima de escoamento. Os resultados obtidos dos mesmos encontram-se no Anexo A deste trabalho.

A Tabela 4.7 apresenta, de forma sucinta, os resultados obtidos para os diferentes tempos de envelhecimento.

Tabela 4.7 – Valores das tensões mínimas de escoamento obtidas para diferentes tempos de envelhecimento.

Tempo de Envelhecimento (min)	Tensão Mínima de Escoamento (Pa)			
	I	II	III	Média
15	74,44	74,44	76,85	75,24 ± 1,39
30	72,03	76,85	74,44	74,44 ± 2,41
60	79,25	74,44	72,03	75,24 ± 3,67
120	72,03	72,03	76,85	73,64 ± 2,78

Entretanto, é bastante visível que os resultados não apresentam grande diferença e, portanto, o comportamento observado para os demais tempos de envelhecimento foi o mesmo obtido para o envelhecimento de 15 minutos.

A análise oscilatória é realizada com o intuito de se verificar o comportamento do fluido antes e depois da ruptura, ou seja, a sua capacidade armazenamento e perda de energia quando sob tensão. Aplicando uma tensão crescente ao fluido utilizando rotações constantes do cone, é possível observar os módulos de G' e G'' , bem como o momento da quebra da estrutura do gel. A Figura 4.8 mostra este comportamento, para uma única análise, do gel envelhecido por 15 minutos.

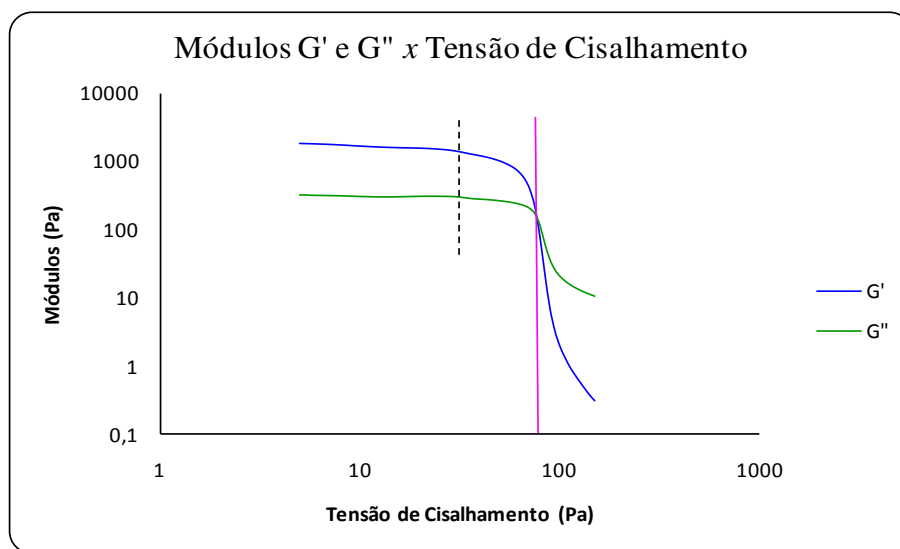


Figura 4.8 – Avaliação do comportamento dos módulos G' e G'' , com óleo resfriado à 5 °C

Nota-se pelo gráfico que os módulos elástico e viscoso apresentam comportamento constante e linear até o momento em que atingem a linha pontilhada, em aproximadamente 35 Pa. A partir deste ponto, dizemos que o fluido passa por um período de *creeping* ou rastejamento, ou seja, ele começa a se deformar de forma significativa. Na Figura 4.8, a tensão é continuamente aplicada e isto acaba resultando no momento de *crossover*, identificado pela linha de coloração rosa. Este ponto representa o momento onde o comportamento viscoso se sobrepõe ao comportamento elástico, ou seja, ocorre uma dissipação da energia de cisalhamento sobre a energia armazenada na forma de gel. Com isso, podemos afirmar que a estrutura do gel é rompida e o fluido irá voltar a escoar após o valor de tensão atingida no ponto de *crossover*.

Assim como para a análise de aplicação de tensão direta, foram realizados diferentes tipos de envelhecimento do óleo e os dados oscilatórios foram então coletados. A Tabela 4.8 apresenta as tensões onde ocorreram os pontos de *crossover* para todos os tempos avaliados. Os demais gráficos e tabelas encontram-se no Anexo A.

Tabela 4.8 – Valores das tensões de *crossover*, obtidas para diferentes tempos de envelhecimento.

Tempo de Envelhecimento (min)	Tensão de <i>Crossover</i> (Pa)			
	I	II	III	Média
15	76,69	79,97	70,69	78,33 ± 2,32
30	76,07	82,04	63,97	74,02 ± 9,20
60	73,27	83,21	61,03	72,50 ± 11,1
120	79,56	71,18	81,03	77,25 ± 5,31

É possível verificar que os valores obtidos de tensões mínimas e de tensões de *crossover* são bastante parecidos. Isso confirma que a partir destes valores médios de tensão de cisalhamento o fluido retornará a fluir dentro de uma linha bloqueada.

Obtidas estas tensões mínimas de escoamento, é possível simular qual seria a pressão necessária a ser aplicada por uma bomba no início da linha. Conforme revisão bibliográfica, podemos utilizar para este cálculo a Equação 2.15, também conhecida como equação conservativa.

$$\Delta P = \frac{4\tau L}{D}$$

Supondo uma linha com comprimento de 2,5 km e diâmetro interno de 0,127 metros, a pressão necessária a ser aplicada, utilizando uma tensão mínima de 76 Pa, será de:

$$\Delta P = \frac{4 * 76 * 2,5 \cdot 10^3}{0,127} = 5984 \text{ KPa} = 59,84 \text{ bar}$$

onde 1 Pa = 10⁻⁵ bar.

Logo, para reiniciar uma linha com as características supracitadas, bloqueada com o óleo parafínico analisado, será necessário que a bomba utilizada para bombear o petróleo saindo do poço forneça no mínimo 60 bar de pressão a essa linha.

O Software fornecido pela empresa fabricante do reômetro possibilita que seja realizada a análise de comportamento da curva de tensão segundo os modelos matemáticos disponíveis no mesmo. A Figura 4.9 apresenta estes ajustes para dois métodos específicos: Bingham e Herschel-Bulkley.

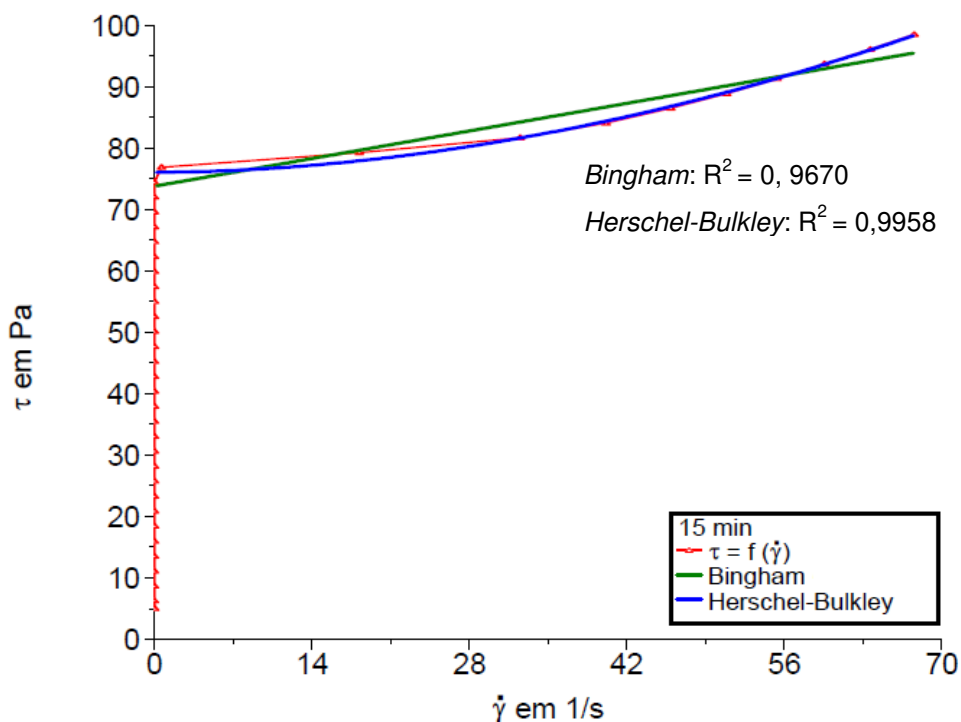


Figura 4.9 – Avaliação da curva de tensão em comparação aos modelos matemáticos.

Observa-se que ambas as curvas obtiveram um bom ajuste com relação aos dados. Entretanto, a curva de ajuste de Herschel-Bulkley apresenta um maior valor de R^2 , o que mostra que este modelo aproxima-se mais dos dados coletados.

Para este modelo, o programa retorna os valores das constantes a serem utilizadas na fórmula de Herschel-Bulkley. A Tabela 4.9 apresenta os dados fornecidos.

Tabela 4.9 – Parâmetros obtidos segundo a curva de ajuste de Herschel-Bulkley.

Dados	Valores obtidos
τ_y	76,04 Pa
K	0,007697
n	1,892

Utilizando a Equação 2.8, é possível calcular o valor da tensão mínima de escoamento de Herschel-Bulkley, como segue:

$$\tau = \tau_y + k\dot{\gamma}^n$$

$$\tau = 76,04 + 0,007697 * 0,002927^{1,892}$$

$$\tau = (76,04 + 1,24 \cdot 10^{-7}) \text{ Pa}$$

Onde o valor da taxa de cisalhamento mínima foi obtido considerando-se a tensão mínima de escoamento de 74,44 Pa, ou seja, 0,002927 s⁻¹.

Analisando estes resultados, pode-se dizer que os resultados obtidos apresentam um comportamento de um fluido viscoplástico, muito bem representado pelo modelo de Herschel-Bulkley. Através da pressão de repartida, calculada para uma linha imaginária, acredita-se que poucos problemas devido à presença de parafina serão observados em campo, já que a pressão mínima obtida é bastante baixa.

5. Conclusões e Sugestões

5.1 Conclusões

Este trabalho propôs a investigação do comportamento reológico de um óleo parafínico bem como a análise de algumas de suas características físico-químicas, sobretudo as relacionadas a aspectos de escoamento. As análises reológicas foram realizadas em um reômetro Mars II presente no CEPETRO, e as análises físico-químicas em outros laboratórios pertencentes ao Departamento de Engenharia Mecânica e ao Departamento de Química.

Os resultados obtidos após a realização das análises da variação da viscosidade quando submetida a um resfriamento foram de acordo com o previsto, ou seja, foi observado que a queda de temperatura faz com que viscosidade do óleo parafínico aumente, entretanto, quanto maior a taxa de cisalhamento aplicada ao fluido menor o valor da viscosidade. Pela variação de viscosidade, já foi possível observar onde ocorreria, aproximadamente, a TIAC, visto que a mudança ocorrida de 30 °C para 20 °C, no valor de viscosidade, é bastante considerável.

A avaliação da TIAC mostrou resultados bastante próximos utilizando-se os dois métodos. Apesar disso, como a análise de DSC é considerada mais sensível que a reométrica, observou-se que a análise retorna uma primeira TIAC bastante alta, 43,69 °C. Entretanto, apesar de alguns cristais estarem se formando nesta temperatura, o aparecimento dos mesmo não influencia na viscosidade do fluido, observada na análise de viscosidade. Quando comparamos os valor obtidos para a TIAC pelo método DSC, 22,13 °C, e pelo método reométrico, 24,91 °C, teremos uma aproximação maior dos valores. Uma possível explicação para isso é o fato de o reômetro medir a variação de viscosidade e, com isso, a alteração natural que ocorre na mesma devido ao decréscimo de temperatura pode ser confundida com o início do aparecimento de cristais de parafina. Além disso, a possível baixa quantidade de parafina presente no óleo dificulta a determinação da TIAC pelo método reométrico. Por este motivo, é sensato escolher o método DSC como padrão para determinação da TIAC em possíveis análises futuras.

Foi possível ainda observar o comportamento do fluido no processo de gelificação através da análise do ponto de fluidez. Os resultados apresentados mostram concordância entre si, já que o ponto de gelificação ocorre após a TIAC, devido ao excesso de cristais presentes na amostra.

A intenção de se avaliar o tempo de envelhecimento do óleo foi a de observar possíveis diferenças nos valores de tensões obtidos, já que o envelhecimento da amostra supostamente enrijeceria o óleo e, conseqüentemente, o valor da tensão mínima de escoamento seria maior com o tempo de envelhecimento. A hipótese defendida para que esse comportamento não tenha sido observado é a de que, como o espaço entre o cone e placa é bastante restrito (0,052 mm) e a quantidade de óleo utilizada para cada análise também é bastante reduzida (aproximadamente, 1 mL), um envelhecimento de até 120 minutos não seja representativo pois a lâmina de óleo, por ser muito fina, gelifica praticamente que por completo em um curto espaço de tempo.

Porém, a tensão de escoamento obtida para os vários tempos de envelhecimento, tanto nos teste de aplicação direta quanto nos testes oscilatórios, condiz com o comportamento do óleo observado nas outras análises. Sabendo-se que o mesmo gelifica, uma tensão mínima de escoamento será necessária para reiniciar o fluxo. Como a TIAC obtida foi relativamente baixa, o que corrobora com a pouca quantidade de parafina, já era esperado que a tensão de escoamento também fosse relativamente baixa. Considerando as dimensões de uma linha hipotética, bloqueada por este óleo parafínico analisado, utilizando a baixa tensão mínima encontrada e a equação conservativa para o cálculo da pressão mínima requerida, a bomba que deverá ser utilizada no projeto necessitará de uma pressão consideravelmente baixa.

O ajuste dos dados coletados com os modelos matemáticos disponíveis obtiveram uma ótima correlação com o modelo de Herschel-Burkley, onde os desvios entre os dados coletados e o modelo mencionado foram inferiores a 2%.

Com isto, pode-se esperar que este óleo, especificamente, não acarretará em grandes problemas quando se trata de gelificação de linhas.

5.2 Sugestões para trabalhos futuros

Apesar do procedimento adotado possibilitar a coleta e análise de bons dados reológicos do óleo, o processo de aquecimento tem a desvantagem de expelir os constituintes mais leves que ocorrem naturalmente no petróleo. A utilização de um equipamento pressurizado, como uma célula de pressão, para a realização das análises poderia diminuir as diferenças entre dados laboratoriais e os observados em campo. Isto porque com o equipamento pressurizado seria possível, além de analisar o óleo com os gases pré-existentes, adicionar demais gases que tenham porventura sido expelidos do óleo por outros motivos operacionais, deixando-o então o mais próximo das características de saída de reservatório. Os valores coletados teriam uma maior precisão e proporcionariam um dimensionamento mais otimizado da bomba, já que a tensão mínima de escoamento, teoricamente, tende a ser menor com a presença dos gases.

Sugere-se que uma análise cromatográfica seja realizada, já que motivos técnicos impossibilitaram esta análise do óleo. Isto prejudica a compreensão e determinação da composição do óleo, que poderia levar à estimativa da quantidade de parafina presente no mesmo. Com a obtenção de um resultado cromatográfico, a quantidade efetiva de parafina presente poderia ajudar a compreender melhor todas as etapas que foram discutidas no tópico anterior, já que esta quantia influencia diretamente na TIAC e na tensão mínima de escoamento.

Outro ponto a ser observado é o fato de a equação utilizada para o cálculo da pressão requerida ser muito conservativa. Ela desconsidera fatores como tixotropia e compressibilidade, que podem contribuir de forma significativa para diminuir a pressão necessária, conforme revisão bibliográfica apresentada. Um estudo mais aprofundado destas características bem como um desenvolvimento matemático mais elaborado, com a inclusão desses parâmetros à fórmula de variação de pressão, também se faz necessário.

A compressibilidade pode ser avaliada através de uma análise em célula PVT. Através da mudança de pressão, em uma temperatura constante, seria possível observar a variação, ou não, do volume do fluido.

6. Referências Bibliográficas

ALLINGER, N.L., **Química Orgânica**. Editora Guanabara Dois S.A., Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1985, 961pp.

AMUI, S. **Reologia**. Gráfica Central Ltda, Salvador, Bahia, 1979.

BALDOTTO, H.A. **Avaliação da Temperatura de início de Aparecimento dos Cristais (TIAC) e Composição do primeiro cristal no Fenômeno de Precipitação Parafínica em Petróleos – Método Simplificado**. Macaé, 2004. 127pp. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) - Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense.

BARNES, H.A. **Thixotropy – A Review**. Journal Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Volume 70. pp. 1-33. Maio, 1997.

DAVIDSON, M. R. et al. **A model for Restart for a pipeline with compressible gelled waxy crude oil**. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Volume 123. pp. 269-280. Novembro, 2004.

BARNES, H.A. **A Handbook of Elementary Rheology**. Editora University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Inglaterra, 2000, 204pp.

BARNES, H.A., HUTTON, J.F., WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Editora Elsevier, Netherlands, 1989, 199pp.

BLAIR, G.W.S. **Elementary Rheology**. Editora Academic Press, London, 1969, 158pp.

BORGHI G.P. et al. **Prediction and Scaleup of Waxy Oil Restart Behavior.** SPE International Symposium Chemistry, Houston, Texas, U.S.A., SPE 80259, Fevereiro, 2003.

CAZAUX, G.; BARRÉ, L.; BRUCY, F.; **Waxy Crude Cold Start: Assessment Through Gel Structural Properties.** SPE Annual Technical Conference and Exhibition, New Orleans, Louisiana, U.S.A.; SPE 49213. Setembro, 1998.

CAWKWELL, M. G. **Start-up of pipelines containing gelled crude oils.** 1988. 303 pp. Thesis (Doctor in Philosophy) – Department of Chemical Engineering and Applied Chemistry, University of Toronto, Toronto, Canada.

CHANG, C., BOGER, D. V., NGUYEN, Q. D. **The Yielding of Waxy Crude Oils.** Industrial & Engineering Chemistry Research. Volume 37. pp. 1551-1559. Fevereiro, 1998.

CHHABRA, R. P., RICHARDSON, J.F. **Non-Newtonian Flow and Applied Rheology - Engineering Applications (2nd Edition).** Editora Butterworth-Heinemann/ICHEME, 2008, 518pp.

COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S. **Fundamentos de Cromatografia.** Editora da Unicamp, Campinas, 2009, 453pp.

DAVIDSON, M. R. et al. **A model for Restart for a pipeline with compressible gelled waxy crude oil.** Journal Of Non-Newtonian Fluid Mechanics. Volume 123. pp. 269-280. Novembro, 2004.

EKWERIBE, C. K. et al. **Interim Report on Pressure Effect on Waxy-Crude Pipeline-Restart Conditions Investigated by a Model System.** SPE Proj Fac & Const 4 (3): 61-74. SPE-115672-PA. Setembro, 2009.

FAN, Y.; LLAVE, F.M. **Chemical Removal of Formation Damage From Paraffin Deposition Part I – Solubility and Dissolution Rate.** SPE International Symposium on Formation Damage Control. Lafayette, Los Angeles, U.S.A., SPE 31128. Fevereiro, 1996.

FERGUSON, J., KEMBLOWSKI, Z. **Applied Fluid Rheology**. Editora Springer, 1991, 340pp.

FREDRICKSON, A.G. **Principles and Applications of Rheology**. Editora Prentice-Hall. 1964; 326pp.

FOX, R.W.; McDONALD, A.T.; PRITCHARD, P.J. **Introduction to Fluid Mechanics** – Sixth Edition. Editora John Wiley & Sons Inc, 2004, 789pp.

HAMMAMI, A.; RAINES, M.A. **Paraffin Deposition From Crude Oils: Comparison of Laboratory Results With Field Data**. SPE Journal, Volume 4. Paper 54021. Março, 1999.

HÉNAUT, I.; VINCKÉ, O.; BRUCY, F.; **Waxy Crude Oil Restart: Mechanical Properties of Gelled Oils**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, U.S.A., SPE 56771. Outubro, 1999.

KANE, M. et al. **Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow**. *Fuel*. Volume 82. pp. 127-135. Janeiro, 2003.

LARSON, R.G. **The structure and rheology of complex fluids**. Editora Oxford University Press, New York, 1999, 663pp.

LEE, H. S.; THOMASON, W. H.; FOGLER, H. S. **Waxy Oil Gel Breaking Mechanisms: Adhesive versus Cohesive Failure**. *Energy Fuels*, 2008. Volume 22 (1). pp 480–487.

MACHADO, J.C.V. **Reologia de Fluidos – Aplicação na Engenharia de Petróleo**. Apostila Petrobras, Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello. Setor de Ensino da Bahia, Salvador. Sem data específica.

MISRA, S., BARUAH, S., SINGH, K., **Paraffin Problems in Crude Oil Production and Transportation: A Review**. SPE Production and Facilities, Volume 10. SPE 28281. Fevereiro, 1995.

MOTHÉ, C.G., JÚNIOR, C. da S. **Petróleo pesado e ultrapesado - Reservas e produção mundial.** TN Petróleo, Número 57, pp 76, nov/dez 2007.

OLIVEIRA, A. P. **Estudo experimental e modelagem termodinamica da precipitação de parafinas em sistemas modelos.** 1998. 226p. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Campinas, SP.

OH, K.; DEO, M. **Characteristics of Wax Gel Formation in the Presence of Asphaltenes.** Energy And Fuels, 2009. Volume 23 (3). pp. 1289-1293.

PEDERSEN, W.B. et al. **Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties.** Energy Fuels, volume 5, pp 908-913. Novembro, 1991.

PINE, S.H., **Organic Chemistry.** McGraw-Hill International Editions, Singapore, Singapore, 1987, 1187pp.

RONNINGSEN, H.P. **Rheological behaviour of gelled, waxy North Sea crude oils.** Journal of Petroleum Science and Engineering. Volume 7. pp 177 – 213. Maio, 1992

RONNINGSEN, H.P. et al. **Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties.** Energy Fuels, volume 5, pp 895–908. Novembro, 1991.

RUIZ, T.T. **Experimental Investigation of Restarting Fully-Gelled Subsea Waxy-Oil Pipelines.** 2010. 106 pp. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Mewbourne School of Petroleum and Geological Engineering, Norman, Oklahoma.

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.** Journal Of Rheology. Volume 43. pp. 1437-1460. Novembro, 1999.

SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum analysis**. Editora Wiley-Interscience, United States of America, 2001, 512pp.

THOMAS, J. E. (Org). **Fundamentos de Engenharia do Petróleo**. Editora Interciência Ltda., Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001, 271pp.

THOMASON, W. H.; CONOCO INC. **Start-Up and Shut-In Issues for Subsea Production of High Paraffinic Crudes**. 2000 Offshore Technology Conference. Houston, Texas, U.S.A. OTC 11967. May 2000.

TIWARY, D., MEHROTRA, A.K. **Measurement of Rheological Properties of Highly Paraffinic “Waxy” Mistures**. Petroleum Society’s Canadian International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, Paper 2002-250, June 2002.

VAZ, J. C. B., MOHAMED, R.S., OLIVEIRA, M.G. **Cristalização de Parafinas, formação de organogéis e escoamento em oleodutos**. Bol. Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, V. 46 (1/2), p 21-36, jan./jun, 2003.

VENKATESAN, R. et al. **The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions**. Chemical Engineering Science. Volume 60. pp. 3587-3598. Julho, 2005.

VENKATESAN, R.; SINGH P.; FOGLER, H.S. **Delineating the Pour Point and Gelation Temperature of Waxy Crude Oils**. SPE Journal, Volume 7. Paper 72237. Dezembro, 2002.

VISINTIN, R. F. G. et al. **Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels**. Langmuir, Volume 21, pp 6240–6249. Junho, 2005

WARDHAUGH, L. T.; BOGER, D. V. **The measurement and description of the yielding behavior of waxy crude oil**. Journal of Rheology. Volume 35. pp. 1121. Novembro, 1991.

ANEXO I

Análise da tensão mínima de escoamento (τ_o).

- **Aplicação direta de tensão de cisalhamento.**

1. *Tempo de envelhecimento: 30 minutos*

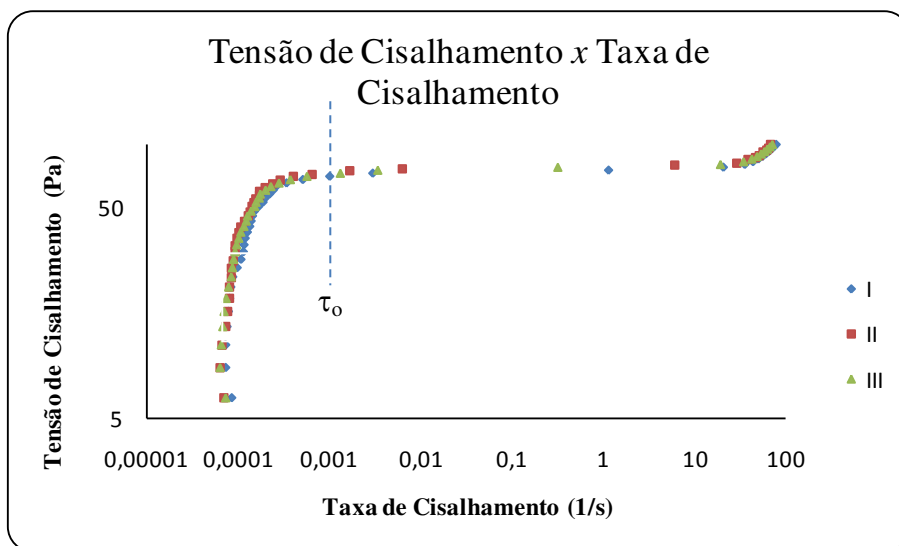


Figura A.1 – Avaliação da tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento.

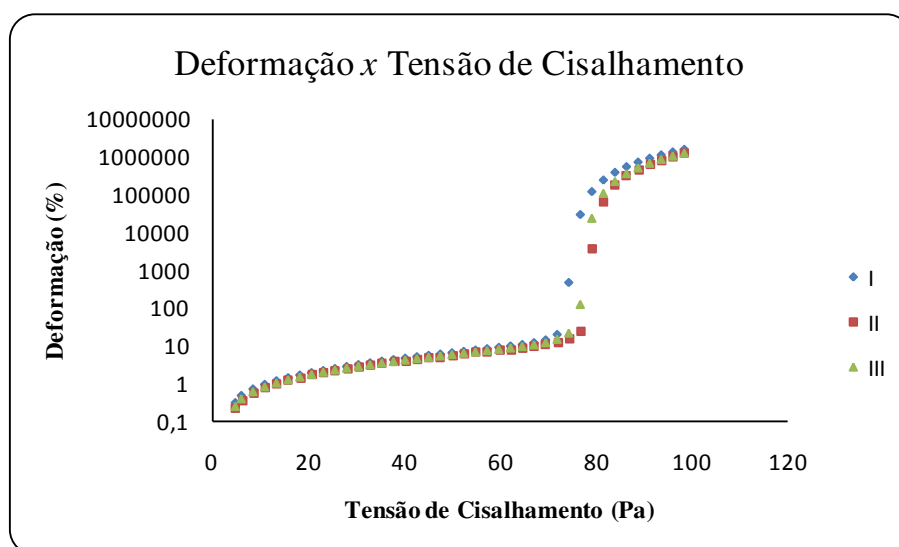


Figura A.2 – Avaliação da deformação *versus* tensão de escoamento do gel.

2. Tempo de envelhecimento: 60 minutos

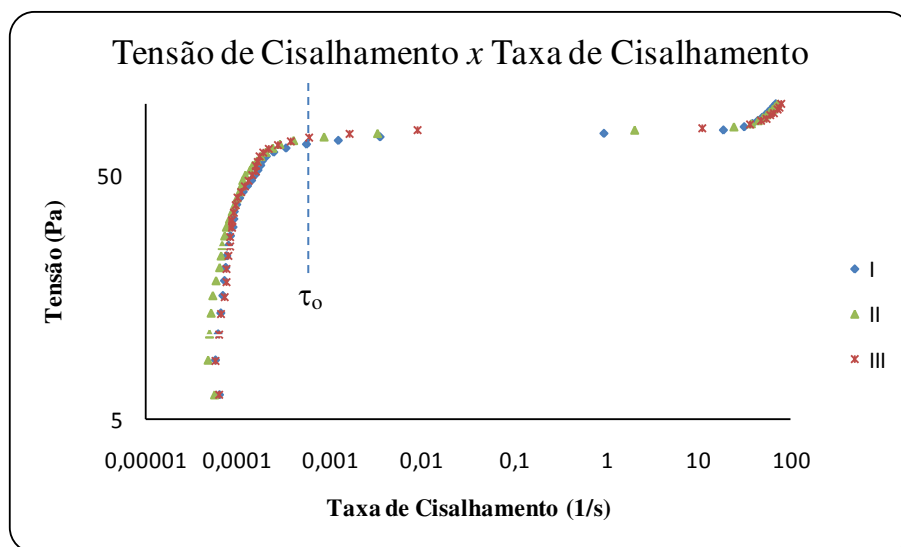


Figura A.3 – Avaliação da tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento.

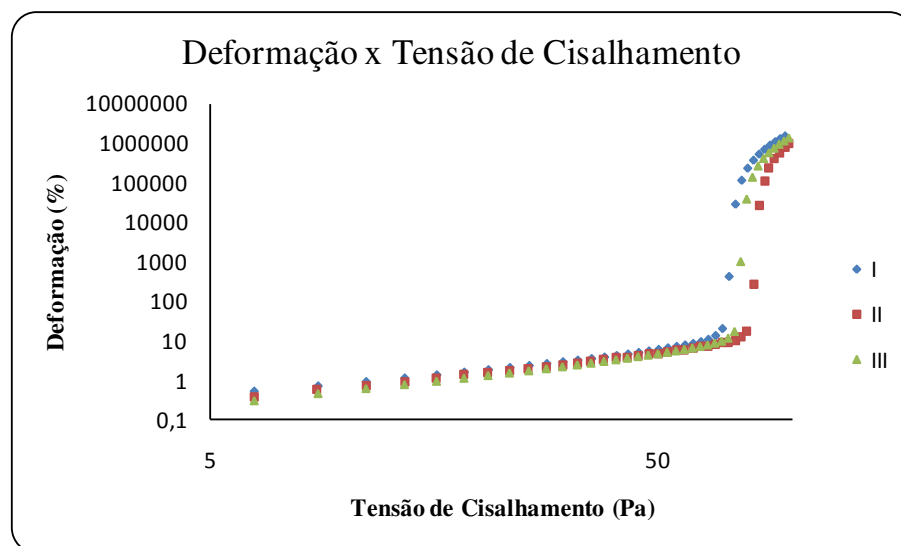


Figura A.4 – Avaliação da deformação *versus* tensão de escoamento do gel.

3. Tempo de envelhecimento: 120 minutos

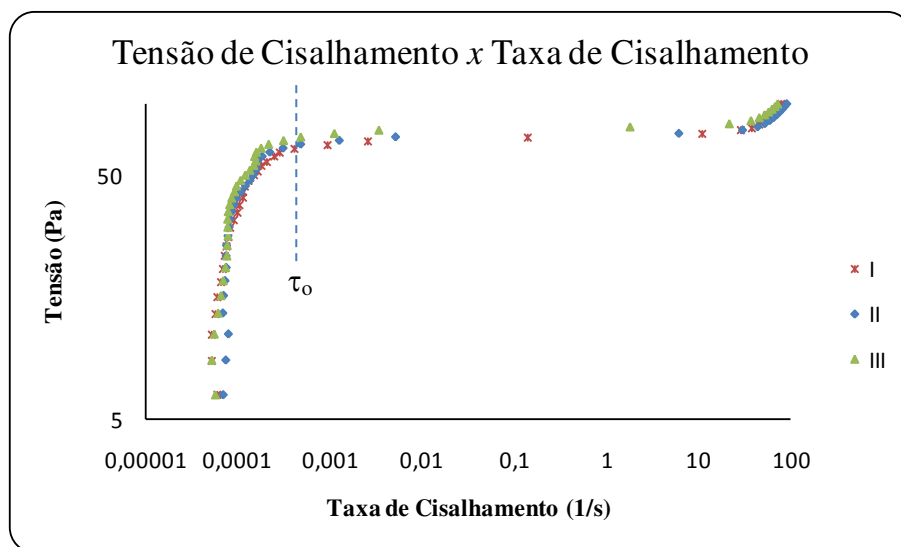


Figura A.5 – Avaliação da tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento.

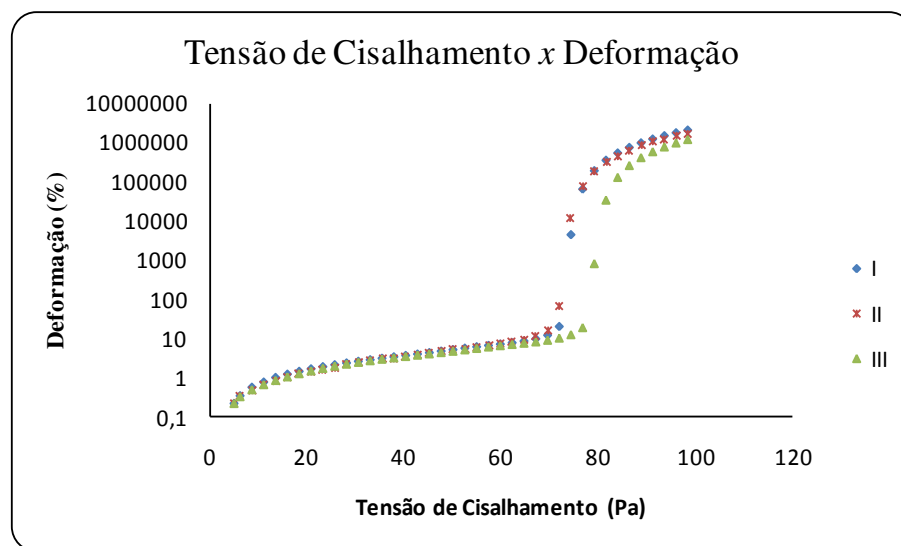


Figura A.6 – Avaliação da deformação *versus* tensão de escoamento do gel.

- Aplicação de oscilações de tensão de cisalhamento.

1. Tempo de envelhecimento: 15 minutos

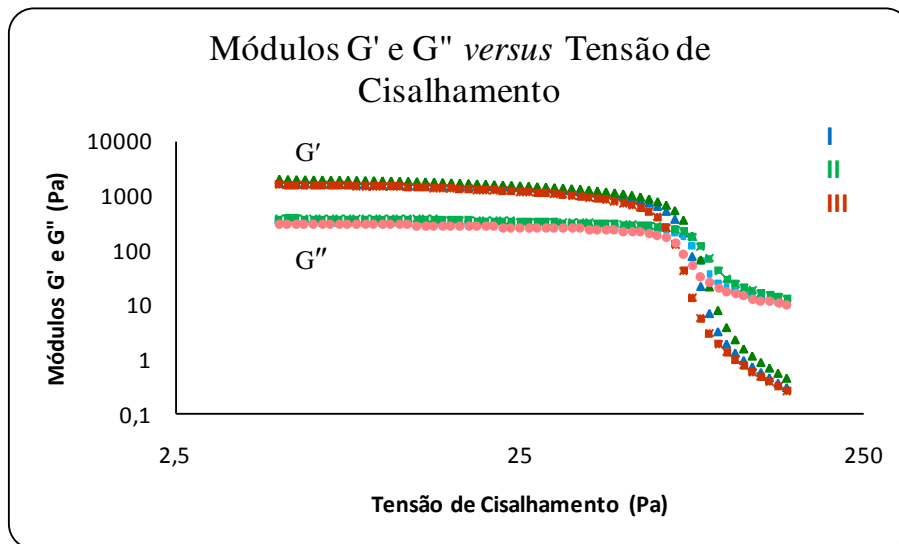


Figura A.7 – Avaliação do comportamento dos módulos G' e G'' , durante um processo de resfriamento

2. Tempo de envelhecimento: 30 minutos

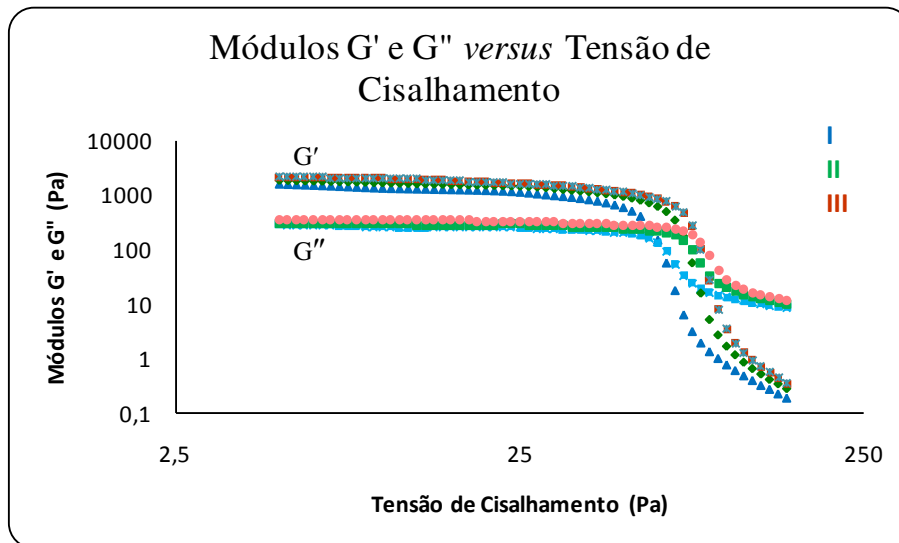


Figura A.8 – Avaliação do comportamento dos módulos G' e G'' , durante um processo de resfriamento

3. Tempo de envelhecimento: 60 minutos

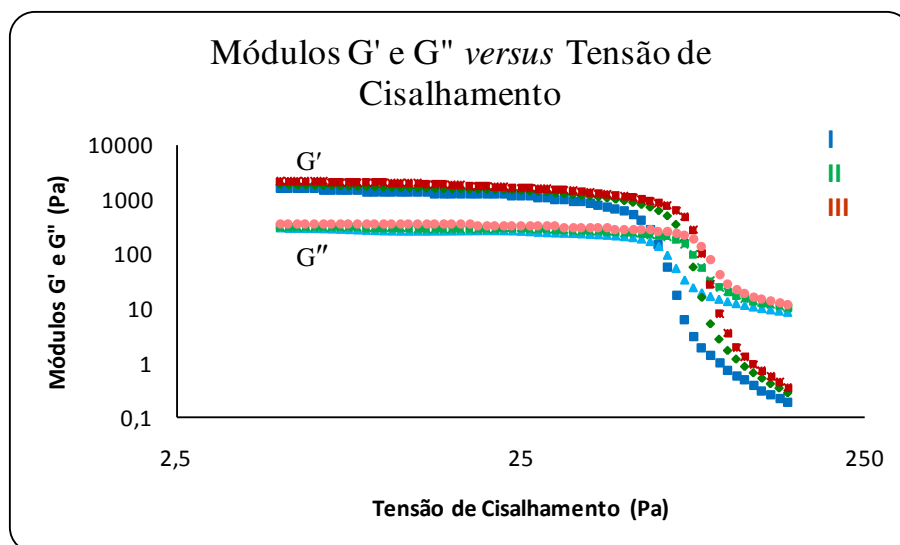


Figura A.9 – Avaliação do comportamento dos módulos G' e G'' , durante um processo de resfriamento

4. Tempo de envelhecimento: 120 minutos

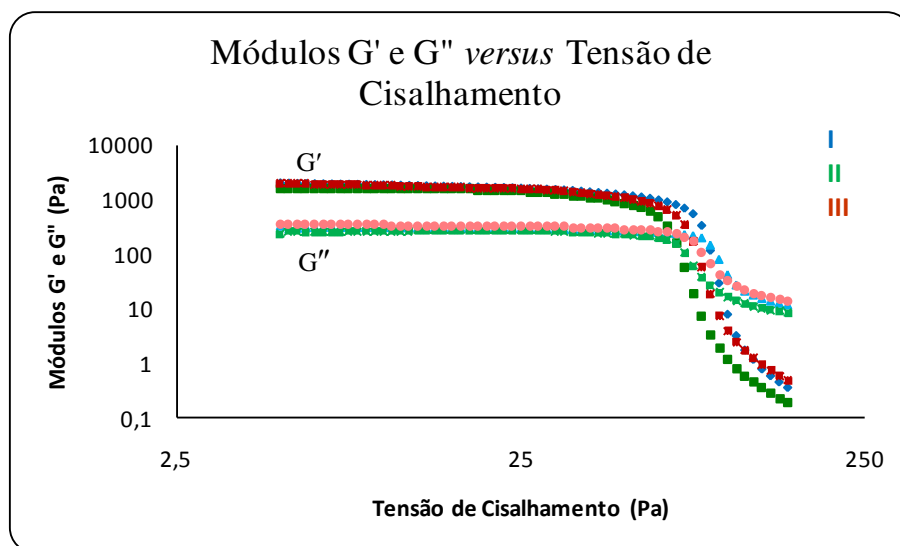


Figura A.10 – Avaliação do comportamento dos módulos G' e G'' , durante um processo de resfriamento

ANEXO II

Tabelas obtidas para as análises de tensão mínima de escoamento (τ_o), para diferentes tempos de envelhecimento.

- **Aplicação direta de tensão de cisalhamento.**

1. *Tempo de envelhecimento: 15 minutos*

Análise I

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,002027	2466000	5,015	0,3
6,248	0,00009237	67640000	5,01	0,478
8,683	0,00007578	114600000	5,006	0,722
11,12	0,00007671	145000000	4,985	0,956
13,56	0,00007858	172500000	5,01	1,196
16	0,00008016	199600000	4,995	1,441
18,43	0,00008289	222400000	5,037	1,692
20,87	0,00008773	237900000	5,029	1,953
23,31	0,00009526	244700000	5,006	2,234
25,75	0,0001012	254500000	5,03	2,538
28,19	0,0001055	267100000	5,014	2,858
30,63	0,0001083	282800000	4,99	3,187
33,06	0,0001147	288400000	4,995	3,528
35,5	0,0001256	282600000	4,958	3,897
37,94	0,0001295	292900000	4,974	4,292
40,38	0,0001331	303300000	5,035	4,695
42,82	0,0001363	314000000	5,024	5,11
45,25	0,000138	327900000	4,997	5,532
47,69	0,0001458	327000000	5,027	5,966
50,13	0,0001589	315500000	5,012	6,436
52,57	0,0001677	313500000	4,983	6,939
55,01	0,0001928	285300000	5,014	7,49
57,44	0,0002092	274600000	4,959	8,112
59,88	0,0002223	269400000	5,018	8,78
62,32	0,0002369	263000000	5,022	9,476
64,76	0,0002859	226500000	5,022	10,28
67,2	0,0004035	166500000	5,002	11,3

Continuação da Tabela T.1.1

69,63	0,0007216	96490000	5,007	12,96
72,03	0,001959	36760000	5,026	16,64
74,44	0,02436	3056000	5,003	33,61
76,85	12,76	6022	5,001	12080
79,25	31,41	2523	5,002	84960
81,66	39,73	2055	4,987	195300
84,07	45,79	1836	5,018	327200
86,47	51,05	1694	5,003	476300
88,88	55,81	1592	5,005	640900
91,29	60,26	1515	4,989	819500
93,69	64,46	1454	4,992	1011000
96,1	68,53	1402	5,008	1216000
98,5	72,56	1358	4,996	1433000

Análise II

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,001129	4429000	5,032	0,265
6,248	0,0000832	75090000	5,012	0,423
8,682	0,00007383	117600000	5,01	0,651
11,12	0,00007883	141100000	5,036	0,886
13,56	0,00008469	160100000	4,981	1,139
16	0,00009007	177600000	4,978	1,409
18,43	0,00009343	197300000	4,989	1,691
20,87	0,00009479	220200000	4,983	1,981
23,31	0,00009514	245000000	5,018	2,273
25,75	0,00009865	261000000	5,016	2,57
28,19	0,0001017	277000000	5,023	2,878
30,62	0,0001034	296300000	4,991	3,194
33,06	0,0001065	310300000	5,01	3,517
35,5	0,0001097	323600000	5,036	3,851
37,94	0,0001141	332500000	5,018	4,195
40,38	0,0001256	321300000	5,016	4,562
42,82	0,0001387	308600000	4,98	4,97
45,25	0,0001483	305200000	5,029	5,412
47,69	0,0001545	308700000	5,004	5,88
50,13	0,0001594	314500000	5,009	6,362
52,57	0,000164	320500000	5,018	6,859
55,01	0,0001744	315400000	5,014	7,38

Continuação da Tabela T.1.2

57,44	0,0001814	316700000	5,046	7,927
59,88	0,0002116	283000000	5,004	8,525
62,32	0,0002439	255500000	4,997	9,23
64,76	0,0003064	211300000	5,02	10,06
67,2	0,0004166	161300000	5,042	11,16
69,63	0,0008295	83940000	5,021	12,92
72,03	0,002117	34030000	5,011	17,13
74,44	0,05392	1381000	4,978	42,04
76,85	11,57	6644	5,035	11820
79,25	29,29	2705	5,017	77790
81,66	38,24	2135	5,005	182900
84,07	44,69	1881	4,965	310800
86,47	49,97	1730	5,036	456700
88,88	54,73	1624	5,015	617800
91,29	59,07	1545	4,986	793000
93,69	63,28	1481	5,005	981200
96,1	67,26	1429	4,985	1182000
98,5	71,08	1386	4,969	1395000
5	0,001129	4429000	5,032	0,265

Análise III

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,001643	3043000	4,997	0,277
6,248	0,00007982	78280000	4,994	0,431
8,683	0,00006755	128500000	4,986	0,645
11,12	0,00007017	158500000	5,007	0,858
13,56	0,00007343	184700000	4,983	1,078
16	0,00007653	209000000	5,037	1,308
18,43	0,00007954	231800000	4,999	1,548
20,87	0,00008191	254800000	5,036	1,796
23,31	0,00008495	274400000	4,982	2,052
25,75	0,0000895	287700000	5,001	2,32
28,19	0,0000975	289100000	4,989	2,609
30,63	0,0001044	293300000	4,999	2,92
33,06	0,00011	300700000	5,003	3,251
35,5	0,0001128	314700000	4,98	3,595
37,94	0,0001125	337300000	4,981	3,942
40,38	0,0001155	349700000	5,029	4,292

Continuação da Tabela T.1.3

42,82	0,0001227	349000000	4,981	4,658
45,25	0,000128	353600000	5,035	5,043
47,69	0,0001343	355100000	5,037	5,447
50,13	0,000141	355500000	5,001	5,87
52,57	0,0001547	339900000	4,986	6,324
55,01	0,0001747	314900000	5,027	6,829
57,44	0,0001873	306700000	4,975	7,389
59,88	0,0001949	307300000	4,971	7,974
62,32	0,0002144	290600000	4,973	8,6
64,76	0,0002415	268100000	4,985	9,3
67,2	0,0003185	211000000	4,993	10,14
69,63	0,000474	146900000	4,979	11,32
72,03	0,001028	70100000	4,989	13,46
74,44	0,002927	25430000	4,986	18,96
76,85	0,624	123100	5,016	220,2
79,25	18,23	4347	5,012	24160
81,66	32,54	2510	4,987	105700
84,07	40,16	2093	5,025	218300
86,47	45,94	1882	4,995	351000
88,88	50,89	1746	5,006	500100
91,29	55,38	1648	5,008	663700
93,69	59,58	1573	4,949	840700
96,1	63,65	1510	4,986	1030000
98,5	67,56	1458	4,985	1232000

2. Tempo de envelhecimento: 30 minutos

Análise I

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,0009403	5318000	4,952	0,298
6,248	0,00008418	74230000	5,001	0,461
8,683	0,00007233	120000000	5,003	0,689
11,12	0,00007232	153800000	5,002	0,911
13,56	0,00007474	181400000	5,041	1,137
16	0,00007738	206700000	4,976	1,371
18,43	0,00007981	231000000	4,981	1,613
20,87	0,00008218	254000000	5,021	1,863
23,31	0,00008635	269900000	5,018	2,122

Continuação da Tabela T.2.1

25,75	0,00009661	266500000	4,982	2,404
28,19	0,0001063	265100000	5,003	2,715
30,63	0,000113	271000000	5,032	3,052
33,06	0,0001149	287800000	4,989	3,403
35,5	0,0001183	300000000	4,978	3,762
37,94	0,0001249	303800000	5,011	4,135
40,38	0,0001327	304300000	4,996	4,53
42,82	0,0001374	311700000	5	4,944
45,25	0,0001422	318100000	5,032	5,376
47,69	0,0001499	318200000	4,999	5,825
50,13	0,0001663	301500000	4,988	6,307
52,57	0,0001858	283000000	4,962	6,851
55,01	0,0001967	279700000	4,982	7,439
57,44	0,0002192	262100000	4,959	8,08
59,88	0,0002397	249800000	4,969	8,783
62,32	0,0002584	241200000	5,023	9,54
64,76	0,0003364	192500000	4,982	10,45
67,2	0,0005076	132400000	4,969	11,69
69,63	0,001002	69520000	5,013	13,86
72,03	0,002976	24210000	5,029	19,32
74,44	1,155	64460	4,993	464,8
76,85	21,04	3653	4,961	29750
79,25	36,15	2193	5,017	121300
81,66	44,51	1835	4,965	246200
84,07	50,91	1651	4,973	393300
86,47	56,45	1532	4,995	558600
88,88	61,52	1445	4,996	740200
91,29	66,32	1376	5,004	937000
93,69	70,95	1321	4,953	1148000
96,1	75,48	1273	5,016	1374000
98,5	79,91	1233	4,989	1613000

Análise II

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,001042	4797000	5,026	0,229
6,248	0,00006878	90840000	5,04	0,357
8,683	0,00006254	138800000	4,964	0,549
11,12	0,00006759	164500000	4,992	0,75
13,56	0,00007182	188800000	4,992	0,965
16	0,00007618	210000000	5,013	1,193
23,31	0,00008257	282300000	4,987	1,926
25,75	0,00008492	303200000	4,973	2,183
28,19	0,0000887	317800000	5,04	2,451
30,63	0,00009127	335600000	5,02	2,728
33,06	0,0000936	353200000	4,962	3,012
35,5	0,00009695	366200000	4,995	3,306
37,94	0,0001011	375200000	5,016	3,612
40,38	0,0001066	378700000	5,002	3,93
42,82	0,0001145	374000000	5,001	4,27
45,25	0,0001257	359900000	4,986	4,638
47,69	0,0001356	351800000	4,971	5,042
50,13	0,0001416	354100000	5,066	5,47
52,57	0,00015	350400000	5,01	5,918
55,01	0,0001577	348700000	5	6,395
57,44	0,0001678	342400000	5,007	6,893
59,88	0,0001739	344400000	4,988	7,42
62,32	0,000197	316400000	5	7,981
64,76	0,0002355	274900000	4,986	8,648
67,2	0,0002864	234700000	5,008	9,438
69,63	0,0004009	173700000	5,02	10,48
72,03	0,0006602	109100000	5,037	12,04
74,44	0,001689	44070000	5,01	15,36
76,85	0,006213	12370000	5,003	25,01
79,25	5,971	13270	5,03	3696
81,66	29,1	2806	5,019	59750
84,07	39,36	2136	5,037	166700
86,47	46,2	1872	4,996	298800
88,88	51,78	1716	4,994	449700
91,29	56,77	1608	5,04	616800
93,69	61,41	1526	4,985	798800

Continuação da Tabela T.2.2

96,1	65,74	1462	4,975	994500
98,51	69,9	1409	4,992	1203000

Análise III

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,001729	2891000	5,016	0,235
6,248	0,00007412	84290000	4,987	0,376
8,683	0,00006449	134600000	5,011	0,578
11,12	0,00006653	167200000	4,963	0,78
13,56	0,00006901	196500000	4,99	0,989
16	0,00007128	224400000	4,973	1,205
18,43	0,00007519	245200000	4,987	1,43
20,87	0,00007992	261200000	4,983	1,668
23,31	0,00008548	272700000	4,999	1,923
25,75	0,00008793	292800000	4,993	2,192
28,19	0,00009065	310900000	4,998	2,466
30,63	0,00009411	325400000	5,003	2,75
33,06	0,00009779	338100000	4,988	3,046
35,5	0,0001032	344100000	4,993	3,355
37,94	0,0001086	349200000	4,987	3,681
40,38	0,0001174	343900000	5,004	4,029
42,82	0,0001247	343300000	5,01	4,401
45,25	0,0001287	351700000	5,02	4,79
47,69	0,0001407	339000000	5,048	5,2
50,13	0,0001539	325700000	5,02	5,657
52,57	0,0001595	329600000	5,007	6,141
55,01	0,0001726	318600000	5,022	6,653
57,44	0,0001773	324000000	4,984	7,186
59,88	0,0002025	295800000	5,02	7,767
62,32	0,0002315	269200000	5	8,435
64,76	0,0002841	228000000	5,004	9,219
67,2	0,000378	177800000	4,988	10,22
69,63	0,0005737	121400000	4,998	11,64
72,03	0,00133	54160000	5,006	14,33
74,44	0,003414	21810000	4,997	20,97
76,85	0,317	242200	5,026	121,6
79,25	19,01	4170	5,004	23770
81,66	34,01	2401	5,041	109200

Continuação da Tabela T.2.3

84,07	41,85	2009	5,009	226700
86,47	47,85	1807	5,003	364900
88,88	52,93	1679	4,994	520200
91,29	57,59	1585	5,025	690300
93,69	61,95	1512	4,999	874300
96,1	66,12	1453	5,026	1071000
98,51	70,19	1403	5,002	1281000

3. Tempo de envelhecimento: 60 minutos

Análise I

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,0006233	8022000	5,011	0,242
6,248	0,00006853	91170000	4,997	0,369
8,683	0,00005868	148000000	4,983	0,555
11,12	0,00005718	194500000	4,968	0,735
13,56	0,00006029	224900000	4,997	0,919
16	0,00006325	252900000	4,971	1,108
18,43	0,00006627	278200000	5,019	1,307
20,87	0,00007091	294300000	5,01	1,518
23,31	0,00007463	312400000	5,001	1,742
25,75	0,00007831	328800000	5,015	1,978
28,19	0,00008035	350800000	5,002	2,222
30,63	0,00008131	376600000	5,03	2,471
33,06	0,00008116	407400000	4,989	2,722
35,5	0,00008246	430500000	4,956	2,973
37,94	0,00008551	443700000	4,967	3,232
40,38	0,00009249	436500000	4,934	3,505
42,82	0,00009816	436200000	5,015	3,798
45,25	0,0001025	441300000	4,982	4,107
47,69	0,0001046	455800000	5,001	4,426
50,13	0,0001088	460700000	4,951	4,756
52,57	0,000116	453300000	4,995	5,101
55,01	0,0001306	421300000	5,02	5,478
57,44	0,000139	413200000	5,029	5,896
59,88	0,0001416	422800000	5,018	6,33
62,32	0,0001475	422600000	4,967	6,77
64,76	0,0001618	400200000	4,967	7,242

Continuação da Tabela T.3.1

67,2	0,000182	369200000	4,98	7,773
69,63	0,0002135	326100000	4,998	8,369
72,03	0,0002875	250600000	5,016	9,136
74,44	0,0003842	193800000	5	10,15
76,85	0,0007818	98290000	4,974	11,79
79,25	0,002389	33170000	4,987	16,12
81,66	0,74	110300	5,011	249,8
84,07	18,39	4572	5,023	24800
86,47	34,43	2512	5,011	108800
88,88	43,92	2024	4,965	230300
91,29	50,95	1792	4,955	376700
93,69	56,89	1647	5,007	542800
96,1	62,26	1544	5,006	726200
98,51	67,24	1465	5,009	925500

Análise II

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,0006911	7235000	5,017	0,18
6,248	0,00005481	114000000	5,015	0,283
8,683	0,00004668	186000000	4,986	0,431
11,12	0,00004829	230300000	4,991	0,578
13,56	0,00005032	269500000	4,944	0,728
16	0,00005252	304600000	4,976	0,887
18,43	0,00005694	323800000	5,015	1,057
20,87	0,00006229	335100000	5,014	1,239
23,31	0,00006464	360600000	5,053	1,436
25,75	0,00006633	388200000	4,991	1,638
28,19	0,00007064	399000000	5,007	1,848
30,63	0,0000737	415600000	4,993	2,072
33,06	0,00007967	415000000	5,026	2,309
35,5	0,00008538	415800000	5,008	2,563
37,94	0,00009128	415700000	4,986	2,835
40,38	0,00009642	418800000	4,988	3,124
42,82	0,0001025	417800000	4,995	3,432
45,25	0,0001074	421400000	5,009	3,756
47,69	0,0001111	429400000	5,024	4,092
50,13	0,0001186	422800000	4,986	4,442
52,57	0,0001337	393200000	4,983	4,828

Continuação da Tabela T.3.2

55,01	0,0001427	385300000	4,992	5,254
57,44	0,0001588	361800000	4,96	5,713
59,88	0,0001747	342700000	5,027	6,227
62,32	0,0001976	315400000	5,043	6,797
64,76	0,0002358	274600000	4,957	7,461
67,2	0,0002821	238200000	5,023	8,249
69,63	0,0003971	175300000	5,017	9,254
72,03	0,0008524	84510000	4,965	11,03
74,44	0,003252	22890000	5,015	16,35
76,85	2,038	37700	4,976	986
79,25	24,49	3237	4,958	38240
81,66	37,88	2156	5,013	137700
84,07	45,06	1866	5,003	265900
86,47	50,74	1704	4,98	413500
88,88	55,81	1593	4,998	577600
91,29	60,46	1510	4,984	756500
93,69	64,84	1445	5,007	949300
96,1	69,02	1392	5,006	1155000
98,5	73,11	1347	4,98	1374000

Análise III

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,001358	3683000	5,034	0,214
6,248	0,00006419	97330000	4,992	0,333
8,683	0,00005811	149400000	4,968	0,512
11,12	0,00006209	179100000	5,014	0,696
13,56	0,0000664	204200000	4,981	0,894
16	0,00006986	229000000	5,002	1,103
18,43	0,00007276	253400000	4,993	1,323
20,87	0,00007506	278100000	5,002	1,55
23,31	0,00007696	302900000	5,023	1,784
25,75	0,00008055	319600000	4,972	2,025
28,19	0,00008453	333400000	4,999	2,279
30,63	0,00009003	340200000	5,004	2,547
33,06	0,00009191	359700000	4,994	2,828
35,5	0,00009291	382100000	5,027	3,111
37,94	0,00009871	384300000	5,008	3,405
40,38	0,0001063	380000000	4,988	3,721

Continuação da Tabela T.3.3

42,82	0,0001161	368700000	5,016	4,063
45,25	0,0001293	349900000	5,01	4,442
47,69	0,0001432	333100000	4,991	4,862
50,13	0,0001553	322700000	5,003	5,32
52,57	0,000168	312800000	5,027	5,816
55,01	0,0001799	305700000	4,974	6,355
57,44	0,0001877	306000000	5,003	6,917
59,88	0,0002067	289800000	4,976	7,524
62,32	0,0002492	250000000	5,024	8,213
64,76	0,0003387	191200000	5,01	9,102
67,2	0,0005648	119000000	5,019	10,45
69,63	0,001251	55670000	5,026	13
72,03	0,003555	20260000	4,997	19,53
74,44	0,958	77690	5,005	403,1
76,85	18,98	4050	5,009	26980
79,25	31,92	2482	5,018	108200
81,66	39,24	2081	4,977	218300
84,07	44,92	1872	4,988	348000
86,47	49,84	1735	4,981	494000
88,88	54,34	1636	4,962	654400
91,29	58,5	1560	4,999	828000
93,69	62,57	1497	4,974	1014000
96,1	66,43	1447	5,04	1213000
98,5	70,26	1402	4,983	1423000

4. *Tempo de envelhecimento: 120 minutos*

Análise I

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,001548	3229000	5,038	0,217
6,248	0,00006752	92530000	4,998	0,34
8,683	0,00007202	120600000	5,033	0,56
11,12	0,00007687	144700000	5,025	0,757
13,56	0,00006688	202700000	5,008	0,994
16	0,00006818	234600000	5,006	1,204
18,43	0,00007069	260800000	4,971	1,421
20,87	0,00007285	286500000	4,978	1,642
23,31	0,00007262	321000000	4,975	1,866

Continuação da Tabela T.4.1

25,75	0,00007337	350900000	5,017	2,09
28,19	0,00007607	370500000	5,001	2,319
30,62	0,00007837	390800000	5,008	2,556
33,06	0,00008001	413200000	4,975	2,801
35,5	0,000084	422600000	4,997	3,052
37,94	0,00008856	428400000	4,994	3,318
40,38	0,00009461	426800000	5,003	3,6
42,81	0,0001054	406200000	4,996	3,908
45,25	0,0001179	383700000	5,002	4,253
47,69	0,0001324	360200000	4,976	4,642
50,13	0,0001426	351400000	4,962	5,066
52,57	0,0001534	342700000	5,012	5,52
55,01	0,0001553	354200000	5,009	5,991
57,44	0,0001606	357600000	5,041	6,475
59,88	0,0001797	333300000	4,996	6,995
62,32	0,0002171	287100000	4,991	7,596
64,76	0,0003031	213600000	5,025	8,382
67,2	0,0004717	142400000	5,013	9,53
69,63	0,001242	56050000	5,006	11,81
72,03	0,005093	14140000	4,989	19,62
74,44	6,205	12000	5,006	4244
76,85	30,66	2507	5,007	61260
79,25	44,85	1767	4,983	179900
81,66	53,55	1525	4,992	332000
84,07	60,53	1389	5,041	507800
86,47	66,75	1295	4,995	703700
88,88	72,44	1227	4,992	918000
91,28	77,81	1173	4,965	1149000
93,69	83,03	1128	4,982	1397000
96,1	88,12	1091	5,027	1660000
98,5	93,03	1059	5	1939000

Análise II

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,0007332	6820000	5	0,208
6,248	0,00005963	104800000	5,013	0,321
8,683	0,00005142	168800000	5,002	0,483
11,12	0,00005237	212300000	5,021	0,644
13,56	0,00005573	243300000	4,968	0,809
16	0,00005997	266700000	4,992	0,987
18,43	0,00006484	284300000	5	1,179
20,87	0,00006802	306800000	4,988	1,383
23,31	0,00007066	329900000	4,994	1,596
25,75	0,00007379	348900000	5,003	1,818
28,19	0,0000786	358600000	5,001	2,053
30,62	0,00008378	365500000	4,969	2,303
33,06	0,00008955	369200000	4,983	2,57
35,5	0,00009681	366700000	5,023	2,857
37,94	0,0001043	363800000	5,007	3,166
40,38	0,0001111	363400000	5,029	3,498
42,82	0,000116	369100000	4,991	3,847
45,25	0,0001211	373800000	4,955	4,212
47,69	0,0001322	360700000	4,977	4,599
50,13	0,0001471	340800000	5,013	5,031
52,57	0,0001609	326800000	5,019	5,502
55,01	0,0001829	300700000	4,996	6,031
57,44	0,0002015	285100000	5,008	6,62
59,88	0,0002421	247300000	5,018	7,298
62,32	0,0002885	216000000	4,964	8,109
64,76	0,0004139	156500000	5	9,147
67,2	0,0009409	71420000	5,001	11,06
69,63	0,002609	26690000	5,014	16,18
72,03	0,14	514900	5,005	66,59
74,44	10,86	6854	4,989	11780
76,85	28,98	2651	5,026	75310
79,25	38,54	2057	4,998	180400
81,66	45,43	1798	4,948	309900
84,07	51,24	1641	5,016	458800
86,47	56,42	1533	5,017	624600
88,88	61,2	1452	5,023	805600
91,29	65,79	1388	4,994	1001000
93,69	70,17	1335	4,974	1210000

Continuação da Tabela T.4.2

96,1	74,47	1290	5,057	1433000
98,5	78,7	1252	4,987	1668000

Análise III

Tensão (Pa)	Taxa de Cisalhamento (1/s)	Viscosidade (mPa.s)	Temperatura (°C)	Deformação (%)
5	0,0007039	7104000	5,016	0,212
6,248	0,00005719	109300000	5,032	0,317
8,683	0,00005225	166200000	4,994	0,477
11,12	0,00005548	200400000	4,998	0,643
13,56	0,00006117	221700000	4,99	0,823
16	0,00006573	243400000	5,006	1,018
18,43	0,00006952	265200000	4,977	1,226
20,87	0,00007354	283800000	5,011	1,446
23,31	0,00007611	306300000	5,015	1,675
25,75	0,00007674	335500000	5,023	1,911
28,19	0,00007849	359100000	4,986	2,151
30,63	0,00007792	393100000	5,014	2,392
33,06	0,00007765	425800000	4,992	2,632
35,5	0,00007881	450400000	5,021	2,872
37,94	0,00008172	464300000	4,972	3,118
40,38	0,00008586	470300000	4,991	3,375
42,82	0,00009195	465600000	5,004	3,647
45,25	0,00009685	467200000	5	3,935
47,69	0,0001073	444400000	4,985	4,246
50,13	0,0001204	416300000	5,047	4,597
52,57	0,0001354	388300000	4,989	4,99
55,01	0,0001491	369000000	5,016	5,428
57,44	0,0001565	367000000	5,029	5,899
59,88	0,0001522	393400000	4,987	6,375
62,32	0,0001591	391700000	4,994	6,85
64,76	0,0001792	361400000	4,987	7,369
67,2	0,0002166	310300000	5,008	7,966
69,63	0,0003138	221900000	4,981	8,774
72,03	0,0004824	149300000	5,036	9,952
74,44	0,001118	66580000	5,033	12,16
76,85	0,003404	22580000	4,989	18,4
79,25	1,812	43740	5,051	794,9
81,66	21,66	3770	5,027	33350

Continuação da Tabela T.4.3

84,07	37,22	2259	5,012	126900
86,47	45,77	1889	4,955	255400
88,88	52,34	1698	5,005	406600
91,29	57,93	1576	5,022	576500
93,69	63,03	1487	5,062	762700
96,1	67,86	1416	4,989	964100
98,5	72,4	1361	5,03	1180000

- **Aplicação oscilatória de tensão de cisalhamento.**

5. *Tempo de envelhecimento: 15 minutos*

Análise I

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	1769	323,5	286100	0,278
5,298	1760	324,7	284800	0,296
5,612	1753	321,8	283600	0,315
5,945	1744	320,3	282300	0,335
6,298	1734	319,3	280600	0,357
6,671	1723	318,7	278800	0,381
7,067	1711	317,4	276900	0,406
7,487	1698	316,6	274900	0,433
7,931	1683	315,3	272500	0,463
8,402	1668	313,2	270100	0,495
8,9	1652	312,4	267600	0,529
9,428	1635	310	264900	0,567
9,988	1620	308,5	262500	0,606
10,58	1605	306,9	260000	0,648
11,21	1590	305,7	257700	0,692
11,87	1577	304,6	255700	0,739
12,58	1566	303,6	253800	0,789
13,32	1555	303,5	252200	0,841
14,12	1546	303,7	250800	0,896
14,95	1539	304,2	249600	0,953
15,84	1532	305,2	248700	1,014
16,78	1527	306,2	247800	1,078
17,78	1521	307,6	247000	1,146
18,83	1515	308,6	246100	1,218
19,95	1508	309,9	245100	1,296

Continuação da Tabela T.5.1

21,13	1500	310,6	243800	1,38
22,39	1488	310,9	242000	1,473
23,71	1473	310,6	239600	1,576
25,12	1456	309,9	237000	1,687
26,61	1435	309,2	233700	1,813
28,19	1410	308,4	229700	1,953
29,87	1377	306,2	224500	2,117
31,64	1338	301,8	218300	2,307
33,52	1292	295,4	210900	2,529
35,5	1248	289,1	203800	2,772
37,61	1208	284,4	197600	3,03
39,84	1171	281,3	191600	3,309
42,21	1131	278,8	185500	3,622
44,71	1087	275,3	178500	3,987
47,37	1035	270,9	170300	4,428
50,18	980,2	266	161600	4,941
53,16	916,1	260,7	151600	5,581
56,31	843,5	254,2	140200	6,392
59,66	761,8	246,6	127400	7,451
63,2	659,4	237,1	111500	9,02
66,95	534,1	224,7	92230	11,55
70,94	380,9	205,3	68870	16,39
75,16	213	173,3	43710	27,37
79,65	78,82	118,4	22640	55,98
84,4	22,16	62,46	10550	127,4
89,41	7,04	36,64	5938	239,6
94,7	3,254	25,82	4142	363,9
100,3	1,931	20,7	3309	482,5
106,3	1,324	17,65	2817	600,3
112,5	0,96	15,6	2488	720
119,2	0,737	14,08	2244	845,4
126,3	0,578	12,9	2056	977,6
133,7	0,461	11,94	1902	1119
141,7	0,367	11,15	1775	1270
150,1	0,305	10,47	1666	1433

Análise II

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	2059	379,4	333200	0,239
5,297	2042	380	330600	0,255
5,612	2031	380	328800	0,272
5,945	2021	378,9	327300	0,289
6,298	2012	378,4	325900	0,308
6,671	2004	379	324600	0,327
7,067	1995	378,2	323100	0,348
7,487	1985	377,4	321600	0,371
7,931	1976	377,6	320200	0,394
8,401	1966	376,4	318500	0,42
8,9	1956	376,4	317000	0,447
9,428	1944	375,9	315200	0,476
9,988	1932	375,2	313200	0,508
10,58	1919	374	311100	0,541
11,21	1902	373,4	308600	0,578
11,87	1886	371,5	305900	0,618
12,58	1865	369,9	302600	0,662
13,32	1844	367,5	299300	0,709
14,12	1820	365,4	295500	0,76
14,95	1796	362,4	291600	0,816
15,84	1771	359,6	287700	0,876
16,78	1746	356,2	283600	0,942
17,78	1720	353,4	279500	1,012
18,83	1694	350,1	275300	1,089
19,95	1667	347,5	271100	1,171
21,13	1642	344,8	267100	1,259
22,39	1613	341,6	262400	1,358
23,71	1588	338,9	258400	1,461
25,12	1561	336	254200	1,573
26,61	1533	333,2	249700	1,696
28,19	1504	331,2	245100	1,83
29,87	1475	328,2	240600	1,976
31,64	1446	325,7	235900	2,134
33,51	1415	323,6	231100	2,308
35,5	1384	321,7	226200	2,499
37,61	1349	319,2	220700	2,713
39,84	1305	314,8	213700	2,967
42,21	1256	310,3	205900	3,263

Continuação da Tabela T.5.2

44,71	1206	306	198000	3,593
47,37	1158	301,5	190400	3,959
50,18	1102	296,6	181700	4,396
53,16	1041	291,3	172000	4,918
56,31	972	285	161200	5,559
59,65	890,5	277,9	148500	6,395
63,2	795,5	268,9	133600	7,526
66,95	684,9	257,9	116500	9,148
70,93	545,1	243,4	95010	11,88
75,15	362,2	218,6	67330	17,76
79,62	185,1	177,7	40840	31,03
84,37	67,67	116,5	21450	62,6
89,38	21,43	69,34	11550	123,2
94,69	7,903	42,51	6881	219
100,3	3,828	29,88	4794	333
106,3	2,283	23,68	3787	446,6
112,5	1,546	20,25	3232	554,3
119,2	1,14	17,96	2864	662,5
126,3	0,871	16,29	2597	773,9
133,8	0,687	14,98	2387	891,7
141,7	0,55	13,92	2217	1017
150,1	0,446	13,04	2076	1151

Análise III

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	1589	291,9	257200	0,309
5,298	1573	291,1	254700	0,331
5,612	1566	292	253500	0,352
5,945	1557	291,9	252200	0,375
6,298	1550	291,7	251000	0,399
6,672	1543	291,9	250000	0,425
7,067	1536	292,2	248900	0,452
7,487	1529	292,1	247700	0,481
7,931	1522	292,5	246700	0,512
8,402	1515	292,2	245600	0,544
8,9	1508	292,1	244500	0,579
9,429	1499	292,2	243100	0,617
9,988	1489	291,8	241400	0,658
10,58	1478	291,3	239800	0,702
11,21	1465	290,2	237700	0,75
11,87	1449	288,5	235200	0,804
12,58	1432	287,1	232400	0,861
13,32	1413	285	229400	0,924
14,12	1393	282,5	226200	0,993
14,95	1374	280,7	223200	1,066
15,84	1355	278,8	220200	1,145
16,78	1335	276,2	216900	1,231
17,78	1315	274,3	213700	1,324
18,83	1294	272	210400	1,424
19,95	1272	270,1	207000	1,534
21,13	1250	267,8	203400	1,653
22,39	1227	265,7	199900	1,783
23,72	1205	263,5	196200	1,923
25,12	1181	261,6	192600	2,076
26,61	1157	259,8	188800	2,244
28,19	1135	258,4	185200	2,423
29,87	1111	257	181500	2,62
31,64	1082	254,8	177000	2,846
33,52	1047	251,9	171400	3,112
35,51	1011	248,7	165800	3,409
37,61	975,1	245,6	160000	3,741
39,85	937	242,3	154000	4,117
42,21	897,3	238,7	147800	4,546

Continuação da Tabela T.5.3

44,72	851,2	235,2	140600	5,063
47,37	799,1	230,4	132400	5,696
50,18	739,6	225,7	123100	6,489
53,16	676	219,4	113100	7,48
56,32	597,9	212	101000	8,879
59,67	508,1	202,5	87050	10,91
63,21	397,1	188,8	69970	14,38
66,98	263,4	167	49640	21,48
70,97	126,4	130,7	28930	39,04
75,2	42,26	85,12	15130	79,13
79,67	13,52	50,89	8380	151,3
84,39	5,563	33,25	5365	250,4
89,39	2,971	25,01	4009	354,9
94,69	1,898	20,48	3274	460,4
100,3	1,318	17,66	2819	566,3
106,2	0,988	15,67	2498	676,8
112,5	0,763	14,16	2256	793,8
119,2	0,591	12,98	2068	917,6
126,3	0,475	12,01	1913	1051
133,7	0,384	11,2	1784	1193
141,7	0,316	10,51	1674	1347
150,1	0,263	9,913	1578	1513

6. Tempo de envelhecimento: 30 minutos

Análise I

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	1621	292,9	262200	0,304
5,298	1600	287,5	258700	0,326
5,612	1577	286,8	255000	0,35
5,945	1558	286,4	252100	0,375
6,298	1538	284,2	248900	0,403
6,672	1516	282,1	245400	0,433
7,067	1492	279,5	241600	0,466
7,487	1468	276,1	237700	0,501
7,931	1443	272,3	233800	0,54
8,402	1419	268,6	229800	0,582
8,9	1396	264,6	226200	0,626
9,429	1375	261	222800	0,674
9,988	1358	258,3	219900	0,723
10,58	1343	256,4	217600	0,774
11,21	1332	255,1	215800	0,827
11,87	1322	254,8	214300	0,882
12,58	1313	255,3	212900	0,941
13,33	1305	254,8	211600	1,002
14,12	1295	255,5	210100	1,069
14,95	1287	255,9	208900	1,139
15,84	1278	256,7	207500	1,215
16,78	1269	257,5	206100	1,296
17,78	1258	258,5	204400	1,384
18,83	1248	259,4	202800	1,478
19,95	1234	259,9	200700	1,582
21,13	1220	259,9	198500	1,695
22,39	1202	259,2	195700	1,82
23,72	1179	257,6	192000	1,966
25,12	1148	254	187200	2,137
26,61	1110	249,3	181100	2,34
28,19	1067	243,6	174200	2,576
29,87	1026	239,2	167700	2,835
31,64	991,6	236,1	162200	3,104
33,52	957,4	234	156900	3,401
35,51	921,8	231,2	151300	3,736
37,61	880,3	227,6	144700	4,137
39,85	835,4	223,5	137600	4,608

Continuação da Tabela T.6.1

42,21	785,8	219,1	129800	5,175
44,72	731,2	214,6	121300	5,869
47,37	669,3	208,9	111600	6,757
50,19	599,2	202,5	100700	7,935
53,17	514,1	194,3	87470	9,674
56,33	412,4	182,9	71790	12,49
59,68	284,5	164,8	52330	18,15
63,24	150,5	134,3	32100	31,36
67,01	56,79	92,74	17310	61,62
71,01	17,6	53,38	8945	126,3
75,22	6,267	32,8	5315	225,3
79,67	3,09	23,76	3813	332,5
84,39	1,898	19,23	3076	436,7
89,39	1,311	16,5	2634	540,1
94,68	0,982	14,62	2332	646,2
100,3	0,748	13,26	2113	755,3
106,2	0,588	12,18	1941	870,9
112,5	0,47	11,31	1801	994,2
119,2	0,385	10,57	1683	1127
126,2	0,312	9,937	1582	1270
133,7	0,264	9,379	1493	1425
141,6	0,218	8,896	1416	1592
150	0,182	8,469	1348	1771

Análise II

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	1803	303,9	290900	0,274
5,298	1783	310,4	288100	0,293
5,612	1770	307	285900	0,312
5,945	1758	306,2	284000	0,333
6,298	1745	304,5	281900	0,356
6,671	1731	304,7	279700	0,38
7,067	1717	303,5	277500	0,405
7,487	1701	301,6	275000	0,433
7,931	1685	300,5	272400	0,463
8,402	1668	299,5	269800	0,496
8,9	1652	296,7	267100	0,53
9,428	1634	295,6	264300	0,568
9,988	1618	293,2	261700	0,608
10,58	1602	291	259100	0,65
11,21	1586	290,1	256600	0,695
11,87	1572	288,7	254300	0,743
12,58	1556	287,5	251900	0,795
13,32	1543	287	249700	0,849
14,12	1529	286,1	247600	0,907
14,95	1517	285,7	245700	0,969
15,84	1505	285,3	243800	1,034
16,78	1493	285,2	241800	1,104
17,78	1481	285,6	240100	1,178
18,83	1471	286,1	238500	1,257
19,95	1460	286,7	236800	1,341
21,13	1449	287,4	235100	1,431
22,39	1437	288,1	233200	1,528
23,72	1423	288,2	231000	1,634
25,12	1405	287,8	228300	1,751
26,61	1384	286,9	225000	1,883
28,19	1357	284,8	220700	2,033
29,87	1321	281,3	214900	2,212
31,64	1273	275,4	207200	2,43
33,52	1220	269	198900	2,682
35,51	1179	264,2	192300	2,939
37,61	1143	261,5	186600	3,207
39,84	1107	259,6	181000	3,503
42,21	1067	256,6	174700	3,846

Continuação da Tabela T.6.2

44,71	1021	253,1	167500	4,249
47,37	968,8	248,6	159200	4,736
50,18	912,4	244	150300	5,313
53,16	847,8	239,2	140200	6,035
56,31	776,3	232,8	129000	6,949
59,66	694,3	225,6	116200	8,172
63,2	597,8	216,3	101200	9,941
66,96	480,6	203,6	83070	12,83
70,94	334,7	183,9	60780	18,58
75,17	170,3	149,2	36030	33,2
79,66	55,3	96,26	17670	71,76
84,39	15,41	54,42	9001	149,2
89,4	5,044	32,38	5216	272,8
94,69	2,632	23,89	3825	394
100,3	1,638	19,5	3114	512,6
106,2	1,139	16,78	2677	631,7
112,5	0,833	14,94	2381	752,2
119,2	0,638	13,57	2163	877,3
126,3	0,507	12,5	1990	1010
133,7	0,403	11,63	1851	1150
141,7	0,335	10,88	1732	1301
150,1	0,274	10,25	1633	1463

Análise III

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	2156	364,5	347900	0,229
5,297	2138	364	345200	0,244
5,612	2127	363,8	343500	0,26
5,945	2118	363,9	342000	0,277
6,298	2108	363,2	340400	0,294
6,671	2099	362,8	339000	0,313
7,067	2088	363,3	337300	0,333
7,487	2079	362,6	335900	0,355
7,931	2068	362,7	334100	0,378
8,401	2056	361,9	332200	0,402
8,9	2043	361,4	330200	0,429
9,428	2030	360,7	328200	0,457
9,988	2015	359,7	325800	0,488
10,58	1998	358,8	323000	0,521
11,21	1981	358,1	320400	0,557
11,87	1959	355,9	316900	0,596
12,58	1939	354,6	313700	0,638
13,32	1914	352,3	309800	0,685
14,11	1888	349,4	305600	0,735
14,95	1860	346,6	301100	0,79
15,84	1830	343	296300	0,851
16,78	1799	340	291400	0,916
17,78	1773	337,3	287200	0,985
18,83	1747	334,3	283000	1,059
19,95	1721	331,9	278900	1,138
21,13	1694	329,2	274600	1,225
22,39	1668	326,5	270500	1,317
23,71	1641	323,8	266100	1,418
25,12	1611	320,9	261500	1,529
26,61	1583	318,5	256900	1,649
28,19	1555	315,9	252500	1,777
29,86	1525	313,6	247800	1,918
31,64	1494	311,6	243000	2,072
33,51	1463	308	237900	2,242
35,5	1429	306,8	232600	2,43
37,61	1390	303,4	226400	2,644
39,84	1345	299,4	219300	2,892

Continuação da Tabela T.6.3

42,21	1294	295,2	211200	3,181
44,71	1244	291,2	203300	3,501
47,37	1194	287,1	195400	3,858
50,18	1141	282,8	187000	4,27
53,16	1080	278,2	177500	4,766
56,31	1013	272,9	167000	5,365
59,65	937,8	266,7	155200	6,118
63,19	850,1	259,6	141500	7,11
66,95	745,9	250,3	125200	8,508
70,92	620,7	238,1	105800	10,67
75,14	465,4	220,6	81970	14,59
79,62	271,3	188	52530	24,12
84,37	101,6	131,2	26410	50,84
89,39	27,25	74,89	12680	112,2
94,7	7,993	41,26	6690	225,3
100,3	3,406	27,83	4463	357,7
106,3	1,944	21,8	3483	485,5
112,5	1,304	18,38	2933	610,8
119,2	0,941	16,14	2573	737,2
126,3	0,713	14,52	2314	868,3
133,8	0,553	13,3	2119	1005
141,7	0,432	12,32	1962	1149
150,1	0,353	11,5	1831	1305

7. Tempo de envelhecimento: 60 minutos

Análise I

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	1621	292,9	262200	0,304
5,298	1600	287,5	258700	0,326
5,612	1577	286,8	255000	0,35
5,945	1558	286,4	252100	0,375
6,298	1538	284,2	248900	0,403
6,672	1516	282,1	245400	0,433
7,067	1492	279,5	241600	0,466
7,487	1468	276,1	237700	0,501
7,931	1443	272,3	233800	0,54
8,402	1419	268,6	229800	0,582
8,9	1396	264,6	226200	0,626
9,429	1375	261	222800	0,674
9,988	1358	258,3	219900	0,723
10,58	1343	256,4	217600	0,774
11,21	1332	255,1	215800	0,827
11,87	1322	254,8	214300	0,882
12,58	1313	255,3	212900	0,941
13,33	1305	254,8	211600	1,002
14,12	1295	255,5	210100	1,069
14,95	1287	255,9	208900	1,139
15,84	1278	256,7	207500	1,215
16,78	1269	257,5	206100	1,296
17,78	1258	258,5	204400	1,384
18,83	1248	259,4	202800	1,478
19,95	1234	259,9	200700	1,582
21,13	1220	259,9	198500	1,695
22,39	1202	259,2	195700	1,82
23,72	1179	257,6	192000	1,966
25,12	1148	254	187200	2,137
26,61	1110	249,3	181100	2,34
28,19	1067	243,6	174200	2,576
29,87	1026	239,2	167700	2,835
31,64	991,6	236,1	162200	3,104
33,52	957,4	234	156900	3,401
35,51	921,8	231,2	151300	3,736
37,61	880,3	227,6	144700	4,137
39,85	835,4	223,5	137600	4,608

Continuação da Tabela T.7.1

42,21	785,8	219,1	129800	5,175
44,72	731,2	214,6	121300	5,869
47,37	669,3	208,9	111600	6,757
50,19	599,2	202,5	100700	7,935
53,17	514,1	194,3	87470	9,674
56,33	412,4	182,9	71790	12,49
59,68	284,5	164,8	52330	18,15
63,24	150,5	134,3	32100	31,36
67,01	56,79	92,74	17310	61,62
71,01	17,6	53,38	8945	126,3
75,22	6,267	32,8	5315	225,3
79,67	3,09	23,76	3813	332,5
84,39	1,898	19,23	3076	436,7
89,39	1,311	16,5	2634	540,1
94,68	0,982	14,62	2332	646,2
100,3	0,748	13,26	2113	755,3
106,2	0,588	12,18	1941	870,9
112,5	0,47	11,31	1801	994,2
119,2	0,385	10,57	1683	1127
126,2	0,312	9,937	1582	1270
133,7	0,264	9,379	1493	1425
141,6	0,218	8,896	1416	1592
150	0,182	8,469	1348	1771

Análise II

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	1803	303,9	290900	0,274
5,298	1783	310,4	288100	0,293
5,612	1770	307	285900	0,312
5,945	1758	306,2	284000	0,333
6,298	1745	304,5	281900	0,356
6,671	1731	304,7	279700	0,38
7,067	1717	303,5	277500	0,405
7,487	1701	301,6	275000	0,433
7,931	1685	300,5	272400	0,463
8,402	1668	299,5	269800	0,496
8,9	1652	296,7	267100	0,53
9,428	1634	295,6	264300	0,568
9,988	1618	293,2	261700	0,608
10,58	1602	291	259100	0,65
11,21	1586	290,1	256600	0,695
11,87	1572	288,7	254300	0,743
12,58	1556	287,5	251900	0,795
13,32	1543	287	249700	0,849
14,12	1529	286,1	247600	0,907
14,95	1517	285,7	245700	0,969
15,84	1505	285,3	243800	1,034
16,78	1493	285,2	241800	1,104
17,78	1481	285,6	240100	1,178
18,83	1471	286,1	238500	1,257
19,95	1460	286,7	236800	1,341
21,13	1449	287,4	235100	1,431
22,39	1437	288,1	233200	1,528
23,72	1423	288,2	231000	1,634
25,12	1405	287,8	228300	1,751
26,61	1384	286,9	225000	1,883
28,19	1357	284,8	220700	2,033
29,87	1321	281,3	214900	2,212
31,64	1273	275,4	207200	2,43
33,52	1220	269	198900	2,682
35,51	1179	264,2	192300	2,939
37,61	1143	261,5	186600	3,207
39,84	1107	259,6	181000	3,503
42,21	1067	256,6	174700	3,846

Continuação da Tabela T.7.2

44,71	1021	253,1	167500	4,249
47,37	968,8	248,6	159200	4,736
50,18	912,4	244	150300	5,313
53,16	847,8	239,2	140200	6,035
56,31	776,3	232,8	129000	6,949
59,66	694,3	225,6	116200	8,172
63,2	597,8	216,3	101200	9,941
66,96	480,6	203,6	83070	12,83
70,94	334,7	183,9	60780	18,58
75,17	170,3	149,2	36030	33,2
79,66	55,3	96,26	17670	71,76
84,39	15,41	54,42	9001	149,2
89,4	5,044	32,38	5216	272,8
94,69	2,632	23,89	3825	394
100,3	1,638	19,5	3114	512,6
106,2	1,139	16,78	2677	631,7
112,5	0,833	14,94	2381	752,2
119,2	0,638	13,57	2163	877,3
126,3	0,507	12,5	1990	1010
133,7	0,403	11,63	1851	1150
141,7	0,335	10,88	1732	1301
150,1	0,274	10,25	1633	1463

Análise III

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	2156	364,5	347900	0,229
5,297	2138	364	345200	0,244
5,612	2127	363,8	343500	0,26
5,945	2118	363,9	342000	0,277
6,298	2108	363,2	340400	0,294
6,671	2099	362,8	339000	0,313
7,067	2088	363,3	337300	0,333
7,487	2079	362,6	335900	0,355
7,931	2068	362,7	334100	0,378
8,401	2056	361,9	332200	0,402
8,9	2043	361,4	330200	0,429
9,428	2030	360,7	328200	0,457
9,988	2015	359,7	325800	0,488
10,58	1998	358,8	323000	0,521
11,21	1981	358,1	320400	0,557
11,87	1959	355,9	316900	0,596
12,58	1939	354,6	313700	0,638
13,32	1914	352,3	309800	0,685
14,11	1888	349,4	305600	0,735
14,95	1860	346,6	301100	0,79
15,84	1830	343	296300	0,851
16,78	1799	340	291400	0,916
17,78	1773	337,3	287200	0,985
18,83	1747	334,3	283000	1,059
19,95	1721	331,9	278900	1,138
21,13	1694	329,2	274600	1,225
22,39	1668	326,5	270500	1,317
23,71	1641	323,8	266100	1,418
25,12	1611	320,9	261500	1,529
26,61	1583	318,5	256900	1,649
28,19	1555	315,9	252500	1,777
29,86	1525	313,6	247800	1,918
31,64	1494	311,6	243000	2,072
33,51	1463	308	237900	2,242
35,5	1429	306,8	232600	2,43
37,61	1390	303,4	226400	2,644
39,84	1345	299,4	219300	2,892
42,21	1294	295,2	211200	3,181

Continuação da Tabela T.7.3

44,71	1244	291,2	203300	3,501
47,37	1194	287,1	195400	3,858
50,18	1141	282,8	187000	4,27
53,16	1080	278,2	177500	4,766
56,31	1013	272,9	167000	5,365
59,65	937,8	266,7	155200	6,118
63,19	850,1	259,6	141500	7,11
66,95	745,9	250,3	125200	8,508
70,92	620,7	238,1	105800	10,67
75,14	465,4	220,6	81970	14,59
79,62	271,3	188	52530	24,12
84,37	101,6	131,2	26410	50,84
89,39	27,25	74,89	12680	112,2
94,7	7,993	41,26	6690	225,3
100,3	3,406	27,83	4463	357,7
106,3	1,944	21,8	3483	485,5
112,5	1,304	18,38	2933	610,8
119,2	0,941	16,14	2573	737,2
126,3	0,713	14,52	2314	868,3
133,8	0,553	13,3	2119	1005
141,7	0,432	12,32	1962	1149
150,1	0,353	11,5	1831	1305

8. Tempo de envelhecimento: 120 minutos

Análise I

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	1569	235,3	252500	0,315
5,298	1575	259,2	254100	0,332
5,612	1590	256,8	256400	0,348
5,945	1598	254,8	257600	0,367
6,298	1597	254,2	257400	0,389
6,672	1594	253,3	256900	0,413
7,067	1590	253,3	256200	0,439
7,487	1586	254,4	255700	0,466
7,931	1584	255,4	255300	0,494
8,402	1581	256,6	255000	0,524
8,9	1580	257,8	254800	0,556
9,428	1579	259,1	254600	0,589
9,988	1577	260,6	254500	0,625
10,58	1576	261,9	254200	0,662
11,21	1573	263,4	253800	0,703
11,87	1570	265,1	253400	0,746
12,58	1567	266,4	252900	0,792
13,32	1561	267,8	252100	0,841
14,12	1555	268,9	251100	0,895
14,95	1547	270	250000	0,952
15,84	1541	271,4	249000	1,013
16,78	1532	272,6	247700	1,078
17,78	1524	273,8	246500	1,148
18,83	1513	274,1	244700	1,225
19,95	1499	274,3	242500	1,309
21,13	1484	274	240100	1,401
22,39	1464	273,2	237000	1,503
23,71	1442	272,1	233600	1,616
25,12	1420	271,5	230000	1,738
26,61	1394	271,1	226000	1,874
28,19	1365	270,6	221500	2,026
29,87	1330	268,7	216000	2,201
31,64	1287	264,6	209200	2,407
33,52	1238	258,9	201300	2,65
35,51	1188	253,3	193300	2,923
37,61	1143	249,3	186200	3,215
39,84	1098	246,3	179100	3,541

Continuação da Tabela T.8.1

42,21	1049	242,9	171400	3,92
44,71	991,4	238,8	162300	4,385
47,37	932,9	234,2	153100	4,925
50,18	867	229,3	142700	5,595
53,16	793,9	223,9	131300	6,444
56,32	711,7	217,6	118400	7,567
59,66	612,2	209,9	103000	9,219
63,21	489,1	199,8	84090	11,96
66,97	334	184,1	60700	17,56
70,96	161,5	156,2	35760	31,59
75,19	55,9	104,1	18800	63,65
79,66	18,92	61,25	10200	124,3
84,39	7,17	37,61	6094	220,4
89,4	3,228	25,83	4143	343,4
94,69	1,817	19,71	3151	478,3
100,3	1,145	16,12	2572	620,7
106,2	0,785	13,8	2201	768,4
112,5	0,567	12,24	1950	918,6
119,2	0,441	11,09	1767	1074
126,2	0,343	10,21	1626	1235
133,7	0,273	9,498	1512	1407
141,6	0,222	8,894	1416	1592
150	0,184	8,379	1334	1790

Análise II

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	2067	312,1	332600	0,239
5,297	2053	308,2	330500	0,255
5,612	2045	308	329100	0,271
5,945	2038	309	328100	0,288
6,298	2033	310,2	327300	0,306
6,671	2025	311,5	326100	0,326
7,067	2020	312,1	325300	0,346
7,487	2012	312,9	324100	0,368
7,931	2007	313,4	323200	0,391
8,401	2000	314	322200	0,415
8,9	1994	314,7	321300	0,441
9,428	1987	315,4	320300	0,469
9,988	1982	315,8	319400	0,498
10,58	1976	316,5	318400	0,529
11,21	1967	317	317100	0,563
11,87	1958	317,4	315700	0,599
12,58	1948	317,4	314100	0,637
13,32	1934	317,3	311900	0,68
14,11	1919	316,3	309500	0,726
14,95	1898	315,2	306200	0,777
15,84	1874	312,9	302500	0,834
16,78	1849	310,8	298400	0,895
17,78	1820	307,8	293700	0,963
18,83	1793	304,8	289400	1,036
19,95	1764	301,9	284800	1,115
21,13	1736	298,8	280400	1,2
22,39	1707	296,4	275700	1,292
23,71	1679	293,8	271200	1,392
25,12	1649	290,9	266400	1,501
26,61	1618	287,9	261600	1,619
28,19	1588	285,4	256800	1,748
29,86	1557	282,9	251800	1,887
31,64	1525	280,3	246800	2,04
33,51	1492	278,1	241500	2,208
35,5	1461	276,7	236600	2,388
37,61	1430	275,4	231900	2,582
39,84	1393	273	225900	2,807
42,21	1345	269,2	218300	3,077

Continuação da Tabela T.8.2

44,71	1292	265,6	210000	3,389
47,37	1242	262,1	202000	3,732
50,18	1188	258,3	193500	4,127
53,16	1129	254,3	184100	4,595
56,31	1063	250,2	173700	5,158
59,65	982,5	245,3	161200	5,891
63,19	892,1	240	147000	6,841
66,95	783,9	233	130200	8,187
70,92	645,1	224,7	108700	10,38
75,14	462,1	211,7	80890	14,78
79,62	232,4	185,1	47280	26,8
84,36	69,41	121,3	22240	60,36
89,39	18,36	63,34	10500	135,5
94,7	5,801	35,62	5744	262,4
100,3	2,494	23,62	3780	422,4
106,3	1,423	18,14	2896	583,9
112,5	0,933	15,11	2409	743,5
119,2	0,665	13,23	2108	900,2
126,3	0,485	11,84	1886	1066
133,7	0,379	10,88	1733	1228
141,7	0,302	10,1	1609	1401
150	0,246	9,456	1506	1586

Análise III

Tensão (Pa)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Deformação (%)
5,001	1970	358,7	318700	0,25
5,297	1957	353,8	316500	0,266
5,612	1947	350,7	314900	0,284
5,945	1936	350,1	313100	0,302
6,298	1927	349,3	311600	0,322
6,671	1915	349	309800	0,343
7,067	1903	348,1	308000	0,365
7,487	1891	346,8	305900	0,389
7,931	1875	346,9	303500	0,416
8,402	1861	344,7	301300	0,444
8,9	1845	343,1	298600	0,474
9,428	1824	340,7	295300	0,508
9,988	1805	339,4	292300	0,544
10,58	1783	336,5	288800	0,583
11,21	1763	333,3	285500	0,625
11,87	1741	331,4	282100	0,67
12,58	1720	328,1	278700	0,718
13,32	1701	326,4	275600	0,769
14,12	1683	324,7	272800	0,823
14,95	1668	323,1	270300	0,88
15,84	1656	323,1	268500	0,939
16,78	1647	323,6	267100	1
17,78	1640	324,8	266000	1,064
18,83	1633	326	265000	1,131
19,95	1626	327,4	264000	1,203
21,13	1617	328,2	262600	1,281
22,39	1605	328	260800	1,366
23,71	1584	326,7	257300	1,467
25,12	1566	324,9	254500	1,571
26,61	1545	323,5	251200	1,686
28,19	1522	322,4	247600	1,812
29,87	1494	321,7	243300	1,954
31,64	1463	319,7	238300	2,113
33,51	1422	315,9	231900	2,3
35,5	1378	310,9	224800	2,513
37,61	1329	305,1	217000	2,759
39,84	1285	300,7	210000	3,02
42,21	1241	297,6	203100	3,308

Continuação da Tabela T.8.3

44,71	1193	294,3	195500	3,64
47,37	1140	290	187200	4,027
50,18	1080	285,1	177700	4,494
53,16	1013	280,2	167200	5,058
56,31	941,9	274,3	156100	5,74
59,65	858,6	267,8	143100	6,633
63,2	762,6	259,3	128200	7,846
66,95	647,9	248,2	110400	9,65
70,93	507,9	232,7	88910	12,7
75,15	340,8	209	63620	18,8
79,63	165,3	166,4	37330	33,95
84,37	57,65	109,2	19660	68,31
89,38	18,54	65,24	10790	131,8
94,68	7,393	42,51	6867	219,4
100,3	3,876	31,44	5042	316,6
106,2	2,452	25,27	4040	418,5
112,5	1,685	21,45	3425	523
119,2	1,222	18,88	3012	630
126,3	0,928	17,01	2711	741,4
133,8	0,73	15,55	2477	859,4
141,7	0,581	14,38	2290	984,5
150,1	0,467	13,42	2136	1118

ANEXO III

Análise da TIAC.

9. Primeira análise

Temperatura (°C)	Viscosidade (mPa.s)	Tempo (min)
49,66	23,72	0,623
49,28	24,87	1,244
48,93	29,81	1,866
48,48	31,35	2,487
47,97	29,25	3,109
47,44	25,96	3,731
47,2	24,72	4,352
46,7	29,8	4,974
46,41	31,98	5,595
45,97	30,12	6,217
45,54	27,1	6,839
45,16	27,34	7,46
44,69	32,72	8,082
44,35	34,79	8,704
43,95	33,55	9,325
43,58	31,75	9,947
43,08	30,21	10,57
42,77	36,15	11,19
42,39	39,06	11,81
41,93	38,5	12,43
41,57	35,78	13,05
41,17	32,73	13,68
40,74	40,17	14,3
40,32	43,14	14,92
39,92	45,3	15,54
39,39	40,06	16,16
39,06	37,09	16,78
38,77	42,73	17,41
38,2	47,62	18,03
37,88	48,32	18,65
37,53	49,53	19,27

Continuação da Tabela T.9

37	41,88	19,89
36,67	48,7	20,51
36,32	55,65	21,14
35,84	57,31	21,76
35,54	52,85	22,38
35,01	48,3	23
34,76	53,26	23,62
34,33	59,93	24,24
33,82	64,83	24,87
33,35	59,96	25,49
33	56,66	26,11
32,68	60,44	26,73
32,26	64,86	27,35
31,82	68,8	27,97
31,41	68,3	28,6
31,07	62,11	29,22
30,59	66,79	29,84
30,18	72,96	30,46
29,72	77,89	31,08
29,42	76,97	31,7
29,01	71,67	32,33
28,57	76,61	32,95
28,19	82,29	33,57
27,84	88,2	34,19
27,54	88,39	34,81
26,94	82,22	35,43
26,53	85,33	36,05
26,21	90,67	36,68
25,81	97,56	37,3
25,4	101	37,92
24,87	99,62	38,54
24,7	160,2	39,16
24,19	252,6	39,78
23,72	324,4	40,41
23,37	380,2	41,03
22,93	416,9	41,65
22,56	391,7	42,27
22,06	404,7	42,89
21,75	422,4	43,51
21,34	443,5	44,14

Continuação da Tabela T.9

20,91	520,5	44,76
20,57	663,1	45,38
20,05	1070	46
19,64	2192	46,62
19,36	4267	47,24
19,01	6803	47,87
18,57	9807	48,49
18,12	12910	49,11
17,69	16040	49,73
17,28	18550	50,35
16,85	20300	50,97
16,53	21540	51,6
16,11	22170	52,22
15,71	22470	52,84
15,39	23080	53,46
14,91	23930	54,08
14,48	24090	54,7
14,07	24580	55,32
13,69	25130	55,95
13,18	26090	56,57

10. Segunda análise

Temperatura (°C)	Viscosidade (mPa.s)	Tempo (min)
49,57	31,15	0,623
49,27	32,49	1,244
48,75	31,13	1,866
48,51	25,66	2,488
48,08	27,56	3,109
47,63	32,7	3,731
47,21	35,33	4,352
46,82	35,61	4,974
46,41	30,28	5,596
45,98	33,36	6,217
45,51	37,64	6,839
45,08	40,55	7,461
44,7	40,14	8,082
44,34	35,62	8,704

Continuação da Tabela T.10

43,93	38,22	9,325
43,5	41,73	9,947
43,01	44,46	10,57
42,75	45,39	11,19
42,39	41,34	11,81
41,86	42,35	12,43
41,54	45,85	13,06
41,11	48,6	13,68
40,69	49,31	14,3
40,36	45,04	14,92
39,84	49,2	15,54
39,51	49,47	16,16
39,11	52,74	16,78
38,72	52,15	17,41
38,32	49,93	18,03
37,89	48,72	18,65
37,57	52,35	19,27
36,97	56,54	19,89
36,68	55,96	20,51
36,28	53	21,14
35,98	53,55	21,76
35,4	55,51	22,38
35,09	58,29	23
34,7	60,1	23,62
34,32	56,49	24,24
33,97	56,55	24,87
33,39	57,8	25,49
33,07	61,87	26,11
32,7	63,88	26,73
32,24	60,9	27,35
31,91	61,35	27,97
31,52	61,1	28,6
31,05	65,54	29,22
30,57	68,62	29,84
30,27	66,21	30,46
29,84	65,89	31,08
29,44	66,98	31,7
29,02	70,62	32,33

Continuação da Tabela T.10

28,65	74,14	32,95
28,22	73,7	33,57
27,76	73,07	34,19
27,33	72,76	34,81
27,05	79,37	35,43
26,53	84,31	36,05
26,12	84,97	36,68
25,77	84,51	37,3
25,41	82,73	37,92
24,96	88,92	38,54
24,63	95,44	39,16
24,22	109,6	39,78
23,77	148,1	40,41
23,32	209,8	41,03
22,89	249	41,65
22,65	287,7	42,27
22,26	311,9	42,89
21,7	323,3	43,51
21,27	336,1	44,14
21,01	383,1	44,76
20,5	500	45,38
20,12	691,8	46
19,81	1425	46,62
19,38	2883	47,24
18,89	5078	47,87
18,49	7728	48,49
18,2	10840	49,11
17,76	13870	49,73
17,23	16730	50,35
16,9	19230	50,97
16,58	20840	51,6
16,07	22260	52,22
15,8	23120	52,84
15,34	24270	53,46
14,96	24740	54,08
14,5	25610	54,7
14	26580	55,32
13,65	27360	55,95
13,31	28150	56,57
12,91	29450	57,19

ANEXO IV

Análise do Ponto de Fluidez.

11. Primeira análise

Temperatura (°C)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Tempo (min)
49,22	0,001408	0,205	32,61	0,997
48,55	0,001497	0,211	33,54	2,025
47,83	0,001486	0,217	34,54	2,992
47,13	0,001481	0,224	35,66	4,016
46,21	0,001549	0,231	36,79	4,986
45,47	0,001475	0,239	37,97	6,012
44,73	0,001464	0,247	39,25	6,982
44,1	0,00126	0,255	40,64	8,006
43,31	0,001308	0,263	41,91	8,979
42,53	0,001303	0,273	43,45	10,01
41,8	0,001217	0,283	45,01	11,03
41,04	0,001239	0,292	46,52	12
40,28	0,001183	0,303	48,25	13,03
39,48	0,00137	0,314	49,98	14
38,78	0,001305	0,326	51,84	15,02
38,06	0,001189	0,337	53,66	16
37,34	0,001184	0,35	55,68	17,02
36,41	0,001595	0,363	57,74	17,99
35,84	0,001086	0,378	60,09	19,02
34,98	0,001061	0,391	62,28	19,98
34,36	0,001032	0,408	64,86	21,01
33,56	0,000895	0,423	67,35	21,98
32,76	0,001001	0,441	70,14	23
32,04	0,001114	0,458	72,86	23,98
31,26	0,000956	0,478	76,04	25
30,6	0,000973	0,498	79,29	26,02
29,84	0,0009	0,519	82,62	27
28,97	0,000878	0,542	86,28	28,02
28,22	0,000574	0,564	89,76	28,99
27,49	0,00115	0,589	93,74	30,02
26,8	0,000844	0,614	97,79	30,99
26,08	0,000971	0,642	102,2	32,01
25,26	0,000943	0,672	107	32,98
24,45	0,002798	0,71	113	34,01

Continuação da Tabela 11.1

23,74	0,003631	0,757	120,5	34,97
23,08	0,005244	0,822	130,9	36
22,38	0,006839	0,902	143,6	36,97
21,49	0,01249	1,023	162,7	38
20,73	0,02819	1,212	192,9	39,02
20,03	0,08207	1,538	245,2	39,99
19,33	0,31	2,208	354,8	41,02
18,55	0,996	3,384	561,5	41,99
17,69	2,731	5,212	936,5	43,02
17,11	5,93	7,578	1531	43,99
16,3	11,97	10,78	2563	45,01
15,61	22,14	14,87	4244	45,98
14,77	41,11	20,77	7330	47,01
14,07	71,17	28,63	12210	47,98
13,3	119,6	39	20020	49
12,62	186,2	51,4	30740	49,98
11,88	284,6	68,32	46580	51
11,04	407,9	88,31	66420	51,98
10,21	576,5	114,4	93540	53
9,648	777,3	144,5	125800	53,97
8,844	1040	181,8	168000	55
8,034	1337	226,8	215900	55,97
7,255	1703	277,3	274600	57
6,558	2107	336,5	339600	57,97
5,85	2596	406	418200	58,99
5,004	3148	481,6	506800	60,02
5,018	3335	514,9	537100	60,38
4,982	3505	537,4	564300	60,7
5,001	3653	545,9	587800	61,03
5,022	3765	568	606000	61,35
4,991	3874	553,2	622800	61,67
4,969	3994	588,1	642400	62,05
4,994	4062	592,7	653300	62,38
4,992	4134	609,6	665100	62,7
4,995	4200	600,7	675300	63,03
4,988	4260	617,9	685100	63,35
4,983	4331	614,2	696300	63,67
4,976	4385	625,1	705000	64,05
4,997	4432	637,3	712600	64,37
4,984	4476	634,4	719500	64,7

Continuação da Tabela 11.1

4,991	4521	633,6	726600	65,02
4,981	4545	653,7	730700	65,34
5,013	4588	650,2	737500	65,67
4,975	4630	653,1	744100	66,05
4,983	4655	660,7	748300	66,37
4,969	4679	646	751800	66,69
5,033	4736	649,7	760800	67,02
4,981	4748	673,2	763300	67,34
4,998	4755	669,4	764300	67,71
4,993	4804	650,6	771500	68,04
5,019	4821	668,6	774600	68,36
4,969	4870	672,2	782400	68,69
5,002	4873	664,1	782700	69,01
4,977	4885	676,8	784900	69,33
5,014	4904	678,9	788000	69,71
4,989	4927	689,7	791900	70,04

12. Segunda análise

Temperatura (°C)	G' (Pa)	G'' (Pa)	Viscosidade (mPa.s)	Tempo (min)
49,21	0,000853	0,221	35,17	0,997
48,57	0,000951	0,227	36,2	2,021
47,81	0,001128	0,234	37,23	2,99
46,86	0,001061	0,242	38,5	4,013
46,33	0,000936	0,249	39,67	4,98
45,47	0,001334	0,257	40,96	6,004
44,72	0,001448	0,266	42,35	7,031
44,06	0,001139	0,275	43,72	8,002
43,25	0,001054	0,284	45,24	9,023
42,58	0,001017	0,294	46,75	9,991
41,8	0,001132	0,304	48,4	11,01
41	0,000898	0,315	50,06	11,98
40,21	0,000762	0,325	51,76	13
39,47	0,001153	0,337	53,64	14,03
38,76	0,001324	0,349	55,59	15
37,91	0,001215	0,362	57,63	16,02
37,21	0,000976	0,375	59,74	16,99
36,5	0,001084	0,389	61,98	18,01

Continuação da Tabela 11.2

35,74	0,000886	0,405	64,38	19,03
34,94	0,000921	0,42	66,85	20
34,2	0,001037	0,437	69,6	21,02
33,49	0,000895	0,454	72,2	21,99
32,67	0,000992	0,472	75,16	23,02
32,09	0,001055	0,491	78,18	23,99
31,27	0,000643	0,511	81,35	25,01
30,6	0,000906	0,532	84,7	25,98
29,76	0,000978	0,555	88,37	27
29,03	0,000993	0,58	92,24	28,03
28,28	0,000862	0,604	96,14	28,99
27,46	0,000832	0,63	100,3	30,02
26,82	0,000976	0,656	104,4	30,99
26,08	0,001192	0,686	109,2	32,01
25,32	0,00092	0,718	114,2	32,98
24,54	0,000902	0,758	120,7	34,01
23,83	0,00134	0,811	129	34,97
23,11	0,002828	0,885	140,9	36
22,22	0,005554	0,982	156,2	37,02
21,56	0,01147	1,115	177,4	37,99
20,75	0,03473	1,332	212,1	39,01
20,03	0,09941	1,679	267,7	39,98
19,19	0,314	2,352	377,6	41,01
18,55	0,933	3,454	569,5	41,98
17,7	2,417	5,178	909,5	43
17,05	5,222	7,462	1450	43,97
16,33	10,38	10,58	2359	45
15,6	19,67	14,77	3915	46,02
14,81	34,44	19,95	6334	46,99
14	61,73	28,14	10800	48,01
13,33	98,37	36,92	16720	48,98
12,54	154,4	48,76	25770	50,01
11,82	229,9	63,51	37960	50,98
11,16	336,2	82,45	55090	52
10,3	467	104,9	76170	52,97
9,539	641	133,5	104200	54
8,873	841,7	165,6	136500	54,97

Continuação da Tabela 11.2

8,075	1099	207,2	177900	55,99
7,306	1407	255,8	227500	57,01
6,573	1745	308,6	282000	57,98
5,82	2155	374,8	348200	59
4,996	2594	444,9	418800	59,97
5,016	2827	477,4	456300	60,44
5,014	2980	503,1	481000	60,81
5,012	3117	533,7	503200	61,19
5,021	3223	535,4	519900	61,57
5,017	3315	538,9	534500	61,89
5,019	3395	551	547300	62,27
5,004	3483	556,7	561400	62,65
4,984	3548	568	571900	63,02
5,024	3608	578	581500	63,4
5,01	3670	579	591400	63,78
5,067	3715	583,3	598600	64,15
5,01	3770	584,8	607200	64,53
5,022	3813	598,6	614300	64,91
4,985	3845	603,4	619500	65,29
4,992	3882	599,2	625100	65,66
4,996	3929	602	632600	66,04
5,004	3960	615,6	637800	66,42
5,018	3995	613,7	643200	66,79
4,979	4033	626,6	649600	67,17
5,012	4050	621,8	652100	67,54
4,953	4086	628,9	658000	67,92
4,986	4113	627,7	662100	68,3
4,969	4145	634,6	667400	68,67
5,013	4163	631	670200	69,05
4,985	4190	633,4	674500	69,43
4,999	4208	640,9	677500	69,8
5,009	4224	648,8	680100	70,18
5,024	4256	648,1	685200	70,55
4,988	4273	639,1	687600	70,88
4,98	4283	645,8	689400	71,26

Gráficos obtidos para o ponto de fluidez.

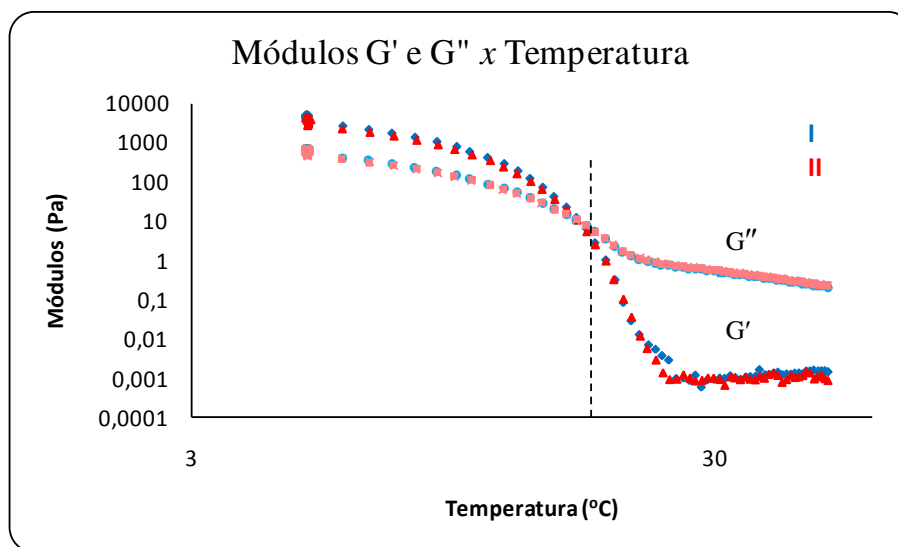
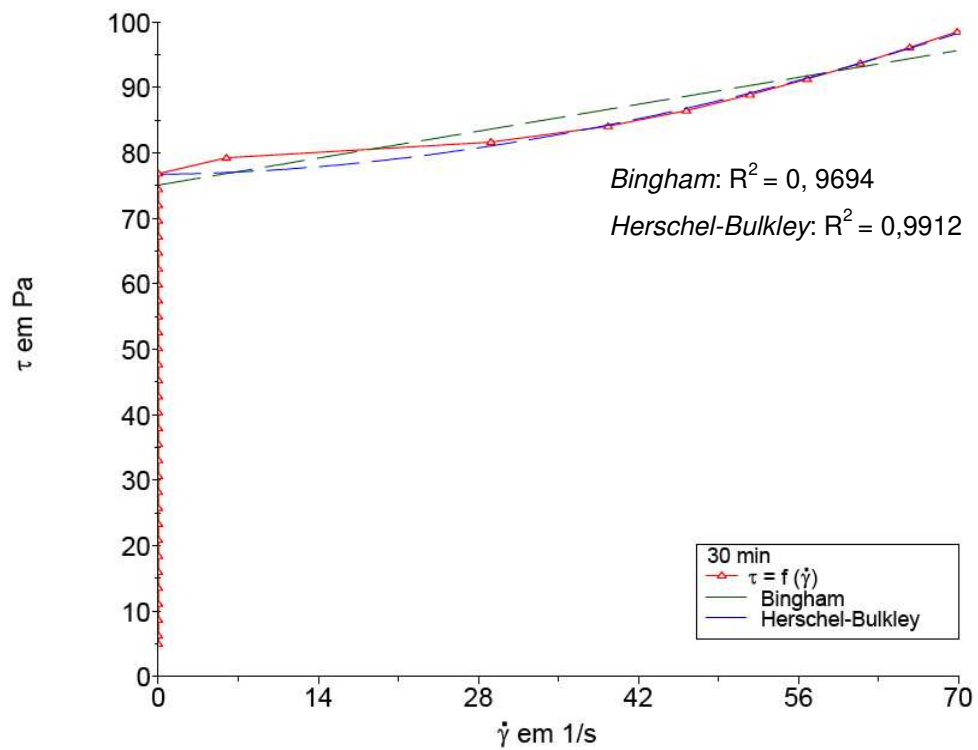


Figura A.11 – Avaliação do comportamento dos parâmetros G' e G'' durante um processo de resfriamento, em relação à queda temperatura

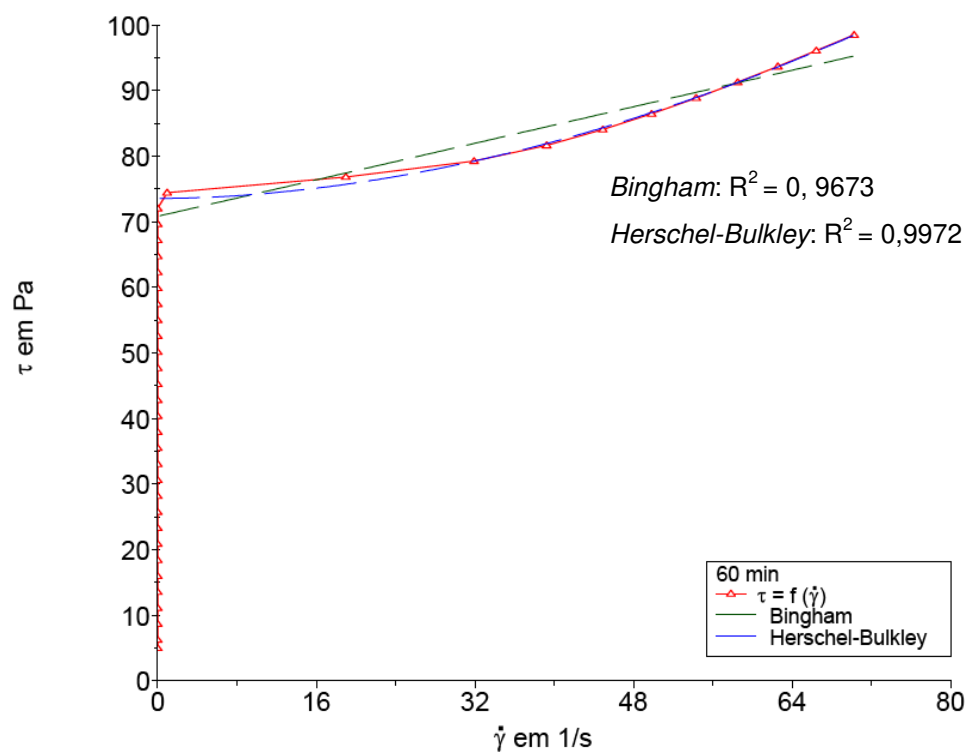
ANEXO V

Comparação dos dados coletados com os modelos matemáticos fornecidos pelo programa, considerando o melhor ajuste.

1. Tempo de envelhecimento: 30 minutos



2. Tempo de envelhecimento: 60 minutos



3. Tempo de envelhecimento: 120 minutos

