



PREVISÃO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE GÉIS PARAFÍNICOS BASEADA NA TEORIA DE OBJETOS FRACTAIS

André da Silva Guimarães

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Márcio Nele de Souza
Príamo Albuquerque Melo
Junior

Rio de Janeiro
Agosto de 2021

PREVISÃO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE GÉIS PARAFÍNICOS
BASEADA NA TEORIA DE OBJETOS FRACTAIS

André da Silva Guimarães

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Orientadores: Márcio Nele de Souza
Príamo Albuquerque Melo Junior

Aprovada por: Prof. Márcio Nele de Souza
Prof. Príamo Albuquerque Melo Junior
Prof. Roney Leon Thompson
Prof. Rogério Luz Pagano

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
AGOSTO DE 2021

Guimarães, André da Silva

Previsão de propriedades reológicas de géis parafínicos baseada na teoria de objetos fractais/André da Silva Guimarães. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2021.

XXIII, 116 p.: il.; 29, 7cm.

Orientadores: Márcio Nele de Souza

Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2021.

Referências Bibliográficas: p. 106 – 116.

1. Dimensão Fractal. 2. Petróleo Parafínico. 3. Propriedades reológicas. I. Souza, Márcio Nele de *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

"Poderia eu olhar para alguma coisa que todos tem olhado por muito tempo e encontrar algo dramaticamente novo?" (Benoît Mandelbrot).

Agradecimentos

Presto meus agradecimentos primeiramente a Deus, pois Ele é "a fortaleza do meu coração e minha herança para sempre" (Sl. 73:26), a toda minha família, especialmente a meus pais, Elias e Luzinete, meus irmãos e sobrinhos, que são minha motivação e suporte. Também a Stefanni por andar lado a lado comigo durante esse período.

A Márcio, Príamo e Thiago, pelas nossas reuniões, que resultaram para mim em muito aprendizado. Sou imensamente grato por pelo apoio e direcionamentos de vocês. Agradeço também ao Thiago pelo suporte na parte experimental e pelo esclarecimento de muitas dúvidas que tive durante esse percurso. Certamente, "onde não há conselhos fracassam os projetos, mas com os muitos conselheiros há bom êxito" (Pv. 15:22).

Meus agradecimentos também aos colegas de laboratório do EngeCol pelo acolhimento e aos meus amigos da turma de Engenharia Química do PEQ de 2019.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PREVISÃO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE GÉIS PARAFÍNICOS BASEADA NA TEORIA DE OBJETOS FRACTAIS

André da Silva Guimarães

Agosto/2021

Orientadores: Márcio Nele de Souza

Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

A gelificação de petróleos parafínicos é um problema grave na indústria petrolífera, pois o gel formado devido ao resfriamento do óleo no tubo pode causar o bloqueio da linha de transporte. Nesse cenário, é importante dispor de modelos matemáticos que conciliem a cinética de formação do gel com as propriedades reológicas do fluido para auxiliar em situações de retomada de operação, especialmente na predição da tensão de escoamento. Diante disso, o objetivo desse trabalho foi o estudo e desenvolvimento de modelos cinéticos e reológicas para petróleos parafínicos sob a ótica da teoria de objetos fractais. Para isso, a cinética de formação do gel foi estudada através do processamento e análise de imagens de microscopia de luz polarizada e da calorimetria diferencial de varredura, e as suas propriedades reológicas foram investigadas através de ensaios dinâmicos de varredura de tensão oscilatória. Esses ensaios foram realizados utilizando óleos modelo com frações de parafina de 2,5, 5,0 e 7,5 % m/m e taxas de resfriamento de 0,50, 0,75, 1,00 °C·min⁻¹. Com os dados experimentais obtidos, foi elaborado um modelo cinético para predição da fração mássica de parafina precipitada, sendo esta, conciliada por meio de modelos de escala com a deformação crítica, o módulo elástico e a tensão de escoamento do gel. Os modelos desenvolvidos foram então aplicados em uma simulação de parada operacional numa tubulação, por meio da qual foi possível estimar a tensão de escoamento no tubo. Os resultados obtidos apontam a forte influência da fração de parafina precipitada e da taxa de resfriamento nas propriedades reológicas obtidas. Dessa forma, com a metodologia proposta foi possível expandir os estudos realizados em escala laboratorial para uma aplicação na indústria por meio de um modelo matemático que integra os efeitos da cinética nas propriedades reológicas do fluido.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

PREDICTION OF RHEOLOGICAL PROPERTIES OF WAXY OILS BASED ON FRACTAL OBJECTS THEORY

André da Silva Guimarães

August/2021

Advisors: Márcio Nele de Souza

Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

The gelation of waxy oils is a meaningful problem in the oil industry, because the gel formed due to the cooling of the oil in the pipe can cause blockage of the line. In this scenario, it is important to have mathematical models that reconcile the kinetics of gel formation with the rheological properties of the fluid to assist in situations of resumption of operation, especially in predicting the yield stress. Therefore, the objective of this work was to study and develop kinetic and rheological models for paraffinic oils from the perspective of fractal object theory. To this end, the kinetics of gel formation was studied through the processing and analysis of polarized light microscopy images and differential scanning calorimetry, and its rheological properties were investigated through dynamic oscillatory stress sweep tests. These tests were carried out using model oils with paraffin fractions of 2.5, 5.0 and 7.5 % wt and cooling rates of 0.50, 0.75, 1.00 °C·min⁻¹. With the experimental data obtained, a kinetic model was developed for predicting the mass fraction of precipitated wax, and this, reconciled through scaling models with the critical deformation, elastic modulus and yield stress of the gel. The developed models were then applied to a simulation of operational shutdown in a pipeline, through which it was possible to estimate the yield stress in the pipe. The results obtained point to the strong influence of the precipitated wax fraction and the cooling rate on the rheological properties obtained. Thus, with the proposed methodology it was possible to expand the studies performed on a laboratory scale for an application in industry through a mathematical model that integrates the effects of kinetics in the rheological properties of the fluid.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xvii
Lista de Símbolos	xviii
1 Introdução	1
2 Revisão da Literatura	3
2.1 Cenário, desafios e perspectivas	3
2.2 Abordagens para o estudo da gelificação	5
2.3 Aplicação da teoria de objetos fractais na determinação das proprie- dades reológicas de géis	7
2.3.1 Obtenção da dimensão fractal através de modelos reológicos .	7
2.3.2 Obtenção da dimensão fractal utilizando espalhamento de luz e processamento e análise de imagens	12
2.3.3 Evolução da dimensão fractal com o tempo	14
2.3.4 Revisão crítica sobre a aplicação da teoria de objetos fractais na área de petróleos parafínicos	16
2.4 Cinética de cristalização e gelificação de parafinas	19
2.4.1 Nucleação	19
2.4.2 Crescimento e agregação	21
3 Metodologia	22
3.1 Estudo da cinética de precipitação através da técnica de microscopia de luz polarizada	22
3.1.1 Materiais	22
3.1.2 Condições experimentais e planejamento de experimentos de microscopia	22
3.1.3 Configuração do equipamento para obtenção das imagens . . .	23
3.1.4 Processamento e análise da imagem	25
3.1.5 Obtenção das variáveis cinéticas	27

3.1.6	Tratamento dos erros	28
3.2	Experimentos de calorimetria diferencial de varredura	29
3.2.1	Amostragem do termograma	31
3.2.2	Cálculo da fração de parafina precipitada, temperaturas de transição e entalpias	32
3.2.3	Modelo cinético para a fração de parafina precipitada	33
3.2.4	Estimação dos parâmetros cinéticos do DSC	34
3.3	Ensaio de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama .	36
3.4	Experimentos reológicos	36
3.4.1	Determinação da temperatura de gelificação	37
3.4.2	Ensaio oscilatórios de varredura de amplitude de tensão . . .	38
3.4.3	Determinação das variáveis reológicas de interesse	39
3.4.4	Ensaio de viscosidade do óleo <i>spindle</i>	41
3.5	Modelos reológicos	41
3.5.1	Estimação das propriedades reológicas para cada conjunto de dados	41
3.5.2	Estimação dos parâmetros de acordo com o comportamento da deformação	42
3.5.3	Estimação dos parâmetros por taxa de resfriamento	43
3.6	Modelagem e simulação do problema de resfriamento no tubo	43
3.6.1	Balances de massa e energia	43
3.6.2	Propriedades físico-químicas	45
3.6.3	Estratégia de resolução do modelo	47
4	Resultados e Discussões	49
4.1	Microscopia de luz polarizada	49
4.1.1	Apresentação das micrografias	49
4.1.2	Discussão da qualidade da imagem com base no histograma .	49
4.1.3	Discussão das características da imagem	52
4.2	Processamento das imagens	54
4.2.1	Escolha do canal de cor	54
4.2.2	Escolha do filtro	55
4.2.3	Efeito do <i>white top hat</i>	56
4.2.4	Efeito da Laplaciana	59
4.2.5	Segmentação	61
4.3	Análise da imagem	62
4.3.1	Número de partículas e fração de área	63
4.3.2	Tamanhos característicos	64
4.3.3	Dimensões fractais e lacunaridade	65

4.4	Cinética baseada nos ensaios de DSC	67
4.4.1	Termogramas dos componentes puros	67
4.4.2	Termogramas dos óleos modelos	69
4.4.3	Estimação dos parâmetros cinéticos	71
4.5	Resultados dos experimentos reológicos	74
4.5.1	Curva de viscosidade do óleo <i>spindle</i>	74
4.5.2	Comparação entre as temperaturas de aparecimento de cristais e as temperaturas de gelificação	75
4.5.3	Resultados dos ensaios oscilatórios de varredura de amplitude de tensão	77
4.5.4	Curvas de módulo de armazenamento e deformação crítica. . .	80
4.5.5	Curvas de tensão crítica e tensão de escoamento	81
4.5.6	Sumário das propriedades reológicas	83
4.5.7	Aplicação do modelo reológico para dimensão fractal constante	85
4.5.8	Generalização do modelo para os casos de <i>strong</i> e <i>weak-link</i> .	90
4.5.9	Dinâmica do parâmetro de homotopia	92
4.6	Comparação entre as dimensões fractais obtidos por reologia e pela análise de imagens	95
4.7	Simulação do problema de resfriamento no tubo	96
4.7.1	Estudo de convergência de malha	96
4.7.2	Efeito do coeficiente de troca térmica nos perfis de tempera- tura, taxa de resfriamento e concentração	97
4.7.3	Perfis das propriedades reológicas	101
5	Conclusões	104
	Referências Bibliográficas	106

Lista de Figuras

2.1	Crescimento do número de publicações a partir da década de 90 [11].	3
2.2	Países com o maior número de publicações na área gelificação do petróleo parafínico em termos percentuais [11].	4
2.3	Número de publicações por agências financiadoras [11].	4
2.4	Número de publicações por organizações e universidades [11].	4
2.5	Representação esquemática da estrutura de um gel coloidal: as esferas representam as partículas que compõem os <i>clusters</i> ; a região delimitada pelo círculo azul representa o <i>cluster</i> ; as esferas azuis representam a ramificação principal (adaptado de SHIH <i>et al.</i> [10]). . .	9
3.1	Fluxograma das etapas de processamento das imagens.	25
3.2	Protocolo de temperatura utilizado nos ensaios de DSC.	30
3.3	Esquema da determinação da Temperatura de Aparecimento de Cristais (TIAC) e da Temperatura inicial de amostragem ($T_{inicial}$) numa curva de DSC.	31
3.4	Geometria de cilindros concêntricos ranhurados utilizada nos ensaios reológicos	37
3.5	Protocolo experimental para obtenção da temperatura de gelificação.	38
3.6	Protocolo experimental para obtenção da deformação e tensão crítica, módulo de armazenamento e tensão de escoamento.	39
3.7	Algoritmo utilizado para obtenção de G'_{VL} a partir dos ensaios reológicas	40
3.8	Algoritmo utilizado para a obtenção da deformação e tensão crítica baseado em HAGIWARA <i>et al.</i> [85].	40
4.1	Micrografias do óleo modelo com 5 % m/m de parafina resfriado a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (TIAC = $29\text{ }^{\circ}\text{C}$).	50
4.2	Histogramas referentes as micrografias de $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ e da TIAC ($29\text{ }^{\circ}\text{C}$) para o óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina e resfriado a $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	51
4.3	Histogramas referentes as micrografias de 26 , 16 e $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina e resfriado a $1\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	51

4.4	Comparação entre a imagem original e processada, sendo: a) imagem original na TIAC, b) imagem processada na TIAC, c) imagem original a 4 °C e d) imagem processada à 4 °C.	52
4.5	Comparação entre os histogramas das imagens originais e processadas na TIAC e em 4 °C	52
4.6	Comparação entre imagens com diferentes distâncias focais para um óleo modelo com concentração mássica de parafina de 2,5 % m/m resfriado a 0,5 °C·min ⁻¹ na temperatura de 4 °C.	53
4.7	Comparação entre uma micrografia em a) luz polarizada e em b) campo claro para um óleo modelo contendo 2,5 % resfriado a 0,5 °C·min ⁻¹ na temperatura de 4 °C.	54
4.8	Comparação entre os canais de cores da micrografia de 4 °C resfriada a 0,75 °C·min ⁻¹ contendo 5 % m/m de parafina	55
4.9	Efeito do tamanho de caixa na qualidade da micrografia (Amostra a 4 °C resfriada a 0,75 °C·min ⁻¹ contendo 5 % m/m de parafina). . . .	55
4.10	Comparação entre os perfis de intensidade da imagem antes e após a aplicação dos filtros de mediana para a micrografia de 4 °C resfriada a 0,75 °C·min ⁻¹ contendo 5 % m/m de parafina	56
4.11	Efeito do tamanho do raio do filtro de <i>White Top Hat</i> na micrografia de 4 °C resfriada a 0,75 °C·min ⁻¹ contendo 5 % m/m de parafina, sendo: a) raio = 7, b) raio = 11 e c) raio = 17 <i>pixels</i>	56
4.12	Efeito do <i>White Top Hat</i> nas micrografias referentes a taxa de resfriamento de 0,75 °C·min ⁻¹ e ao óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina.	57
4.13	Efeito do melhoramento por <i>Top Hat</i> no conjunto de imagens referente a taxa de resfriamento de 0,75 °C·min ⁻¹ e ao óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina.	58
4.14	Comparação entre a imagem original e imagem tratada com o filtro de Laplaciana para a micrografia de 4 °C obtida sob taxa de resfriamento de 0,75 °C·min ⁻¹ e referente ao óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina.	59
4.15	Efeito da intensidade de <i>pixel</i> subtraída da Laplaciana	60
4.16	Efeito do realçamento dos contornos por Laplaciana, sendo (a) e (c) referentes a micrografia antes do procedimento e (b) e (d) referentes a micrografia após o procedimento (micrografia à 4 °C para amostra resfriada à 0,75 °C·min ⁻¹ para o óleo de 5 % m/m).	60
4.17	Comparação das imagens segmentadas pelos algoritmos de Huang, média (<i>mean</i>) e triângulo (<i>triangle</i>) através da ferramenta <i>Threshold-Check</i> [68].	61

4.18	Conjunto de imagens binarizadas para o óleo modelo com 5 % m/m de parafina	62
4.19	Resultado da sobreposição dos contornos das imagen binarizada sobre a micrografia a 4 °C do óleo modelo com 5 % m/m de parafina	63
4.20	Número de partículas e fração de área obtidos para os óleos modelo com 2,5, 5,0 e 7,5 % m/m de parafina, resfriados às taxas de (a) 0,50 °C·min ⁻¹ , (c) 0,75 °C·min ⁻¹ e (b) 1,00 °C·min ⁻¹	63
4.21	Micrografias a 4 °C para o óleo contendo 7,5 % m/m de parafina para as taxas de 0,5 C·min ⁻¹ e 1,0 C·min ⁻¹	64
4.22	Tamanhos característicos com base nas micrografias dos óleos modelo com 2,5, 5,0 e 7,5 % m/m de parafina, resfriados às taxas (a) 0,50 °C·min ⁻¹ , (c) 0,75 °C·min ⁻¹ e (b) 1,00 °C·min ⁻¹	65
4.23	Dimensões fractais relativas a textura (a) e aos contornos dos cristais (b) dos óleos modelo com 2,5, 5,0 e 7,5 % m/m de parafina, resfriados às taxas 0,50, 0,75 e 1,00 °C·min ⁻¹	66
4.24	Lacunaridades referentes aos contornos (a) e a textura (b) para os óleos de 2,5, 5,0 e 7,5 % m/m, resfriados às taxas 0,50, 0,75 e 1,00 °C·min ⁻¹	67
4.25	(a) Termogramas obtidos através dos ensaios de μ DSC para a parafina pura, sendo a amostras 1, 2 e 3 resfriadas a 0,50, 0,75 e 1,00 °C·min ⁻¹ respectivamente e aquecidas a 1,50 °C·min ⁻¹ ; (b) Termogramas para o óleo puro resfriado a 0,75 °C·min ⁻¹ e aquecido a 1,50 °C·min ⁻¹ . . .	67
4.26	Distribuição e número médios de carbono (n) para a parafina [73],[74] e o óleo estudados	68
4.27	Termogramas correspondentes aos óleos modelo contendo 2,5 % (a) e 7,5 % m/m (b) de parafina resfriados à 0,50 (1), 0,75 (2) e 1,00 °C·min ⁻¹ (3) e aquecidos à taxa de 1,50 °C·min ⁻¹	69
4.28	a) Termogramas correspondentes ao óleo modelo contendo 5,0 % de parafina m/m resfriados à 0,50 (1), 0,75 (2) e 1,00 °C·min ⁻¹ (3) e aquecidos à taxa de 1,50 °C·min ⁻¹ ; b) Termogramas referentes a repetição deste ensaio na condição de 0,75 °C·min ⁻¹	70
4.29	Termogramas correspondentes ao óleo modelo contendo 5,0 % de parafina m/m resfriados à 0,75 °C·min ⁻¹ e aquecidos à taxa de 1,50 °C·min ⁻¹	70
4.30	Confronto entre os dados experimentais e simulados das curvas de DSC para o óleo modelo contendo 2,5 (a), 5,0 (b e d) e 7,5 % m/m (c) de parafina.	72

4.31	Confronto entre os dados experimentais e simulados das frações de parafina precipitada para as taxas de resfriamento de 0,50 (a), 0,75 (b), 1,00 (c) e 0,10 °C·min ⁻¹ (d).	73
4.32	Leis de velocidade da cristalização para o óleo modelo com 5 % m/m de parafina resfriado 0,75 °C·min ⁻¹	74
4.33	Comparação entre a curva experimental e simulada da viscosidade do óleo <i>spindle</i> resfriado de 50 a 4°C, sendo, η_0 o fator pré-exponencial da lei de Arrhenius, E_η a energia de ativação e F_{obj} , o valor da função objetivo obtida na estimação de parâmetros.	75
4.34	Ensaio para determinação da temperatura de gelificação do óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina resfriado à 0,75 °C·min ⁻¹ , com indicação da temperatura inicial de aparecimento dos cristais obtida por DSC e por microscopia.	77
4.35	Ensaio para determinação da temperatura de gelificação do óleo modelo com 2,5 % m/m de parafina resfriado à 0,50 °C·min ⁻¹ (a) e 1,00 °C·min ⁻¹ (b), com indicação da temperatura inicial de aparecimento dos cristais obtida por DSC e por microscopia.	77
4.36	Ensaio para determinação da temperatura de gelificação do óleo modelo com 7,5 % m/m de parafina resfriado à 0,50 °C·min ⁻¹ (a) e 1,00 °C·min ⁻¹ (b), com indicação da temperatura inicial de aparecimento dos cristais obtida por DSC e por microscopia.	78
4.37	Ensaio oscilatórios de varredura de amplitude de tensão para a amostra com 5 % m/m de parafina resfriada a 0,75 °C·min ⁻¹ de 50 °C até as temperaturas finais de 22 (a), 16 (b), 10 (c) e 4 °C (d).	78
4.38	Comparação entre as curva do módulo de armazenamento a diferentes temperaturas para o óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina resfriado à 0,75 °C·min ⁻¹ (a) e para o óleo contendo 2,5 % m/m resfriado à 0,50 °C·min ⁻¹ (b).	79
4.39	Curvas de módulo de armazenamento e deformação crítica para o óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina, resfriado a 0,50 °C·min ⁻¹ (a) e a 1,00 °C·min ⁻¹ (b).	80
4.40	Curvas de módulo de armazenamento e deformação crítica para o óleo modelo com 7,5 % m/m de parafina, resfriado a 0,50 °C·min ⁻¹ (a) e a 1,00 °C·min ⁻¹ (b).	81
4.41	Curvas de módulo de armazenamento e deformação crítica para o óleo modelo contendo 5,0 % m/m de parafina, resfriado a 0,75 °C·min ⁻¹	82
4.42	Curvas de tensão de escoamento para o óleo modelo contendo 2,5 % m/m (a) e 7,5 % m/m (b) de parafina.	82

4.43	Curva de tensão de escoamento para o óleo modelo contendo 5,0 % m/m de parafina e resfriado a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	83
4.44	Curvas de tensão crítica para o óleo modelo contendo 2,5 % m/m (a) e 7,5 % m/m (b) de parafina.	83
4.45	Curva de tensão de escoamento para o óleo modelo contendo 5,0 % m/m de parafina e resfriado a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	84
4.46	Curvas de deformação crítica contra a fração de parafina precipitada.	84
4.47	Curvas de tensão crítica contra a fração de parafina precipitada.	85
4.48	Curvas de módulo de armazenamento na região de viscoelasticidade linear contra a fração de parafina precipitada.	85
4.49	Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 2,5 % m/m de parafina resfriado a $0,50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	86
4.50	Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 2,5 % m/m de parafina resfriado a $1,00\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	87
4.51	Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina resfriado a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	87
4.52	Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 7,5 % m/m e parafina resfriado a $0,50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	88
4.53	Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 7,5 % m/m de parafina resfriado a $1,00\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	88
4.54	Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo com 2,5 % m/m de parafina resfriado a $1,00\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando o modelo generalizado para o caso de <i>strong-link</i>	90
4.55	Comparação entre os dados experimentais e simulados no regime de <i>strong</i> e <i>weak-link</i> para o óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina resfriado a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando o modelo reológico generalizado.	91
4.56	Comparação entre os dados experimentais e simulados do modelo reológico com α variável para a taxa de resfriamento de $0,50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	93
4.57	Comparação entre os dados experimentais e simulados do modelo reológico com α variável para a taxa de resfriamento de $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	93
4.58	Comparação entre os dados experimentais e simulados do modelo reológico com α variável para a taxa de resfriamento de $1,00\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	94
4.59	Efeito do número de volumes na convergência da malha para um coeficiente de troca térmica de $10\text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ e fração inicial de parafina de 5 % m/m.	97
4.60	Efeito do coeficiente global de troca térmica (U) nos perfis médios das propriedades na seção transversal do tubo.	98

4.61	Perfis de temperatura (T), taxa de resfriamento (q), concentração da fase líquida (ϕ_{PL}) e da fase sólida (ϕ_{PS} para um coeficiente global de troca de $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ para um óleo com fração de 5 % m/m.	99
4.62	Perfis de temperatura (T), taxa de resfriamento (q), concentração da fase líquida (ϕ_{PL}) e da fase sólida (ϕ_{PS} para um coeficiente global de troca de $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ para um óleo com fração de 5 % m/m.	99
4.63	Perfis de temperatura (T), taxa de resfriamento (q), concentração da fase líquida (ϕ_{PL}) e da fase sólida (ϕ_{PS}) para um coeficiente global de troca de $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ para um óleo com fração de 2,5 % m/m.	100
4.64	Perfis de temperatura (T), taxa de resfriamento (q), concentração da fase líquida (ϕ_{PL}) e da fase sólida (ϕ_{PS}) para um coeficiente global de troca $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ para o óleo com fração 7,5 % m/m.	100
4.65	Perfis das propriedades reológicas para o óleo com 2,5 % m/m de parafina.	101
4.66	Perfis das propriedades reológicas para o óleo com 7,5 % m/m de parafina.	102
4.67	Perfis de tensão de escoamento no centro do tubo para os óleos contendo 7,5 % m/m (a) e 2,5 % m/m (b) de parafina.	103

Lista de Tabelas

2.1	Estudos sobre dimensão fractal no contexto de petróleo parafínico. . .	17
3.1	Planejamento experimental para os ensaios de microscopia.	23
3.2	Planejamento experimental dos ensaios de DSC.	30
3.3	Condições experimentais de DSC do óleo e da parafina pura.	30
3.4	Características da geometria utilizada.	37
4.1	Propriedades termodinâmicas obtidas para o óleo puro e para a parafina pura, referentes as Amostras 1, 2 e 3 e a média entre essas amostras	69
4.2	Propriedades termodinâmicas obtidas a partir dos termogramas dos óleos modelos	71
4.3	Valores da função objetivo e dos parâmetros com suas respectivas regiões de confiança obtidos na estimação dos parâmetros do modelo cinético baseado nos ensaios de DSC	72
4.4	Comparação entre as temperaturas de aparecimento de cristal obtidas pelos ensaios de DSC e microscopia de luz polarizada e a temperatura de gelificação.	76
4.5	Variações na formulação da dimensão fractal e do coeficiente β nos problemas de estimação do modelo reológico.	86
4.6	Valores da função objetivo e dos parâmetros com seus respectivas limites de confiança para o modelo reológico (Equações de 3.27 a 3.32).	89
4.7	Valores da função objetivo e dos parâmetros com seus respectivas limites de confiança utilizando os modelos reológicos generalizados para o caso de <i>strong</i> e <i>weak-link</i> (Equações 3.33 e 3.34).	92
4.8	Valores da função objetivo e dos parâmetros com seus respectivas limites de confiança para o modelo reológico utilizando parâmetro de homotopia α variável (Equação 3.35).	95
4.9	Comparação entre os valores de dimensão fractal obtidos por ensaios de reologia e pela análise de imagens	96

Lista de Símbolos

A	Expoente do módulo de armazenamento, p. 42
A_c	Fator pré-exponencial da Lei de Arrhenius para a taxa de cristalização, p. 34
B	Expoente da deformação crítica, p. 42
B_d	Fator multiplicativo da constante de difusão, p. 34
CV	Coeficiente de variação, p. 28
C_G	Coeficiente do módulo de armazenamento, p. 42
C_p	Capacidade calorífica do óleo parafínico, p. 44
$C_p^{CH_2}$	Capacidade calorífica do grupamento químico CH_2 , p. 46
$C_p^{CH_3}$	Capacidade calorífica do grupamento químico CH_3 , p. 46
$C_{P,L}$	Capacidade calorífica do líquido, p. 46
$C_{P,PL}$	Capacidade calorífica da parafina líquida, p. 45
$C_{P,PS}$	Capacidade calorífica da parafina sólida, p. 45
$C_{P,\text{óleo}}$	Capacidade calorífica do óleo, p. 45
C_γ	Coeficiente da deformação crítica, p. 42
C_τ	Coeficiente da tensão crítica, p. 42
$C_{p,S}$	Capacidade calorífica da fase sólida, p. 46
D	Dimensão Fractal, p. 28
D_0	Fator pré-exponencial do modelo de dimensão fractal, p. 43
D_1	Fator multiplicativo da taxa de resfriamento no modelo de dimensão fractal, p. 43

D_f	Difusividade da parafina no óleo, p. 45
E_c	Energia de ativação da cristalização, p. 34
E_η	Energia de ativação da lei de viscosidade do óleo <i>spindle</i> , p. 41
$Erro$	Erro calculado com base no percentual $P\%$, p. 32
F	Fator de correção do modelo termodinâmico, p. 34
F_s	Limite superior da distribuição F de Fischer, p. 36
$F_{obj,ótimo}$	Valor ótimo da função objetivo, p. 36
F_{obj}	Função objetivo, p. 35
$F_{obj}(par)$	Valor da função objetivo para um conjunto de parâmetros <i>par</i> , p. 36
G'	Módulo de armazenamento, p. 39
G'_{VL}	Módulo de armazenamento na região de viscoelasticidade linear, p. 39
G_L	Graus de liberdade, p. 35
G_m	Valor médio do módulo de armazenamento, p. 39
G_{ref}	Módulo de armazenamento de referência, p. 39
L	Lacunaridade, p. 28
M_P	Massa molar de parafina, p. 34
M_{nc}	Massa molar da parafina de fração mássica ϕ_{nc} , p. 34
N_C	Número de caixas, p. 28
N_E	Número de experimentos, p. 35
N_G	Número de posições de grade, p. 28
N_P	Número de parâmetros, p. 35
N_R	Número de réplicas do experimento, p. 29
N_T	Número de pontos experimentais de temperatura, p. 29
N_{PB}	Número de <i>pixels</i> brancos, p. 27

N_{PP}	Número de <i>pixels</i> pretos, p. 27
N_{TC}	Número de tamanhos de caixa, p. 28
$P_{\%}$	Percentual do erro, p. 32
$P_{s,p}$	Propriedade medida no ponto de temperatura p no experimento s , p. 29
R	Constante universal dos gases, p. 34
R_{ϕ}	Taxa de cristalização, p. 45
T	Temperatura, p. 32
T_0	Temperatura inicial do óleo no tubo, p. 44
T_{∞}	Temperatura do seio marinho, p. 44
T_{final}	Temperatura final, p. 32
T_f	Temperatura de fusão, p. 68
T_{gel}	Temperatura de Gelificação, p. 5
$T_{inicial}$	Temperatura inicial, p. 32
U	Coefficiente global de troca térmica, p. 44
Z_1, Z_2, Z_3, Z_4, Z_5 e Z_6	Parâmetros do modelo de condutividade térmica do líquido, p. 46
ΔC_p	Variação da capacidade calorífica entre a fase líquida e sólida da parafina, p. 46
Δh_c	Entalpia de cristalização, p. 32
Δh_f	Entalpia de fusão, p. 68
Λ	Lacunaridade da imagem, p. 28
Φ	Fluxo de calor do DSC, p. 32
α	Parâmetro de homotopia, p. 42
β	Parâmetro do expoente do modelo de escala, p. 42
β_0	Fator pré-exponencial do modelo do expoente β , p. 43

β_1	Fator multiplicativo da taxa de resfriamento no modelo do expoente β , p. 43
β_2	Fator multiplicativo da fração inicial de parafina no modelo do expoente β , p. 43
χ_{max}^2	Valor máximo da função objetivo pela distribuição F de Fischer, p. 35
χ_{min}^2	Valor mínimo da função objetivo pela distribuição F de Fischer, p. 35
η	Viscosidade do óleo <i>spindle</i> , p. 41
η_0	Fator pré-exponencial da viscosidade do óleo <i>spindle</i> , p. 41
γ	Deformação, p. 40
γ_c	Deformação crítica, p. 39, 40
$\lambda_{i,j}$	Lacunaridade para um dado tamanho de caixa, p. 28
μ_p	Média da propriedade no ponto de temperatura p , p. 29
ω	Frequência de oscilação, p. 38
ϕ^*	Fração mássica de parafina no equilíbrio, p. 34
ϕ_0	Fração mássica inicial de parafina, p. 34
ϕ_A	Fração de área de partículas, p. 27
ϕ_m	Fração mássica, p. 32
ϕ_{PL}	Fração de parafina líquida, p. 45
ϕ_{PS}	Fração de parafina sólida, p. 45
ϕ_{nc}	Fração mássica do alceno de tamanho de cadeia nc , p. 34
ρ	Densidade do óleo parafínico, p. 44
ρ_P	Densidade da parafina, p. 45
$\rho_{\text{óleo}}$	Densidade do óleo, p. 45
σ	Desvio padrão combinado, p. 29
σ_p	Desvio padrão na temperatura p , p. 29

τ	Tensão, p. 40
τ_0	Amplitude de tensão, p. 38
τ_c	Tensão crítica, p. 39, 40
τ_y	Tensão de escoamento, p. 39
θ	Parâmetro do modelo de difusividade, p. 47
b	Parâmetro de deslocamento da função sigmoide em ϕ_m , p. 43
h	Entalpia específica, p. 32
i	Contador para o número do tamanho de caixas, p. 28
j	Contador para o número de posições de grade, p. 28
k	Constante de velocidade da cristalização, p. 34
k_c	Constante de cristalização, p. 34
k_d	Constante de difusão, p. 34
k_{ef}	Condutividade térmica do óleo parafínico, p. 44
l	Tamanho de caixa, p. 28
m	Fator de alongamento ou encurtamento da função sigmoide em ϕ_m , p. 43
n	Número de carbonos do alcano, p. 34
p	Contador do número de pontos experimentais de temperatura, p. 29
par	Parâmetros do modelo, p. 35
q	Taxa de resfriamento, p. 34
r	Raio do tubo, p. 44
r_i	Raio interno do tubo, p. 44
s	Contador do número de réplicas do experimento, p. 29
t	Tempo, p. 32
v_{in}	Valor da variável independente, p. 35

x	Tortuosidade da ramificação principal do <i>cluster</i> , p. 42
y_j^{calc}	Valor calculado pelo modelo da variável dependente, p. 35
y_j^{exp}	Valor experimental da variável dependente, p. 35

Capítulo 1

Introdução

A extração de petróleo parafínico *off-shore* está sujeita ao contato das tubulações com as baixas temperaturas do seio marinho geralmente situadas em torno de 4° C [1],[2]. Por esse motivo, o óleo extraído do reservatório passa por uma etapa de resfriamento que é agravada principalmente em situações de paradas operacionais. Esse resfriamento pode ocasionar a formação de cristais de parafina e consequentemente, a agregação desses cristais numa estrutura de gel coloidal, com isso, esse fenômeno é capaz de gerar problemas que se estendem desde a deposição dos precipitados nas paredes do tubo, reduzindo a área de secção transversal, até a formação de aglomerados que impedem o escoamento do fluido.

Esses problemas também afetam a operação *onshore*, como é evidenciado no oleoduto da Trans Alaska [3] e também na China, onde mais de 80 % do petróleo é parafínico. Porém nesses casos, o sistema de transporte do fluido é projetado com estações de aquecimento e o problema se torna mais grave no inverno, quando há uma redução significativa na temperatura do solo [4]. No caso da operação *off-shore*, a precipitação das parafinas é considerada inevitável, devido à maior complexidade da operação submarina, sendo importante destacar o crescimento dessas operações nos últimos anos e que os petróleos parafínicos de um modo geral representam 20 % de todo óleo do mundo [5], [6].

O desenvolvimento de uma estrutura de gel coloidal também implica na mudança da reologia do fluido, que evolui de um fluido viscoso para um fluido elastoviscoplastico, implicando principalmente na elevação da perda de carga para o transporte do fluido [5], [7]. Dessa forma, nesse cenário surge o desafio de conciliar a eficiência da operação com a redução de custos com energia, dada a possibilidade de diminuição da produção e da geração de custos adicionais de manutenção, que incluem, em casos extremos, até mesmo a substituição de uma parcela da tubulação [1], [7].

Uma maneira de conciliar a cinética e o grau de estruturação do gel com as suas propriedades mecânicas é o desenvolvimento de modelos reológicos baseados na te-

oria de objetos fractais [4], [8]. A validade desses modelos para géis parafínicos é baseada no fato de que a estrutura formada durante o resfriamento do óleo é geometricamente irregular e possui características de auto-semelhança. Para a aplicação desta teoria, aplicam-se técnicas experimentais e numéricas para determinação do grau de irregularidade da estrutura, denominado de dimensão fractal. Dentre estas técnicas, destacam-se a microscopia óptica, conciliada com o processamento e análise de imagens, e a reometria, a partir da qual a dimensão é obtida através da estimação de parâmetros de modelos para propriedades reológicas, como módulo de armazenamento, deformação elástica crítica e tensão de escoamento, que é a variável mais importante no contexto da garantia de fluxo [9], [10].

Contudo, devido à complexidade composicional do óleo ainda existem dificuldades na elaboração de modelos matemáticos capazes de prever as propriedades reológicas de maneira robusta, ocorrendo, em muitos casos, problemas de sub ou superestimação da tensão de escoamento. Além disso, o desenvolvimento destes modelos necessita de um aprofundamento no entendimento da cinética de precipitação e gelificação do óleo e de como estas impactam nas propriedades mecânicas do gel.

Diante disso, o objetivo desse trabalho é investigar o efeito do desenvolvimento cinético e estrutural do gel nas suas propriedades reológicas baseado na teoria de objetos fractais. Com esse intuito, a cinética supramencionada foi estudada através do processamento e análise de imagens de micrografias de petróleo parafínico e através de ensaios de calorimetria diferencial de varredura. O impacto desta dinâmica nas propriedades do gel foi avaliado com base em ensaios de varredura oscilatória de amplitude de tensão, através dos quais foram obtidos propriedades como deformação crítica, módulo elástico e tensão de escoamento. Além disso, com base nos dados experimentais obtidos, foram aplicados modelos cinéticos e reológicos para a predição das propriedades dos óleos estudados. Por fim, estes modelos foram conciliados com um problema de resfriamento numa tubulação de óleo parafínico, com o intuito de prever a tensão de escoamento do fluido numa situação de campo. Os estudos desenvolvidos são uma importante contribuição na área de garantia de escoamento, mais especificamente no estudo e desenvolvimento de modelos matemáticos para predição de tensão de escoamento em tubulações contendo petróleo parafínico gelificado.

Capítulo 2

Revisão da Literatura

2.1 Cenário, desafios e perspectivas

Uma busca bibliográfica realizada na base de dados Web of Science [11], no dia 27 de outubro de 2019, utilizando como palavras-chave os termos "*waxy oil*" e "*gelation*" retornou 123 resultados. Os dados mostraram que o interesse em estudar o problema de gelificação de petróleos parafínicos tem crescido de forma significativa na última década, como pode ser visualizado na Figura 2.1. Uma das razões desse crescimento pode ser explicada pelo aumento da extração em águas profundas nos últimos 30 anos [5].

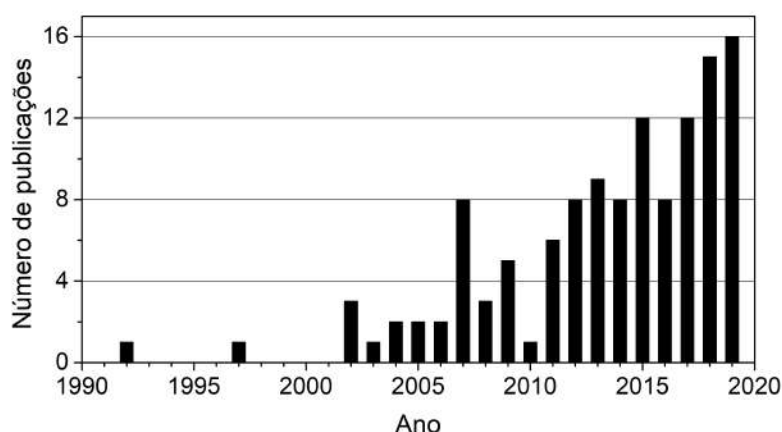


Figura 2.1: Crescimento do número de publicações a partir da década de 90 [11].

Através desse estudo também foi possível identificar os principais países interessados em pesquisas na área de gelificação de petróleos parafínicos, conforme mostra a Figura 2.2. Nesse cenário destaca-se a China devido ao fato de a maior parte do seu petróleo ser parafínico [4] e países como Estados Unidos, Noruega e o Brasil. Ademais, também foram levantadas as principais instituições e empresas interessadas no tema conforme as Figuras 2.3 e 2.4, evidenciando novamente o forte interesse da China na área, mas contando também com indústrias e instituições de pesquisas

brasileiras.

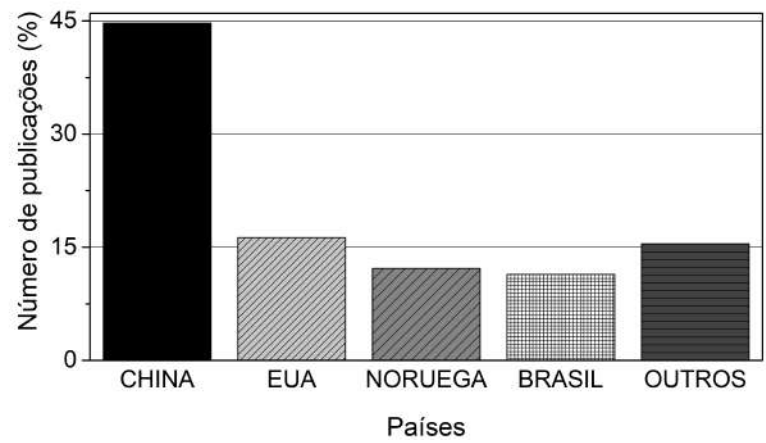


Figura 2.2: Países com o maior número de publicações na área gelificação do petróleo parafínico em termos percentuais [11].



Figura 2.3: Número de publicações por agências financiadoras [11].



Figura 2.4: Número de publicações por organizações e universidades [11].

Em continuidade, para entender os principais desafios dessa área de pesquisa e como essas demandas têm evoluído ao longo dos anos, três fontes foram consultadas e serão discutidas a seguir. Primeiramente, em um trabalho publicado em 2008, ZHANG e LIU [4] mencionaram algumas barreiras encontradas na produção *onshore* de petróleos parafínicos, dentre as quais se destacam, a necessidade de operar em longas linhas de transporte e a manutenção da operação normal no inverno, dando

ênfase também à importância de investigar situações de retomada de operação. Os autores também citaram a necessidade de aprofundar os estudos a respeito da reologia não newtoniana do gel parafínico, da compreensão da relação entre microestrutura e propriedades reológicas e do efeito do histórico térmico e de tensão de cisalhamento sobre o gel.

Mais tarde em 2013, ZHANG *et al.* [12] relataram alguns avanços na determinação da relação entre microestrutura e reologia do gel, dentre os quais estão a caracterização morfológica dos cristais através da dimensão fractal baseada em imagens [13], sendo possível mencionar alguns trabalhos recentes nessa área, tais como HAJ-SHAFIEI *et al.* [9] e LI *et al.* [14], e também a determinação dos principais fatores de influência na microestrutura, bem como a determinação de relações empíricas para propriedades reológicas baseadas nesses fatores [15],[16]. Além disso, ZHANG *et al.* [12] também destacaram a necessidade de estudos em questões relacionadas ao escoamento e reologia para uma ou mais fases do óleo, em melhorias para garantir o escoamento e em mecanismos de deposição.

Mais recentemente, em 2018, CHALA *et al.* [5] enfatizaram a necessidade de modelos de escoamento multifásicos para petróleo parafínicos, justificada pela presença de vazios no gel que favorecem a permeação de gases. Além disso, essa demanda se deve ao fato de que a utilização de modelos monofásicos podem ocasionar uma superestimação da pressão de bombeamento gerando custos adicionais na produção. Com essas afirmações, os autores chegaram a conclusão da necessidade de um modelo robusto para a predição da tensão de escoamento do gel que possa ser utilizado como suporte na retomada de operação.

Diante do cenário apresentado, a seção seguinte tem o enfoque de descrever, de maneira generalizada, o problema de gelificação em óleo parafínicos, além de apresentar algumas das abordagens mais recentes no estudo do tema.

2.2 Abordagens para o estudo da gelificação

Como citado anteriormente, o resfriamento das tubulações de petróleo parafínico pode causar problemas tanto de deposição quanto de gelificação. A precipitação dos cristais de parafina se dá quando a temperatura do óleo atinge a Temperatura de Início de Aparecimento de Cristais (TIAC), que representa a temperatura na qual o limite de solubilidade da parafina é atingindo e esta começa a precipitar [9]. Dessa forma, o problema de deposição é favorecido pelo fato das temperaturas serem mais amenas próximo às paredes, favorecendo a formação de uma camada de parafina que ocasiona a redução da área da seção transversal do tubo. Já a formação de gel, ocorre a partir de uma condição limite denominada de Temperatura de Gelificação (T_{gel}), a partir da qual, a rede de cristais se expande de maneira a formar uma rede

de percolação, na qual, a fase sólida de parafina aprisiona a fase líquida do óleo [17]. Além disso, é importante destacar que as interações entre os cristais na rede se dão predominantemente por forças de Van der Waals.

Nesse cenário, a presença de água emulsionada e de outras fases também é relevante. Quando há a presença de água os núcleos dos cristais de parafina são adsorvidos nas gotas e gradativamente cobrem a sua superfície. Por conseguinte, com o abaixamento de temperatura, esses flocos crescem e, por fim, devido à formação de um rede, é gerada a estrutura do gel [7], [17].

Além do estudo experimental, WANG *et al.* [7] propuseram uma abordagem para a cinética de precipitação baseada em princípios termodinâmicos, sendo a taxa de nucleação calculada através de um balanço de calor latente levando em consideração a exotermicidade do fenômeno. Nessa abordagem, o cálculo dos calores são escritos em termos de integrais para a computação dos mesmos utilizando termogramas experimentais de calorimetria diferencial de varredura. No fim, obtém-se uma relação entre a taxa de nucleação e a temperatura do sistema.

Nesse mesmo cenário, a aplicação da técnica de simulação molecular se mostra uma ferramenta muito útil para compreender o mecanismo de formação do gel. GAN *et al.* [18] investigaram os mecanismos de nucleação homogênea e heterogênea, admitindo a presença de água e asfalto no meio e aplicaram um modelo de energia livre de superfície para avaliar termodinamicamente o fenômeno. Em contrapartida, a desvantagem dessa abordagem está no elevado tempo computacional necessário para simular a formação das partículas se estas forem muito grandes. Nesse sentido, GAO *et al.* [13] afirmaram que não existe uma concordância na literatura quanto ao tamanho médio dos cristais, os quais são influenciados tanto pela composição química do meio quanto por condições como a taxa de resfriamento aplicado [19].

Além dos estudos já mencionados, outros conceitos termodinâmicos também são aplicados para a previsão das propriedades de óleos parafínicos, como a aplicação do conceito de geração de entropia para o cálculo da viscosidade aparente do fluido. Para exemplificar esse tema, uma aplicação importante é o trabalho de ZHANG *et al.* [20] que utilizaram redes neurais para prever a viscosidade utilizando a geração de entropia como uma das variáveis de entrada do seu modelo. Apesar da técnica empregada ser robusta, ela possui como desvantagens a necessidade de um número elevado de dados experimentais e a falta de uma descrição fenomenológica mais aprofundada para embasar o modelo. Contudo, a intensificação da aplicação de técnicas de inteligência artificial nessa área pode ser uma ferramenta importante devido à possibilidade de rápida aplicação, partindo do pressuposto que grandes volumes de dados experimentais ou de campo existam. Além disso, a aplicação dessa ferramenta também é útil quando aplicada a predições de escoamento, visto que simulações da tubulação como um todo fenomenologicamente podem exigir alta

capacidade computacional.

Além da compreensão da cinética, outro estudo importante é o da relação entre as características microestruturais e as propriedades reológicas do gel, tendo em vista que a estruturação do fluido é o fator responsável pelas mudanças no seu comportamento reológico e, conseqüentemente, dos decorrentes problemas de escoamento. Essa relação tem sido investigada há mais de uma década e possui elevada complexidade devido à variabilidade composicional do petróleo [4], [21]. Nesse contexto, a principal ferramenta utilizada nessa área é a teoria de objetos fractais, sendo aplicada em trabalhos como GERI *et al.* [8], GAO *et al.* [13] e MARINHO [22], e por esse motivo será abordada em detalhes na seção a seguir.

2.3 Aplicação da teoria de objetos fractais na determinação das propriedades reológicas de géis

2.3.1 Obtenção da dimensão fractal através de modelos reológicos

Ao longo dos anos alguns, pesquisadores dedicaram-se à determinação da dimensão fractal de géis coloidais e da relação entre a estrutura e as propriedades reológicas desses materiais. Nesse contexto, os modelos matemáticos propostos por esses autores podem ser divididos em três grupos. No primeiro grupo estão os modelos de módulo armazenamento (G'), válidos na região de viscoelasticidade linear do gel sob o entendimento de que as partículas formam uma rede que se estende por todo o volume da amostra. Num segundo grupo, estão os modelos para viscosidade que são aplicáveis sob a hipótese de que a amostra, após a quebra, comporta-se como uma suspensão de agregados cujos *clusters* podem ser descritos por uma dimensão fractal D , a exemplo do trabalho de PALERMO e TOURNIS [23]. Por fim, no terceiro grupo, estão os modelos para propriedades críticas, especialmente a tensão de escoamento (τ_y), a qual representa o ponto de transição entre a rede de percolação e a suspensão de agregados.

Primeiramente, referindo-se aos modelos de viscosidade, muitos dos trabalhos nessa área partem de uma abordagem similar àquela proposta por WESSEL e BALL [24] para relacionar a fração de material precipitado com a dimensão fractal dos flocos, admitindo, para isso, que as partículas que formam os agregados são esféricas. Com esse intuito, WESSEL e BALL [24] definiram a variável n como sendo o número de cristais por volume do sistema e N como o número de agregados por volume no sistema, sendo possível dessa forma obter a fração volumétrica referente aos cristais

(ψ) através da Equação 2.1 e a fração volumétrica referente aos agregados (ϕ) através da operação demonstrada na Equação 2.2, nas quais a é o raio da partícula e R o raio do *cluster*:

$$\psi = n \frac{4}{3} \pi a^3 \quad (2.1)$$

$$\phi = N \frac{4}{3} \pi R^3 \quad (2.2)$$

Em continuidade, admitindo que o agregado formado possui uma estrutura fractal, o número de cristais por agregado n/N possui uma relação com a dimensão fractal D através da Equação 2.3:

$$\frac{n}{N} \sim \left(\frac{R}{a} \right)^D \quad (2.3)$$

Dessa forma então, é possível extrair uma expressão para a fração volumétrica dependente da dimensão fractal conforme a Equação 2.4:

$$\phi \sim \psi \left(\frac{R}{a} \right)^{(3-D)} \quad (2.4)$$

A partir da relação entre o raio dos *clusters* (R) e da taxa de deformação aplicada ($\dot{\gamma}$), conforme apresentado na Equação 2.5, são introduzidas propriedades reológicas ao modelo, sendo que, Γ_b representa o torque crítico necessário para a quebra do *cluster* e η_0 a viscosidade do solvente:

$$R \sim \left(\frac{\Gamma_b}{\dot{\gamma} \eta_0} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.5)$$

A partir daí, considerando a hipótese de sistema diluído, taxas altas de cisalhamento e partículas rígidas, utilizando o modelo de Einstein para a viscosidade, é possível obter a Equação 2.6, cujo uso foi sugerido para petróleos parafínicos por LORGE *et al.* [25]:

$$\Delta\eta = \left(\frac{\eta_0 \dot{\gamma} a^3}{\Gamma_b} \right)^{\frac{-(3-D)}{3}} \quad (2.6)$$

Uma outra abordagem é a proposta por SHIH *et al.* [10] que sugeriram uma relação similar através da Equação 2.7, na qual, ϕ é a concentração dos agregados, d é a dimensão euclidiana e ξ é o tamanho do *cluster*, sendo d igual a 3 devido ao desenvolvimento tridimensional das redes de partículas. Além disso, apesar da abordagem de SHIH *et al.* [10] resultar numa equação mais simples e com menos parâmetros que a relação proposta por WESSEL e BALL [24], os autores mencio-

naram que a sua validade foi demonstrada em sistemas coloidais tais como, soluções poliméricas semi-diluídas e géis de sílica.

$$\phi \sim \xi^{(d-D)} \quad (2.7)$$

O modelo proposto por SHIH *et al.* [10] parte do pressuposto que um gel coloidal pode ser entendido como um conjunto de flocos, no qual, cada floco é formado por unidades estruturais básicas, que são as partículas de sólido. Essas partículas, por sua vez, constituem uma estrutura ramificada suportada numa ramificação principal, denominada espinha dorsal. A Figura 2.5 mostra a esquematização da estrutura do gel conforme mencionado acima.

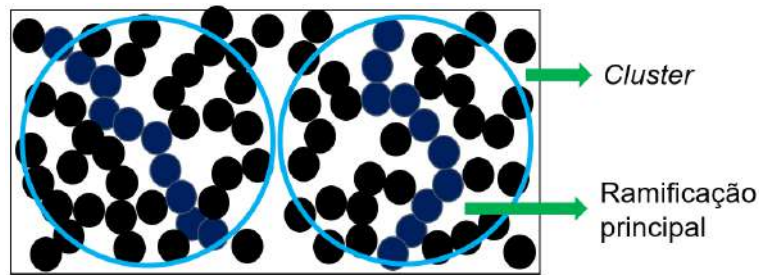


Figura 2.5: Representação esquemática da estrutura de um gel coloidal: as esferas representam as partículas que compõem os *clusters*; a região delimitada pelo círculo azul representa o *cluster*; as esferas azuis representam a ramificação principal (adaptado de SHIH *et al.* [10]).

Baseando-se nesse entendimento, foram desenvolvidas relações para o módulo de armazenamento na região linear (G') e a deformação elástica crítica (γ_c) com a fração volumétrica de material precipitado (ϕ). As relações desenvolvidas são classificadas em dois regimes, o primeiro deles é o regime de ligação forte (*strong-link*), representado pelas Equações 2.8 e 2.9, que admite que a força de interação entre os *clusters* é predominante em relação à interação interpartículas. As implicações do *strong-link* são que a deformação crítica da amostra apresenta comportamento decrescente com o aumento de fração de partículas e que a quebra do material tende a ocorrer entre partículas, ressaltando, neste caso, a importância da ramificação principal mencionada anteriormente na distribuição de tensão na amostra mediante a uma solicitação mecânica. Já no segundo regime, denominado de regime de ligação fraca (*weak-link*), cujas expressões são representadas pelas Equações 2.10 e 2.11, as forças interpartícula são dominantes na amostra e, por esse motivo, a sua quebra tende a ocorrer entre *clusters*. Além disso, nesse regime, observa-se o crescimento da deformação elástica crítica com o aumento de fração de sólidos. Dentre os trabalhos que utilizaram essa teoria para descrever a estrutura dos géis em petróleos parafínicos estão MARINHO [22], YANG *et al.* [26], YANG *et al.* [27] e XUE *et al.* [28].

$$G' \sim \phi \left(\frac{d+x}{d-D} \right) \quad (2.8)$$

$$\gamma_c \sim \phi \left(\frac{-d-x}{d-D} \right) \quad (2.9)$$

$$G' \sim \phi \left(\frac{d+2}{d-D} \right) \quad (2.10)$$

$$\gamma_c \sim \phi \left(\frac{1}{d-D} \right) \quad (2.11)$$

A partir das equações propostas, determina-se, a dimensão fractal D , e a dimensão fractal da espinha dorsal x , que pode ser entendida como uma medida de tortuosidade, a partir de dados experimentais de G' e γ como funções de ϕ obtidos por experimentos de Calorimetria Diferencial de Varredura (*Differential Scanning Calorimeter*, DSC) e por ensaios reológicos oscilatórios. Ressalta-se que, neste caso, a fração volumétrica é aproximada pela fração mássica de sólidos obtidas com base no DSC.

Posteriormente, WU e MORBIDELLI [29], propuseram um aprimoramento no modelo proposto por SHIH *et al.* [10], admitindo a possibilidade de existirem regimes intermediários entre o *strong-link* e o *weak-link*. Para isso, os autores introduziram um parâmetro de homotopia α que varia entre 0 e 1, sendo esse modelo aplicado em trabalhos como SILVA e COUTINHO [30]. O valor 0 representa o regime *strong-link* e o valor 1 representa o *weak-link* e qualquer valor dentre desse intervalo um regime intermediário. As expressões propostas por WU e MORBIDELLI [29] são apresentadas pelas Equações 2.12, 2.13 e 2.14:

$$G' \sim \phi \left(\frac{\beta}{d-D} \right) \quad (2.12)$$

$$\gamma_c \sim \phi \left(\frac{d-\beta-1}{d-D} \right) \quad (2.13)$$

$$\beta = (d-2) + (2+x)(1-\alpha) \quad (2.14)$$

Outros autores que aplicaram o modelo de WU e MORBIDELLI [29] foram VISINTIN *et al.* [31] realizando uma modificação na dimensão fractal da espinha

dorsal, denominada, de dimensão química, conforme a Equação 2.15:

$$x = \frac{D}{D_{min}} \quad (2.15)$$

sendo D_{min} , a dimensão fractal do caminho mais curto, admitido como 1,374 para estruturas tridimensionais. Essa modificação é baseada no trabalho de PORTO *et al.* [32], que estudaram características de um *cluster* de percolação, isto é, de uma rede de partículas tal como um gel coloidal. No seu trabalho, a dimensão mínima é definida como a dimensão fractal do caminho mais curto dentro do agregado e a dimensão química, ou da espinha dorsal, é a dimensão do caminho preferencial através do qual uma corrente elétrica atravessa o *cluster* quando este é submetido a um campo elétrico.

Além desses trabalhos, são encontrados outros modelos na literatura, alguns deles mencionados em GAO *et al.* [13], como URIEV e LADYZHINSKY [33], que propuseram um modelo similar ao de SHIH *et al.* [10] incorporando, porém, um coeficiente na equação, que é expresso pelo produto do modulo cisalhante individual da partícula (G_P) por uma constante k , que leva em conta a zona de contato entre as partículas, sendo apresentado na Equação 2.16:

$$G'_E = kG_P\phi_w \left(\frac{3+x}{3-D} \right) \quad (2.16)$$

Outro trabalho importante é o de KANE *et al.* [21], que além de utilizarem o modelo de URIEV e LADYZHINSKY [33], propuseram um modelo para a viscosidade do petróleo parafínico combinando uma relação entre a fração volumétrica de partículas e a dimensão fractal, uma relação entre o raio do *cluster* com a tensão aplicada ao sistema (σ) e uma relação entre a viscosidade aparente (η) e a fração volumétrica, representadas pelas Equações 2.4, Equação 2.17 e Equação 2.18. Para isso, foram utilizados como referências os trabalhos de WESSEL e BALL [24], SNABRE e MILLS [34] e KRIEGER [35]:

$$R = \psi \left(\frac{\sigma}{\sigma_c} \right) \left(\frac{1}{3} \right) \quad (2.17)$$

$$\eta = \eta_0 \left(1 - \frac{\phi_{eff}}{\phi_M} \right)^{[\eta]\phi_M} \quad (2.18)$$

sendo a , o tamanho característico do cristal, ψ a fração volumétrica real, σ_c a tensão crítica, ϕ_M a fração máxima de empacotamento e $[\eta]$ a viscosidade intrínseca das partículas. Cabe ressaltar que neste trabalho entende-se ψ como fração volumétrica real, pois esta seria a fração volumétrica mensurada através de um experimento

pertinente, enquanto ϕ seria a fração volumétrica efetiva obtida incorporando os efeitos dos tamanhos da partícula e do *cluster* e da dimensão fractal.

Porém, KANE *et al.* [21], consideraram que a abordagem fractal não foi adequada para relacionar propriedades estruturais com propriedades químicas do óleo, visto que houve uma discordância na obtenção do parâmetro σ_c obtida através de outra metodologia e o seu modelo de viscosidade. Em contrassenso, o mesmo modelo foi aplicado em GAO *et al.* [13] para comparar os valores de dimensão de caixa, obtido através de imagens, com os valores estimados de dimensão fractal.

Mais recentemente, PALERMO e TOURNIS [23] desenvolveram um modelo denominado de Suspensão de Agregados Fractais (*Suspension of Fractal Aggregates*, SoFA) com base em KANE *et al.* [21] e SNABRE e MILLS [34], obtendo uma expressão para a viscosidade em termos da viscosidade da fase líquida e da fração volumétrica de cristais, conforme as Equações 2.19 e 2.20, citando a possibilidade da utilização do modelo até mesmo na presença de gás na emulsão:

$$\frac{\phi}{\psi} = \frac{1}{S_{wax}} \left(\frac{\sigma_0}{\sigma} \right)^{(3-D)m} \quad (2.19)$$

$$\eta = \eta_0 \frac{1 - \phi}{(1 - \phi/\phi_M)^2}, \quad \phi < \phi_M \quad (2.20)$$

sendo, S_{wax} é uma constante de proporcionalidade relativa a correção na forma das partículas e m é o fator que define o mecanismo de quebra da amostra.

Quanto aos valores de dimensão fractal obtidos, em referência ao trabalho de WU e MORBIDELLI [29], valores de dimensão fractal no intervalo de 1,7 a 2,2 correspondem ao regime de *strong-link*, de 2,2 a 2,5 ao regime intermediário e de 2,6 a 2,8 ao regime de *weak-link*. Outros autores também fizeram associação dos valores obtidos com alguma característica dos agregados ou partículas, como KANE *et al.* [21], que associaram o valor de 1,7 a uma situação de intenso movimento browniano e de 2,2 a um processo de agregação lenta. Além disso, SILVA e COUTINHO [30] relacionaram baixos valores de dimensão fractal com estruturas alongadas.

2.3.2 Obtenção da dimensão fractal utilizando espalhamento de luz e processamento e análise de imagens

Outras abordagens utilizadas para estudar a estrutura fractal dos géis parafínicos são as técnicas de espalhamento de luz e o processamento e análise de imagens. A primeira, dentre os métodos mencionados, tem sido a menos explorada e foi reportada por VIGNATI *et al.* [36]. Em seu trabalho VIGNATI *et al.* [36] determinaram a dimensão fractal de um gel através da técnica de espalhamento de luz a baixo ângulo, sendo o valor obtido (1,8) correspondente ao regime de Difusão Limitada

pela Agregação dos *Clusters*. Concluindo a partir desse resultado a ausência de movimento das partículas e de rearranjo dos cristais.

A abordagem baseada em imagens foi primeiramente reportada na área de petróleos parafínicos por GAO *et al.* [13], sendo esta já intensamente explorada em outros contextos, como no estudo de células neuronais e em géis formados por gordura [37], [38]. Nessa abordagem, através da aplicação de técnicas como a dimensão de caixas, a dimensão da estrutura é obtida através de uma imagem que comumente se trata de uma micrografia, obtida através de técnica de microscopia de luz polarizada ou, como realizado mais recentemente, por microscopia confocal [9].

Nesse ponto é importante ressaltar que a dimensão fractal baseada na imagem pode revelar diferentes características do gel daquela obtida por modelos reológicos [38]. Isso se deve ao fato de que os modelos são construídos sob o fundamento de que a estrutura interna do gel possui uma ordem fractal [31], enquanto que numa imagem, os algoritmos são aplicados diretamente sobre a geometria da estrutura, como nos contornos dos *clusters*.

No contexto das imagens, a dimensão fractal tem sido utilizada para investigar fatores que afetem a estrutura do gel. Como exemplo, GAO *et al.* [13] demonstraram o aumento da dimensão obtida na imagem com o redução da temperatura, sendo este padrão previamente sugerido por KANE *et al.* [21], mostrando que a dimensão pode se tratar de uma variável dinâmica. Isso contraria em certo aspecto a aplicação dos modelos reológicos que a consideram a dimensão fractal como um parâmetro invariável do gel. Uma vez considerada como uma variável dinâmica, a dimensão fractal passa a ser interpretada então como uma variável cinética na formação do gel, estudada por HAJ-SHAFIEI *et al.* [9] consorciadamente com o tamanho e fração de partículas e, também, por GERI *et al.* [8], no contexto do desenvolvimento de um modelo de fator de estrutura dependente da cinética para o gel parafínico.

Outras aplicações, se referem ao estudo de características químicas do óleo e da adição de depressores de ponto de fluidez, que também foi investigada por GAO *et al.* [13]. Nesse contexto, YI e ZHANG [15] e YI e ZHANG [16], além de estudarem o efeito dos depressores no óleo, analisaram outras variáveis, como a concentração de resinas e asfaltenos e o número médio de carbonos das parafinas, desenvolvendo correlações empíricas para a dimensão fractal e outras variáveis reológicas de interesse. Trabalhos no mesmo contexto foram realizados por GAO *et al.* [39], BAI e ZHANG [40] e XUE *et al.* [28]. Além disso, mais recentemente, LI *et al.* [14] desenvolveram um estudo mostrando que a aplicação de um campo elétrico é capaz de enfraquecer a estrutura do gel e esse enfraquecimento pode ser avaliado com base na dimensão fractal obtida através das imagens.

Uma vez observada a importância e a grande aplicabilidade da técnica, cabe

ressaltar que a sua principal vantagem está na possibilidade de aplicação de uma abordagem direta para obtenção da dimensão fractal sem a necessidade de realizar um ajuste de parâmetros [13]. Um segundo aspecto a ser mencionado é que, ao obter a dimensão fractal baseada na imagem, o que está fornecido ao algoritmo é um corte da estrutura do gel. Dessa maneira, o valor de dimensão obtida será sempre menor que 2, pois a imagem está embutida num espaço bidimensional. Porém, conforme sustentado por LAZZARI *et al.* [41], dimensões obtidas em espaços bidimensionais podem ser correlacionadas com a dimensão subjacente através de relações matemáticas simples, que para sistemas isotrópicos pode ser a soma da dimensão das imagens mais 1 [38]. Outra vantagem sustentada por GAO *et al.* [13] é a menor susceptibilidade do cálculo da dimensão na imagem a erros de medição, o que pode ser uma informação equivocada, dado o fato que a qualidade da imagem e o tratamento aplicado nas etapas de processamento podem impactar fortemente os valores obtidos na análise da imagem, sendo este, também um ponto pouco discutido na literatura de petróleos parafínicos.

De fato, o procedimento de pós-processamento das imagens para garantir a confiabilidade da técnica e sua influência na dimensão fractal calculada ainda precisa ser mais esclarecida na literatura de petróleos parafínicos. O primeiro trabalho de referência, realiza o tratamento das imagens no ImageJ®, a qual, passa pelos procedimentos de conversão da imagem para a escala de cinza, binarização e extração dos contornos das estruturas [13]. De maneira semelhante, HAJ-SHAFIEI *et al.* [9] seguiram esse procedimento, porém, realizado em Matlab®, e aplicando um filtro para remoção de ruídos antes da etapa de binarização. Já GERI *et al.* [8] realizaram um procedimento análogo ao de GAO *et al.* [13], mas contudo, sem mencionar a extração dos contornos das imagens.

Por fim, um dos assuntos mais relevantes no contexto da determinação da dimensão fractal através da utilização de imagens é a prova da dependência dessa dimensão com a temperatura, sustentada com evidências experimentais [8], [9], [13]. Em consequência, a problemática envolvida nesse tema é que uma dimensão fractal dependente da temperatura e, conseqüentemente, do tempo, passa a se mostrar uma aparente contradição a alguns dos modelos de escala apresentados anteriormente. Por esse motivo, a dependência temporal da dimensão fractal será discutida mais detalhadamente na seção seguinte.

2.3.3 Evolução da dimensão fractal com o tempo

A literatura de sistemas coloidais apresenta alguns trabalhos que propõem equações para a dinâmica da dimensão fractal, possuindo como forma padrão o modelo representado na Equação 2.21 [42], [43]:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{1}{\tau} (D_M - D) \quad (2.21)$$

Esse modelo mostra que a dimensão fractal cresce até um valor máximo (D_M), sendo ponderada por um tempo de relaxação (τ) que depende da fenomenologia do desenvolvimento da estrutura do gel. Para problemas que envolvem agregação e coalescência conjuntamente, o tempo de relaxação representa o tempo característico de coalescência (τ_C), sendo KRYVEN *et al.* [44], LAZZARI *et al.* [45] e JAQUET *et al.* [46] exemplos de trabalhos desenvolvidos nesse contexto.

Um segundo tipo de fenomenologia que leva a uma dimensão fractal dependente do tempo se dá pela ocorrência dos fenômenos de agregação e crescimento conjuntamente na formação de géis a partir de cristais. Neste caso, o tempo característico é denominado de tempo de reestruturação (τ_R). Exemplificando esse tipo de sistema, LAZZARI e LATTUADA [47] propuseram uma expressão para τ_R representada na Equação 2.22:

$$\tau_R = \frac{g_R \phi_0}{P_S} \quad (2.22)$$

Na Equação 2.22, g_R , ϕ_0 e P_S significam, respectivamente, a taxa de crescimento, a fração inicial de partículas e a probabilidade de duas partículas se agregarem. Além disso, LAZZARI e LATTUADA [47] ainda atestam que τ_R é uma função tanto do mecanismo de agregação quanto do mecanismo de crescimento. Adicionalmente uma vez conhecidas expressões para a dimensão fractal, sendo esta dependente da fração de partículas e do tempo, isto é, $D = D(\phi, t)$, uma expressão para a sua taxa de variação pode ser obtida conforme a Equação 2.23:

$$\frac{dD}{dt} = \frac{dD}{d\phi} \frac{d\phi}{dt} \quad (2.23)$$

Além do mecanismo de agregação, como nos exemplos citados anteriormente, outros fatores podem ser relevantes. Nesse sentido, SELOMULYA *et al.* [48] resumiram os possíveis fatores que podem ser responsáveis pela reestruturação dos agregados, a saber:

- Tamanho do floco ou agregado;
- Mecanismos de formação e quebra dos agregados;
- Ação de forças hidrodinâmicas (cisalhamento);
- Forças entre partículas;
- Elasticidade dos contornos entre partículas.

Aprofundando-se nesse contexto, SELOMULYA *et al.* [48] propuseram um modelo empírico para a evolução da dimensão fractal, que, conforme a forma padrão apresentada na Equação 2.21, possui τ representado pela Equação 2.24:

$$\tau = c_1 \left(\frac{d}{d_0} \right)^{c_2} + c_3 AB \quad (2.24)$$

sendo, c_1, c_2 e c_3 parâmetros a serem ajustados, d o diâmetro do floco, d_0 o diâmetro da partícula e AB o coeficiente que contabiliza os efeitos de agregação e quebra.

Além de SELOMULYA *et al.* [48], GRUY [42] apresentaram outros modelo para τ , dentro os quais está àquele proposto por KOSTOGLOU *et al.* [43], conforme apresentado na Equação 2.25. Nesta equação, n^r é o número de partículas num dado agregado, elevado a um coeficiente a ser estimado r , e g é uma taxa que relacionada ao tempo de escala de reestruturação:

$$\tau = \frac{n^r}{g} \quad (2.25)$$

Resumindo, mudanças da dimensão fractal em um gel coloidal estão relacionadas a mudanças na sua estrutura. No caso de géis parafínicos, em seu desenvolvimento cinético, processos de crescimento e aglomeração acontecem consorciadamente, o que justificaria um possível aumento da dimensão fractal com a redução da temperatura, conforme mencionaram LAZZARI e LATTUADA [47], que verificaram este efeito para polímeros sujeitos a crescimento e agregação através de simulações de Monte Carlo.

2.3.4 Revisão crítica sobre a aplicação da teoria de objetos fractais na área de petróleos parafínicos

Para sumarizar o estudo realizado neste trabalho sobre a aplicação da teoria de objetos fractais na área de petróleos parafínicos, os resultados encontrados foram reunidos na Tabela 2.1.

De acordo com a Tabela 2.1 e a discussão feita acima, foram identificadas algumas lacunas no desenvolvimento e aplicação desta teoria na área de petróleos parafínicos. A primeira delas é aplicação de um modelo capaz de gerar a estrutura dado o conhecimento das propriedades do óleo, especificamente aplicado a petróleos parafínicos. A elaboração de um modelo com essas características, seria útil para corroborar o entendimento da evolução da estrutura do gel com possibilidade de acompanhamento técnico via recursos visuais.

Outra carência é a determinação da dimensão fractal real da estrutura do gel através de imagens 3D, limitada pelo preço ou pela capacidade de técnicas analíticas de caracterização. Ressaltando que HAJ-SHAFIEI *et al.* [9] foram capazes de gerar

Tabela 2.1: Estudos sobre dimensão fractal no contexto de petróleo parafínico.

Autores	Tipo de óleo	Porcentagem de parafina	Modelo utilizado	Faixa de dimensão fractal obtida
KANE <i>et al.</i> [21]	Óleo cru	17,00	Viscosidade (baseado em SNABRE e MILLS [34], WESSEL e BALL [24] e KRIEGER [35])	2,2 a 2,4
SILVA e COUTINHO [30]	Óleo cru	6,80, 33,00 e 35,00	WU e MORBIDELLI [29]	1,7 a 2,2
GAO <i>et al.</i> [13]	Óleo cru (com e sem PPD)	10,40, 11,20 e 20,80	<i>Box counting</i> e KANE <i>et al.</i> [21]	1 a 2 no <i>Box counting</i> e de dentro da faixa de 1 a 3 com KANE <i>et al.</i> [21].
GAO <i>et al.</i> [39]	Óleo cru (com e sem PPD)	10,40, 11,20 e 20,80	<i>Box counting</i>	1 a 3
YI e ZHANG [15]	Óleo cru (com e sem PPD)	5,42 e 26,23	<i>Box counting</i>	D é incorporado a outros parâmetros
YI e ZHANG [16]	Óleo cru (com e sem PPD)	5,42 e 26,33	<i>Box counting</i>	1 a 2
BAI e ZHANG [40]	Óleo cru	4,40 e 5,00	<i>Box counting</i>	1 a 2
YANG <i>et al.</i> [26]	Óleo cru	5,00, 10,00, 15,00 e 20,00	SHIH <i>et al.</i> [10]	0,790 a 2,692
YANG <i>et al.</i> [27]	Óleo modelo	5,00, 10,00, 15,00 e 20,00	SHIH <i>et al.</i> [10]	0,490 a 2,725
PALERMO e TOURNIS [23]	Óleo cru	3,74 e 2,25	Viscosidade (proposto pelos autores)	2,1 a 2,5
GERI <i>et al.</i> [8]	Óleo modelo	10,00	<i>Box counting</i> e fator de conectividade fractal	1,41 a 1,85
JIANG <i>et al.</i> [49]	Óleo modelo	0 a 1,92	<i>Box counting</i>	1,12 a 1,20
LI <i>et al.</i> [14]	Óleo cru	11,50	<i>Box counting</i>	1,18 a 1,41
HAJ-SHAFIEI <i>et al.</i> [9]	Óleo modelo	10,00	<i>Box counting</i>	1,0 a 1,6
MARINHO [22]	Óleo modelo	7,50	SHIH <i>et al.</i> [10]	1,59 a 2,77

imagens com estruturas 3D através através de um compilado de imagens bidimensionais via aplicação de *softwares*. Uma alternativa para resolver esse problema, é obter correlações para converter a dimensão de caixa em uma dimensão real, conforme LAZZARI *et al.* [41]. Contudo, a obtenção da dimensão fractal diretamente

de imagens 3D é reportada na literatura, como em BOSSLER *et al.* [50], que compara o valor dessa dimensão com os valores obtidos através dos modelos reológicos de SHIH *et al.* [10] e WU e MORBIDELLI [29], frequentemente utilizados para petróleos parafínicos.

Além disso, observando as abordagens utilizadas na determinação de dimensão fractal de géis parafínicos, a saber, a abordagem via imagens e a abordagem via modelos de escala, é possível observar que a única propriedade do óleo empregada no modelo é a fração volumétrica, havendo a necessidade de incluir outras características do óleo. Nesse sentido, cabe destacar os esforços de YI e ZHANG [15], YI e ZHANG [16] e GAO *et al.* [39] para obter correlações empíricas para outras variáveis importantes na reologia de petróleo parafínico. Dentre essas variáveis estão, o conteúdo de resina e asfaltenos, que atuam como surfactantes naturais no óleo, a distribuição do número de carbonos das parafinas, que segundo BAI e ZHANG [40] é uma variável de extrema importância, e a geração de entropia, que possui relação com a viscosidade do fluido.

Em relação à abordagem utilizando imagens, pouco foi discutido sobre as diferentes técnicas que podem ser utilizadas, sendo apenas utilizada a dimensão de caixas aplicada ao contornos das estruturas. Nesse contexto, um primeiro ponto a ser discutido é se há utilidade em calcular, além da dimensão baseada em contornos, a dimensão baseada na área, que pode trazer informações a respeito dos vazios da estrutura, especialmente se a lacunaridade for calculada conjuntamente. Um segundo ponto a ser discutido são os diferentes algoritmos e formas de obter o valor da dimensão, que podem revelar diferentes aspectos da estrutura, como uma possível comparação entre a dimensão de caixas e a dimensão de massa estudada por SMITH JR *et al.* [37], e a comparação entre a dimensão de caixas e a dimensão obtida através da transformada de Fourier discutida em DÁVILA *et al.* [51].

Além dos aspectos referentes a que tipo de algoritmo deve ser utilizado para determinação da dimensão fractal nas imagens, modelos que simulem o crescimento de *clusters* considerando suas características fractais, como algoritmos de Monte Carlo e modelos de balanço populacional, também não foram identificados para petróleos parafínicos.

Um último ponto que merece destaque é a possibilidade de se estabelecer uma relação entre a entropia e a dimensão fractal em petróleos parafínicos, visto que ambas as propriedades possuem significado próximo, e o cálculo de propriedades termodinâmica muitas vezes é realizado através de relações pressão, volume e temperatura, que são propriedades mais comumente obtidas em situações de campo.

Em suma, a dimensão fractal é uma ferramenta muito poderosa para caracterização da estrutura do gel através de cálculos pouco complexos, ressaltando, a sua simplicidade e facilidade de aplicação, como sugere o próprio autor da teoria [52].

Em contrapartida, com também sugerido por MANDELBROT [52], uma vez descrita a forma pela dimensão fractal, cabe buscar uma explicação fenomenológica para a mesma, sendo está uma tarefa não trivial. Dessa maneira, a evolução dessa abordagem esta condicionada à formação de um arcabouço teórico capaz de descrever a dependência da dimensão fractal com as propriedades do óleo de forma mais abrangente e efetiva. Além disso, fatores como a cinética de formação do gel se tornam importantes, devido à evolução das propriedades do sistema.

2.4 Cinética de cristalização e gelificação de parafinas

Modelos para descrever a cinética de gelificação da parafina no petróleo, principalmente levando em conta o mecanismo de agregação dos cristais, ainda são pouco abordados na literatura. Para comprovar isso, após a realização de uma busca no Web of Science [11], do tipo Tópico, com os termos "*waxy oil*" e "*kinetics*" e "*gelation*", na data de 29 de janeiro de 2020, apenas 4 resultados foram encontrados. Por outro lado, muitos trabalhos são destinados ao estudo da cinética de deposição de parafinas na superfície das tubulações. Um dos trabalhos desenvolvidos nesse contexto foi realizado por MERINO-GARCIA *et al.* [53], que esclareceram os mecanismos associados à formação de depósitos de parafina e propõe um modelo na forma de um problema de fronteira móvel para quantificar a espessura da camada depositada na paredes em condições quiescentes.

Porém, a aplicação de modelos cinéticos coerentes e capazes de explicar a formação da estrutura do gel são de extrema importância para entender também o desenvolvimento de suas propriedades reológicas. Tendo isso em vista, é importante levantar os principais aspectos relacionados à sua formação. Nesse contexto, primeiramente, é importante salientar, como já afirmado na Seção 3.2, que a formação dos cristais de parafina se dá pela elevação do grau de supersaturação [54], [55], sendo esta, a força motriz para o surgimento da nova fase no óleo. Além desse aspecto, as etapas de nucleação, crescimento e agregação são fundamentais nesse contexto e serão abordadas nas seções a seguir.

2.4.1 Nucleação

Primeiramente, como a cristalização se dá apenas a partir da temperatura limite de supersaturação, não sendo induzida pela presença de cristais já formados no meio, é plausível admitir que a formação dos núcleos é primária. Além disso, devido à variabilidade composicional do óleo é esperado que estes núcleos possam ser tanto moléculas de parafinas quanto de outras moléculas ou sólidos presentes no óleo, ocor-

rendo, tanto de forma homogênea quanto de forma heterogênea. Nesse contexto, LOPES-DA SILVA e COUTINHO [54] sustentaram a hipótese de que o processo de nucleação é predominantemente heterogêneo, com base em um estudo realizado a partir da cinética de Avrami [56], [57], [58]. Mais recentemente, essa hipótese foi estudada com base em simulações moleculares por GAN *et al.* [18]. Nesse estudo, foi mostrado que, para taxas baixas de resfriamento, a nucleação heterogênea é dominante e, para taxas altas de resfriamento, ambos processos de nucleação competem entre si durante o resfriamento. Em um outro ponto de vista, PASO *et al.* [55] propuseram a aplicação de um modelo com taxa de nucleação primária e homogênea (J), apresentada na Equação 2.26, para estudar o efeito da polidispersividade da parafina em óleos modelo, mostrando previsões acuradas entre a taxa de nucleação com a razão de supersaturação baseada na Lei de Van't Hoff (Equação 2.27):

$$J = A \exp \left[\frac{-16\pi\sigma^3\nu^2}{3\kappa^3T^3(\ln S)^2} \right] \quad (2.26)$$

$$\ln \left(\frac{1}{x_{sol}} \right) = \frac{\Delta H_{diss}}{RT} - \frac{\Delta S_{diss}}{R} = \frac{\Delta H_{diss}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{TIAC} \right) \quad (2.27)$$

Na Equação 2.26, A é o fator pré-exponencial, conhecido como fator de colisão, S é a razão de supersaturação, T é a temperatura, κ é a constante de Boltzman, σ é a energia de superfície do núcleo crítico e ν é o volume molecular das espécies em nucleação. Com relação a Equação 2.27, na qual a segunda igualdade só é admitida sob a hipótese de mistura ideal, x_{sol} representa a fração molar de parafina solúvel, ΔH_{diss} é a entalpia de dissolução da parafina, ΔS_{diss} é a entropia de dissolução e R é a constante universal dos gases.

Além do modelo apresentado acima, a literatura apresenta relações termodinâmicas mais acuradas para o equilíbrio de fases da parafina como, por exemplo, em SCHOU PEDERSEN *et al.* [59], conforme a Equação 2.28, cujos termos suplementares A e B são apresentados pelas Equações 2.29 e 2.30:

$$\frac{x_i^S}{x_i^L} = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp(A + B) \quad (2.28)$$

$$A = \frac{\Delta H_f}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_i^f} \right) \quad (2.29)$$

$$B = -\frac{1}{RT} \int_T^{T_i^f} C_p^L - T_p^S dT + \frac{1}{R} \int_T^{T_i^f} \frac{C_p^L - C_p^S}{T} dT \quad (2.30)$$

A entalpia de fusão (ΔH_f) e a variação entre o capacidade calorífica entre a fase líquida e sólida ($C_p^L - C_p^S$) são dadas, respectivamente, pelas Equações 2.31 e 2.32, sendo, x_i^S e x_i^L as frações de parafina na fase sólida e líquida, respectivamente, γ_i^S

e γ_i^L os coeficientes de atividade também na fase sólida e líquida, respectivamente, MW_i a massa molar da parafina e T_i^f a temperatura de fusão da parafina:

$$\Delta H_f = 0,1426 MW_i T_i^f \quad (2.31)$$

$$C_p^L - C_p^S = 0,3033 MW_i + 4,635 \cdot 10^{-4} MW_i T \quad (2.32)$$

Observa-se assim, que as Equações propostas por SCHOU PEDERSEN *et al.* [59] generalizam o modelo utilizado por PASO *et al.* [55] para um sistema com mistura não ideal, considerando o efeito das variações da capacidade calorífica com a temperatura.

2.4.2 Crescimento e agregação

A etapa de nucleação é seguida por uma etapa de crescimento dos cristais pela difusão e integração das moléculas de parafina na superfície destes. Exemplificando esta etapa, PASO *et al.* [55] apresentaram o desenvolvimento cinético da cristalização de parafinas em três etapas, a saber, uma fase de latência entre a temperatura de supersaturação e o início da nucleação, uma segunda fase chamada de período de crescimento de supersaturação, promovida pela supersaturação e pelo decréscimo da solubilidade e, por fim, uma fase de crescimento de equilíbrio, na qual a taxa de supersaturação converge para o equilíbrio.

Em relação ao processo de agregação, um dos aspectos determinantes em seu mecanismo são as forças de ligação predominante entre os cristais, que, como sustentadas por LOPES-DA SILVA e COUTINHO [54] e PASO *et al.* [55], acontecem majoritariamente por forças de Van der Waals. Nesse contexto, a ausência de outras forças intermoleculares sugere que não ocorre reestruturação do gel e que o processo de agregação aconteça de maneira estagnada desde que o sistema esteja em condições quiescentes.

Porém, apesar dessas premissas, há uma carência na literatura de modelos cinéticos para formação de gel de parafina baseado nos mecanismos de crescimento e aglomeração dos cristais e descritos através de variáveis cinéticas como tamanho de partículas e fração de parafina precipitada.

Capítulo 3

Metodologia

3.1 Estudo da cinética de precipitação através da técnica de microscopia de luz polarizada

Para o estudo da cinética de precipitação do óleo parafínico, foi empregada a técnica de microscopia de luz polarizada, no laboratório de Engenharia de Coloides (EngeCol) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Para isso, o procedimento de preparação de amostras foi realizado analogamente a MARINHO [22].

3.1.1 Materiais

Para realização dos experimentos, foram utilizados uma parafina fornecida pela Sigma-Aldrich e um óleo mineral denominado de óleo *spindle* gentilmente cedido pela PETROBRAS. A parafina utilizada possui cadeias predominantemente lineares com número médio de carbonos igual a 29 (L_{29}) e faixa de fusão entre 50 e 58 °C. O óleo *spindle* por sua vez, possui uma faixa de evaporação entre 261 °C e 511 °C, número médio de carbonos igual a 21 e uma viscosidade de 17,71 mPa a 20 °C. Para preparação das amostras de óleo modelo, esses componentes foram aquecidos em uma placa IKAMAG RCT com agitação magnética a 120 °C durante 10 minutos.

As microscopias foram realizadas em um microscópio de luz polarizada modelo Carl Zeiss Axio Imager.A2m com câmera AxioCam MRc5 de 5 megapixels acoplada com um estágio térmico Linkam T95-PE e objetiva Zeiss LD Epiplan com magnificação de 50x e abertura numérica de 0,55.

3.1.2 Condições experimentais e planejamento de experimentos de microscopia

Visando compreender o efeito da taxa de resfriamento e da fração inicial de parafina no óleo, o procedimento experimental foi realizado com base em um plano fatorial

fracionado, de 2 níveis e com réplica no ponto central. As condições experimentais e o número de experimentos escolhidos conforme o planejamento estão dispostos na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Planejamento experimental para os ensaios de microscopia.

Número de experimentos	Taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Fração de parafina em massa (%)
1	0,50	2,50
1	1,00	2,50
1	0,50	7,50
1	1,00	7,50
3	0,75	5,00

Além da taxa de resfriamento e da concentração de parafina, também foi escolhida uma faixa de temperatura para realizar a rampa. Esse intervalo foi de 50°C a 4°C , de maneira que a temperatura mais alta representasse uma situação em que não há presença de cristais no meio [22] e o limite inferior representasse a condição de temperatura comumente observada no seio marinho [1]. Ademais, como variáveis de resposta, foram escolhidas a fração de área, o número de partículas, o tamanho das partículas, a dimensão fractal e a lacunaridade, cuja metodologia de obtenção é descrita nas seções seguintes. Cabe ressaltar também, o motivo da escolha da taxa de resfriamento e da fração inicial de parafina como condições experimentais. A primeira delas, conforme ANDRADE *et al.* [19], está diretamente relacionada ao número e tamanho de partículas e consequentemente as características da rede de cristais resultantes da gelificação. Já a fração mássica, foi escolhida pelo fato de possuir uma relação direta de proporcionalidade com as variáveis reológicas, como mostrado nos modelos de escala apresentados no capítulo anterior.

3.1.3 Configuração do equipamento para obtenção das imagens

Também foi adotado um procedimento padrão para a obtenção das imagens com o intuito de ajustar as configurações do microscópio para proporcionar um maior contraste entre a estrutura (cristais de parafina) e o fundo (óleo), visando diminuir os erros na etapa de pós-processamento da imagem. Para isso, previamente a cada sequência de ensaios, o microscópio era ajustado para iluminação do Köhler, conforme descrito em MURPHY e DAVIDSON [60]:

1. Ligar o estágio térmico, o fornecimento de energia e o equipamento;
2. Ligar o fornecimento de luz até uma intensidade confortável para visualização;
3. Colocar a lamínula com a amostra no estágio;

4. Aproximar a objetiva e a lente do condensador da lamínula;
5. Verificar se o microscópio está configurado para campo de luz clara;
6. Encontrar o foco utilizando a objetiva adequada;
7. Fechar a abertura do campo do diafragma até que seus contornos estejam menores que o campo de visão;
8. Focar o condensador visando obter a melhor resolução e/ou contraste;
9. Centralizar a posição do diafragma;
10. Abrir o campo diafragma o suficiente para cobrir a área da microscopia;
11. Remover uma ocular e fechar a abertura do diafragma cerca de 3/4 da abertura total do campo de visão.
12. Ajustar novamente a intensidade da luz caso o observador julgue necessário.

Para a realização desses ajustes, foi utilizada a amostra com 5 % m/m de parafina em temperatura ambiente como padrão, ressaltando que a presença de parafina amorfa permitiu a visualização da espécime em campo claro. Para a realização das rampas de temperatura, as amostras utilizadas foram aquecidas durante 15 min a 80 °C na placa de aquecimento.

Após o período de aquecimento, em cada ensaio, uma gotícula do óleo modelo contendo parafina foi espalhada sobre a lamínula de vidro (com espessura entre 0,13 mm e 0,16 mm) e daí então a lamínula foi conduzida ao equipamento. Uma vez no microscópio, cada espécime foi aquecida novamente a 50 °C e mantida nessa condição por 5 minutos.

A etapa seguinte foi a rampa de temperatura na qual as imagens foram obtidas de 2 em 2 °C a partir da temperatura de aparecimento dos cristais. Nessa etapa, o balanço de branco na câmera foi configurado como automático e foram realizados ajustes no foco da objetiva conforme fosse necessário e no tempo de exposição, o qual foi ajustado de modo automático segundos antes da obtenção de cada imagem.

Por fim, para acompanhar a qualidade das micrografias durante o procedimento, as imagens foram julgadas com base nos fundamentos do histograma da imagem conforme BURGER e BURGE [61], visando obter um intervalo dinâmico adequado para evitar problemas de sub ou superexposição, o que significa dizer, que durante todo o procedimento procurou-se garantir que o histograma estivesse distribuído por todo intervalo dinâmico e que não houvesse concentração de *pixels* nas suas extremidades.

3.1.4 Processamento e análise da imagem

O processamento das imagens, em formato *.tif*, foi realizado utilizando o programa Fiji® [62], uma das versões do *software* ImageJ® [63], e consistiu nas etapas apresentadas no fluxograma da Figura 3.1 e descritas detalhadamente em seguida.

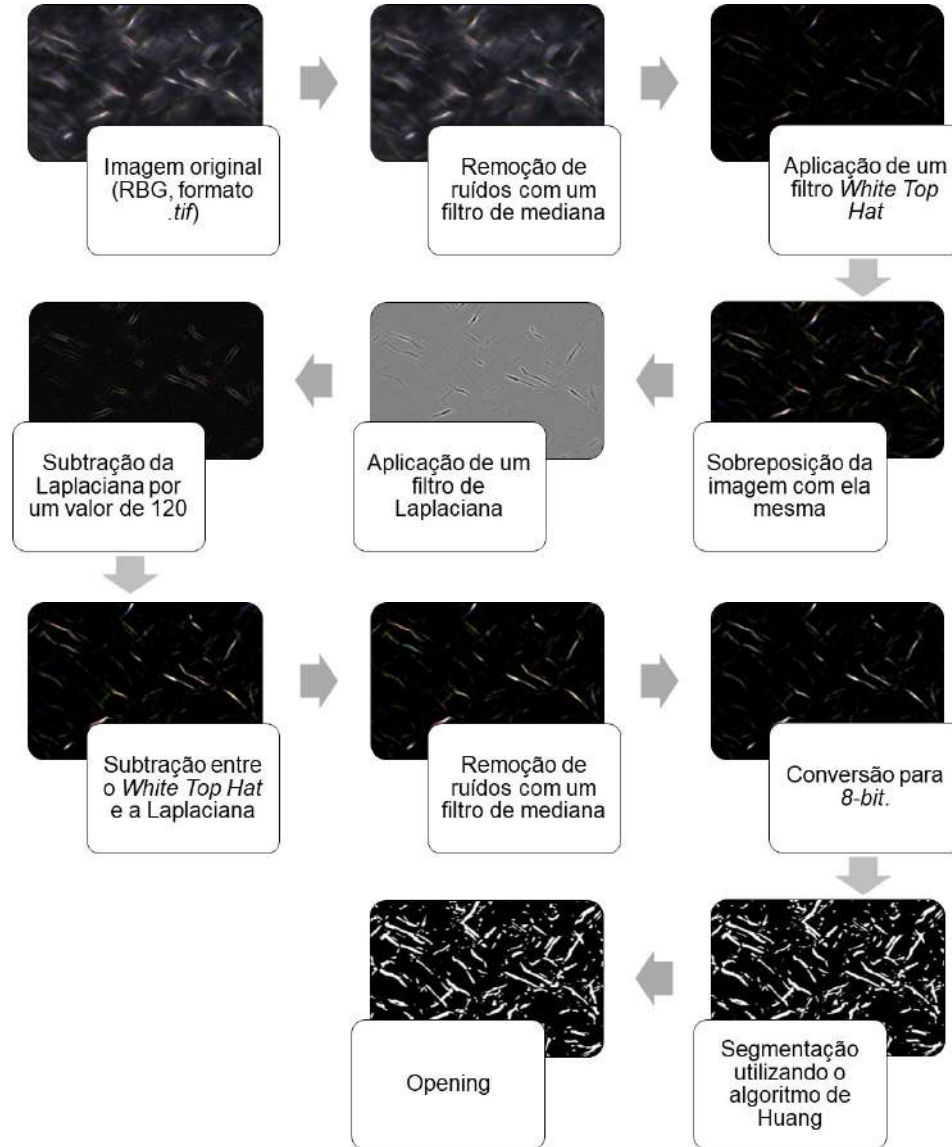


Figura 3.1: Fluxograma das etapas de processamento das imagens.

Previamente às etapas de processamento, os histogramas de brilho das imagens foram analisados para verificar a qualidade do contraste através da extensão do intervalo dinâmico, isto é, a diferença entre o pixel máximo e mínimo do histograma, com o intuito de identificar possíveis problemas de superexposição ou sobreposição da imagem. Além disso, também foi verificada a qualidade da informação no gráfico, observando a presença ou não de falhas grosseiras em toda faixa de intensidade.

Visando então aprimorar a imagem para aplicação de um estratégia de seg-

mentação, foram aplicados filtros de mediana com raios igual a 3, 5 e 7 visando avaliar o efeito do tamanho de caixa na qualidade da imagem e em seu perfil de intensidade. Para isso, foi traçada uma reta na diagonal principal da imagem, a partir do qual foi analisado o efeito da aplicação do filtro no perfil [64]. A escolha do filtro de mediana foi realizada pela sua capacidade de remover os ruídos na imagem e preservar a sua morfologia [61].

Em seguida, foi realizada a aplicação de um operador morfológico, a saber, um filtro *White Top-Hat (WTH)*, com raios entre 7 e 17 *pixels* com elementos em forma de disco, utilizado a partir do *plugin* MorphoLibJ [65]. Então, a imagem resultante foi sobreposta sobre ela mesma através de uma operação de soma para proporcionar um aumento de contraste. Explicitando as razões do uso do WTH, conforme SOILLE [66] uma operação de WTH pode ser aplicada em uma imagem para a remoção de estruturas brilhantes, desde que estas estruturas sejam menores que o tamanho de caixa do filtro. Além disso, a escolha do elemento do filtro em forma de disco foi realizada devido à sua propriedade de invariância rotacional [67].

Após o WTH, foi aplicado um filtro de Laplaciana [65] com elemento em forma de disco e raio igual a 5 *pixels*, para ressaltar os contornos das estruturas. Após a aplicação do filtro, foi realizada uma operação de subtração ponto a ponto na imagem pelo valor de 120. A imagem obtida pelo filtro de *White Top Hat* foi então subtraída pela imagem resultante da Laplaciana. O objetivo dessa etapa consiste em, além de ressaltar os contornos das estruturas, proporcionar uma melhor uniformização do fundo da imagem. Então, devido à possível incorporação de ruídos gerados nessa etapa foi aplicado novamente um filtro de mediana com tamanho de caixa 3x3 *pixels*.

O processo de segmentação foi realizado convertendo a imagem para a escala de 8-bits e aplicando o algoritmo de segmentação global Huang, escolhido com base na ferramenta de ThresholdCheck [68]. Por fim, foi aplicada uma operação de *Opening* para a remoção de pequenas estruturas indesejadas presentes na micrografia, ressaltando que essa operação não gera mudanças significativas nas estruturas presentes na imagem, removendo apenas pequenos pontos.

Após essas etapas a eficiência da segmentação foi avaliada conforme as seguintes premissas:

1. Comparação entre o comportamento cinético das curvas com outros trabalhos na literatura, tal como em HAJ-SHAFIEI *et al.* [9].
2. Confronto da imagem original com a imagem com os contornos extraídos por meio de uma operação de máxima intensidade de *pixel* realizada ponto a ponto entre as duas imagens.

Uma vez obtidas as imagens binarizadas, foram calculadas as variáveis cinéticas fração de área de parafina, número de partículas, diâmetro de Feret, perímetro e

área média de partículas utilizando o *plugin Analyze Particles* e a dimensão fractal e a lacunaridade da textura, por meio do *plugin "FracLac"* [69], que utiliza o algoritmo *box counting* para a obtenção da dimensão de caixas. Por último, aplicando uma operação de *outline*, foram extraídos os contornos das imagens e também foi determinada a dimensão fractal dos contornos e a sua lacunaridade.

É importante ressaltar que, devido à grande quantidade de imagens processadas, o procedimento detalhado será apresentado apenas para o ponto central do plano de experimentos (Tabela 3.1).

3.1.5 Obtenção das variáveis cinéticas

Todos os cálculos realizados utilizam os algoritmos ou *plugins* do *software* FIJI[®], contudo, essa seção visa explicitar o princípio básico aplicado nesses procedimentos com o intuito de descrever mais detalhadamente a metodologia proposta.

Primeiramente, o cálculo da fração de área foi realizado segundo HAJ-SHAFIEI *et al.* [9], conforme a Equação 3.1, sendo o resultado da razão entre o número de *pixels* brancos (N_{PB}) e o número de *pixels* totais, que corresponde a soma do número de *pixels* brancos e pretos ($N_{PB} + N_{PP}$):

$$\phi_A = \frac{N_{PB}}{N_{PB} + N_{PP}} \quad (3.1)$$

As demais propriedades, com exceção das dimensões fractais e lacunaridade, foram obtidas utilizando *plugin Analyze Particles* que utiliza um algoritmo de identificação das partículas considerando que estas possuem conectividade 8, isto é, todos os *pixels* brancos na adjacência de um *pixel* central são admitidos parte integrante do objeto. Então, com base na relação *pixel*/micrômetro, o *plugin* realiza os cálculos de área e tamanho.

O cálculo da dimensão fractal (D) e lacunaridade (L) foram realizados utilizando o algoritmo *box counting* através do *plugin* FracLac [69]. Para dimensão dos contornos, foram utilizadas 12 posições iniciais de grade e tamanho de caixa variando de 5 a 15 *pixels* para garantir um coeficiente de correlação do ajuste de 0,99. O resultado final foi obtido pela média entre as 12 grades utilizadas. Para as propriedades da textura, optou-se pela funcionalidade *block series* no *plugin*, que utiliza tamanhos de grades automáticos e superiores aos aplicados para o contorno até o valor mínimo de 5 *pixels*, o que permite a melhor obtenção da dimensão fractal e da lacunaridade da imagem enquanto textura.

No algoritmo *box counting*, para cada tamanho de caixa utilizado pelo *software* são determinados o número de caixas distribuídos sobre a figura. Então, para determinação da dimensão de caixas, como é conhecida o valor de dimensão determinado por este método, é realizado um ajuste linear entre o logaritmo do número de cai-

xas N_C e o logaritmo do inverso do tamanho de caixas l , cujo coeficiente angular representa a dimensão obtida D , conforme a Equação 3.2 [69]:

$$\log(N_C) = D \log(1/l) \quad (3.2)$$

Para a obtenção da lacunaridade, é calculado o valor do coeficiente de variação CV do número de *pixels* brancos por tamanho de caixa. Então, define-se a lacunaridade para um dado tamanho de caixa $\lambda_{i,j}$, como o quadrado do coeficiente de variação obtido. Porém, para obtenção de um valor médio para a imagem Λ_j , é calculado a média dos valores obtidas para cada tamanho utilizado. Por fim, é obtido o valor final de lacunaridade L , pela media de Λ_j para cada posição de grade utilizada, conforme demonstram as Equações 3.3, 3.4 e 3.5:

$$\lambda_{i,j} = CV^2 \quad (3.3)$$

$$\Lambda_j = \frac{\sum_{i=1}^{N_{TC}} \lambda_{i,j}}{N_{TC}} \quad (3.4)$$

$$L = \frac{\sum_{j=1}^{N_G} \Lambda_j}{N_G} \quad (3.5)$$

sendo i , o contador correspondente a quantidade de tamanhos de caixa utilizados ($i = 1, 2, \dots, N_{TC}$, N_{TC} = número de tamanho de caixas) e j correspondente ao número posições de grade ($j = 1, 2, \dots, N_G$, N_G = número de posições de grade) [69].

3.1.6 Tratamento dos erros

Os erros experimentais para as variáveis cinéticas obtidas a partir da análise de imagens foram calculados considerando-se a homoscedasticidade do conjunto de dados. Dessa maneira, os desvios obtidos no ponto central do planejamento, foram considerados os mesmos para os demais conjuntos. Além disso, esses desvios no ponto central foram calculados através de um desvio padrão combinado ao decorrer do resfriamento, o que significa dizer que, os erros obtidos também foram considerados constantes frente à variação de temperatura da amostra. Essa hipótese foi utilizada, devido ao fato de que, os óleos modelos estudados possuem diferentes TIACs, o que resulta na obtenção das variáveis cinéticas em diferentes intervalos de temperatura, para cada condição experimental. Assim sendo, a hipótese de desvio padrão combinado permite uma estimativa do erro médio para todos os dados experimentais. As Equações 3.6, 3.7 e 3.8 apresentam as expressões para a média da propriedade

$P_{s,p}$ no ponto de temperatura p (μ_p), o desvio padrão desta propriedade (σ_p) e o desvio padrão combinado (σ), respectivamente, sendo s , correspondente ao número de réplicas numa dada condição experimental ($s = 1, 2, \dots, N_R$, N_R = número de réplicas) e p correspondente ao número de pontos experimentais de temperatura ($p = 1, 2, \dots, N_T$, N_T = número de pontos experimentais de temperatura):

$$\mu_p = \frac{\sum_{s=1}^{N_R} P_{s,p}}{N_R} \quad (3.6)$$

$$\sigma_p = \frac{\sum_{s=1}^{N_R} (P_{s,p} - \mu_p)^2}{N - 1} \quad (3.7)$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{p=1}^{N_T} \sigma_p^2}{N_T}} \quad (3.8)$$

3.2 Experimentos de calorimetria diferencial de varredura

Com o objetivo de ampliar a compreensão da cinética da precipitação de parafinas, foram realizados experimentos de Calorimetria Diferencial de Varredura em um equipamento μ DSC 7 evo da SETARAM *Instruments* no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Simulação Molecular (ATOMS) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Para isso, os ensaios seguiram o planejamento experimental apresentado na Tabela 3.2, que se trata de um plano fatorial completo, utilizando todas as combinações entre às taxas de resfriamento e frações de parafina escolhidas. Contudo, além das condições descritas na Tabela 3.2, foi realizado um ensaio adicional na taxa de $0,10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ para a fração de 5 % m/m de parafina no óleo modelo. Esse experimento adicional teve o objetivo assegurar a validade do modelo em taxas baixas de resfriamento. Além disso, a dinâmica térmica utilizada é apresentada na Figura 3.2 e a variável de resposta estudada foi o fluxo de calor.

Antes da realização do ensaio, conforme o protocolo apresentado, cada amostra foi aquecida numa estufa à temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 15 minutos para solubilização. Em seguida, foram seguidas as etapas apresentadas na Figura 3.2, que contou com um tempo de acomodação da amostra de 5 minutos a $50 \text{ }^\circ\text{C}$, uma etapa de resfriamento nas taxas especificadas, uma etapa isotérmica a $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ com duração de 15 minutos e uma etapa de aquecimento até a temperatura inicial com taxa de $1,50 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Nessa última etapa, a taxa foi escolhida próxima ao limite de

Tabela 3.2: Planejamento experimental dos ensaios de DSC.

Número de experimentos	Taxa de resfriamento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)	Fração de parafina em massa (%)
1	0,50	2,50
1	0,75	2,50
1	1,00	2,50
1	0,50	7,50
1	0,75	7,50
1	1,00	7,50
1	0,50	5,00
1	1,00	5,00
1	0,10	5,00
3	0,75	5,00

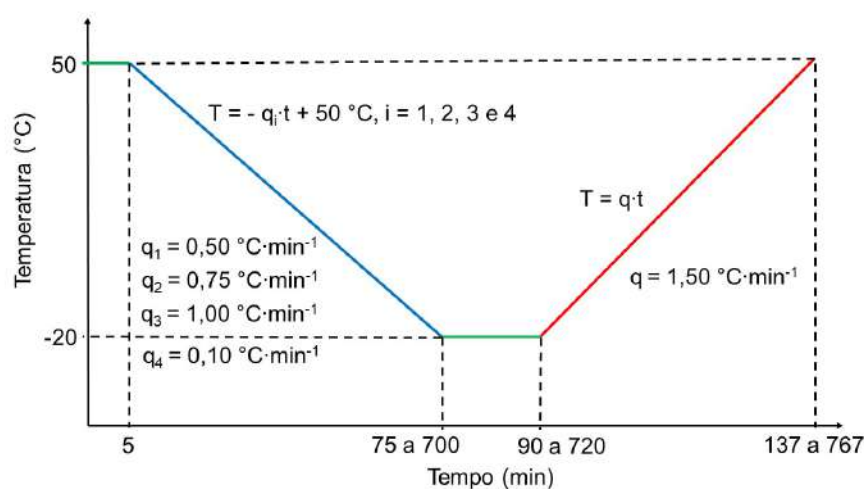


Figura 3.2: Protocolo de temperatura utilizado nos ensaios de DSC.

operação do DSC, pois o interesse primordial do ensaio foi avaliar a dinâmica da amostra no resfriamento.

Em relação à parafina pura, foram realizado ensaios nas taxas de 0,50, 0,75 e 1,00 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ conforme o planejamento da Tabela 3.3. Ademais, também foi realizado um ensaio para o óleo puro, com o intuito de verificar a possibilidade de precipitação do material no intervalo de temperatura estudado. Cabe ressaltar também, que os limites de temperatura nessas ocasiões foram diferentes dos ensaios anteriores e são apresentadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Condições experimentais de DSC do óleo e da parafina pura.

Amostra	Temperatura Inicial ($^{\circ}\text{C}$)	Temperatura Final ($^{\circ}\text{C}$)	Taxas de resfriamento ($^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)
Óleo puro	50	-30	0,75
Parafina pura	80	4	0,50, 0,75 e 1,00

3.2.1 Amostragem do termograma

Visando o procedimento de estimação de parâmetros, foi estabelecido um protocolo de amostragem para diminuir o tempo computacional. Esse procedimento passa, primeiramente, pela determinação da TIAC, obtida conforme o exemplo apresentado na Figura 3.3.

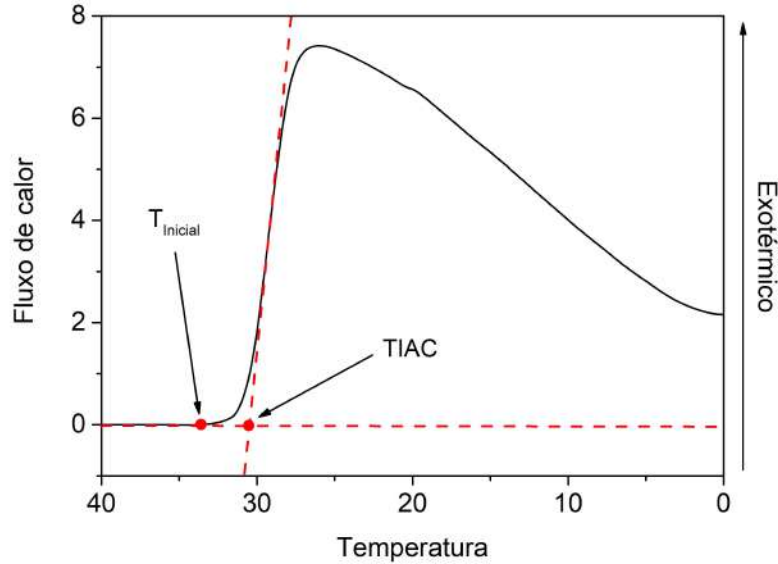


Figura 3.3: Esquema da determinação da Temperatura de Aparecimento de Cristais (TIAC) e da Temperatura inicial de amostragem ($T_{inicial}$) numa curva de DSC.

A TIAC determinada possui a característica de delimitar a situação em que a fração de parafina precipitada começa a crescer efetivamente durante o resfriamento mas, por outro lado, uma parte pequena da dinâmica térmica inicial é perdida. Por esse motivo, foi determinada uma temperatura inicial de amostragem ($T_{inicial}$), também apresentada na Figura 3.3, definida como o resultado da TIAC mais um incremento de 3 °C, escolhido de forma a captar a dinâmica inicial da curva. Ademais, a temperatura de 0 °C foi definida como a temperatura mínima de interesse.

Em relação ao passo de amostragem, foi escolhido um valor de 0,5 °C obedecendo o protocolo a seguir. Para os experimentos diferentes do ponto central, a cada passo de temperatura partindo da $T_{inicial}$ era escolhido o ponto mais próximo para evitar interpolações. No caso do ponto central, foram definidos pontos fixos de amostragem, partindo de 0 °C até a $T_{inicial}$, utilizando o mesmo passo definido anteriormente, mas, para a obtenção do fluxo de calor nesses pontos, recorreu-se ao recurso de interpolação linear para obtenção da propriedade na temperatura especificada.

Em relação aos erros experimentais, mais uma vez foi calculado um desvio padrão combinado (σ), visando obter um valor de erro uniforme para todo intervalo de temperatura. Além disso, foi admitido que o erro experimental é proporcional a intensidade do DSC. A partir dessa consideração, para distribuir o erro para os

demais experimentos, foi determinado o percentual do erro em relação ao valor máximo do termograma ($P_{\%}$) e, com base nesse percentual, foram determinados os erros para as demais condições também baseando-se no valor de máximo das curvas, conforme as Equações 3.9 e 3.10, sendo Φ correspondente ao sinal do DSC:

$$P_{\%} = \frac{\sigma}{\max(\Phi)} \quad (3.9)$$

$$Erro = P_{\%} \max(\Phi) \quad (3.10)$$

3.2.2 Cálculo da fração de parafina precipitada, temperaturas de transição e entalpias

A fração de parafina precipitada foi obtida partindo do balanço de energia proposto na Equação 3.11, que considera como significativa somente a variação de calor latente durante o resfriamento:

$$\Phi = \frac{dh}{dt} = \Delta h_c \frac{d\phi_m}{dt} \quad (3.11)$$

Na Equação 3.11, Φ é o sinal do DSC do óleo modelo em $W \cdot g^{-1}$, Δh_c é a entalpia de cristalização da parafina pura em $J \cdot g^{-1}$ e $d\phi_m/dt$ é a taxa de precipitação em termos de fração mássica em s^{-1} . Dessa maneira, explicitando a equação em termos da taxa $d\phi_m/dt$, é possível obter um valor experimental desta variável a partir do sinal do DSC. Ressaltando que abordagens semelhantes foram aplicadas por PASO *et al.* [55] e FLEMING *et al.* [70] para petróleos parafínicos.

Para o cálculo da entalpia de cristalização da parafina pura, foi realizada a integração do termograma durante a etapa do resfriamento, a partir da $T_{inicial}$ até a uma temperatura final (T_{final}) especificada, conforme a Equação 3.12. Já para o cálculo da fração precipitada, é realizada a integração da curva da taxa até o tempo ou temperatura desejada, conforme a Equação 3.13. Essa abordagem correspondente àquela proposta por CHEN *et al.* [71].

$$\Delta h_c = \int_{T_{inicial}}^{T_{final}} \frac{dh}{dT} dT \quad (3.12)$$

$$\phi_m = \int_{T_{inicial}}^T \frac{d\phi_m}{dT} dT = \frac{1}{\Delta h_c} \int_{T_{inicial}}^T \frac{dh}{dT} dT \quad (3.13)$$

Para o confronto entre as curvas experimentais e simuladas da fração, foram escolhidas como temperaturas de integração os valores de temperaturas pares no intervalo entre a $T_{inicial}$ e $0^{\circ}C$, sendo o erro da fração calculado analogamente ao

erro para o termograma considerando a intensidade do sinal de cada curva.

Por fim, para o cálculo da entalpia e temperatura de fusão, compreendida nesse trabalho como a temperatura de desaparecimento dos cristais, procedimentos análogos aos apresentados para TIAC e para a entalpia de cristalização foram utilizados. Além disso, o erro dessas propriedades foi calculado com base num desvio padrão amostral para a condição central do planejamento de experimentos, sob a hipótese de homoscedasticidade dos erros. Em relação aos ensaios para a parafina pura, para os quais não foram realizadas réplicas, a média e o desvio padrão das temperaturas de transição e entalpias foram obtidos com base nos ensaios a diferentes taxas.

3.2.3 Modelo cinético para a fração de parafina precipitada

O modelo cinético proposto foi baseado nas seguintes hipóteses:

- A força motriz da cristalização é um gradiente entre a fração de parafina na fase líquida, dada pela diferença entre a fração inicial e a fração na fase sólida ($\phi_0 - \phi_m$), e a fração de líquido no equilíbrio (ϕ^*) (Equação 3.14);
- A variação de calor sensível é considerada desprezível durante a cinética de formação do gel e, por isso, somente o calor latente é admitido no balanço de energia (Equação 3.15);
- As condições iniciais do modelo consideram a fração de sólido e a entalpia iguais a zero (Equações 3.14 e 3.15);
- A dinâmica térmica é baseada na temperatura inicial ($T_{inicial}$) e na taxa de resfriamento (q) (Equação 3.16);
- A lei de velocidade da cristalização foi formulada a partir de uma constante efetiva (k), resultante da competição entre as velocidades de reação (k_c), formulada a partir de uma lei de Arrhenius, e da velocidade de difusão (k_d), baseada na formulação utilizada em SILJUBERG [72] (Equação 3.17);
- Na lei de velocidade k_c , A_c representa o fator de auto aceleração e E_c a energia de ativação da cristalização (Equação 3.18);
- A lei de difusão obedece uma exponencial da temperatura, baseada em SILJUBERG [72], conforme a Equação 3.19;
- A fração de equilíbrio obedece a Lei de van't Hoff, na qual, a entalpia (Δh_c) e a temperatura de cristalização utilizadas (T_c) foram obtidos a partir dos DSCs da parafina pura (Equação 3.20);

- A fração molar (x^*) é convertida em fração mássica com base num fator de correção F , que também atua como um fator de correção do modelo termodinâmico;
- A massa molar da parafina pura (M_P) foi calculada com base na distribuição no número de carbonos admitindo a hipótese de cadeias predominantemente lineares, conforme a Equação 3.21. Nessa equação, nc representa o número de carbonos da cadeia do alcano, n é o número de carbonos da maior cadeia, M_{nc} a sua massa molar e ϕ_{nc} a fração mássica desta parafina na amostra. A distribuição do número médio de carbonos desta parafina foi obtida a partir dos trabalhos de MARINHO *et al.* [73] e MARINHO *et al.* [74].

$$\frac{d\phi_m}{dt} = kq(\phi_0 - \phi_m - \phi^*), \phi_m(0) = 0 \quad (3.14)$$

$$\Phi = \Delta h_c \frac{d\phi_m}{dt}, \Phi(0) = 0 \quad (3.15)$$

$$T = -qt + T_{Inicial} \quad (3.16)$$

$$k = \frac{k_c k_d}{k_c + k_d} \quad (3.17)$$

$$k_c = A_c \exp \left[\frac{-E_c}{R(T_{Inicial} - T)} \right] \quad (3.18)$$

$$k_d = B_d T^{1.47} \quad (3.19)$$

$$\phi^* = Fx^* = F \exp \left[\frac{\Delta h_c M_P}{RT} \left(1 - \frac{T}{T_c} \right) \right] \quad (3.20)$$

$$\frac{1}{M_P} = \sum_{nc=1}^n \frac{\phi_{nc}}{M_{nc}} \quad (3.21)$$

3.2.4 Estimação dos parâmetros cinéticos do DSC

Com base no modelo descrito na seção anterior, foi proposto um problema de ajuste com abordagem similar a OECHSLER [75]. Esse problema foi formulado, com o objetivo de minimizar o erro entre os dados e o modelo matemático utilizando uma função objetivo (F_{obj}) de mínimos quadrados ponderados pelo erro experimental, conforme a Equação 3.22:

$$F_{obj} = \sum_{j=1}^{N_E} \frac{(y_j^{exp} - y_j^{calc}(v_{in}, par))^2}{\sigma^2} \quad (3.22)$$

na qual, N_E é o número de pontos experimentais, y_j^{exp} é o valor experimental da variável dependente, y_j^{calc} é o valor da variável dependente calculada pelo modelo, v_{in} é a variável independente e par representa os parâmetros do modelo. É importante ressaltar que por se tratar de um problema dinâmico, cada ponto experimental na temperatura foi entendido como um experimento.

O problema foi implementado no *software* ESTIMA [76], que utiliza um algoritmo híbrido de otimização baseado no método do enxame de partículas [77] e no método de Gauss-Newton [78] com acelerador de Law e Bailey [79]. Para o procedimento de otimização, o próprio sinal do DSC (Φ), foi escolhido como variável dependente e a temperatura foi utilizada como a variável de entrada (v_{in}) do modelo. A escolha de (Φ) e não da fração precipitada, visa reduzir erros computacionais gerados em detrimento a integração da curva cinética [80], [81].

Para resolução do modelo matemático, que se trata de um modelo algébrico diferencial de índice 1, foi utilizada a sub-rotina DASSL [82] utilizando um passo de integração adaptativo, pois, como mostrando anteriormente o modelo é composto por uma equação diferencial ordinária (Equação 3.14), uma equação algébrica (Equação 3.15) e demais equações constitutivas apresentadas. Além disso, foram definidos como parâmetros os fatores pré-exponenciais A_c e B_c , a energia de ativação dividida pelo coeficiente R E_c/R e o fator de correção do modelo termodinâmico F , ressaltando que a estimação dos parâmetros foi realizada para todo o conjunto de dados simultaneamente.

Para a determinação do intervalo de confiança da função objetivo, foi utilizando como critério o teste F de *Fischer*, conforme a Equação 3.23, sendo os limites de χ^2 (χ_{min}^2 e χ_{max}^2), determinados pelo graus de liberdade G_L do problema, conforme a Equação 3.24, calculados a partir de N_E e do número de parâmetros N_P e do nível de confiança escolhido de 95 %:

$$\chi_{min}^2 < F_{obj} < \chi_{max}^2 \quad (3.23)$$

$$G_L = N_E - N_P \quad (3.24)$$

O intervalo de confiança dos parâmetros foi determinado com base no critério apresentado na Equação 3.25, que também é baseado no teste F e nos valores da função objetivo:

$$F_{obj,ótimo} < F_{obj}(par) \left(1 + \frac{N_P}{G_L} F_s \right) \quad (3.25)$$

sendo, $F_{obj,ótimo}$ o valor ótimo da função objetivo, $F_{obj}(par)$ o valor da função objetivo para um conjunto de parâmetros par e F_s o limite superior da distribuição F .

Baseando-se na Equação 3.25, todos os conjuntos de parâmetros que satisfazem o critério encontram-se dentro da região de confiança, cujos limites são determinados pelos valores máximos e mínimos desta região. Esta metodologia permite prever de maneira mais acurada os intervalos de confiança dos parâmetros para modelos matemáticos não-lineares, cuja forma das regiões podem se desviar da forma elíptica [83].

3.3 Ensaio de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama

Visando obter a distribuição do número de carbonos do óleo *spindle* em termos de fração mássica dos componentes presentes na amostra, foi realizado um ensaio de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama do óleo no Laboratório de Recuperação Avançada de Petróleo (LRAP) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Para isso, foi utilizando um cromatógrafo *Agilent* modelo 7820A, com coluna DB-PETRO, 50 m x 0,2 m e com espessura de filme de 0,5 μm .

Para realização do ensaio foi utilizada uma alíquota de 1 μL com razão de *split* de 120 para 1. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com vazão de 0,8 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e as temperaturas do injetor e do detector foram, respectivamente, 340 $^{\circ}\text{C}$ e 350 $^{\circ}\text{C}$. Além disso, no programa térmico aplicado, a amostra, foi mantida a 50 $^{\circ}\text{C}$ por 10 minutos e, em seguida, foi realizada uma rampa à 5 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ até a temperatura de 325 $^{\circ}\text{C}$. Por fim, também é importante mencionar que os fluxos de gases utilizados no equipamento foram de 360 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 36 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e 30 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, para o ar, o hidrogênio e o hélio, respectivamente.

3.4 Experimentos reológicos

Para investigação do comportamento reológico das amostras de óleo parafínico frente à dinâmica de temperatura, foram realizados ensaios oscilatórios para determinar temperatura de gelificação, módulo de armazenamento, deformação crítica, tensão crítica e tensão de escoamento no laboratório de Engenharia de Coloides da UFRJ (EngeCol). Para isso, foi utilizado um reômetro AR-G2 da TA *Instruments* com uma geometria de cilindros concêntricos ranhurados, apresentada na Figura 3.4 e

utilizada com o intuito de evitar problemas de escorregamento da amostra [84]. Além disso, são apresentados na Tabela 3.4 as dimensões da geometria utilizada.



Figura 3.4: Geometria de cilindros concêntricos ranhurados utilizada nos ensaios reológicos

Tabela 3.4: Características da geometria utilizada.

Característica	Dimensão (mm)
Diâmetro do cilindro	28,05
Comprimento do cilindro	50,00
Diâmetro do copo	30,50

O protocolo experimental, descrito abaixo, foi realizado obedecendo o mesmo planejamento experimental da Tabela 3.1 e a mesma dinâmica térmica utilizada nos ensaios de microscopia, com exceção de que o ensaio no ponto central foi realizado em duplicata. Para a solubilização da amostra foi utilizado uma placa de aquecimento com agitação, mantida à temperatura de 120 °C por 15 minutos.

3.4.1 Determinação da temperatura de gelificação

Para a determinação das temperaturas de gelificação, foram realizados ensaios de tensão oscilatória utilizando uma amplitude de 0,1 Pa e uma frequência de 0,2 Hz, com exceção de que, no ponto central (óleo de 5 % resfriado a 0,75 °C·min⁻¹), o experimento foi realizado em triplicata. Salienta-se que a escolha da frequência utilizada foi baseada em MARINHO [22], que realizou um estudo de varredura

de frequência com tensão oscilatória fixa para um óleo modelo contendo 3 % de parafina, composto pelos mesmos materiais utilizados nesse trabalho. Nesse estudo, foi mostrado que apenas para frequências acima de 2 Hz haveria inversão entre o comportamento elástico e o comportamento viscoso do material. O protocolo da dinâmica térmica para este ensaio é ilustrado na Figura 3.5.

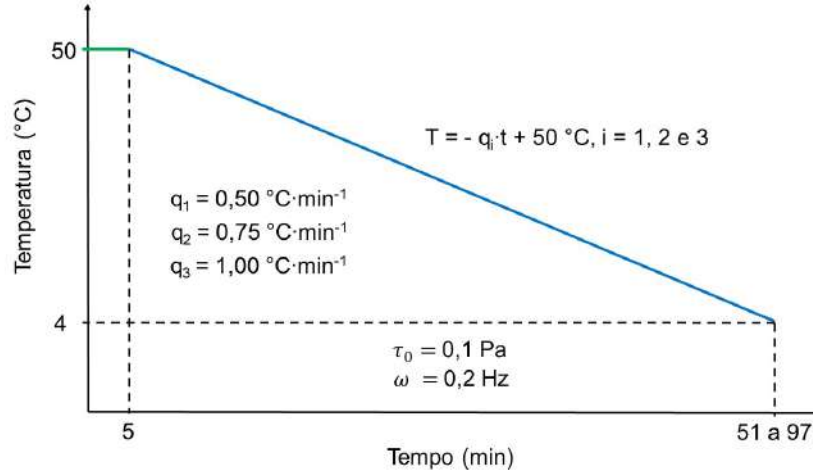


Figura 3.5: Protocolo experimental para obtenção da temperatura de gelificação.

Em sequência, foram determinadas as temperaturas de gelificação, definida como o primeiro ponto da curva em que G' é maior que G'' , que corresponde à situação em que o comportamento elástico passa a ter predomínio sobre o comportamento viscoso na amostra.

3.4.2 Ensaios oscilatórios de varredura de amplitude de tensão

Os ensaios realizados para a determinação das demais propriedades reológicas, possuíam três etapas, conforme ilustrado na Figura 3.6. Seguindo o protocolo apresentado, em cada ensaio, a amostra foi acondicionada no equipamento por 5 minutos a 50 °C. Em seguida, cada amostra foi resfriada em regime quiescente até a temperatura de interesse. Esses limites foram escolhidas como os valores de temperatura pares a partir da T_{gel} até 4 °C, com o intuito de comparar os dados obtidos com as informações adquiridas no processamento e análise de imagens. Por exemplo, se a T_{gel} encontrada fosse de 15 °C, as temperatura finais dos ensaios seriam, 14, 12, 10, 8, 6 e 4 °C.

Após esse estágio, a amostra foi submetida a um ensaio oscilatório de baixa amplitude (tensão de 0,1 Pa e Frequência 0,2 Hz) durante 30 minutos, com o intuito de garantir o desenvolvimento da estrutura do gel e a precipitação da maior parte das parafinas presentes no óleo visando à obtenção de dados mais reprodutíveis [84].

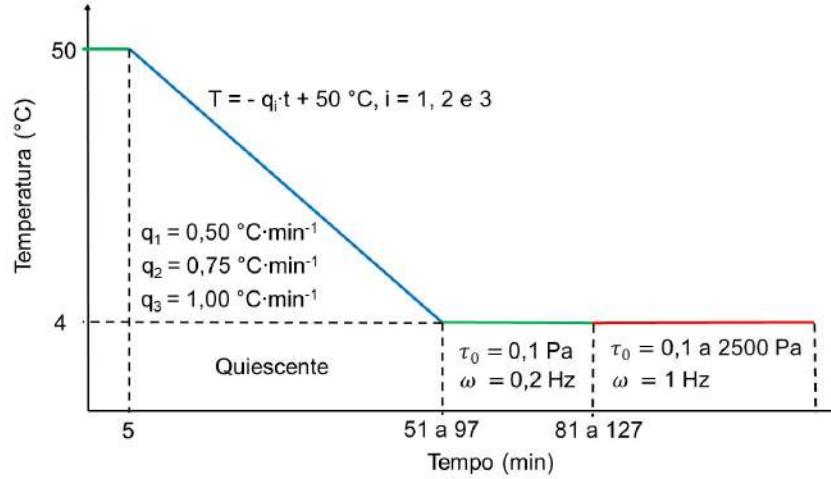


Figura 3.6: Protocolo experimental para obtenção da deformação e tensão crítica, módulo de armazenamento e tensão de escoamento.

Por fim, a última etapa consistia em uma rampa de tensão oscilatória no intervalo de 0,1 a 2500 Pa utilizando uma frequência de 1 Hz em escala logarítmica com 15 pontos por década. Através desse ensaio foram obtidas as variáveis reológicas de interesse. Destacando, mais uma vez, que esse procedimento foi realizado para cada temperatura escolhida abaixo da T_{gel} .

3.4.3 Determinação das variáveis reológicas de interesse

Com base nos dados obtidos na etapa de rampa oscilatória de tensão, foram calculadas as propriedades reológicas de interesse, a saber, o módulo de armazenamento na região de viscoelasticidade linear (G'_{VL}), a tensão (τ_c) e a deformação crítica (γ_c) e a tensão de escoamento (τ_y). Para isso, foram escritos algoritmos em Matlab® baseados em MARINHO *et al.* [73] e HAGIWARA *et al.* [85].

Primeiramente, para a determinação do módulo de armazenamento foi utilizada uma metodologia similar àquela apresentada por MARINHO *et al.* [73], que obtém o G'_{VL} através de uma média de G' na região de viscoelasticidade linear. Para aplicação desse método, foi realizado um pré-tratamento dos dados para avaliar a presença de flutuações nos valores de G' nas tensões iniciais do teste. Uma vez identificados, esses valores são descartados para não comprometer a determinação da variável de interesse. Então, conforme a Figura 3.7 o algoritmo recebe os valores experimentais e faz do primeiro valor de G' o ponto de referência da região linear (G_{ref}). Em continuidade, são guardados todos os valores de G' que, posteriores ao ponto de referência, satisfaçam o critério de 2 % de desvio do valor inicial. Por fim, é calculada uma média entre esses valores, que é entendida como o valor de módulo de armazenamento na região de viscoelasticidade linear.

A deformação elástica crítica foi calculada conforme a metodologia proposta por

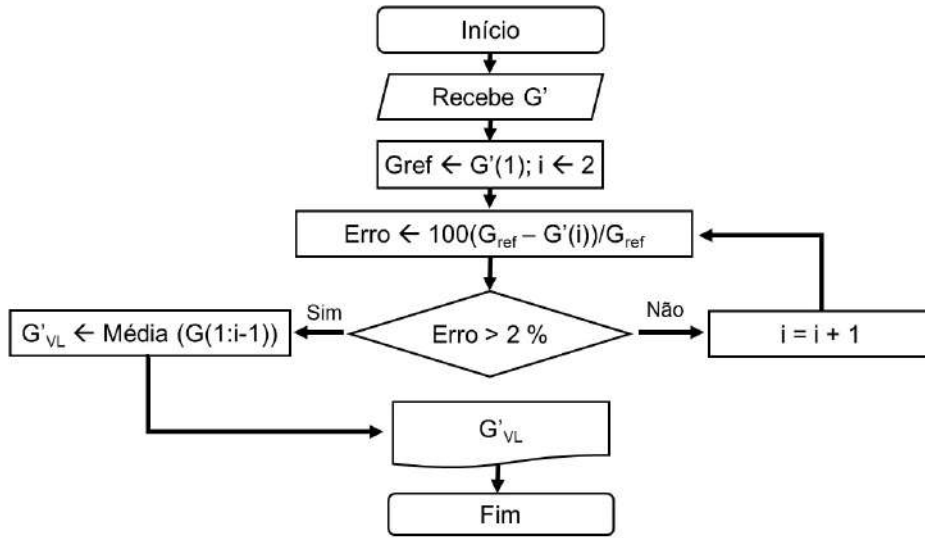


Figura 3.7: Algoritmo utilizado para obtenção de G'_{VL} a partir dos ensaios reológicos

HAGIWARA *et al.* [85]. Para isso, conforme o algoritmo proposto representado na Figura 3.8 é realizado um ajuste linear entre a tensão e a deformação dos primeiros cinco pontos da curva. Então, se o coeficiente de correlação do ajuste é igual ou superior a 0,99, a curva ajustada é extrapolada e comparada com os valores subsequentes da curva experimental. Nesse processo, foi considerado como valor de deformação crítica o primeiro ponto da curva experimental que apresente desvio igual ou superior a 5 % da curva extrapolada. Além disso, foi determinada como tensão crítica o valor de tensão que corresponde à deformação obtida.

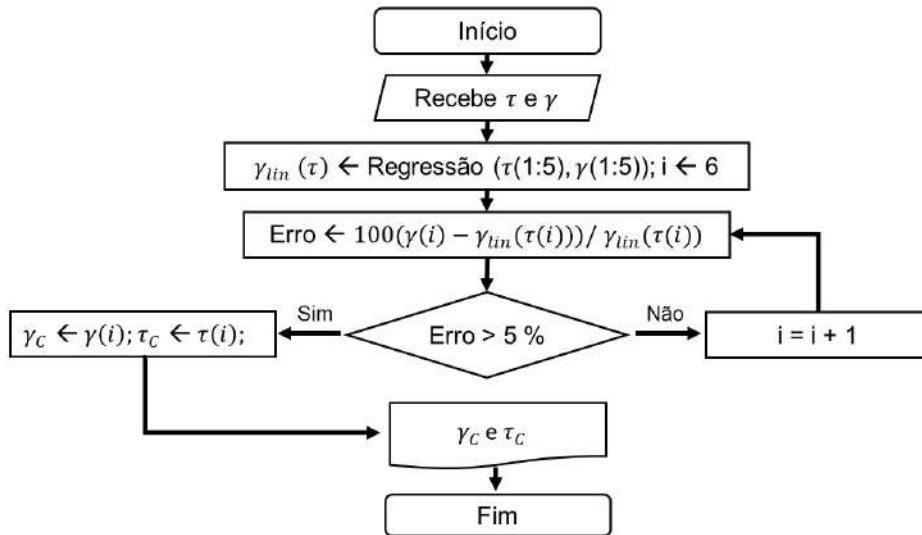


Figura 3.8: Algoritmo utilizado para a obtenção da deformação e tensão crítica baseado em HAGIWARA *et al.* [85].

Por fim, a tensão de escoamento foi definida como o valor correspondente ao cruzamento entre os módulos de armazenamento e de perda, ou, em situação de

overspeed, o último valor medido pelo reômetro. Essa situação ocorre quando há uma quebra abrupta do gel a altas tensões e nesses casos o equipamento não dá continuidade à análise, devido as altas velocidades de rotação próximo ao limite de equipamento.

3.4.4 Ensaio de viscosidade do óleo *spindle*

Para corroborar com o entendimento do comportamento reológico dos óleos modelos, foi realizado um ensaio para obter a curva de viscosidade do óleo *spindle* com a temperatura. Para isso, foi aplicada uma rampa de temperatura 50 a 4 °C utilizando uma taxa de resfriamento de 0,8 °C·min⁻¹ e uma taxa de cisalhamento de 10 s⁻¹. Como geometria foi utilizado um sistema cone e placa de 60 mm de diâmetro, com ângulo de 2° e altura de truncamento de 57 µm, escolhida sob a justificativa da deformação homogênea da amostra ao longo da placa.

Os resultados obtidos foram confrontados como uma lei de viscosidade no formato da equação de Arrhenius [86], conforme a Equação 3.26:

$$\eta = \eta_0 \exp \left(\frac{E_\eta}{T} \right) \quad (3.26)$$

Para estimação dos parâmetros η_0 e E_η foi aplicado novamente o *software* ESTIMA, mas desta vez foi utilizado como função objetivo a função de mínimos quadrados tendo em vista que não foram realizadas réplicas para este ensaio.

3.5 Modelos reológicos

3.5.1 Estimação das propriedades reológicas para cada conjunto de dados

Para investigar o comportamento das propriedades reológicas em função da fração de parafina precipitada e da microestrutura do gel, foi utilizado o modelo de WU e MORBIDELLI [29], um aprimoramento do modelo proposto por SHIH *et al.* [10] para predição do módulo de armazenamento e deformação crítica de géis coloidais. Adicionalmente, também foi aplicado um modelo para predição da tensão crítica, adaptado do comportamento Hookeano do gel na região de viscoelasticidade linear [87]. As Equações de 3.27 a 3.32 apresentam o modelo utilizado, previamente descrito na Seção 2.3.1:

$$G'_{VL} = C_G \phi_m^{A(D)} \quad (3.27)$$

$$\gamma_c = C_\gamma \phi_m^{B(D)} \quad (3.28)$$

$$\tau_c = C_\tau \phi_m^{A(D)+B(D)} \quad (3.29)$$

$$\beta = 1 + (2 + x)(1 - \alpha) \quad (3.30)$$

$$A(D) = \frac{\beta}{3 - D} \quad (3.31)$$

$$B(D) = \frac{2 - \beta}{3 - D} \quad (3.32)$$

Para a aplicação do modelo, foi seguida recomendação de WU e MORBIDELLI [29] de utilizar 1,3 para a dimensão fractal da ramificação principal do *cluster* (x), baseando-se num estudo desse modelo para diferentes tipos de géis. Não foi optado pela estimação de x e α simultaneamente, pelo fato de que múltiplas combinações desses valores são possíveis no ponto ótimo. Além disso, cabe ressaltar que originalmente em SHIH *et al.* [10] e WU e MORBIDELLI [29], é utilizada a fração volumétrica do gel, ao invés da fração mássica. Porém, essa tem sido uma aproximação aceita na bibliografia de petróleos parafínicos [26], [27], [28].

Para a estimação de parâmetros, inicialmente o modelo foi aplicado caso a caso para cada condição do plano experimental e foi utilizado um procedimento similar ao descrito para o modelo cinético utilizando o *software* ESTIMA. Nesse caso, foram fornecidas ao programa a fração mássica como variável de entrada, o módulo de armazenamento, a deformação crítica e a tensão crítica como variáveis de saída e foram estimados os parâmetros C_G , C_γ , C_τ , β e D . Cabe também ressaltar que optou-se pela estimação da tensão crítica ao invés da tensão de escoamento, devido à não uniformidade desse valor em algumas condições experimentais e pela maior facilidade de deduzir um expoente dependente da dimensão fractal para a tensão crítica.

Ainda em relação à estatística, o erro experimental foi obtido de maneira semelhante aos ensaios de DSC, de maneira combinada e ponderados pelo percentual do erro para cada conjunto de experimentos.

3.5.2 Estimação dos parâmetros de acordo com o comportamento da deformação

Numa segunda etapa, o modelo descrito na seção anterior foi aplicado separadamente ao conjunto de dados em que a deformação decresce com a fração de parafina

precipitada, isto é, que tende a ter um comportamento mais próximo a situação de *strong-link* e ao conjunto de dados em que a deformação aumenta com a fração precipitada, mais próximo ao comportamento de *weak-link*. Para isso, foi incorporada à dimensão fractal e ao parâmetro β uma dependência exponencial com a taxa de resfriamento e também com a fração inicial de parafinas no caso de β , conforme as Equações 3.33 e 3.34, respectivamente:

$$D = D_0 \exp(D_1 q) \quad (3.33)$$

$$\beta = \beta_0 \exp(\beta_1 q) \exp(\beta_2 \phi_0) \quad (3.34)$$

O novo procedimento proposto divide os dados experimentais em dois conjuntos, que serão estimados com 8 parâmetros cada.

3.5.3 Estimação dos parâmetros por taxa de resfriamento

Alternativamente, o problema de estimação de parâmetros foi resolvido agrupando o conjunto de dados por taxa de resfriamento, admitindo, para isso, que o parâmetro de homotopia α presente na Equação 3.30 varia com a fração precipitada e pode ser aproximado por uma função de regularização na forma sigmoideal conforme a Equação 3.35,

$$\alpha = \frac{1}{1 + \exp(-m\phi_m + b)} \quad (3.35)$$

na qual, o parâmetro b representa uma operação de deslocamento da função em ϕ_m , para que o modelo seja capaz de se ajustar ao ponto de transição entre os regimes microestruturais, e o parâmetro m representa a magnitude do alongamento ou encurtamento da função sigmoide em ϕ_m , adaptando-se a velocidade de transição entre os regimes.

Nessa situação, um conjunto de 6 parâmetros foi obtido para cada taxa de resfriamento estudada, sob a hipótese de que a dimensão fractal do gel é definida majoritariamente por essa taxa.

3.6 Modelagem e simulação do problema de resfriamento no tubo

3.6.1 Balanços de massa e energia

Com o intuito de abranger a aplicação dos modelos cinéticos e reológicos numa situação de campo, foi proposta uma simulação de um problema de parada operacional

numa tubulação de petróleo parafínico. O problema foi formulado, similarmente a MENDES *et al.* [88]. admitindo um raio interno do tubo (r_i) de 6 polegadas, com temperatura inicial T_0 de 35 °C, com balanço de energia descrito pelas Equações de 3.36 a 3.39:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r k_{ef} \frac{\partial T}{\partial r} \right) \quad (3.36)$$

$$t = 0 \therefore T(0, r) = T_0 \forall r \quad (3.37)$$

$$r = 0 \therefore \frac{dT}{dr}(t, 0) = 0 \quad (3.38)$$

$$r = r_i \therefore -k_{ef} \frac{dT}{dr}(t, r_i) = U (T(t, r_i) - T_\infty) \quad (3.39)$$

sendo, T a temperatura, t o tempo, r a coordenada radial do tubo, ρ a densidade do óleo, C_p a capacidade calorífica do óleo, k_{ef} a condutividade efetiva do óleo, U o coeficiente global de troca térmica e T_∞ a temperatura externa ao tubo.

Como condição de contorno para o balanço de energia foram admitidas condição de simetria no centro do tubo e um fluxo de calor na parede dependente de um coeficiente global de troca térmica U , que combinada os efeitos da condução na parede com a convecção externa ao tubo, sendo a temperatura externa T_∞ igual a 4 °C. Além disso, o calor gerado pela cristalização das parafinas foi considerado desprezível.

O balanço de calor foi resolvido acoplado aos balanços de massa da fase sólida e líquida de parafina em termos de fração mássica. Para a fase líquida, foi utilizada um modelo análogo com a adição de um termo de reação química relativo à mudança de fase da parafina da fase líquida para a sólida. As condições de contorno escolhidas foram a condição de simetria no centro do tubo e ausência de fluxo na parede, conforme as Equações de 3.40 a 3.43:

$$\frac{\partial \phi_{PL}}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D_f \frac{\partial \phi_{PL}}{\partial r} \right) - R_\phi \quad (3.40)$$

$$t = 0 \therefore \phi_{PL}(0, r) = \phi_0 \forall r \quad (3.41)$$

$$r = 0 \therefore \frac{d\phi_{PL}}{dr}(t, 0) = 0 \quad (3.42)$$

$$r = r_i \therefore \frac{d\phi_{PL}}{dr}(t, r_i) = 0 \quad (3.43)$$

nas quais, ϕ_{PL} é a fração de parafina na fase líquida, D_f é a difusividade da parafina líquida no óleo e R_ϕ é a taxa de cristalização da parafina.

O balanço para fase sólida foi descrito conforme o balanço de fração de parafina precipitada (ϕ_{PS}) utilizado para representar os dados obtidos no DSC, conforme as Equações de 3.44 a 3.47:

$$\frac{\partial \phi_{PS}}{\partial t} = R_\phi \quad (3.44)$$

$$t = 0 \therefore \phi_{PS}(0, r) = 0 \quad (3.45)$$

$$T \geq TIAC \therefore R_\phi = 0 \quad (3.46)$$

$$T < TIAC \therefore R_\phi = kq(\phi_{PL} - \phi_m^*) \quad (3.47)$$

3.6.2 Propriedades físico-químicas

As propriedades físico-químicas foram calculadas com base nos trabalhos de BHAT e MEHROTRA [86], MEHROTRA *et al.* [89], SILJUBERG [72] e STUBSJØEN [90]. Primeiramente, a Equação 3.48 representa a expressão utilizada no cálculo da massa específica do óleo (ρ), admitida como constante frente à variação de temperatura e calculada com base na fração inicial de parafina no óleo, sendo ρ_P a densidade da parafina utilizada e $\rho_{\acute{o}leo}$ a densidade do óleo, obtidos com base no número médio de carbonos que são, respectivamente, 21 e 29, para o óleo e para a parafina.

$$\rho = \frac{1}{\frac{\phi_0}{\rho_P} + \frac{1 - \phi_0}{\rho_{\acute{o}leo}}} \quad (3.48)$$

A Equação 3.49 descreve o cálculo da capacidade calorífica da mistura (C_p), que leva em conta as capacidades caloríficas do óleo *spindle* ($C_{P,\acute{o}leo}$), da parafina líquida ($C_{P,PL}$) e da parafina sólida ($C_{P,PS}$):

$$C_p = (1 - \phi_{PS} - \phi_{PL})C_{P,\acute{o}leo} + \phi_{PS}C_{P,PS} + \phi_{PL}C_{P,PL} \quad (3.49)$$

Para a capacidade calorífica da fase líquida, foi utilizado um modelo de contribuição dos grupos químicos CH_2 e CH_3 proposto por JIN e WUNDERLICH [91], conforme as Equações de 3.50 a 3.52, com validade para alcanos com número de carbonos n até 50. As unidades das capacidades caloríficas estão em $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

$$C_{p,L}(n, T) = 2C_p^{CH_3} + (n - 2)C_p^{CH_2} \quad (3.50)$$

$$C_p^{CH_2}(T) = 17,33 + 0,04451T \quad (3.51)$$

$$C_p^{CH_3}(T) = 30,41 + 0,01479T \quad (3.52)$$

Em relação à capacidade calorífica da fase sólida, foi utilizada uma combinação do modelo anterior com o modelo da variação de ΔC_P em $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ proposto por SCHOU PEDERSEN *et al.* [59] conforme as Equação 3.53:

$$\Delta C_P = C_{p,L} - C_{p,S} = 0,3033M_P + 4,635 \cdot 10^{-4}TM_P \quad (3.53)$$

Ainda em relação as propriedades térmicas, para o cálculo da condutividade da mistura, foi utilizado um modelo baseado na teoria do meio efetivo, conforme WANG *et al.* [92] e STUBSJØEN [90], adequado para sistemas com a fase sólida aleatoriamente distribuída no meio, o que é coerente com a hipótese de que o gel formado trata-se de um objeto fractal. As Equações 3.54 e 3.55 descrevem este modelo.

$$k_{ef} = \frac{-b + \sqrt{b^2 + 8k_Lk_S}}{4} \quad (3.54)$$

$$b = -(2\phi_{PS}k_S - \phi_{PS}k_L - (1 - \phi_{PS})k_S + 2(1 - \phi_{PS})k_L) \quad (3.55)$$

Para a condutividade da fase sólida, k_S , foi utilizado o valor de $0,55 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\text{K}^{-1}$, obtido com base no trabalho de FLEMING *et al.* [93] interpolando os valores de condutividade das parafinas com número de 28 e 30 carbonos. A condutividade da fase líquida foi aproximada pela condutividade do óleo, utilizando a expressão apresentada na Equação 3.56, proposta por WADA *et al.* [94]:

$$k_L(T) = Z_1n^2 + Z_2n + Z_3 - \left(\frac{Z_4}{n^2} + \frac{Z_5}{n} + Z_6 \right) T \quad (3.56)$$

O modelo proposto por WADA *et al.* [94] é uma função do número médio de carbonos e da temperatura, sendo formulado para alcanos com número de carbonos até 16. Nesse trabalho, foi considerada a validade da extrapolação desse modelo para o óleo como número médio de carbonos igual a 21.

Por fim, a equação da difusividade da parafina na fase líquida é descrita na Equação 3.57 proposta por HAYDUK e MINHAS [95]:

$$D_f = 13,3 \cdot 10^{-12} T^{1,47} \frac{\mu^\theta}{V_m^{0,71}} \quad (3.57)$$

$$\theta = \frac{10,2}{V_m} - 0,791 \quad (3.58)$$

sendo, a difusividade expressa em m^2s^{-1} , η a viscosidade do óleo em mPa e V_m o volume molar da parafina em $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$. Cabe ainda ressaltar que a viscosidade do óleo foi descrita conforme a Equação 3.26, cujos parâmetros foram determinados por meio de dados experimentais.

3.6.3 Estratégia de resolução do modelo

Para resolução do modelo foi aplicado o método das linhas com o objetivo de lidar com as não linearidades do modelo presentes nos termos de difusividades térmica e mássica e no termo de reação. Para isso, a derivada radial foi discretizada pelo método de volumes finitos e a integração temporal foi realizado utilizando a sub-rotina DASSL [82].

A discretização dos volumes foi realizada multiplicando-se as equações diferenciais parciais pelo elemento de volume rdr e integrando o modelo entre os limites r_s e r_n correspondentes aos valores dos raios nas faces sul e norte, obtendo-se a expressão resultante apresentada na Equação 3.59 para o balanço de massa da fase líquida, cujo coeficiente A_C é apresentado na Equação 3.60. Além disso, para simplificar a notação, o subscrito PL foi omitido e os subscritos C , N e S , fazem referência ao centro, à face norte e à face sul do volume, respectivamente:

$$A_C \frac{\partial \phi_C}{\partial t} = D_{f,n} r_n \frac{\phi_N - \phi_C}{\Delta r} - D_{f,s} r_s \frac{\phi_C - \phi_S}{\Delta r} - R_{\phi,C} A_C \quad (3.59)$$

$$A_C = \frac{r_n^2 - r_s^2}{2} \quad (3.60)$$

As expressões para os volumes no centro do tubo e na parede foram obtidas igualando-se os fluxos difusivos na face do contorno iguais a zero, conforme as Equações 3.61 e 3.62, respectivamente:

$$A_C \frac{\partial \phi_C}{\partial t} = D_{f,n} r_n \frac{\phi_N - \phi_C}{\Delta r} - R_{\phi,C} A_C \quad (3.61)$$

$$A_C \frac{\partial \phi_C}{\partial t} = -D_{f,s} r_s \frac{\phi_C - \phi_S}{\Delta r} - R_{\phi,C} A_C \quad (3.62)$$

Para obtenção das propriedades nas faces dos demais volume, foi utilizado um esquema central conforme a Equações 3.63 e 3.64:

$$D_{f,n} = \frac{D_f(T_N) + D_f(T_C)}{2} \quad (3.63)$$

$$D_{f,s} = \frac{D_f(T_C) + D_f(T_S)}{2} \quad (3.64)$$

Em relação ao balanço de energia, foram aplicadas equações análogas, para exemplificar, a Equação 3.65 mostra a aplicação da metodologia para o volume com face na parede, no qual é inserido o fluxo linear de calor perdido para o ambiente externo.

$$A_C(\rho C_p)_C \frac{\partial T_C}{\partial t} = -2\pi r_i U(T_n - T_\infty) - k_{ef,s} r_s \frac{T_C - T_S}{\Delta r} \quad (3.65)$$

Para o cálculo das propriedades no centro do tubo e na parede, foram usadas fórmulas de interpolações quadráticas baseadas no método QUICK [96], conforme as Equações 3.66 e 3.67, respectivamente:

$$\left(k \frac{dT}{dt} \right)_{FC} = \frac{k_{FC}}{3\Delta r} (9T_C - 8T_{FC} - T_N) \quad (3.66)$$

$$\left(k \frac{dT}{dt} \right)_{FP} = \frac{k_{FP}}{3\Delta r} (8T_{FP} - 9T_C + T_S) \quad (3.67)$$

nas quais, o subscrito FC refere-se a face do volume com o centro do tubo e FP a face do volume com a parede.

Como mencionado, o sistema de equações diferenciais ordinárias resultante foi integrado pela sub-rotina DASSL, usando um passo de tempo adaptativo entre 10^{-4} e 10^{-6} , com tolerância de 10^{-8} . Ademais, também foi realizado um estudo de convergência da malha, variando o número de volumes utilizado de 50 em 50 até a estabilização das propriedades.

Com o modelo desenvolvido foi possível obter, além dos perfis de concentração e temperatura, os perfis de propriedades reológicas utilizando os modelos desenvolvidos na seção anterior. Estes perfis e as propriedades médias na seção do tubo foram estudados para coeficientes de troca térmica variando no intervalo de 0,1 a $10,0 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ para verificar o efeito da velocidade de resfriamento nessas propriedades.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Microscopia de luz polarizada

4.1.1 Apresentação das micrografias

Com base no planejamento experimental fornecido na Tabela 3.1 foram obtidos sete conjuntos de imagens, cada conjunto conta com micrografias a partir da TIAC até a temperatura de 4 °C. Para a apresentação das mesmas foram aplicados um filtro de mediana com tamanho de núcleo 3x3 e um ajuste de *windowing* para melhoramento do contraste. A Figura 4.1 mostra o resultado para uma das rampas realizadas no ponto central do planejamento.

4.1.2 Discussão da qualidade da imagem com base no histograma

Para discutir a qualidade das imagens obtidas foram gerados alguns histogramas das micrografias originais sem processamento, conforme as Figuras 4.2 e 4.3. A partir da Figura 4.2 é observado que as imagens obtidas na TIAC e na temperatura de 28 °C apresentam baixo contraste, pois as distribuição de *pixels* no gráfico ocupam menos de 50 % da escala de intensidade do histograma. Isso ocorre porque nessa situação a quantidade de parafina precipitada ainda é muito pequena e o sensor do equipamento não pode realizar o ajuste automático do tempo de exposição, ao contrário do que acontece para as temperaturas inferiores.

Também é possível fazer uma avaliação quantitativa do contraste definindo-o com a diferença entre a intensidade máxima e mínima do histograma (C) [61], sendo seu valor máximo de 255. Com base nesse critério, as imagens obtidas a partir da temperatura de 26 °C possuem um bom contraste. Esse resultado pode ser visualizado através dos histogramas apresentados na Figura 4.3 para as temperaturas de 26 °C, 16 °C e 4°C. Com base na mesma figura também é possível notar que não

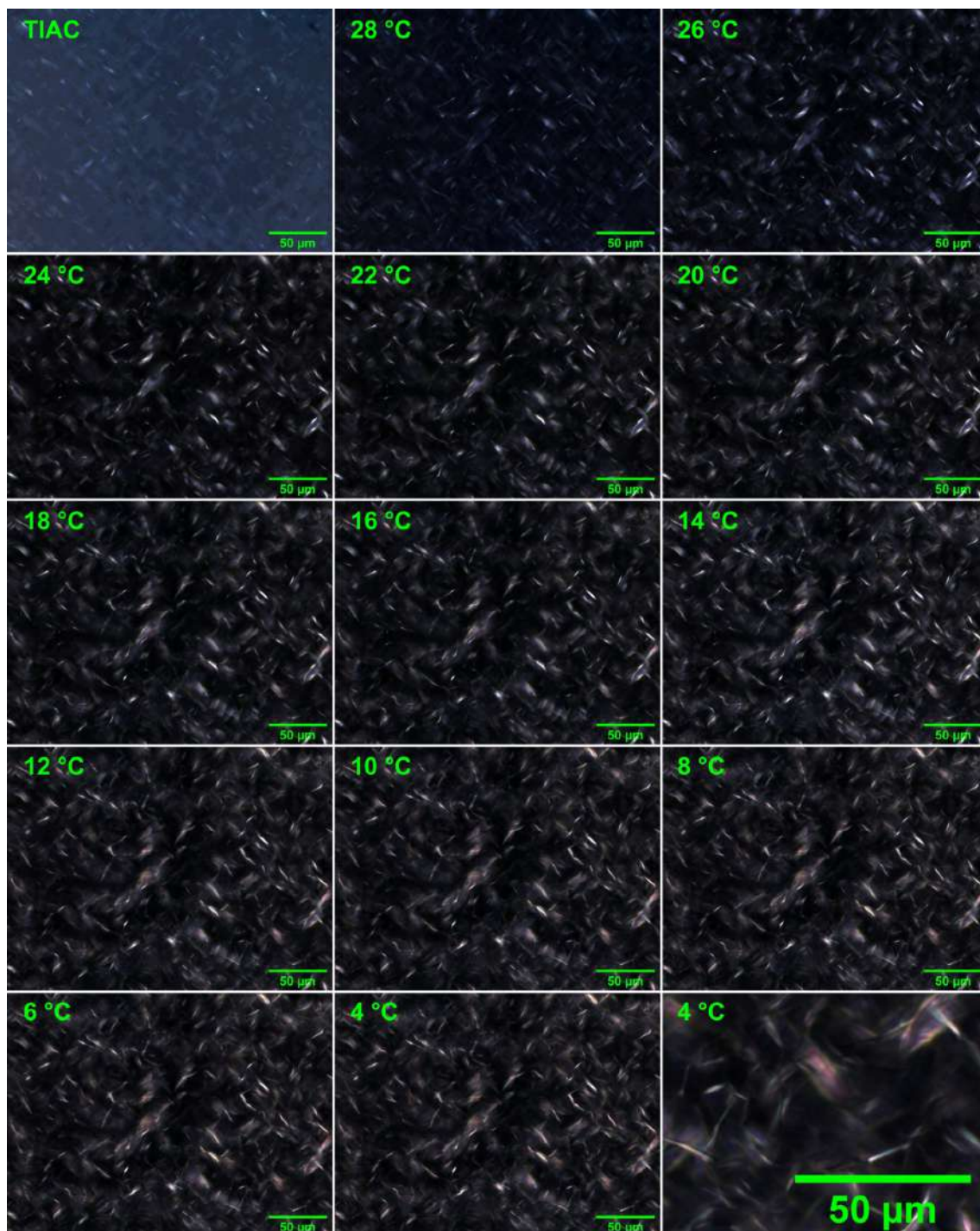


Figura 4.1: Micrografias do óleo modelo com 5 % m/m de parafina resfriado a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (TIAC = $29\text{ }^{\circ}\text{C}$).

ocorreram problemas de subexposição e superexposição do histograma o que as torna mais adequadas para o processamento e análise.

Além disso, também é importante observar o efeito da aplicação do processamento utilizado nas micrografias apresentados na Figura 4.1, tanto na própria imagem quanto em seu histograma, para isso serão utilizados como exemplo os ensaios na TIAC e na temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ como pode ser observado nas Figuras 4.4 e 4.5.

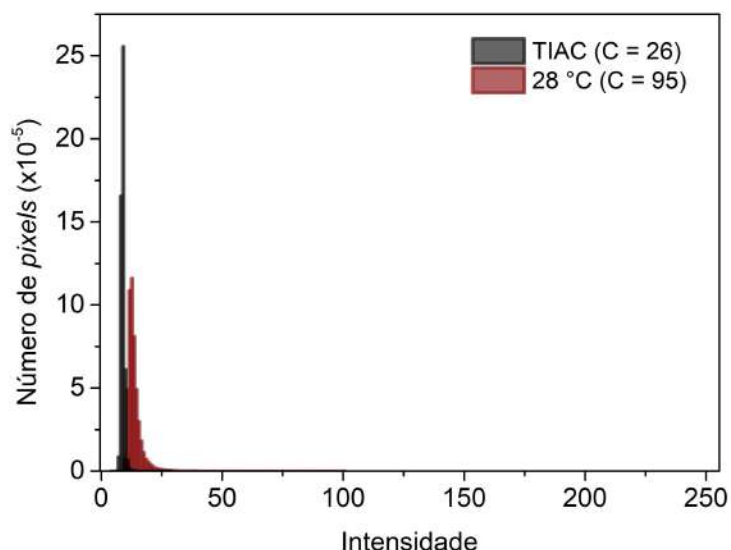


Figura 4.2: Histogramas referentes as micrografias de 28 °C e da TIAC (29 °C) para o óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina e resfriado a 1 °C·min⁻¹.

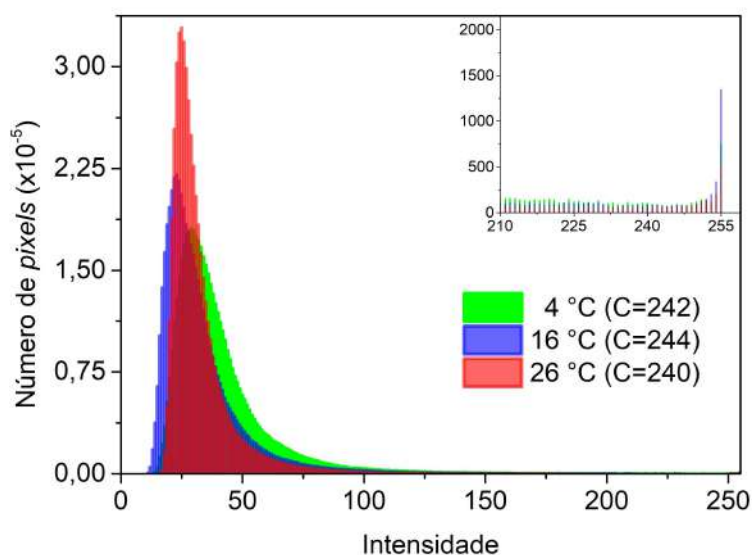


Figura 4.3: Histogramas referentes as micrografias de 26, 16 e 4 °C para o óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina e resfriado a 1 °C·min⁻¹.

Com base nas Figuras 4.4 e 4.5 é observado que a aplicação do processamento proposto é adequado para a apresentação das imagens, tendo em vista que a aplicação do *windowing* facilita a observação dos cristais na TIAC. Porém, esse processamento não é adequado para a posterior análise das imagens, visto que os histogramas são distorcidos com o tratamento.

Portanto, tendo em vista que as imagens da TIAC e na temperatura de 28 °C apresentam baixo contraste, essas imagens não foram utilizadas para a obtenção de variáveis cinéticas e apenas para a avaliação qualitativa da mesma. Além disso, a etapa de *windowing* não foi considerada nas etapas de processamento para realização da análise das imagens.

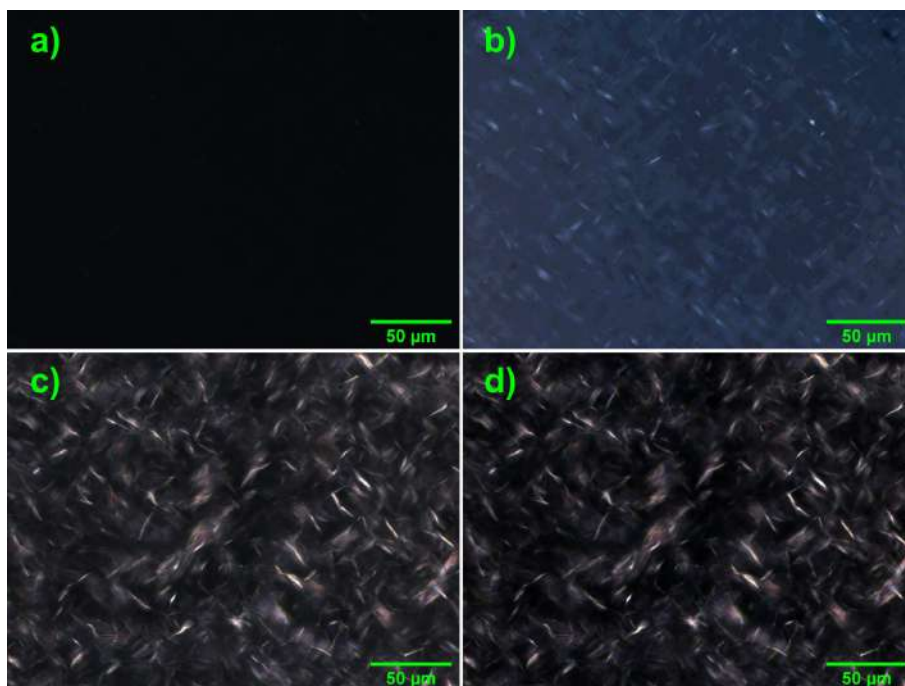


Figura 4.4: Comparação entre a imagem original e processada, sendo: a) imagem original na TIAC, b) imagem processada na TIAC, c) imagem original a 4 °C e d) imagem processada à 4 °C.

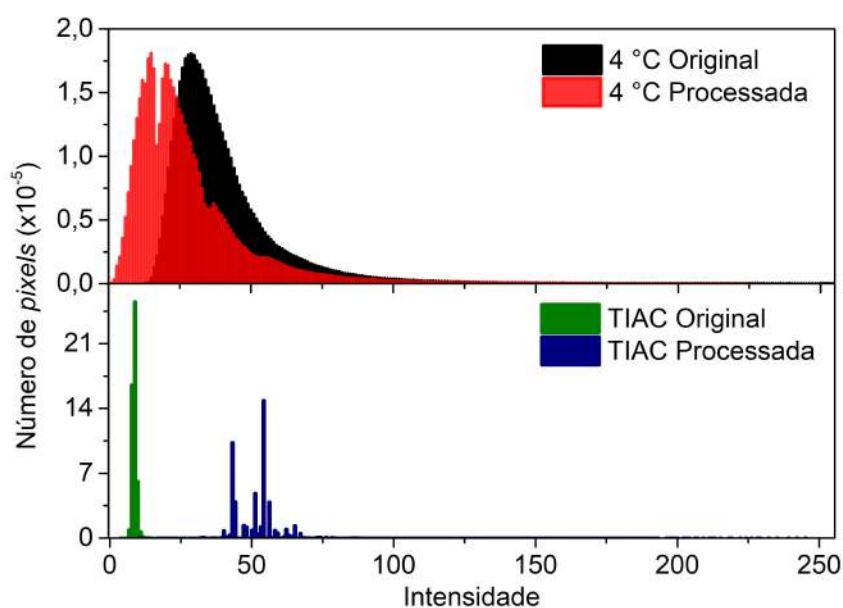


Figura 4.5: Comparação entre os histogramas das imagens originais e processadas na TIAC e em 4 °C

4.1.3 Discussão das características da imagem

Em relação as características das imagens, foram observados os mesmos problemas reportados por PASO *et al.* [55]. O primeiro deles se trata da grande quantidade de luz difusa em torno dos cristais, o que pode resultar no comprometimento do tamanho de partícula. Para observar esse efeito foi utilizado como exemplo a amostra

de gel parafínico a 4 °C resfriado a 0,5 °C·min⁻¹ com fração mássica de 2,5 %. Para isso, foram obtidas imagens desta amostra à diferentes distancias focais como apresentado na Figura 4.6.



Figura 4.6: Comparação entre imagens com diferentes distâncias focais para um óleo modelo com concentração mássica de parafina de 2,5 % m/m resfriado a 0,5 °C·min⁻¹ na temperatura de 4 °C.

Com base na Figura 4.6 é observado que mesmo com o ajuste do foco, em todas as situações apresentadas há a presença de luz difusa em torno de alguns cristais e por conta disso suas formas parecem distorcidas. Outra evidência que grande quantidade de luz é refratada pelos cristais ao longo dos planos focais, é que o fundo da micrografia não é uniformemente escuro apresentando grande quantidade de sombras.

Uma maneira de minimizar esse problema é utilizar uma camada suficientemente fina de amostra na lamínula, porém é necessário garantir que este filme permita o crescimento tridimensional da rede de cristais. Também é possível discutir esse problema com base na profundidade de campo da microscopia, que neste caso usando a objetiva de 50x foi de 1,8 μm. Com uma profundidade de campo pequena espera-se que a micrografia resultante represente apenas uma porção da seção transversal da amostra, mas de qualquer maneira esse corte não isenta a micrografia da presença da luz vinda de outros planos. Dessa forma o uso de uma outra objetiva com menor magnificação, também pode não significar uma solução.

Já o segundo problema reportado por PASO *et al.* [55], se trata da orientação das partículas em relação aos planos de polarização, o que influencia no grau de contraste dos cristais na imagem. Para observar isto, o mesmo sistema (2,5 % de parafina resfriado a 0,5 °C·min⁻¹ a 4 °C) usado anteriormente foi observado usando a técnica de campo claro como apresentado na Figura 4.7. Com base na Figura 4.7 é observado que a fase sólida formada possui tanto uma estrutura cristalina, observado em luz polarizada (Figura 4.7 (a)), quanto uma fase amorfa, vista em campo claro (Figura 4.7 (b)). Além disso, nota-se que a micrografia em campo claro permite a visualização de alguns cristais, que por conta da sua orientação, são dificilmente visualizados na técnica de luz polarizada.

Compreendendo então as nuances da aplicação da técnica de microscopia de luz

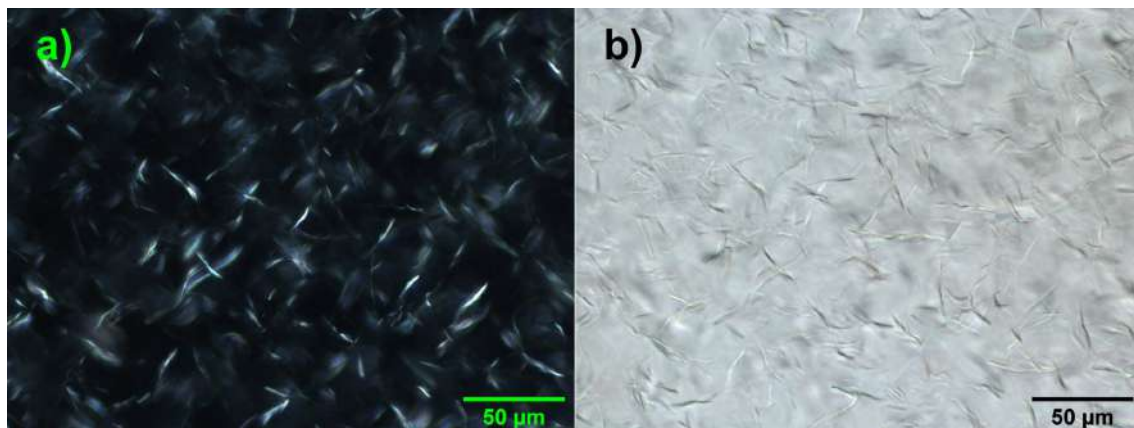


Figura 4.7: Comparação entre uma micrografia em a) luz polarizada e em b) campo claro para um óleo modelo contendo 2,5 % resfriado a $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ na temperatura de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

polarizada para obtenção de imagens de géis parafínicos, nota-se que é muito importante assegurar boas práticas durante o procedimento experimental. Nesse sentido, o ajuste da iluminação de Köhler e do tempo de exposição, como aplicadas nesse trabalho, são práticas fundamentais para a obtenção de imagens com maior qualidade. Por outro lado, é cabível complementar a metodologia proposta com estratégias para correta disposição do material na lamínula para minimizar a espessura da amostra e conseqüentemente a presença de luz difratada nas micrografias.

Com isso, foi observado que apesar dos problemas apresentados poderem ser minimizados, eles continuam presentes nas imagens que por sua vez necessitam de técnicas de processamento e análise adequadas para o estudo da cinética de cristalização das parafinas.

4.2 Processamento das imagens

4.2.1 Escolha do canal de cor

Para iniciar o processamento foram avaliados os canais de cores da imagem para verificar se em algum os cristais de parafina se destacavam mais do fundo ou se haveria menor presença de luz difusa. Usando como exemplo a micrografia de $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (com 5 % de parafina e resfriada a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) apresentada na Figura 4.8 pode-se perceber que visualmente a diferença entre as imagens de cada canal não é significativa, além de possuírem contraste similar, sendo eles respectivamente para o R, G e B de 244, 242 e 241. Dessa maneira o uso da imagem RGB ($C = 242$) foi considerando mais adequado por preservar uma maior quantidade de informações a respeito da amostra, e com isso, a maioria das etapas, com exceção da etapa de segmentação foram realizadas com as imagens em RGB.

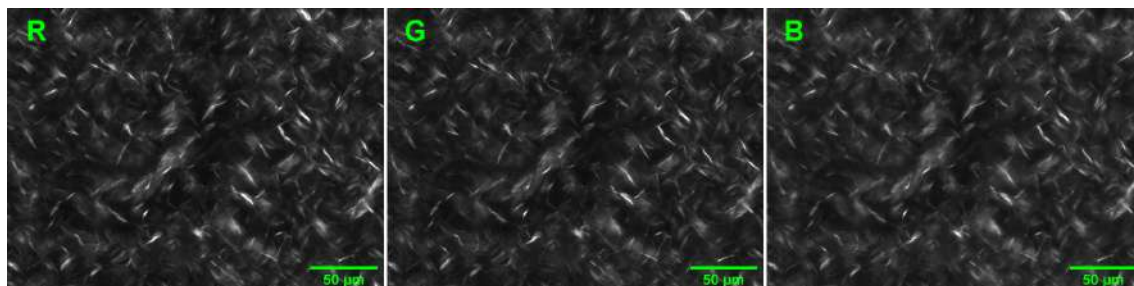


Figura 4.8: Comparação entre os canais de cores da micrografia de 4 °C resfriada a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ contendo 5 % m/m de parafina

4.2.2 Escolha do filtro

Nessa etapa foram aplicados filtros de mediana com tamanho de caixa de 3x3, 5x5 e 7x7 *pixels*. Daí então, foi verificado o efeito de cada escolha na qualidade da imagem resultante e também no perfil de intensidades ao longo da diagonal da micrografia [64]. Utilizando como exemplo novamente a micrografia a 4 °C a Figura 4.9 apresenta o efeito qualitativo do filtro na imagem e a Figura 4.10 a diferença entre os perfis de intensidade.

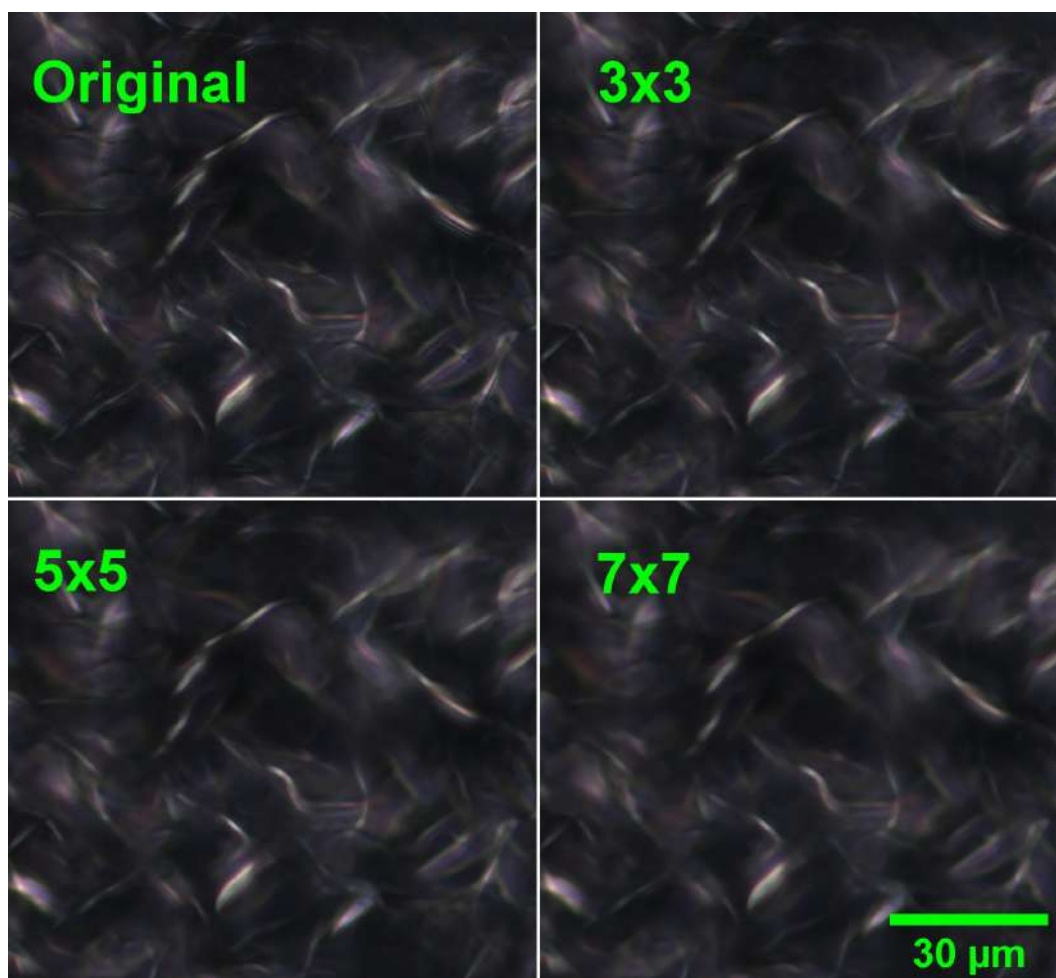


Figura 4.9: Efeito do tamanho de caixa na qualidade da micrografia (Amostra a 4 °C resfriada a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ contendo 5 % m/m de parafina).

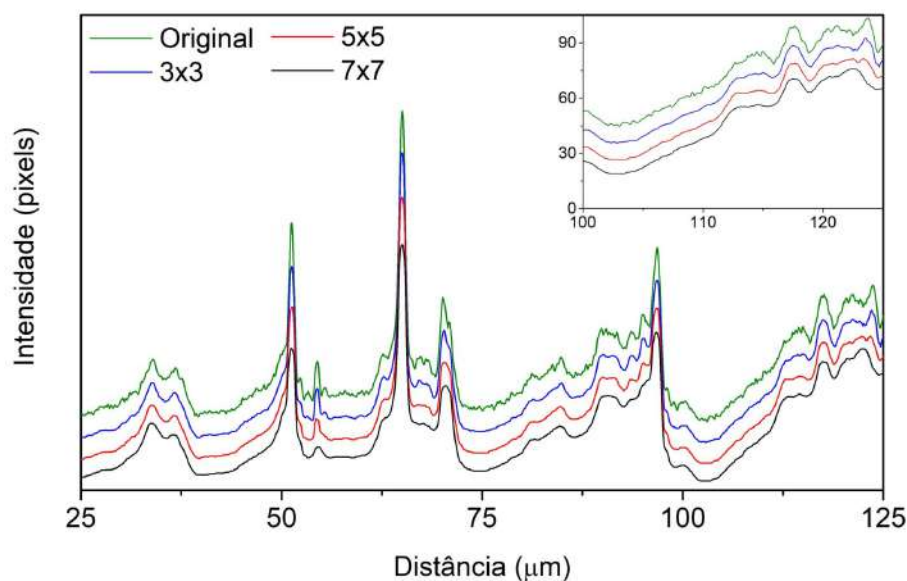


Figura 4.10: Comparação entre os perfis de intensidade da imagem antes e após a aplicação dos filtros de mediana para a micrografia de 4 °C resfriada a 0,75 °C·min⁻¹ contendo 5 % m/m de parafina

Com base no perfil de intensidade apresentado na Figura 4.10 é possível observar que estes perfis são suavizados com a utilização dos filtros, porém, quanto maior o tamanho da caixa escolhido mais distorcida torna-se a imagem como comprova a Figura 4.9. Por esse motivo, foi escolhido o tamanho de núcleo de 3x3 pela sua capacidade de remover uma quantidade significativa de ruídos na imagem sem distorcê-la significativamente.

4.2.3 Efeito do *white top hat*

Posteriormente, para extrair as características de interesse da imagem foi aplicado um filtro de *White Top Hat* (WTH). A primeira etapa para incorporação desse filtro no procedimento foi analisar o efeito do tamanho de raio. Nesse sentido, a Figura 4.11 demonstra o efeito da aplicação de três diferentes tamanhos para uma micrografia obtida na temperatura de 4 °C.

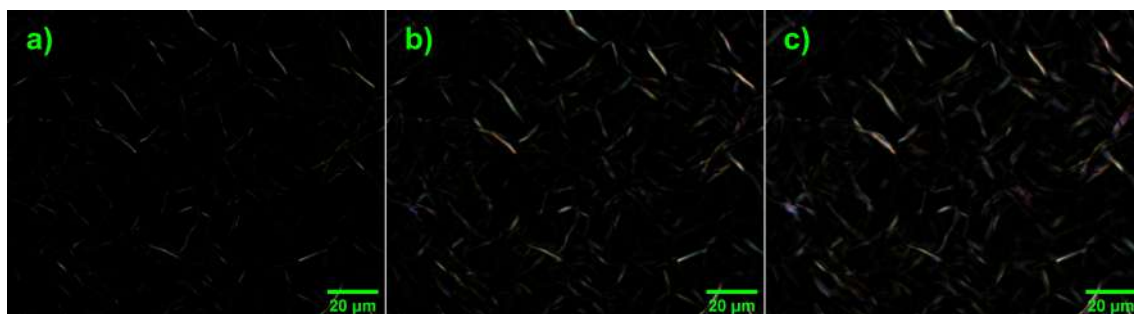


Figura 4.11: Efeito do tamanho do raio do filtro de *White Top Hat* na micrografia de 4 °C resfriada a 0,75 °C·min⁻¹ contendo 5 % m/m de parafina, sendo: a) raio = 7, b) raio = 11 e c) raio = 17 *pixels*.

A partir da Figura 4.11 pode-se observar o efeito do tamanho do raio do filtro no tamanho e forma dos cristais. A Figura 4.11 (a) mostra que para um raio igual a 7 o formato de agulha dos cristais é preservado, por outro lado, pequenas partículas são extraídas. Em contrapartida, na Figura 4.11 (b) nota-se a maior presença de luz difusa em torno dos cristais, o que pode proporcionar distorções em seu tamanho e forma. Dessa maneira o tamanho de raio igual a 11 foi escolhido para o processamento representa uma situação intermediária entre esses dois casos, preservando mais adequadamente as características das estruturas.

Para demonstrar o efeito do WTH, o filtro foi aplicado ao conjunto de imagens referente a Figura 4.1 como apresentado na Figura 4.12. Ressaltando, que foi realizada uma operação de sobreposição dessas imagens sobre elas mesmas para aprimorar o contraste das micrografias.

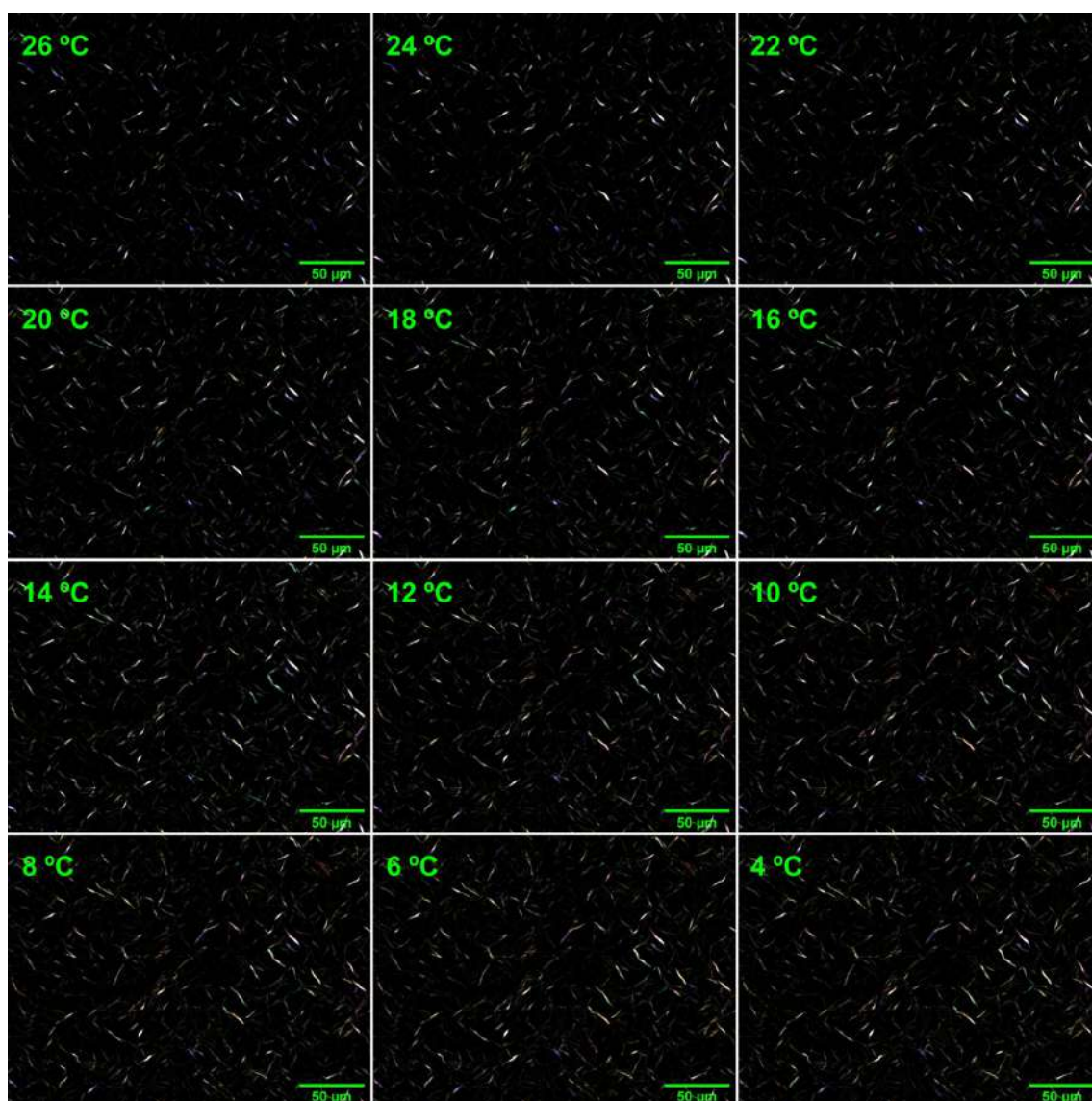


Figura 4.12: Efeito do *White Top Hat* nas micrografias referentes a taxa de resfriamento de $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e ao óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina.

Uma outra possibilidade nesse contexto, é realizar um melhoramento do contraste por *Top Hat* somando a micrografia original com o resultado do WTH, e subtraindo a resultante com a imagem obtida pelo filtro *Bottom Top Hat* (BTH) [66]. O efeito obtido através desse processamento é apresentado na Figura 4.13.

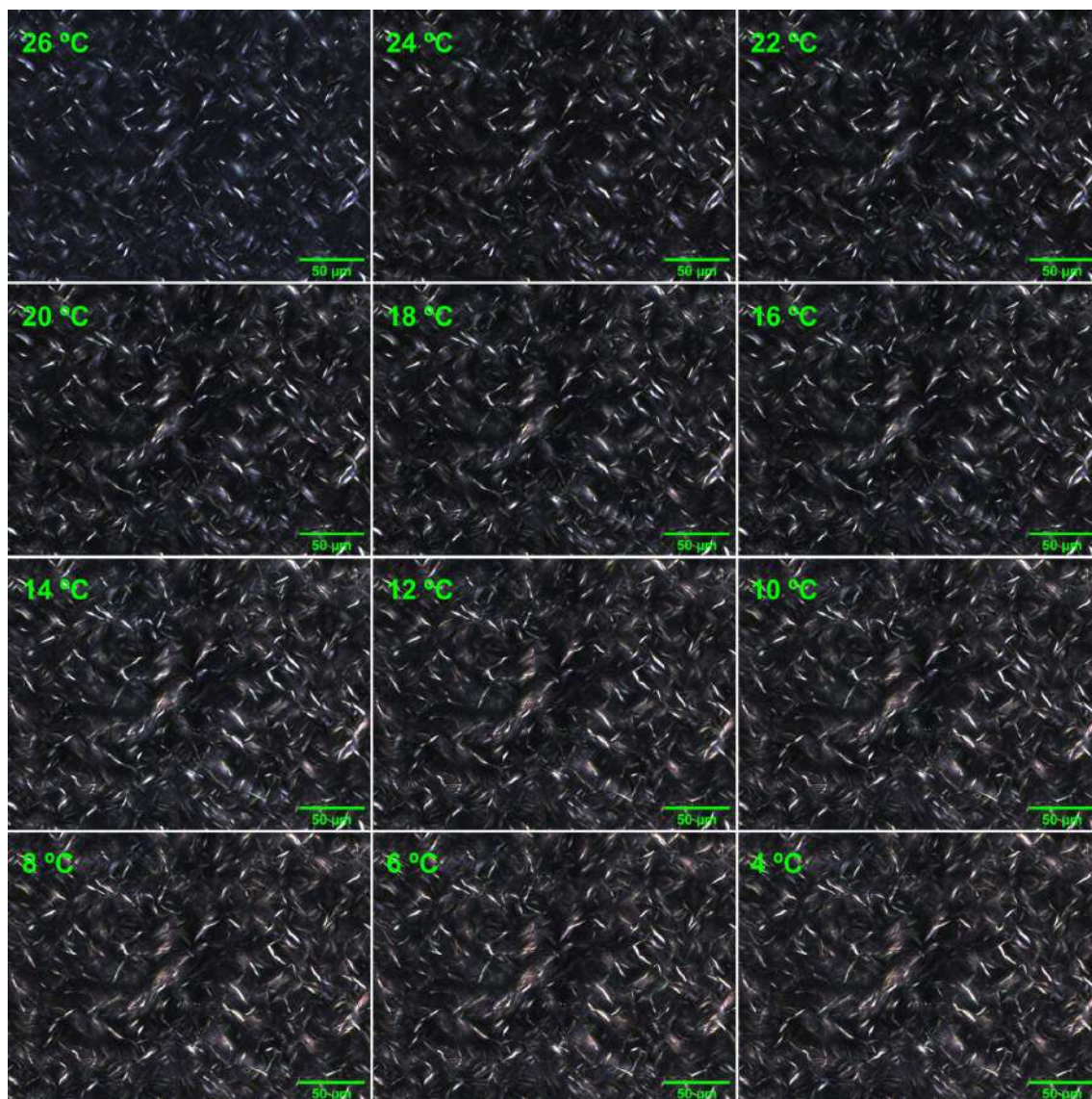


Figura 4.13: Efeito do melhoramento por *Top Hat* no conjunto de imagens referente a taxa de resfriamento de $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e ao óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina.

Observando a Figura 4.13 nota-se uma melhoria na definição das estruturas na imagem, possibilitando um maior entendimento da mesma. As imagens melhoradas por *Top Hat* corroboram com a observação obtida em campo claro (Figura 4.7) de que a rede de cristais formados assemelha-se a um emaranhado de agulhas. Além disso, a aplicação de técnicas como esta permitem a construção de um *ground truth* qualitativo para micrografias de petróleo parafínico, no sentido de que, o aprimoramento das imagens por *Top Hat* ampliam a compreensão sobre o tamanho e forma

dos cristais.

4.2.4 Efeito da Laplaciana

Uma vez aplicada a técnica de *White Top Hat* é importante verificar o conteúdo extraído pelo filtro. Primeiramente, pode-se observar que as estruturas obtidas apresentam diferentes graus de intensidade, o que é coerente com as características originais da imagem. Em segundo lugar, outra característica relevante é a presença de estruturas com contornos pouco definidos provocada pela existência de luz difusa em torno dos cristais nas imagens brutas.

Uma maneira de aprimorar a visualização dessas estruturas é através da aplicação de um filtro de Laplaciana, como mostrado na Figura 4.14, por meio de uma comparação entre a imagem original e a imagem tratada com este operador. O filtro utilizado possui raio igual a 5 *pixels* e foi aplicado na micrografia realizada a 4 °C contendo 5 % m/m de parafina e resfriada a 0,75 °C·min⁻¹, após a aplicação de um filtro de mediana (3x3 *pixels*).

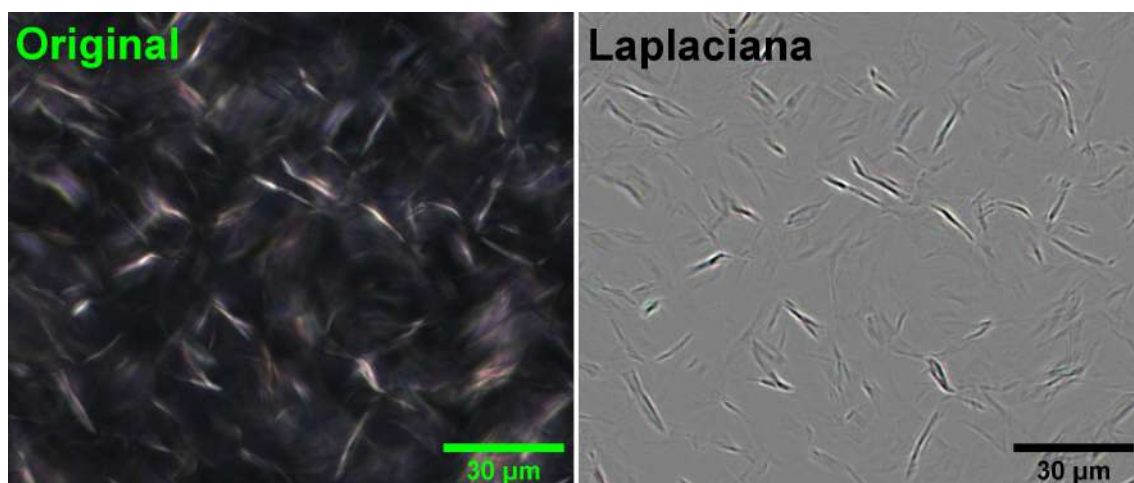


Figura 4.14: Comparação entre a imagem original e imagem tratada com o filtro de Laplaciana para a micrografia de 4 °C obtida sob taxa de resfriamento de 0,75 °C·min⁻¹ e referente ao óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina.

Para o processamento das imagens, o filtro de Laplaciana foi aplicado sobre as imagens de WTH sobrepostas, utilizando um tamanho de raio igual a 5 *pixels*, escolhido sob a justificativa de que este tamanho é adequado para ressaltar o contorno dos cristais satisfatoriamente. Através do filtro aplicado, é possível então definir uma operação entre a imagem e a Laplaciana com vistas ao aprimoramento dos contornos [61]. A operação definida nesse trabalho foi a subtração da imagem original pela resultante da Laplaciana menos o valor de 120. A Figura 4.15, mostra o efeito da subtração da Laplaciana para os valores de 128 e 120.

Com base na Figura 4.15 é observado que a operação de subtração aplicada a Laplaciana atua removendo o fundo da imagem e preservando as regiões próximas

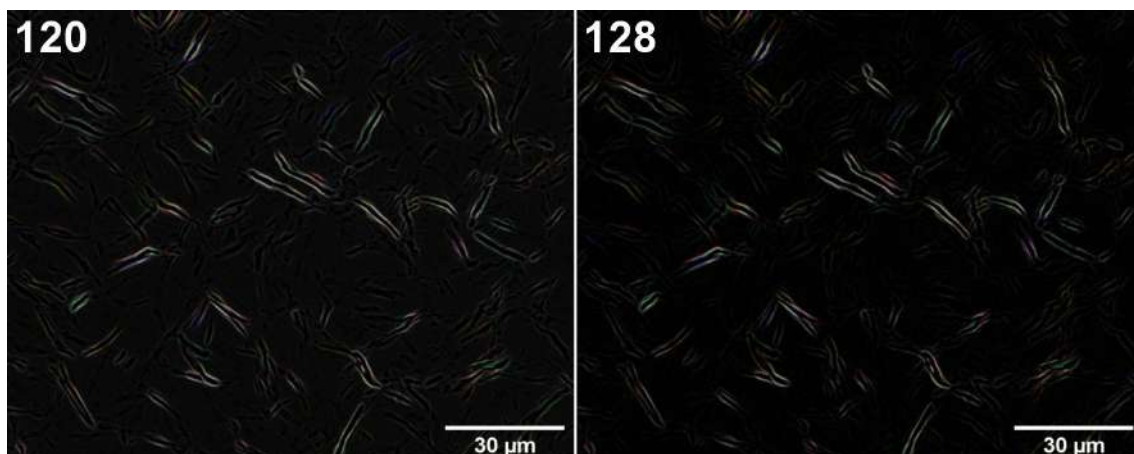


Figura 4.15: Efeito da intensidade de *pixel* subtraída da Laplaciana

aos contornos dos cristais. O valor escolhido nessa operação influencia na intensidade do *background* da imagem resultante. Caso o valor de 128 fosse escolhido, todo o *background* da micrografia seria removido, por outro lado usando valores menores que 128, características indesejáveis do fundo permanecem na figura. Dessa maneira, na etapa subsequente essas características podem ser removidas da imagem de interesse pela operação de subtração, sendo útil para uniformização do fundo.

Por fim, foi aplicado novamente um filtro de mediana com tamanho de núcleo 3x3 para remoção de possíveis ruídos comumente incorporados durante o procedimento, a Figura 4.16 apresenta uma comparação entre a imagem antes e depois do procedimento apresentado.

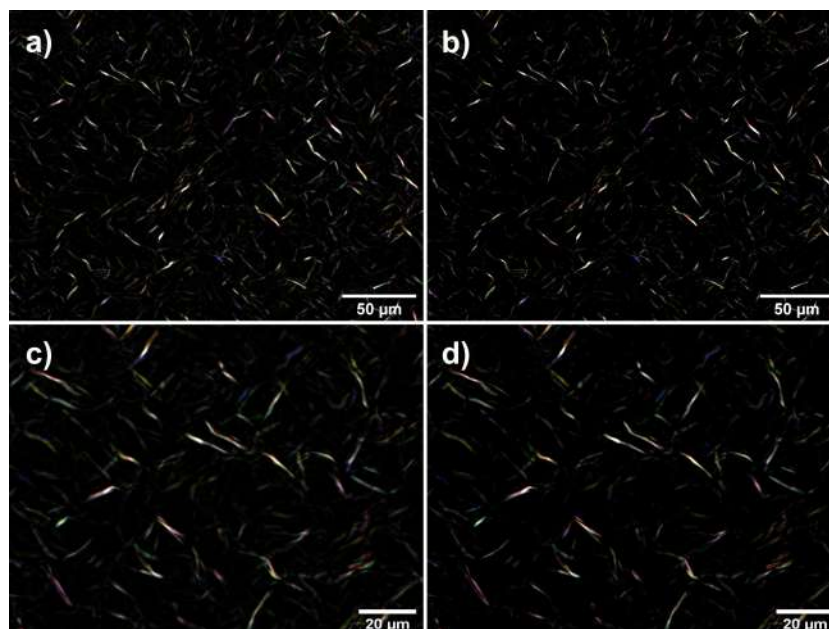


Figura 4.16: Efeito do realçamento dos contornos por Laplaciana, sendo (a) e (c) referentes a micrografia antes do procedimento e (b) e (d) referentes a micrografia após o procedimento (micrografia à 4 °C para amostra resfriada à 0,75 °C·min⁻¹ para o óleo de 5 % m/m).

4.2.5 Segmentação

Na etapa final do processamento as imagens foram convertidas para *8-bits* e foi aplicado um algoritmo de segmentação global para binarização da imagem. Para escolha do algoritmo de segmentação foi utilizada como auxílio a ferramenta *ThresholdCheck* [68] para determinar o método mais adequado. Essa ferramenta fornece recursos para avaliar uma série de métodos de binarização com base na escolha de um ponto de referência da imagem feita pelo usuário, com base em ferramentas visuais e de critérios como acurácia, sensibilidade e especificidade. Dentre os métodos aplicados, os resultados para os métodos de Huang, triângulo e de média são apresentados na Figura 4.17 para a micrografia de 4 °C referente ao óleo modelo com 5 % m/m de parafina.

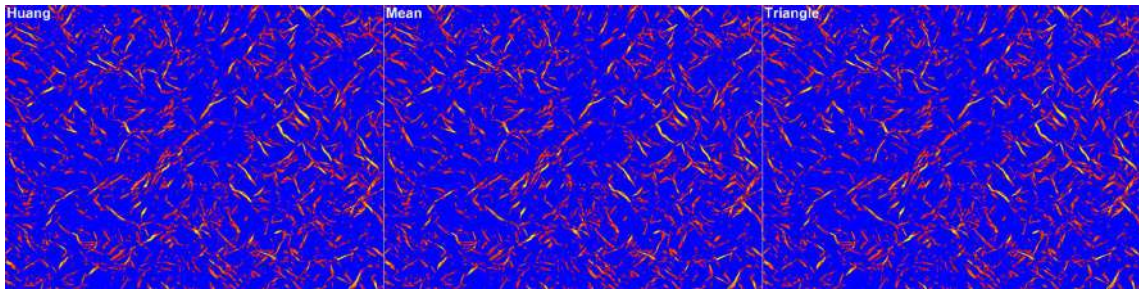


Figura 4.17: Comparação das imagens segmentadas pelos algoritmos de Huang, média (*mean*) e triângulo (*triangle*) através da ferramenta *ThresholdCheck* [68].

Com base nesses resultados, observa-se que os três algoritmos aplicados concordaram entre si no resultado da segmentação, sendo obtido para os três um valor de fração de área de aproximadamente 16 %. Por esse motivo, foi elencado um deles, a saber, o algoritmo de Huang, para a segmentação das imagens. Por fim, após essa etapa foi aplicada uma operação de *Opening* para a remoção de pequenas estruturas na imagem que podem representar resquícios do fundo da micrografia, o conjunto de imagens resultantes para a parafina de 5 % é apresentado na Figura 4.18.

Uma abordagem que pode ser comparada com a metodologia aqui aplicada conforme a Figura 3.1 é a utilizada por HAJ-SHAFIEI *et al.* [9] que aplica diretamente a imagem um algoritmo de segmentação local, que é um método capaz de lidar diretamente com a variabilidade de contraste na imagem. Apesar das imagens de HAJ-SHAFIEI *et al.* [9] se tratarem de micrografias confocais, neste trabalho é apresentada uma alternativa a essa metodologia, uma vez que utiliza-se um processamento baseado em filtros morfológicos para extrair os cristais da imagem e em seguida aplica-se um algoritmo de segmentação global.

Em termos do entendimento da imagem obtida, nota-se que as imagens binarizadas resultantes não representam adequadamente uma rede que se expande por todo volume da amostra, não sendo possível visualizar adequadamente *clusters*. Por outro lado, funcionam como uma amostragem das partículas presentes, sendo possível

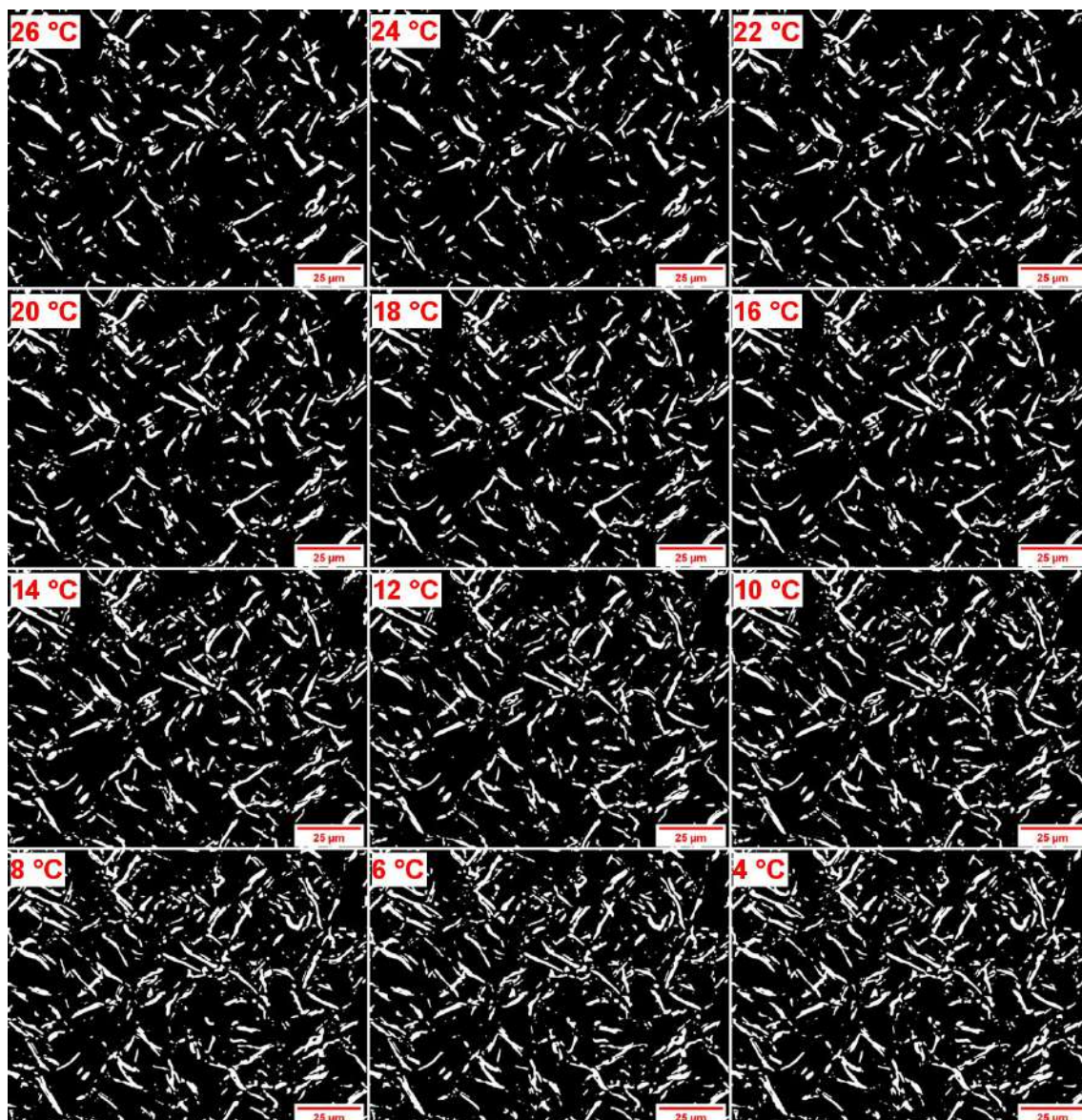


Figura 4.18: Conjunto de imagens binarizadas para o óleo modelo com 5 % m/m de parafina

a partir delas mensurar variáveis cinéticas.

Por fim, para demonstrar o resultado da segmentação em relação as imagens obtidas inicialmente a Figura 4.19 apresenta o resultado da sobreposição dos contornos da imagem binarizada com a micrografia à 4 °C para o óleo modelo contendo 5 % m/m de parafina.

4.3 Análise da imagem

As variáveis cinéticas obtidas a partir do conjunto das 55 imagens binarizadas obtidas são apresentadas e discutidas nas seções a seguir.

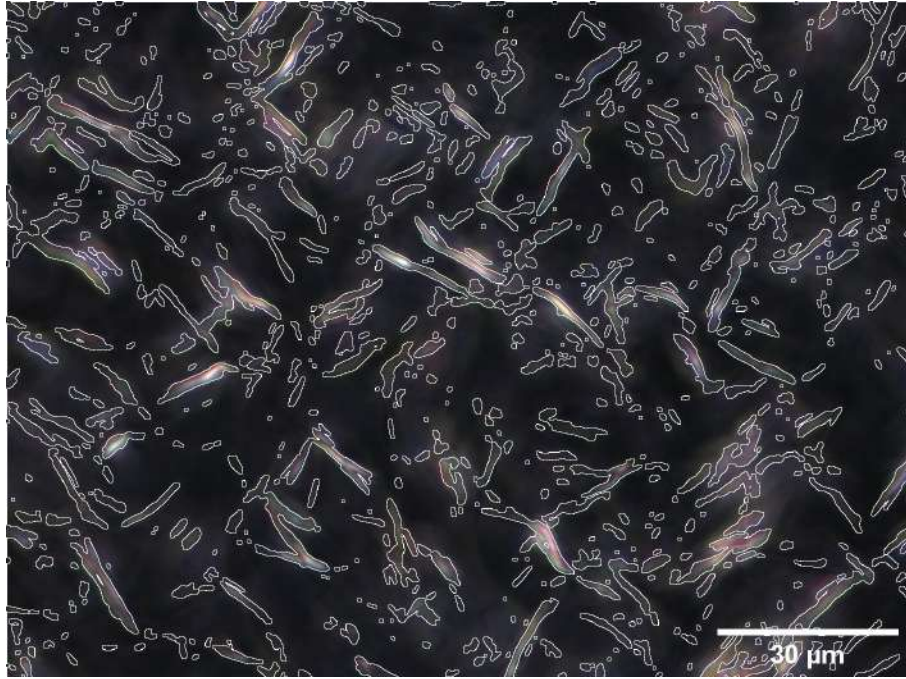


Figura 4.19: Resultado da sobreposição dos contornos das imagen binarizada sobre a micrografia a 4 °C do óleo modelo com 5 % m/m de parafina

4.3.1 Número de partículas e fração de área

Primeiramente, o número de partículas e a fração de área foram obtidos utilizando o *plugin Analyze Particles* e são apresentadas na Figura 4.20.

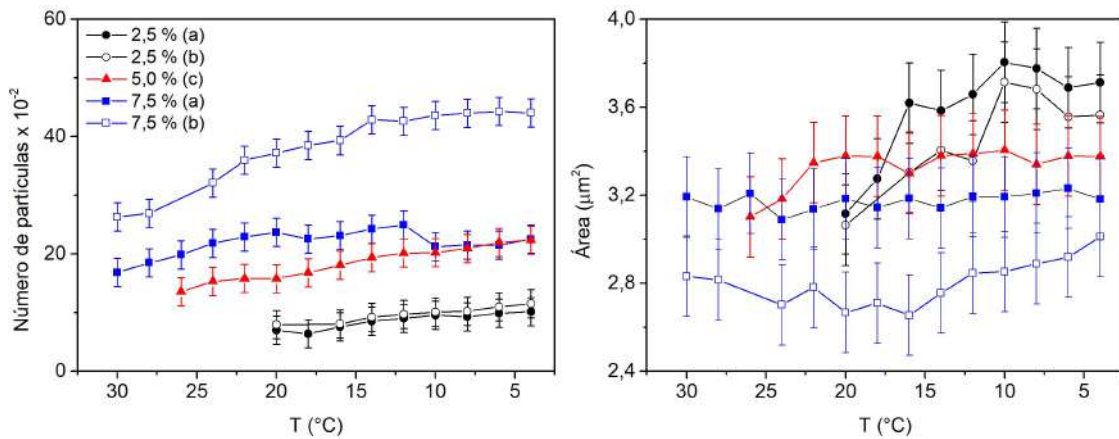


Figura 4.20: Número de partículas e fração de área obtidos para os óleos modelo com 2,5, 5,0 e 7,5 % m/m de parafina, resfriados às taxas de (a) 0,50 °C·min⁻¹, (c) 0,75 °C·min⁻¹ e (b) 1,00 °C·min⁻¹

Conforme a Figura 4.20, tanto o número de partículas quanto a fração de área crescem com a redução da temperatura. O aumento da fração de área é um reflexo da precipitação e crescimento dos cristais de parafina durante o resfriamento. Semelhantemente, o aumento do número de partículas pode significar a existência de um processo contínuo de nucleação no intervalo de temperatura estudado. Também é importante observar que ambas as variáveis apresentadas são proporcionais a fração

inicial de partículas, e que, para a menor taxa de resfriamento é esperado um menor número de partículas precipitadas e maior tamanho dos cristais [19].

Ainda em relação ao comportamento físico das variáveis cinéticas, é importante ressaltar que para o óleo com 7,5 % m/m resfriado a $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, observou-se uma queda das variáveis estudadas durante a dinâmica de resfriamento, o que se deve a maiores dificuldades no processamento desse conjunto de imagens, que por apresentar maior fração de parafina também apresenta maior quantidade de luz difusa no meio. As mesmas dificuldades no processamento também foram encontradas para as micrografias obtidas com a mesma fração de parafina resfriadas a $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, como pode ser observado na Figura 4.21. Dessa forma, nota-se que o uso da técnica de processamento e análise é mais adequado para óleos com baixas frações de parafina precipitada.

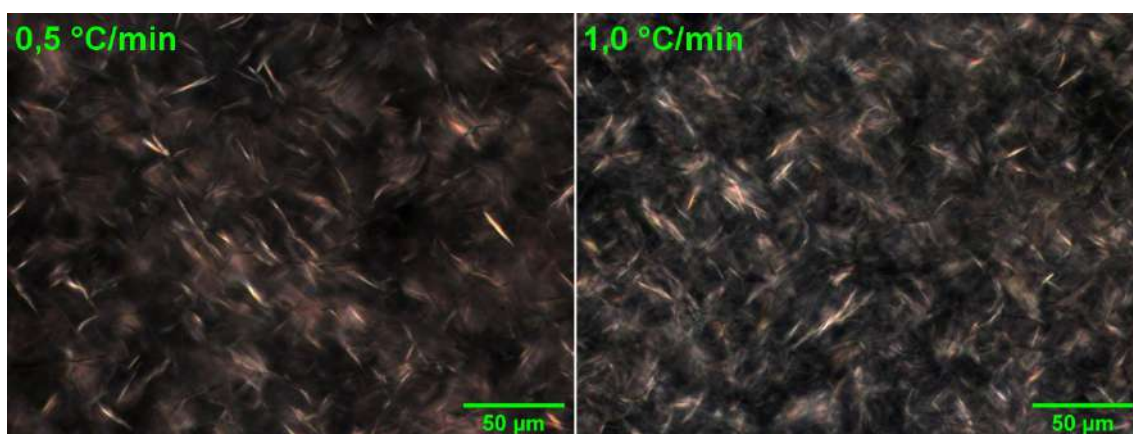


Figura 4.21: Micrografias a $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ para o óleo contendo 7,5 % m/m de parafina para as taxas de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.3.2 Tamanhos característicos

Em continuidade, para avaliação do crescimento das partículas foram investigadas quatro variáveis, o perímetro médio, a área média das partículas, o diâmetro máximo de Feret e a razão de aspecto baseada também nos diâmetros de Feret da partícula, conforme a Figura 4.22. Os resultados apresentados mostram que os tamanhos médios medidos possuem comportamento similar em relação a diminuição da temperatura permanecendo praticamente constantes durante o período de resfriamento. Isso revela, que o surgimento de novas partículas durante a dinâmica de resfriamento tende a compensar os valores das médias em relação ao aumento do tamanho dos cristais. Outro ponto observado é que as medidas apresentadas tendem a ser menores para maiores frações iniciais de parafina.

Um outro argumento para a pouca variabilidade dos valores de tamanho encontrados, é que a dinâmica inicial de crescimento dos cristais, que não foi capturada nos ensaios apresentados, seja muito rápida, e nos intervalos estudados o tamanho

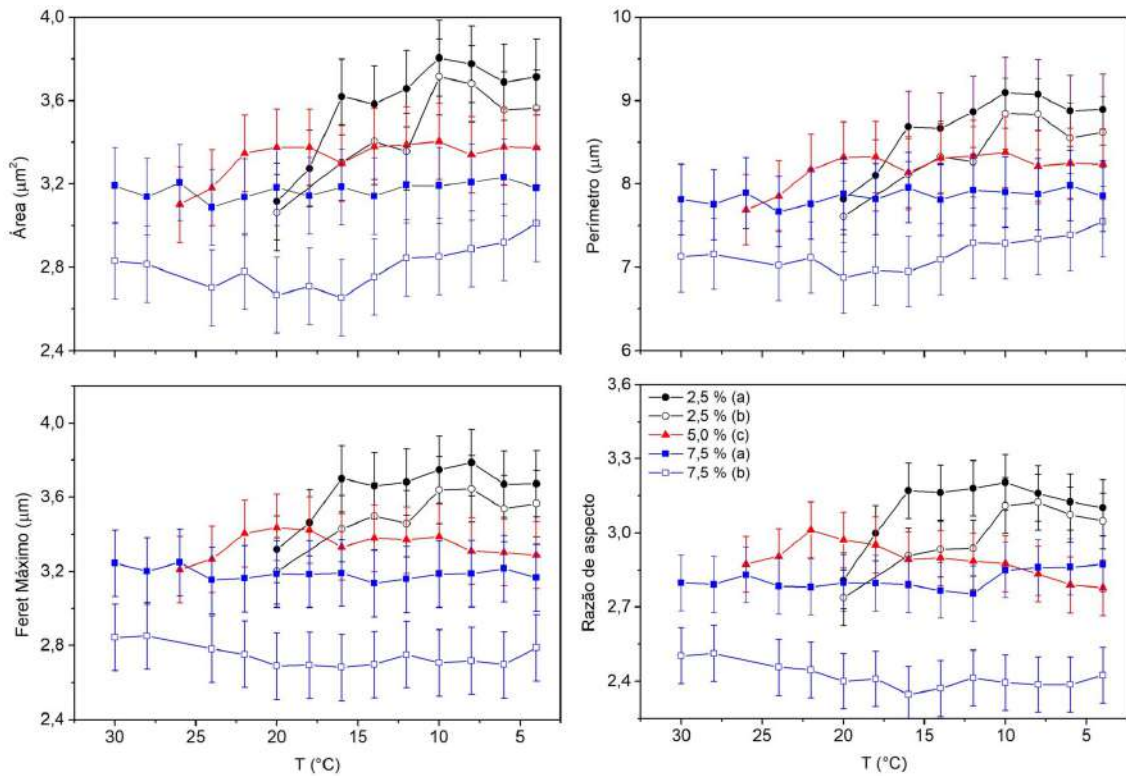


Figura 4.22: Tamanhos característicos com base nas micrografias dos óleos modelo com 2,5, 5,0 e 7,5 % m/m de parafina, resfriados às taxas (a) $0,50 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, (c) $0,75 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e (b) $1,00 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

médio de fato não varie muito. Como exemplo, a TIAC observada para o óleo com fração de parafina de 5 % m/m foi de $29 \text{ }^{\circ}\text{C}$, porém como mostra a Figura 4.2 tanto a imagem na TIAC quanto a imagem em $28 \text{ }^{\circ}\text{C}$ possuíam como contraste os valores de 26 e 95 respectivamente, e por esse motivo não foram incluídas no processamento. O mesmo problema se repetiu para os demais conjuntos de imagens, sendo assim não foi possível avaliar a cinética na faixa inicial de temperatura após o início da precipitação. As demais TIACs obtidas são apresentadas na Seção 4.5.2 em comparação com as TIACs obtidas nos ensaios de DSC e com as temperaturas de gelificação obtidas nos ensaios de reologia.

4.3.3 Dimensões fractais e lacunaridade

Como discutido previamente, foram estudadas dois tipos de dimensão fractal, a dimensão dos contornos e a dimensão da textura. Reenfatizando a diferença entre as duas, a primeira representa uma medida da tortuosidade dos *clusters* e ou partículas presentes, sendo útil para mostrar como o processo de crescimento e agregação é capaz de gerar estruturas irregulares. Já a segunda, que utiliza maiores tamanhos de caixa e se baseia na área das partículas, é uma medida do grau de homotetia da imagem enquanto uma textura. Por exemplo, para uma rede de percolação,

conforme a estrutura do gel descrito por SHIH *et al.* [10] (Figura 2.5), espera-se que o conteúdo da rede de possua semelhança geométrica, pelo menos em algumas escalas, com o conteúdo do *cluster*, em outras palavras, que o pedaço se assemelhe ao todo. As medidas, dessas dimensões fractais são apresentadas nas Figuras 4.23 (a) e (b).

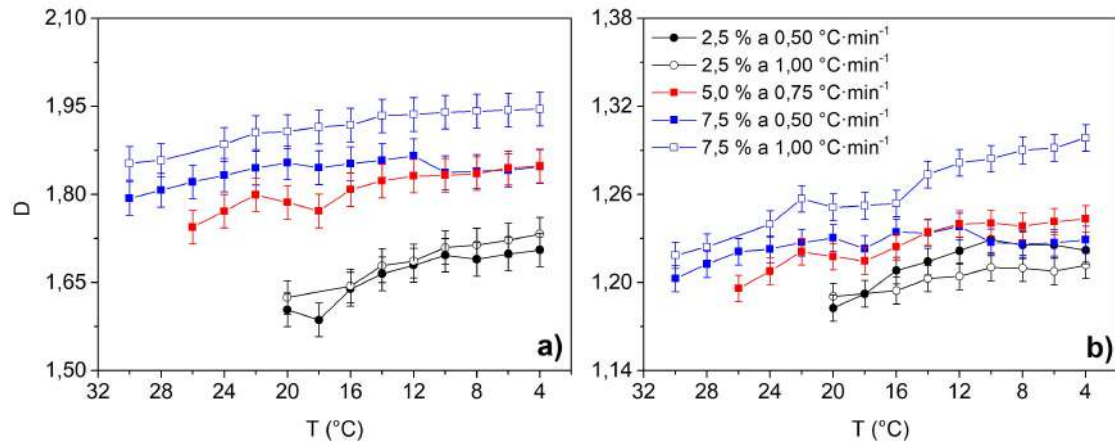


Figura 4.23: Dimensões fractais relativas a textura (a) e aos contornos dos cristais (b) dos óleos modelo com 2,5, 5,0 e 7,5 % m/m de parafina, resfriados às taxas 0,50, 0,75 e 1,00 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

Com base nas figuras apresentadas observa-se uma tendência de crescimento das dimensões fractais com a redução da temperatura, o que também foi observado por HAJ-SHAFIEI *et al.* [9]. Esta tendência de crescimento denota um aumento de complexidade da estrutura durante o resfriamento. Em relação à magnitude dessa variação ao longo do intervalo de temperatura observou-se que para as dimensões dos contornos (Figura 4.23 (a)) o aumento observado foi de aproximadamente 0,05, enquanto que para a dimensão da textura esse aumento foi de 0,10 (Figura 4.23 (b)). Nesse sentido, é importante ressaltar que segundo SMITH JR *et al.* [97] o aumento de 0,10 na dimensão fractal pode significar o dobro de complexidade da estrutura.

Ainda avaliando a microestrutura do gel, também foram calculadas as suas lacunaridades, tanto relativas aos contornos quanto relativa a textura, conforme as Figuras 4.24 (a) e (b). Neste caso a lacunaridade relativa a textura, pode ser entendida como um grau de medida dos vazios na imagem, e também como uma medida da homogeneidade da distribuição desses vazios, que para as micrografias em questão representam a fase óleo. Para os resultados obtidos é observado o efeito inverso da dimensão fractal, à sua redução com a diminuição da temperatura. Essa tendência de decréscimo, especialmente para a lacunaridade relativa a textura, demonstra um aumento no grau de compacticidade do gel [98].

Em suma, ambos os parâmetros de estrutura apresentados nessa seção juntamente com os tamanhos característicos e fração de área da amostra são úteis para entender a dinâmica de resfriamento de óleos parafínicos. Durante esta dinâmica, as

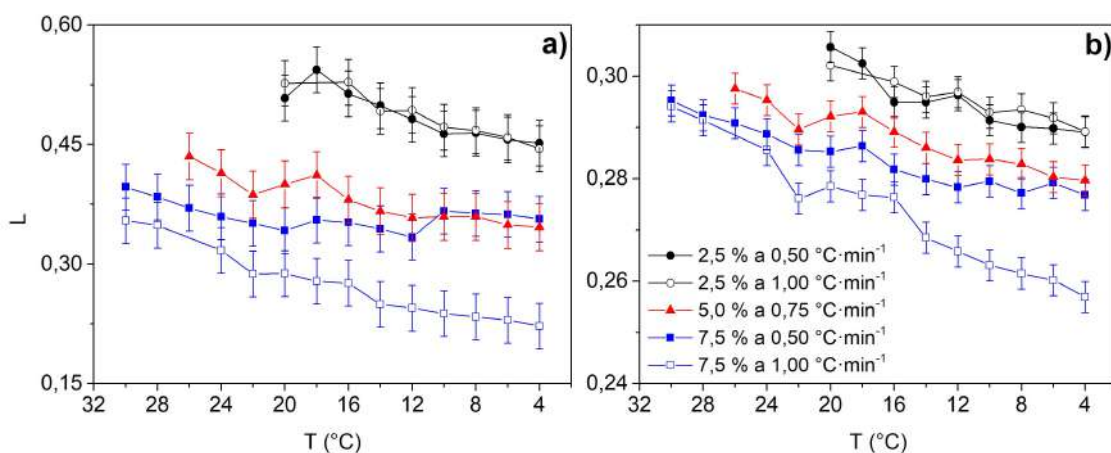


Figura 4.24: Lacunaridades referentes aos contornos (a) e a textura (b) para os óleos de 2,5, 5,0 e 7,5 % m/m, resfriados às taxas 0,50, 0,75 e 1,00 °C·min⁻¹

parafinas precipitam, crescem e formam aglomerados que impactam profundamente nas propriedades mecânicas do gel. Dessa maneira, as seções seguintes tratarão do aprofundamento dessa cinética através dos estudos de calorimetria e também do estudo das propriedades reológicas propriamente ditas.

4.4 Cinética baseada nos ensaios de DSC

4.4.1 Termogramas dos componentes puros

Para avaliação da cinética de cristalização das parafinas, foram inicialmente observados os termogramas da parafina pura e do óleo puro, conforme as Figuras 4.25 (a) e (b) respectivamente.

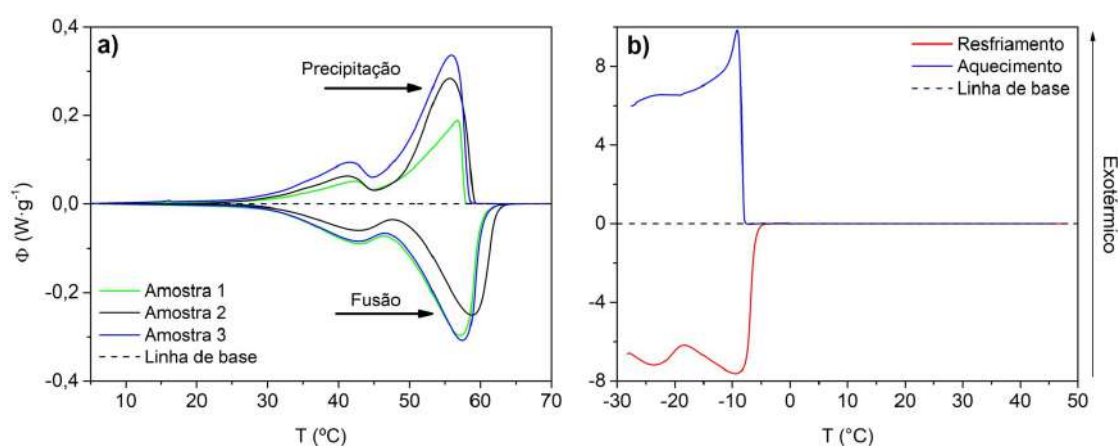


Figura 4.25: (a) Termogramas obtidos através dos ensaios de μ DSC para a parafina pura, sendo a amostras 1, 2 e 3 resfriadas a 0,50, 0,75 e 1,00 °C·min⁻¹ respectivamente e aquecidas a 1,50 °C·min⁻¹; (b) Termogramas para o óleo puro resfriado a 0,75 °C·min⁻¹ e aquecido a 1,50 °C·min⁻¹.

Os termogramas apresentados para a parafina pura, mostram a presença de dois

picos no intervalo de temperatura estudado, sendo o pico mais acentuado correspondente aos processos de precipitação e fusão, considerando as etapas de resfriamento e aquecimento respectivamente. Já o menor pico, não pode ser interpretado somente por ensaios DSC. Porém, é possível considerar três hipóteses, a primeira delas é a presença de impurezas na amostra, a segunda é a possibilidade de uma transição entre uma fase amorfa e uma fase cristalina e a terceira é a possibilidade de uma transição entre fases cristalinas. Dentre as hipóteses propostas, as duas últimas são amplamente discutidas por DIRAND *et al.* [99]. No caso da amostra investigada nesse trabalho, com base na sua distribuição de número de carbonos em termos de fração mássica, é possível classificá-la em um sistema muliparafínico com distribuição do tipo log-normal [99], como pode ser visualizado na Figura 4.26, que pode estar sujeita a transições entre fases ordenadas e desordenadas.

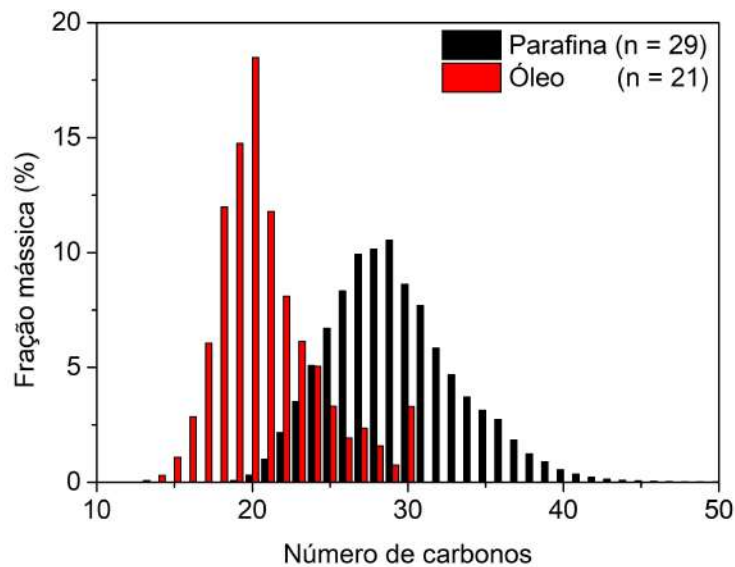


Figura 4.26: Distribuição e número médios de carbono (n) para a parafina [73],[74] e o óleo estudados

Os resultados apresentados na Figura 4.26 também mostram a distribuição do número de carbonos do óleo mineral utilizado, cujo termograma é apresentado na Figura 4.25 b). Com base na curva apresentada é observado que na faixa de temperatura em que foram feitos os DSCs do óleo modelo, que foi de 50 a -20 °C, também ocorre a precipitação do óleo. Dessa forma, este pode ser um efeito presente nos DSCs obtidos.

Por fim, a Tabela 4.1, contém um resumo das principais propriedades termodinâmicas obtidas através dos termogramas previamente apresentados, a saber, a TIAC, a temperatura de fusão (T_f), a entalpia de cristalização (Δh_c) e a entalpia de fusão (Δh_f).

Tabela 4.1: Propriedades termodinâmicas obtidas para o óleo puro e para a parafina pura, referentes as Amostras 1, 2 e 3 e a média entre essas amostras

Amostra	TIAC (°C)	T _f (°C)	Δh _c (J·g ⁻¹)	Δh _f (J·g ⁻¹)
Óleo puro	-8,08	-6,18	-	-
Amostra 1	57,82	59,85	216,45	213,43
Amostra 2	59,02	62,16	219,03	219,03
Amostra 3	58,36	60,12	216,87	210,80
Média	58,40±0,60	60,71±1,26	217,45±1,39	214,42±4,20

4.4.2 Termogramas dos óleos modelos

Os termogramas dos óleos modelos contendo 2,5 e 7,5 % de parafina m/m são apresentados nas Figuras 4.27 a) e b) respectivamente. Além disso, as curvas de DSC referentes a fração de 5 % m/m são apresentadas na Figura 4.28 a) e os ensaios em triplicata para esta mesma fração na condição de resfriamento de 0,75 °C·min⁻¹ na Figura 4.28 b). Por fim, o termograma correspondente à taxa de 0,10 °C·min⁻¹ para a fração de 5 % m/m pode ser visualizado na Figura 4.29.

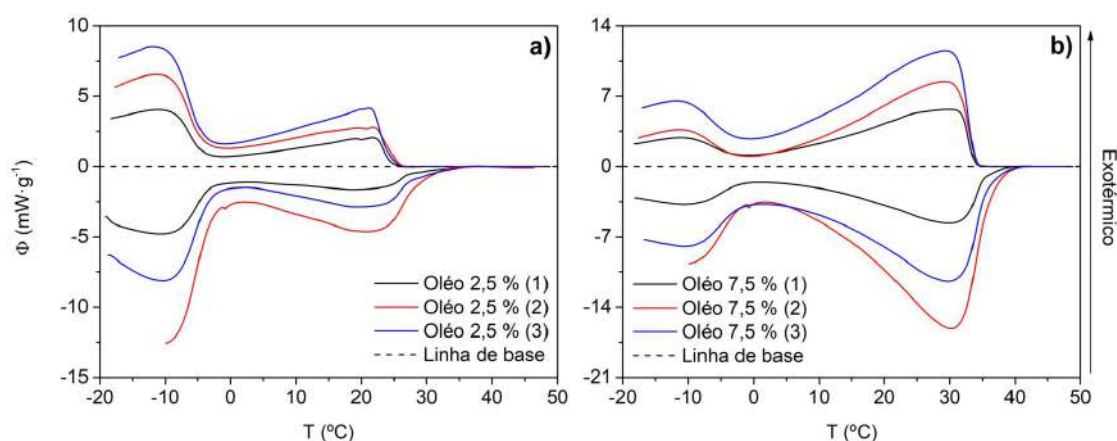


Figura 4.27: Termogramas correspondentes aos óleos modelo contendo 2,5 % (a) e 7,5 % m/m (b) de parafina resfriados à 0,50 (1), 0,75 (2) e 1,00 °C·min⁻¹ (3) e aquecidos à taxa de 1,50 °C·min⁻¹

Semelhantemente às curvas apresentadas para a parafina pura são observados dois picos nos termogramas do óleo modelo. Mais uma vez, o primeiro pico, no sentido da maior para menor temperatura, representa a precipitação dos cristais na curva de resfriamento e corresponde a fusão do material sólido na curva de aquecimento.

Além disso, é importante destacar que a magnitude do sinal nas curvas de DSC é comumente proporcional a taxa de resfriamento ou aquecimento da amostra, mas esse padrão foi observado somente nas curvas de resfriamento do óleo modelo. Nos termogramas referentes ao aquecimento, que foi realizado na taxa de 1,5 °C·min⁻¹ para todas as amostras, foi observado que apesar de ser utilizada a mesma taxa em

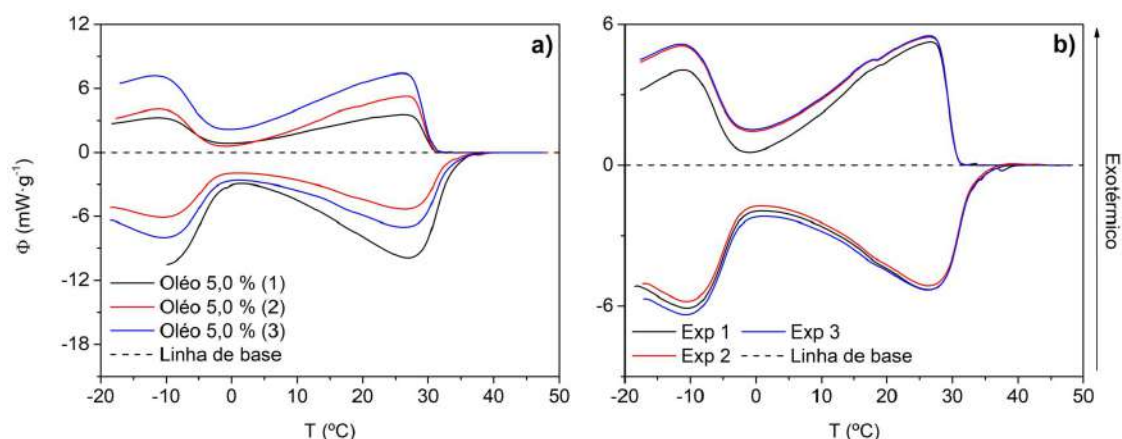


Figura 4.28: a) Termogramas correspondentes ao óleo modelo contendo 5,0 % de parafina m/m resfriados à 0,50 (1), 0,75 (2) e 1,00 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (3) e aquecidos à taxa de 1,50 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; b) Termogramas referentes a repetição deste ensaio na condição de 0,75 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

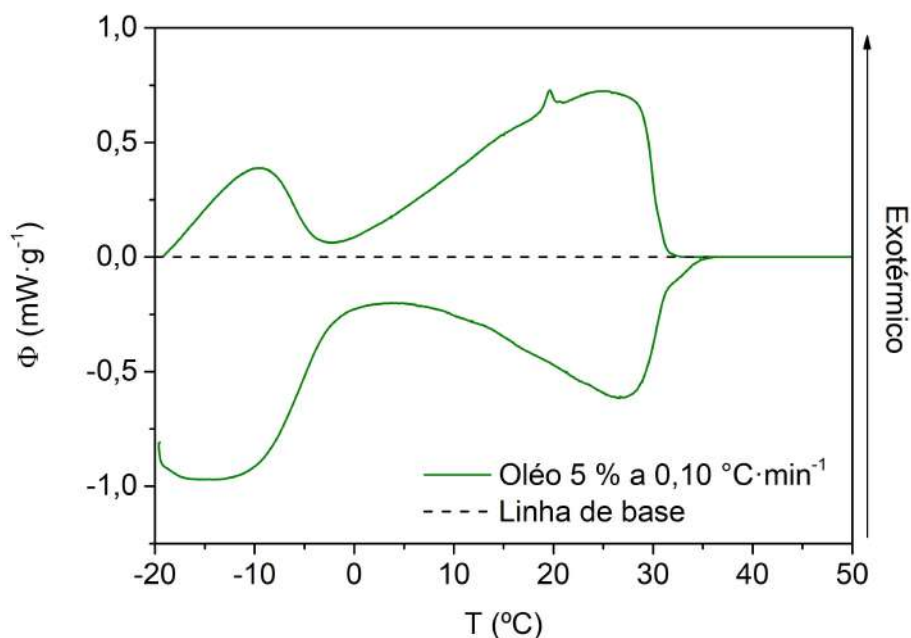


Figura 4.29: Termogramas correspondentes ao óleo modelo contendo 5,0 % de parafina m/m resfriados à 0,75 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e aquecidos à taxa de 1,50 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

todos os procedimentos as curvas não apresentam magnitude semelhante, evidenciando o efeito do histórico térmico no ensaio. Nesse ponto salienta-se que apenas as curvas de resfriamento foram utilizadas na etapa de estimação de parâmetros cinéticos.

Por fim, as principais propriedades termodinâmicas obtidas para os termogramas apresentados são mostrados nas Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Propriedades termodinâmicas obtidas a partir dos termogramas dos óleos modelos

Amostra	TIAC (°C)	T _f (°C)
Óleo 2,5 % (a)	24,6±0,1	28,7±0,1
Óleo 2,5 % (b)	25,9±0,1	32,6±0,1
Óleo 2,5 % (c)	24,3±0,1	28,7±0,1
Óleo 5,0 % (a)	30,7±0,1	33,8±0,1
Óleo 5,0 % (b)	30,5±0,1	33,1±0,1
Óleo 5,0 % (c)	30,7±0,1	33,1±0,1
Óleo 7,5 % (a)	33,8±0,1	35,6±0,1
Óleo 7,5 % (b)	34,0±0,1	36,4±0,1
Óleo 7,5 % (c)	33,7±0,1	35,9±0,1
Óleo 5,0 a 0,1 °C·min ⁻¹	30,7±0,1	35,2±0,1

4.4.3 Estimação dos parâmetros cinéticos

Para o procedimento de estimação de parâmetros os termogramas do resfriamento foram amostrados e confrontados no problema de inferência, com o modelo matemático proposto. Os resultados obtidos a partir desse procedimento são apresentados na Figura 4.30. Em sequência, uma vez estimados os parâmetros com base nos dados dos termogramas, também foram construídas as curvas de fração precipitada para verificar a adequabilidade do modelo em relação a predição da quantidade de material precipitado, conforme a Figura 4.31.

A partir das figuras apresentadas observa-se que há uma boa concordância entre os dados experimentais e simulados e que o modelo foi capaz de abranger um grande conjunto de dados, sendo estimado com apenas 4 parâmetros. Além disso, os resultados apresentados na Tabela 4.3, possibilitaram uma avaliação estatística da estimação. Dessa maneira, com base no valor de função objetivo encontrado, nota-se que este encontra-se abaixo do limite mínimo da região de confiança determinado. Porém, devido a pequena discrepância da faixa, a concordância do modelo com os dados e a não linearidade do modelo, que pode implicar em parâmetros fortemente correlacionados, o ajuste foi considerado satisfatório. Como exemplo SCHWAAB e PINTO [83] cita a forte correlação entre o fator de frequência e a energia de ativação na Equação de Arrhenius, sendo necessário nesses casos aplicar técnicas de reparametrização e adimensionamento como também sugere PAGANO *et al.* [81].

Em termos de fenomenologia da cristalização, o processo pode ser descrito conforme os passos propostos por PASO *et al.* [55], em que primeiramente é observada uma fase *lag* correspondente a nucleação, na qual não há crescimento efetivo das partículas e é interpretado em MAROTO-CENTENO *et al.* [100] através de um tempo de indução, sendo este descrito como o período de atraso entre a supersaturação e o crescimento dos cristais. Em sequência, há um período de crescimento

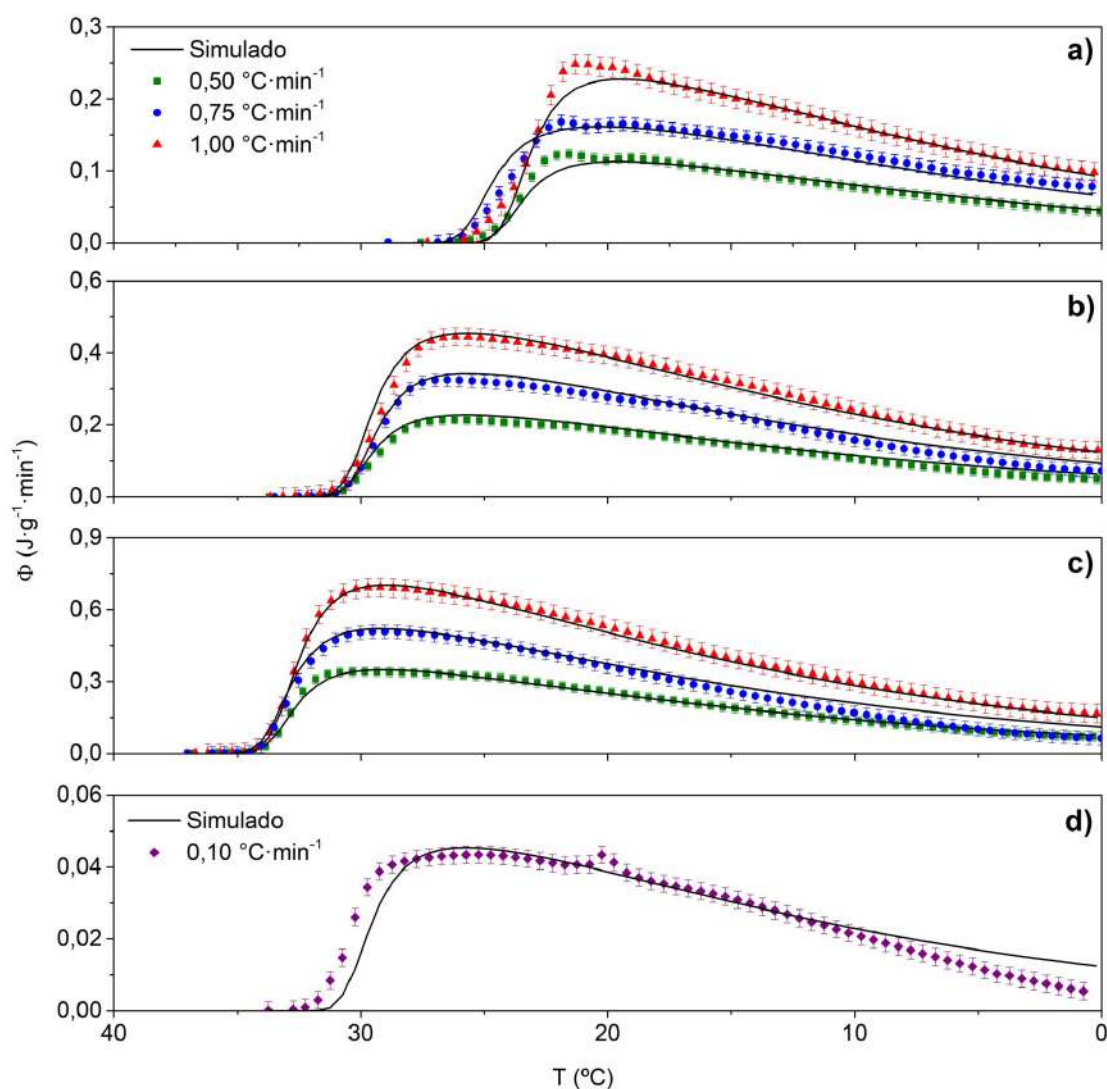


Figura 4.30: Confronto entre os dados experimentais e simulados das curvas de DSC para o óleo modelo contendo 2,5 (a), 5,0 (b e d) e 7,5 % m/m (c) de parafina.

Tabela 4.3: Valores da função objetivo e dos parâmetros com suas respectivas regiões de confiança obtidos na estimação dos parâmetros do modelo cinético baseado nos ensaios de DSC

$F_{obj}/\text{Parâmetro}$	Valor obtido	Limite inferior	Limite superior
Função objetivo	523,81	568,01	707,88
A (1/K)	24,66	11,86	53,58
E_c/R (K)	23,96	21,23	27,04
F (-)	0,43	0,37	0,48
B (1/K ^{2,47})	$1,76 \times 10^{-5}$	$1,69 \times 10^{-5}$	$1,73 \times 10^{-5}$

de supersaturação regido pela diferença de concentrações entre a fase líquida e a fração de equilíbrio. Ampliando o modelo conceitual proposto pelo autor, esta fase poderia ser dividida duas etapas, a fase de crescimento acelerado da curva causada pela supersaturação, e uma fase de desaceleração da curva que conta com os efeitos

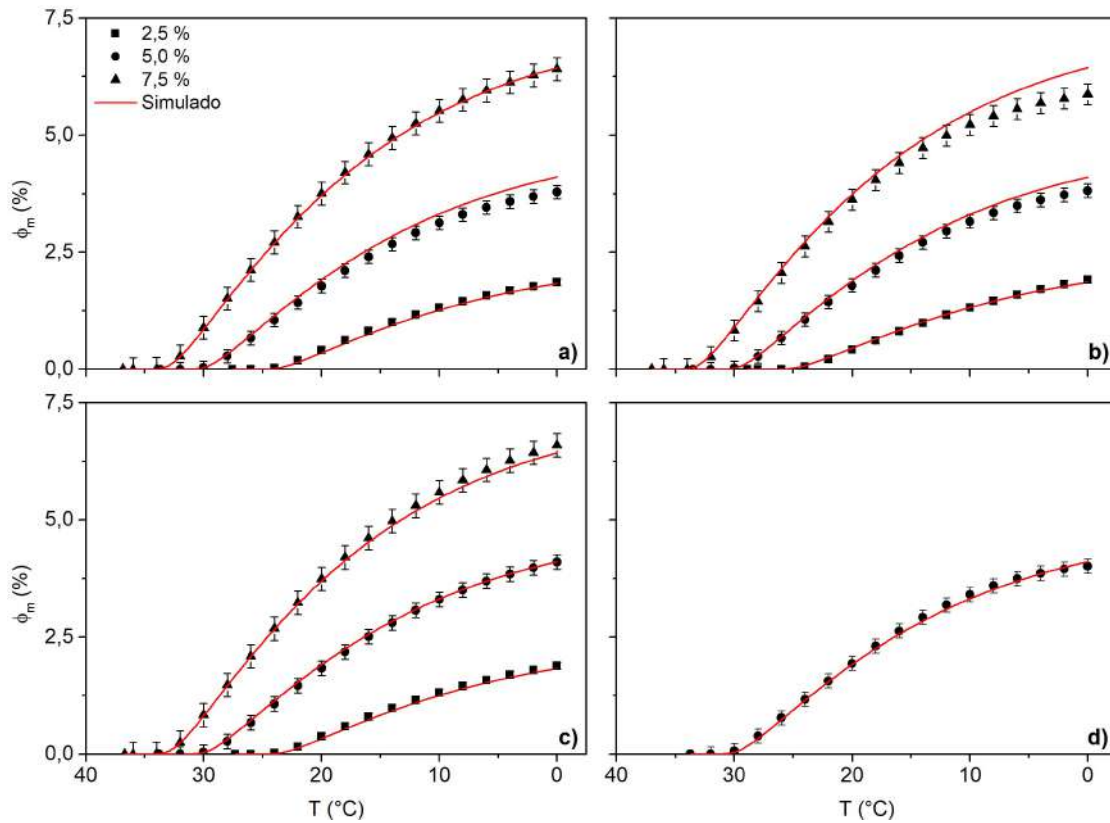


Figura 4.31: Confronto entre os dados experimentais e simulados das frações de parafina precipitada para as taxas de resfriamento de 0,50 (a), 0,75 (b), 1,00 (c) e 0,10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (d).

não somente da redução da saturação, mas também da diminuição da difusividade do meio devido a formação de uma rede de percolação e conseqüente mudanças das propriedades reológicas do fluido. Por fim, na terceira fase proposta por PASO *et al.* [55], haveria uma convergência da curva para a curva de equilíbrio termodinâmico, não observada nesse trabalho devido a maior complexidade da amostra por se tratar de um sistema multiparafínico.

No sentido da fenomenologia descrita acima, para a correta escrita do modelo, o efeito da difusividade foi incorporado na lei de velocidade de cristalização k , como pode ser observado na Figura 4.32, que mostra o comportamento das taxas intrínsecas individuais k_c e k_d e da resultante k , para o óleo modelo com 5 % m/m de parafina resfriado a 0,75 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Conforme a Figura 4.32 é observado que k_c atua como uma função de regularização do modelo e só passa a crescer de maneira significativa após a TIAC do óleo. Em termos de significado físico, a lei de velocidade de cristalização mostra que a precipitação das parafinas ocorre somente após a TIAC e que a velocidade de cristalização é proporcional a redução da temperatura da amostra. Já a constante k_d , atua como termo de amortecimento da taxa e o seu significado físico está relacionado ao efeito do aumento da viscosidade na redução da velocidade de precipitação e crescimento das parafinas.

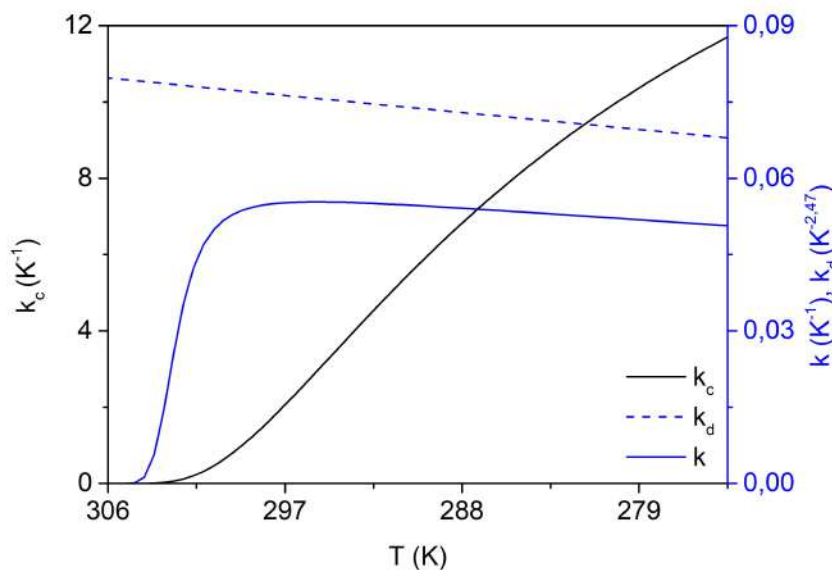


Figura 4.32: Leis de velocidade da cristalização para o óleo modelo com 5 % m/m de parafina resfriado $0,75 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

Outro ponto a ser discutido, é que conforme a modelagem proposta, a taxa de cristalização é proporcional a taxa de resfriamento e dessa forma, a fração precipitada é determinada somente pela temperatura. Conforme HENAUT *et al.* [101] esta é uma hipótese válida para situações de resfriamento lento e enquadra-se no contexto deste trabalho. Por outro lado, para resfriamentos abruptos, o fenômeno de cristalização isotérmica também deve ser considerado.

Cabe também ressaltar que uma vez que a fração precipitada seja uma propriedade determinada pela temperatura, torna-se viável a aplicação de modelos termodinâmicos baseados no equilíbrio entre fases como em FLEMING *et al.* [70]. Mas nesse trabalho optou-se por uma abordagem alternativa baseada na gradiente de transferência de massa entre fases, resultando num modelo com poucos parâmetros, baixo custo computacional e na forma diferencial.

4.5 Resultados dos experimentos reológicos

4.5.1 Curva de viscosidade do óleo *spindle*

Primeiramente, para melhor conhecimento da amostra estudada foi realizado um ensaio para obter o perfil de viscosidade do óleo utilizado em função da temperatura. Este perfil é apresentado na Figura 4.33 juntamente com a curva de viscosidade simulada a partir da lei de Arrhenius.

O perfil apresentado mostra que a viscosidade do óleo aumenta de aproximadamente 7 a 36 mPa·s no intervalo de temperatura estudado, o que representa uma elevação de mais de 400 % em relação ao valor inicial da propriedade. Este resultado

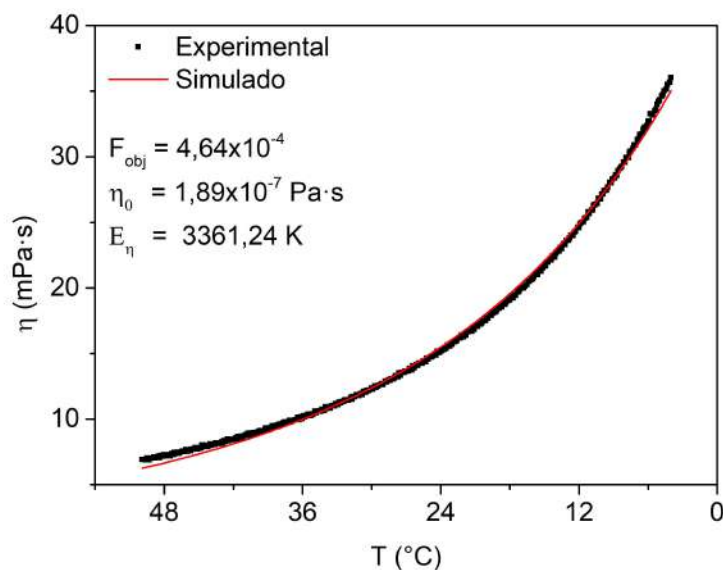


Figura 4.33: Comparação entre a curva experimental e simulada da viscosidade do óleo *spindle* resfriado de 50 a 4°C, sendo, η_0 o fator pré-exponencial da lei de Arrhenius, E_η a energia de ativação e F_{obj} , o valor da função objetivo obtida na estimação de parâmetros.

mostra que o resfriamento da fase líquida dos óleos modelos também contribui na redução da difusividade da parafina no meio, devido ao aumento das forças viscosas. Por outro lado, como será verificado na próxima seção, nos óleos modelos o maior percentual do aumento das forças viscosas no fluido está atrelado ao processo de gelificação das parafinas.

Em relação ao procedimento de estimação de parâmetros foi observada boa concordância do modelo utilizado com os dados, o que pode ser observado tanto pela concordância dos perfis quanto pelo valor da função objetivo encontrado que se aproxima de 0.

4.5.2 Comparação entre as temperaturas de aparecimento de cristais e as temperaturas de gelificação

Uma vez obtidas as temperaturas de gelificação, foi realizado um comparativo entre essas temperaturas e as TIACs determinadas pelos ensaios de microscopia de luz polarizada e de calorimetria diferencial de varredura para o óleo modelo, conforme a Tabela 4.4

Primeiramente, com base na Tabela 4.4 é possível notar que as TIACs obtidas através da microscopia são cerca de 1 a 2 graus menores que as TIACs obtidas pelo ensaios de DSC, isso mostra, que a temperatura de transição obtida no DSC é mais sensível para detectar o início do processo de cristalização. Por outro lado, esse fato mostra que não há crescimento efetivo dos cristais na faixa de temperatura entre as TIACs das duas técnicas. Também é importante ressaltar que este resultado se

Tabela 4.4: Comparação entre as temperaturas de aparecimento de cristal obtidas pelos ensaios de DSC e microscopia de luz polarizada e a temperatura de gelificação.

Condição	TIAC _{MIC} (°C)	TIAC _{DSC} (°C)	T _{gel} (°C)
2,5 % a 0,50 °C·min ⁻¹	23,4±0,1	24,6±0,1	20,1±0,4
2,5 % a 0,75 °C·min ⁻¹	-	25,9±0,1	-
2,5 % a 1,00 °C·min ⁻¹	22,3±0,1	24,3±0,1	16,0±0,4
5,0 % a 0,50 °C·min ⁻¹	-	30,7±0,1	-
5,0 % a 0,75 °C·min ⁻¹	29,0±0,1	30,5±0,1	23,7±0,4
5,0 % a 1,00 °C·min ⁻¹	-	30,7±0,1	-
7,5 % a 0,50 °C·min ⁻¹	32,8±0,1	33,8±0,1	29,9±0,4
7,5 % a 0,75 °C·min ⁻¹	-	34,0±0,1	-
7,5 % a 1,00 °C·min ⁻¹	32,7±0,1	33,7±0,1	20,1±0,4

difere de outros trabalhos da literatura como BALTZER HANSEN *et al.* [102] que observaram uma maior sensibilidade na técnica de microscopia.

Em relação às temperaturas de gelificação obtidas, observa-se que ao contrário da TIAC, que é levemente afetada pela taxa de resfriamento, a T_{gel} é maior para menores taxas. Esse fato, pode ser conciliado com os resultados obtidos por ANDRADE *et al.* [19], que observou que para menores taxas de resfriamento são formados maiores cristais, apesar de serem menos numerosos, o que pode ser uma razão para formação da rede de percolação mais precocemente. Além disso, como foi observado, para a T_{gel} espera-se sempre valores menores que a TIAC, uma vez que para existe um intervalo entre o surgimento das partículas e a formação de rede de percolação.

As Figuras 4.34, 4.35 e 4.36 apresentam as curvas dos ensaios realizados, sendo destacado nelas, tanto a temperatura de gelificação, quanto as TIACs obtidas. Com base nas figuras, observa-se que o aparecimento dos cristais marca a elevação tanto da resposta elástica quanto viscosa do fluido, e nesse sentido, a temperatura limite obtida pela técnica de microscopia mostra-se mais efetiva para delimitar o início dessa fase, havendo um atraso entre esta e a temperatura limite determinada através do DSC.

Além de discutir os valores das temperaturas de transição, também é importante observar que não somente o módulo de armazenamento aumenta significativamente durante o resfriamento do óleo, mas também o módulo de perda conforme mostrado nas Figuras 4.34, 4.35 e 4.36. Este aumento corrobora as discussões anteriores de que com a formação da rede de percolação também há um crescimento significativo na viscosidade do fluido o que pode limitar a difusão das parafinas no meio. Também é importante ressaltar que pelo fato de que o aquecimento no DSC acontece de maneira aproximadamente uniforme devido a pequena massa de amostra utilizada nos ensaios, os efeitos da formação da rede de percolação não são observados através dos picos, devido a predominância dos efeitos térmicos. Porém, para a construção

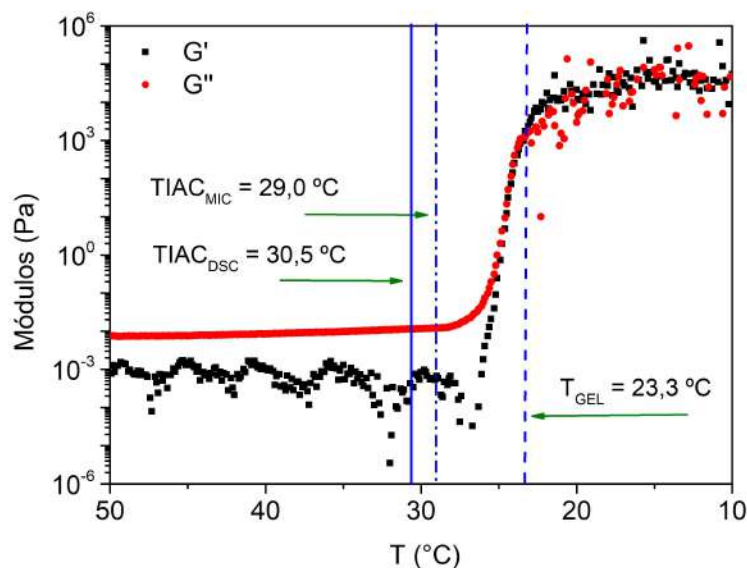


Figura 4.34: Ensaio para determinação da temperatura de gelificação do óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina resfriado à $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, com indicação da temperatura inicial de aparecimento dos cristais obtida por DSC e por microscopia.

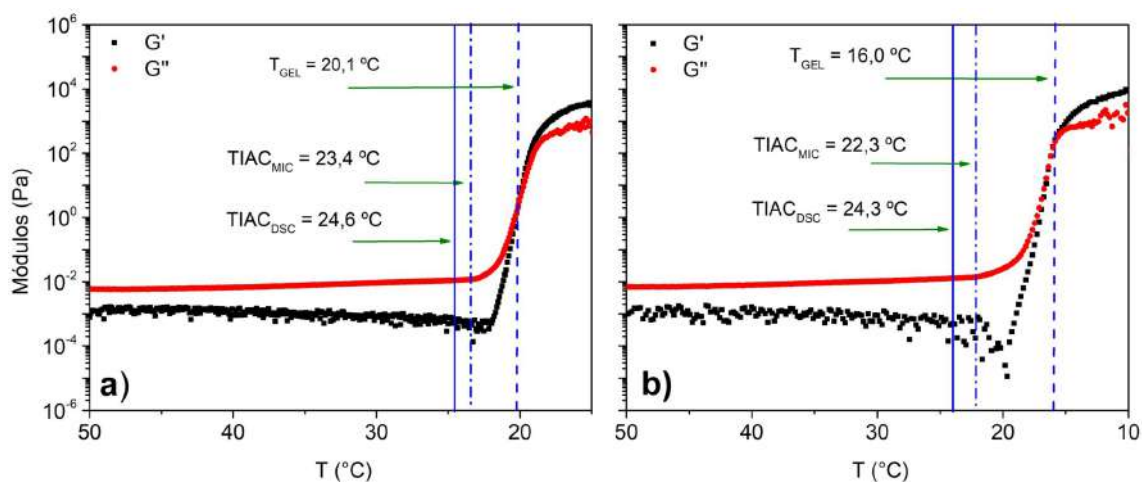


Figura 4.35: Ensaio para determinação da temperatura de gelificação do óleo modelo com 2,5 % m/m de parafina resfriado à $0,50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) e $1,00\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b), com indicação da temperatura inicial de aparecimento dos cristais obtida por DSC e por microscopia.

de um modelo de resfriamento da tubulação, no qual o aquecimento não acontece de maneira uniforme, os efeitos das limitações difusionais precisam ser incorporados corretamente para ampliar a capacidade de predição do modelo utilizado.

4.5.3 Resultados dos ensaios oscilatórios de varredura de amplitude de tensão

Como resultado das varreduras de amplitude de tensão foram obtidas curvas dos módulos de armazenamento e de perda e da deformação em função da tensão osci-

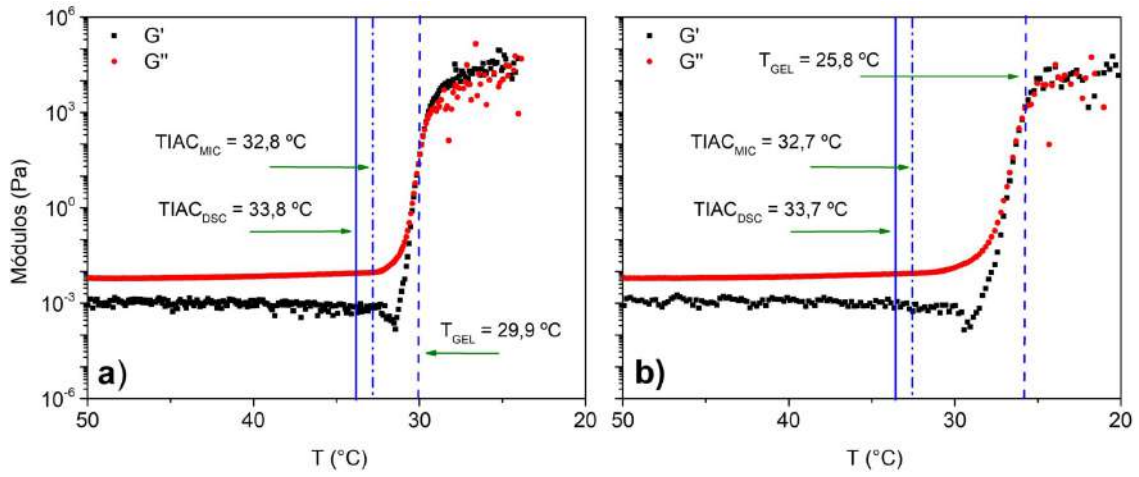


Figura 4.36: Ensaio para determinação da temperatura de gelificação do óleo modelo com 7,5 % m/m de parafina resfriado à $0,50$ °C·min $^{-1}$ (a) e $1,00$ °C·min $^{-1}$ (b), com indicação da temperatura inicial de aparecimento dos cristais obtida por DSC e por microscopia.

latória aplicada. Como exemplo, a Figura 4.37 mostra os resultados obtidos para algumas temperaturas referentes ao óleo com 5 % m/m de parafina resfriado a $0,75$ °C·min $^{-1}$.

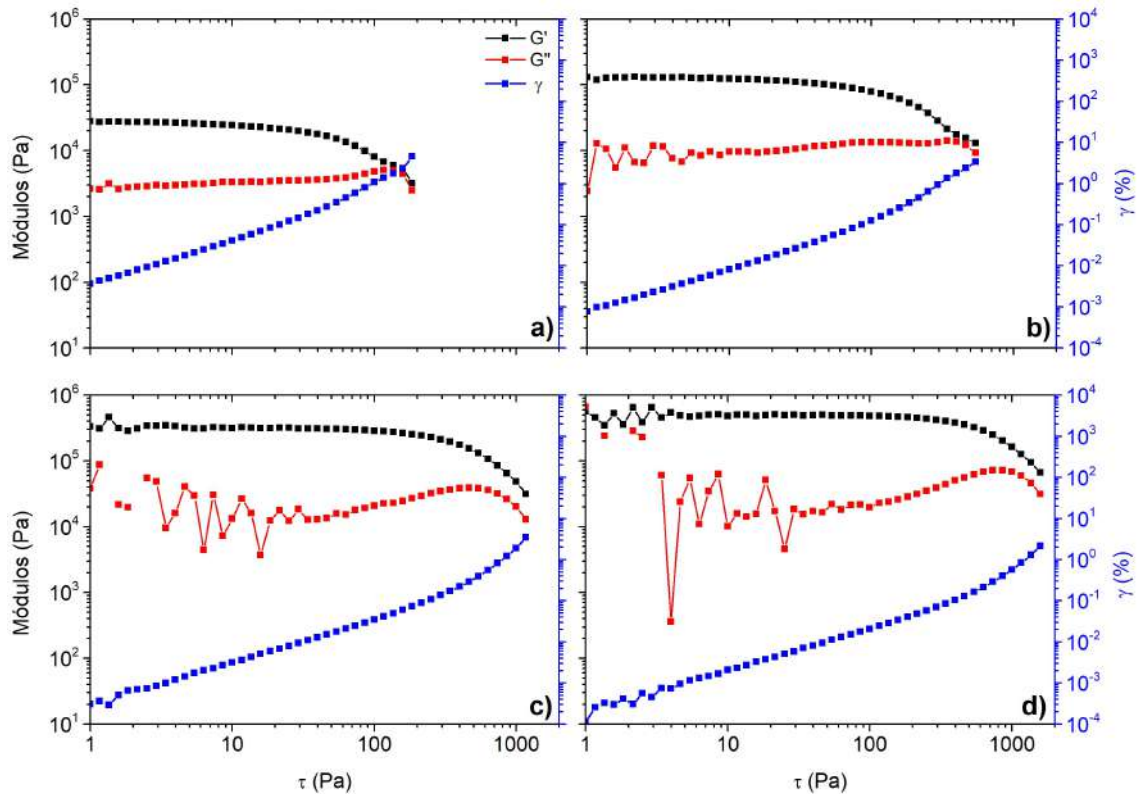


Figura 4.37: Ensaio oscilatório de varredura de amplitude de tensão para a amostra com 5 % m/m de parafina resfriada a $0,75$ °C·min $^{-1}$ de 50 °C até as temperaturas finais de 22 (a), 16 (b), 10 (c) e 4 °C (d).

Com base nas curvas apresentadas, nota-se primeiramente que nos casos escolhi-

dos não houve cruzamento entre os módulos armazenamento e de perda. Isso se deve ao fato de que nas condições de teste houve fratura abrupta da amostra, levando o equipamento a situação de *overspeed* [103]. De modo que nessas casos, o último valor de tensão medido foi considerado como o valor de tensão de escoamento. Além disso, também pode ser observado que a magnitude do pico de G'' antes da quebra aumenta com a redução da temperatura, o que significa dizer, que mais energia é dissipada devido a fricção interna antes do escoamento do gel para menores temperaturas. Fato este, que pode ser motivado pelo surgimento de microfraturas [104]. A Figura 4.38 (a) apresenta com maior clareza o fenômeno descrito e compara esse resultado na Figura 4.38 (b) com alguns ensaios para o óleo com 2,5 % m/m de parafina resfriado a $0,5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

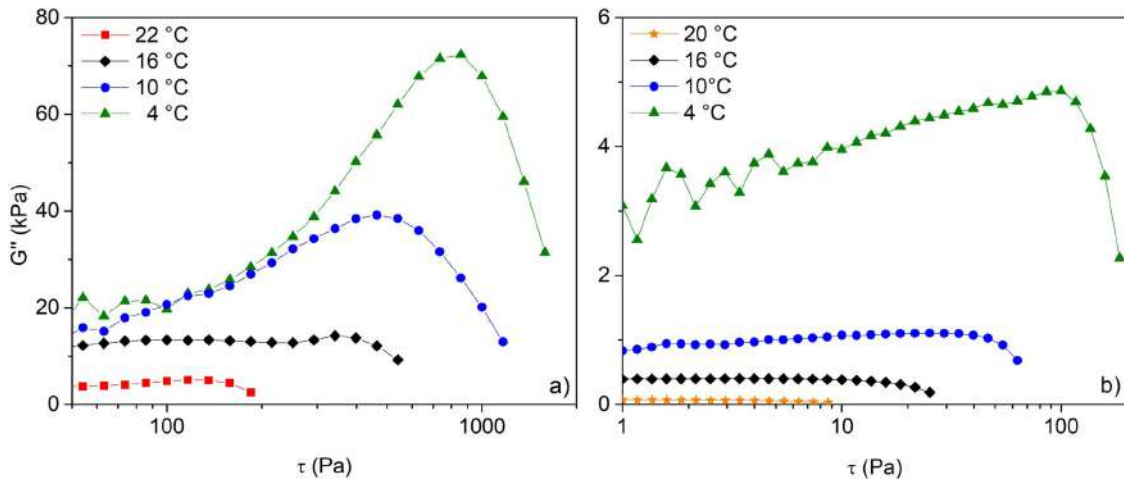


Figura 4.38: Comparação entre as curva do módulo de armazenamento a diferentes temperaturas para o óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina resfriado à $0,75\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (a) e para o óleo contendo 2,5 % m/m resfriado à $0,50\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ (b).

Com base nessa observação é possível estabelecer um comparativo entre o comportamento das curvas de módulo de perda com os regimes de *strong* e *weak-link* propostos por SHIH *et al.* [10]. Primeiramente, no regime de *weak-link* espera-se que a interação entre partículas seja predominante em relação as ligações entre os *clusters* no gel, o que o torna mais suscetível a quebra *intercluster*. Dessa forma, as microfraturas responsáveis pelo aumento da dissipação viscosa antes da quebra do material, podem ser interpretadas como fraturas *intercluster* resultantes do regime de *weak-link*, cuja predominância aumenta com a redução da temperatura. No outro extremo, no qual a força entre os flocos é predominante e as quebras ocorrem inter partícula, é caracterizado o regime de *strong-link*. Uma vez que este regime é predominante, não é esperado que o comportamento observado anteriormente para o módulo de perda seja significativo, conforme pode ser observado na Figura 4.38 (b) referentes ao óleo modelo com 2,5 % m/m de parafina resfriado a $0,5\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, na qual, o pico de dissipação viscosa ocorre somente na temperatura de 4 °C e em

menor magnitude em relação ao óleo com 5 % m/m de parafina.

4.5.4 Curvas de módulo de armazenamento e deformação crítica.

Com base nos ensaios de varredura de tensão discutidos anteriormente, foram construídas as curvas das propriedades reológicas de interesse contra as frações de parafina precipitada, obtidas nos ensaios de DSC. Primeiramente são apresentadas as curvas de módulo de armazenamento e deformação crítica obtidas para os óleos com fração de 2,5 % m/m resfriados a $0,5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e $1,0 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, conforme a Figura 4.39 (a) e (b) respectivamente.

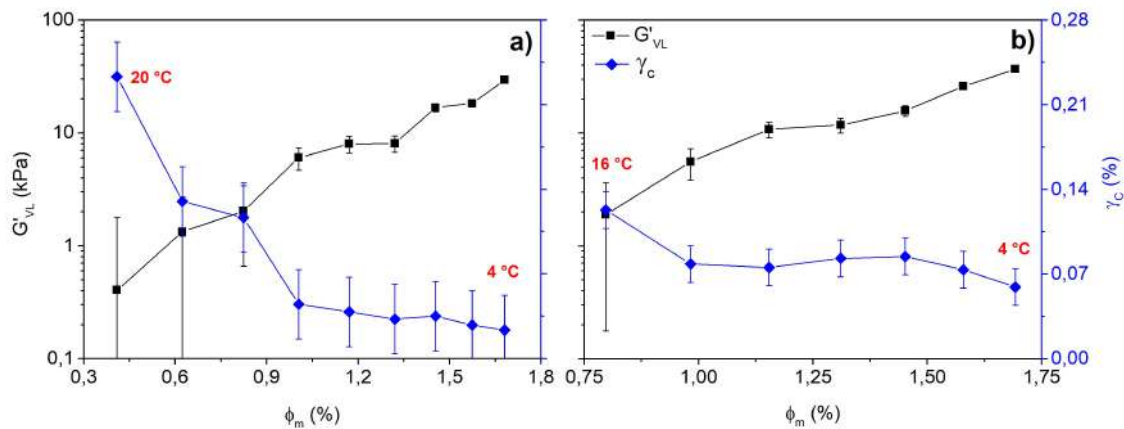


Figura 4.39: Curvas de módulo de armazenamento e deformação crítica para o óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina, resfriado a $0,50 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) e a $1,00 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b).

Nas curvas apresentadas nas Figuras 4.39 (a) e (b), são indicadas as temperaturas do primeiro e último ponto, ressaltando que cada dado experimental foi obtido com um intervalo de $2 \text{ } ^\circ\text{C}$. Com base nesse primeiro conjunto de dados, é observado uma aparente diminuição da curva de deformação crítica com a fração precipitada característica da predominância do regime de *strong-link*. Também é observado que a amostra comporta-se como um gel a baixas frações de parafina precipitada, a saber, a $0,4 \text{ } \%$ m/m para a taxa de $0,5 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ e a $0,8 \text{ } \%$ m/m para a taxa de $1,0 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Aqui, destaca-se mais uma vez que a menores taxas de resfriamento a amostra tende a gelificar à menores frações de parafina precipitada devido ao tamanho dos cristais formados. Porém, o gel obtido nesses casos possui menor elasticidade [19].

Em continuidade, as Figura 4.40 (a) e (b) mostram as curvas das propriedades reológicas obtidas para a fração de parafina de $7,5 \text{ } \%$ m/m também as taxas de $0,5$ e $1,0 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, respectivamente. No caso da fração de $7,5 \text{ } \%$ m/m, um comportamento inverso é obtido para a curva de deformação demonstrando a predominância do regime de *weak-link* esperado para maiores frações de material sólido [29]. Igual-

mente ao caso anterior o gel se forma com menor fração precipitada para a menor taxa de resfriamento. Cabe ressaltar que os resultados obtidos para a fração de 7,5 % m/m não foram obtidas até 4 °C por limitações no valor de tensão máxima do reômetro para a geometria utilizada.

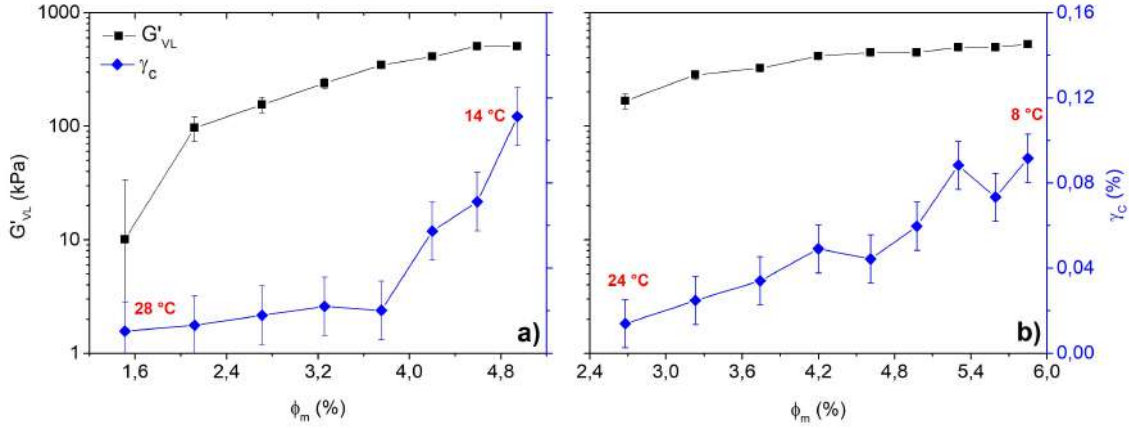


Figura 4.40: Curvas de módulo de armazenamento e deformação crítica para o óleo modelo com 7,5 % m/m de parafina, resfriado a $0,50 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (a) e a $1,00 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ (b).

Por fim, para o óleo de 5,0 % foi observado uma inversão de comportamento no sinal da deformação durante o resfriamento decorrente da mudança de regime conforme a Figura 4.41, na qual, a fração de aproximadamente 2,4 % m/m na temperatura de 16 °C marca o limite de transição representado pela linha pontilhada. Resultados similares foram obtidos em YANG *et al.* [26], YANG *et al.* [27], MARI-NHO [22] e XUE *et al.* [28]. Além disso, a tendência da curva apresentada para o regime de *weak-link* corrobora o crescimento da magnitude dos picos observadas na Figura 4.38 (a).

4.5.5 Curvas de tensão crítica e tensão de escoamento

Adicionalmente as propriedades discutidas na seção anterior, foram também determinados a tensão crítica e a tensão de escoamento da amostra. As Figuras 4.42 e 4.43, mostram primeiramente as curvas tensão de escoamento obtidas.

Com base nas curvas apresentadas, nota-se que as tensões de escoamento são maiores para as amostras com maior fração inicial de parafina. Para a fração de 2,5 % m/m representada na Figura 4.42 (a), a magnitude de tensão é similar para ambas as taxas aplicadas, sendo ligeiramente maior a 4 °C na condição de $1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. No caso das curvas para as frações de 7,5 % m/m conforme a Figura 4.42 (b), foram encontradas dificuldades na determinação da curva para a condição de $1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, que apresenta alguns pontos experimentais fora da tendência esperada. Além disso, para as últimas temperaturas de cada curva, a saber, 14 e 8 °C para 0,5 e $1,0 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ respectivamente, não foi possível determinar a tensão de escoamento pelo

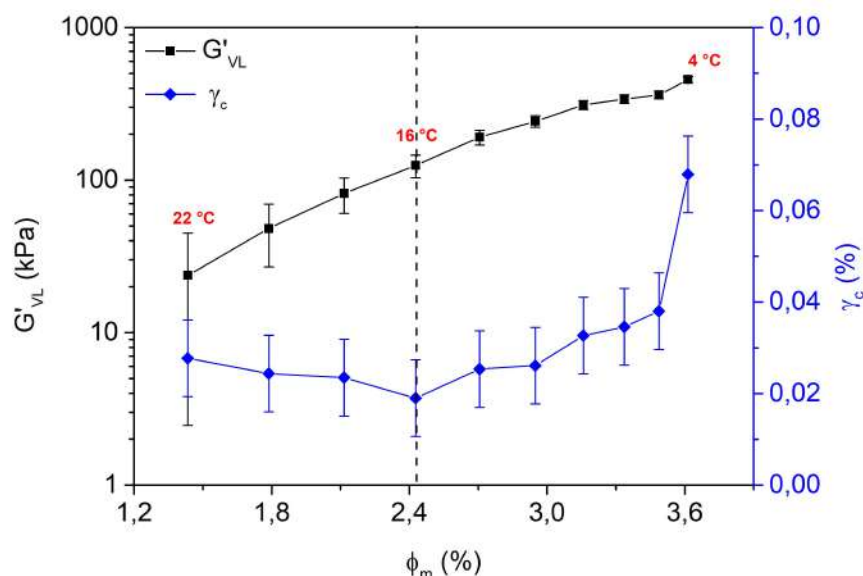


Figura 4.41: Curvas de módulo de armazenamento e deformação crítica para o óleo modelo contendo 5,0 % m/m de parafina, resfriado a $0,75\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

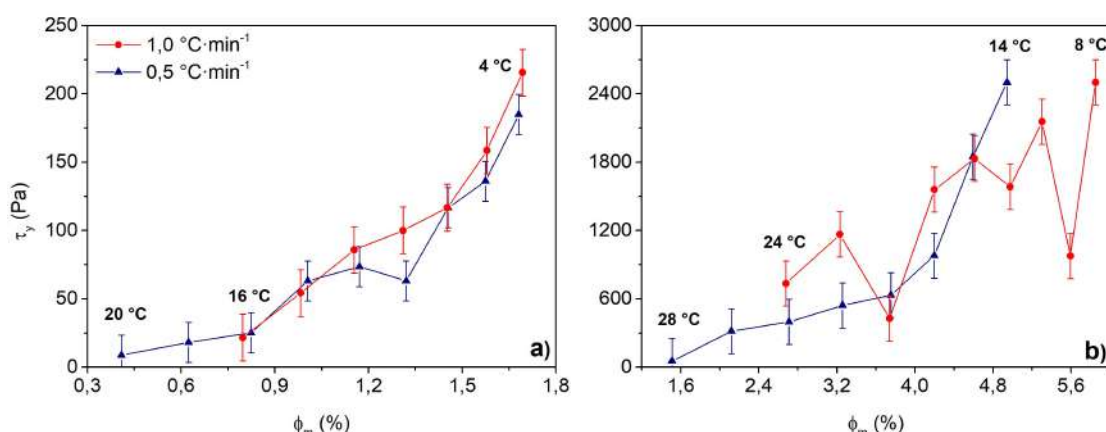


Figura 4.42: Curvas de tensão de escoamento para o óleo modelo contendo 2,5 % m/m (a) e 7,5 % m/m (b) de parafina.

cruzamento dos módulos de armazenamento e de perda, uma vez que foi utilizado um valor de tensão próximo ao limite do reômetro sem a quebra da amostra. Ressaltando que este limite foi escolhido respeitando o valor máximo de torque do equipamento, correspondente a uma tensão oscilatória de 2900 Pa.

Além da tensão de escoamento foram determinadas as tensões críticas, que delimitam a condição na qual o gel começa a se desestruturar. As curvas dessa propriedade são apresentadas nas Figuras 4.44 e 4.45.

Como pode ser observado na Figura 4.45, as curvas de tensão crítica apresentadas sofrem influência do regime microestrutural, pois na situação de predominância do *strong-link* para a fração de 2,5 m/m, apresentada na Figura 4.45 (a), a curva de tensão para a taxa de $1,0\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tende a aumentar mais significativamente com a redução da temperatura. Além disso, o efeito contrário em relação a taxa é observado

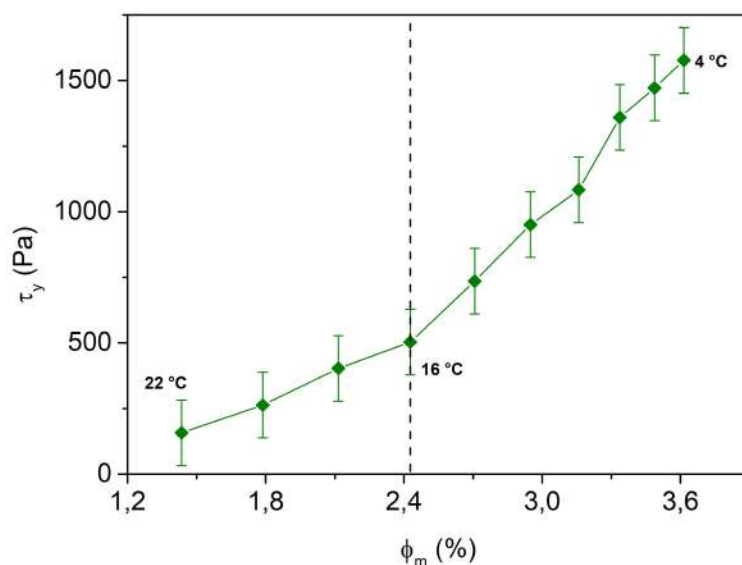


Figura 4.43: Curva de tensão de escoamento para o óleo modelo contendo 5,0 % m/m de parafina e resfriado a $0,75 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

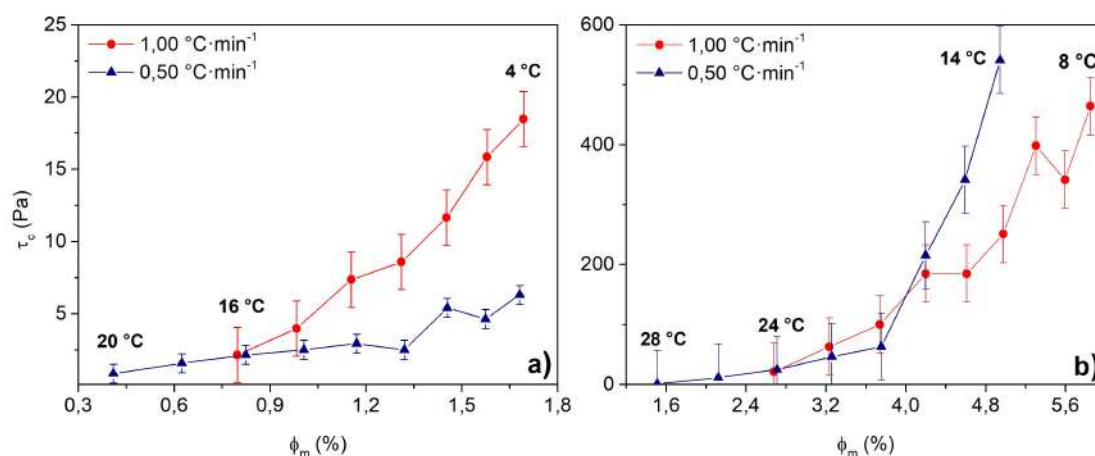


Figura 4.44: Curvas de tensão crítica para o óleo modelo contendo 2,5 % m/m (a) e 7,5 % m/m (b) de parafina.

para a fração de 7,5 % m/m, representada na Figura 4.45 (b), na qual os valores de tensão para a taxa de $0,5 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ tornam-se predominantes com o aumento da fração precipitada.

Em relação ao óleo de 5,0 % m/m comparando-se as curvas de tensão crítica e tensão de escoamento observa-se que enquanto a tensão de escoamento aparenta ter um comportamento aproximadamente linear, no caso da tensão crítica, após a temperatura de $16 \text{ }^{\circ}\text{C}$ há um crescimento exponencial significativo dessa propriedade.

4.5.6 Sumário das propriedades reológicas

Para ampliar a compreensão dos resultados obtidos, as curvas de módulo de armazenamento na região de viscoelasticidade linear e de tensão e deformação crítica foram

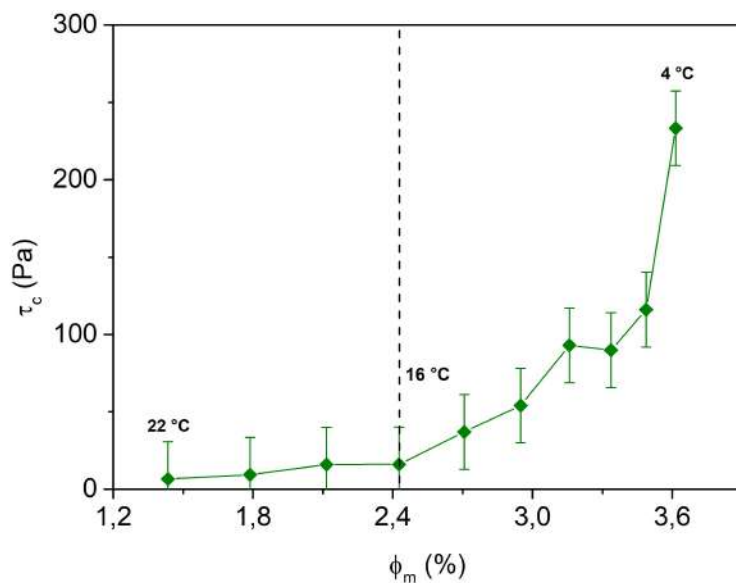


Figura 4.45: Curva de tensão de escoamento para o óleo modelo contendo 5,0 % m/m de parafina e resfriado a $0,75 \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

compiladas nas Figuras 4.46, 4.47 e 4.48.

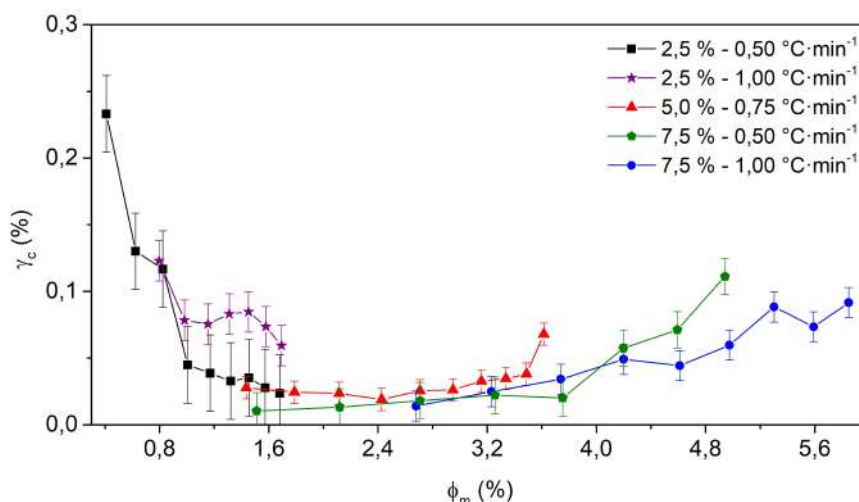


Figura 4.46: Curvas de deformação crítica contra a fração de parafina precipitada.

As curvas apresentadas em conjunto mostram um panorama geral da influência da taxa de resfriamento e da fração inicial de parafina nas propriedades do gel parafínico. Sumarizando, entende-se que géis formados a partir de óleos com maiores frações de parafina tendem a formar estruturas mais resistentes. Porém, a resistência mecânica dessa estrutura depende também da taxa de resfriamento que influencia de maneiras diferentes a depender do regime microestrutural do material. Para o regime de *strong-link* na faixa de taxa de resfriamento estudada, maiores taxas tendem a formar estruturas mais resistentes enquanto que na predominância do regime de *weak-link* o comportamento inverso é observado.

Outro aspecto importante diz respeito ao comportamento da curva de de-

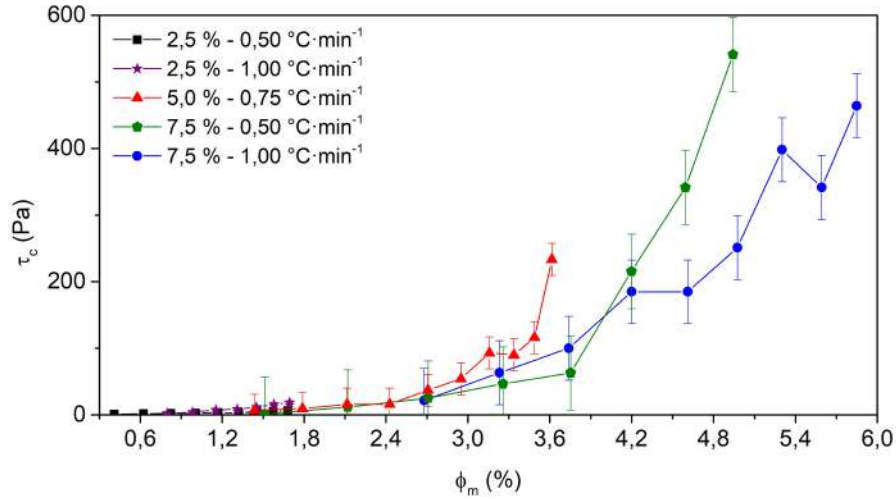


Figura 4.47: Curvas de tensão crítica contra a fração de parafina precipitada.

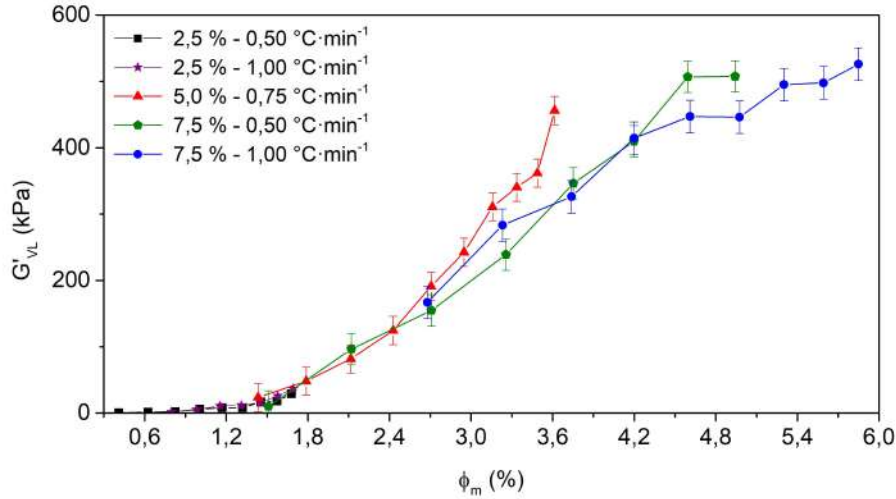


Figura 4.48: Curvas de módulo de armazenamento na região de viscoelasticidade linear contra a fração de parafina precipitada.

formação crítica apresentada na Figura 4.46. Nela, nota-se que em torno do intervalo de 0,9 % a 3,8 % m/m de fração de parafina precipitada, o valor da deformação permanece aproximadamente constante independente da condição experimental aplicada. Isso significa, que apesar da elevação da tensão crítica e do módulo de armazenamento, nessa faixa, o início da desestruturação da amostra é marcado por um limite de deformação [105], [106], [107].

4.5.7 Aplicação do modelo reológico para dimensão fractal constante

Conforme a metodologia proposta o problema de estimação do modelo reológico (Equações de 3.27 a 3.35) foi aplicado aos dados considerando três variações distintas do expoente de escala, conforme a Tabela 4.5. Inicialmente, para compreender

o efeito das condições experimentais nos parâmetros do modelo, foram realizadas estimações para cada condição do planejamento experimental proposto. A comparação entre os dados experimentais e simulados são apresentados nas Figuras de 4.49 a 4.53.

Tabela 4.5: Variações na formulação da dimensão fractal e do coeficiente β nos problemas de estimação do modelo reológico.

Aplicação do modelo	D	β
Por condição experimental	Constante	Constante $1 + (2 + x)(1 - \alpha)$
Por regime microestrutural	$D_0 \exp(D_1 q)$	$\beta_0 \exp(\beta_1 q) \exp(\beta_2 \phi_0)$
Por taxa de resfriamento	Constante	$\alpha = \frac{1}{1 + \exp(-m\phi_m + b)}$

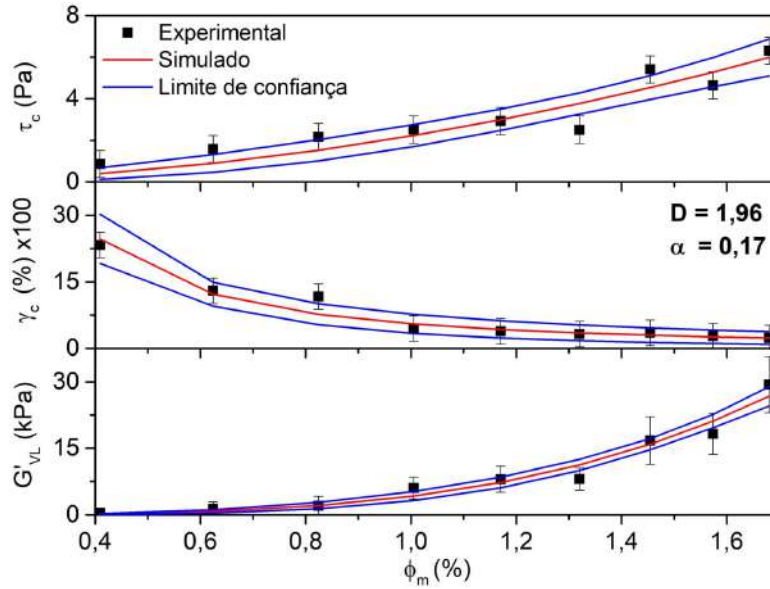


Figura 4.49: Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 2,5 % m/m de parafina resfriado a 0,50 °C·min⁻¹.

Baseado nos resultados apresentados nas Figuras de 4.49 a 4.53, pode-se observar que de acordo com os valores dos parâmetros de homotopia obtidos, que apenas o gel formado para óleo modelo com 2,5 % m/m de parafina e resfriado a 0,5 °C·min⁻¹ possui predominância do regime de *strong-link*. No caso do gel na mesma fração formado à taxa de 1,0 °C·min⁻¹, o valor de 0,54 mostra que ambos os regimes contribuem igualmente na formação da microestrutura da amostra. Além disso, esse resultado mostra que 0,50 não representa o valor de transição do sentido da curva de deformação de decrescente para crescente. Já para as frações de 7,5 % m/m foram obtidos valores próximos a 1, mostrando a predominância do regime *weak-link*. Nesse ponto cabe ressaltar, que valores maiores que 1 podem significar a

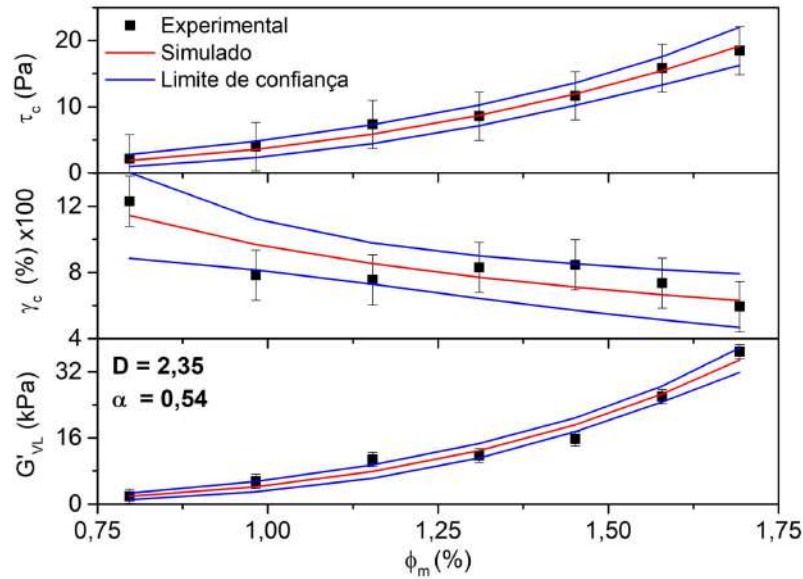


Figura 4.50: Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 2,5 % m/m de parafina resfriado a $1,00 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

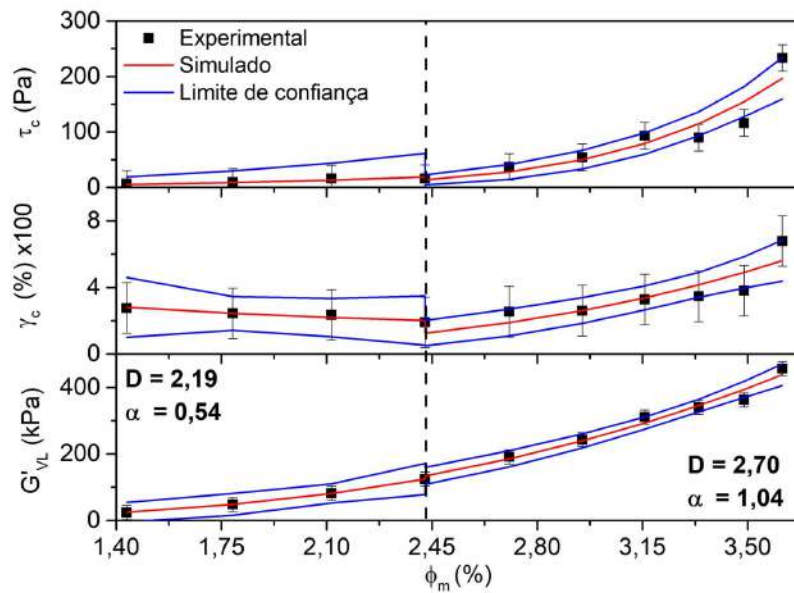


Figura 4.51: Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina resfriado a $0,75 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

não aplicabilidade do modelo para o tipo de gel em questão, sendo possível nesses casos aplicar uma teoria mais abrangente como em MELLEMA *et al.* [108].

Em relação a qualidade do ajuste, com base nas Figuras de 4.49 a 4.53, é observada boa concordância entre os dados experimentais e o modelo, fato este que pode ser comprovado pelos valores de função objetivo obtidos apresentados na Tabela 4.6 juntamente com os parâmetros estimados e seus respectivos limites de confiança. A respeito dos parâmetros obtidos, nota-se que com a inversão no sentido da curva de deformação, o sentido de crescimento da dimensão fractal e do parâmetro β com a

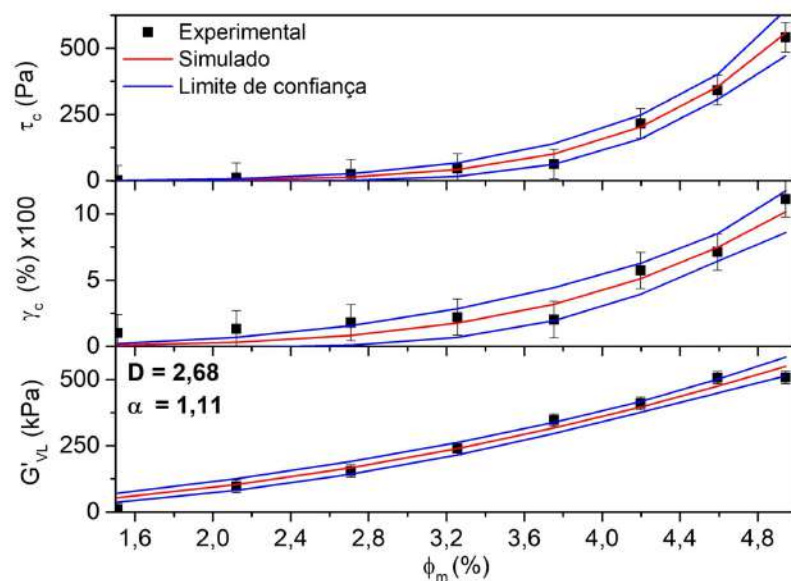


Figura 4.52: Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 7,5 % m/m e parafina resfriado a 0,50 °C·min⁻¹.

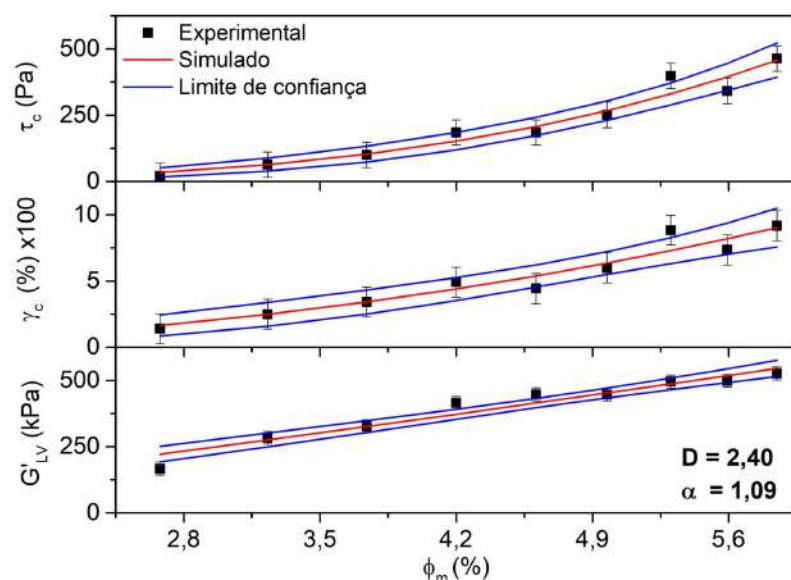


Figura 4.53: Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo modelo com 7,5 % m/m de parafina resfriado a 1,00 °C·min⁻¹.

taxa também se inverte. Se observada a dimensão fractal para o óleo com 2,5 % m/m de parafina, pode-se notar que D é de 1,96 para a menor taxa e de 2,35 para maior, logo a complexidade da estrutura do gel aumenta com a magnitude da taxa de resfriamento. Por outro lado, para o óleo com 7,5 % m/m uma estrutura mais intrincada, isto é, com maior dimensão fractal é obtida no resfriamento mais lento. Já em relação aos fatores de proporcionalidade C_G , C_τ e C_γ , observa-se que para a menor fração a magnitude desses valores é pouco afetada pela taxa, já no caso oposto para a fração de 7,5 % m/m, esses parâmetros aumentam significativamente com o aumento da taxa de resfriamento.

Tabela 4.6: Valores da função objetivo e dos parâmetros com seus respectivas limites de confiança para o modelo reológico (Equações de 3.27 a 3.32).

Óleo de 2,5 % resfriado a 0,50 °C·min⁻¹			
F_{obj}/Parâmetro	Valor obtido	Limite inferior	Limite superior
Função objetivo	27,92	10,98	36,78
D	1,96	1,26	2,27
β	3,73	2,84	5,00
C_G (Pa)	4,15	2,48	6,24
C_τ (Pa)	2,21	1,53	3,23
C_γ (%)	0,056	0,022	0,093
Óleo de 2,5 % resfriado a 1,00 °C·min⁻¹			
Função objetivo	13,72	6,91	28,84
D	2,35	2,01	2,53
β	2,51	2,01	3,39
C_G (Pa)	4,53	2,64	6,83
C_τ (Pa)	3,78	2,05	6,22
C_γ (%)	0,096	0,072	0,119
Óleo de 5,0 % resfriado a 0,75 °C·min⁻¹ - Regime 1			
Função objetivo	0,08	1,69	16,01
D	2,19	2,01	2,31
β	2,52	2,24	2,92
C_G (Pa)	8,00	5,73	11,26
C_τ (Pa)	2,10	1,08	3,43
C_γ (%)	0,035	0,029	0,043
Óleo de 5,0 % resfriado a 0,75 °C·min⁻¹ - Regime 2			
Função objetivo	16,13	6,91	28,84
D	2,70	2,51	2,75
β	0,88	0,63	0,87
C_G (Pa)	9,59	4,27	25,41
C_τ (Pa)	0,034	0,006	0,868
C_γ (%)	4,50x10 ⁻⁴	6,53x10 ⁻⁴	9,64x10 ⁻⁴
Óleo de 7,5 % resfriado a 0,50 °C·min⁻¹			
Função objetivo	13,66	8,91	32,85
D	2,68	2,56	2,71
β	0,63	0,55	0,89
C_G (Pa)	22,92	12,94	36,98
C_τ (Pa)	0,024	0,007	0,362
C_γ (%)	1,15x10 ⁻⁴	3,21x10 ⁻⁵	1,66x10 ⁻³
Óleo de 7,5 % resfriado a 1,00 °C·min⁻¹			
Função objetivo	18,96	10,98	36,78
D	2,40	2,24	2,50
β	0,69	0,51	0,93
C_G (Pa)	71,20	44,36	111,43
C_τ (Pa)	1,27	0,44	4,36
C_γ (%)	1,93x10 ⁻³	5,08x10 ⁻⁴	6,71x10 ⁻³

4.5.8 Generalização do modelo para os casos de *strong* e *weak-link*

Uma vez compreendida o impacto das condições de experimento nos parâmetros, o modelo foi generalizado para o regime de deformação crítica decrescente e para o regime de deformação crítica crescente. Para o primeiro, foram obtidos resultados similares aos casos apresentados na seção anterior, com exceção da condição de 2,5 % m/m de parafina à taxa de $1,0 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, cujos gráficos são apresentados na Figura 4.54.

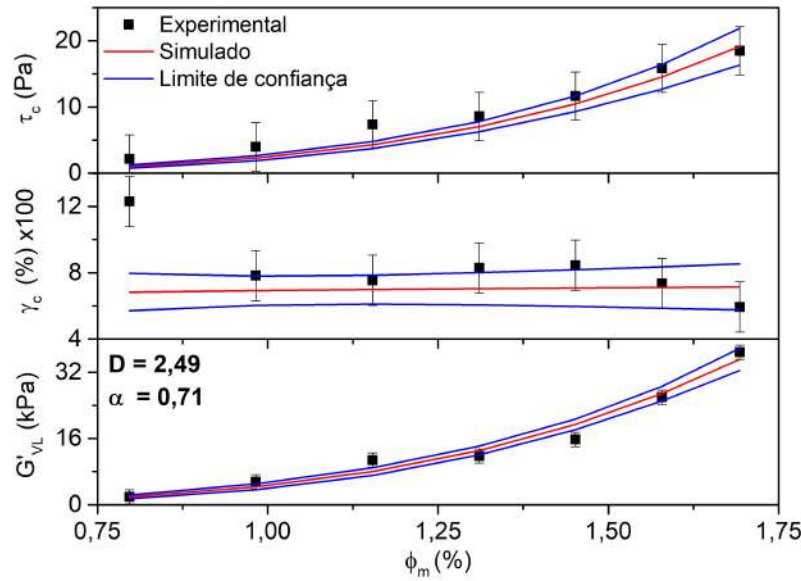


Figura 4.54: Comparação entre os dados experimentais e simulados para o óleo com 2,5 % m/m de parafina resfriado a $1,00 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, utilizando o modelo generalizado para o caso de *strong-link*.

Os resultados apresentados na Figura 4.54, mostram que o modelo não se ajustou de maneira decrescente a deformação, mas sim como uma reta de inclinação aproximadamente nula. O resultado obtido, está de acordo com os dados pois respeita o erro da maioria dos pontos experimentais. Além disso, este comportamento corrobora com a existência de uma deformação de escoamento, indicando que, dentro do regime observado, a variável que define o início da desestruturação do gel não é a tensão aplicada, mas a quantidade que a amostra deforma.

Em sequência, para comparar os resultados obtidos em ambos os regimes, a Figura 4.55 apresenta o resultado das estimações para o óleo com fração de parafina de 5,0 % m/m. Os resultados apresentados mostram que de acordo com a mudança de sinal na curva de deformação o parâmetro de homotopia muda de 0,33, no regime de predominância do *strong-link*, para 0,97 no regime de predominância de *weak-link*. Além disso, também é observado um aumento na dimensão fractal de 2,16 para 2,40. Em relação a qualidade do ajuste obtido, nota-se que o modelo não se ajustou

ao último dado de fração. Para melhor interpretação dos resultados da estimação os valores da função objetivo e dos parâmetros são mostrados na Tabela 4.7.

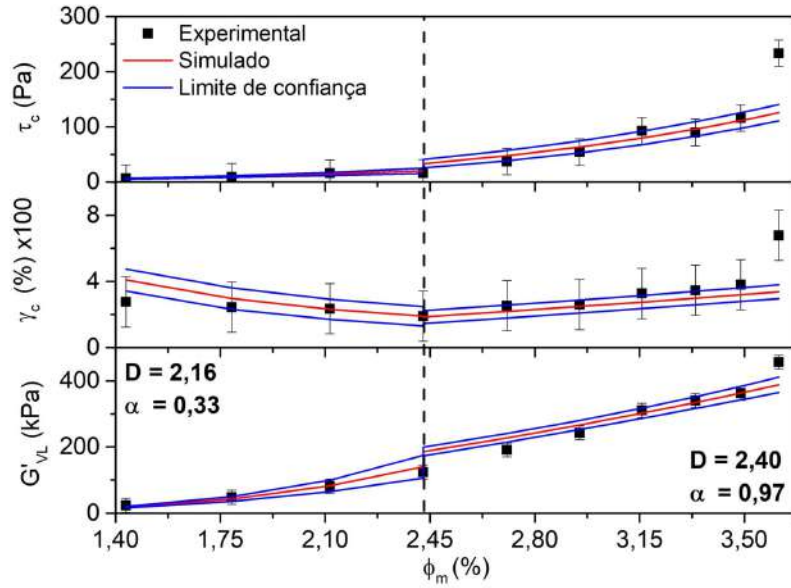


Figura 4.55: Comparação entre os dados experimentais e simulados no regime de *strong* e *weak-link* para o óleo modelo com 5,0 % m/m de parafina resfriado a 0,75 °C·min⁻¹, utilizando o modelo reológico generalizado.

Em relação ao ajuste dos dados de *strong-link*, a qualidade do ajuste mostra que a dependência do expoente em relação a taxa de resfriamento e fração inicial de parafinas é capaz de descrever bem os dados experimentais e que os fatores de proporcionalidade são funções das propriedades químicas do óleo utilizado e possuem baixa dependência da taxa. Em relação ao regime de *weak-link* nota-se também que a dependência do expoente com as condições experimentais também é capaz de descrever de forma satisfatória os dados, apesar do valor da função objetivo ultrapassar o limite de confiança. Porém, entende-se que este ajuste pode ser aprimorado adaptando também os fatores de proporcionalidade, que conforme discutido na seção anterior, podem ser fortemente dependentes da taxa de resfriamento.

Uma outra possibilidade para melhor a interpretação dos dados é entender que os fatores de estrutura do modelo são variáveis com a dinâmica de resfriamento. Em relação a dimensão fractal, foi observado no processamento e análise de imagens pouca variação desta propriedade no intervalo de temperatura estudado. Porém, é possível admitir que é o parâmetro de homotopia α pode ser interpretado como um fator de estrutura dinâmico, uma vez que, conforme WU e MORBIDELLI [29] o regime microestrutural da amostra é dependente da fração de sólido presente do gel. Até então, nos problemas de estimação propostos, α foi calculado indiretamente pela estimação do parâmetro β , admitindo um valor de tortuosidade da ramificação principal igual a 1,3 [29]. Por esse motivo, na próxima seção será utilizado uma abordagem para o parâmetro α variável.

Tabela 4.7: Valores da função objetivo e dos parâmetros com seus respectivas limites de confiança utilizando os modelos reológicos generalizados para o caso de *strong* e *weak-link* (Equações 3.33 e 3.34).

<i>strong-Link</i>			
F_{obj}/Parâmetro	Valor obtido	Limite inferior	Limite superior
Função objetivo	65,95	33,96	73,81
D_0	1,42	1,07	1,74
D_1	0,56	0,36	0,82
β_0	5,86	4,36	7,41
β_1	-1,27	-0,84	-1,58
β_2	7,033	0,001	13,772
C_G (Pa)	4,61	3,70	5,83
C_τ (Pa)	2,43	1,85	3,07
C_γ (%)	0,069	0,052	0,088
<i>weak-Link</i>			
F_{obj}/Parâmetro	Valor obtido	Limite inferior	Limite superior
Função objetivo	138,53	43,78	88,00
D_0	2,49	2,36	2,56
D_1	-0,050	-0,017	-0,077
β_0	1,36	0,95	1,81
β_1	0,056	$1,00 \times 10^{-5}$	0,02
β_2	-5,10	-1,38	-7,91
C_G (Pa)	36,30	23,36	59,16
C_τ (Pa)	1,69	0,92	4,15
C_γ (%)	$4,87 \times 10^{-3}$	$2,47 \times 10^{-3}$	$1,21 \times 10^{-2}$

4.5.9 Dinâmica do parâmetro de homotopia

Como mencionado anteriormente, os parâmetros do modelo reológico também foram estimados agrupando os dados por taxa de resfriamento e admitindo a variação do parâmetro de homotopia α com a fração de parafina precipitada. Os resultados obtidos para as taxas de 0,50, 0,75 e 1,00 °C·min⁻¹ são apresentados nas Figuras 4.56, 4.57 e 4.58, respectivamente.

Os resultados apresentados mostram que o modelo com α variável é capaz de prever a inversão de comportamento da deformação crítica com a fração de parafina precipitada. Além disso, observa-se que o modelo previu uma tendência de amortecimento nos valores de G'_{VL} para as frações de parafina mais elevadas. Esta tendência revela que quanto mais o gel aproxima-se do regime de *weak-link* os efeitos do aumento de fração tendem a ser menos significativos no módulo de armazenamento, o que pode ter como razão, o fato de que a partir de um certo ponto a fração precipitada não contribui mais efetivamente na definição da estrutura do gel, devido a formação precoce da rede de percolação. Por outro lado, este efeito não foi observado para as tensões críticas que crescem exponencialmente mesmo perante o

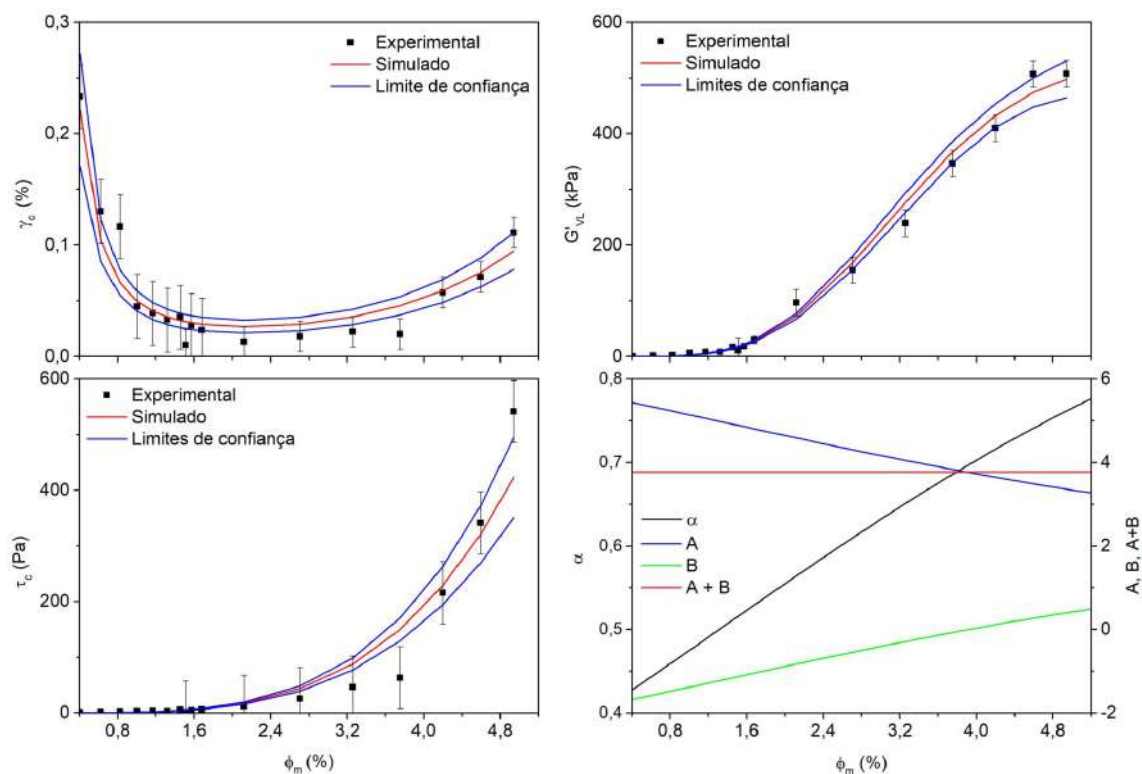


Figura 4.56: Comparação entre os dados experimentais e simulados do modelo reológico com α variável para a taxa de resfriamento de $0,50 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

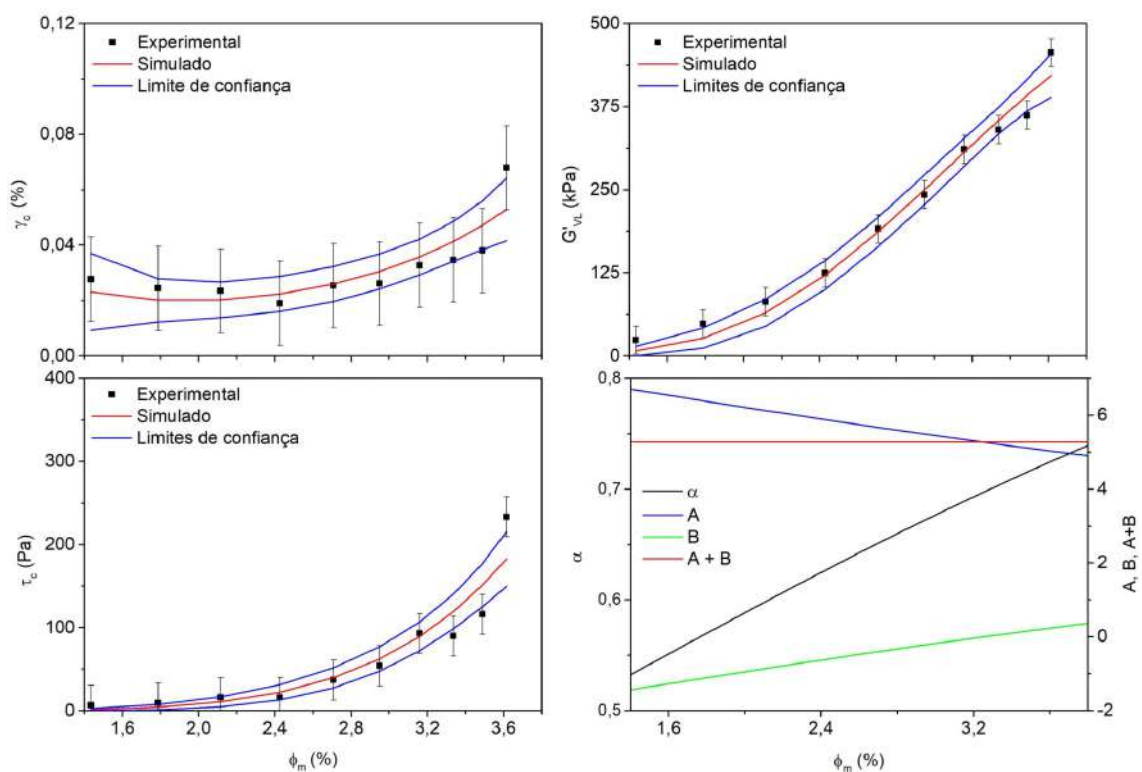


Figura 4.57: Comparação entre os dados experimentais e simulados do modelo reológico com α variável para a taxa de resfriamento de $0,75 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

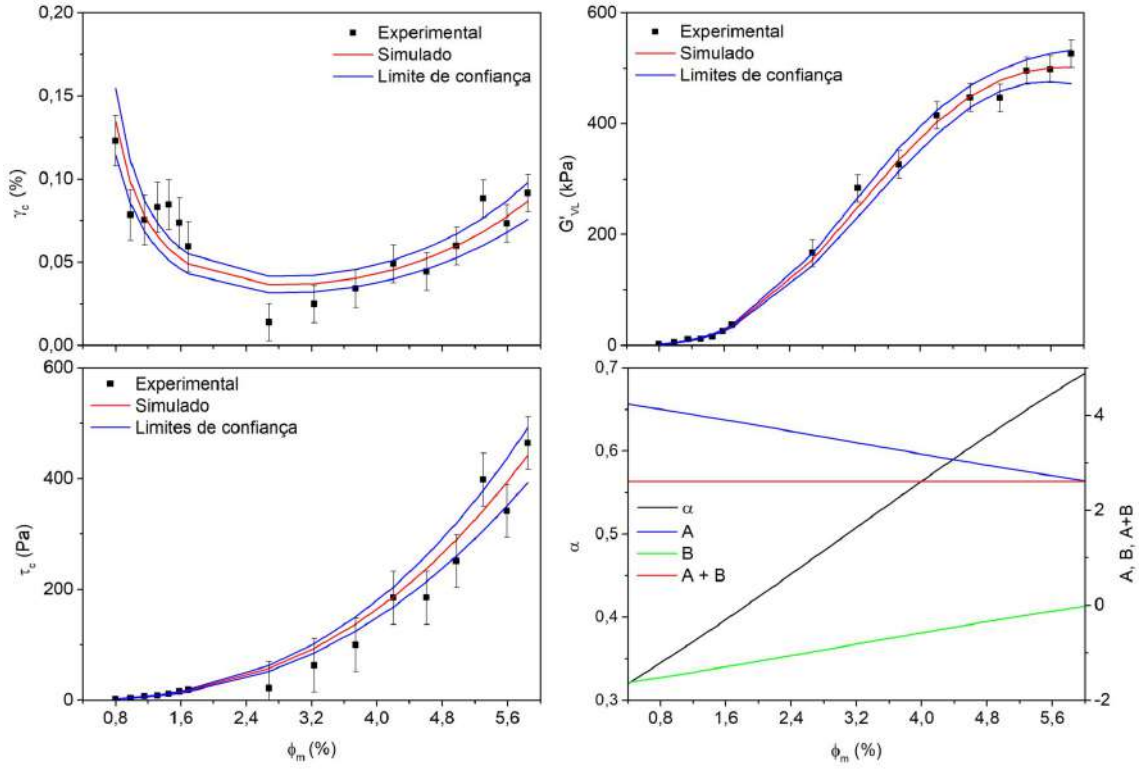


Figura 4.58: Comparação entre os dados experimentais e simulados do modelo reológico com α variável para a taxa de resfriamento de $1,00 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$.

amortecimento de G'_{VL} .

Outra ponto importante é que para esta formulação dos modelos, a dimensão fractal foi admitida como constante em relação a fração inicial de parafina, o que significa de dizer que a taxa é o fator determinante da dimensão. Apesar dos modelos se ajustarem bem aos dados, essa hipótese discorda dos resultados previamente apresentados para o processamento e análise de imagens e também com as aplicações anteriores do modelo reológico.

Ainda em relação a dimensão fractal, de acordo com a Tabela 4.8 pode-se notar que o valor de dimensão fractal possui um comportamento não monotônico com a taxa de resfriamento, sendo maior para a taxa intermediária de $0,75 \text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Como também já mencionado, um comportamento não monotônico para as propriedades reológicas do gel com a taxa de resfriamento foi observado por ANDRADE *et al.* [19], tendo como principal razão a dinâmica do tamanho e número de partículas que são fortemente dependentes da velocidade de resfriamento aplicada. Dessa forma, os resultados obtidos mostram a importância de incorporar aos modelos reológicos utilizados outras características da cinética do gel, como o tamanho de partículas, que também exercem forte influência na estrutura e resistência da rede de percolação. Nesse sentido, destaca-se o trabalho de GERI *et al.* [8] ao propor como fator de estrutura cinético para óleos parafínicos, o fator de conectividade fractal que incor-

pora num modelo de tensão deformação os efeitos de tamanho, fração e dimensão fractal conjuntamente.

Tabela 4.8: Valores da função objetivo e dos parâmetros com seus respectivas limites de confiança para o modelo reológico utilizando parâmetro de homotopia α variável (Equação 3.35).

0,50 °C·min⁻¹			
F_{obj}/Parâmetro	Valor obtido	Limite inferior	Limite superior
Função objetivo	79,73	28,37	65,41
D	2,47	2,41	2,51
m	0,32	0,24	0,39
b	0,42	0,02	0,75
C_G (Pa)	2,31	1,73	3,10
C_τ (Pa)	1,03	0,72	1,44
C_γ (%)	0,050	0,032	0,070
0,75 °C·min⁻¹			
F_{obj}/Parâmetro	Valor obtido	Limite inferior	Limite superior
Função objetivo	22,24	12,40	39,3
D	2,62	2,43	2,67
m	0,38	0,21	100,00
b	0,40	0,01	3,78
C_G (Pa)	0,66	0,25	12,22
C_τ (Pa)	0,21	0,07	1,67
C_γ (%)	0,038	0,002	0,084
1,00 °C·min⁻¹			
F_{obj}/Parâmetro	Valor obtido	Limite inferior	Limite superior
Função objetivo	42,09	26,00	61,78
D	2,23	2,18	2,28
m	0,28	0,22	0,34
b	0,86	0,52	1,21
C_G (Pa)	4,54	3,79	5,40
C_τ (Pa)	4,40	3,39	5,50
C_γ (%)	0,095	0,076	0,115

4.6 Comparação entre as dimensões fractais obtidos por reologia e pela análise de imagens

Para concluir o estudo da dimensão fractal do gel, as dimensões fractais obtidas através do processamento e análise de imagens são comparadas com as dimensões obtidas a partir do modelo reológico aplicado caso a caso na Tabela 4.9, sendo D_T a dimensão obtida com base na textura da imagem, D_C as dimensões obtidas com base nos contornos e D_{reo} as dimensões obtidas através do modelo reológico.

Através dos valores obtidos para a dimensão fractal nota-se que não é possível

Tabela 4.9: Comparação entre os valores de dimensão fractal obtidos por ensaios de reologia e pela análise de imagens

Amostra	D_T (4 °C)	D_C (4 °C)	D_{reo}
2,5 % a 0,50 °C·min ⁻¹	1,71	1,22	1,96
2,5 % a 1,00 °C·min ⁻¹	1,73	1,21	2,35
5,0 % a 0,50 °C·min ⁻¹	1,85	1,24	2,19/2,70
7,5 % a 0,50 °C·min ⁻¹	1,85	1,23	2,68
7,5 % a 1,00 °C·min ⁻¹	1,95	1,30	2,40

fazer uma comparação direta entre valores obtidos com as imagens e os obtidos por reologia, devido ao fato de que as micrografias tratam-se de um sistema bidimensional, sendo necessário a aplicações de correlações para conciliar os dois tipos de dimensão. A correlação mais simples aplicada é a soma da dimensão na imagem mais 1 sob a hipótese de que a massa dos *clusters* se distribuem homogeneamente no eixo z [38], nesse sentido, somando os valores da imagem mais 1, as dimensões dos contornos aproximam-se melhor das dimensões obtidas nos modelos reológicos.

4.7 Simulação do problema de resfriamento no tubo

Uma vez conhecido o comportamento cinético e reológico do gel, foi possível realizar simulações para um problema de parada operacional em uma tubulação contendo óleo parafínico. O problema em questão consistiu no resfriamento de um tubo com raio interno de 6 polegadas com temperatura inicial de 35 °C, com troca térmica regida por uma coeficiente global U e pela temperatura externa de 4°C. Os valores do coeficiente de troca térmica estudados foram escolhidos dentro do intervalo de 0,1 a 10,0 W·m⁻²K⁻¹, tendo em vista que o resfriamento da tubulação se dá na ordem de dias [88].

4.7.1 Estudo de convergência de malha

Primeiramente, estudou-se a convergência da malha do modelo proposto aumentando gradualmente o número de volumes de 50 em 50 e observando o comportamento dos perfis obtidos. Para isso, foi utilizado um coeficiente de troca térmica igual a 10 W·m⁻²K⁻¹ e fração inicial de parafina de 5 % m/m, conforme a Figura 4.59, que apresenta o perfil de temperatura correspondente a 1 dia de resfriamento. Aproximando-se do valor de 250 volumes notou-se que o efeito do incremento é muito pequeno no comportamento do perfil e dessa maneira este número de volumes foi escolhido para realizar as demais simulações.

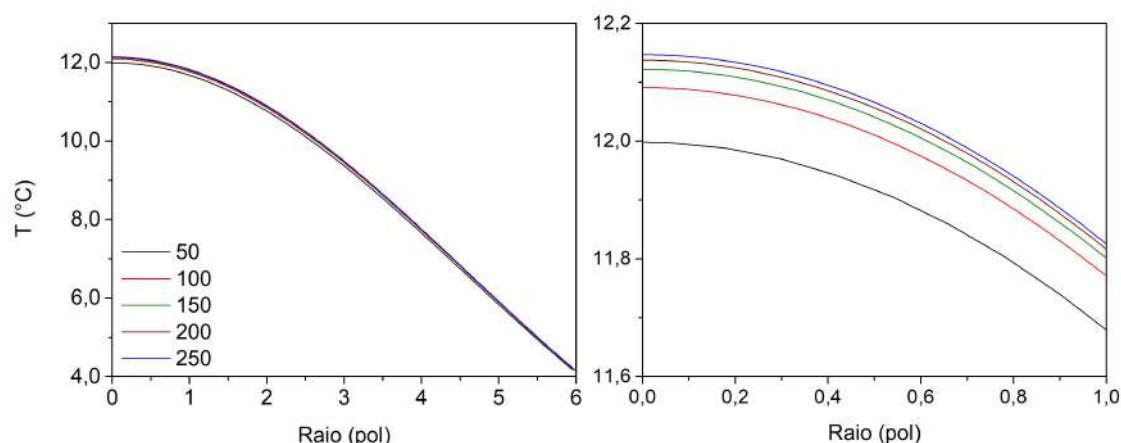


Figura 4.59: Efeito do número de volumes na convergência da malha para um coeficiente de troca térmica de $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ e fração inicial de parafina de 5 % m/m.

4.7.2 Efeito do coeficiente de troca térmica nos perfis de temperatura, taxa de resfriamento e concentração

Uma vez realizado o estudo de convergência de malha, foi investigado o efeito do coeficiente de troca térmica nas propriedades médias no tubo, utilizando mais uma vez como exemplo o óleo contendo 5 % m/m de parafina. Os perfis obtidos para a temperatura, para a taxa de resfriamento e para as frações de parafina na fase líquida e sólida são apresentados na Figura 4.60

Os perfis apresentados mostram que a magnitude do coeficiente de troca térmica afeta fortemente o tempo de resfriamento da tubulação. Nos extremos, para o valor de $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ o tubo demora cerca de três dias para atingir o resfriamento completo enquanto que para o coeficiente de $0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ o tempo de resfriamento dura cerca de 14 dias. Além disso, utilizando um coeficiente de $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ foi obtido um tempo de resfriamento de 7 dias, aproximando-se do período encontrado nos estudos de MENDES *et al.* [88]. Também é importante ressaltar que as curvas obtidas possuem um comportamento qualitativo similar, com exceção das curvas com o coeficiente de troca de $0,1 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ para as frações de parafina, que apresentaram um atraso, correspondente ao período necessário para o óleo atingir a temperatura de aparecimento dos cristais.

Além dos perfis médios, a título de comparação as Figuras 4.61 e 4.62 apresentam os perfis radiais das variáveis calculadas usando os coeficientes de 10 e de $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$, nesses perfis o raio 0 representa o centro do tubo enquanto o raio igual a 6 polegadas representa a parede do tubo. Para a situação de maior troca térmica, devido à menor resistência, a temperatura cai mais rapidamente na parede, induzindo assim essa rápida precipitação das parafinas. No outro caso, para o coeficiente de $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$, o decaimento de temperatura é mais lento e com

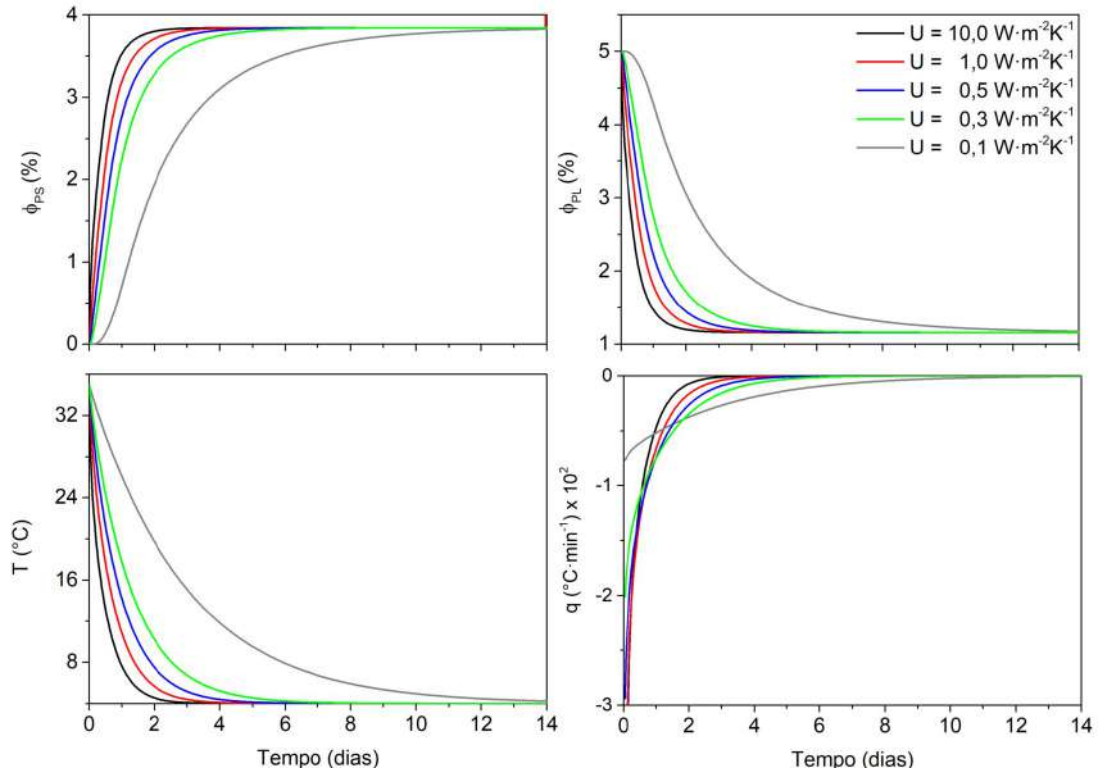


Figura 4.60: Efeito do coeficiente global de troca térmica (U) nos perfis médios das propriedades na seção transversal do tubo.

isso os perfis possuem menor variabilidade ao longo do raio. Além disso, um efeito observado em ambas as situações é a ocorrência da difusão da parafina líquida em direção a parede do tubo devido ao gradiente gerado pela precipitação, fazendo com que as concentrações nessa região sejam ligeiramente maiores. Outro fenômeno observado é a presença de ondulações nos perfis da velocidade de resfriamento durante as primeiras horas. Essas flutuações ocorrem devido a baixa difusividade térmica do óleo, de maneira que, com a queda de temperatura próximo a parede a taxa diminui localmente, mas as camadas adjacentes de fluido não conseguem acompanhar esse efeito na mesma velocidade. Referindo-se a difusividade térmica mencionada é importante ressaltar que os valores obtidos nas simulação para esta propriedade foram da ordem de 10^{-7} a $10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, comparáveis com valor utilizado por SILJUBERG [72] na ordem de $10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$.

Em relação as demais frações de parafina estudadas, os gráficos apresentados nas Figuras 4.63 e 4.64, mostram o efeito do resfriamento para óleos com frações iniciais de 2,5 % e 7,5 % m/m. Com base nos perfis, nota-se que o efeito das quantidades de parafina utilizadas na propagação de calor é muito pequeno, porém são observadas diferenças nas velocidades dos perfis de concentração devido às diferentes TIACs desses óleos.

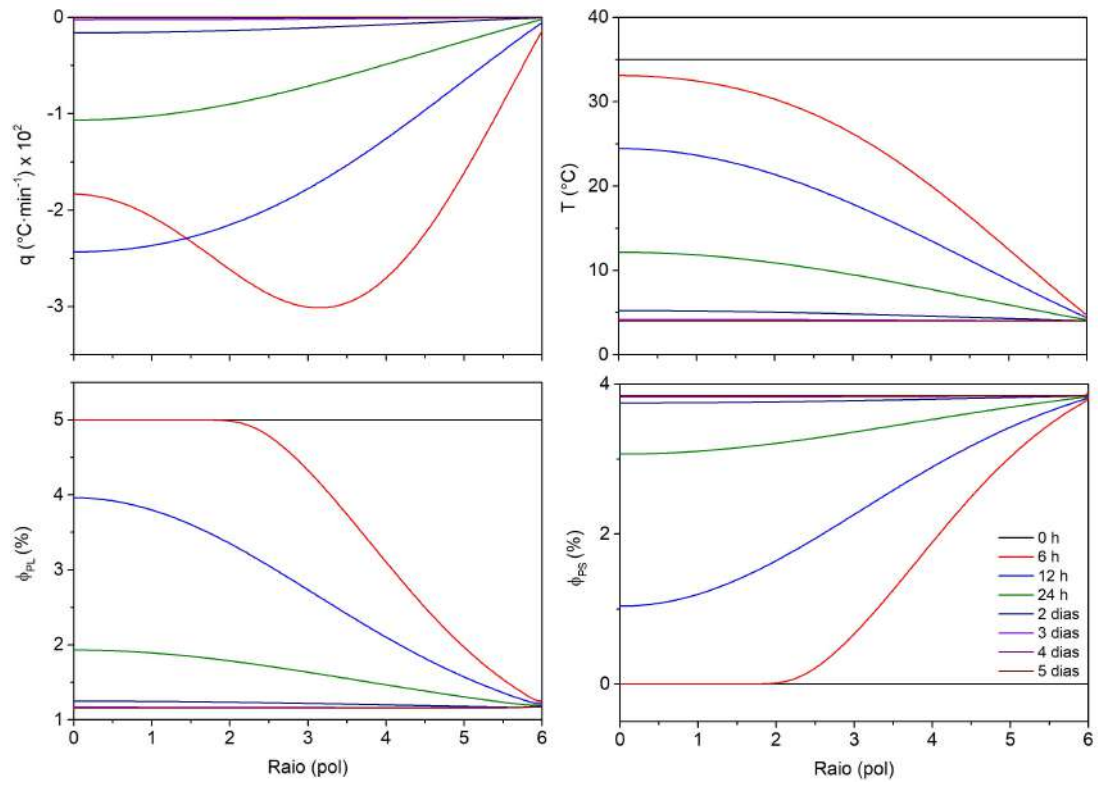


Figura 4.61: Perfis de temperatura (T), taxa de resfriamento (q), concentração da fase líquida (ϕ_{PL}) e da fase sólida (ϕ_{PS}) para um coeficiente global de troca de $10 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ para um óleo com fração de 5 % m/m.

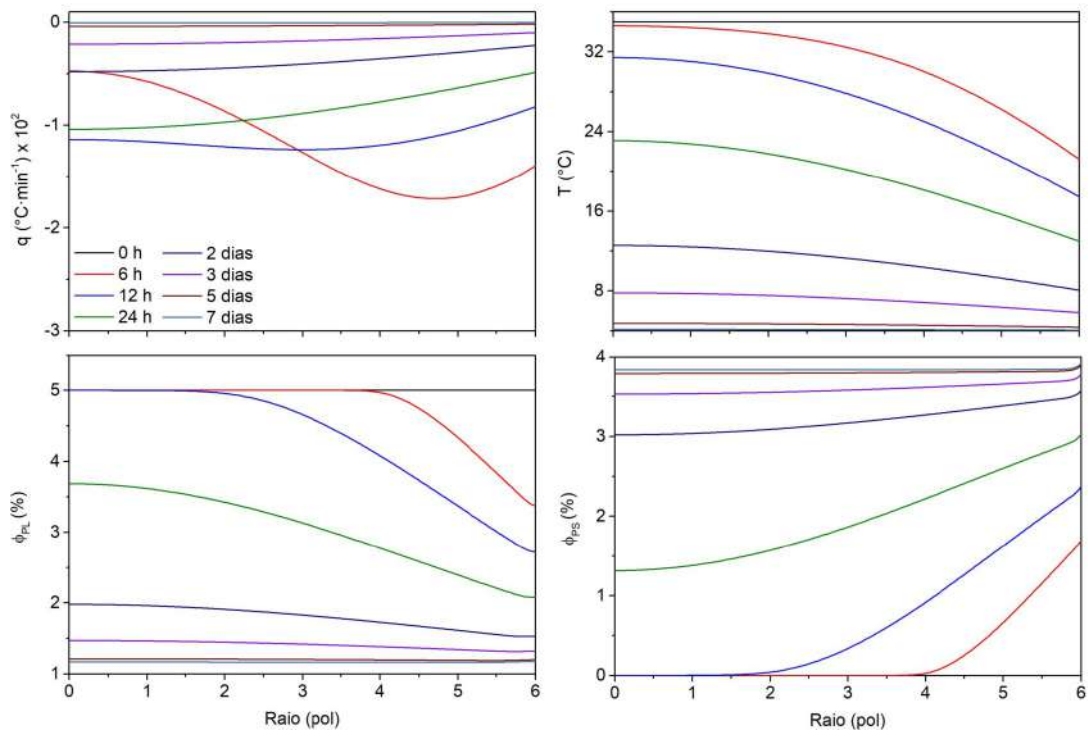


Figura 4.62: Perfis de temperatura (T), taxa de resfriamento (q), concentração da fase líquida (ϕ_{PL}) e da fase sólida (ϕ_{PS}) para um coeficiente global de troca de $0,3 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}\text{K}^{-1}$ para um óleo com fração de 5 % m/m.

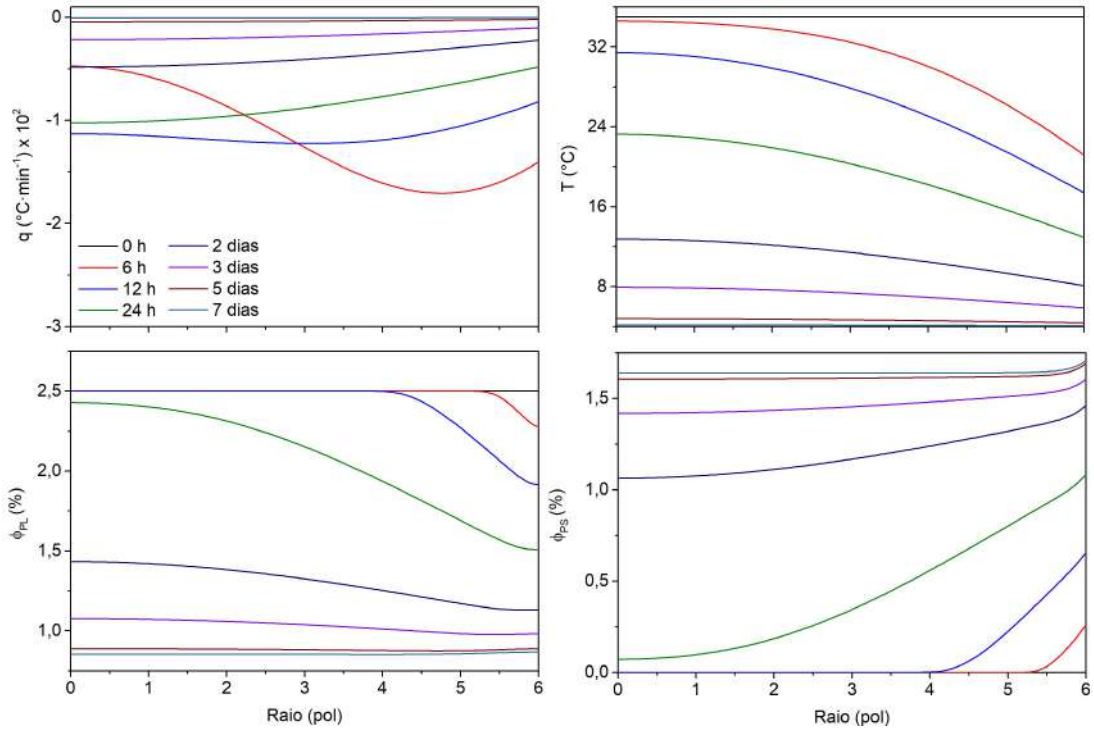


Figura 4.63: Perfis de temperatura (T), taxa de resfriamento (q), concentração da fase líquida (ϕ_{PL}) e da fase sólida (ϕ_{PS}) para um coeficiente global de troca de $0,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ para um óleo com fração de $2,5 \text{ \% m/m}$.

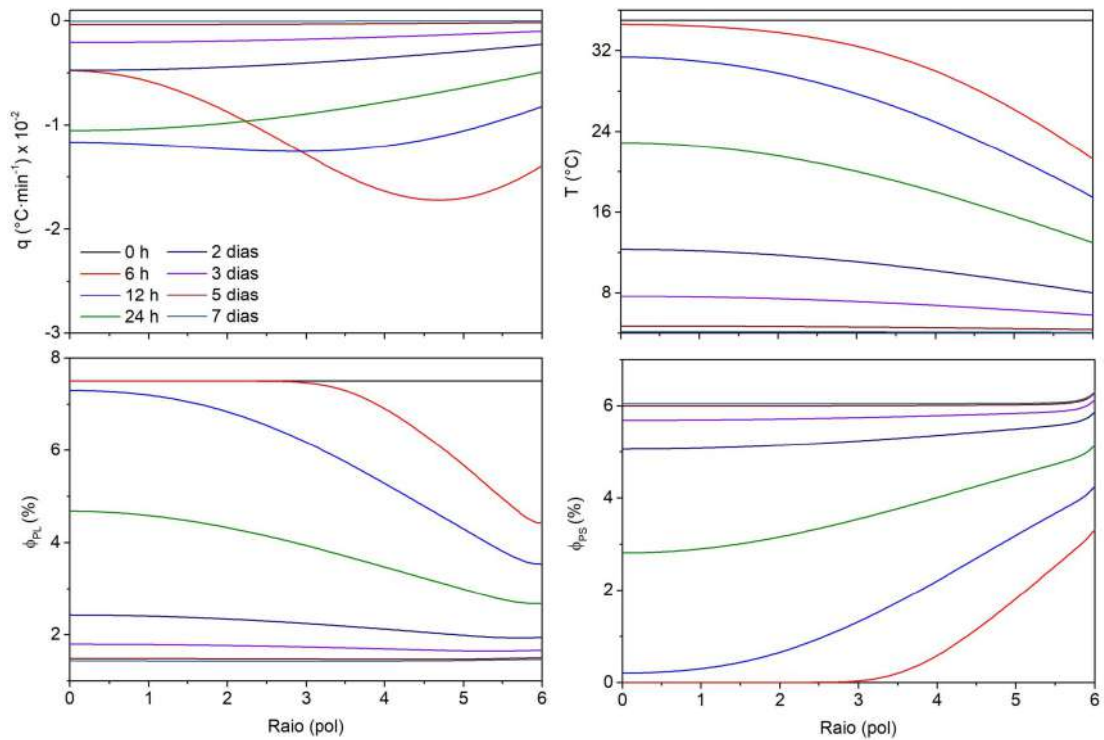


Figura 4.64: Perfis de temperatura (T), taxa de resfriamento (q), concentração da fase líquida (ϕ_{PL}) e da fase sólida (ϕ_{PS}) para um coeficiente global de troca $0,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \text{K}^{-1}$ para o óleo com fração $7,5 \text{ \% m/m}$.

4.7.3 Perfis das propriedades reológicas

Com base nos perfis obtidos, foram calculados as propriedades reológicas do óleo ao longo do raio do tubo. Primeiramente, para o óleo de 2,5 %, foi aplicado o modelo reológico desenvolvido para o regime de *strong-link* dependente da taxa de resfriamento e discutido na Seção 4.5.8. Similarmente, para o óleo de 7,5 %, os perfis foram calculados utilizando o modelo de *weak-link* discutida nessa mesma seção e também dependente da taxa. Com base nos perfis obtidos, observa-se que o módulo de armazenamento e a tensão de escoamento são ligeiramente maiores próximo à parede do tubo, devido à maior concentração de parafina nessa região. Para o óleo com fração de 2,5 % m/m, as tensões de escoamento após 7 dias se situam entre os valores de 4,5 e 5,0 Pa. Para o caso do óleo contendo 7,5 % m/m de parafina, esses valores são muito maiores, com magnitude acima de 2000 Pa. Em relação a deformação crítica, é importante observar que, para o óleo com 2,5 % m/m de parafina só foram apresentados os perfis a partir de 2 dias de resfriamento, devido ao fato da não aplicabilidade do modelo para valores de frações próximos a zero, pois nesse limite, o óleo trata-se de um fluido viscoso. Nesse ponto, cabe ressaltar a respeito da aplicabilidade do modelo de um modo geral, que os perfis foram calculados a partir da TIAC dado o desconhecimento da temperatura de gelificação para as taxas observadas no tubo.

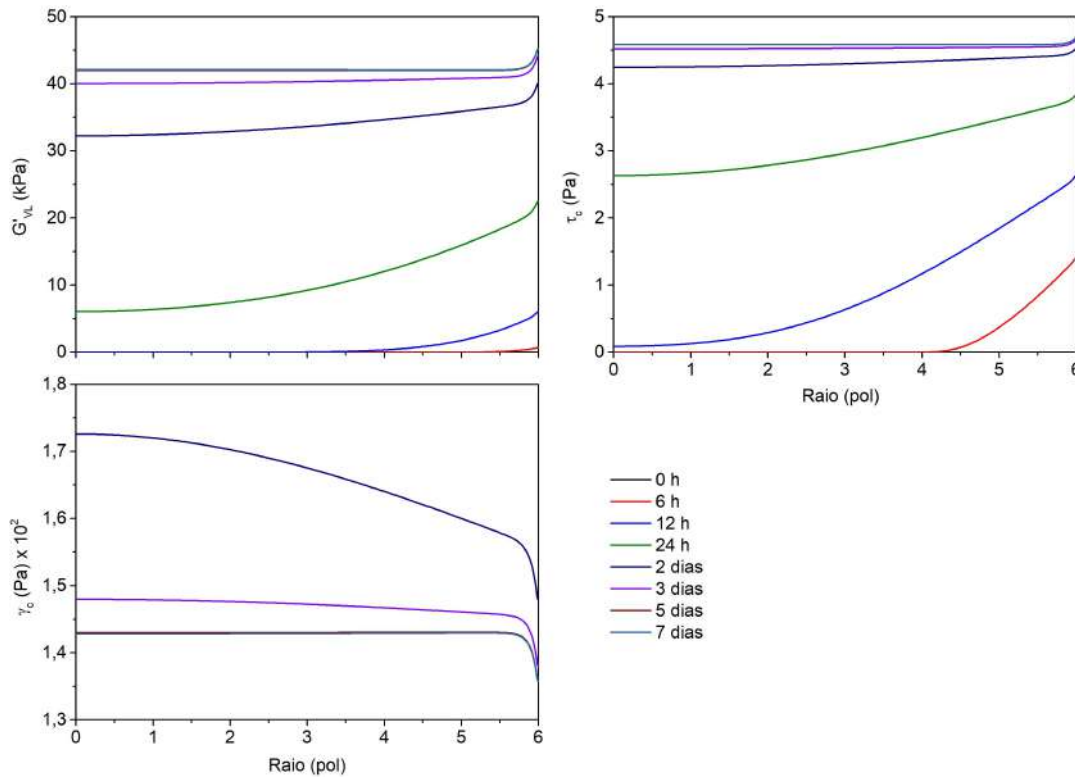


Figura 4.65: Perfis das propriedades reológicas para o óleo com 2,5 % m/m de parafina.

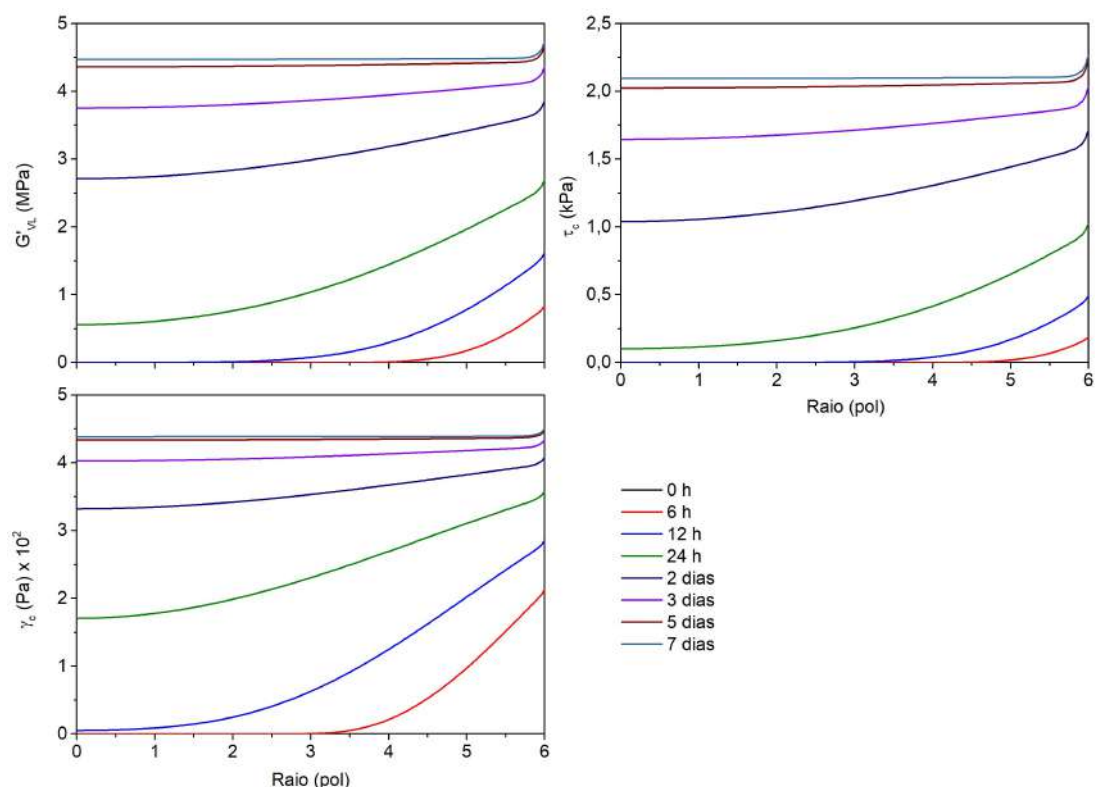


Figura 4.66: Perfis das propriedades reológicas para o óleo com 7,5 % m/m de parafina.

Os perfis das propriedades reológicas obtidas são úteis em dois aspectos para aplicações na indústria de petróleo. O primeiro deles é a determinação do tempo de parada operacional, na qual, a tubulação pode ser mantida sem o seu completo bloqueio. O estudo desse tempo, permite que paradas sejam planejadas para manutenção das linhas de produção, de modo que, o escoamento possa ser retomado sem elevados custos causados pelo bloqueio do tubo. A segunda finalidade, é a determinação da magnitude da tensão de escoamento necessária para retomada do fluxo, principalmente em situações de bloqueio.

Nesse sentido, os perfis apresentados na Figura 4.67, mostram os valores de tensão de escoamento obtidos para o centro do tubo ao longo do tempo para diferentes coeficientes de troca térmica. Os perfis no centro do tubo foram escolhidos para avaliar a tensão de escoamento, pois, representam a região mais frágil do gel na seção. Além disso, espera-se que, uma vez que o gel ainda não tenha se formado no centro do tubo, a retomada de escoamento ainda possa ser realizada normalmente. Então, com base na Figura 4.67 (b), é observado para o óleo de 2,5 % que os tempos de parada podem se situar entre 12 e 36 horas a depender do coeficiente de troca do tubo e da capacidade da bomba disponível na linha. Já para o óleo de 7,5 % só há aumento significativo da tensão no centro do tubo próximo ao primeiro dia de resfriamento, sendo mais viável a retomada antes desse período.

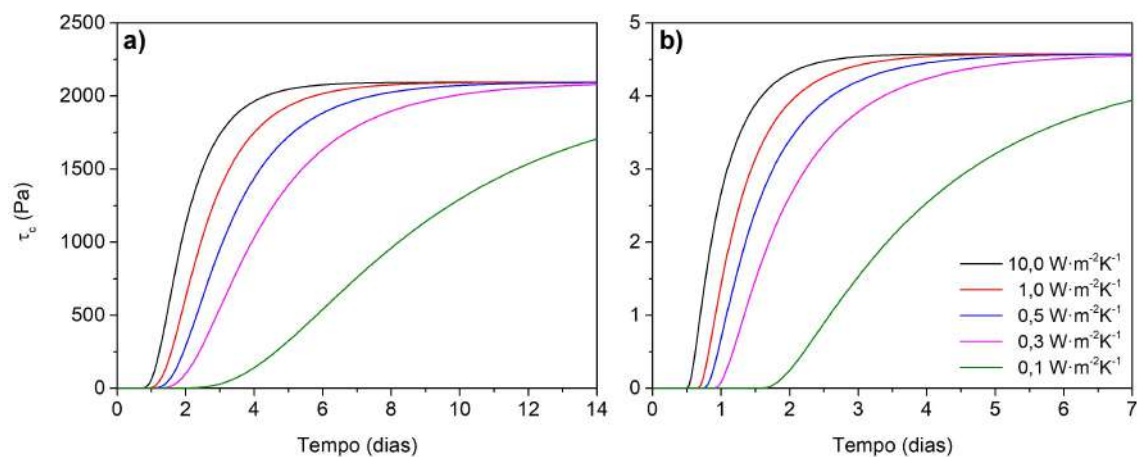


Figura 4.67: Perfis de tensão de escoamento no centro do tubo para os óleos contendo 7,5 % m/m (a) e 2,5 % m/m (b) de parafina.

Dessa maneira observa-se que o modelo proposto é útil para representar situações de campo, baseado nos estudos prévios da cinética e da reologia dos óleo e como proposto, para auxiliar nos cálculos de retomada de operação.

Capítulo 5

Conclusões

A retomada de operação de linhas contendo petróleo parafínico gelificado, bem como, a predição de tempos de parada operacional visando manutenções preventivas, são problemas ainda desafiadores na indústria de petróleo e estão fortemente ligados a correta compreensão da cinética e da reologia do óleo. Nesse sentido, com o desenvolvimento desse trabalho, foi possível primeiramente, ampliar os conhecimentos desta cinética através da análise e processamento de imagens de petróleos parafínicos, por meio da qual, é possível calcular a fração de área de parafina precipitada, número e tamanho de partículas e fatores de estrutura do gel como a dimensão fractal e a lacunaridade. A cinética dessas variáveis demonstrou por um lado, o crescimento contínuo da fração de parafina precipitada e do número de partículas durante a dinâmica de resfriamento, mas que por outro lado, a dinâmica dos fatores de estrutura e dos tamanhos característicos foram muito sutis no intervalo de temperatura estudado. Além disso, nesse estudo, também foi demonstrado a importância de boas práticas na obtenção, processamento e análise das micrografias de óleo parafínico e que a aplicação de filtros morfológicos, como o filtro de *white top hat*, são um caminho viável para aprimorar a segmentação das parafinas nas imagens.

Em relação a cinética baseada nos estudos de calorimetria, foi possível obter um modelo na forma diferencial para predição da fração de parafina precipitada, modelo este, que pode ser utilizado para a predição dos perfis de concentração em tubulações de petróleo parafínico e auxiliaram na previsão de propriedades reológicas.

Conciliando então, as frações de parafina precipitada com os ensaios reológicos por meio dos modelos de escala baseados na teoria de objetos fractais, pode-se concluir que o regime microestrutural do gel exerce grande influência no comportamento reológico do fluido. Para o óleo com fração de parafina de 2,5 %, foi observado a predominância do regime de *strong-link* e que neste regime, o módulo de armazenamento e a tensão crítica, foram maiores para a maior taxa de resfriamento aplicada, que foi de $1,00\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Em relação ao óleo contendo 7,5 % de parafina, cujo regime predominante foi o de *weak-link*, um efeito contrário foi observado, o gel

mostrou maior resistência quando resfriado à $0,50\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Além disso, também foi mostrado que houve uma transição entre os regimes mencionados acima, para o óleo com $5,0\text{ }\%$ m/m de parafina.

Outra conclusão a respeito dos estudos de reologia, é que a transição entre os regimes de *strong* para *weak-link*, está associada a elevação das magnitudes dos picos de módulo viscoso antes da quebra da amostra. A elevação desses picos pode estar relacionada ao surgimento de microfraturas, que estão de acordo com o fato de que no regime de *weak-link*, a quebra do gel acontece predominantemente entre *clusters*. Além disso, outro ponto relevante, é que, em uma dada faixa de fração de parafina precipitada notou-se que a deformação crítica da amostra é aproximadamente constante, apresentando indícios de que o fenômeno de desestruturação do gel, a depender da massa de sólidos presente, é marcado por uma deformação crítica de escoamento.

A respeito das simulações do resfriamento da tubulação contendo petróleo parafínico, foi demonstrado que, tanto os estudos de cinética quanto os estudos de reologia, podem ser estendidos para problemas de campo. Com base nessas simulações, foi observado que para um óleo contendo $2,5\text{ }\%$ m/m de parafina o tempo de bloqueio da tubulação dura em torno de 12 a 36 horas, e que as tensões críticas obtidas para esse géis possuem magnitude entre 4,5 e 5,0 Pa. Por outro lado, para o óleo contendo $7,5\text{ }\%$ m/m de parafina as tensões necessárias para desestruturação da amostra são significativamente maiores, na ordem de 2000 Pa, e que não há elevações significativas nessas tensões até o primeiro dia de resfriamento.

Com isso, de uma maneira geral, foi demonstrado que a utilização de modelos matemáticos baseados na teoria de objetos fractais são uma ferramenta útil para conciliar o entendimento da cinética de precipitação e de formação do gel com a reologia do fluido. Além disso, esses modelos, juntamente com os modelos da cinéticos, podem ser aplicados a problemas de interesse prático na indústria de petróleo, como o problema de resfriamento de tubulações contendo petróleo parafínico, sendo possível, prever tempos de parada para manutenção e a tensão de escoamento do gel.

Referências Bibliográficas

- [1] VENKATESAN, R., NAGARAJAN, N., PASO, K., et al. “The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions”, *Chemical Engineering Science*, v. 60, n. 13, pp. 3587–3598, 2005.
- [2] GEEST, C. V. D., BIZOTTO GUERSONI, V. C., ANTÔNIO SIMÕES SALOMÃO JUNIOR, L., et al. “Experimental Study of the Necessary Pressure to Start-Up the Flow of a Gelled Waxy Crude Oil”. In: *ASME 2017 36th International Conference on Ocean, Offshore and Arctic Engineering*. American Society of Mechanical Engineers Digital Collection, 2017.
- [3] BURGER, E., PERKINS, T., STRIEGLER, J. “Studies of wax deposition in the trans Alaska pipeline”, *Journal of Petroleum technology*, v. 33, n. 06, pp. 1075–1086, 1981.
- [4] ZHANG, J.-J., LIU, X. “Some advances in crude oil rheology and its application”, *Journal of Central South University of Technology*, v. 15, n. 1, pp. 288–292, 2008.
- [5] CHALA, G. T., SULAIMAN, S. A., JAPPER-JAAFAR, A. “Flow start-up and transportation of waxy crude oil in pipelines-A review”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 251, pp. 69–87, 2018.
- [6] VINAY, G., WACHS, A., FRIGAARD, I. “Start-up transients and efficient computation of isothermal waxy crude oil flows”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 143, n. 2-3, pp. 141–156, 2007.
- [7] WANG, Z., BAI, Y., ZHANG, H., et al. “Investigation on gelation nucleation kinetics of waxy crude oil emulsions by their thermal behavior”, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 181, pp. 106230, 2019.
- [8] GERI, M., VENKATESAN, R., SAMBATH, K., et al. “Thermokinematic memory and the thixotropic elasto-viscoplasticity of waxy crude oils”, *Journal of Rheology*, v. 61, n. 3, pp. 427–454, 2017.

- [9] HAJ-SHAFIEI, S., WORKMAN, B., TRIFKOVIC, M., et al. “In-Situ Monitoring of Paraffin Wax Crystal Formation and Growth”, *Crystal Growth & Design*, v. 19, n. 5, pp. 2830–2837, 2019.
- [10] SHIH, W.-H., SHIH, W. Y., KIM, S.-I., et al. “Scaling behavior of the elastic properties of colloidal gels”, *Physical review A*, v. 42, n. 8, pp. 4772, 1990.
- [11] “Pesquisa: TOPICO (waxy oil) AND TOPICO (gelation)”. Disponível em: http://apps-webofknowledge.ez29.periodicos.capes.gov.br/Search.do?product=WOS&SID=8Cg2IPD04YUeF4bTc8Y&search_mode=GeneralSearch&prID=660d5adc-c551-48e6-8a90-f50d6f5a2b7f.
- [12] ZHANG, J., YU, B., LI, H., et al. “Advances in rheology and flow assurance studies of waxy crude”, *Petroleum Science*, v. 10, n. 4, pp. 538–547, 2013.
- [13] GAO, P., ZHANG, J., MA, G. “Direct image-based fractal characterization of morphologies and structures of wax crystals in waxy crude oils”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 50, pp. 11487, 2006.
- [14] LI, H., WANG, X., MA, C., et al. “Effect of electrical treatment on structural behaviors of gelled waxy crude oil”, *Fuel*, v. 253, pp. 647–661, 2019.
- [15] YI, S., ZHANG, J. “Shear-induced change in morphology of wax crystals and flow properties of waxy crudes modified with the pour-point depressant”, *Energy & Fuels*, v. 25, n. 12, pp. 5660–5671, 2011.
- [16] YI, S., ZHANG, J. “Relationship between waxy crude oil composition and change in the morphology and structure of wax crystals induced by pour-point-depressant beneficiation”, *Energy & Fuels*, v. 25, n. 4, pp. 1686–1696, 2011.
- [17] SUN, G., LI, C., YANG, F., et al. “Experimental investigation on the gelation process and gel structure of water-in-waxy crude oil emulsion”, *Energy & Fuels*, v. 31, n. 1, pp. 271–278, 2016.
- [18] GAN, Y., CHENG, Q., WANG, Z., et al. “Molecular Dynamics Simulation of the Nucleation and Gelation Process for a Waxy Crude Oil Multiphase System under Different Physical–Chemical Influencing Factors”, *Energy & Fuels*, v. 33, n. 8, pp. 7305–7320, 2019.
- [19] ANDRADE, D. E., NETO, M. A. M., NEGRÃO, C. O. “Non-monotonic response of waxy oil gel strength to cooling rate”, *Rheologica Acta*, v. 57, n. 10, pp. 673–680, 2018.

- [20] ZHANG, F., MUKHTAR, Y. M. F., LIU, B., et al. “Application of ANN to predict the apparent viscosity of waxy crude oil”, *Fuel*, v. 254, pp. 115669, 2019.
- [21] KANE, M., DJABOUROV, M., VOLLE, J.-L. “Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions”, *Fuel*, v. 83, n. 11-12, pp. 1591–1605, 2004.
- [22] MARINHO, T. O. *Rheological behavior and structural interpretation of model waxy oils under gelling conditions*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2019.
- [23] PALERMO, T., TOURNIS, E. “Viscosity prediction of waxy oils: Suspension of fractal aggregates (SoFA) model”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 16, pp. 4526–4534, 2015.
- [24] WESSEL, R., BALL, R. “Fractal aggregates and gels in shear flow”, *Physical Review A*, v. 46, n. 6, pp. R3008, 1992.
- [25] LORGE, O., DJABOUROV, M., BRUCY, F. “Crystallisation and gelation of waxy crude oils under flowing conditions”, *Revue de l’Institut Français du Pétrole*, v. 52, n. 2, pp. 235–239, 1997.
- [26] YANG, F., LI, C., WANG, D. “Studies on the structural characteristics of gelled waxy crude oils based on scaling model”, *Energy & Fuels*, v. 27, n. 3, pp. 1307–1313, 2013.
- [27] YANG, F., LI, C., LI, C., et al. “Scaling of structural characteristics of gelled model waxy oils”, *Energy & Fuels*, v. 27, n. 7, pp. 3718–3724, 2013.
- [28] XUE, H., ZHANG, J., HAN, S., et al. “Effect of Asphaltenes on the Structure and Surface Properties of Wax Crystals in Waxy Oils”, *Energy & Fuels*, v. 33, n. 10, pp. 9570–9584, 2019.
- [29] WU, H., MORBIDELLI, M. “A model relating structure of colloidal gels to their elastic properties”, *Langmuir*, v. 17, n. 4, pp. 1030–1036, 2001.
- [30] SILVA, J. A. L., COUTINHO, J. A. “Dynamic rheological analysis of the gelation behaviour of waxy crude oils”, *Rheologica Acta*, v. 43, n. 5, pp. 433–441, 2004.
- [31] VISINTIN, R. F., LOCKHART, T. P., LAPASIN, R., et al. “Structure of waxy crude oil emulsion gels”, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 149, n. 1-3, pp. 34–39, 2008.

- [32] PORTO, M., BUNDE, A., HAVLIN, S., et al. “Structural and dynamical properties of the percolation backbone in two and three dimensions”, *Physical Review E*, v. 56, n. 2, pp. 1667, 1997.
- [33] URIEV, N., LADYZHINSKY, I. Y. “Fractal models in rheology of colloidal gels”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 108, n. 1, pp. 1–11, 1996.
- [34] SNABRE, P., MILLS, P. “I. Rheology of weakly flocculated suspensions of rigid particles”, *Journal de Physique III*, v. 6, n. 12, pp. 1811–1834, 1996.
- [35] KRIEGER, I. M. “Rheology of monodisperse latices”, *Advances in Colloid and Interface science*, v. 3, n. 2, pp. 111–136, 1972.
- [36] VIGNATI, E., PIAZZA, R., VISINTIN, R. F., et al. “Wax crystallization and aggregation in a model crude oil”, *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 17, n. 45, pp. S3651, 2005.
- [37] SMITH JR, T., LANGE, G., MARKS, W. B. “Fractal methods and results in cellular morphology—dimensions, lacunarity and multifractals”, *Journal of neuroscience methods*, v. 69, n. 2, pp. 123–136, 1996.
- [38] TANG, D., MARANGONI, A. G. “Quantitative study on the microstructure of colloidal fat crystal networks and fractal dimensions”, *Advances in colloid and interface science*, v. 128, pp. 257–265, 2006.
- [39] GAO, P., ZHANG, J.-J., HOU, L., et al. “Relationship between waxy crude viscosities and wax crystal microstructure”, *Journal of Central South University of Technology*, v. 15, n. 1, pp. 406–410, 2008.
- [40] BAI, C., ZHANG, J. “Effect of carbon number distribution of wax on the yield stress of waxy oil gels”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 7, pp. 2732–2739, 2013.
- [41] LAZZARI, S., NICOUD, L., JAQUET, B., et al. “Fractal-like structures in colloid science”, *Advances in colloid and interface science*, v. 235, pp. 1–13, 2016.
- [42] GRUY, F. “Modelling of aggregate restructuring in a weakly turbulent flow”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 395, pp. 54–62, 2012.

- [43] KOSTOGLU, M., KONSTANDOPOULOS, A., FRIEDLANDER, S. “Bi-variate population dynamics simulation of fractal aerosol aggregate coagulation and restructuring”, *Journal of aerosol science*, v. 37, n. 9, pp. 1102–1115, 2006.
- [44] KRYVEN, I., LAZZARI, S., STORTI, G. “Population balance modeling of aggregation and coalescence in colloidal systems”, *Macromolecular Theory and Simulations*, v. 23, n. 3, pp. 170–181, 2014.
- [45] LAZZARI, S., JAQUET, B., COLONNA, L., et al. “Interplay between aggregation and coalescence of polymeric particles: experimental and modeling insights”, *Langmuir*, v. 31, n. 34, pp. 9296–9305, 2015.
- [46] JAQUET, B., LAZZARI, S., COLONNA, L., et al. “Effects of coalescence on shear-induced gelation of colloids”, *Langmuir*, v. 33, n. 5, pp. 1180–1188, 2017.
- [47] LAZZARI, S., LATTUADA, M. “Growth and Aggregation Regulate Clusters Structural Properties and Gel Time”, *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 121, n. 11, pp. 2511–2524, 2017.
- [48] SELOMULYA, C., BUSHELL, G., AMAL, R., et al. “Understanding the role of restructuring in flocculation: the application of a population balance model”, *Chemical Engineering Science*, v. 58, n. 2, pp. 327–338, 2003.
- [49] JIANG, C., ZHAO, K., FU, C., et al. “Characterization of morphology and structure of wax crystals in waxy crude oils by terahertz time-domain spectroscopy”, *Energy & Fuels*, v. 31, n. 2, pp. 1416–1421, 2017.
- [50] BOSSLER, F., MAURATH, J., DYHR, K., et al. “Fractal approaches to characterize the structure of capillary suspensions using rheology and confocal microscopy”, *Journal of rheology*, v. 62, n. 1, pp. 183–196, 2018.
- [51] DÀVILA, E., TOLDRA, M., SAGUER, E., et al. “Characterization of plasma protein gels by means of image analysis”, *LWT-Food Science and Technology*, v. 40, n. 8, pp. 1321–1329, 2007.
- [52] MANDELBROT, B. B. *Objectos fractais: forma, acaso e dimensão; seguido de Panorama da linguagem fractal*. Lisboa: Gradiva, 1991.
- [53] MERINO-GARCIA, D., MARGARONE, M., CORRERA, S. “Kinetics of waxy gel formation from batch experiments”, *Energy & fuels*, v. 21, n. 3, pp. 1287–1295, 2007.

- [54] LOPES-DA SILVA, J., COUTINHO, J. A. “Analysis of the isothermal structure development in waxy crude oils under quiescent conditions”, *Energy & Fuels*, v. 21, n. 6, pp. 3612–3617, 2007.
- [55] PASO, K., SENRA, M., YI, Y., et al. “Paraffin polydispersity facilitates mechanical gelation”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 44, n. 18, pp. 7242–7254, 2005.
- [56] AVRAMI, M. “Kinetics of phase change. I General theory”, *The Journal of chemical physics*, v. 7, n. 12, pp. 1103–1112, 1939.
- [57] AVRAMI, M. “Kinetics of phase change. II transformation-time relations for random distribution of nuclei”, *The Journal of chemical physics*, v. 8, n. 2, pp. 212–224, 1940.
- [58] AVRAMI, M. “Granulation, phase change, and microstructure kinetics of phase change. III”, *The Journal of chemical physics*, v. 9, n. 2, pp. 177–184, 1941.
- [59] SCHOU PEDERSEN, K., SKOVBORG, P., ROENNINGSSEN, H. P. “Wax precipitation from North Sea crude oils. 4. Thermodynamic modeling”, *Energy & Fuels*, v. 5, n. 6, pp. 924–932, 1991.
- [60] MURPHY, D., DAVIDSON, M. *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*. John Wiley & Sons, 2012.
- [61] BURGER, W., BURGE, M. J. *Digital image processing: an algorithmic introduction using Java*. Springer, 2016.
- [62] SCHINDELIN, J., ARGANDA-CARRERAS, I., FRISE, E., et al. “Fiji: an open-source platform for biological-image analysis”, *Nature methods*, v. 9, n. 7, pp. 676–682, 2012.
- [63] ABRÀMOFF, M. D., MAGALHÃES, P. J., RAM, S. J. “Image processing with ImageJ”, *Biophotonics international*, v. 11, n. 7, pp. 36–42, 2004.
- [64] BANKHEAD, P. “Analyzing fluorescence microscopy images with ImageJ”, *ImageJ*, v. 1, n. 195, pp. 10–1109, 2014.
- [65] LEGLAND, D., ARGANDA-CARRERAS, I., ANDREY, P. “MorphoLibJ: integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ”, *Bioinformatics*, v. 32, n. 22, pp. 3532–3534, 2016.
- [66] SOILLE, P. *Morphological image analysis: principles and applications*. Springer Science & Business Media, 2013.

- [67] KUSHOL, R., KABIR, M. H., SALEKIN, M. S., et al. “Contrast enhancement by top-hat and bottom-hat transform with optimal structuring element: application to retinal vessel segmentation”. In: *International Conference Image Analysis and Recognition*, pp. 533–540. Springer, 2017.
- [68] BROCHER, J. “Qualitative and quantitative evaluation of two new histogram limiting binarization algorithms”, *International Journal of Image Processing (IJIP)*, v. 8, n. 2, pp. 30, 2014.
- [69] KARPERIEN, A. “FracLac for ImageJ”, *Charles Sturt University*, 2013.
- [70] FLEMING, F. P., DARIDON, J.-L., AZEVEDO, L. F. A., et al. “Direct adjustment of wax thermodynamic model parameter to micro Differential Scanning Calorimetry thermograms”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 436, pp. 20–29, 2017.
- [71] CHEN, J., ZHANG, J., LI, H. “Determining the wax content of crude oils by using differential scanning calorimetry”, *Thermochimica Acta*, v. 410, n. 1-2, pp. 23–26, 2004.
- [72] SILJUBERG, M. K. *Modelling of paraffin wax in oil pipelines*. Tese de Mestrado, Institutt for petroleumsteknologi og anvendt geofysikk, 2012.
- [73] MARINHO, T. O., BARBATO, C. N., FREITAS, G. B., et al. “Interaction Effects of Predominantly Linear and Branched Waxes on Yield Stress and Elastic Modulus of Waxy Oils”, *Energy & Fuels*, v. 32, n. 8, pp. 8057–8068, 2018.
- [74] MARINHO, T. O., DE OLIVEIRA, M. C., NELE, M. “Experimental Investigation of the Rheology and Crystal Morphology of Model Waxy Oils under Gelling Conditions”, *Energy & Fuels*, v. 33, n. 10, pp. 9604–9618, 2019.
- [75] OECHSLER, B. F. *Análise dinâmica de modelos de mistura imperfeita em reatores de polimerização via radicais livres em solução*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- [76] NORONHA, F., PINTO, J., MONTEIRO, J., et al. “ESTIMA: “Um Pacote Computacional para Estimação de Parâmetros e Projeto de Experimentos””, *Relatório Técnico PEQ/COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil*, 1993.

- [77] KENNEDY, J., EBERHART, R. “Particle swarm optimization”. In: *Proceedings of ICNN’95-international conference on neural networks*, v. 4, pp. 1942–1948. IEEE, 1995.
- [78] ANDERSON, T., ABRAMS, D., GRENS, E. “Evaluation of parameters for nonlinear thermodynamic models”, *AIChE Journal*, v. 24, n. 1, pp. 20–29, 1978.
- [79] LAW, V. J., BAILEY, R. “A method for the determination of approximate system transfer functions”, *Chemical Engineering Science*, v. 18, n. 3, pp. 189–202, 1963.
- [80] PAGANO, R. L., CALADO, V. M., TAVARES, F. W., et al. “Cure kinetic parameter estimation of thermosetting resins with isothermal data by using particle swarm optimization”, *European Polymer Journal*, v. 44, n. 8, pp. 2678–2686, 2008.
- [81] PAGANO, R. L., CALADO, V. M., TAVARES, F. W., et al. “Parameter estimation of kinetic cure using DSC non-isothermal data”, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, v. 103, n. 2, pp. 495–499, 2011.
- [82] PETZOLD, L. *DASSL. A differential/algebraic system solver*. Relatório técnico, Lawrence Livermore National Lab., CA (United States), 1982.
- [83] SCHWAAB, M., PINTO, J. C. “Optimum reference temperature for reparameterization of the Arrhenius equation. Part 1: Problems involving one kinetic constant”, *Chemical Engineering Science*, v. 62, n. 10, pp. 2750–2764, 2007.
- [84] MARINHO, T. O., MARCHESINI, F. H., DE OLIVEIRA, M. C., et al. “Apparent wall slip effects on rheometric measurements of waxy gels”, *Journal of Rheology*, v. 65, n. 2, pp. 257–272, 2021.
- [85] HAGIWARA, T., KUMAGAI, H., MATSUNAGA, T. “Fractal analysis of the elasticity of BSA and β -lactoglobulin gels”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 45, n. 10, pp. 3807–3812, 1997.
- [86] BHAT, N. V., MEHROTRA, A. K. “Modeling of deposit formation from “waxy” mixtures via moving boundary formulation: Radial heat transfer under static and laminar flow conditions”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 44, n. 17, pp. 6948–6962, 2005.

- [87] KHALKHAL, F., CARREAU, P. J. “Scaling behavior of the elastic properties of non-dilute MWCNT–epoxy suspensions”, *Rheologica acta*, v. 50, n. 9–10, pp. 717–728, 2011.
- [88] MENDES, R., VINAY, G., COUSSOT, P. “Yield stress and minimum pressure for simulating the flow restart of a waxy crude oil pipeline”, *Energy & Fuels*, v. 31, n. 1, pp. 395–407, 2017.
- [89] MEHROTRA, A. K., EHSANI, S., HAJ-SHAFIEI, S., et al. “A review of heat-transfer mechanism for solid deposition from “waxy” or paraffinic mixtures”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 98, n. 12, pp. 2463–2488, 2020.
- [90] STUBSJØEN, M. *Analytical and Numerical Modeling of Paraffin Wax in Pipelines*. Tese de Mestrado, Institutt for petroleumsteknologi og anvendt geofysikk, 2013.
- [91] JIN, Y., WUNDERLICH, B. “Heat capacities of paraffins and polyethylene”, *The Journal of Physical Chemistry*, v. 95, n. 22, pp. 9000–9007, 1991.
- [92] WANG, J., CARSON, J. K., NORTH, M. F., et al. “A new approach to modelling the effective thermal conductivity of heterogeneous materials”, *International journal of heat and mass transfer*, v. 49, n. 17–18, pp. 3075–3083, 2006.
- [93] FLEMING, F. P., DE ANDRADE SILVA, L., LIMA, G. D. S. V., et al. “Thermal conductivity of heavy, even-carbon number n-alkanes (C22 to C32)”, *Fluid Phase Equilibria*, v. 477, pp. 78–86, 2018.
- [94] WADA, Y., NAGASAKA, Y., NAGASHIMA, A. “Measurements and correlation of the thermal conductivity of liquid n-paraffin hydrocarbons and their binary and ternary mixtures”, *International journal of thermophysics*, v. 6, n. 3, pp. 251–265, 1985.
- [95] HAYDUK, W., MINHAS, B. “Correlations for prediction of molecular diffusivities in liquids”, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 60, n. 2, pp. 295–299, 1982.
- [96] VERSTEEG, H., MALALASEKERA, W. “Computational fluid dynamics”, *The finite volume method*, pp. 1–26, 1995.
- [97] SMITH JR, T., MARKS, W., LANGE, G., et al. “A fractal analysis of cell images”, *Journal of neuroscience methods*, v. 27, n. 2, pp. 173–180, 1989.

- [98] KIM, J. H., VARANKOVICH, N. V., STONE, A. K., et al. “Nature of protein-protein interactions during the gelation of canola protein isolate networks”, *Food Research International*, v. 89, pp. 408–414, 2016.
- [99] DIRAND, M., BOUROUKBA, M., CHEVALLIER, V., et al. “Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization”, *Journal of Chemical & Engineering Data*, v. 47, n. 2, pp. 115–143, 2002.
- [100] MAROTO-CENTENO, J., PÉREZ-GUTIÉRREZ, T., QUESADA-PÉREZ, M. “Theoretical approach to a better understanding of gelation in the framework of petroleum industry: role played by different parameters”, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, v. 44, n. 5, pp. 403–409, 2013.
- [101] HENAUT, I., BETRO, B., VINAY, G. “Differential Scanning Calorimetry contribution to a better understanding of the aging of gelled waxy crude oils”, *Oil & Gas Science and Technology–Revue d’IFP Energies nouvelles*, v. 74, pp. 16, 2019.
- [102] BALTZER HANSEN, A., LARSEN, E., BATSBERG PEDERSEN, W., et al. “Wax precipitation from North Sea crude oils. 3. Precipitation and dissolution of wax studied by differential scanning calorimetry”, *Energy & Fuels*, v. 5, n. 6, pp. 914–923, 1991.
- [103] LAMER, T., THOMAS, B., CURTIS, D., et al. “The application of large amplitude oscillatory stress in a study of fully formed fibrin clots”, *Physics of Fluids*, v. 29, n. 12, pp. 121606, 2017.
- [104] “Amplitude Sweeps”. Disponível em: <<https://wiki.anton-paar.com/br-pt/varreduras-de-amplitude/>>.
- [105] LIU, H., LU, Y., ZHANG, J. “A comprehensive investigation of the viscoelasticity and time-dependent yielding transition of waxy crude oils”, *Journal of Rheology*, v. 62, n. 2, pp. 527–541, 2018.
- [106] FERNANDES, R. R., ANDRADE, D. E., FRANCO, A. T., et al. “The yielding and the linear-to-nonlinear viscoelastic transition of an elastoviscoplastic material”, *Journal of Rheology*, v. 61, n. 5, pp. 893–903, 2017.
- [107] TARCHA, B. A., FORTE, B. P., SOARES, E. J., et al. “Critical quantities on the yielding process of waxy crude oils”, *Rheologica Acta*, v. 54, n. 6, pp. 479–499, 2015.

- [108] MELLEMA, M., VAN OPHEUSDEN, J., VAN VLIET, T. “Categorization of rheological scaling models for particle gels applied to casein gels”, *Journal of Rheology*, v. 46, n. 1, pp. 11–29, 2002.