



## Programa de Capacitação em Processos e Sistema da Indústria de Petróleo e de Biocombustíveis PRH 3.1/ANP

**Pedro Tavares Pereira**



ESTUDO DA CONTRAÇÃO TÉRMICA E FORMAÇÃO DE VAZIOS NA GARANTIA  
DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEOS PARAFÍNICOS

RIO DE JANEIRO

2025

Pedro Tavares Pereira

ESTUDO DA CONTRAÇÃO TÉRMICA E FORMAÇÃO DE VAZIOS NA GARANTIA  
DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEOS PARAFÍNICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico com ênfase na área de Engenharia de Petróleo.

Orientador(es): Marcio Nele de Souza  
André da Silva Guimarães

Rio de Janeiro

2025

## CIP - Catalogação na Publicação

P436e      Pereira, Pedro Tavares  
              Estudo da contração térmica e formação de vazios  
na garantia de escoamento de petróleos parafínicos /  
Pedro Tavares Pereira. -- Rio de Janeiro, 2025.  
              86 f.

              Orientador: Marcio Nele de Souza.  
              Coorientador: André da Silva Guimarães.  
Trabalho de conclusão de curso (graduação) -  
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de  
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2025.

              1. Gelificação de petróleos parafínicos. 2.  
Contração e formação de vazios. 3. Simulação CFD com  
método level set. I. Souza, Marcio Nele de, orient.  
II. Guimarães, André da Silva, coorient. III. Título.

Pedro Tavares Pereira

ESTUDO DA CONTRAÇÃO TÉRMICA E FORMAÇÃO DE VAZIOS NA GARANTIA  
DE ESCOAMENTO DE PETRÓLEOS PARAFÍNICOS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à  
Escola de Química da Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, como parte dos requisitos  
necessários à obtenção do grau de Engenheiro  
Químico.

Aprovado em 16 de julho de 2025.

---

Marcio Nele de Souza, Doutor, EQ/UFRJ

---

André da Silva Guimarães, Mestre, PEQ/UFRJ

---

Heloísa Lajas Sanches Fernandes, Doutora, EQ/ UFRJ

---

Roney Leon Thompson, Doutor, PEM/UFRJ

Rio de Janeiro  
2025

## **AGRADECIMENTOS**

Expresso minha mais sincera gratidão a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho e para minha formação ao longo da graduação.

A minha família, em especial meus pais Marcos e Diomar, por serem meu alicerce desde o início da jornada. Seus ensinamentos, incentivo constante e apoio incondicional foram fundamentais para que eu pudesse chegar até aqui.

Aos meus orientadores, André e Marcio, pela dedicação, paciência e orientação durante a elaboração deste trabalho. Esse apoio foi essencial para meu crescimento acadêmico e profissional.

À Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ) e aos seus professores, pelo conhecimento transmitido ao longo da graduação, que foi essencial não apenas para a realização deste trabalho, mas também para minha formação profissional e acadêmica.

A todos os amigos que estiveram ao meu lado nos momentos difíceis e nos momentos de conquista, tornando o dia a dia desta jornada mais leve.

À minha namorada, Nathalia, por todo o carinho, incentivo e suporte ao longo desta caminhada. Sua presença nos momentos de maior pressão e sua compreensão diante das minhas limitações de tempo nos períodos mais intensos da graduação foram fundamentais para meu foco e dedicação na graduação.

Ao apoio financeiro da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP – e da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP – por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, em particular ao PRH 3.1 – EQ/PEQ-COPPE/UFRJ, da Escola de Química – Capacitação em Processos e Sistemas da Indústria de Petróleo e de Biocombustíveis.

À empresa Anton Paar, pela relevante contribuição nos ensaios de picnometria a gás, que desempenharam um papel significativo no desenvolvimento desta pesquisa.

## RESUMO

PEREIRA, Pedro Tavares; SOUZA, Marcio Nele de; GUIMARÃES, André da Silva. **Estudo da contração térmica e formação de vazios na garantia de escoamento de petróleos parafinicos**. Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) com ênfase na área de Engenharia de Petróleo - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

Durante paradas operacionais, a produção de petróleo parafinico offshore enfrenta problemas quanto à cristalização de parafinas em baixas temperaturas, que levam à gelificação do material e ao entupimento das tubulações. O gel formado apresenta características tixotrópicas elasto-viscoplásticas e são passíveis da formação de vazios, os quais, ao serem negligenciada pelos modelos, levam a superestimativa da pressão de repartida e maiores custos operacionais. Diante disso, este trabalho tem como objetivo a quantificação dos vazios formados em amostras de óleo parafinico modelo no reômetro, além da simulação da interface inicial deste processo. Para isso, foram estudadas amostras com concentração de 5%, 12,5% e 20% m/m que foram resfriadas no reômetro em geometria placa-placa de 80 °C a 4 °C, a taxas de 1 °C/min e 10 °C/min, permitindo a obtenção da contração radial do material por meio de fotografias. Em paralelo, foi proposto um modelo de densidade para estimar a contração volumétrica total do óleo e foram realizados testes de densimetria e calorimetria diferencial de varredura (DSC). Também foram conduzidas simulações fluidodinâmicas computacionais no *software* Comsol *Multiphysics* 6.0 utilizando o método *level set*, com foco em reproduzir a interface inicial do fluido no reômetro. Os resultados mostraram que o modelo proposto representou de forma satisfatória o aumento de densidade e da contração total do óleo durante o resfriamento, com maiores contrações observadas nas amostras com maior teor de parafinas. Por outro lado, as contrações radiais experimentais foram mais acentuadas nas menores concentrações e taxas de resfriamento. A diferença entre as contrações total e radial permitiu estimar a fração de vazios, que se mostrou mais significativa nas maiores concentrações de parafina e somente ocorreu após o início da cristalização. As simulações confirmaram que o método *level set* representou com eficácia a interface, revelando um perfil coerente de pressão negativa no interior do líquido, compatível com o deslocamento da interface em sua direção. Por fim, a análise da viscosidade cinemática demonstrou que maiores viscosidades dinâmicas reduzem a velocidade de

escoamento da interface, e menores densidades resultam em curvaturas menos acentuadas, devido à diminuição do gradiente de pressão. Assim, a metodologia experimental se mostrou eficiente na quantificação dos vazios, e as simulações numéricas foram capazes de representar adequadamente o comportamento da interface observada experimentalmente.

Palavras-chave: óleo parafínico; gelificação; formação de vazios; contração; CFD; *level set*.

## ABSTRACT

PEREIRA, Pedro Tavares; SOUZA, Marcio Nele de; GUIMARÃES, André da Silva. **Estudo da contração térmica e formação de vazios na garantia de escoamento de petróleos parafínicos**. Rio de Janeiro, 2025. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Engenharia Química) com ênfase na área de Engenharia de Petróleo - Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2025.

During operational shutdowns, offshore waxy oil production faces challenges related to wax crystallization at low temperatures, which leads to gelation of the fluid and clogging of pipelines. The resulting gel exhibits elasto-viscoplastic thixotropic behavior and is prone to void formation. When such voids are neglected by conventional models, they contribute to the overestimation of restart pressure and increased operational costs. In this context, the present work aims to quantify the voids formed in model waxy oil samples in a rheometer, in addition to simulating the initial fluid–air interface of the process. For this purpose, samples with 5%, 12.5%, and 20% w/w wax concentrations were cooled in a parallel plate rheometer from 80 °C to 4 °C at rates of 1 °C/min and 10 °C/min, enabling the measurement of radial contraction through photographic analysis. In parallel, a density-based model was proposed to estimate the total volumetric contraction of the oil, and tests of density and differential scanning calorimetry (DSC) were performed. Computational fluid dynamics (CFD) simulations were also carried out using the *level set* method in the Comsol Multiphysics 6.0 software, with a focus on reproducing the initial fluid interface in the rheometer. The results showed that the proposed model satisfactorily captured the increase in density and total contraction of the oil during cooling, with higher contractions observed in samples with greater wax content. In contrast, radial contractions were more pronounced at lower concentrations and cooling rates. The difference between total and radial contractions allowed for the estimation of void fractions, which were more significant at higher wax concentrations and only occurred after the onset of crystallization. The simulations confirmed that the *level set* method effectively represented the interface, revealing a coherent profile of negative pressure within the liquid, consistent with interface displacement. Finally, the kinematic viscosity analysis showed that higher dynamic viscosities reduced the interface flow velocity, while lower densities resulted in less pronounced curvatures due to a reduced pressure gradient. Thus, the experimental methodology proved



effective in quantifying the voids, and the numerical simulations successfully represented the interface behavior observed experimentally.

Keywords: waxy oil; gelation; void formation; shrinkage; CFD; level set.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Setup para obtenção das fotografias da interface do óleo no reômetro. ....	33
Figura 2: Representação dos volumes dos troncos de cone ( $V_i$ ). ....	35
Figura 3: Geometria e regiões da simulação no COMSOL <i>Multiphysics</i> . ....	37
Figura 4: Malha inicial do estudo de convergência de malha contendo 1925 elementos. ....	38
Figura 5: Malha 4 contendo 15900 elementos. ....	43
Figura 6: Medida da força normal com a temperatura sob taxas de resfriamento de (a) 10°C/min e (b) 1°C/min em geometria placa-placa para concentrações de óleo modelo de 5, 12,5 e 20 % (m/m). ....	45
Figura 7: Medidas de densidade com a temperatura para o óleo puro e o óleo modelo de 12,5 % m/m. ....	48
Figura 8: Fração Cristalizada para o óleo parafínico com concentração inicial de 5%, 12,5% e 20% m/m. ....	49
Figura 9: Modelo de densidade em função da temperatura para o resfriamento dos óleos parafínicos. ....	50
Figura 10: Contração volumétrica a partir do modelo de densidade em função da temperatura dos óleos parafínicos. ....	51
Figura 11: Comparação das densidades entre modelo proposto e os dados experimentais para o óleo parafínico contendo 12,5% (m/m). ....	52
Figura 12: Contração radial volumétrica a partir das fotografias à taxa de resfriamento de (a) 1°C/min e (b) 10°C/min. ....	53
Figura 13: Fração de vazios formados durante o resfriamento para os óleos parafínicos a 5%, 12,5% e 20% m/m. ....	53
Figura 14: Gráficos do a) módulo da velocidade e da b) função <i>level set</i> ( $\phi$ ) para o Malha 1 (1925 elementos de malha). ....	55
Figura 15: Gráficos do a) módulo da velocidade e da b) função <i>level set</i> ( $\phi$ ) para o Malha 2 (3968 elementos de malha). ....	55
Figura 16: Gráficos do a) módulo da velocidade e da b) função <i>level set</i> ( $\phi$ ) para o Malha 3 (8226 elementos de malha). ....	55
Figura 17: Gráficos do a) módulo da velocidade e da b) função <i>level set</i> ( $\phi$ ) para o Malha 4 (15900 elementos de malha). ....	56
Figura 18: Média da função do <i>level set</i> ( $\phi_{\text{médio}}$ ) para o estudo de convergência de malha -	

Malha (n° de elementos de malha). .....	56
Figura 19: Comparação das interfaces do estudo de convergência de malha. ....	57
Figura 20: Malha 3 a ser usada nas próximas simulações. ....	58
Figura 21: Gráficos do módulo da velocidade para a) $f_h = 1$ , b) $f_h = 0.5$ , c) $f_h = 0.25$ , d) $f_h = 0.12$ , e) $f_h = 0.06$ , f) $f_h = 0.03$ e g) $f_h = 0.01$ com $\gamma = 0,1$ m/s e $\theta_w = 30^\circ$ . ....	59
Figura 22: Média da função <i>level set</i> ( $\phi_{\text{médio}}$ ) ao longo do tempo no estudo paramétrico do comprimento de deslizamento: $\beta(f_h)$ . ....	60
Figura 23: Comparação das Interfaces do estudo da variação do comprimento de deslizamento: $\beta(f_h)$ . ....	62
Figura 24: Média da função <i>level set</i> ( $\phi_{\text{médio}}$ ) ao longo do tempo no estudo do parâmetro de reinicialização $\gamma$ . ....	63
Figura 25: Comparação das interfaces no estudo da variação do parâmetro de reinicialização $\gamma$ . ....	64
Figura 26: Formato das interfaces no estudo paramétrico do ângulo de contato $\theta_w$ . ....	65
Figura 27: Média da função <i>level set</i> ( $\phi_{\text{médio}}$ ) em função do tempo no estudo paramétrico do ângulo de contato $\theta_w$ . ....	66
Figura 28: Gráfico final do módulo da velocidade no estado de equilíbrio (m/s) da interface água-ar. ....	67
Figura 29: Gráfico final de pressão total manométrica (Pa) no estado de equilíbrio da interface água-ar. ....	68
Figura 30: Gráfico final de pressão hidrostática (Pa) no estado de equilíbrio da interface água-ar. ....	68
Figura 31: Gráfico final da função <i>level set</i> $\phi$ no estado de equilíbrio da interface água-ar. ..	69
Figura 32: Evolução da interface água-ar ao longo do tempo. ....	69
Figura 33: Média da função <i>level set</i> ( $\phi_{\text{médio}}$ ) em função do tempo no estudo paramétrico da viscosidade cinemática $\nu$ . ....	70
Figura 34: Formatos das interfaces no estudo paramétrico da viscosidade cinemática $\nu$ . ....	71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Plano experimental para ensaios no reômetro.

Tabela 2: Parâmetros utilizados no estudo de convergência de malha ( $h_{max-set}$  ∴ tamanho máximo do elemento,  $h_{min-set}$  ∴ tamanho mínimo do elemento,  $H$  ∴ taxa máxima de crescimento do elemento).

Tabela 3: Valores escolhidos para o estudo paramétrico.

Tabela 4: Resultados da temperatura de gelificação ( $T_{gel}$ ) pelo método NONR.

Tabela 5: Temperatura inicial de aparecimentos de cristal (TIAC) determinados a partir do DSC.

Tabela 6: Diferença entre Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais (TIAC) e da Temperatura de Gelificação ( $T_{gel}$ ) à taxa de resfriamento de 1 °C/min em função da concentração de parafinas.

Tabela 7: Contração volumétrica com a temperatura ( $\Delta V/V_0$ ) a partir do modelo de densidade.

Tabela 8: Norma  $\infty$  e tempo de simulação do estudo de convergência de malha

Tabela 9: Norma  $\infty$  e tempo de simulação do estudo paramétrico do comprimento de deslizamento:  $\beta(fh)$ .

Tabela 10: Norma  $\infty$  e tempo de simulação do estudo paramétrico do parâmetro de reinicialização  $\gamma$  ( $\theta_w=30^\circ$  e  $f_h=0,06$ )

Tabela 11: Valores utilizados para o estudo do parâmetro  $\nu$

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

TCC	Trabalho de Conclusão de Curso
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
$T_{gel}$	Temperatura de gelificação
TIAC	Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais
NONR	Não Oscilatório e Não Rotacional
CFD	Fluidodinâmica computacional
VOF	<i>Volume of Fluid</i>
MPLS	<i>Mass-Preserving Level Set</i>
CLSVOF	<i>Coupled Level Set and Volume of Fluid</i>
LS-C-CST	<i>Conservative Level Set Compressive Continuous Species Transfer</i>
CST	<i>Continuous Species Transfer</i>
CLAHE	<i>Contrast Limited Adaptive Histogram Equalization</i>
BDF	<i>Backward Differentiation Formula</i>
PARDISO	<i>Parallel Direct Sparse Solver</i>
DRX	Difração de Raio-X
EDO	Equação Diferencial Parcial

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\sigma_y$	Tensão limite de escoamento (Pa)
$R_t$	Raio da tubulação (mm)
$L_t$	Comprimento da tubulação (m)
$\Delta P_{min}$	Pressão mínima de partida (Pa)
$G'$	Módulo de armazenamento (Pa)
$G''$	Módulo de perda (Pa)
$T_{gel}$	Temperatura de gelificação (°C)
$R$	Raio da placa do reômetro (mm)
$d$	Relação entre número de pixels e tamanho do <i>gap</i> entre as placas (pixels mm <sup>-1</sup> )
$y_p$	Coordenada vertical do número de pixels (pixels)
$x_p$	Coordenada horizontal do número de pixels (pixels)
$R_p$	Pixel da extremidade da placa superior do reômetro (pixels)
$y_i$	Coordenada vertical dos pixels que contêm a interface (mm)
$x_i$	Coordenada horizontal dos pixels que contêm a interface (mm)
$V_i$	Volume de cada tronco de cone que compõe o volume total do fluido (cm <sup>3</sup> )
$V$	Volume total de fluido do reômetro (cm <sup>3</sup> )
$\rho$	Densidade (g cm <sup>-3</sup> )
$\rho_{\text{óleo}}$	Densidade do óleo puro (g cm <sup>-3</sup> )
$\rho_{pl}$	Densidade da parafina líquida (g cm <sup>-3</sup> )
$\rho_{ps}$	Densidade da parafina sólida (g cm <sup>-3</sup> )
$\phi_0$	Fração de parafinas totais (% m m <sup>-1</sup> )
$\phi_C$	Fração de parafinas cristalizadas (% m m <sup>-1</sup> )
$T$	Temperatura (°C)
$\Delta V/V_0$	Contração volumétrica (% v v <sup>-1</sup> )
$r$	Posição radial (mm)
$z$	Posição axial (mm)
$\mathbf{u}$	Vetor velocidade do fluido (m s <sup>-1</sup> )
$\partial$	Operador derivada parcial (-)
$t$	Tempo (s)
$\nabla$	Operador nabla (m <sup>-1</sup> )

$p$	Pressão (Pa)
$I$	Tensor identidade (-)
$K$	Tensor tensão viscosa (Pa)
$g$	Vetor aceleração da gravidade ( $m\ s^{-2}$ )
$\mu$	Viscosidade (Pa s)
$S$	Tensor taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ )
$F_{st}$	Força de tensão superficial ( $N\ m^{-3}$ )
$\phi$	Função do level set (-)
$\gamma$	Parâmetro de reinicialização ( $m\ s^{-1}$ )
$\varepsilon$	Parâmetro de espessura da interface (mm)
$n$	Vetor normal à parede (-)
$\sigma$	Tensão superficial ( $N\ m^{-1}$ )
$\delta$	Delta de Dirac ( $m^{-1}$ )
$\kappa$	Curvatura da interface ( $mm^{-1}$ )
$n_{int}$	Vetor normal à interface (-)
$\theta_w$	Ângulo de contato ( $^{\circ}$ )
$t$	Vetor tangente à parede (-)
$u_{slip}$	Vetor velocidade de deslizamento ( $m\ s^{-1}$ )
$\beta$	Comprimento de deslizamento (mm)
$K_n$	Projeção do tensor tensão viscosa na direção normal à parede (Pa)
$K_{nt}$	Projeção do tensor $K_n$ na direção tangente à parede (Pa)
$f_h$	Fator multiplicativo do comprimento de deslizamento (-)
$h_{wall}$	Tamanho do elemento de malha adjacente à parede (mm)
$\phi_0$	Valores iniciais da função <i>level set</i> calculados na inicialização de fases (-)
$D_{wi}$	Distância até a interface (mm)
$\phi_{médio}$	Média da função <i>level set</i> nas proximidades da interface (-)
$h_{max}$	Tamanho máximo do elemento de malha (mm)
$h_{min}$	Tamanho máximo do elemento de malha (mm)
$h_{max-set}$	Tamanho máximo permitido de elemento de malha (mm)
$h_{min-set}$	Tamanho mínimo permitido de elemento de malha (mm)
$H$	Taxa de crescimento do elemento de malha (-)
$u_{max}$	Máximo do módulo da velocidade ( $m\ s^{-1}$ )
$\nu$	Viscosidade cinemática ( $m^2\ s^{-1}$ )

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>19</b>
2.1 O ESTUDO DA FORMAÇÃO DE VAZIOS EM PETRÓLEOS PARAFÍNICOS .....	19
2.2 ESTUDO DA DINÂMICA DE INTERFACE ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL .....	26
<b>3 METODOLOGIA.....</b>	<b>31</b>
3.1 MATERIAIS .....	31
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	31
3.2.1 Protocolo de resfriamento no reômetro.....	32
3.2.2 Obtenção da temperatura de gelificação .....	32
3.2.3 Obtenção das fotografias da interface .....	33
3.2.4 Medição da contração e tratamento de imagem .....	33
3.2.5 Medição das densidades .....	35
3.2.6 Estudo de calorimetria diferencial de varredura para obtenção da fração cristalizada .....	36
3.3 SIMULAÇÕES NO COMSOL .....	36
3.3.1 Setup da simulação – Geometria, materiais e malha .....	37
3.3.2 Modelagem física do problema.....	38
3.3.3 Métodos numéricos.....	41
3.3.4 Estudo de Convergência de Malha .....	42
3.3.5 Estudo paramétrico .....	43
<b>4 RESULTADOS .....</b>	<b>45</b>
4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	45
4.1.1 Comparação entre a temperatura de cristalização e a temperatura de gelificação	45
4.1.2 Estudo da densidade e contração do óleo parafínico .....	47
4.1.3 Estudo da contração radial via processamento e análise das imagens .....	52
4.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO.....	54
4.2.1 Estudo de convergência de malha .....	54
4.2.2 Estudo paramétrico do comprimento de deslizamento $\beta(f_h)$ .....	58
4.2.3 Estudo do parâmetro de reinicialização $\gamma$ .....	62
4.2.4 Estudo paramétrico do ângulo de contato $\theta_w$ .....	65
4.2.5 Resultados da simulação final da interface água-ar.....	67



<b>4.2.6 Simulação com óleo – Variação da viscosidade cinemática <math>\nu</math> .....</b>	<b>70</b>
<b>5 CONCLUSÕES.....</b>	<b>72</b>
<b>6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>74</b>
<b>7 REFERÊNCIAS .....</b>	<b>75</b>
<b>APÊNDICE A – DENSIDADES CALCULADAS PELO MODELO DE DENSIDADE.....</b>	<b>79</b>
<b>APÊNDICE B – FOTOGRAFIAS DAS INTERFACES EXPERIMENTAIS NO REÔMETRO .....</b>	<b>81</b>

## 1 INTRODUÇÃO

O petróleo é composto por diversos compostos, dentre os quais estão as parafinas, aromáticos, asfaltenos, naftenos, resinas, entre outros. As parafinas são um dos principais responsáveis por problemas de garantia de escoamento durante a produção e transporte do petróleo. Nas condições pressão e temperatura de reservatório, as moléculas de parafina estão dissolvidas na fase óleo, comportando-se como um fluido Newtoniano, entretanto durante o escoamento pelas tubulações submarinas, o óleo parafínico sofre resfriamento devido às baixas temperaturas da água marítima ao redor. Ao atingir a temperatura mínima de aparecimento de cristais, ocorre a precipitação das parafinas, que pode levar ao processo de gelificação e entupimento das tubulações, especialmente em situações de parada operacional. O gel formado apresenta propriedades não newtonianas, como a presença de tensão limite de escoamento, o que exige a aplicação de uma pressão mínima para que o escoamento e a produção sejam retomados. Além disso, durante o resfriamento, o óleo parafínico sofre contração volumétrica, o que pode levar à formação de vazios no interior do gel (Chala; Sulaiman; Japper-Jaafar, 2018).

Nos modelos convencionais para estimação da pressão de reinício do processo de escoamento, o óleo parafínico é considerado um fluido monofásico e incompressível, levando a superestimativa da pressão de partida da tubulação por não levar em conta a formação de vazios. Isso provoca um superdimensionamento do sistema de bombeamento, levando a indústria a perdas de milhões de dólares (Chala; Sulaiman; Japper-Jaafar, 2018; Ravichandran; Husin; Sulaiman, 2025).

Modelos alternativos ao balanço convencional têm sido propostos na tentativa de prever com maior precisão a pressão de reinício em tubulações com óleo parafínico gelado. Alguns desses modelos, de caráter empírico, como o de Abedi *et al.* (2021), introduzem correções ao balanço de forças tradicional com base na fração de parafinas, buscando representar a formação de vazios na estrutura do gel. Outros estudos, como o de Tikariha, Sanyal e Kumar (2022), seguem uma abordagem numérica mais sofisticada, utilizando simulações com reologia não newtoniana para descrever o comportamento do gel. Apesar dos avanços, a repartida de tubulações de petróleo parafínico gelificado continua sendo um dos principais desafios da área há décadas, exigindo uma compreensão mais abrangente dos processos de gelificação e quebra do gel (Shinde; Tikariha; Kumar, 2023).

Apesar de reconhecida como uma consequência do resfriamento e da contração térmica do petróleo parafínico, a formação de vazios durante o processo de gelificação ainda é um fenômeno pouco estudado e de difícil quantificação. Há uma limitação na literatura quanto à

quantidade, localização e tamanho dos vazios ao longo da tubulação (Chala; Sulaiman; Japper-Jaafar, 2018). Além disso, os efeitos da compressibilidade induzida por vazios ainda não são plenamente compreendidos, sendo influenciados por múltiplos fatores como temperatura, pressão e presença de gases (Ravichandran; Husin; Sulaiman, 2025). Diante dessa incerteza, torna-se essencial aprofundar o estudo sobre a contração volumétrica e a formação de vazios no gel, de modo a fornecer subsídios experimentais e teóricos para o aprimoramento dos modelos de previsão da pressão de partida.

Deste modo, este trabalho propõe uma metodologia para quantificar a fração de vazios a partir da medição da contração volumétrica do óleo parafínico durante o resfriamento, por meio de ensaios realizados em reômetro. Adicionalmente, o trabalho desenvolve uma simulação do relaxamento de uma interface entre um fluido líquido e o ar ao seu redor nas condições experimentais a fim de avaliar a dinâmica da interface e o efeito dos principais parâmetros do modelo utilizado. Este estudo visa subsidiar estudos futuros voltados à modelagem numérica do processo de contração observado em laboratório.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 O ESTUDO DA FORMAÇÃO DE VAZIOS EM PETRÓLEOS PARAFÍNICOS

Segundo Chala, Sulaiman e Japper-Jaffar (2018), a repartida de tubulações gelificadas representa um desafio significativo para a produção de petróleo. No entanto, a maioria das correlações propostas para estimar o diferencial de pressão necessário à retomada do escoamento tende a superestimar esse valor, por desconsiderar fenômenos como a contração térmica e a formação de vazios no óleo. Nesse contexto, conforme ressaltado por Shinde e Kumar (2021), estudos mais recentes têm se voltado à investigação da gênese e quantificação desses vazios, com o intuito de aprimorar os modelos de previsão de pressão de repartida.

Abedi, Mendes e Mendes (2019) investigaram a relação entre a tensão limite de escoamento e o gradiente de pressão mínimo necessário para o escoamento de fluidos gelificados em tubulações. Para isso, os autores desenvolveram um sistema experimental composto por tubulações com o objetivo de aplicar um diferencial de pressão e testar o comportamento de dois tipos de materiais: um gel de cabelo comercial, classificado como não-tixotrópico, e uma suspensão de silicato (Laponite® RD), considerada tixotrópica.

Apesar desses materiais não representarem diretamente o petróleo parafínico, eles simulam suas propriedades relevantes, visto que óleos parafínicos podem apresentar comportamento tixotrópico devido à presença de parafinas, asfaltenos e resinas, como apontado por Struchkov *et al.* (2019). Com base nisso, o estudo de Abedi, Mendes e Mendes (2019) buscou verificar se a tixotropia estaria relacionada à superestimativa do valor da pressão de partida comumente reportada na literatura.

Os ensaios reológicos foram conduzidos em reômetros AR-G2 e ARES-G2 (TA Instruments), visando à determinação da tensão limite de escoamento. Nos testes com tubos, o procedimento envolvia o preenchimento completo da tubulação com o material, seguido de um tempo de repouso de 10 minutos para o gel de cabelo e 55 minutos para o silicato a fim de permitir a reestruturação da microestrutura do gel. A pressão era então elevada até um valor predefinido, sendo observado se ocorria escoamento após 1 hora. Caso não houvesse escoamento, o procedimento era repetido com diferentes valores de pressão. Tal abordagem é semelhante à utilizada por Oishi, Martins e Thompson (2017), que simularam escoamento de um fluido tixotrópico sobre um plano inclinado, demonstrando que o colapso da estrutura interna era necessário para o início do escoamento, caracterizando a tixotropia do material.

Para validar a metodologia experimental, os autores utilizaram um fluido Newtoniano como referência e compararam o gradiente de pressão com os valores previstos pela equação

de Hagen-Poiseuille. Com isso, foi determinado que o raio efetivo da tubulação era de 4,88 mm em vez de 5 mm, diferença atribuída a incerteza no processo de fabricação dos tubos.

Na sequência, Abedi, Mendes e Mendes (2019) avaliou a hipótese de se tratar ou não de um material tixotrópico por meio de ensaios reológicos em que se media a viscosidade a taxas de cisalhamento constantes em degraus. A cada 20 minutos alterava-se a taxa de cisalhamento, primeiro de maneira crescente e depois decrescente. O gel de cabelo apresentou alteração instantânea da viscosidade ao mudar de taxa de cisalhamento, com viscosidades compatíveis nos dois sentidos, indicando não dependência do tempo na medição, sendo um material não-tixotrópico. Por outro lado, o silicato apresentou um atraso da viscosidade para responder à mudança da taxa de cisalhamento, característico de tixotropia, e apresentou uma diferença de medição para a mesma taxa de cisalhamento nos dois sentidos. Isso poderia indicar irreversibilidade e, portanto, não se confirmaria um material tixotrópico, conforme definido por Mewis e Wagner (2009). Porém, é possível observar que não houve tempo suficiente para que as viscosidades atingissem o equilíbrio em cada degrau. Dessa forma, uma alternativa seria refazer o procedimento com maior tempo para cada taxa de cisalhamento.

Em seguida, os autores realizaram ensaios de *creep*, em que a tensão imposta permanece constante por 1 hora. Caso a taxa de cisalhamento caísse monotonamente para zero, a tensão aplicada era menor que a tensão limite de escoamento, pois não ocorreu escoamento. Com esse procedimento mediu-se a tensão limite de escoamento de cada material. Por último, utilizou-se o sistema com os tubos para medir o diferencial de pressão mínimo que promovesse o escoamento, o qual pode ser correlacionado com a tensão limite de escoamento medida por meio de um balanço de forças, resultando na Equação 1, na qual  $\sigma_y$  representa a tensão limite de escoamento,  $R_t$  e  $L_t$  o raio e comprimento do tubo, respectivamente, e  $\Delta P_{min}$  o diferencial de pressão entre o início e o final da tubulação.

$$\sigma_y = \frac{R_t}{2} \frac{\Delta P_{min}}{L_t} \quad (1)$$

A partir dos resultados, utilizando os dados de tensão limite de escoamento do reômetro e do diferencial de pressão, foi medido o raio efetivo por meio da Equação 1. Para o material não-tixotrópico, o raio efetivo medido foi de 4,52 mm, um valor 7,4% menor em relação ao raio de 4,88 mm. Já para o material tixotrópico, o raio efetivo obtido foi ainda 7% menor que o do material não-tixotrópico. Segundo os autores, apesar da diferença observada, este resultado é plausível uma vez que o raio efetivo deve depender do fluido que está escoando e da sua reologia.

Abedi, Mendes e Mendes (2019) concluem que os resultados experimentais obtidos foram consistentes com a equação de balanço de forças, contrariando parte da literatura que associa a superestimativa da pressão de partida em dutos contendo petróleo parafínico à tixotropia. No entanto, foi observado que o material tixotrópico apresentou um raio efetivo menor, o que implica uma superestimativa da tensão limite de escoamento. Assim, ainda que o ajuste do raio efetivo tenha permitido uma boa correlação com os dados, isso não é suficiente para eliminar completamente a influência da tixotropia, sugerindo que ela ainda pode contribuir parcialmente para o comportamento observado.

Já no trabalho de Abedi *et al.* (2021), os autores investigaram os efeitos da contração térmica do petróleo parafínico sobre a tensão limite de escoamento e a pressão de partida em sistemas gelificados. Tal análise se deu após os resultados prévios de Abedi, Mendes e Mendes (2019) que não evidenciaram correlação significativa entre tixotropia e a superestimativa da pressão de reinício de fluxo. O novo estudo, portanto, focou em compreender como a contração volumétrica afeta os parâmetros reológicos e o comportamento de escoamento após a gelificação.

Os primeiros ensaios reológicos objetivaram estudar a gelificação do óleo parafínico. Nesses ensaios, manteve-se a temperatura constante sem cisalhamento e depois resfriou-se a amostra a 4°C com cisalhamento, monitorando a viscosidade. Primeiramente, foi feito um ensaio com taxa de resfriamento e taxa de cisalhamento constante. Observou-se um aumento abrupto da viscosidade em uma determinada temperatura, definida como a Temperatura Inicial de Aparição de Cristais (TIAC) experimental. No entanto, tal valor foi inferior ao real, visto que a detecção por viscosimetria exige que uma fração mínima de parafina esteja cristalizada, conforme discutido também por Venkatesan, Singh e Fogler (2002). Métodos como microscopia e DSC, sugeridos por Japper-Jaafar, Bhaskoro e Mior (2016), permitem melhor estimativa da TIAC.

Em continuidade, os autores conduziram experimentos variando a temperatura inicial de resfriamento. Amostras expostas a temperaturas iniciais mais elevadas formaram géis mais robustos, indicando dependência da história térmica. Além disso, observou-se que manter a amostra a 60 °C por 1 h antes do resfriamento aumentou a viscosidade em cerca de três vezes, sugerindo perda de compostos voláteis. Quando o mesmo experimento foi repetido ciclicamente com a mesma amostra, verificou-se viscosidade crescente a cada ciclo, evidenciando um efeito de memória térmica no petróleo parafínico. Contudo, tal efeito também pode ser atribuído à volatilização das frações leves do óleo.

A partir dos ensaios preliminares de Abedi *et al.* (2021), o procedimento para medição

da tensão limite de escoamento foi definido. Utilizou-se um reômetro AR-G2 da *TA Instruments* e dois tipos de geometria: placas paralelas *crosshatched* e cilindros concêntricos ranhurados, de maneira a evitar o deslizamento do material. No procedimento é feito um resfriamento estático do petróleo parafínico por 1 hora até a temperatura final de 4°C. Para a geometria de placas, após 30 minutos de resfriamento, o *gap* foi reduzido de modo a compensar a contração volumétrica do petróleo. Após os 30 minutos restantes, o teste *creep* foi realizado para quebra do gel formado. Shinde e Kumar (2024) propuseram uma alternativa de fazer o resfriamento à força normal constante, em que o *gap* é compensado automaticamente. No caso da geometria cilíndrica, a amostra era carregada em excesso para garantir que mesmo após a contração ainda houvesse um volume suficiente da amostra para a realização do ensaio de quebra.

Os ensaios de *creep* revelaram discrepâncias entre as geometrias. Na de placas paralelas, obteve-se a quebra em uma faixa de tensão de entre 26 e 27 Pa, enquanto para o cilindro, obteve-se um resultado menor entre 16 e 17 Pa. As curvas obtidas sugeriram a possibilidade de escorregamento nas paredes do cilindro, possivelmente causado por vazios formados durante a contração térmica. Para o segundo tipo de petróleo utilizado, as medições apontaram tensões de escoamento entre 14 e 14,2 Pa para a geometria de placas e entre 10 e 10,3 Pa para a de cilindros. As curvas também indicaram escorregamento para a geometria de cilindros. Este resultado é contrário ao de Marinho *et al.* (2021), que identificou cilindros concêntricos ranhurados como a geometria com menor escorregamento entre as geometrias estudadas. Também foi avaliado o efeito do tempo de envelhecimento. Quando o tempo de resfriamento foi estendido de 1 h para 24 h, a tensão limite de escoamento aumentou cerca de 2 vezes, indicando que o envelhecimento promove maior estruturação do gel e aumento de resistência.

Para a medição da pressão de partida, Abedi *et al.* (2021) utilizou um aparato experimental idêntico ao utilizado em Abedi, Mendes e Mendes (2019), composto por uma tubulação imersa em banho a 4 °C. O sistema era previamente aquecido acima da TIAC e, após resfriado, era submetido a incrementos de pressão, observando a ocorrência do escoamento após 1 h. Caso não ocorresse, o tubo era esvaziado e o teste repetido. Os resultados de diferença de pressão medidos foram convertidos para tensão limite de escoamento pela Equação 1 de balanço e obteve-se 9,1 e 6,5 Pa para os petróleos 1 e 2, respectivamente. Esses valores foram consideravelmente inferiores àqueles obtidos nos ensaios reológicos.

Dessa maneira, Abedi *et al.* (2021) conclui em seu trabalho que a equação de balanço falha em prever corretamente a pressão de partida por negligenciar os efeitos da contração térmica do petróleo parafínico, o qual pode levar a perda de contato entre o óleo e a parede interna do tubo e presença de vazios internos no fluido, os quais leva a redução deste diferencial

de pressão. Dessa forma, o autor propõe um parâmetro de correção para a equação, chamado de fator de encolhimento, que deve ser função da fração de parafina e do nível de confinamento. Entretanto, o autor apenas avalia o efeito da composição do petróleo. Para obter dados para o novo parâmetro, foram realizados novamente os ensaios reológicos para determinação da tensão limite de escoamento e os procedimentos experimentais de pressão mínima de partida para frações entre 0 e 2% m/m parafina, porém com maiores temperaturas iniciais a fim de evitar a presença de cristais na amostra inicial.

Esta proposta é muito interessante ao tentar corrigir a pressão de partida. No entanto, outros fatores também devem ser estudados, como efeitos da geometria e taxa de resfriamento, que podem influenciar na localização, tamanho e quantidade dos vazios, afetando consequentemente a tensão limite de escoamento do material. Também se faz necessário ampliar a faixa dos parâmetros analisados. Outra limitação é a ausência de controle sobre os gradientes térmicos e composicionais ao longo do raio da tubulação durante o resfriamento, os quais podem gerar perfis radiais de tensão limite de escoamento. Por outro lado, os ensaios reológicos utilizam finas camadas de amostra com redução significativa desses gradientes e possibilidade de escorregamento, o que torna inadequada a comparação direta da tensão limite de escoamento entre os dois métodos. (Guimarães *et al.*, 2023; Mendes; Vinay; Coussot, 2017).

Shinde e Kumar (2021) propuseram e validaram uma nova metodologia para determinação da temperatura de gelificação de óleos parafinicos sem perturbação da rede de cristais, denominada método NONR (*nonoscillatory nonrotary*). Para isso, utilizaram um reômetro Anton Paar MCR 302 com sensor de força normal, aplicando a metodologia em amostras modelo contendo 10, 15 e 20% m/m de parafina. Neste método, o resfriamento é conduzido em regime quiescente, ou seja, sem imposição de cisalhamento. A amostra é carregada entre placas paralelas com *gap* fixo e a força normal exercida pela amostra sobre a placa superior, mantida estacionária, é monitorada em função da temperatura. Durante o resfriamento, ocorre uma contração do material devido a sua cristalização, formando um gel elastoviscoplástico. Como o volume se reduz enquanto o *gap* permanece constante, a força normal também se altera. Assim, o início da queda significativa da força normal indica o ponto de transição estrutural do sistema – definido como temperatura de gelificação.

Essa redução na força normal está ligada à formação da rede de cristais de parafina, provocando a contração térmica e a formação de vazios dentro do material. Isso resulta em uma redução de pressão, que faz a placa superior do reômetro ser puxada para baixo. Segundo Chala, Sulaiman e Japper-Jaafar (2018), TIAC é a temperatura em que durante o resfriamento surge o primeiro cristal, e com subsequente resfriamento é alcançada a temperatura de gelificação, em



que os cristais formam uma rede. Dessa forma, mesmo entre a TIAC e a temperatura de gelificação, a rede do gel ainda não se desenvolveu e, portanto, ainda não se observa variação significativa na força normal. Os experimentos com o método NONR foram realizados em triplicata e apresentaram boa repetibilidade.

No mesmo trabalho, Shinde e Kumar (2021) também avaliaram alguns efeitos sobre a medição da temperatura de gelificação pelo método NONR. Quanto à taxa de resfriamento, observou-se que taxas de resfriamento mais lentas favorecem a formação de menos núcleos com tamanhos maiores, enquanto taxas mais rápidas favorecem mais núcleos de tamanhos menores. Um resultado semelhante foi observado por Venkatesan *et al.* (2005). Dessa forma, em taxas mais lentas com mais tempo para as redes se formarem, resulta em maiores temperaturas de gelificação. Já quanto à concentração de parafina, quanto mais parafina, mais cristais e mais núcleos ocorrem no óleo parafínico promovendo a formação da rede de cristais mais rapidamente, levando a temperaturas de gelificação maiores. Também foi avaliado o efeito do *gap* e da geometria e foi observado que o valor da força normal depende da geometria utilizada, mas a temperatura de gelificação medida não se altera. Quanto ao *gap*, não houve efeito significativo do *gap* sobre a temperatura de gelificação.

Outros métodos de medição da temperatura de gelificação mais convencionais também foram realizados para comparação com o NONR (Abedi *et al.*, 2021). No primeiro, impôs-se uma tensão constante durante o resfriamento. Enquanto o óleo está em fase líquida, a taxa de cisalhamento medida é alta, porém ao atingir a temperatura de gelificação, há uma queda brusca nesta variável devido a formação do gel. Nesse método, idealmente a tensão não deve ser alta a ponto de evitar a formação da rede de cristais e nem deve estar abaixo do limite de sensibilidade do equipamento. Já no segundo método, impôs-se uma taxa de cisalhamento constante durante o resfriamento. Em temperaturas altas, o óleo é líquido e, portanto, a tensão medida é pequena. Porém ao atingir a temperatura de gelificação, há um aumento na resistência ao escoamento, fazendo a tensão aumentar bruscamente. Por último, foi avaliado cruzamento dos módulos  $G'$  (módulo de armazenamento) e  $G''$  (módulo de perda) em um ensaio oscilatório, assim como em Guimarães *et al.* (2023). Em temperaturas acima da  $T_{gel}$ ,  $G'' > G'$ , indicando um comportamento de líquido viscoso no material. Com o resfriamento, ocorre a formação de cristais e ambos os módulos começam a aumentar, mas a taxa de crescimento do  $G'$  é maior devido ao surgimento do comportamento sólido elástico do gel. Na temperatura em que  $G'$  e  $G''$  se cruzam, determina-se a temperatura de gelificação.

Após a comparação os métodos, Shinde e Kumar (2021) observaram que o NONR fornece resultados compatíveis com os demais, porém com uma vantagem fundamental:

permite realizar o resfriamento em regime puramente quiescente, sem qualquer perturbação da rede de cristais durante a formação do gel. Entre os métodos convencionais, o que apresentou maior temperatura de gelificação foi o de cisalhamento constante, já que a movimentação promove rearranjos que facilitam a formação da rede cristalina. Por outro lado, o método de tensão constante resultou na menor temperatura de gelificação, uma vez que no início da formação dos cristais, a taxa de cisalhamento é muito alta, destruindo os primeiros núcleos formados. O método do cruzamento dos módulos  $G'$  e  $G''$  foi o que mais se aproximou do NONR. Entretanto, apenas com o método NONR foi possível reproduzir o resfriamento sem perturbar a microestrutura da rede de cristais, ou seja, em estado quiescente.

Em outro trabalho, Shinde e Kumar (2024) também avaliaram os efeitos da contração e formação de vazios na medição da tensão limite de escoamento do óleo parafínico. Para isso foram propostos dois protocolos para o resfriamento do material no reômetro MCR 302 da Anton Paar, um com *gap* constante e outro com força normal constante e *gap* variável. No primeiro, como o *gap* se mantém constante, ocorre a contração do óleo parafínico, promovendo a formação de vazios. Esse fenômeno é evidenciado pela variação da força normal registrada na placa superior, assim como apresentado por Shinde e Kumar (2021). Acima da temperatura de gelificação, a força normal permanece estável, mas à medida que a temperatura diminui, há uma queda progressiva nos valores da força normal. Por outro lado, no protocolo com força normal constante, o equipamento ajusta automaticamente o *gap* entre as placas para manter a força normal próxima de zero durante o resfriamento. Com isso, a contração do material é compensada pela redução do *gap*, evitando a formação de vazios e permitindo uma estrutura de gel mais homogênea.

Após o resfriamento, Shinde e Kumar (2024) realizaram ensaios de quebra do gel em triplicata e os resultados de tensão limite de escoamento dos testes realizados com *gap* constante mostraram desvios-padrão bem maiores que os com força normal constante, que os autores atribuem à natureza randômica da formação de vazios. Como este processo é dinâmico, os lugares e tamanhos destes não podem ser controlados, dificultando a repetibilidade do ensaio. Outro ponto de destaque, é as tensões de escoamento obtidas com *gap* constante foram sistematicamente menores que as obtidas com força normal constante, reforçando a hipótese de que os vazios reduzem a resistência do gel ao escoamento.

Ainda no mesmo estudo, os autores investigaram o impacto da concentração de parafina e do histórico térmico. O aumento da fração de parafina resultou em géis mais estruturados, com maior densidade de cristais, exigindo tensões mais elevadas para provocar a ruptura da rede. Da mesma forma, temperaturas finais de resfriamento mais baixas promoveram maior

precipitação e organização da rede cristalina, elevando a tensão limite de escoamento, sendo esta tendência também observada por Guimarães *et al.* (2023). Shinde e Kumar (2024) também observaram que, quanto maior a fração de parafinas e menor a temperatura final, maior foi a diferença entre as tensões medidas pelos dois métodos, pois o efeito da contração térmica e formação de vazios se intensifica para o gel resfriado pelo protocolo a *gap* constante.

Já quanto ao tempo de envelhecimento, Shinde e Kumar (2024) observaram que a sua variação teve comportamento não condizente com a literatura na medição com *gap* constante, ocorrendo redução da tensão limite de escoamento na medida que o tempo de espera aumenta (Liu; Lu; Zhang, 2018; Marinho *et al.*, 2021). Por outro lado, com a força normal constante, o tempo de envelhecimento não afetou a medida nas escalas de tempo estudadas.

Ademais, também foi avaliado o efeito da taxa de resfriamento e os resultados mostraram que taxas mais lentas resultaram em tensões de escoamento mais elevadas, enquanto taxas mais rápidas geraram tensões menores. Isso ocorre porque, apesar da quantidade de parafina precipitada ser igual independente da taxa de resfriamento, com menores taxas há mais tempo para as parafinas se difundirem para a rede e formar cristais maiores. Por outro lado, em taxas rápidas formam-se mais núcleos de menores tamanhos, que está de acordo com o estudo de Andrade, Neto e Negrão (2017).

Por fim, os autores analisaram o efeito da rugosidade da geometria, comparando placas lisas e ranhuradas em ambas as metodologias. Os resultados mostraram que o uso de placas lisas resultou em tensões de escoamento sistematicamente menores, o que é atribuído ao escorregamento na superfície das placas. Essa conclusão é consistente com o estudo de Marinho *et al.* (2021). Ainda, a combinação *gap* constante com placa ranhurada produziu valores de tensão superiores àqueles obtidos com força normal constante e placa lisa, indicando que o escorregamento pode ter um impacto maior na redução da tensão medida do que a formação de vazios.

Com base nesses resultados, Shinde e Kumar (2024) concluíram que o protocolo com força normal constante combinado com placas ranhuradas representa a melhor abordagem para a medição precisa da tensão limite de escoamento em géis de óleos parafínicos. Essa configuração garante melhor homogeneidade estrutural, reduz a influência de vazios e elimina o escorregamento nas superfícies, fornecendo dados mais confiáveis e reproduzíveis.

## 2.2 ESTUDO DA DINÂMICA DE INTERFACE ATRAVÉS DA TÉCNICA DE FLUIDODINÂMICA COMPUTACIONAL

O escoamento bifásico é um tema amplamente estudado na mecânica dos fluidos devido

tanto à sua complexidade computacional quanto à sua relevância em diversas aplicações industriais. Na modelagem numérica por dinâmica dos fluidos computacional (CFD), o desafio central está na representação adequada da interface entre as fases. Duas abordagens amplamente utilizadas são os métodos *Volume of Fluid* (VOF) e *level set*, que se baseiam, respectivamente, na discretização por volumes finitos e elementos finitos. Apesar do método VOF ser amplamente reconhecido pela sua capacidade de garantir conservação de massa e pela robustez no rastreamento da interface, representada por uma função indicadora de fração volumétrica. No entanto, a natureza descontínua dessa variável dificulta a obtenção precisa de propriedades geométricas da interface, como curvatura e vetor normal. Como alternativa, o método *level set* se destaca por representar a interface de forma suave, como o contorno de nível de uma função contínua, o que permite o cálculo direto e preciso dessas propriedades. (Wen *et al.*, 2023; Yu; Leung, 2025).

No método clássico do *level set* uma função distância definia a interface, a qual sofria advecção para o seu movimento e reinicializada para manter suas propriedades e estabilidade, entretanto a conservação de massa não era garantida. Para contornar essa limitação, Olsson e Kreiss (2005) propuseram uma formulação conservativa do método *level set*. Nessa abordagem, a interface é representada por uma função do tipo Heaviside suavizada, que varia continuamente de 0 a 1 ao longo de uma zona de transição de espessura controlada. Além disso, foi introduzida uma etapa intermediária de reinicialização baseada na compressão da interface ao longo do vetor normal, mantendo a forma da interface estável ao longo do tempo. Essa reformulação melhorou significativamente a conservação de massa, mantendo as vantagens geométricas do método tradicional (Wen *et al.*, 2023).

Desde então, diversos avanços têm sido incorporados à versão conservativa do *level set*. Estudos mais recentes demonstram sua aplicação em malhas não estruturadas, uso com aproximações de ordem elevada, e acoplamento com fenômenos adicionais, como efeitos térmicos e forças capilares (Doherty; Phillips; Xie, 2023).

Um trabalho relevante no desenvolvimento de métodos para simulação de escoamentos bifásicos com interfaces móveis é o de Wen *et al.* (2023), que propõem uma formulação do método *level set* com conservação de massa, denominada *Mass-Preserving Level Set* (MPLS). Essa proposta surge como resposta direta às limitações do *level set* clássico, especialmente sua conhecida incapacidade de conservar massa ao longo do tempo, em particular sob intensas deformações da interface. Para contornar esse problema, os autores introduzem dois termos adicionais: um termo fonte na equação de advecção, responsável por corrigir as perdas de massa acumuladas, e outro na equação de reinicialização, destinado a preservar a espessura e o perfil

da interface sem afetar sua posição. Os autores distinguem claramente o papel desses dois parâmetros: enquanto o primeiro atua diretamente na advecção para corrigir perda de massa, o segundo apenas estabiliza a interface durante a reinicialização, mas não garante conservação de massa por si só.

A eficácia do método é demonstrada por meio de uma série de simulações de validação. No primeiro estudo, que envolve a advecção de uma interface em um campo de vórtice, em configurações bidimensionais e tridimensionais, os resultados obtidos com o MPLS foram comparados a dados da literatura, incluindo métodos como o CLSVOF e o VOF. Os resultados indicaram que, embora os métodos baseados em VOF apresentem maior fidelidade na reconstrução geométrica da interface, o método proposto demonstrou superior desempenho na conservação de massa. Em um segundo teste, simulando a ascensão e coalescência simultânea de duas gotas, observou-se que o MPLS não apenas conservou melhor a massa e a energia cinética total do sistema, como também preservou a simetria axial da interface com maior precisão que o CLSVOF, indicando boa estabilidade numérica e fidelidade física. Vale destacar que Yu *et al.* (2023) já haviam reportado bons resultados de conservação de massa com o método CLSVOF em simulações de bolhas ascendentes, o que reforça ainda mais a qualidade dos resultados obtidos com o MPLS, especialmente considerando sua formulação mais simples e puramente Euleriana.

Após a validação, Wen *et al.* (2023) aplicaram o método proposto em simulações mais complexas: o impacto de uma gota sobre uma piscina líquida e sobre uma fina camada de fluido. Esses testes envolvem fortes deformações da interface e, dependendo dos parâmetros do impacto da gota, pode ocorrer diversos fenômenos, como flutuação, formação de jatos ou respingos, ressalto do fluido ou coalescência, representando situações realistas de escoamentos multifásicos com mudanças topológicas. (Niroula; Nazir, 2024). Os resultados mostraram uma conservação de massa em torno de  $10^{-12}$  % e excelente estabilidade da interface. A comparação visual com imagens experimentais disponíveis na literatura confirmou a precisão da dinâmica capturada pela simulação, validando qualitativamente o modelo em regimes hidrodinâmicos não lineares.

Em outro estudo, Doherty, Phillips e Xie (2023) investigaram o escoamento multifásico de fluidos viscoelásticos usando o método *level set* conservativo com o método de elementos finitos. Na modelagem, foi introduzida uma tensão polimérica extra ao tensor de Cauchy pelos modelos de Oldroyd-B ou Giesekus, representando o comportamento viscoelástico do fluido, além de um termo de força de tensão superficial nas interfaces e a formulação do método *level set* conservativo para capturar a evolução da interface fluido-fluido. A discretização foi

realizada por meio de elementos finitos, utilizando a formulação de Galerkin com estabilizações específicas para a equação constitutiva viscoelástica, a qual é uma equação hiperbólica não linear sensível a altos números de Weissenberg.

A fim de validar o modelo proposto, os autores realizaram comparações com dados de referência em três casos distintos de simulação. Nos dois primeiros, foi investigada a ascensão de uma bolha em um fluido Newtoniano, com diferentes regimes hidrodinâmicos, conforme benchmarks clássicos da literatura de Hysing *et al.* (2009). Em ambos os casos, o método *level set* conservativo foi capaz de preservar a massa da bolha com precisão e reproduzir corretamente o comportamento esperado da interface, inclusive em cenários com deformações acentuadas. Os resultados obtidos demonstraram boa concordância com as métricas de referência, indicando que o método é eficaz para representar interfaces móveis altamente deformáveis em escoamentos bifásicos.

No terceiro caso da validação do modelo, Doherty, Phillips e Xie (2023) analisaram um escoamento de um único fluido viscoelástico ao redor de um cilindro fixo dentro de um canal com o propósito específico de validar a parte viscoelástica do modelo. Como se trata de um sistema monofásico, a função *level set* não foi utilizada nesse caso. Os resultados numéricos obtidos para o coeficiente de arrasto sobre o cilindro mostraram boa concordância com os dados de referência, inclusive para valores moderados do número de Weissenberg. O modelo manteve estabilidade e precisão mesmo diante do aumento das tensões poliméricas, o que reforça a robustez das estratégias de estabilização adotadas.

No último conjunto de simulações, os autores realizaram um estudo paramétrico envolvendo o escoamento de uma bolha em fluido viscoelástico, com o objetivo de avaliar a capacidade do modelo em lidar com diferentes condições reológicas e interfaciais. Esse tipo de abordagem já havia sido explorado anteriormente por Pillapakkam e Singh (2001), utilizando o método *level set* tradicional. No entanto, a formulação conservativa adotada por Doherty, Phillips e Xie (2023) apresentou desempenho superior na preservação da interface e na estabilidade das simulações, especialmente em cenários com deformações intensas. O modelo respondeu de forma coerente às variações impostas, reproduzindo os efeitos qualitativos esperados e mantendo a integridade da interface ao longo do tempo. Esses resultados reforçam o potencial do método *level set* conservativo como uma ferramenta eficaz e robusta para simulações multifásicas envolvendo fluidos com comportamento não newtoniano.

O trabalho de Yu e Leung (2025) propõe uma nova formulação numérica para simulação de escoamentos bifásicos incompressíveis com transferência de massa entre fases, o LS-C-CST, realizando um acoplamento do *level set* conservativo a uma nova formulação do *Continuous*

*Species Transfer* (CST) no *software* COMSOL Multiphysics 6.0 a fim de reduzir a instabilidade numérica do CST convencional próximo a interfaces para escoamentos dominados por convecção. Para isso, foi adicionado ao método convencional termos de difusão e compressão, proporcionando uma representação mais adequada dos saltos de concentração na interface de modo que fosse mais compatível com a abordagem conservativa do *level set*.

A fim de validar o modelo, foram realizados dois estudos. No primeiro, é realizado uma simulação de escoamento bifásico laminar entre placas paralelas sem transferência de massa. Os resultados apresentaram concordância com a solução analítica e permitiram realizar um estudo de convergência de malha. No segundo caso, é feito uma simulação de um escoamento em um canal capilar a fim de avaliar a capacidade do modelo proposto para lidar com descontinuidades de concentração em uma ampla faixa de velocidades convectivas. Os resultados mostraram que o modelo foi capaz de reproduzir os saltos de concentração da interface corretamente mesmo em escoamento dominados pela convecção.

Com a formulação LS-C-CST devidamente validada, Yu e Leung (2025) aplicam o modelo em dois estudos de caso com o objetivo de explorar sua capacidade em simular transferência de massa interfacial em condições mais complexas. No primeiro estudo de caso, avaliou-se o efeito da razão entre as viscosidades de uma fase óleo, que escoar em um canal, e uma fase aquosa, que se encontra estagnada em uma cavidade presente nesse canal, na transferência de massa de um soluto em direção à fase estagnada. Os resultados mostram que o aumento da razão de viscosidades intensifica a recirculação da fase aquosa dentro da cavidade, promovendo maior contato entre as fases e, consequentemente, aumentando a taxa de transferência de massa do soluto. Além disso, foi observado que a velocidade média da fase aquosa do interior da cavidade varia linearmente com o logaritmo da razão de viscosidades, evidenciando a influência direta da mobilidade relativa entre as fases no transporte interfacial.

No segundo estudo de caso, o modelo LS-C-CST foi aplicado em uma geometria representativa de um meio poroso bidimensional, reutilizada de um trabalho anterior dos mesmos autores (Yu e Leung, 2023). O modelo proposto foi capaz de simular a deformação da interface, a dissolução do soluto e o transporte ao longo de caminhos preferenciais, apresentando resultados estáveis e coerentes mesmo em uma malha porosa complexa.

### 3 METODOLOGIA

O procedimento consiste em duas etapas: uma experimental, que consiste em análises reológicas e métodos de quantificação da contração do óleo parafínico, e outra etapa de simulação utilizando o *software* COMSOL Multiphysics, para simular o relaxamento da interface fluido-ar no reômetro visando reproduzir futuramente o processo experimental de contração do óleo parafínico.

#### 3.1 MATERIAIS

O material de análise se trata de um óleo modelo, cujo preparo foi feito a partir de vaselina líquida da Isofar (Brasil) e parafina macrocristalina SASOL5405 da Sasol (África do Sul). A vaselina possui densidade relativa de 0.86 g/cm<sup>3</sup> e viscosidade cinemática de 22,5 mm<sup>2</sup>/s a 20 °C, enquanto a parafina possui ponto de fusão entre 53 e 55°C e 78% de hidrocarbonetos lineares, obtida no trabalho anterior de Freitas *et al.* (2018) utilizando uma amostra do mesmo lote.

Para o preparo da amostra, o óleo parafínico foi aquecido por um agitador magnético IKA C-MAG HS 7 (Alemanha) por cerca de 20 minutos a 120°C com agitação nível 2 para solubilizar a parafina no óleo. Antes de cada teste o óleo foi previamente aquecido sob as mesmas condições para garantir a ausência de cristais de parafina na amostra no início do experimento.

#### 3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Os experimentos realizados seguiram o plano experimental apresentado na Tabela 1, na qual foram escolhidas as taxas de resfriamento de 1 e 10°C/min e concentrações de 5%, 12,5% e 20% m/m de parafina. O efeito dessas variáveis foi estudado na variação de força normal e contração volumétrica durante o resfriamento.

**Tabela 1 – Plano experimental para ensaios no reômetro.**

Experimento	Taxas de resfriamento (°C/min)	Concentração (m/m%)
1	1	5
2	10	5
3	1	12,5
4	10	12,5
5	1	20
6	10	20

Fonte: elaboração própria.



### 3.2.1 Protocolo de resfriamento no reômetro

Os experimentos de contração foram realizados em um reômetro DHR-3 (TA Instruments, Alemanha) com geometria de placas paralelas de 40 mm de diâmetro. O tamanho da placa foi escolhido para o melhor ajuste da imagem à borda da geometria para capturar a contração.

No reômetro com a placa superior do reômetro levantada, a amostra de óleo parafinico foi inserida utilizando uma pipeta Pasteur. A temperatura do equipamento foi previamente ajustada para 50 °C, a fim de evitar a gelificação do óleo no momento do contato com a superfície. Em seguida, a placa superior foi abaixada até atingir um espaçamento de 1 mm entre as placas, e a temperatura foi elevada para 80 °C. Caso a quantidade de material fosse insuficiente, o volume era complementado com a pipeta. Em situações de excesso ou transbordamento, o material excedente era removido com auxílio de algodão.

O protocolo do reômetro foi estabelecido no *software* TRIOS da *TA Instruments*. O primeiro passo foi definido como uma etapa isotérmica à 80 °C por 5 minutos. Em seguida a temperatura foi reduzida até 4°C com uma taxa de resfriamento de 1 °C/min ou 10 °C/min sem haver cisalhamento do óleo parafinico. Dessa forma, a amostra permaneceu em estado quiescente durante todo o resfriamento.

### 3.2.2 Obtenção da temperatura de gelificação

Um parâmetro importante para a indústria de petróleo e gás é a temperatura de gelificação, pois a partir dela o óleo parafinico adquire características de sólido e torna um problema para o escoamento deste material. Portanto, a temperatura de gelificação ( $T_{gel}$ ) foi medida seguindo o método Não Oscilatório e Não Rotacional (NONR), desenvolvido por Shinde e Kumar (2021).

Na metodologia NONR, a força normal exercida sobre a placa superior do reômetro é monitorada durante o resfriamento do óleo parafinico. No início do resfriamento, a força normal é aproximadamente constante. Ao longo do processo, quando se atinge a TIAC, inicia-se a formação de cristais levando a gelificação, que causam um encolhimento da amostra. Com isso, o fluido exerce uma força sobre a placa superior a puxando-a. Como o *gap* foi definido em 1 mm, a placa superior se mantém fixa e uma força normal negativa é observada. Com isso, o início do processo de gelificação é marcado pelo surgimento abrupto de uma força normal negativa. Então, a temperatura em que há o desvio da força normal é definida como a temperatura de gelificação.

### 3.2.3 Obtenção das fotografias da interface

Com uma câmera microscópica Eakins (China) foram obtidas fotografias do óleo parafínico durante o resfriamento. Ela foi posicionada paralelamente às placas do reômetro, de modo a captar a interface entre o ar e o óleo e poder fazer medidas do encolhimento da parafina, como mostra a Figura 1. As fotos foram obtidas a cada 10 °C a partir da temperatura inicial de 80 °C até 10 °C e a última fotografia na temperatura final de 4°C.

**Figura 1: Setup para obtenção das fotografias da interface do óleo no reômetro.**



Fonte: elaboração própria.

### 3.2.4 Medição da contração e tratamento de imagem

Antes da quantificação da contração a partir das imagens, foi realizado um tratamento destas no *software* Fiji®. Tal *software* permite uma análise automatizada e reprodutível de grandes volumes de imagens, por meio de uma plataforma aberta e equipada com ferramentas avançadas para estudos atuais, conforme é apresentado por Schindelin *et al.* (2012).

Primeiro foi utilizado um filtro *Enhance Local Contrast*, que implementa o método CLAHE (*Contrast Limited Adaptive Histogram Equalization*) para realce do contraste localizado devido à dificuldade de determinar os contornos das bordas do óleo parafínico. Em seguida, as imagens foram rotacionadas para ajustar os eixos das coordenadas devido a erros de inclinação da câmera durante as fotografias. Por fim aplicou-se o filtro *Unsharp Mask* para reduzir a aparência de borrado das imagens e ressaltar os contornos.

Em cada imagem individualmente demarcou-se a interface entre o fluido e o ar com o

uso de uma mesa digitalizadora One by Wacom (Wacom, Japão) para maior precisão. A partir desta interface traçada, utilizou-se um macro para gerar uma tabela que continha todas as coordenadas dos pixels da imagem pelos quais a linha traçada passava, com pontos  $(x_p, y_p)$ .

Como o *gap* era fixado em 1 mm, a distância entre as placas sempre permitia calcular a relação de pixels e tamanho, dado por  $d$ , conforme a Equação 2.

$$d = y_{p_{placa superior}} - y_{p_{placa inferior}} [=] pixels/mm \quad (2)$$

Na Equação 2,  $y_{p_{placa superior}}$  e  $y_{p_{placa inferior}}$  representam as coordenadas  $y$  das placas superior e inferior do reômetro respectivamente.

Além disso, como a placa do reômetro possui um diâmetro conhecido, foi possível determinar o valor horizontal do pixel que continha a extremidade da placa superior. Valor dado por  $R_p$ .

Desta forma, a tabela fornecida pela macro poderia ser convertida em uma tabela com tamanhos na direção vertical e horizontal de cada ponto da interface, dados pelos pontos  $(x_i, y_i)$ , a partir das Transformadas 3 e 4:

$$y_i = 1 - \frac{y_{p_{placa superior}} - y_{p_i}}{d} [=] mm \quad (3)$$

$$x_i = R - \frac{R_p - x_{p_i}}{d} [=] mm \quad (4)$$

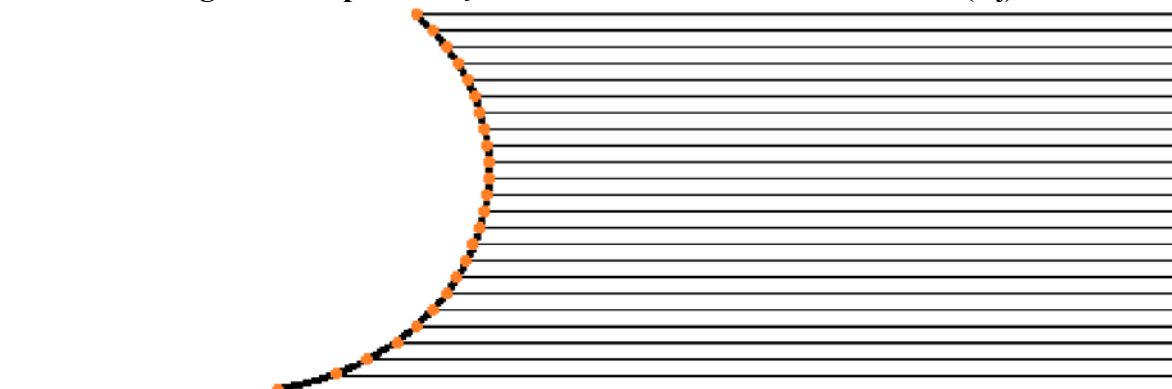
Assim, foi possível medir o volume do fluido a partir do volume de cada tronco de cone gerado pela rotação do segmento que liga dois pontos consecutivos da interface. Ou seja, dados dois pontos seguidos da tabela, traçou-se uma reta ligando-os e calculou o volume do sólido de revolução em torno do eixo central das placas do reômetro. Uma ilustração para melhor compreensão é apresentada na Figura 2. Este sólido de revolução se trata de um tronco de cone e desta maneira, podemos calcular o seu volume  $V_i$  a partir da Equação 5.

$$V_i = \frac{\pi}{3} (y_i - y_{i+1}) (x_i^2 + x_i x_{i+1} + x_{i+1}^2) \quad (5)$$

Portanto, para  $n$  pontos na tabela, o volume total  $V$  é dado pela Equação 6:

$$V = \sum V_i = \sum_{i=1}^{n-1} \left[ \frac{\pi}{3} (y_i - y_{i+1}) (x_i^2 + x_i x_{i+1} + x_{i+1}^2) \right] \quad (6)$$

**Figura 2: Representação dos volumes dos troncos de cone ( $V_i$ ).**



Fonte: elaboração própria.

Com o volume de fluido em cada imagem, pode-se calcular a contração como a variação relativa do volume em uma dada temperatura para o volume inicial, medida em valor percentual.

### 3.2.5 Medição das densidades

A massa específica do óleo puro e das amostras de óleo modelo foram medidas num densímetro SVM 3000 (Anton Paar, Austria). A amostra foi previamente aquecida e injetada no equipamento por meio de uma seringa. Partindo de 80°C, as densidades foram obtidas a cada 10 °C até a temperatura final de 4 °C. Em cada temperatura desejada, esperou-se o equilíbrio das propriedades para realizar a medição. No caso, dos óleos modelos a densidade foi medida somente até a temperatura de gelificação, pois o equipamento em questão não é adequado para medição de propriedades de sólidos.

A densidade da parafina sólida pura foi medida em triplicata em um densímetro Ultrapy 5000 da Anton Paar, utilizando N<sub>2</sub> como gás inerte. A partir da medição do volume de gás ocupado, é possível a determinação do volume do sólido e, conseqüentemente, da sua densidade.

O cálculo da densidade de uma mistura foi realizado conforme os estudos de Mehtora *et al.* (2020), seguindo a Equação 7, em que  $\phi_i$  é a fração do componente i.

$$\rho = \frac{1}{\sum \left( \frac{\phi_i}{\rho_i} \right)} \quad (7)$$

Para um óleo parafínico de fração  $\phi_0$  de parafinas totais e sendo  $\phi_c$  a fração de parafinas cristalizadas, a densidade pode ser escrita segundo a Equação 8, em que  $\rho_{pl}$  é a densidade da parafina líquida,  $\rho_{ps}$  é a densidade da parafina sólida e  $\rho_{oleo}$  é a densidade do óleo

puro.

$$\rho(T) = \frac{1}{\frac{(1 - \phi_0)}{\rho_{\text{óleo}}(T)} + \frac{[\phi_0 - \phi_c(T)]}{\rho_{pl}(T)} + \frac{\phi_c(T)}{\rho_{ps}}} \quad (8)$$

Com as densidades conhecidas, pode-se calcular a contração do óleo parafínico a cada temperatura a partir de uma variação volumétrica relativa com as densidades inicial ( $\rho_0$ ) e para uma dada temperatura ( $\rho$ ) do óleo parafínico, representada pela Equação 9.

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \frac{\left[ \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho(T)} \right]}{\frac{1}{\rho_0}} = \rho_0 \left[ \frac{1}{\rho_0} - \frac{1}{\rho(T)} \right] \quad (9)$$

### 3.2.6 Estudo de calorimetria diferencial de varredura para obtenção da fração cristalizada

Os ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) foram realizados em um  $\mu$ DSC EVO7 da Setaram Instrumentation (França), utilizando placas de alumínio padrão. O protocolo experimental consistiu no pré-aquecimento da amostra em estufa, seguido da pesagem de aproximadamente 100 mg. No equipamento, a amostra foi inicialmente mantida a 80 °C por 15 minutos, resfriada até -40 °C, mantida nessa temperatura por mais 15 minutos e, em seguida, reaquecida até 80 °C. As condições experimentais seguiram o plano experimental descrito na Tabela 1, com exceção da taxa de resfriamento, que foi fixada em 1 °C/min devido à limitação operacional do equipamento para taxas mais elevadas.

Dos resultados obtidos foram determinados a TIAC pelo método das tangentes e a fração de temperatura cristalizada de acordo como método de Chen *et al.* (2004). A entalpia de fusão da parafina pura corresponde a 198.3 J/g também determinada por DSC sob protocolo similar ao descrito para os óleos modelos.

### 3.3 SIMULAÇÕES NO COMSOL

A etapa da simulação foi realizada no Comsol *Multiphysics* 6.0 para reproduzir o relaxamento da interface fluido-ar visando obter a condição inicial do experimento. Para isso, foi utilizada uma geometria 2D com simetria axial devido ao formato cilindro das placas paralelas. O objetivo desse estudo é servir como base para posteriores estudos de contração do óleo, pois a etapa de geração da interface se configura como uma etapa não trivial, em que é estudado a conformação dos fluidos na interface através de uma simulação bifásica. O estudo

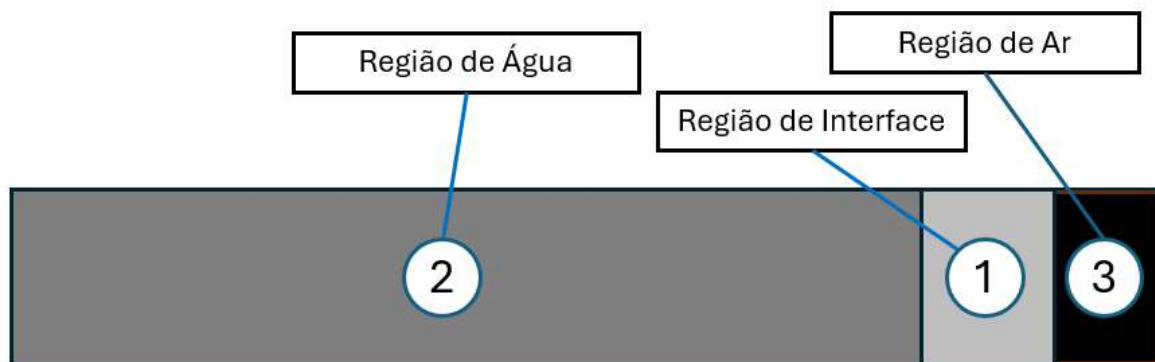
em questão se trata de uma simulação transiente em que é possível monitorar as mudanças da interface devido a ação das forças hidrostáticas e capilares. Os detalhes da simulação são descritos nas seções a seguir.

### 3.3.1 Setup da simulação – Geometria, materiais e malha

Com o propósito de simplificação, nas simulações, considerou-se uma geometria de placas paralelas de 20 mm de diâmetro e o fluido como água.

A geometria do problema consiste em um retângulo, uma vez que se trata de um problema 2D com simetria axial. O retângulo tem 1 mm de altura e 11 mm de raio. Na posição  $r = 10 \text{ mm}$ , foi delimitada a interface inicial da simulação entre os dois materiais utilizados, água e ar, por meio de uma linha vertical. Em torno da interface, entre  $r = 9,4 \text{ mm}$  e  $r = 10,5 \text{ mm}$ , traçou-se dois segmentos verticais para delimitar a região próxima da interface. Uma representação da geometria é apresentada na Figura 3.

**Figura 3: Geometria e regiões da simulação no COMSOL *Multiphysics*.**

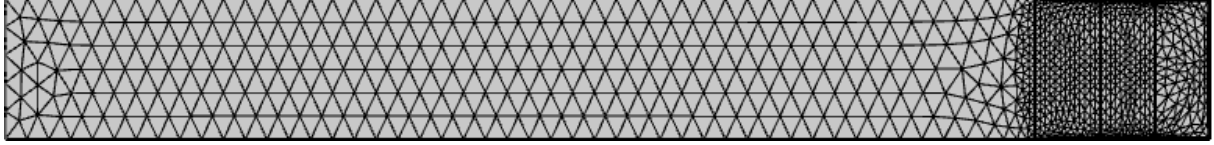


Fonte: elaboração própria.

Como mencionado anteriormente, foram utilizados água e ar como materiais, cujas propriedades foram obtidas do próprio COMSOL usando 1 atm e 293.15 K como pressão e temperatura de referência. Dessa maneira, a densidade e viscosidade da água foram de  $998,2 \text{ kg/m}^3$  e  $1,009 \text{ mPa.s}$ , enquanto os valores para o ar foram de  $1,204 \text{ kg/m}^3$  e  $1,814 \times 10^{-5} \text{ Pa.s}$ .

A malha foi gerada com elementos triangulares em todos os domínios. Porém, a região próxima da interface foi mais refinada pela importância de se obter uma interface precisa e pela região mais distante da interface não haver mudanças significativas nos perfis de velocidade, pressão e composição. Um exemplo de malha é apresentado na Figura 4, que se trata da malha inicial do estudo de convergência de malha.

**Figura 4: Malha inicial do estudo de convergência de malha contendo 1925 elementos.**



Fonte: elaboração própria.

### 3.3.2 Modelagem física do problema

Para retratar o fenômeno da interface do fluido, utilizou-se duas físicas: *Level Set* e *Creeping Flow*; e 2 *Multiphysics: Two-Phase Flow - Level Set* e *Wetted-Wall*.

No *Creeping Flow*, o COMSOL resolve equação de Navier-Stokes para os fluidos sem considerar os termos inerciais devido aos baixos números de Reynolds na região. A gravidade foi levada em conta na equação. Assim, a equação do movimento é representada pela Equação 10, em que  $\mathbf{u}$  é o vetor velocidade,  $\rho$  é a densidade do fluido,  $p$  é a pressão,  $\mathbf{I}$  é o tensor identidade,  $\mathbf{K}$  é o tensor tensão viscosa,  $\mathbf{g}$  é a aceleração gravitacional e  $\mathbf{F}_{st}$  é o termo de força de tensão superficial. Como se trata de fluidos Newtonianos, têm-se a Equação 11, em que  $\mathbf{S}$  é o tensor taxa de cisalhamento, definido na Equação 12, e  $\mu$  é a viscosidade do fluido. Ainda, a partir da equação da continuidade, chega-se à Equação 13.

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mathbf{K}] + \rho \mathbf{g} \quad (10)$$

$$\mathbf{K} = 2\mu\mathbf{S} - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u})\mathbf{I} \quad (11)$$

$$\mathbf{S} = \frac{1}{2}(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T) \quad (12)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (13)$$

Substituindo as Equações 11, 12 e 13 na Equação 10, obtém-se a expressão final da equação do movimento, dada pela Equação 14.

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} = \nabla \cdot [-p\mathbf{I} + \mu(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T)] + \rho \mathbf{g} + \mathbf{F}_{st} \quad (14)$$

A condição inicial foi dada como campo de velocidade nulo e campo de pressão atmosférico no ar e pressão hidrostática na água. O fluido foi considerado newtoniano e as propriedades foram obtidas do próprio material. As condições de contorno foram de simetria no contorno sobre o eixo central e não deslizamento nos contornos que divide o ar e o meio

externo.

Já no *Level Set*, definiu-se a região inicial de cada fluido por meio da variável  $\phi$  que varia de 0 a 1 para representar cada fluido e a transição entre eles na interface. As condições de contorno foram simetria axial para o contorno sobre o eixo central e sem escoamento nos contornos definidos como parede no *Creeping Flow*. Além disso, os parâmetros  $\gamma$ , chamado de parâmetro de reinicialização, e  $\varepsilon$ , parâmetro controlador da espessura da interface, tiveram seus valores atribuídos conforme a Equação 15, em que  $h_{max}$  é o tamanho máximo do elemento de malha no domínio do *level set*, e, inicialmente,  $\gamma = 0,1 \text{ m/s}$ .

$$\varepsilon = h_{max} \quad (15)$$

O método *level set* é amplamente usado na literatura em escoamentos multifásicos devido à sua capacidade de capturar de forma precisa os vetores normais e curvatura da interface e de lidar com mudanças topológicas de forma efetiva até mesmo com malhas não estruturadas, conforme explicado por Yu e Leung (2025). Para isso, este método se baseia na Equação 16, que combina um termo advectivo com um termo estabilização.

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \phi = \gamma \nabla \cdot \left( \varepsilon \nabla \phi - \phi(1 - \phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) \quad (16)$$

Em *Two-Phase Flow*, *level set*, determinou-se qual material está em cada região definida no *level set* e a propriedade dos materiais, que foram obtidos da própria biblioteca do *software*. A tensão superficial foi incluída na equação do momento, dessa forma, o termo  $\mathbf{F}_{st}$  foi adicionado ao lado direito da Equação 14. A força de tensão superficial por unidade de volume  $\mathbf{F}_{st}$  é expressa pela Equação 17 a seguir, em que  $\sigma$  é a tensão superficial entre as duas fases,  $\delta$  se trata da função delta de Dirac localizada na interface, aproximada pela expressão da Equação 19,  $\mathbf{n}_{int}$  é a normal à interface definida pela Equação 20 e  $\kappa$  é a curvatura da interface apresentada na Equação 18.

$$\mathbf{F}_{st} = \sigma \delta \kappa \mathbf{n}_{int} \quad (17)$$

$$\kappa = -\nabla \cdot \mathbf{n}_{int} \quad (18)$$

$$\delta = 6|\nabla \phi| |\phi(1 - \phi)| \quad (19)$$



$$\mathbf{n}_{int} = \frac{\nabla\phi}{|\nabla\phi|} \Big|_{\phi=0,5} \quad (20)$$

Ainda, as propriedades físicas de mistura são obtidas por uma relação linear com  $\phi$ . Como mostram as Equações 21 e 22.

$$\mu = \mu_1 + (\mu_2 - \mu_1)\phi \quad (21)$$

$$\rho = \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1)\phi \quad (22)$$

Por fim, em *Wetted Wall*, demarcou-se os contornos ao longo do qual a interface entre os fluidos pode se movimentar, que no caso são as placas superior e inferior do reômetro. Isso impõe uma sequência de condições de contornos, apresentadas nas equações a seguir, onde  $\mathbf{n}$  é o vetor normal à parede no sentido para fora do domínio,  $\mathbf{n}_{int}$  é o vetor normal à interface,  $\theta_w$  é o ângulo de contato entre a interface e a parede na região contendo água,  $\mathbf{t}$  é o vetor tangente à parede,  $\mathbf{u}_{slip}$  é a velocidade do fluido de deslizamento na parede,  $\beta$  é o comprimento de deslizamento (*slip lenght*) e  $f_h$  é um fator multiplicativo. As equações 23 e 24 definem  $\mathbf{K}_n$  como a projeção da ação do tensor  $\mathbf{K}$  na direção normal à parede e  $\mathbf{K}_{nt}$  como a decomposição do vetor  $\mathbf{K}_n$  na direção tangencial à parede, respectivamente. A Equação 26 fornece a condição de contorno que relaciona a tensão tangencial à parede com a diferença entre o ângulo de contato dinâmico com o ângulo de contato estático, inicialmente definido como  $30^\circ$ , e a velocidade de deslizamento tangencial à parede, calculado pela Equação 27. O parâmetro  $\beta$  é denominado comprimento de deslizamento e é determinado a partir do produto do fator  $f_h$ , inicialmente definido como 0,25, e  $h_{wall}$ , que é uma métrica do tamanho da malha na direção normal à parede, avaliada localmente nos elementos adjacentes ao contorno.

$$\mathbf{K}_n = \mathbf{K}\mathbf{n} \quad (23)$$

$$\mathbf{K}_{nt} = \mathbf{K}_n - (\mathbf{K}_n \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \quad (24)$$

$$\beta = f_h h_{wall} \quad (25)$$

$$\mathbf{K}_{nt} = \sigma \delta(\mathbf{n} \cdot \mathbf{n}_{int} + \cos(\theta_w))(\mathbf{n}_{int} \cdot \mathbf{t})\mathbf{t} - \frac{\mu}{\beta} \mathbf{u}_{slip} \quad (26)$$

$$\mathbf{u}_{slip} = \mathbf{u} - (\mathbf{u} \cdot \mathbf{n})\mathbf{n} \quad (27)$$

Além da condição de deslizamento dada pelo *Wetted Wall* nos contornos das placas do reômetro, nas demais superfícies sólidas, como as fronteiras externas da região do ar, utilizou-se a condição de não deslizamento, conforme a Equação 28. Em todos os contornos, foi considerado fluxo normal nulo tanto para a velocidade quanto para a  $\phi$ , conforme as Equações 30 e 31.

$$\mathbf{u} = 0 \quad (29)$$

$$\mathbf{n} \cdot \left( \varepsilon \nabla \phi - \phi(1 - \phi) \frac{\nabla \phi}{|\nabla \phi|} \right) = 0 \quad (30)$$

$$\mathbf{u} \cdot \mathbf{n} = 0 \quad (31)$$

### 3.3.3 Métodos numéricos

A simulação foi transiente com inicialização das fases, requisito do *level set* com função de calcular o campo escalar inicial de  $\phi$ , representado por  $\phi_0$ , a partir das Equações 32 e 33 com base nos valores iniciais 0 ou 1 de  $\phi$  para cada fluido. A variável  $D_{wi}$  representa a distância de um ponto à interface inicial da simulação.

Se  $\phi > 0,5$ :

$$\phi_0 = \frac{1}{1 + e^{-D_{wi}/\varepsilon}} \quad (32)$$

Se  $\phi < 0,5$ :

$$\phi_0 = \frac{1}{1 + e^{D_{wi}/\varepsilon}} \quad (33)$$

O método de discretização utilizado pelo COMSOL é o Método de Elementos Finitos, sendo utilizada com aproximação de 1ª ordem para as variáveis do *level set*, de 2ª ordem para a velocidade e 1ª ordem para a pressão.

O método numérico utilizado para a integração no tempo das EDOs resultantes das discretizações das equações foi o *Backward Differentiation Formula*, de primeira (BDF-1) ou segunda ordem (BDF-2) (Yu; Leung, 2025). A simulação é iniciada com a ordem 1 (*Backward Euler*), e a ordem 2 é empregada automaticamente quando o solver avalia que a estimativa de

erro local está dentro da tolerância especificada. Quando o erro se aproxima do limite tolerável ou a rigidez do sistema aumenta, o solver retorna à ordem 1, que é mais robusta, embora tenha menor precisão. (COMSOL, 2025a).

A escolha da ordem do BDF está intimamente ligada ao controle do passo de tempo, que também é ajustado automaticamente ao longo da simulação com base na estimativa de erro. Passos de tempo maiores são permitidos quando a ordem 2 é usada (devido à sua maior precisão), enquanto a ordem 1 tende a operar com passos menores, para manter a estabilidade e satisfazer os critérios de tolerância (COMSOL, 2021; COMSOL, 2025a). Neste estudo, foi adotada uma tolerância relativa de  $10^{-3}$  para o solver transiente.

Utilizou-se o método Newton-Raphson para resolução dos sistemas não lineares das equações do modelo. Além disso, o modelo foi resolvido com uma abordagem fortemente acoplada a fim de obter uma solução mais robusta com menos iterações, uma vez que as variáveis dos modelos estão fortemente relacionadas. Já o solver linear foi o PARDISO, que realiza fatorações LU para a resolução de sistemas lineares que surgem nas iterações do Newton-Raphson e é ideal para matrizes esparsas. O uso deste solver reduz o tempo de simulação, porém utiliza mais memória computacional (COMSOL, 2021; COMSOL, 2025b).

Para avaliação do estado de equilíbrio atingido ter sido atingido ou não, avaliou-se a variável  $\phi_{médio}$  dado como uma média da variável  $\phi$  na região de interface, conforme a Equação 34 a seguir.

$$\phi_{médio} = \frac{\int \phi r dr dz}{\int r dr dz} \quad (34)$$

Ao longo da simulação, o movimento da interface proporciona uma variação do resultado da integral do numerador de  $\phi_{médio}$ , permitindo captar, portanto, o instante em que não se varia mais o campo escalar  $\phi$  e atingiu-se o equilíbrio.

Além disso, a cada 0,0025 s, a interface gráfica do COMSOL indicava por meio de um *plot* sobre a geometria a região em que  $\phi = 0,5$ , permitindo acompanhar a interface visualmente durante a simulação. A simulação foi calculada em um tempo suficiente para alcançar o estado de equilíbrio, dessa forma, o tempo final pode variar para cada simulação.

### 3.3.4 Estudo de Convergência de Malha

A fim de garantir a convergência do resultado das simulações, realizou-se um estudo de convergência de malha. Para isso, variou-se no COMSOL os parâmetros *maximum element size* ( $h_{max-set}$ ), *minimum element size* ( $h_{min-set}$ ) e *maximum element growth rate* ( $H$ ), ou seja, o

tamanho máximo e mínimo permitido de um elemento de malha em um domínio e a taxa de aumento do tamanho dos elementos ao passar de uma região menos refinada para uma mais refinada. Ao alterar estes parâmetros, o número total de elementos de malha variou aproximadamente em uma progressão geométrica conforme mostra a Tabela 2.

**Tabela 2: Parâmetros utilizados no estudo de convergência de malha**  
( $h_{max-set}$  : tamanho máximo do elemento,  $h_{min-set}$  : tamanho mínimo do elemento,  $H$  : taxa máxima de crescimento do elemento).

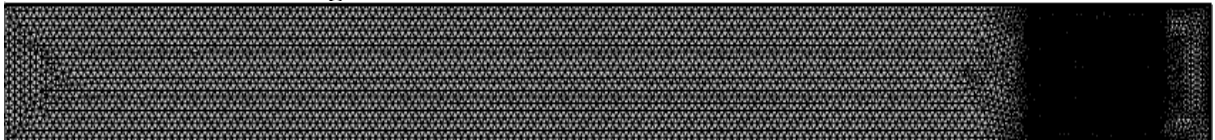
Região	Parâmetro	Malha 1	Malha 2	Malha 3	Malha 4
1 – Região de Interface	$h_{max-set}$ (mm)	0,06	0,045	0,03	0,02
	$h_{min-set}$ (mm)	0,003	0,002	0,001	0,0004
	$H$	1,2	1,15	1,13	1,1
2 – Região de Água	$h_{max-set}$ (mm)	0,2	0,12	0,08	0,06
	$h_{min-set}$ (mm)	0,007	0,005	0,004	0,003
	$H$	1,4	1,3	1,25	1,2
3 – Região de Ar	$h_{max-set}$ (mm)	0,1	0,08	0,06	0,04
	$h_{min-set}$ (mm)	0,005	0,004	0,003	0,002
	$H$	1,3	1,25	1,2	1,15
Todo o domínio	Nº de elementos	1925	3968	8226	15900

Fonte: elaboração própria.

O *software* possui a malha do tipo “fluidodinâmica” com graus de refino que variam de “extremamente grosseiro” até “extremamente refinado”, possuindo diversos parâmetros em cada um. O grau de refino, cujo  $h_{max-set}$  mais se aproximava do valor do  $h_{max-set}$  de cada malha, era utilizado para a obtenção dos outros parâmetros da malha.

A Malha 1 foi apresentada na Figura 4 e a Malha 4, a mais refinada, consta na Figura 5, permitindo visualizar o formato e tamanho dos elementos de malha.

**Figura 5: Malha 4 contendo 15900 elementos.**



Fonte: elaboração própria.

### 3.3.5 Estudo paramétrico

Dada a malha escolhida, a realização de um estudo paramétrico torna-se essencial para compreender a influência dos parâmetros dos modelos no comportamento da interface. Assim, os parâmetros  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\theta_w$  foram variados conforme a Tabela 3. Os valores iniciais dos

parâmetros utilizados nas simulações com  $\beta(f_h)$  foram de  $f_h = 0,25$ ;  $\gamma = 0,1$  m/s e  $\theta_w = 30^\circ$ . Após a escolha do valor mais adequado para um determinado parâmetro, esse valor foi adotado nas simulações seguintes, a fim de garantir maior representatividade física e consistência nos resultados.

**Tabela 3: Valores escolhidos para o estudo paramétrico.**

Parâmetro	Nomenclatura	Valores	Parâmetros fixados
$\beta(f_h)$	Comprimento de deslizamento	$f_h = 1, 0,5, 0,25, 0,12, 0,06, 0,03$ e $0,01$	$\gamma = 0,1$ e $\theta_w = 30^\circ$
$\gamma$	Parâmetro de reinicialização	$\gamma = 0,1, 0,01$ e $0,001$	$f_h = 0,06$ e $\theta_w = 30^\circ$
$\theta_w$	Ângulo de contato	$\theta_w = 30, 60$ e $90^\circ$	$\gamma = 0,001$ e $f_h = 0,06$

Fonte: elaboração própria.

A variação dos parâmetros foi realizada de forma sequencial e isolada, ou seja, cada parâmetro foi ajustado individualmente enquanto os demais eram mantidos fixos. Dessa forma, não se buscou um conjunto ótimo global por meio da variação simultânea de todos os parâmetros, mas sim a obtenção de valores representativos em etapas sucessivas, com base nos resultados obtidos em cada fase do estudo.

## 4 RESULTADOS

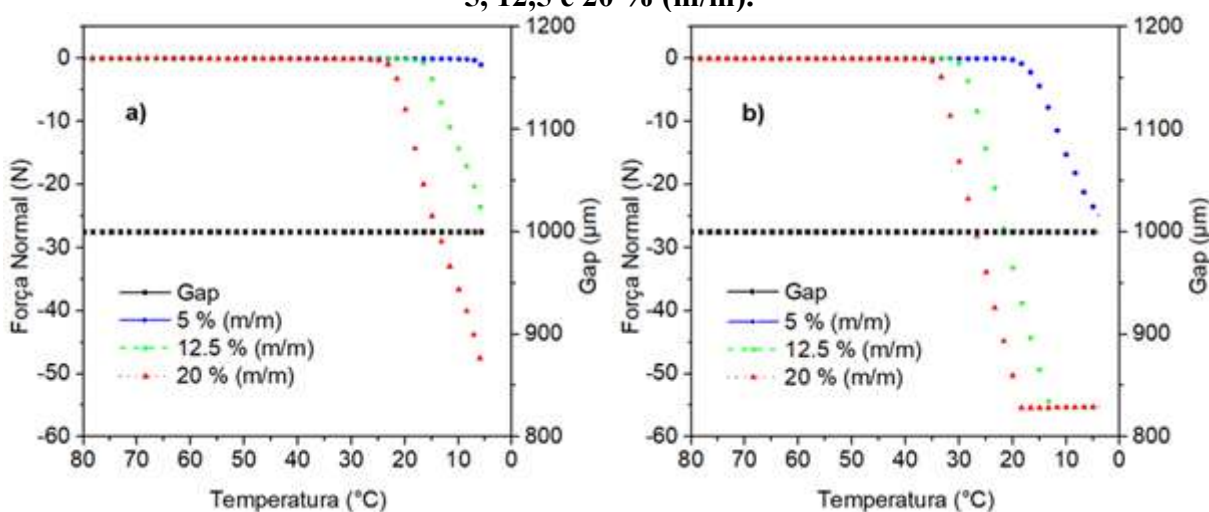
### 4.1 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 4.1.1 Comparação entre a temperatura de cristalização e a temperatura de gelificação

Com o resfriamento do óleo parafínico, a parafina se solidifica na forma de cristais e a temperatura em que o primeiro cristal é formado é denominada TIAC. O método NONR relaciona a força normal negativa exercida na placa superior do reômetro, a formação dos cristais e a gelificação. Entretanto, a medida obtida por esse método é relacionada à temperatura de gelificação ( $T_{gel}$ ), pois a formação inicial dos cristais não leva a efeitos significativos na força normal. Então, hipoteticamente, para que fosse possível a medição da TIAC por este método, o reômetro precisaria ter sensibilidade excessivamente alta, variando a força normal rapidamente após o primeiro cristal formado, o que não acontece. Dessa maneira, a temperatura de gelificação será menor que a TIAC.

Os resultados de força normal em função da temperatura medidos a partir do método NONR estão dispostos na Figura 6 para cada condição proposta no plano experimental, conforme a Tabela 1. E as temperaturas de gelificação, dadas pelo *onset* da força normal, estão apresentadas na Tabela 4.

**Figura 6: Medida da força normal com a temperatura sob taxas de resfriamento de (a) 10°C/min e (b) 1°C/min em geometria placa-placa para concentrações de óleo modelo de 5, 12,5 e 20 % (m/m).**



Fonte: elaboração própria.

O comportamento da força normal apresentado na Figura 6 se mostrou semelhante aos resultados de Shinde e Kumar (2021). Até o início da formação do gel, a força normal se

manteve aproximadamente constante, e após a gelificação houve uma queda abrupta, mostrando que o fluido passou a exercer uma força na placa superior do reômetro no sentido para baixo. Essa força diminuiu em uma taxa aproximadamente constante durante a gelificação e, em alguns dos resultados, atingiu um valor constante, que na verdade se trata do limite de medição do equipamento correspondente a  $\pm 50$  N.

**Tabela 4: Resultados da temperatura de gelificação ( $T_{gel}$ ) pelo método NONR.**

Concentração de parafina (%m/m)	$T_{gel}$ (°C) a 1°C/min	$T_{gel}$ (°C) a 10°C/min
5	16,77	6,66
12,5	28,70	13,81
20	33,74	22,01

Fonte: elaboração própria.

A partir dos resultados da temperatura de gelificação da Tabela 4, observa-se que com o aumento da concentração de parafinas, a temperatura de gelificação também se eleva. Esse comportamento foi igualmente reportado por Shinde e Kumar (2021) e Yang *et al.* (2013), e pode ser explicado pelo fato de que a condição de supersaturação das parafinas é atingida em temperaturas mais elevadas quando há maior concentração do sólido na mistura (Andrade; Neto; Negrão, 2017).

Além disso, o aumento da taxa de resfriamento resultou em uma redução significativa da temperatura de gelificação ( $> 10$  °C). Esse fenômeno pode ser explicado devido ao atraso na redução da temperatura do fluido em relação a taxa imposta pelo equipamento. No reômetro, a temperatura é controlada pela placa inferior do tipo Peltier. Assim, para a taxa de resfriamento de 10°C/min, não se pode garantir que todo o fluido está na temperatura da placa a todo instante e, consequentemente, há um atraso na cristalização e gelificação.

Para a medição da TIAC, realizou-se ensaios de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), pois este método permite identificar a formação dos cristais a partir da energia liberada neste processo. A taxa de resfriamento aplicada foi de 1°C/min e os resultados da TIAC estão na Tabela 5.

**Tabela 5: Temperatura inicial de aparecimentos de cristal (TIAC) determinados a partir do DSC.**

Concentração de parafina (m/m%)	TIAC (°C)
5	29,01
12,5	36,49
20	39,99

Fonte: elaboração própria.

Assim como a  $T_{gel}$ , o comportamento da TIAC também é crescente com a concentração de parafina, conforme é apresentado na Tabela 5. Este comportamento também foi observado em Yang *et al.* (2013) para testes de DSC. Ademais, as TIACs obtidas são maiores que a  $T_{gel}$ , pois a TIAC marca a formação do primeiro cristal de parafina, que leva à gelificação devido aos processos de nucleação e crescimento, conforme é explicado por Chala *et al.* (2018).

Vale ressaltar ainda que a diferença entre a TIAC e  $T_{gel}$ , aumentou com a redução da concentração de parafinas, como mostra a Tabela 6, sendo ambas as temperaturas medidas à taxa de resfriamento de 1 °C/min.

**Tabela 6: Diferença entre Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais (TIAC) e da Temperatura de Gelificação ( $T_{gel}$ ) à taxa de resfriamento de 1 °C/min em função da concentração de parafinas.**

Concentração de parafina (m/m%)	TIAC - $T_{gel}$ (°C)
5	12,24
12,5	7,79
20	6,25

Fonte: elaboração própria.

A redução da diferença entre a TIAC e a temperatura de gelificação, pode ser explicada pela quantidade de cristais formados e pela sensibilidade do reômetro na medição da força normal. Para uma mesma taxa de resfriamento, concentrações mais elevadas de parafinas resultam em maior cristalização em um mesmo intervalo de temperatura a partir da TIAC. Isso é evidenciado na Figura 8, onde se observa que o valor de  $\left|\frac{\partial \phi_c}{\partial T}\right|$  nas proximidades da TIAC aumenta com a concentração de parafina. Dessa forma, à medida que a concentração de parafinas aumenta, uma fração crítica de cristais é alcançada em temperaturas mais próximas da TIAC, sendo suficiente para provocar uma variação detectável de força normal no reômetro.

A cristalização de parafinas promove o aumento da força normal devido à contração do óleo parafínico, a qual está intimamente ligada à variação de densidade durante o resfriamento. Portanto, no tópico a seguir será investigado a influência da temperatura na densidade e contração dos óleos parafínicos.

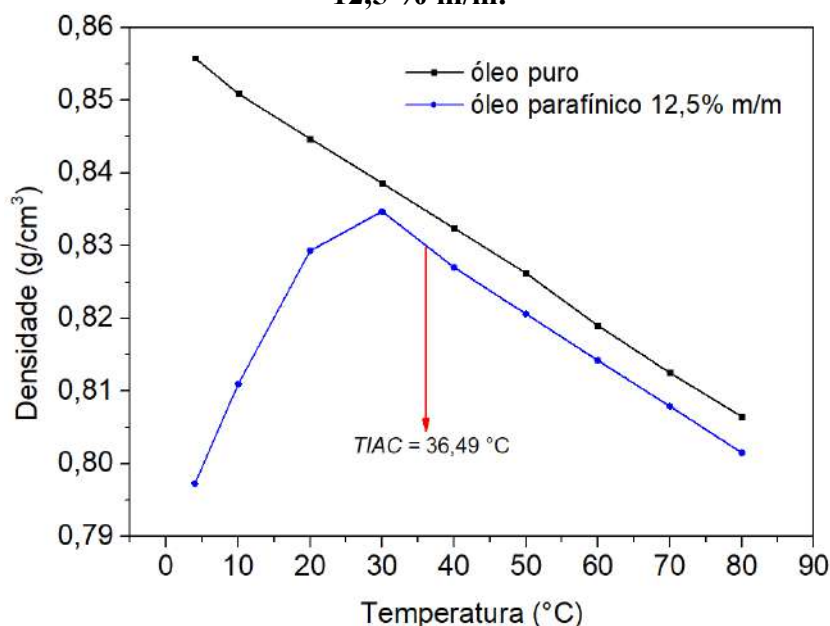
#### 4.1.2 Estudo da densidade e contração do óleo parafínico

Com o objetivo de propor um modelo representativo para a densidade do óleo parafínico, adotou-se uma abordagem teórico-experimental. Inicialmente, foram obtidos dados experimentais de densidade do óleo puro e da parafina sólida, além da fração de parafina



cristalizada ao longo do resfriamento. As densidades do óleo puro ( $\rho_{\text{óleo}}$ ) e do óleo parafínico a 12,5% m/m obtidas no densímetro SVM3000 são apresentadas na Figura 7, na qual a TIAC medida previamente se encontra demarcada.

**Figura 7: Medidas de densidade com a temperatura para o óleo puro e o óleo modelo de 12,5 % m/m.**



Fonte: elaboração própria.

Observa-se que a densidade do óleo puro aumenta com a diminuição da temperatura, comportamento coerente com o esperado para líquidos, cuja contração térmica leva à redução de volume e, conseqüentemente, elevação da densidade. Por outro lado, a densidade do óleo parafínico com 12,5% m/m apresentou um comportamento não monotônico ao longo do resfriamento. Embora inicialmente também tenha aumentado com a diminuição da temperatura, a partir de aproximadamente 30 °C passou a diminuir, o que contraria a tendência esperada.

Esse desvio é atribuído às limitações do método de medição utilizado. O densímetro SVM 3000 opera com base no princípio do tubo em U oscilatório, no qual se assume que o volume da amostra preenche completamente o volume da célula de medição. No entanto, após o início da gelificação, há formação de vazios no material devido à cristalização das parafinas, o que faz com que o volume real da amostra seja inferior ao da célula. Como consequência, o instrumento superestima o volume e subestima a densidade, resultando no comportamento anômalo observado.

Portanto, os dados de densidade para o óleo parafínico só devem ser considerados confiáveis até o início da gelificação. Em contraste, os dados referentes ao óleo puro permanecem válidos em toda a faixa de temperatura analisada, uma vez que este não sofre

cristalização.

Ajustando os valores da Figura 7 de densidade do óleo puro ( $\rho_{\text{óleo}}$ ) em função da temperatura como uma reta, obteve-se a seguinte relação com coeficiente de correlação  $r^2$  de 0,9995.

$$\rho_{\text{óleo}} = 0,8579 - 0,0006 \times T(^{\circ}\text{C})$$

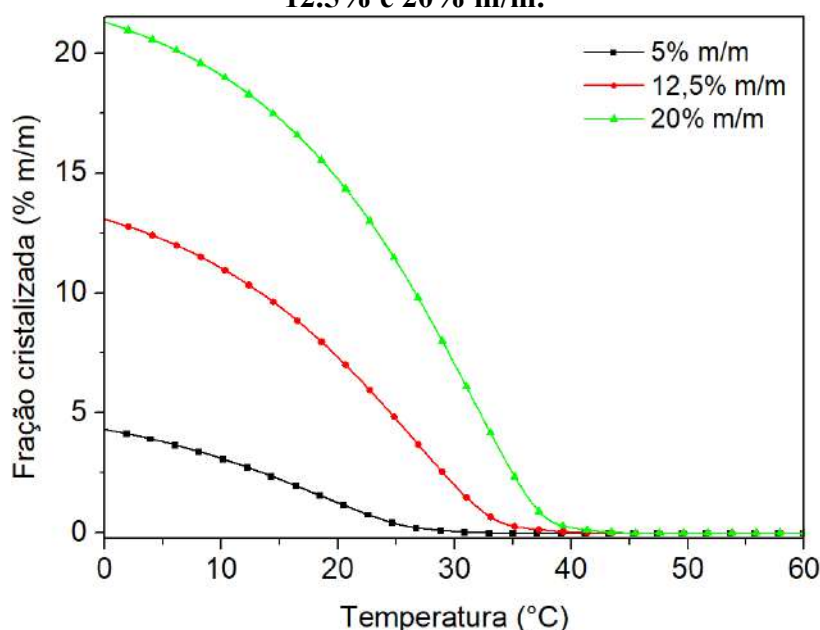
A densidade da parafina sólida ( $\rho_{PS}$ ) foi medida no picnômetro a gás Ultrapyc 5000 a 20°C e obteve-se um valor de 0,9045 g/cm<sup>3</sup>. A densidade da parafina sólida será aproximada para um valor constante. Esta aproximação é razoável, pois o coeficiente de expansão volumétrica de sólidos é sistematicamente menor que o de líquidos, que faz com que a densidade varie menos com a temperatura (Somano, 2022).

Para a parafina SASOL wax 5405 utilizada, Freitas *et al.* (2018) mostrou a partir de uma cromatografia gasosa que o número médio de átomos de carbono é de 34,5. De acordo com Mehrotra *et al.* (2020), a densidade da parafina líquida C<sub>29</sub> em g/cm<sup>3</sup> é dada pela correlação a seguir, em que  $T$  é a temperatura em °C. Apesar de não retratar o número médio exato de átomos de carbono, será usado tal expressão como um valor aproximado da densidade da parafina líquida.

$$\rho_{pl} = 0,8196 - 0,0006 T(^{\circ}\text{C})$$

A partir da Calorimetria Diferencial de Varredura, obteve-se o gráfico da Figura 8, que relaciona a fração de parafina cristalizada ( $\phi_c$ ) com a temperatura durante o resfriamento.

**Figura 8: Fração Cristalizada para o óleo parafínico com concentração inicial de 5%, 12.5% e 20% m/m.**

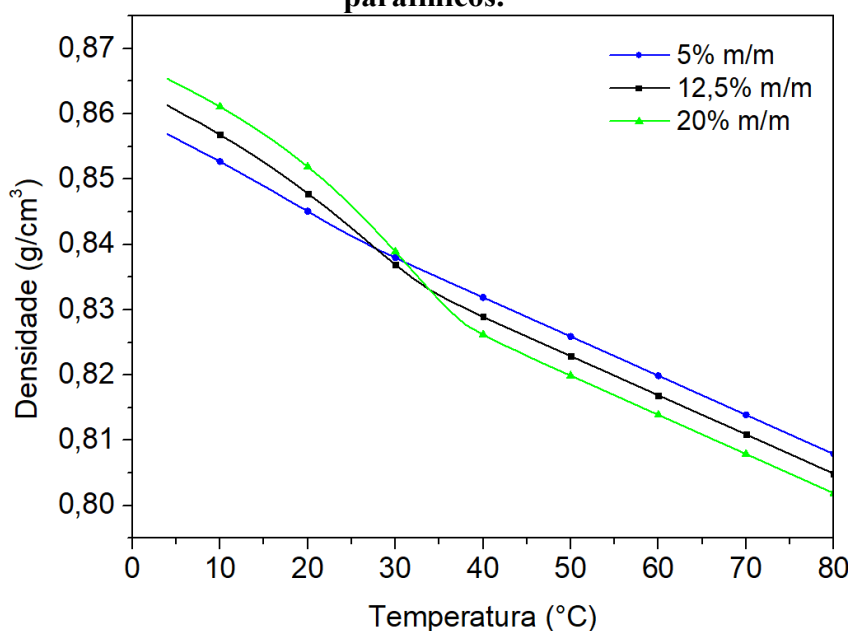


Fonte: elaboração própria.

Como pode-se observar na Figura 8, razão entre a fração cristalizada e fração de parafinas totais, aumenta com o acréscimo de parafina no óleo. Além disso, para as concentrações de parafina de 12,5% e 20% m/m, a fração cristalizada ultrapassou a fração total de parafinas. Isso pode ser explicado por transições sólido-sólido dos cristais, ocasionando em picos exotérmicos, conforme foi observado Chevallier *et al.* (2000) em seus estudos com Difração de Raios-X (DRX). Ainda poderia ocorrer devido a uma linha de base imprecisa na análise dos resultados do DSC, havendo modelagens mais rigorosas para considerar a variação de  $c_p$  do material e transições de fase, como no estudo de Fleming *et al.* (2017). Outro fator relevante é a possibilidade da cristalização de componentes dos óleos. Segundo Chevallier *et al.* (2000), durante o processo de mudança de fase de parafinas pequenas frações de alcanos de menor peso molecular cristalizam juntamente com os alcanos mais pesados.

Com os valores de densidade e fração de cada um dos componentes, realizou-se o cálculo da densidade dos óleos parafínicos contendo 5%, 12,5% e 20% m/m durante o resfriamento, conforme a Equação 8. Esses resultados de densidade estão apresentados em números no Apêndice A e ilustrados no gráfico da Figura 9.

**Figura 9: Modelo de densidade em função da temperatura para o resfriamento dos óleos parafínicos.**



Fonte: elaboração própria.

Os resultados de densidade do óleo parafínico se comportaram conforme o esperado. No início do resfriamento, em que não ocorre cristalização, a densidade apresenta variação linear. Com o início da cristalização das parafinas, observa-se um aumento mais abrupto da

densidade, resultado da formação de estruturas mais compactas. Ao final, quando a cristalização se completa, a densidade volta a seguir um perfil linear. Observou-se ainda que, quanto maior a fração de parafinas, mais pronunciado foi o aumento da densidade nesse intervalo, devido à maior quantidade de material cristalizado.

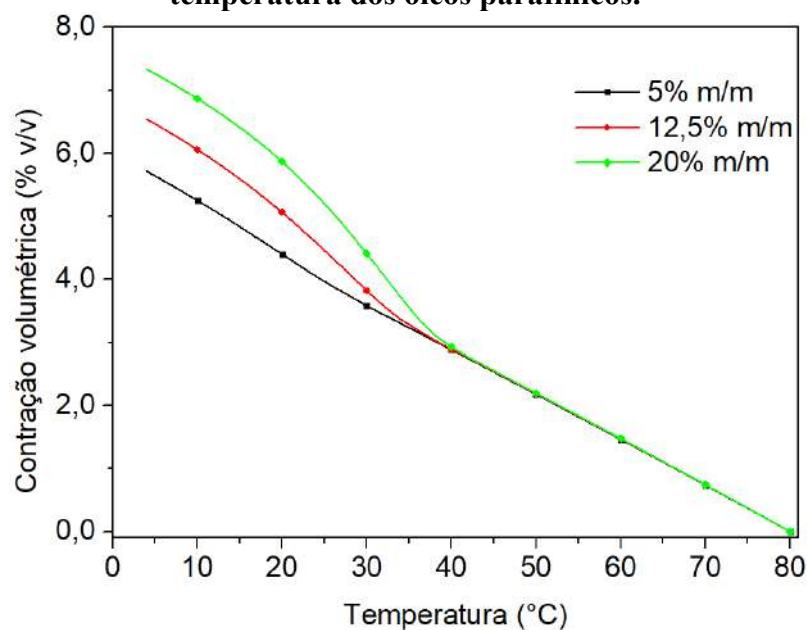
A partir dos resultados do modelo proposto, foi possível estimar a contração volumétrica do óleo parafínico em diferentes concentrações de parafina por meio da Equação 9 e os resultados estão apresentados na Tabela 7 e na Figura 10.

**Tabela 7: Contração volumétrica com a temperatura ( $\Delta V/V_0$ ) a partir do modelo de densidade.**

Temperatura (°C)	$\frac{\Delta V}{V_0}$ (5% m/m)	$\frac{\Delta V}{V_0}$ (12,5% m/m)	$\frac{\Delta V}{V_0}$ (20% m/m)
80	0,00%	0,00%	0,00%
70	0,74%	0,74%	0,74%
60	1,46%	1,47%	1,47%
50	2,18%	2,19%	2,20%
40	2,89%	2,90%	2,93%
30	3,59%	3,82%	4,41%
20	4,40%	5,06%	5,87%
10	5,25%	6,06%	6,87%
4	5,72%	6,54%	7,33%

Fonte: elaboração própria.

**Figura 10: Contração volumétrica a partir do modelo de densidade em função da temperatura dos óleos parafínicos.**

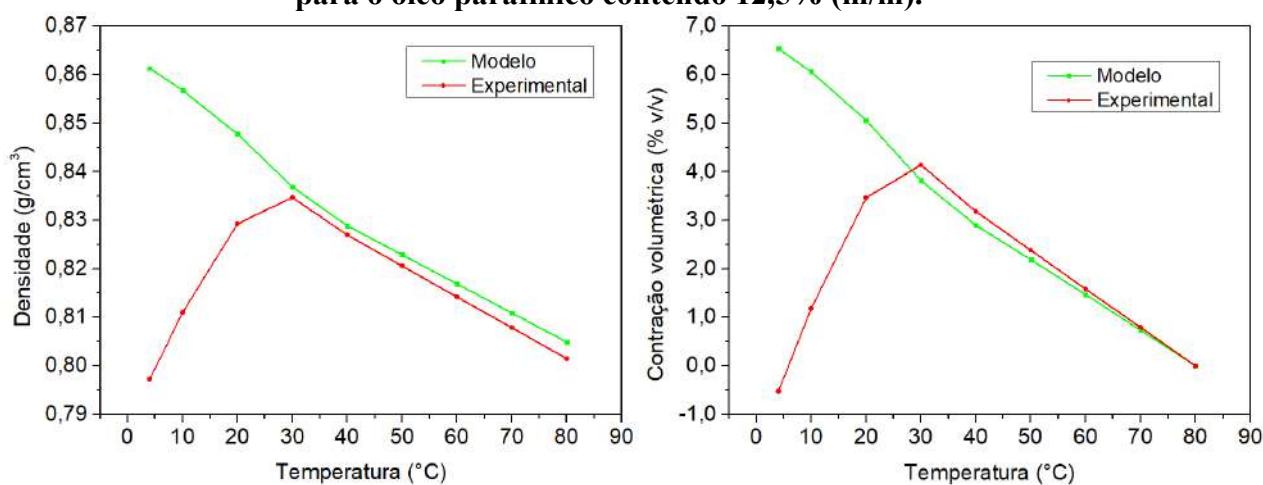


Fonte: elaboração própria.

Observa-se na Figura 10 que, em temperaturas mais elevadas, a contração volumétrica é praticamente a mesma entre as amostras com 5%, 12,5% e 20% m/m de parafina, indicando a ausência de cristalização nessa faixa. A partir da respectiva TIAC de cada composição, as parafinas começam a cristalizar, tornando a contração mais acentuada. Quanto maior a fração de parafina presente, maior o volume cristalizado durante o resfriamento e, conseqüentemente, mais intensa a contração volumétrica observada.

Na Figura 11, foi realizada uma comparação entre os resultados de densidade e contração volumétrica do modelo proposto e os dados experimentais do óleo parafínico a 12,5% m/m apresentados anteriormente na Figura 7, com o objetivo de validar a abordagem desenvolvida. Observa-se uma discordância dos resultados para temperaturas abaixo da  $T_{gel}$ , que ocorre devido ao método utilizado no densímetro o qual não é apropriado para materiais com vazios, conforme discutido anteriormente. Já para temperaturas superiores à  $T_{gel}$ , o modelo mostrou ótima concordância com os dados de densidade e contração experimentais.

**Figura 11: Comparação das densidades entre modelo proposto e os dados experimentais para o óleo parafínico contendo 12,5% (m/m).**



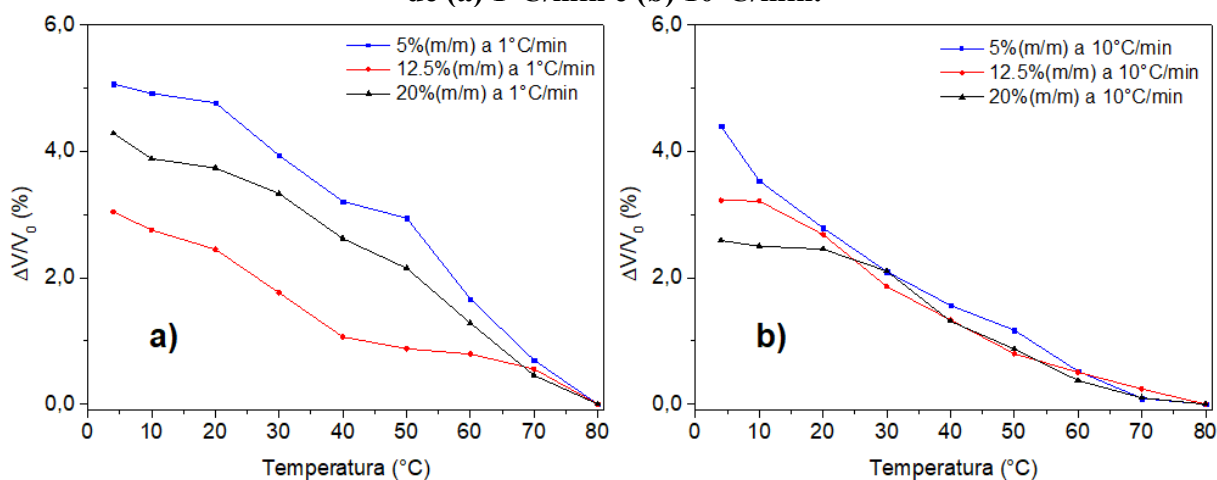
Fonte: elaboração própria.

#### 4.1.3 Estudo da contração radial via processamento e análise das imagens

Após quantificar a contração total do óleo parafínico, é importante separá-la em dois tipos: contração externa e formação de vazios internos. No reômetro isso se traduz em uma contração radial, com o encolhimento das bordas do fluido, e formação de vazios, cuja visualização é inviável pela metodologia das fotografias.

Dessa maneira, a partir das fotografias apresentadas no Apêndice B, foi possível monitorar a interface da borda do reômetro, entre o óleo parafínico e o ar, a fim de obter dados de contração radial do óleo parafínico, que estão apresentados na Figura 12.

**Figura 12: Contração radial volumétrica a partir das fotografias à taxa de resfriamento de (a) 1°C/min e (b) 10°C/min.**

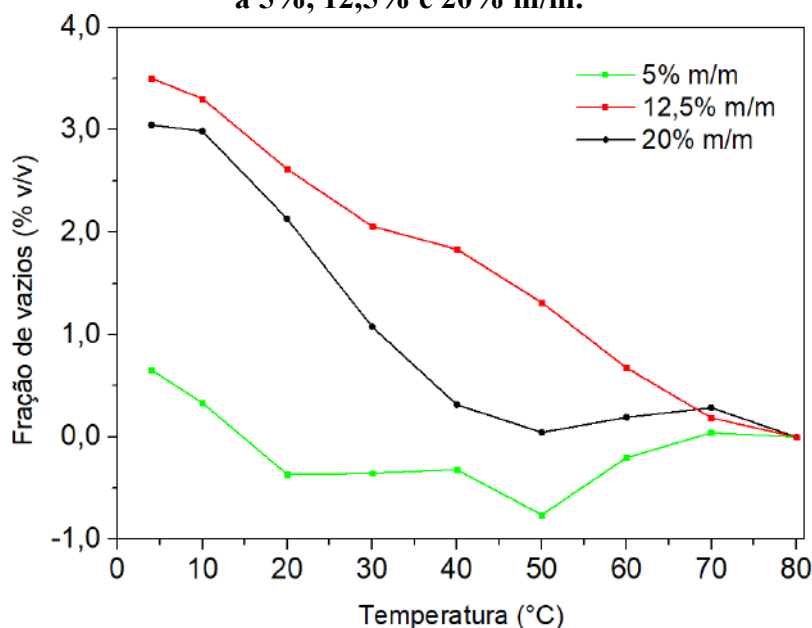


Fonte: elaboração própria.

Observa-se na Figura 12 que as contrações radiais foram maiores na taxa de resfriamento de 1°C/min, exceto na amostra com 12.5% m/m. Isso reforça a ideia do atraso térmico entre o fluido e a placa durante o resfriamento a 10°C/min. A inconsistência observada para o 12,5% m/m a 1°C/min pode ser justificada devido a câmera ter sido transladada não intencionalmente após a temperatura de 70°C, interferindo nas medições do volume.

A Figura 13 apresenta a diferença entre as contrações total e radial obtidas a 1 °C/min a partir do modelo proposto e das fotografias, conforme a Figura 10 e Figura 12 (a), respectivamente.

**Figura 13: Fração de vazios formados durante o resfriamento para os óleos parafínicos a 5%, 12,5% e 20% m/m.**



Fonte: elaboração própria.

Esses resultados sugerem a ocorrência de vazios no interior do fluido durante o resfriamento no reômetro, especificamente em temperaturas inferiores à  $T_{gel}$ . Nessa faixa, a contração radial foi sistematicamente menor que a contração volumétrica total, enquanto em temperaturas mais elevadas essa diferença oscilou em torno de zero. Tal comportamento é compatível com as discussões de Chala, Sullaiman e Japper-Jaafar (2018), segundo as quais a cristalização das parafinas é o principal mecanismo responsável pela formação de vazios no gel. Além disso, observa-se que a fração de vazios aumenta com o teor de parafinas, o que pode ser atribuído à maior quantidade de cristais formados durante o resfriamento.

Ressalta-se, no entanto, que os resultados obtidos para a amostra com 12,5% m/m não seguem essa tendência devido ao erro experimental previamente discutido.

## 4.2 RESULTADOS DA SIMULAÇÃO

### 4.2.1 Estudo de convergência de malha

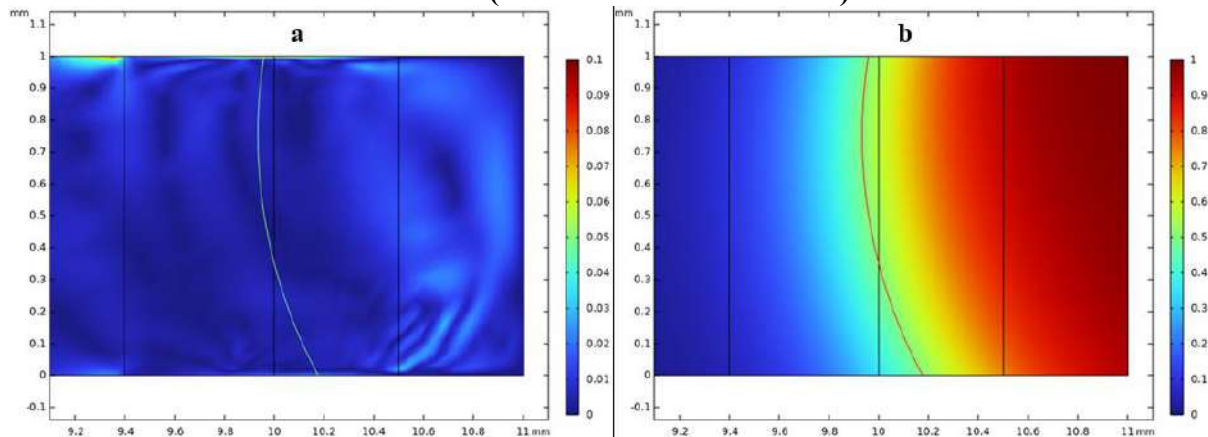
O estudo de convergência de malha foi realizado conforme apresentado na Tabela 2 e os resultados encontram-se a seguir nas Figuras 14 a 17, para as Malhas 1 a 4, respectivamente. O número de elementos de malha simulados em ordem crescente foram: 1925, 3968, 8226 e 15900. Particularmente para a simulação da Malha 4 o tempo máximo de simulação foi dobrado para 0,4 s. Para esses estudos, os parâmetros do *level set* foram escolhidos conforme recomendação da documentação de COMSOL (2021), em que  $\gamma$  foi da ordem de grandeza do valor máximo da velocidade no domínio (0,1 m/s) e  $\varepsilon$  foi dado pela relação apresentada na Equação 15.

Em relação aos gráficos de  $\phi$  da convergência de malha conforme as Figuras 14 a 17 (a), podemos observar que à esquerda da interface, representada pela linha verde, têm-se que  $\phi$  é igual a zero, pois trata-se da água, enquanto à direita da interface  $\phi$  é igual a um, representando o ar. Além disso, a espessura da interface, ou seja, a transição de  $\phi$  entre zero e um, se tornou mais fina quanto mais refinada é a malha, pois com o refino,  $h_{max}$  também foi reduzido e, portanto,  $\varepsilon$  também diminuiu.

Já em relação aos gráficos de velocidade da convergência de malha conforme as Figuras 14 a 17 (b), é possível notar que a velocidade na região em que há líquido é praticamente zero enquanto há uma convecção na região do ar devido ao movimento da interface. Ainda, na simulação com a Malha 1, apresentada na Figura 14(a), houve um erro numérico à esquerda na região da interface na parede superior. Isso ocorreu devido à grande espessura da interface, que se estendeu até a região de malha menos refinada.

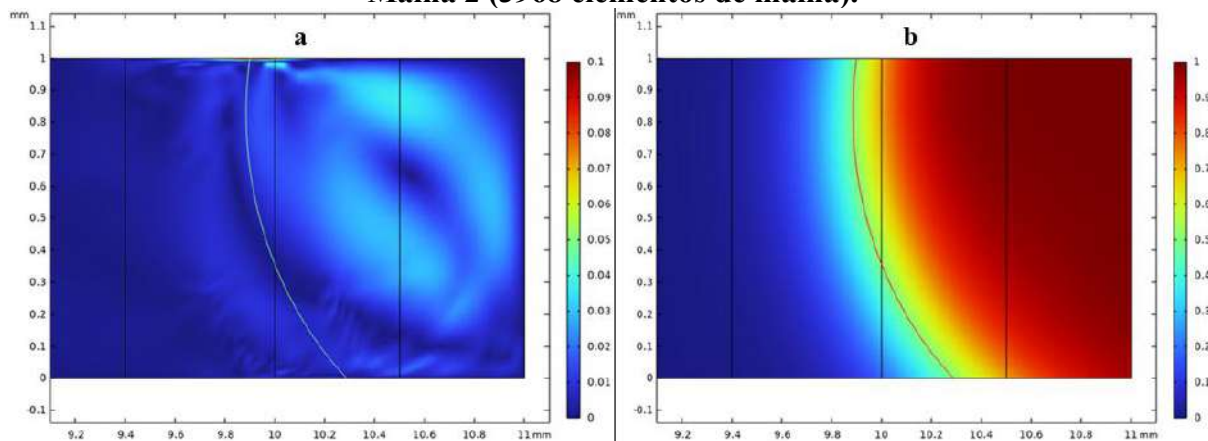


**Figura 14: Gráficos do a) módulo da velocidade e da b) função *level set* ( $\phi$ ) para o Malha 1 (1925 elementos de malha).**



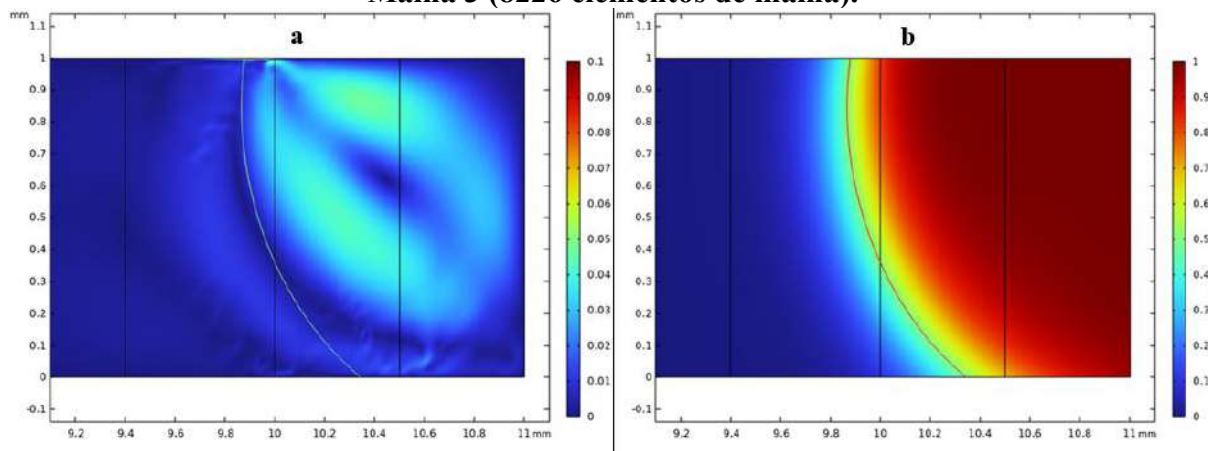
Fonte: elaboração própria.

**Figura 15: Gráficos do a) módulo da velocidade e da b) função *level set* ( $\phi$ ) para o Malha 2 (3968 elementos de malha).**



Fonte: elaboração própria.

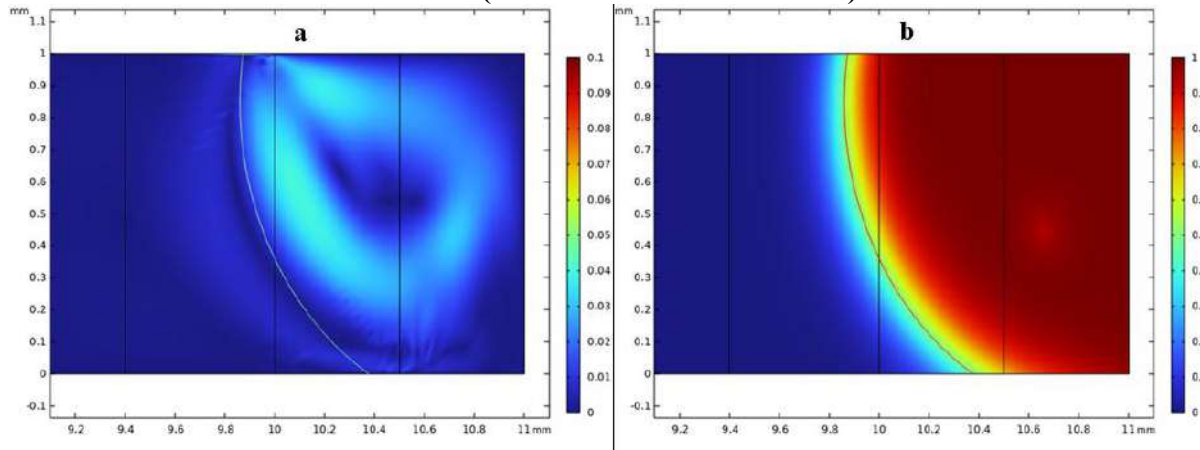
**Figura 16: Gráficos do a) módulo da velocidade e da b) função *level set* ( $\phi$ ) para o Malha 3 (8226 elementos de malha).**



Fonte: elaboração própria.



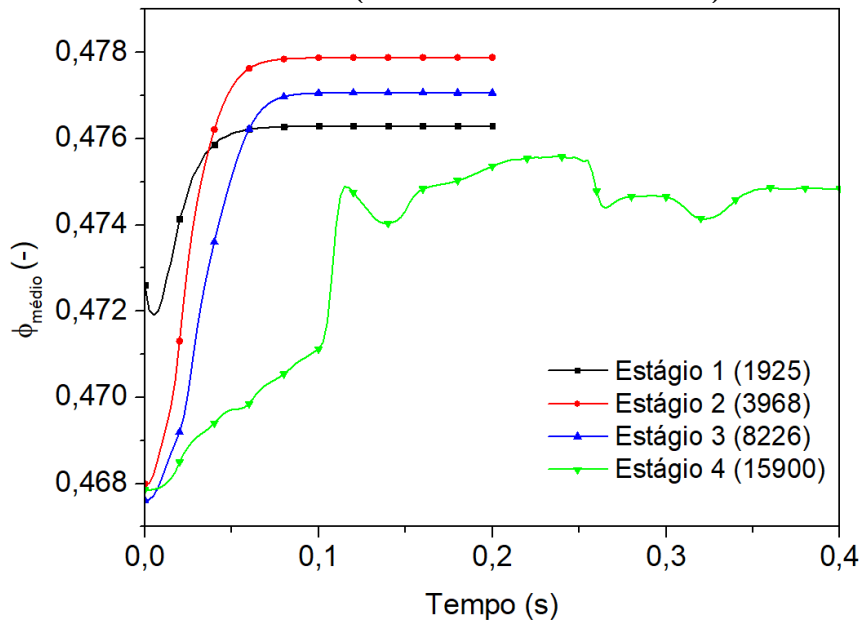
**Figura 17: Gráficos do a) módulo da velocidade e da b) função *level set* ( $\phi$ ) para o Malha 4 (15900 elementos de malha).**



Fonte: elaboração própria.

A garantia do estado de equilíbrio da interface ser atingido em cada simulação foi avaliada pela média da função do *level set* nas proximidades da interface ( $\phi_{médio}$ ), conforme definida na Equação 34, e está apresentada na Figura 18.

**Figura 18: Média da função do *level set* ( $\phi_{médio}$ ) para o estudo de convergência de malha - Malha (nº de elementos de malha).**



Fonte: elaboração própria.

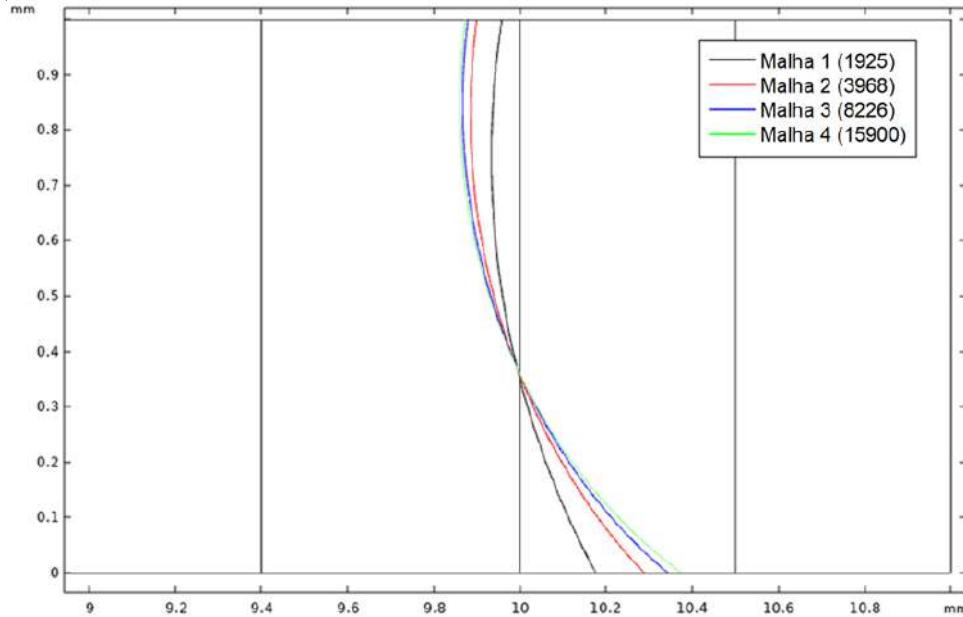
Embora o valor de  $\phi_{médio}$  tenda a estabilizar em diferentes níveis para cada simulação, isso não indica divergência entre os resultados. Essa variação está associada ao refinamento da malha adotado em cada simulação, que influencia diretamente na espessura da interface modelada pelo método *level set*. Como consequência, a média de  $\phi$  na região próxima à

interface também é afetada.

Ainda assim, dentro de uma mesma simulação, a evolução de  $\phi_{\text{médio}}$  reflete o movimento da interface, uma vez que alterações na sua posição modificam o campo escalar  $\phi$  e, portanto, sua média na região próxima à interface. Entretanto, a estabilização do valor de  $\phi_{\text{médio}}$  não garante, por si só, a imobilidade da interface. Por esse motivo, a análise foi complementada com a observação direta da posição da interface nos tempos de saída da simulação (a cada 0,0025 s), assegurando que, de fato, o regime permanente foi atingido.

Para a análise da convergência dos resultados, avaliou-se a posição das interfaces sobrepondo-as e a norma infinita na posição da interface. A Figura 19 mostra as interfaces sobrepostas e permite observar qualitativamente uma tendência de convergência da interface, uma vez que as linhas azul e verde estão próximas.

**Figura 19: Comparação das interfaces do estudo de convergência de malha.**



Fonte: elaboração própria.

Já quantitativamente, foi feita a análise da norma infinita (Norma  $\infty$ ) definida como o maior erro relativo da posição da interface entre malhas consecutivas. Como pode-se observar na Figura 19, a posição em que há maior variação de posição é na placa inferior, portanto, a norma infinita será medida como o erro relativo da posição radial em  $z = 0$  entre duas simulações consecutivas, conforme a Equação 35.

$$Norma \infty = \left\| \frac{r_1(z) - r_2(z)}{r_1(z)} \right\|_{\infty} = \max \left( \frac{r_1(z) - r_2(z)}{r_1(z)} \right) = \frac{r_1(z=0) - r_2(z=0)}{r_1(z=0)} \quad (35)$$

Os valores de Norma  $\infty$  entre as simulações junto com o tempo de simulação estão apresentados na Tabela 8. Como se pode observar, a Norma  $\infty$  diminui com o refino da malha, atingindo a ordem de  $10^{-3}$ .

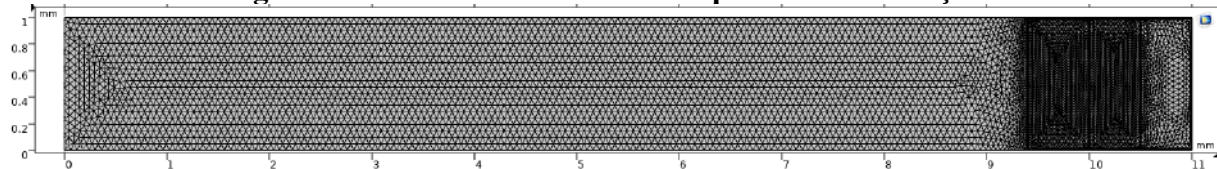
**Tabela 8: Norma  $\infty$  e tempo de simulação do estudo de convergência de malha**

Malha	$r(z = 0)$ (mm)	Norma $\infty$	Tempo de Simulação
1	10,176	-	5 min 33 s
2	10,289	0,011	11 min 34 s
3	10,344	0,005	38 min 14 s
4	10,377	0,003	8 h 26 min 05 s

Fonte: elaboração própria.

Dessa forma, conclui-se que as interfaces das simulações com as Malhas 3 e 4 estão muito próximas, e conseqüentemente a redução do erro entre elas não compensa o aumento do tempo de simulação que corresponde a cerca de 13 vezes. Dessa maneira, a Malha 3, apresentada na Figura 20, foi considerada convergida e, portanto, será utilizada nas simulações a seguir.

**Figura 20: Malha 3 a ser usada nas próximas simulações.**



Fonte: elaboração própria.

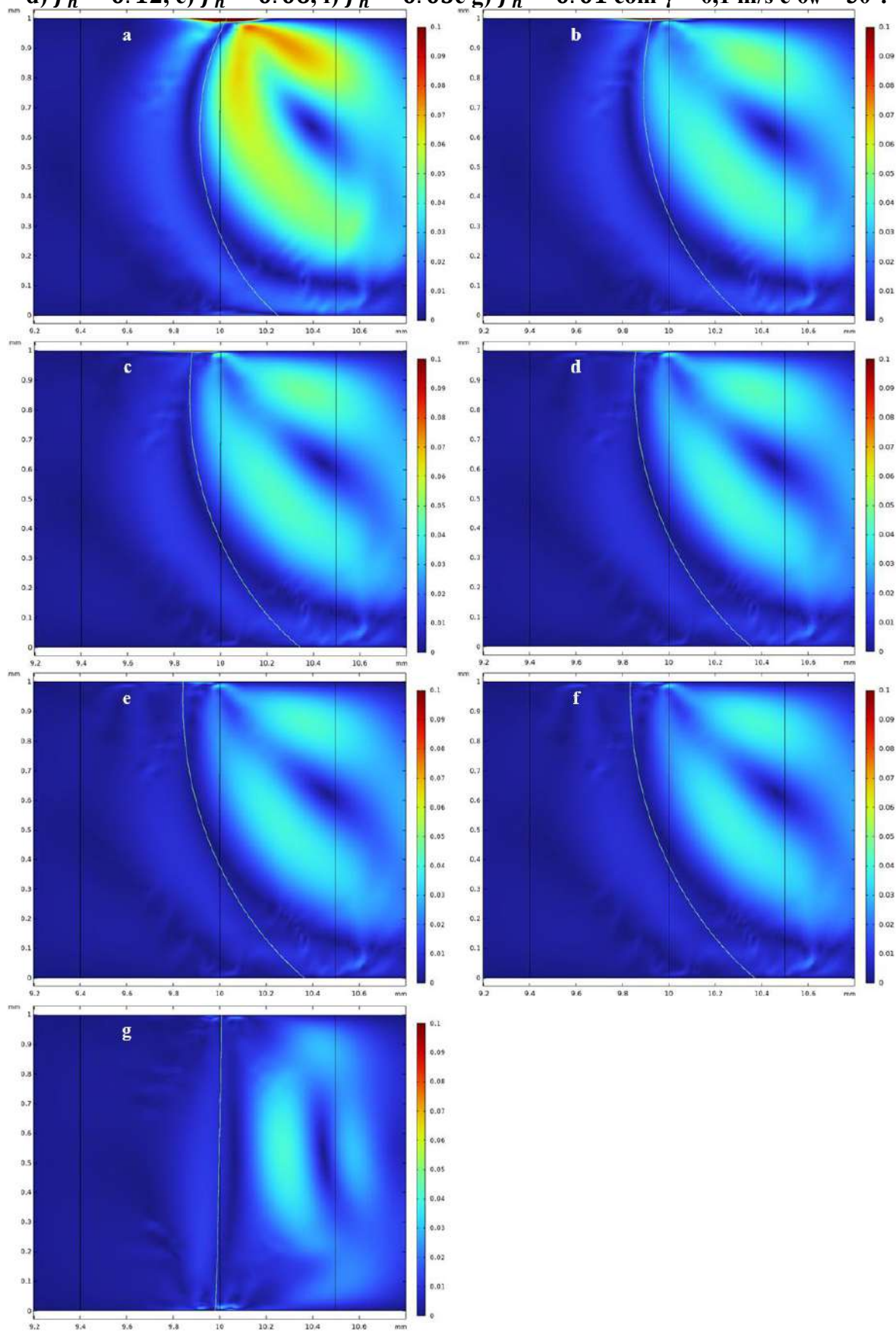
#### 4.2.2 Estudo paramétrico do comprimento de deslizamento $\beta(f_h)$

Uma vez definida a malha a ser utilizada, foi realizado um estudo paramétrico a fim de compreender o efeito dos parâmetros dos modelos no formato da interface.

Como mostrado na Equação 25, o comprimento de deslizamento ( $\beta$ ) é dado pelo produto de  $f_h$  e  $h_{wall}$ . O primeiro é definido arbitrariamente, enquanto o segundo é definido pela malha e, por isso, varia localmente ao longo dos contornos em que o *Wetted Wall* foi aplicado em função da malha adjacente à parede.

Dessa forma, para a variação do  $\beta$ , o fator multiplicativo  $f_h$  foi reduzido gradualmente de 1 a 0,01 conforme apresentado na Tabela 3. Os perfis de velocidade contendo a posição da interface ( $\phi = 0,5$ ) estão apresentados na Figura 21.

**Figura 21:** Gráficos do módulo da velocidade para a)  $f_h = 1$ , b)  $f_h = 0.5$ , c)  $f_h = 0.25$ , d)  $f_h = 0.12$ , e)  $f_h = 0.06$ , f)  $f_h = 0.03$  e g)  $f_h = 0.01$  com  $\gamma = 0,1$  m/s e  $\theta_w = 30^\circ$ .



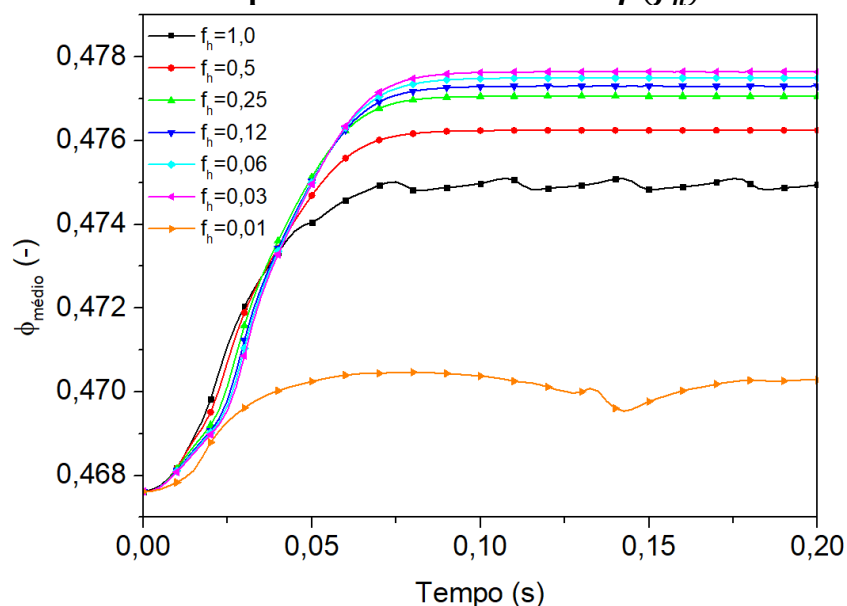
Fonte: elaboração própria.

Observa-se que, para os maiores valores de  $f_h$ , como na Figura 21(a), formou-se uma região de alta velocidade próxima à parede superior, evidenciada pelas áreas em vermelho. Esse comportamento ocorreu porque  $\beta$  modela a espessura efetiva da camada de deslizamento, ou seja, quanto maior  $\beta$ , maior a região onde o fluido pode deslizar sobre a parede, o que aumenta a mobilidade da interface. Entretanto, valores elevados de  $\beta$  podem fazer com que a condição de contorno se aproxime de um comportamento de deslizamento livre (*free slip*), uma vez que o termo de resistência viscosa associado à velocidade tangencial na Equação 26 tende a zero. Essa aproximação pode comprometer a estabilidade numérica da simulação, como discutido por Hou (1995). Com a redução progressiva de  $f_h$  na Figura 21(b–f), essa camada de escorregamento tornou-se mais fina, e a interface passou a se mover com menor liberdade, reduzindo a magnitude da velocidade na região em contato com a parede superior.

Por outro lado, quando  $f_h = 0,01$ , na Figura 21(g), a simulação apresentou instabilidades numéricas. Isso se deve ao fato de que  $\beta$  se torna muito menor do que a resolução da malha adjacente à parede, o que deteriora a coerência entre a física da condição de contorno e a malha utilizada. Nessa situação, a condição de contorno se aproxima de uma condição de não deslizamento (*no slip*), restringindo severamente o movimento da interface e podendo comprometer a solução.

O gráfico contendo a variação de  $\phi_{médio}$  ao longo das simulações é apresentada na Figura 22 a fim de verificar se o estado o atingimento do equilíbrio.

**Figura 22: Média da função *level set* ( $\phi_{médio}$ ) ao longo do tempo no estudo paramétrico do comprimento de deslizamento:  $\beta(f_h)$ .**



Fonte: elaboração própria.

A Figura 22 mostra que, com exceção de  $f_h = 0,01$ , todas as simulações apresentaram estabilização do  $\phi_{médio}$  ao final da simulação, indicando que o estado de equilíbrio foi atingido. Para  $f_h = 0,01$ , no entanto, o valor de  $\phi_{médio}$  permanece oscilando, o que evidencia instabilidade numérica associada ao uso de um comprimento de escorregamento muito pequeno em relação à malha.

A Tabela 9 apresenta os respectivos valores numéricos de posição da interface, Norma  $\infty$  e tempo de simulação, enquanto a Figura 23 ilustra a forma final da interface para diferentes valores de  $f_h$ . Os maiores erros de posição da interface se deram em  $r = 1$  mm e, portanto, calculou-se as posições e Norma  $\infty$  nessa região. Cabe ressaltar que nesse caso a Norma  $\infty$  foi calculada em entre simulações consecutivas, para estimar o impacto da redução do parâmetro.

**Tabela 9: Norma  $\infty$  e tempo de simulação do estudo paramétrico do comprimento de deslizamento:  $\beta(f_h)$ .**

$f_h$	$r(z = 1)(mm)$	Norma $\infty$	Tempo de Simulação
1	10,027	-	29 min
0,5	9,925	0,01	32 min
0,25	9,879	0,005	38 min
0,12	9,857	0,002	1 h 06 min
0,06	9,843	0,001	1 h 07 min
0,03	9,834	0,0009	1 h 06 min
0,01	10,007	0,02	3 h 27 min

Fonte: elaboração própria.

A Tabela 9 e a Figura 23, analisadas em conjunto, evidenciam o comportamento da solução para diferentes valores de  $f_h$ . Conforme a Tabela 9, à medida que o parâmetro reduzido, observa-se convergência dos resultados, pois as posições da interface em  $z = 1$  mm tendem a se estabilizar. Corroborando esse resultado, a Norma  $\infty$ , que representa o erro relativo entre simulações consecutivas, diminui progressivamente, alcançando valores da ordem de  $10^{-4}$  entre  $f_h$  de 0,06 e 0,03. A mesma tendência também se manifesta nos perfis apresentados na Figura 23, onde as curvas das interfaces finais para valores de  $f_h$  de 0,06 e 0,03 estão praticamente sobrepostas.

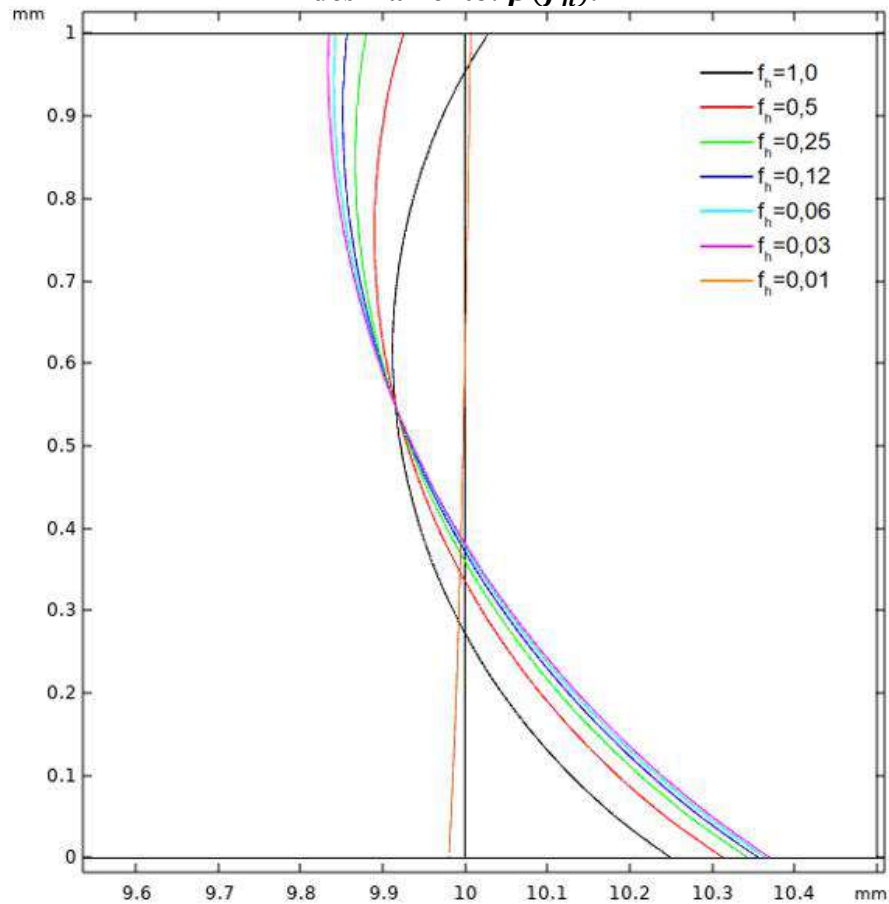
Por outro lado, a simulação com  $f_h$  igual a 0,01 rompe esse padrão. Tanto a Norma  $\infty$  aumenta bruscamente na Tabela 9, como a forma da interface desvia significativamente das demais curvas na Figura 23, tornando-se visivelmente isolada. Essa divergência também se



reflete na instabilidade temporal de  $\phi_{médio}$  observada na Figura 22. Esses resultados indicam que o valor de  $\beta$  correspondente a  $f_h = 0,01$  é pequeno demais para ser resolvido pela malha utilizada, prejudicando a consistência física e numérica da simulação.

Desse modo, o valor de  $f_h$  igual a 0,06 será utilizado nas simulações seguintes, pois apresentou pequeno desvio em relação ao  $f_h$  de 0,03 e os perfis da interface foram semelhantes.

**Figura 23: Comparação das Interfaces do estudo da variação do comprimento de deslizamento:  $\beta(f_h)$ .**



Fonte: elaboração própria.

#### 4.2.3 Estudo do parâmetro de reinicialização $\gamma$

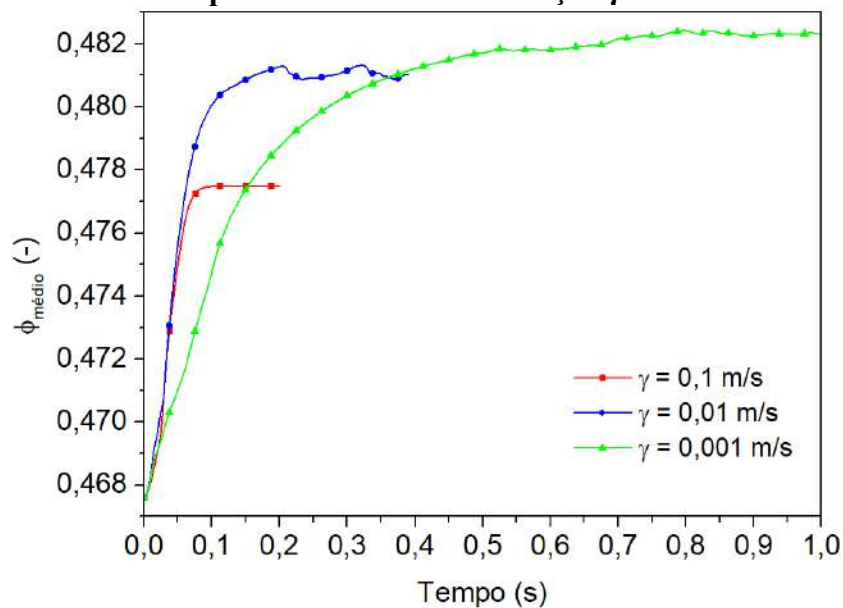
Nesse estudo, foi realizada a variação do parâmetro de reinicialização  $\gamma$  em ordens de grandezas subsequentes:  $10^{-1}$ ,  $10^{-2}$  e  $10^{-3}$  m/s, como apresentado na Tabela 3.

O parâmetro  $\gamma$ , apesar de ter unidade de velocidade, não representa movimento físico do fluido, mas sim a velocidade com que a interface é restaurada ao seu perfil ideal pelo termo da direita da Equação 16 após ser deformada pela advecção, como explicado no trabalho de Olsson e Kreiss (2005). Assim,  $\gamma$  atua como uma velocidade de regularização numérica normal à interface de forma a garantir que ela mantenha a sua espessura e formato.

Além disso o parâmetro de reinicialização deve ser cuidadosamente calibrado. De acordo com COMSOL (2021), se  $\gamma$  for muito maior que a velocidade máxima do fluido, a interface se moverá incorretamente, comprometendo a validade física. Se for muito menor, pode ocorrer instabilidade numérica da função  $\phi$ , perdendo definição e precisão da espessura e formato da interface. Assim, recomenda-se valores de  $\gamma$  da ordem de grandeza da máxima velocidade do escoamento garantem um bom equilíbrio entre transporte físico e estabilidade numérica. Como consequência, a utilização de valores para  $\gamma$  de ordens de grandeza superiores a  $10^{-1}$  e inferiores a  $10^{-3}$  levam a divergência da simulação.

A Figura 24 apresenta o perfil de  $\phi_{médio}$  durante as simulações. Nota-se que a simulação demora mais para atingir o estado de equilíbrio quanto menor o valor de  $\gamma$  devido a estabilização mais lenta da interface, tornando tempo de simulação cada vez maior, como mostrado na Tabela 10.

**Figura 24: Média da função *level set* ( $\phi_{médio}$ ) ao longo do tempo no estudo do parâmetro de reinicialização  $\gamma$ .**



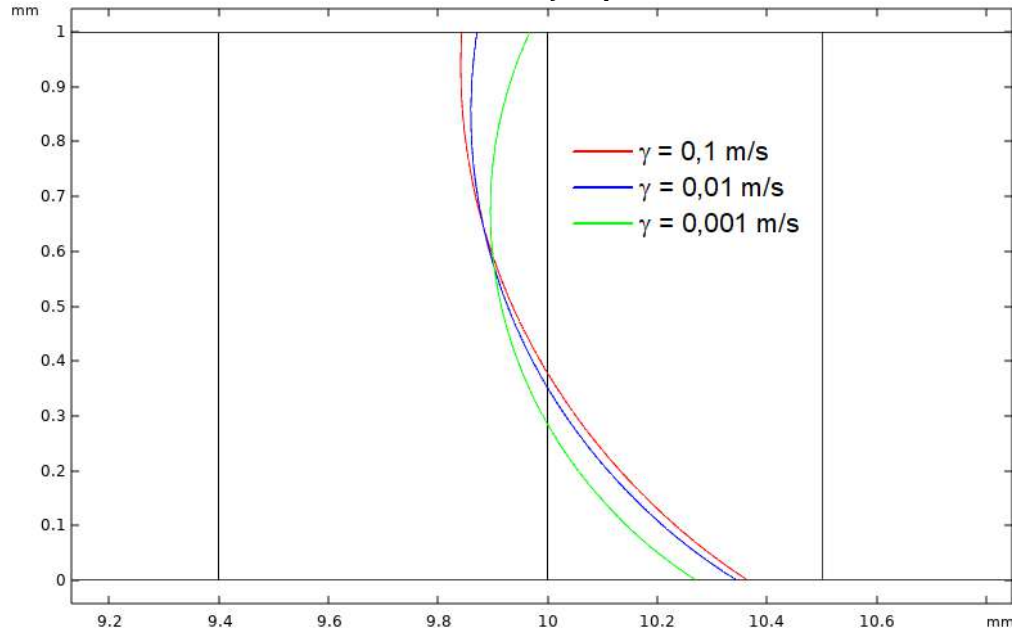
Fonte: elaboração própria.

Na Figura 25, foram apresentados os perfis da interface ao final de cada simulação. Conforme o  $\gamma$  é reduzido, espera-se que o perfil da interface esteja mais de acordo com o comportamento físico, no qual a interface do fluido encontre a placa superior bem próximo à borda da placa na posição de 10 mm, assim como mostram as interfaces iniciais no Apêndice B. Dessa forma, foram realizados cálculos do erro absoluto entre a posição radial da interface em  $z$  igual a 1 mm e a borda da placa, que se situa em  $r$  igual a 10 mm, e os resultados estão



apresentados na Tabela 10.

**Figura 25: Comparação das interfaces no estudo da variação do parâmetro de reinicialização  $\gamma$ .**



Fonte: elaboração própria.

A Tabela 10 também mostra dois valores de máxima velocidade ( $u_{max}$ ). O primeiro representa a máxima velocidade em todo o domínio, enquanto o segundo representa a máxima velocidade do domínio restrito a  $0 < z < 0,998$ . Observa-se que para os menores valores de  $\gamma$ , há um máximo de velocidade na parede superior que é cerca de duas vezes maior que a mesma grandeza ao não levar em conta a região da placa superior. Isso ocorre devido a um resquício de erro numérico da velocidade devido ao valor de  $\beta$  utilizado.

**Tabela 10: Norma  $\infty$  e tempo de simulação do estudo paramétrico do parâmetro de reinicialização  $\gamma$  ( $\theta_w=30^\circ$  e  $f_h=0,06$ )**

$\gamma$ (m/s)	$u_{max}$ (m/s)	$u_{max}$ (m/s) ( $z < 0,998$ mm)	$r$ ( $z = 1$ mm)	Erro absoluto (mm)	Tempo de Simulação
0,1	0,042	0,042	9,843	0,16	1 h 36 min
0,01	0,032	0,018	9,871	0,13	4 h 40 min
0,001	0,023	0,0075	9,968	0,03	24 h 43 min

Fonte: elaboração própria.

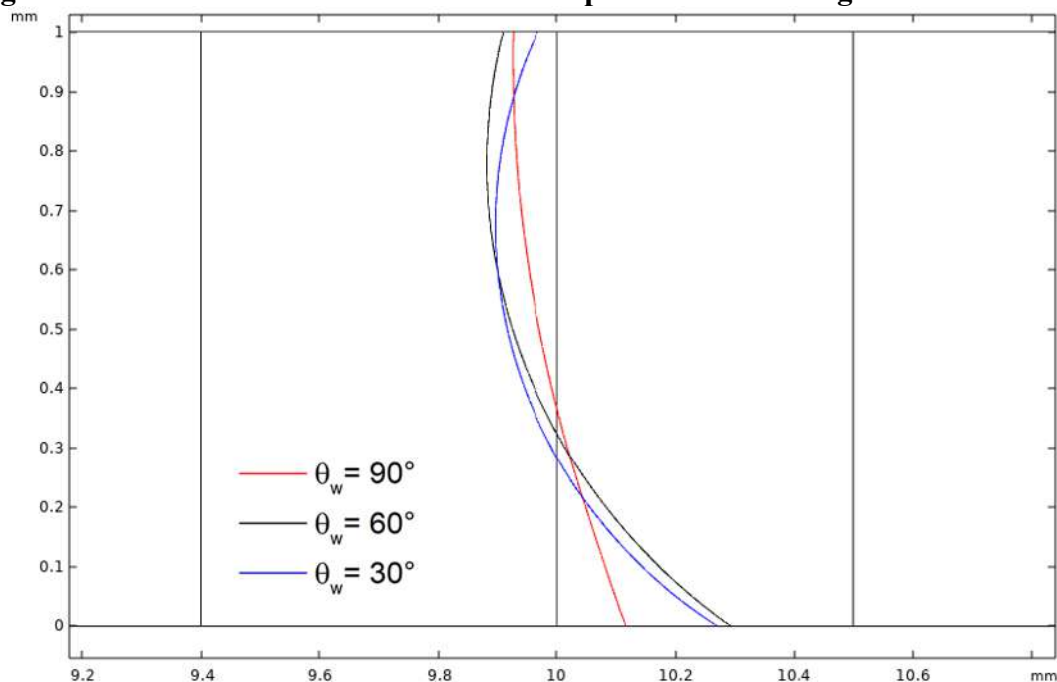
Dessa maneira  $\gamma$  foi da ordem de grandeza de  $u_{max}$  em  $z < 0,998$  mm para as simulações com  $\gamma$  iguais a 0,01 e 0,001 m/s, respeitando a sugestão de COMSOL (2021). Quando  $\gamma$  foi de 0,001 m/s, foi possível obter um valor de erro absoluto na posição da interface

na placa superior de 0,03 mm, considerado um valor tolerável. Assim, o parâmetro de reinicialização  $\gamma$  de 0,001 passou a ser utilizado, embora o tempo de simulação tenha sido elevado.

#### 4.2.4 Estudo paramétrico do ângulo de contato $\theta_w$

No estudo paramétrico de  $\theta_w$ , os valores testados foram  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $90^\circ$ , como apresentado na Tabela 3. Segundo Song e Fan (2021), o ângulo de contato de um material é definido como o ângulo de contato de uma gota sobre uma superfície sólida em seu estado de equilíbrio. Assim, ângulos de contato maiores que  $90^\circ$  descrevem fluidos que não molham bem uma superfície, enquanto ângulos de contato menores que  $90^\circ$  indicam que o fluido se espalha pela superfície, molhando-a. A Figura 26 apresenta os formatos da interface para  $\theta_w$  igual a  $30^\circ$ ,  $60^\circ$  e  $90^\circ$ .

**Figura 26: Formato das interfaces no estudo paramétrico do ângulo de contato  $\theta_w$ .**



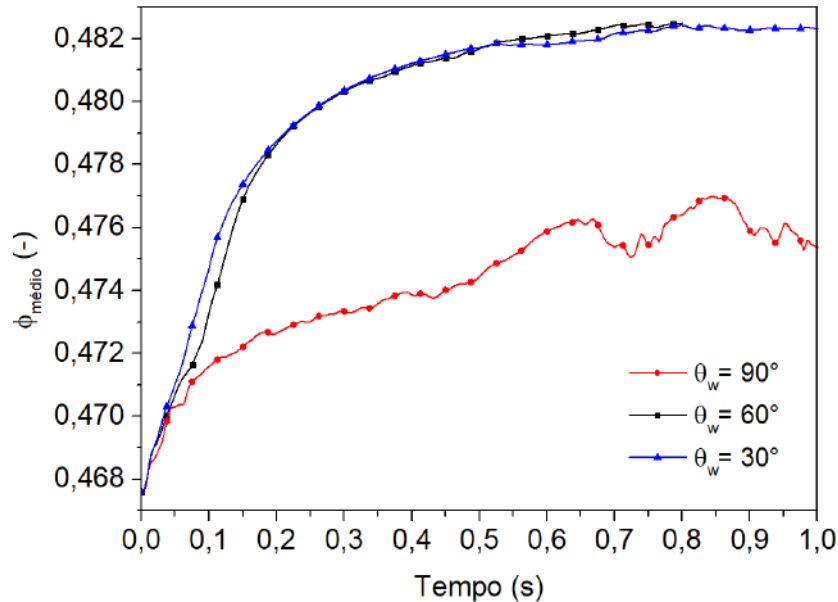
Fonte: elaboração própria.

Observa-se, portanto, que o comportamento do fluido correspondeu o ângulo de contato utilizado, pois o aumento de  $\theta_w$  proporcionou menor molhabilidade.

A Figura 27 mostra a variação do  $\phi_{médio}$ , mostrando que as simulações atingiram o estado de equilíbrio, exceto por  $\theta_w = 90^\circ$ . A instabilidade observada na simulação com ângulo de contato de  $90^\circ$  está associada à alta sensibilidade geométrica da interface vertical a pequenas perturbações. Quando a interface é perpendicular à parede na condição de equilíbrio,

deslocamentos laterais pequenos na extremidade superior resultam em variações relativamente grandes no ângulo dinâmico.

**Figura 27: Média da função *level set* ( $\Phi_{médio}$ ) em função do tempo no estudo paramétrico do ângulo de contato  $\theta_w$ .**



Fonte: elaboração própria.

O ângulo de contato da água sobre superfícies sólidas é uma propriedade sensível a diversos fatores, incluindo a composição química, polidez e rugosidade da superfície e condições de temperatura e pressão. No entanto, ainda há uma escassez de dados sistemáticos na literatura sobre sua variação com a temperatura. Além disso, os modelos teóricos existentes não são suficientemente robustos para prever com precisão essa dependência em líquidos polares como a água (Song; Fan, 2021).

Dados apresentados por Song e Fan (2021), que revisaram extensivamente a literatura sobre a dependência térmica do ângulo de contato da água, mostraram que o ângulo de contato da água sobre aço inoxidável SS304 tende a se manter aproximadamente constante em torno de  $80^\circ$  em temperaturas abaixo da temperatura de ebulição da água. Já Somlyai-Sipos e Baumli (2022) mediram ângulos de contato da água destilada sobre diversos metais como Cu, Fe, Ni e Ti, obtendo valores entre  $57^\circ$  e  $73^\circ$ , com média próxima a  $60^\circ$ , utilizando o método da gota sêssil em condições controladas.

Entretanto, é importante destacar que as condições experimentais dos estudos consultados não representam exatamente o sistema experimental. Os estudos de Song e Fan (2021) utilizaram  $N_2$  como gás nas medições em vez que ar atmosférico e as superfícies de ambos os trabalhos podem não possuir as mesmas características de rugosidade e polidez que

a placa do reômetro. Dessa maneira, a fim de representar a molhabilidade da água, será utilizado para as simulações posteriores o valor de  $\theta_w = 60^\circ$ .

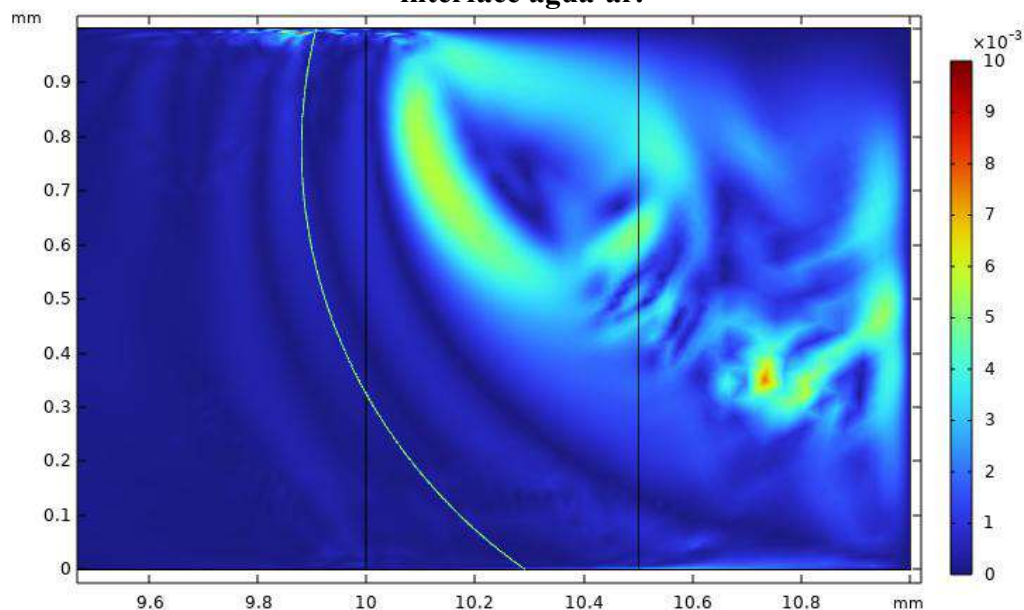
Como o estudo paramétrico foi conduzido de forma isolada para cada parâmetro, não é possível assegurar que o conjunto de valores adotado represente a combinação ótima. Para tal, seria necessário realizar uma análise conjunta, variando simultaneamente os parâmetros, de modo a explorar todas as possíveis combinações e identificar eventuais interações entre eles.

#### 4.2.5 Resultados da simulação final da interface água-ar

Após a conclusão do estudo paramétrico, foram definidos os valores  $f_h = 0,06$ ,  $\gamma = 0,001$  e  $\theta_w = 60^\circ$  os quais foram adotados na simulação final da interface água-ar. Com esses parâmetros fixados, torna-se possível realizar uma análise mais aprofundada dos resultados obtidos no instante de tempo de 0,8 s quando já se atingiu o estado de equilíbrio da interface.

A Figura 28 apresenta o gráfico de velocidade ao final da simulação. Observa-se que a água se encontra parada, restando apenas uma convecção do ar apesar do movimento da interface já haver cessado.

**Figura 28: Gráfico final do módulo da velocidade no estado de equilíbrio (m/s) da interface água-ar.**



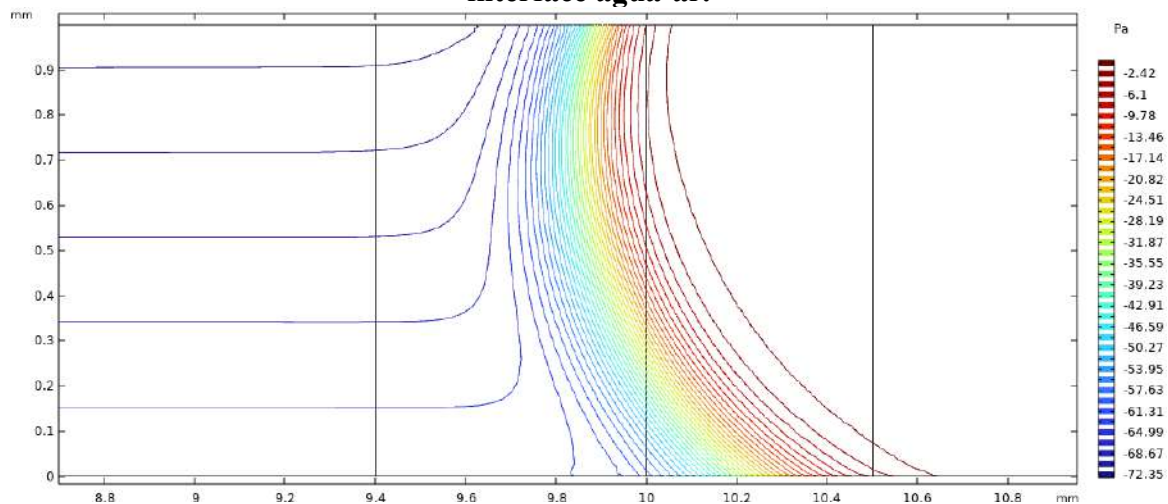
Fonte: elaboração própria.

Já a Figura 29 mostra o perfil de pressão da região próxima à interface. A região contendo ar apresentou pressão atmosférica enquanto a pressão no interior do fluido foi negativa, ou seja, menor que a atmosférica. Esse resultado está de acordo com o esperado dada

a curvatura da interface, a qual foi empurrada na direção da água. O valor negativo de pressão na placa superior também está em concordância com uma observação experimental de uma força normal para baixo que o reômetro indica mesmo no início do experimento, em que ainda não ocorreu contração.

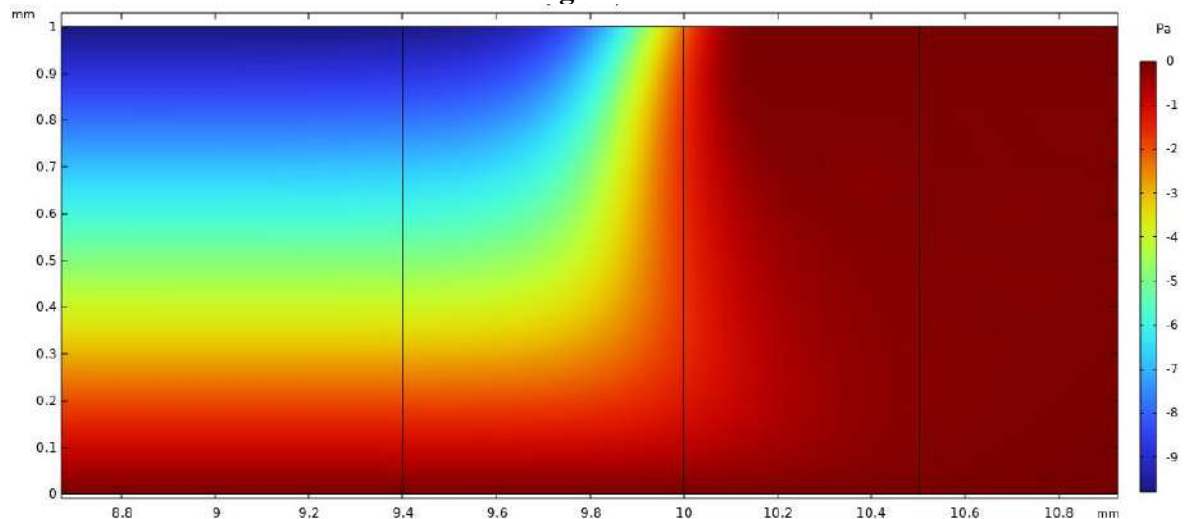
Além disso, a Figura 30 contém o gráfico de pressão hidrostática e mostra um gradiente de pressão no eixo  $z$  no interior do fluido devido à coluna de água. A altura de referência foi utilizada em  $z = 0$ , e, portanto, a pressão foi nula na placa inferior e negativa na placa superior. Ainda, observou-se que no interior do fluido o gradiente de pressão hidrostática na direção  $z$  é igual ao gradiente de pressão total, indicando apenas o efeito gravitacional nessa região.

**Figura 29: Gráfico final de pressão total manométrica (Pa) no estado de equilíbrio da interface água-ar.**



Fonte: elaboração própria.

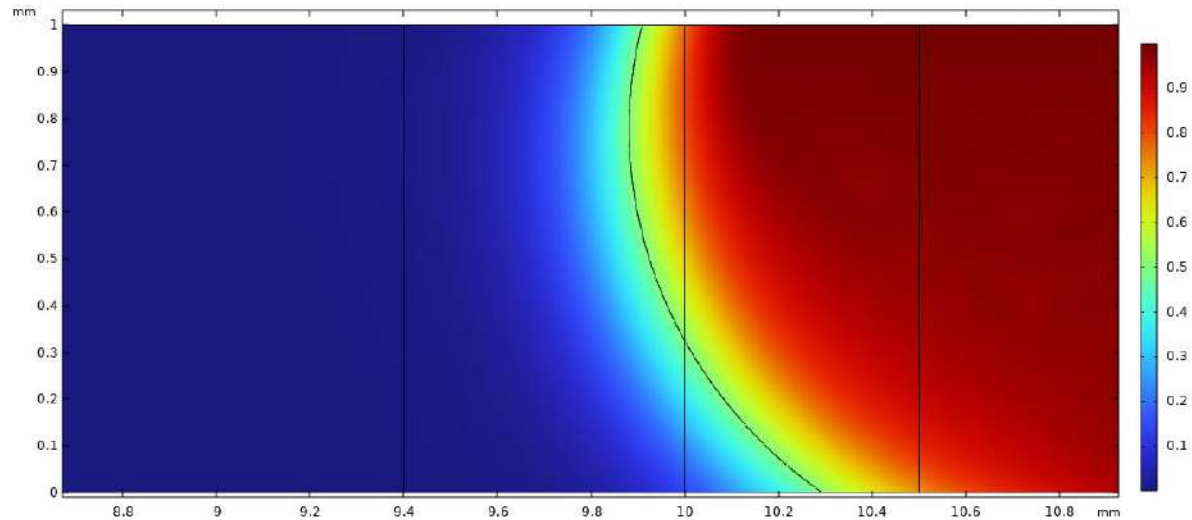
**Figura 30: Gráfico final de pressão hidrostática (Pa) no estado de equilíbrio da interface água-ar.**



Fonte: elaboração própria.

Na Figura 31, é apresentado o perfil de  $\phi$  ao longo da região de interface, sendo possível observar que esta função se manteve estável ao final da simulação, permitindo identificar a posição da interface. Ainda, o parâmetro de espessura da interface,  $\varepsilon$ , determinou uma região de transição entre os valores de  $\phi \cong 0$  e  $\phi \cong 1$ .

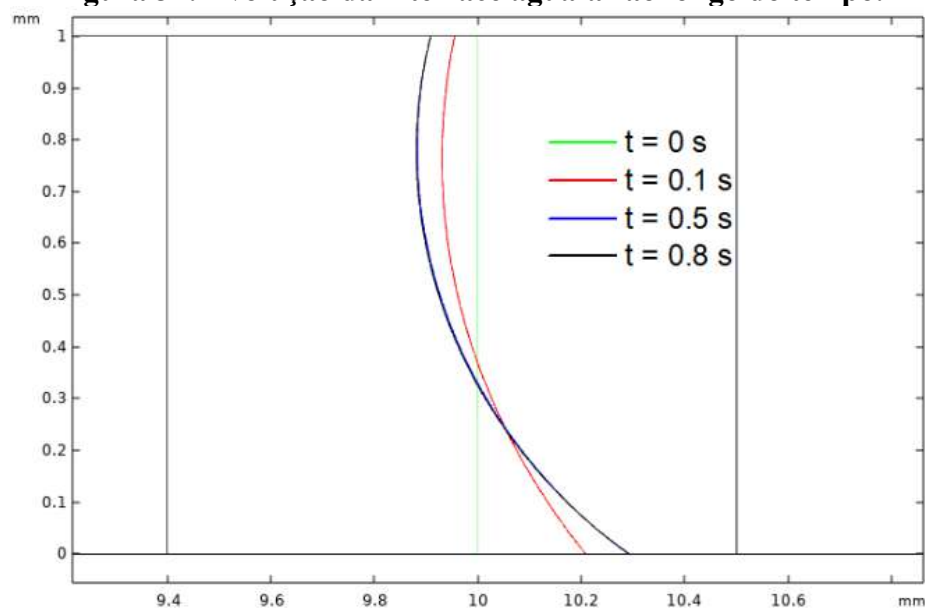
**Figura 31: Gráfico final da função *level set*  $\phi$  no estado de equilíbrio da interface água-ar.**



Fonte: elaboração própria.

Por fim, a Figura 32 apresenta o comportamento transiente da interface, o qual é mais veloz nos instantes iniciais pelo rápido movimento da interface e mais lento nos instantes finais devido ao atraso método do *level set* para estabilização da interface.

**Figura 32: Evolução da interface água-ar ao longo do tempo.**



Fonte: elaboração própria.

#### 4.2.6 Simulação com óleo – Variação da viscosidade cinemática $\nu$

A fim de investigar o formato da interface no caso de fluidos mais viscosos, como é o exemplo do óleo parafínico, variou-se os valores viscosidade cinemática do fluido situado entre as placas na simulação. Os valores utilizados buscaram representar, além da água (A), o óleo puro utilizado nos experimentos à 80°C (B) e um determinado fluido ainda mais viscoso (C).

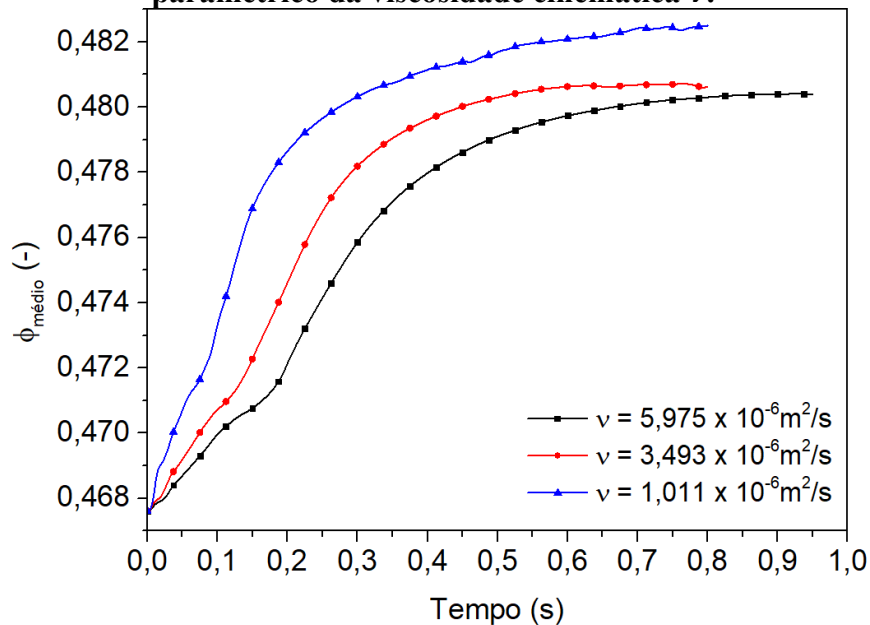
**Tabela 11: Valores utilizados para o estudo do parâmetro  $\nu$**

Fluido	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	$\mu$ (mPa.s)	$\nu$ (m <sup>2</sup> /s)
A	998,2	1,009	$1,011 \times 10^{-6}$
B	806,5	2,817	$3,493 \times 10^{-6}$
C	774,1	4,625	$5,975 \times 10^{-6}$

Fonte: elaboração própria.

A Figura 33 apresenta os valores de  $\phi_{\text{médio}}$  ao longo da simulação, mostrando que as interfaces atingiram o estado de equilíbrio.

**Figura 33: Média da função *level set* ( $\phi_{\text{médio}}$ ) em função do tempo no estudo paramétrico da viscosidade cinemática  $\nu$ .**



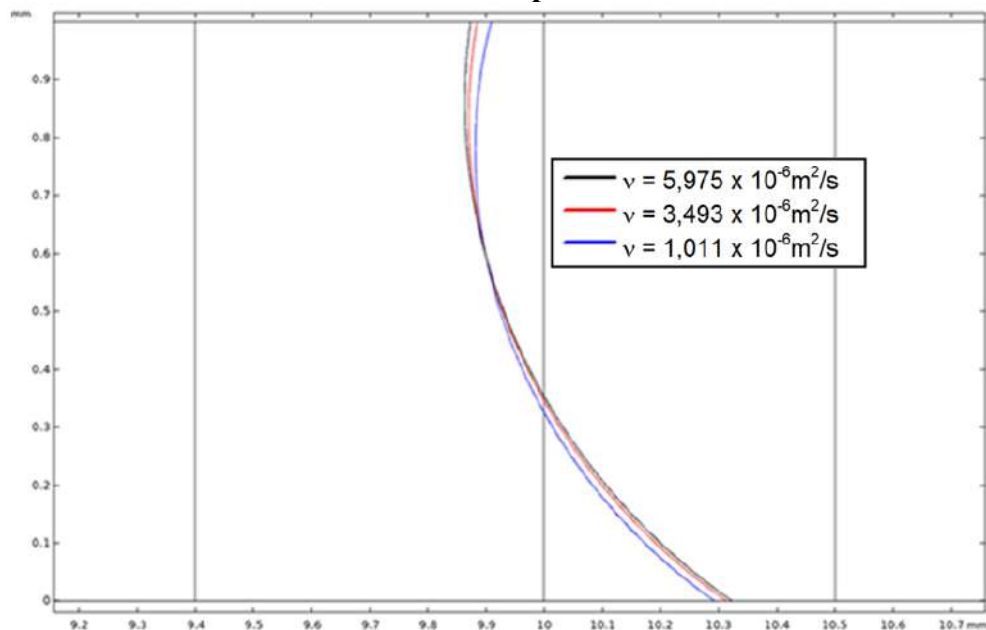
Fonte: elaboração própria.

Observa-se que a taxa de crescimento de  $\phi_{\text{médio}}$  no início da simulação é maior para menores viscosidades cinemáticas. Isso pode ser relacionado com a menor resistência ao escoamento do fluido em menores valores de viscosidade dinâmica, proporcionando uma movimentação do fluido mais rápida. Entretanto, a estabilização do  $\phi_{\text{médio}}$  foi mais dificultada

para viscosidades menores, devido a convecções de  $\phi$  mais acentuadas a serem estabilizadas pelo *level set*.

Já a Figura 34 apresenta os formatos da interface para cada valor de  $\nu$ . Esse comportamento pode ser explicado pela variação da densidade do fluido, cuja redução proporcionou menores gradientes de pressão na interface devido à redução da pressão hidrostática. Dessa forma, a curvatura da interface no estado de equilíbrio foi reduzida de modo que a força interfacial equilibrasse as forças de pressão.

**Figura 34: Formatos das interfaces no estudo paramétrico da viscosidade cinemática  $\nu$ .**



Fonte: elaboração própria.



## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi proposto um modelo de densidade para óleos parafinicos com concentrações de 5%, 12,5% e 20% m/m, com o objetivo de calcular a contração total da amostra. Paralelamente, foram realizadas medições de contração radial no reômetro para estimar a fração de vazios formados, além da execução de simulações CFD da interface inicial água-ar na geometria experimental, com vistas a subsidiar estudos futuros sobre o comportamento da contração desses fluidos.

O método NONR mostrou-se eficaz na determinação da temperatura de gelificação sem perturbação da rede de cristais. Observou-se que concentrações mais elevadas de parafinas resultaram em temperaturas de gelificação e TIAC mais altas, em função da supersaturação ocorrer em temperaturas superiores. Por outro lado, o aumento da taxa de resfriamento levou à redução da temperatura de gelificação, efeito atribuído ao atraso térmico entre a placa e o fluido na taxa de 10 °C/min.

Embora as temperaturas de gelificação tenham sido consistentemente inferiores às TIACs, essa diferença foi menor nas concentrações mais altas. Isso se deve à maior formação de cristais de parafina dada uma mesma diferença de temperatura a partir da TIAC, o que intensifica a contração do fluido e permite ao reômetro detectar a mudança de forma normal em temperaturas mais próximas da TIAC.

O modelo proposto para a densidade indicou um comportamento linear no início do resfriamento, seguido de um aumento mais acentuado após a TIAC e retorno ao padrão linear ao final do resfriamento. A contração volumétrica seguiu esse mesmo padrão. A comparação com dados experimentais do densímetro para 12,5% m/m mostrou boa concordância para temperaturas superiores à temperatura de gelificação. Em temperaturas inferiores, no entanto, observou-se divergência atribuída à presença de vazios formados no interior do gel.

As medições da contração radial a partir das fotografias revelaram que maiores taxas de resfriamento resultam em menores contrações radiais, enquanto menores concentrações de parafina levaram a contrações mais intensas. A comparação entre os resultados experimentais e o modelo permitiu quantificar a fração de vazios, revelando que esta permanece nula até o início da cristalização das parafinas, a partir do qual ocorre um aumento abrupto desses vazios no gel. No melhor do nosso conhecimento, este é o primeiro estudo a abordar esse tipo de análise em óleos parafinicos.

As simulações realizadas no COMSOL *Multiphysics* 6.0 buscaram compreender o comportamento hidrodinâmico da interface água-ar no reômetro. O estudo paramétrico indicou

que valores elevados do comprimento de deslizamento causam instabilidades numéricas devido à elevada velocidade na parede superior, assemelhando-se a uma condição de deslizamento livre. A redução desse parâmetro mitigou os erros, mas valores muito baixos de  $\beta$  se mostraram incompatíveis com o tamanho da malha adjacente à parede, prejudicando a mobilidade da interface.

A variação do parâmetro  $\gamma$  evidenciou sua relevância na estabilização da função *level set*. Quando  $\gamma$  foi da ordem de grandeza da velocidade máxima no domínio, a interface manteve estabilidade numérica e representação física adequada. Já o estudo do ângulo de contato revelou que menores valores favoreceram a molhabilidade da água, enquanto o perfil da interface quando  $\theta_w$  igual a  $90^\circ$  apresentou instabilidade, atribuída à alta sensibilidade da interface à essa condição geométrica.

Nas simulações finais, observou-se pressão negativa no interior da fase líquida, uma vez que a interface foi deslocada em direção à água, a fase líquida apresentou velocidade nula, enquanto o ar exibiu escoamento convectivo residual. O campo escalar  $\phi$  mostrou perfil comportado, com a interface devidamente representada.

Por fim, a análise da viscosidade cinemática, por meio da variação simultânea da viscosidade dinâmica e da densidade, demonstrou que viscosidades dinâmicas mais elevadas retardam o movimento da interface pois aumentam a resistência ao escoamento, ao passo que maiores densidades intensificaram o gradiente de pressão, aumentando a curvatura interfacial como mecanismo de equilíbrio entre as forças interfaciais e de gradiente de pressão.

Apesar dos resultados promissores, este trabalho apresenta algumas limitações importantes. A principal delas é a ausência de validação experimental do modelo numérico da interface. Além disso, o estudo paramétrico realizado de forma isolada e, portanto, não abrangeu todas as possíveis combinações dos parâmetros, o que impediu a identificação de uma configuração ótima. As simulações também se limitaram ao estado inicial da interface, não incluindo a dinâmica completa de resfriamento e contração do óleo parafínico. Por fim, as medições experimentais da contração radial podem ter sido influenciadas por erros operacionais e limitações na resolução das imagens utilizadas.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Validar experimentalmente o modelo numérico da interface, possibilitando a comparação direta entre os perfis simulados e observações físicas;
- Estudar a interdependência dos parâmetros do modelo na convergência da malha e avaliar outros tipos de malha;
- Expandir o estudo paramétrico, explorando combinações mais abrangentes dos parâmetros, com vistas à identificação de uma configuração ótima que maximize a estabilidade e a fidelidade física da interface simulada;
- Incluir a dinâmica de resfriamento e contração nas simulações numéricas, incorporando modelos acoplados de transferência de calor, mudança de fase e variação volumétrica, a fim de representar com maior realismo o comportamento do óleo parafínico;
- Aprimorar a metodologia experimental de medição da contração radial, utilizando câmeras de maior resolução e técnicas de tratamento de imagem mais robustos, de forma a minimizar incertezas na quantificação da fração de vazios;
- Realizar análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo de densidade, avaliando o impacto de incertezas experimentais nas medições sobre a estimativa da contração total e dos vazios formados;
- Desenvolver uma metodologia para identificar a distribuição de tamanhos e localizações dos vazios.

## 7 REFERÊNCIAS

- ABEDI, Behbood; MENDES, Rafael; DE SOUZA MENDES, Paulo R. Startup flow of yield-stress non-thixotropic and thixotropic materials in a tube. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 174, p. 437-445, 2019.
- ABEDI, Behbood et al. Startup flow of gelled waxy crude oils in pipelines: The role of volume shrinkage. **Fuel**, v. 288, p. 119726, 2021.
- ANDRADE, Diogo EV; NETO, Moisés A. Marcelino; NEGRÃO, Cezar OR. The importance of supersaturation on determining the solid-liquid equilibrium temperature of waxy oils. **Fuel**, v. 206, p. 516-523, 2017.
- CHALA, Girma T.; SULAIMAN, Shaharin A.; JAPPER-JAAFAR, Azuraïen. Flow start-up and transportation of waxy crude oil in pipelines-A review. **Journal of non-newtonian fluid mechanics**, v. 251, p. 69-87, 2018.
- 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.
- CHEVALLIER, V. et al. Crystallization of a multiparaffinic wax in normal tetradecane. **Fuel**, v. 79, n. 14, p. 1743-1750, 2000.
- COMSOL. *COMSOL Multiphysics Reference Manual: Version 6.0*. Burlington, MA: COMSOL. Documentação do COMSOL Multiphysics 6.0. 2021. Disponível em: <https://doc.comsol.com/6.0/docserver/>. Acesso em: 3 maio 2025.
- COMSOL. *BDF, Generalized Alpha, and Runge-Kutta Methods*. Disponível em: <https://www.comsol.com/support/knowledgebase/1062> . Acesso em: 20 jun. 2025.
- COMSOL. Understanding the Fully Coupled vs. Segregated approach and Direct vs. Iterative Linear Solvers. Disponível em: <https://www.comsol.com/support/knowledgebase/1258> . Acesso em: 20 jun. 2025.
- DOHERTY, William; PHILLIPS, Timothy N.; XIE, Zhihua. A stabilised finite element framework for viscoelastic multiphase flows using a conservative level-set method. **Journal of Computational Physics**, v. 477, p. 111936, 2023.
- FLEMING, Felipe Pereira et al. Direct adjustment of wax thermodynamic model parameter to micro Differential Scanning Calorimetry thermograms. **Fluid Phase Equilibria**, v. 436, p. 20-29, 2017.
- FREITAS, Gizele Batalha et al. Influence of wax chemical structure on W/O emulsion rheology and stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 558, p. 45-56, 2018.
- FURTADO, Andreia et al. Measurement of density using oscillation-type density meters calibration, traceability and uncertainties. **Proceedings of the 14ème Congrès International de Métrologie**, 2009.

GENG, D. L. et al. A DSC study of undercooling thermodynamics and crystallization kinetics for liquid Ag-Si alloys. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 992, p. 174512, 2024.

HOU, Thomas Y. Numerical solutions to free boundary problems. **Acta numerica**, v. 4, p. 335-415, 1995.

GUIMARÃES, André S. et al. Prediction of yield stress of waxy gels in pipelines using scaling theory and crystallization kinetics. **Geoenergy Science and Engineering**, v. 226, p. 211791, 2023.

HOU, Thomas Y. Numerical solutions to free boundary problems. **Acta numerica**, v. 4, p. 335-415, 1995.

HYSING, S. et al. Quantitative benchmark computations of two-dimensional bubble dynamics. **International Journal for Numerical Methods in Fluids**, v. 60, n. 11, p. 1259-1288, 2009.

JAPPER-JAAFAR, A.; BHASKORO, P. T.; MIOR, Z. S. A new perspective on the measurements of wax appearance temperature: Comparison between DSC, thermomicroscopy and rheometry and the cooling rate effects. **Journal of petroleum science and Engineering**, v. 147, p. 672-681, 2016.

LIU, Hongfei; LU, Yingda; ZHANG, Jinjun. A comprehensive investigation of the viscoelasticity and time-dependent yielding transition of waxy crude oils. **Journal of Rheology**, v. 62, n. 2, p. 527-541, 2018.

MARINHO, Thiago O. et al. Apparent wall slip effects on rheometric measurements of waxy gels. **Journal of Rheology**, v. 65, n. 2, p. 257-272, 2021.

MEHROTRA, Anil K. 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, p. 2463-2488, 2020.

MENDES, Rafael; VINAY, Guillaume; COUSSOT, Philippe. Yield stress and minimum pressure for simulating the flow restart of a waxy crude oil pipeline. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 1, p. 395-407, 2017.

MEWIS, Jan; WAGNER, Norman J. Thixotropy. *Advances in colloid and interface science*, v. 147, p. 214-227, 2009.

NIROULA, Anuj; NAZIR, Akmal. New insights into antibubble formation by single drop impact on a same-liquid pool. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 662, p. 19-30, 2024.

OISHI, Cassio M.; MARTINS, Fernando P.; THOMPSON, Roney L. The “avalanche effect” of an elasto-viscoplastic thixotropic material on an inclined plane. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 247, p. 165-177, 2017.

OLSSON, Elin; KREISS, Gunilla. A conservative level set method for two phase flow. **Journal of computational physics**, v. 210, n. 1, p. 225-246, 2005.

PASO, K., KOMPALLA, T., OSCHMANN, H. J., et al. “Rheological degradation of model wax-oil gels”, *Journal of dispersion science and technology*, v. 30, n. 4, pp. 472–480, 2009

PILLAPAKKAM, Sh B.; SINGH, P. A level-set method for computing solutions to viscoelastic two-phase flow. **Journal of Computational Physics**, v. 174, n. 2, p. 552-578, 2001.

RAVICHANDRAN, Kishantinee; HUSIN, Hazlina; SULAIMAN, Shaharin Anwar. The effect of gas void on restart pressure of waxy crude oil in pipeline. **Results in Engineering**, v. 26, p. 104794, 2025.

SCHINDELIN, Johannes et al. Fiji: an open-source platform for biological-image analysis. **Nature methods**, v. 9, n. 7, p. 676-682, 2012.

SHINDE, Sachin Balasaheb; KUMAR, Lalit. New method for gelation temperature measurement without disturbing the crystal network. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 60, n. 23, p. 8565-8578, 2021.

SHINDE, Sachin Balasaheb; KUMAR, Lalit. Influence of the thermal shrinkage-induced volume contraction on the yielding behavior of waxy oil. **Journal of Rheology**, v. 68, n. 4, p. 603-622, 2024.

SHINDE, Sachin Balasaheb; TIKARIHA, Lomesh; KUMAR, Lalit. Experimental and numerical investigation of the degelation behavior and non-isothermal flow restart of a waxy oil pipeline. **ACS omega**, v. 8, n. 29, p. 25972-25987, 2023.

SOMANO, Takele Teshome. The Physical Properties of Thermal Expansion of Solid Matter. **American Journal of Modern Physics**, v. 11, n. 5, p. 79-84, 2022.

SOMLYAI-SIPOS, Laszlo; BAUMLI, Peter. Wettability of metals by water. **Metals**, v. 12, n. 8, p. 1274, 2022.

SONG, Jia-Wen; FAN, Li-Wu. Temperature dependence of the contact angle of water: A review of research progress, theoretical understanding, and implications for boiling heat transfer. **Advances in colloid and interface science**, v. 288, p. 102339, 2021.

STRUCHKOV, I. A. et al. Laboratory investigation of asphaltene-induced formation damage. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 9, p. 1443-1455, 2019.

TIKARIHA, Lomesh; SANYAL, Aniruddha; KUMAR, Lalit. Numerical study of gelation and flow restart in a waxy crude oil riser. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 217, p.110871, 2022.

VENKATESAN, Ramachandran; SINGH, Probjot; FOGLER, H. Scott. Delineating the pour point and gelation temperature of waxy crude oils. **SPE journal**, v. 7, n. 04, p. 349-352, 2002.

VENKATESAN, R. et al. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. **Chemical engineering science**, v. 60, n. 13, p. 3587-3598, 2005.

WEN, Hao-Liang et al. A mass-preserving level set method for simulating 2D/3D fluid flows

with deformed interface. **Ocean Engineering**, v. 283, p. 115063, 2023.

YANG, Fei et al. Scaling of structural characteristics of gelled model waxy oils. **Energy & fuels**, v. 27, n. 7, p. 3718-3724, 2013.

YU, C. H. et al. Numerical investigation of multi rising bubbles using a Coupled Level Set and Volume Of Fluid (CLSVOF) method. **Applied Ocean Research**, v. 138, p. 103629, 2023.

YU, Haisheng; LEUNG, Juliana Y. Numerical pore-scale simulation of propane injection for heavy oil displacement processes. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 159, p. 104319, 2023.

YU, Haisheng; LEUNG, Juliana Y. A consistent interphase mass transfer method and level-set formulation for incompressible two-phase flows. **Chemical Engineering Science**, p. 121256, 2025.

## APÊNDICE A – Densidades calculadas pelo modelo de densidade

**Tabela A1: Densidades ( $\rho$ ) calculadas a partir do modelo proposto para cada concentração do óleo parafínico**

<b>Temperatura (°C)</b>	<b><math>\rho_{5\%}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho_{12,5\%}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>	<b><math>\rho_{20\%}</math> (g/cm<sup>3</sup>)</b>
80	0,8079	0,8049	0,8019
78	0,8091	0,8061	0,8031
76	0,8103	0,8073	0,8043
74	0,8115	0,8085	0,8055
72	0,8127	0,8097	0,8067
70	0,8139	0,8109	0,8079
68	0,8151	0,8121	0,8091
66	0,8163	0,8133	0,8103
64	0,8175	0,8145	0,8115
62	0,8187	0,8157	0,8127
60	0,8199	0,8169	0,8139
58	0,8211	0,8181	0,8151
56	0,8223	0,8193	0,8163
54	0,8235	0,8205	0,8175
52	0,8247	0,8217	0,8187
50	0,8259	0,8229	0,8199
48	0,8271	0,8241	0,8211
46	0,8283	0,8253	0,8223
44	0,8295	0,8265	0,8236
42	0,8307	0,8277	0,8248
40	0,8319	0,8289	0,8262
38	0,8331	0,8302	0,8277
36	0,8343	0,8315	0,8301
34	0,8355	0,8330	0,8329
32	0,8367	0,8348	0,8359
30	0,8380	0,8369	0,8389
28	0,8392	0,8391	0,8418
26	0,8406	0,8414	0,8446
24	0,8420	0,8436	0,8472

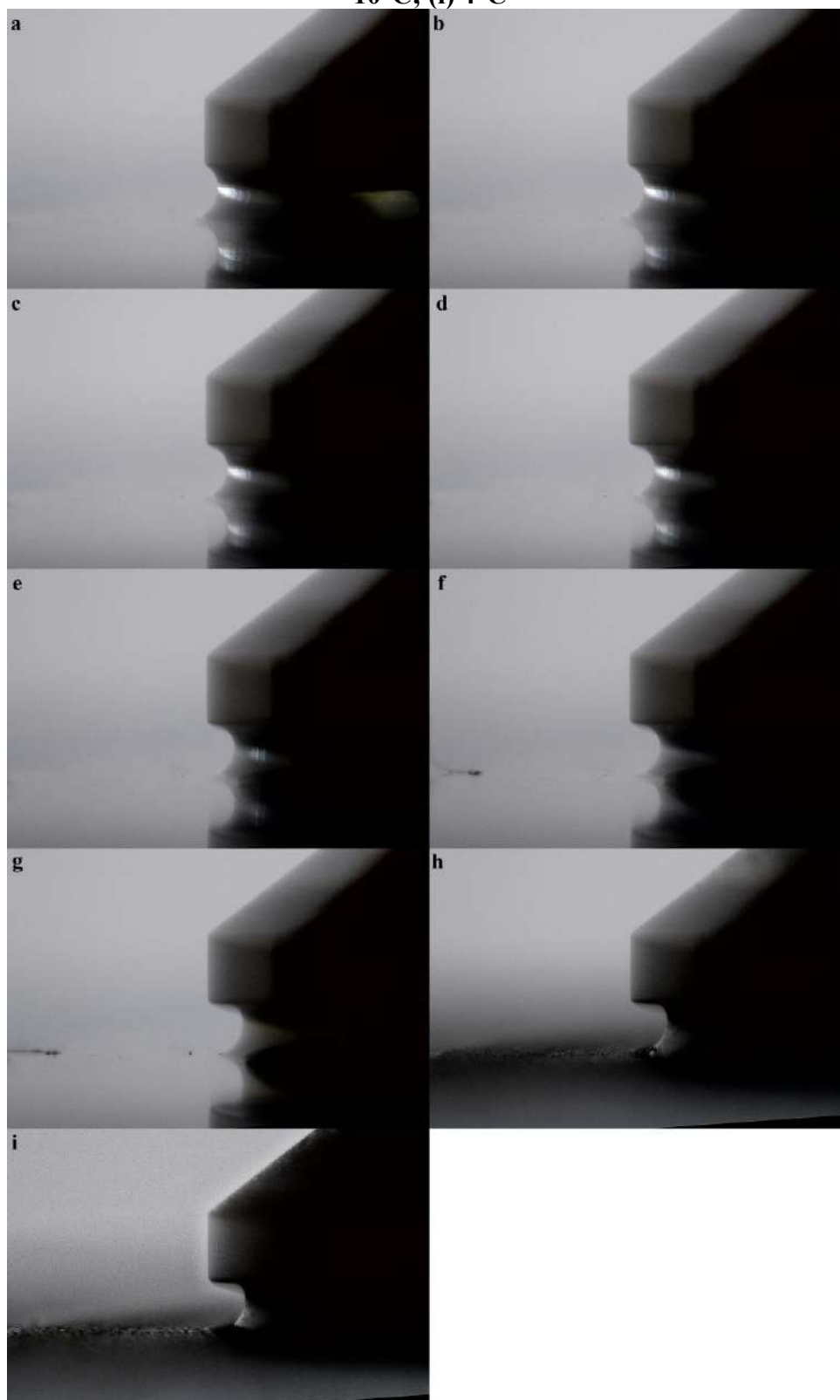


22	0,8435	0,8458	0,8497
20	0,8451	0,8478	0,8519
18	0,8466	0,8498	0,8540
16	0,8482	0,8517	0,8560
14	0,8497	0,8535	0,8578
12	0,8512	0,8552	0,8595
10	0,8527	0,8568	0,8611
8	0,8541	0,8584	0,8626
6	0,8555	0,8598	0,8640
4	0,8569	0,8613	0,8654

Fonte: elaboração própria.

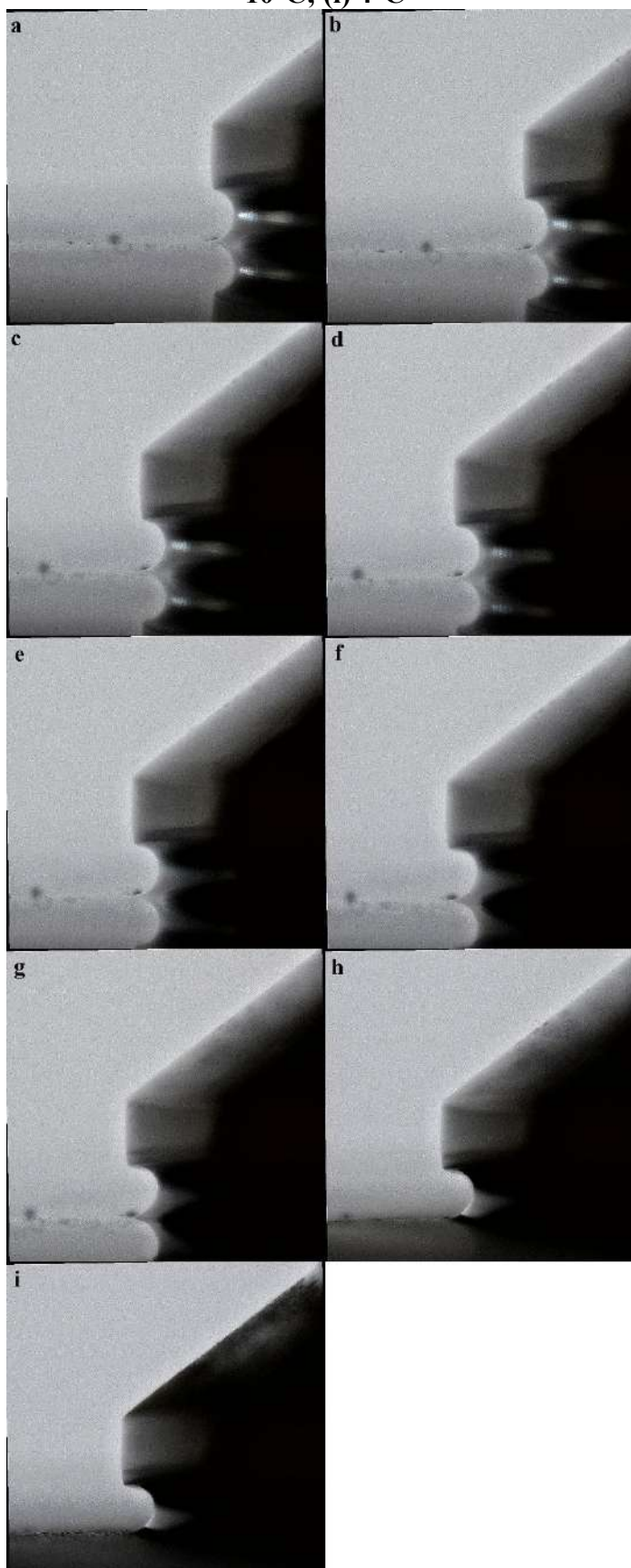
APÊNDICE B – Fotografias das interfaces experimentais no reômetro

**Figura B1: Fotografias da interface para o resfriamento do óleo parafínico 5% m/m a 1°C/min em (a) 80°C; (b) 70°C; (c) 60°C; (d) 50°C; (e) 40°C; (f) 30°C; (g) 20°C; (h) 10°C; (i) 4°C**



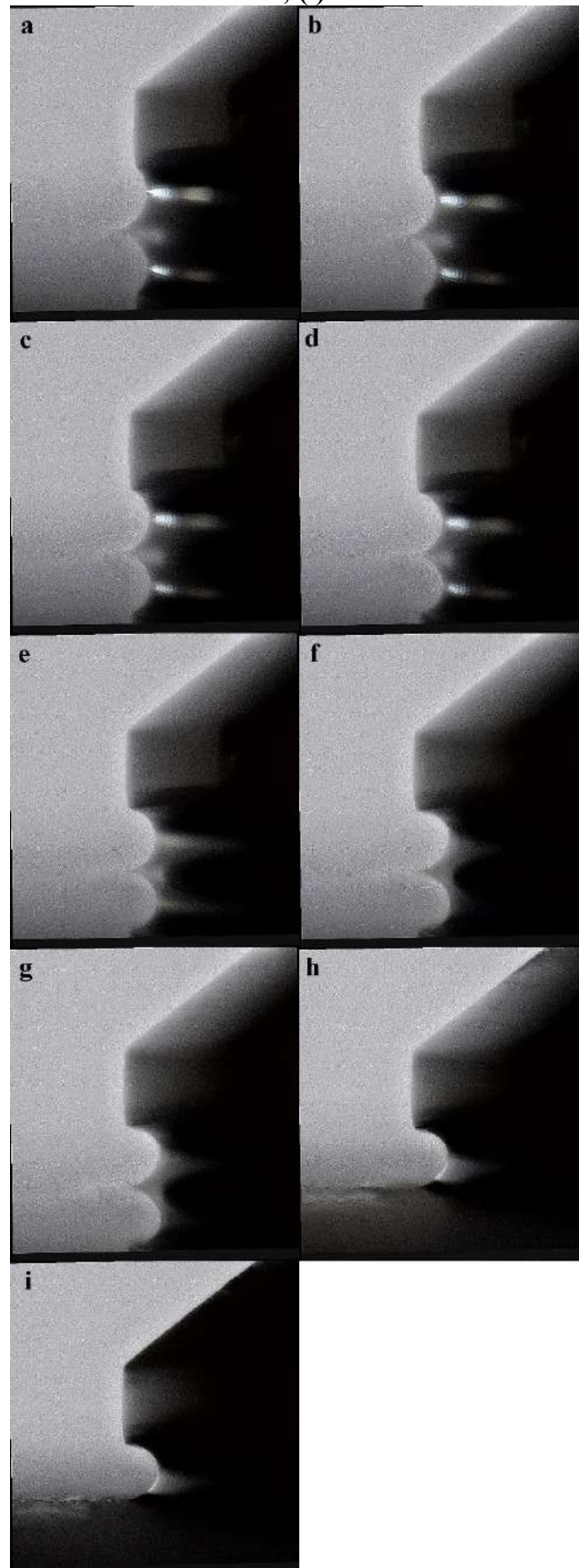
Fonte: elaboração própria.

**Figura B2: Fotografias da interface para o resfriamento do óleo parafínico 12,5% m/m a 1°C/min em (a) 80°C; (b) 70°C; (c) 60°C; (d) 50°C; (e) 40°C; (f) 30°C; (g) 20°C; (h) 10°C; (i) 4°C**



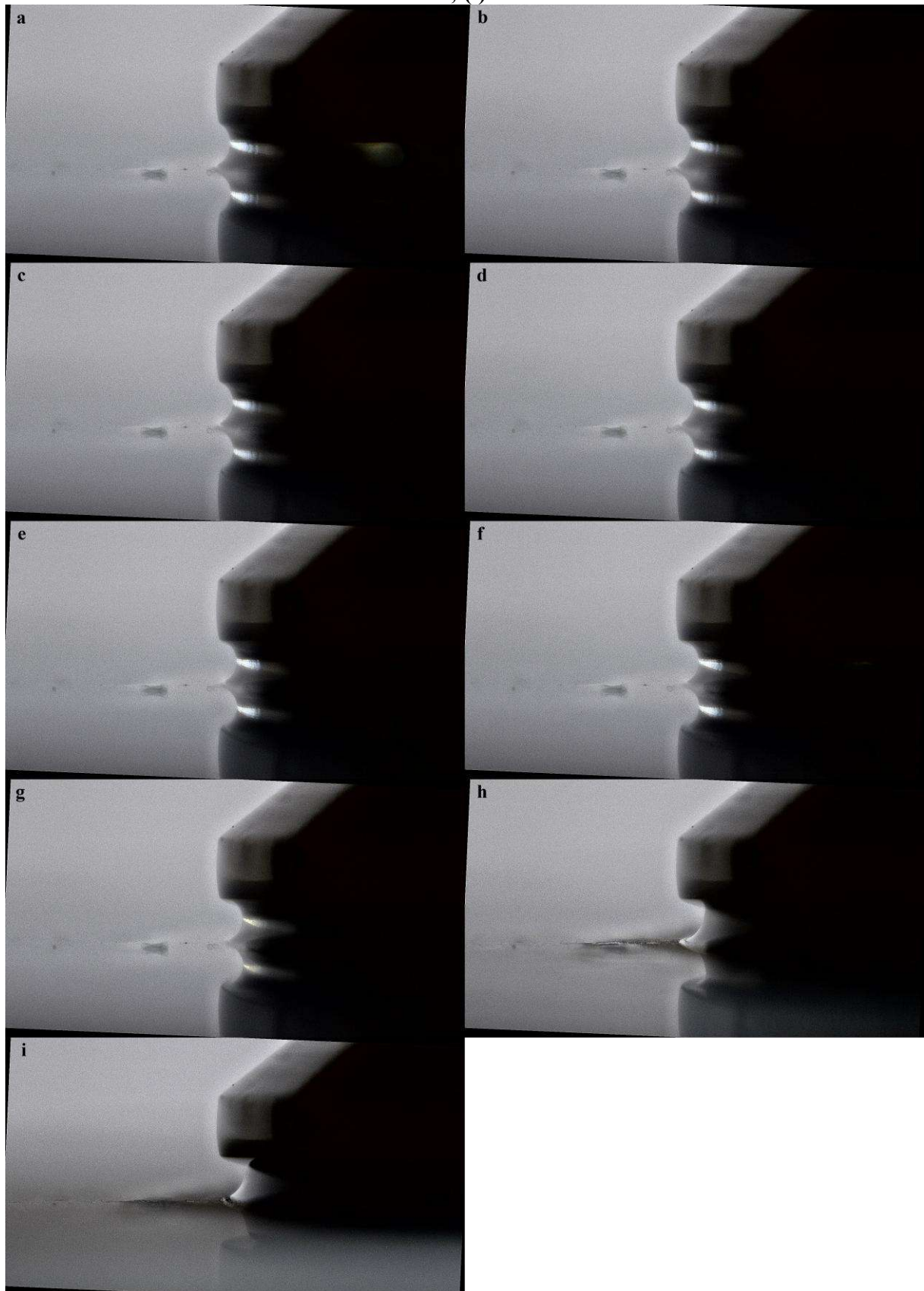
Fonte: elaboração própria.

**Figura B3: Fotografias da interface para o resfriamento do óleo parafínico 20% m/m a 1°C/min em (a) 80°C; (b) 70°C; (c) 60°C; (d) 50°C; (e) 40°C; (f) 30°C; (g) 20°C; (h) 10°C; (i) 4°C**



Fonte: elaboração própria.

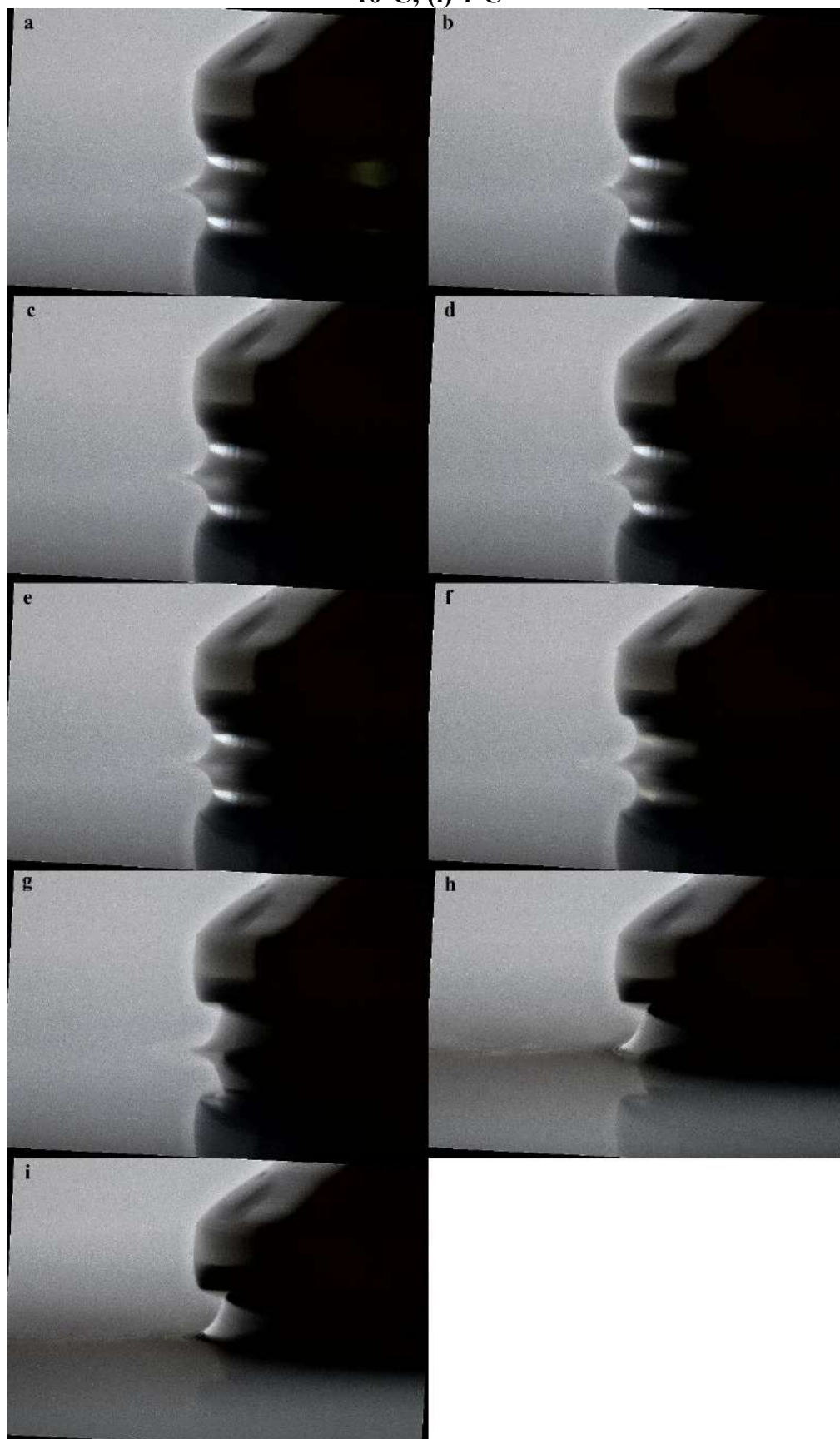
**Figura B4: Fotografias da interface para o resfriamento do óleo parafínico 5% m/m a 10°C/min em (a) 80°C; (b) 70°C; (c) 60°C; (d) 50°C; (e) 40°C; (f) 30°C; (g) 20°C; (h) 10°C; (i) 4°C**



Fonte: elaboração própria.

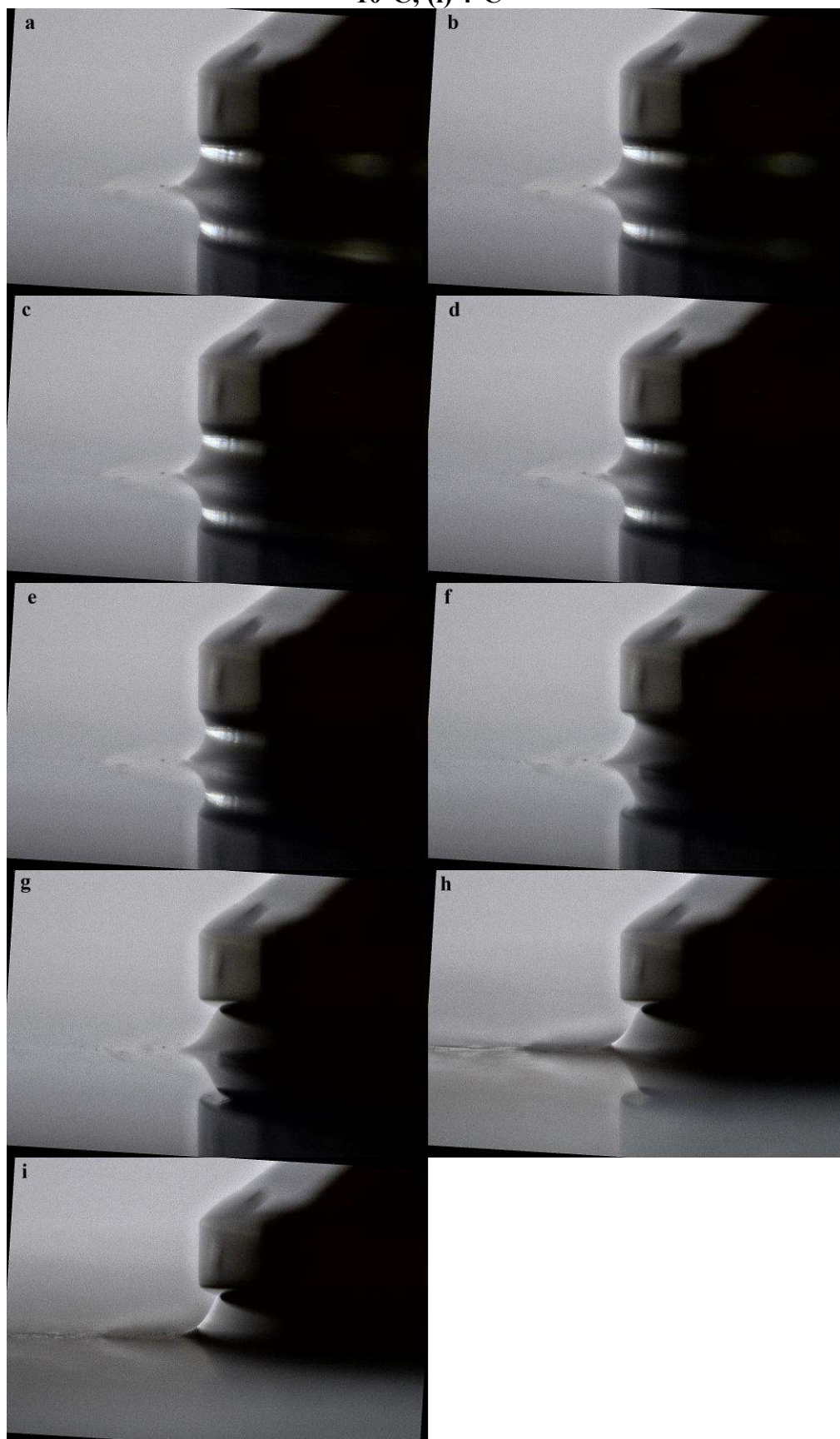


**Figura B5: Fotografias da interface para o resfriamento do óleo parafínico 12,5% m/m a 10°C/min em (a) 80°C; (b) 70°C; (c) 60°C; (d) 50°C; (e) 40°C; (f) 30°C; (g) 20°C; (h) 10°C; (i) 4°C**



Fonte: elaboração própria.

**Figura B6: Fotografias da interface para o resfriamento do óleo parafínico 20% m/m a 10°C/min em (a) 80°C; (b) 70°C; (c) 60°C; (d) 50°C; (e) 40°C; (f) 30°C; (g) 20°C; (h) 10°C; (i) 4°C**



Fonte: elaboração própria.