UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ANGELA CAMILA PINTO DUNCKE

MORFOLOGIA DE PARAFINAS EM PETRÓLEO, SISTEMAS MODELO E EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO POR MEIO DE MICROSCOPIA ÓPTICA

Angela Camila Pinto Duncke

MORFOLOGIA DE PARAFINAS EM PETRÓLEO, SISTEMAS MODELO E EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO POR MEIO DE MICROSCOPIA ÓPTICA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

Orientador: Márcio Nele de Souza

D911m

Duncke, Angela Camila Pinto.

Morfologia de parafinas em petróleo, sistemas modelo e emulsões água/óleo por meio de microscopia óptica/ Angela Camila Pinto Duncke. -- 2015

xxviii, 174 p. : il.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2015.

Orientador: Márcio Nele de Souza

1. Microscopia óptica. 2. Parafina de petróleo. 3. Emulsões – Teses. I.Souza, Márcio Nele de. (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Escola de Química. III. Título.

Angela Camila Pinto Duncke

MORFOLOGIA DE PARAFINAS EM PETRÓLEO, SISTEMAS MODELO E EMULSÕES ÁGUA/ÓLEO POR MEIO DE MICROSCOPIA ÓPTICA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, da Escola de Química, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial à obtenção do título de mestre.

Aprovada	em:
	Márcio Nele de Souza, D.Sc., TPQB/UFRJ.
	Erika Christina Ashton Nunes Chrisman, D.Sc., TPQB/UFRJ
	Márcia Cristina Khalil de Oliveira, D.Sc., CENPES/Petrobras
	Flávio Henrique Marchesini de Oliveira, D.Sc., Halliburton

À Clair, Ari e Cesar. À Pedro.

AGRADECIMENTOS

À todos os mestres com os quais tive a honra de conviver, em especial à minha primeira professora que me fez despertar admiração pelas ciências. Agradeço infinitamente à Márcio Nele, pela sua visão além do alcance, pelo incentivo, cuidado e respeito com que me recebeu e me orientou.

À Carla Barbato, pelos conselhos e conversas infinitas, pelo ar condicionado e gasolina. Aos colegas dos Laboratórios Ladeq I e II, I-140 e EngePol, alguns por participar deste trabalho e outros por ajudar a tornar a carga menos pesada. Sem vocês não haveria graça. Agradeço também aos demais laboratórios que contribuíram para a construção das páginas desta dissertação. CENPES, Dopolab, IMA, LABCOM, LABTER, e Instituto de Química, muito obrigada.

Agradeço a UFRJ e a Escola de Química pela seriedade e comprometimento com o ensino. À Capes, Fundação José Bonifácio e à COPPETEC pelo fomento financeiro da pesquisa.

À Luiz Carlos Sahione, Hugo e Bibiane Reis pela acolhida inicial nesta cidade maravilhosa. Agradeço especialmente à Madú, por se tornar minha mãe substituta, cuidar de mim com tanto carinho e me ensinar a apreciar novelas mexicanas.

Agradeço à Anna Paola Carvalho e Sylvio Medeiros pelo incentivo e apoio durante este período. Agradeço também a Ronaldo Borges da Fonseca e Ingrid Menezes por inspirar coragem e determinação. A Felipe Carvalho e Maíra Coelho por sempre proporcionarem momentos alegres, de união e paz.

Aos amigos, seres iluminados que sempre estão ao meu lado não importando a distância. Vocês são as maiores conquistas que fiz em todas as vidas, pois com certeza vocês estão no meu coração desde o surgimento da minha alma.

Às três pessoas mais extraordinárias da face da Terra, Clair, Ari e Cesar, a quem além de agradecer até a última batida do meu coração, dedico este trabalho com todo amor que cabe em mim.

Ao ser iluminado que o destino colocou na minha vida, para que eu aprendesse a dividir, respeitar e amar. Pedro, muito obrigada pela compreensão e carinho.

Agradeço também a força maior que rege as nossas vidas, o universo e tudo que existe.

Para além da curva da estrada Talvez haja um poço, e talvez um castelo, E talvez apenas a continuação da estrada. Não sei nem pergunto. Enquanto vou na estrada antes da curva Só olho para a estrada antes da curva, Porque não posso ver senão a estrada antes da curva. De nada me serviria estar olhando para outro lado E para aquilo que não vejo. Importemo-nos apenas com o lugar onde estamos. Há beleza bastante em estar aqui e não noutra parte qualquer. Se há alguém para além da curva da estrada, Esses que se preocupem com o que há para além da curva da estrada. Essa é que é a estrada para eles. Se nós tivermos que chegar lá, quando lá chegarmos saberemos. Por ora só sabemos que lá não estamos. Aqui há só a estrada antes da curva, e antes da curva. Há a estrada sem curva nenhuma.

> Para Além da Curva da Estrada Alberto Caeiro

RESUMO

DUNCKE, Angela Camila Pinto. Morfologia de parafinas em petróleo, sistemas

modelo e emulsões água/óleo por meio de microscopia óptica. Rio de Janeiro, 2015.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de

Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Atualmente grande parte da produção de petróleo é proveniente de águas

profundas. Estes petróleos possuem altos teores de parafina que podem precipitar

devido às baixas temperaturas da água do mar. Esta precipitação gera a deposição

indesejada das parafinas nas paredes dos dutos, causando obstruções e dificultando

a produção. Assim, este trabalho verifica a estrutura dos cristais de parafina por meio

de microscopia óptica de luz polarizada e campo claro. Bem como, utiliza análises de

densidade, espectroscopias de infravermelho médio e infravermelho próximo,

técnicas de ressonância magnética nuclear de ¹³C, teores de SARA, verificação da

TIAC por micro DSC, distribuição de número de carbono e outras análises no intuito

de caracterizar as amostras. Foram analisados três tipos de amostra. O primeiro,

parafinas em quatro petróleos parafínicos brutos, cujas estruturas aproximam-se da

ortorrômbica, apresentando rugosidade superficial e tortuosidade. O segundo,

sistemas modelos de parafina macro cristalina, composta majoritariamente por

alcanos lineares (C20-C40), apresentando estrutura ortorrômbica, solubilizadas em

matriz inerte. E o terceiro, emulsões de água em óleo parafínico, apresentando cristais

de parafina em torno das gotas água, cristais de parafina dispersos na emulsão, e

também a presença de cristais líquidos lamelares.

Palavras-chave: microscopia óptica, parafinas, emulsões.

ABSTRACT

DUNCKE, Angela Camila Pinto. Morfologia de parafinas em petróleo, sistemas

modelo e emulsões água/óleo por meio de microscopia óptica. Rio de Janeiro, 2015.

Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Escola de

Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Actually, much of the oil production comes from deep water. These oils have

high waxes contents that can precipitate due to the low temperatures of the seawater.

This precipitation generates unwanted deposition of waxes on the walls of the

pipelines, causing obstructions and hindering extraction. Thus, this study verifies the

structure of the paraffin crystals by optical microscopy bright field and polarized light.

Furthermore, density analysis, medium infrared and near infrared spectroscopy,

nuclear magnetic resonance techniques ¹³C, SARA contents, verification of WAT by

micro DSC, carbon number distribution and other tests were also carried out in order

to characterize the samples. Three types of sample were analyzed. The first, four

waxes crude oils, the structures approach the orthorhombic, with roughness and

tortuosity surface. The second, macro crystalline paraffin model systems, composed

primarily of linear alkanes (C₂₀-C₄₀) having an orthorhombic structure, solubilized in an

inert matrix. The third, water-in-oil emulsions, with paraffin crystals around droplets of

water, paraffin crystals dispersed in the emulsion, and the presence of lamellar liquid

crystals.

Keywords: optical microscopy, paraffin, emulsions.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Relação dos equipamentos de uso rotineiro empregados nos procedimentos experimentais.
Tabela 2: Composições das emulsões. 76
Tabela 3: Valores de °API dos petróleos brutos. 78
Tabela 4: Resultados da análise SARA. 79
Tabela 5: Fração de parafina precipitada em cada óleo. 95
Tabela 6: Valores da TIAC dos petróleos A, B, C e D. 96
Tabela 7: Caracterização do petróleo A
Tabela 8: Caracterização do petróleo B. 100
Tabela 9: Caracterização do petróleo C
Tabela 10: Caracterização do petróleo D
Tabela 11: Caracterização dos componentes do sistema modelo109
Tabela 12: Comprimento médio dos cristais do sistema modelo de 2,5% de parafina em Spindle, à 20°C, 5°C e após 24 horas resfriamento à cerca de 0°C, em condições estáticas e sob cisalhamento
Tabela 13: Comprimento médio dos cristais do sistema modelo de 5% de parafina em Spindle, à 20°C, 5°C e após 24 horas resfriamento à cerca de 0°C, em condições estáticas e sob cisalhamento
Tabela 14: Comprimento médio dos cristais do óleo A, ao atingir 40, 20 ou 5°C, e após uma hora em condição isotérmica117
Tabela 15: Comprimento médio dos cristais do óleo B, ao atingir 40, 20 ou 5°C, e após uma hora em condição isotérmica
Tabela 16: Comprimento médio dos cristais do óleo C, ao atingir 40, 20 ou 5°C, e após uma hora em condição isotérmica

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	l: Localização da camada pré-sal3
Figura 2	2: Redução da seção útil de escoamento devido à deposição3
Figura :	3: Parafinas lineares (n-parafinas), ramificadas (iso-parafinas) e naftênica (cicloparafinas)3:
Figura 4	4: Esquema das estruturas triclínica, hexagonal, ortorrômbica e monoclínica3
Figura !	5: Micrografias (sob condições idênticas) de (a) macro parafina e (b) micro parafina
Figura 6	6: Efeito do tempo e da temperatura sobre o tamanho dos cristais de parafin no óleo4
Figura 7	7: Aglomerados de parafinas a 10°C, sob cisalhamento de (a) 10 s ⁻¹ e (b) 50 s ⁻¹ 4
Figura 8	3: Esquema de padrões de fluxo bifásico (água e óleo) durante a produção d petróleo4
Figura (P: Representação esquemática do processo de gelificação das emulsões de petróleos crus. a) parafinas adsorvidas sobre a gotícula de água; be parafinas cobrindo a gotícula; c) Flocos de parafina sólida crescendo ne gotícula e entre elas; d) gotículas de água presas na rede parafínica4
Figura ¹	10: Variação da tensão interfacial em função da concentração de parafina sólida na fase óleo4
Figura 1	1: Esquema de estrutura de cristal líquido em multicamadas em uma emulsã óleo em água4
Figura 1	12: Esquema de emulsão contendo cristais liquidos lamelares dispersos4
Figura 1	3: Microscopias de luz polarizada de cristais liquidos lamelares presentes er emulsões4
Figura 1	14: Microscopia de campo claro de tricosano (a) precipitado em solução ser inibidor; (b) precipitado em solução na presença de inibidor4
Figura 1	15: Esquema de funcionamento de um microscópio invertido, trabalhando er campo claro com luz transmitida5
Figura 1	16: Luz polarizada5
Figura 1	17: Extinção da passagem da luz5
Figura 1	18: Influência da amostra birrefringente sobre a luz polarizada5

Figura 19: Luz polarizada refletida em microscópio invertido
Figura 20: Luz polarizada transmitida em microscópio invertido
Figura 21: Micrografia de luz polarizada de parafinas à: (a) 60°C; (b) 50,2°C, referente a TIAC; (c) 0°C
Figura 22: Efeito da taxa de resfriamento sobre o tamanho e quantidade de cristais. Taxas de resfriamento de 1,8°F/min em (A) e 10,8°F/min em (B)
Figura 23: Micrografias dos cristais de alcanos puros e misturas binárias, em sistemas modelo a 0°C
Figura 24: Micrografia de contraste de fase de um destilado médio de petróleo (350-375°C)
Figura 25: Amostra de petróleo bruto gelificada em 5°C, em que é possível verificar pequenas plaquetas
Figura 26: Fotomicrografias de MEV de parafinas (a) macro cristalinas e (b) micro cristalinas
Figura 27: Imagens de microscopia confocal de (a) vaselina a 23°C e (b) micro parafina a 23°C
Figura 28: Microscopia tridimensional de tunelamento da estrutura cristalina do n-hexatriacontano
Figura 29: Microscopia de força atômica de C40, apresentando crescimento em espiral de um cristal com espessura maior que monomolecular
Figura 30: Fluxograma do procedimento de resfriamento controlado contínuo 71
Figura 31: Fluxograma do procedimento de resfriamento controlado com patamares de temperatura
Figura 32: Fluxograma do procedimento de reologia de patamares de temperatura associado a microscopia
Figura 33: Gráfico das densidades dos petróleos e dos sistemas modelo em função da temperatura
Figura 34: Coloração dos petróleos (da esquerda para direita) A, B, C, D e E 78
Figura 35: Gráfico da distribuição por átomos de carbono da parafina comercial utilizada nos sistemas modelo
Figura 36: Espectro de infravermelho do óleo Spindle
Figura 37: Espectro de infravermelho do Nujol
Figura 38: Espectro de infravermelho da parafina comercial

Figura 39: Espectro de RMN de 13C da parafina comercial, em (A) espectro completo e (B) valores das áreas dos picos referentes à parafina83
Figura 40: Espectro de RMN¹³C de parafina comercial84
Figura 41: Espectros de NIR do óleo A à 80°C, a cada 20 min na primeira hora e após 1, 2, 3 e 4 horas85
Figura 42: Espectros entre 6000 a 7000 cm ⁻¹ , para o óleo A à 80°C, a cada 20 min na primeira hora e após 1, 2, 3 e 4 horas86
Figura 43: Variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial, do óleo A à 80°C, em função do tempo87
Figura 44: Micrografias óptica de LP do petróleo A, durante aquecimento à 80°C, nos tempos 00:00 (A); 00:20 (B); 00:40 (C); e 01:00 (D)
Figura 45: Variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial, do óleo B à 80°C, em função do tempo88
Figura 46: Micrografias óptica de LP do petróleo B, durante aquecimento à 80°C, nos tempos 00:00 (A) e 00:20 (B)89
Figura 47: Variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial, do óleo C à 80°C, em função do tempo89
Figura 48: Micrografias óptica de LP do petróleo C, durante aquecimento à 80°C, nos tempos 00:00 (A) e 00:20 (B)90
Figura 49: Microscopias ópticas de LP do petróleo C, durante aquecimento à 80°C em estufa, nos tempos 00:00 (A); 00:20 (B); 01:00 (C); e 02:00 (D)90
Figura 50: Variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial, do óleo D à 80°C, em função do tempo91
Figura 51: Microscopias de luz polarizada da amostra de petróleo D, à 80°C, nos tempos 00:00 (A); 00:20 (B)91
Figura 52: Espectros dos petróleos A, B, C e D, após 2 horas à 80°C92
Figura 53: Perfis dos espectros de NIR para moléculas de hidrocarbonetos (A parafínicos lineares, (B) iso-parafínicos e (C) aromáticos, na faixa espectra de 2200 a 2500 nm (4500-4000 cm ⁻¹)92
Figura 54: Espectros de NIR das amostras de petróleo A, B, C e D, na faixa de 4000 a 4500 cm ⁻¹ (2200-2500 nm)94
Figura 55: Microscopias ópticas de campo claro do petróleo A, em (a) 50°C; (b) 20°C (c) 5°C e (d) 24 h de refrigeração a aprox. 0°C98
Figura 56: Micrografia de campo claro do óleo A à 30°C, sob agitação99

Figura 57	: Microscopias ópticas de luz polarizada do óleo A, a 5°C com resfriamento (a) estático e (b) sob cisalhamento
Figura 58	: Microscopias ópticas de luz polarizada da amostra B, a 20°C sob condições (a) estáticas, (b) de cisalhamento; e a 5°C sob condições (c) estáticas, (d) de cisalhamento
Figura 59	: Micrografia de campo claro da amostra B, aglomerado de cristais após 15 min de refrigeração a aprox. 0°C
Figura 60	: Microscopias ópticas de campo claro do petróleo C em: (a) 50°C; (b) 20°C; (c) 5°C e (d) 24 horas de refrigeração a aprox. 0°C
Figura 61	: Micrografia óptica de campo claro do óleo C após 24h de refrigeração à aprox. 0°C
Figura 62	estáticas, (b) de cisalhamento; e a 5°C sob condições (c) estáticas e (d) sob cisalhamento
Figura 63	: Microscopias ópticas de campo claro do petróleo D, em (a) 50°C; (b) 20°C; (c) 5°C e (d) após 24 horas de refrigeração a aprox. 0°C
Figura 64	: Microscopias de luz polarizada da amostra D, a 40°C sob condições (a) estáticas; (b) de cisalhamento; e a 5°C sob condições (c) estáticas; (d) de cisalhamento
Figura 65	: Microscopias ópticas de campo claro do petróleo E, em (a) 5°C e (b) após 24 horas de refrigeração a aprox. 0°C
Figura 66	: Micrografia de luz polarizada da amostra E, após 24 horas à cerca de 0°C 108
Figura 67	': Microscopia óptica de campo claro de sistema modelo 1%, a 5°C sob cisalhamento
Figura 68	: Microscopias ópticas de luz polarizada do sistema modelo 1%, a 5°C em (a) sob cisalhamento, (b) condição estática; e após 24h de refrigeração a cerca de 0°C em (c) sob cisalhamento; e (d) condição estática
Figura 69	: Micrografias ópticas de campo claro do sistema modelo 2,5%, em (a) 20°C, (b) 5°C e (c) após 24 horas à aprox. 0°C
Figura 70): Micrografias ópticas de luz polarizada de sistema modelo 2,5%, sob cisalhamento à (a) 20°C; (c) 5°C; (e) 24h de refrigeração; e em condições estáticas à (b) 20°C; (d) 5°C; e (f) após 24h de refrigeração
Figura 71	: Microscopias ópticas de campo claro de sistema modelo 5% sob agitação, à (a) 50°C, (b) 20°C; (c) 5°C; e (d) após 24 de resfriamento a cerca de 0°C.
	114

Figura	72: Microscopias ópticas de luz polarizada de sistema modelo 5%, sob cisalhamento à (a) 20°C; (c) 5°C; (e) após 24h de refrigeração a 0°C; e em condições estáticas à (b) 20°C; (d) a 5°C; e (f) após 24h de refrigeração.
Figura	73: Micrografia óptica de luz polarizada de sistema modelo 5%, a 50°C em condição estática
Figura	74: Micrografias do óleo A, em (A) ao atingir 40°C e (B) após 1 hora a 40°C; (C) ao atingir 20°C e (D) após 1 hora a 20°C; e (E) ao atingir 5°C e (F) após 1 hora a 5°C
Figura	75: Micrografias do óleo B, em (A) ao atingir 40°C e (B) após 1 hora a 40°C; (C) ao atingir 20°C e (D) após 1 hora a 20°C; e (E) ao atingir 5°C e (F) após 1 hora a 5°C.
Figura	76: Micrografias do óleo C, em (A) ao atingir 40°C e (B) após 1 hora a 40°C; (C) ao atingir 20°C e (D) após 1 hora a 20°C; e (E) ao atingir 5°C e (F) após 1 hora a 5°C.
Figura	77: Micrografias do óleo D, em (A) ao atingir 40°C e (B) após 1 hora a 40°C; (C) ao atingir 20°C e (D) após 1 hora a 20°C; e (E) ao atingir 5°C e (F) após 1 hora a 5°C
Figura	78: Micrografia do óleo E após 1 hora a 5°C123
Figura	79: Valores de G' e G" da amostra A em função do tempo, para os métodos A, B e C
Figura	80: Micrografias de luz polarizada do óleo A, método A (A); método B (B); método C (C)
	81: Valores de G' e G" da amostra B em função do tempo, para os métodos A, B e C
Figura	82: Micrografias de luz polarizada do óleo B, método A (A); método B (B); método C (C)
Figura	83: Micrografias de luz polarizada do óleo C, método A (A); método B (B); método C (C)
Figura	84: Valores de G' e G" da amostra C em função do tempo, para os métodos A e B126
Figura	85: Micrografias de luz polarizada do óleo D, método A (A); método B (B); método C (C)
Figura	86: Valores de G' e G" da amostra D em função do tempo, para os métodos A e B127
Figura	87: Amostra A, (A) sem tratamento térmico; (B) após uma semana de refrigeração e (C) após ensaio reológico128

Figura 8	8: Amostra B, (A) sem tratamento térmico; (B) após uma semana de refrigeração e (C) após ensaio reológico129
Figura 8	9: Amostra C, (A) sem tratamento térmico; (B) após uma semana de refrigeração e (C) após ensaio reológico129
Figura 90): Amostra D, (A) sem tratamento térmico; (B) após 168 horas de refrigeração e (C) após ensaio reológico
Figura 9	1: Gráfico de G' e G" em função do tempo, para os quatro petróleos parafínicos após uma semana de resfriamento à cerca de 0°C
Figura 9	2: Emulsão 50% amostra A, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 24 horas sob refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro
Figura 93	3: Emulsão 50% preparada a temperatura ambiente, da amostra E, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 1 hora na refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro
Figura 9	4: Emulsão 50% amostra B, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 24 horas na refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro
Figura 9	5: Emulsão 50% amostra C, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 24 horas na refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro
Figura 96	6: Ampliação da micrografia de luz polarizada da emulsão de óleo C após 24 horas de refrigeração134
Figura 9	7: Emulsão 50% amostra D, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 24 horas na refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro
Figura 98	3: Emulsão 50% preparada a temperatura ambiente, do sistema modelo de 5% de parafina solubilizada em Spindle, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro
Figura 99	9: Emulsão 5% de solução aquosa óleo C sem cristais136
Figura 1	00: Decantação da água da emulsão 5% (água-óleo) após cerca de dois meses
Figura 1	01: Emulsão 5% de solução aquosa, envelhecida por dois meses. Em (A) fração do topo e (B) fração do fundo
Figura 10	02: Cristais líquidos lamelares na emulsão do óleo C envelhecida 138
Figura 10	03: Presença de cristais líquidos lamelares em emulsão óleo em água (80% solução salina e 20% óleo A)138

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AFM Atomic Force Microscope

ANP Agência Nacional do Petróleo
API American Petroleum Institute

ASTM American Society for Testing and Materials

CC Campo Claro

CENPES Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez

de Mello

DIC Differential Interference Contrast

Dopolab Laboratório de Desenvolvimento e Processos Orgânicos

DSC Differential Scanning Calorimetry

EQ Escola de Química

HTGC High Temperature Gas Chromatography

IMA Instituo de Macromoléculas Professora Eloisa Mano

IQ Instituto de Química

LABTeR Laboratório de Termoanálises e de Reologia

LMCP Laboratório de Macromolécula e Coloides na Indústria de Petróleo

LP Luz Polarizada

MET Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV Microscopia Eletrônica de Varredura

MIR Medium Infrared Spectroscopy

NIR Near Infrared Spectroscopy

p.f. Ponto de fusão

SARA Saturados, Asfaltenos, Resinas e Aromáticos

STM Scanning Tunneling Microscope

TIAC Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais

TLC-FID Thin Layer Chromatography-Flame Ionization Detector

UFRJ Universidade Federal do Rio de Janeiro

UOP Universal Oil Products Collection

SUMÁRIO

1. INTR	ODUÇÃO	29
2. PETI	RÓLEO	31
2.1.	PANORAMA NACIONAL E PRÉ-SAL	31
3. PAR	AFINAS	35
3.1.	MORFOLOGIA E ESTRUTURA	36
3.2.	PARAFINAS NO PETRÓLEO	37
3.3.	INFLUÊNCIAS EXTERNAS SOBRE A CRISTALIZAÇÃO .	40
4. EMU	LSÕES	43
5. MICF	ROSCOPIA DE PARAFINAS	49
5.1.	MICROSCOPIA ÓPTICA	49
5	.1.1. Campo Claro	49
5	.1.2. Luz Polarizada	50
5	.1.3. Contraste Diferencial de Interferência (DIC)	55
5	.1.4. Contraste de Fase	56
5.2.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO	57
5.3.	MICROSCOPIAS DE VARREDURA	58
5	.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	58
5	.3.2. Microscopia Confocal	59
5	.3.3. Microscopia de Tunelamento	60
5	.3.4. Microscopia de Força Atômica	61
6. PRO	CEDIMENTOS Error! Bookn	nark not defined.
6.1.	PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS MODELO	63
6.2.	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO	64
6	.2.1. Histórico Térmico	64
6.3.	ANÁLISES MICROSCÓPICAS	65

6.3.1. Preparação das Lamínulas	65
6.3.2. Determinação de comprimento dos cristais	66
6.4. DENSIDADE	66
6.5. ANÁLISE SARA	67
6.6. DISTRIBUIÇÃO POR ÁTOMOS DE CARBONO	67
6.7. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	67
6.8. ESPECTROSCOPIAS DE INFRAVERMELHO	68
6.8.1. Infravermelho Médio	68
6.8.2. Infravermelho Próximo	68
6.9. SEPARAÇÃO SELETIVA DE PARAFINAS	69
6.10. TEMPERATURA INICIAL DE APARECIMENTO DOS CRISTAIS	69
6.11.PRECIPITAÇÃO DAS PARAFINAS POR RESFRIAMENTO	70
6.11.1. Resfriamento Controlado Contínuo	70
6.11.2. Resfriamento em Patamares de Temperatura	71
6.12.MICROSCOPIA ASSOCIADA À REOLOGIA	73
6.12.1. Reologia de Patamares de Temperatura	73
6.12.2. Reologia Após Uma Semana de Resfriamento	74
6.13.EMULSÕES	75
7. RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
7.1. DENSIDADE	77
7.2. ANÁLISE SARA	79
7.3. DISTRIBUIÇÃO POR ÁTOMOS DE CARBONO	79
7.4. ESPECTROSCOPIA	80
7.4.1. Infravermelho Médio	80
7.4.2. Ressonância Magnética Nuclear	82
7.4.3. Infravermelho Próximo	85
7.5. SEPARAÇÃO SELETIVA DE PARAFINAS	95

7.6. TEMPERATURA INICIAL DE APARECIMENTO DOS CRISTAIS96
7.7. PRECIPITAÇÃO DAS PARAFINAS SOB RESFRIAMENTO97
7.7.1. Resfriamento Controlado Contínuo97
7.7.1.1. Petróleo
7.7.1.2. Sistema Modelo109
7.7.2. Resfriamento em Patamares de Temperatura116
7.8. MICROSCOPIA ASSOCIADA A REOLOGIA123
7.8.1. Reologia de Patamares de Temperatura123
7.8.2. Reologia Após Uma Semana de Resfriamento128
7.9. EMULSÕES13
8. CONCLUSÕES14
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS143
APÊNCIDE A – ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE NÚMEROS DE CARBONO
APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DA TIACII
APÊNDICE C - DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE COMPRIMENTO DOS CRISTAIS POF MICROSCOPIA DE CAMPO CLAROI)
APÊNDICE D – DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE COMPRIMENTO DOS CRISTAIS POF MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADAX\

1. INTRODUÇÃO

Segundo dados do Anuário Estatístico da Agência Nacional do Petróleo (ANP) (2014), o Brasil produziu 738,7 milhões de barris de petróleo no ano de 2013, sendo 63,9 milhões provenientes de campos *onshore*, e 674,8 milhões oriundos de campos *offshore*.

Parte desta produção offshore vem da exploração de águas profundas, da camada pré-sal, cujos petróleos possuem alto potencial de precipitação de parafinas e consequentemente, gelificação e/ou deposição destas nas linhas de transporte. Estes problemas ocorrem porque os petróleos do pré-sal contém parafinas que precipitam devido às baixas temperaturas marinhas (QUAN et al. 2015). Basicamente, quando a temperatura da linha encontra-se abaixo da temperatura inicial de aparecimento dos cristais (TIAC), inicia-se um processo de deposição, que se torna cada vez mais crítico conforme ocorre a dimuição gradual da temperatura (LIN, et al. 2011, ESKIN, et al. 2013). Esta deposição indesejada pode inclusive, chegar a obstruir completamente os oleodutos, acarretando em perdas significativas para a indústria (VENKATESAN, et al. 2005). A TIAC das amostras de petróleos crus parafínicos geralmente encontram-se entre 25°C e 50°C (KANÉ, et al. 2003), enquanto que a temperatura da água no fundo do mar é de cerca de 4 a 5°C (AZEVEDO e TEIXEIRA, 2003; LOPES, et al. 1997). Formam-se então estruturas rígidas e estáveis, incapazes de escoar, especialmente nos períodos de paradas operacionais (onde se tem ausência de fluxo), impossibilitando a continuação da produção, e necessitando procedimentos adicionais para o retorno da produção.

O problema de deposição de parafinas na indústria do petróleo tem sido objeto de estudo de diversos pesquisadores. Muito ainda precisa ser estudado sobre as relações existentes entre taxa de resfriamento, comportamento reológico e morfologia de parafinas. Trabalhos neste campo buscam auxiliar nos estudos de inibição da deposição. Assim, este trabalho tem como objetivo principal caracterizar a estrutura das parafinas presentes em petróleos crus, em emulsões de óleo e água e parafinas de sistemas modelo, por meio de microscopia óptica.

Busca-se também, verificar por meio de microscopia óptica, as relações existentes entre amostras de petróleo puro, amostras de frações parafínicas isoladas (sistemas modelo) e amostras de emulsões de petróleo e água, diretamente com:

a) estrutura (morfologia) dos cristais;

- b) tamanho de cristais;
- c) fração precipitada;
- d) TIAC;
- e) distribuição do número de carbonos das cadeias parafínicas;
- f) aglomeração de cristais;
- g) interações entre parafina e água (emulsões).

Para tanto, este trabalho foi dividido em 9 seções. Na seção 1, Introdução, buscou-se abordar o problema motivador do estudo, bem como os caminhos que serão seguidos para explicar a influência da morfologia das parafinas sobre os dados reológicos inerentes ao problema.

A seção 2, Petróleo, traz um breve panorama do petróleo nacional, bem como os problemas causados pela deposição. A seção 3, Parafinas, aborda as principais características e informações sobre o objeto do estudo, buscando construir uma revisão dos pontos de maior influência sobre a morfologia das mesmas. A seção 4 aborda as principais características e informações acerca das Emulsões de óleo e água. São verificadas as diferenças entre os tipos de emulsões e seus comportamentos, bem como os fatores que afetam sua estabilidade. Na seção 5, Microscopia, abordam-se as técnicas de microscopia óptica que possibilitam a visualização de parafinas precipitadas no óleo crus e em sistemas modelo.

A seção 6 traz os Materiais e métodos, as técnicas, procedimentos, reagentes e equipamentos utilizados. A seção 7 apresenta as caracterizações dos materiais, bem como os resultados e discussões relevantes acerca do tema proposto, e as hipóteses sobre as causas destes problemas. A seção 8 apresenta as conclusões do trabalho e a última seção apresenta a referências bibliográficas citadas ao longo no texto.

2. PETRÓLEO

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (alcanos, aromáticos, naftenos, resinas, parafinas de alto peso molecular e asfaltenos) (ADEBOLA, *et al.* 2013) e de frações não hidrocarbônicas (pequenas frações de nitrogênio, oxigênio, compostos de enxofre e metais).

À temperatura ambiente, as frações do óleo podem ser encontradas na forma de gases, líquidos ou partículas sólidas, por isso, o petróleo é considerado uma dispersão de gases e sólidos em uma fase líquida. Pode ser considerado um fluido newtoniano ou não newtoniano, dependendo da temperatura em que se encontra. Em altas temperaturas se comporta como líquido newtoniano, já a baixas temperaturas observa-se aumento de viscosidade e elasticidade. Esta mudança de característica ocorre próxima à temperatura de formação dos primeiros cristais de parafina, a TIAC. (FARAH, 2012).

A densidade e o odor característico dos petróleos variam de acordo com a composição, bem como sua coloração que pode ser castanha, preta ou até verde escura.

Além destas variações e das diferentes composições, o percentual de cada uma das frações que compõe o óleo varia de acordo com a idade, profundidade e localização do poço. O óleo extraído de um mesmo poço sofre alterações em suas frações de composição com o passar do tempo. Nas fases iniciais de extração observam-se maiores frações de leves (alcanos de cadeia curta), e nas fases finais observa-se o aumento das frações de pesados (asfaltenos, resinas).

2.1. PANORAMA NACIONAL E PRÉ-SAL

Segundo dados do Anuário Estatístico da Agência Nacional do Petróleo de 2014, as reservas provadas de petróleo no mundo atingiram a marca de 1,69 trilhões de barris no ano de 2013. O Brasil ocupa a 15ª posição do ranking mundial de reservas provadas com um volume de 15,6 bilhões de barris. Destas reservas provadas, 94,2% encontram-se *offshore*, e, dentre elas estão os poços do pré-sal, que chegaram a produzir mais de 400 mil barris de óleo por dia nas bacias de Santos e de Campos, no primeiro trimestre de 2014 (ANP, 2014).

Os poços do pré-sal são perfurados em rochas localizadas em águas ultra profundas, que encontram-se a cerca de sete mil metros de profundidade, abaixo de uma espessa camada de sal, conforme ilustrado na **Figura 1**.

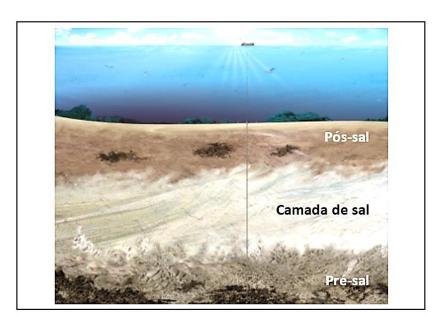


Figura 1: Localização da camada pré-sal.1

Segundo dados de divulgação da Petrobras², a camada pré-sal brasileira está localizada entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo, e possui grandes quantidades de petróleos leves com densidades em torno de 28,5° API (*American Petroleum Institute*). Apresentam também baixa acidez e baixo teor de enxofre, caracterizando-os como petróleos de alta qualidade e alto valor de mercado.

Os petróleos obtidos em reservatórios *offshore* encontram-se a temperaturas de 70 a 150°C e pressões de 8.000 a 15.000 psi (VENKATESAN, *et al.* 2005). Eles contêm altos teores de parafina que encontram-se totalmente dissolvidas, assim o óleo bruto comporta-se como um fluido newtoniano com baixa viscosidade (SINGH, *et al.* 2001). Porém, durante a produção o óleo sofre um resfriamento ao atingir a água do mar que encontra-se em cerca de 4°C (LOPES, *et al.* 1997).

Este resfriamento promove dificuldades no processo de produção do petróleo do fundo do poço às instalações de superfície. As cadeias parafínicas presentes

¹ Disponível em: http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/. Acesso em: mai. 2014.

² Disponível em: http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-de-atuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/. Acesso em: jun. 2014.

precipitam-se com as baixas temperaturas e em consequência depositam-se nas paredes dos dutos, gerando um aumento da pressão, aumento da pressão de bombeamento requerido, redução da seção útil de escoamento, redução da eficiência da linha, inclusive podendo impossibilitar o óleo de fluir (ADEBOLA, *et al.* 2013; ESKIN, *et al.* 2013). A **Figura 2** apresenta um segmento de oleoduto obstruído parcialmente pela deposição de parafinas. Tanto prevenção quanto remoção destes depósitos normalmente são tratadas por meios mecânicos, térmicos e/ou químicos.



Figura 2: Redução da seção útil de escoamento devido à deposição.3

Hammami e Mehrotra (1995), relataram por meio de calorimetria exploratória diferencial (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) que, durante a cristalização, os n-alcanos líquidos sofrem transformação de fase líquido-sólido de tal modo que a temperatura de transição diminui continuamente e de forma linear com o aumento da velocidade de resfriamento. Ou seja, a cristalização dos n-alcanos inicia-se à uma temperatura mais baixa conforme aumenta-se a taxa de resfriamento.

Assim, para dutos submarinos que são resfriados a taxas muito lentas, possivelmente a precipitação das parafinas ocorra em maiores temperaturas. Sabese que a taxa de resfriamento pode afetar não só a TIAC, mas também a morfologia dos cristais e a tensão de escoamento do gel (GUO, *et al.*, 2006).

³ Disponível em: http://www.bakerhughes.com/products-and-services/production/upstream-chemicals/flow-assurance-services/asphaltene-paraffin-control-ppds>. Acesso em: mai. 2014.

3. PARAFINAS

As parafinas são alcanos (hidrocarbonetos saturados) contendo entre 15 e 75 carbonos (HAMMAMI e RAINES, 1999). São moléculas quimicamente inertes e possuem baixa condutividade e baixa constante dielétrica. Por serem apolares, não possuem afinidade com a água, ou seja, são hidrofóbicas. Apesar do seu peso molecular elevado, têm baixas temperaturas de fusão, especialmente quando comparadas com as moléculas de ácidos graxos com o mesmo número de carbonos. O aumento da entropia durante a fusão é pequeno porque as cadeias são muito rígidas no estado líquido. (MICHEL, *et al.*, 1989).

Estas moléculas têm seus átomos de carbono dispostos principalmente em cadeias lineares (n-parafinas ou n-alcanos), podendo também apresentar ramificações (iso-parafinas), ou partes ciclícas (ciclo alcanos ou hidrocarbonetos naftênicos). A **Figura 3** apresenta exemplos das disposições dos átomos de carbono nas moléculas de parafina.

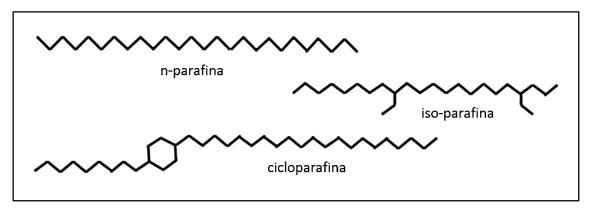


Figura 3: Parafinas lineares (n-parafinas), ramificadas (iso-parafinas) e naftênicas (cicloparafinas).4

Segundo Turner (1971), o arranjo de menor energia dos alcanos normais ocorre quando a cadeia apresenta a forma de um plano em ziguezague. Neste arranjo, os hidrogênios dos grupos metileno estão localizados em planos que passam através dos átomos de carbono e são perpendiculares ao eixo da cadeia. Para estas moléculas, os ângulos das ligações carbono-carbono são sempre maiores que o

_

⁴ Disponível em: http://paraffindepositionandcontrol.wikispaces.com/2.+Paraffin+Wax. Acesso em: jan. 2015.

ângulo tetraédrico ideal, cerca de 112°. A distância do carbono-carbono intramolecular é de cerca de 1,53 Å.

Os alcanos, dependendo da temperatura, podem se apresentar sob a forma líquida ou como sólidos cristalinos. Cadeias de até 17 carbonos são líquidos à temperatura ambiente, acima disso, são sólidos (MICHEL, *et al.* 1989).

Sabe-se que a cristalização é um processo pelo qual uma estrutura ordenada (sólida) é formada a partir de uma fase desordenada (líquido) (HAMMAMI e RAINES, 1999). Ela depende basicamente de dois estágios: nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação ocorre geralmente devido a diminuição da temperatura, com isso as moléculas ficam mais próximas e tendem a se chocar e se unir formando pequenos núcleos. O estágio de crescimento ocorre após os núcleos já estarem formados, consistindo basicamente da deposição e união de mais moléculas sobre eles.

Segundo Allen e Roberts (1989) existem dois tipos de nucleação: homogênea (para amostras puras, como no caso de alcanos purificados) e heterogênea (para amostras não puras). O petróleo, por ser uma mistura de múltiplos componentes promove a nucleação heterogênea, cujos núcleos podem ser, além de parafínicos, moléculas de asfaltenos, sólidos inorgânicos, produtos de corrosão, entre outros.

3.1. MORFOLOGIA E ESTRUTURA

Segundo Srivastava, *et al.* (1992) e Plomp, *et al.* (2003), os alcanos puros podem cristalizar em pelo menos quatro estruturas distintas. São elas: triclínica, hexagonal, ortorrômbica e monoclínica. A **Figura 4** apresenta um esquema destas estruturas.

Essas quatro formas são suficientes para caracterizar todas as estruturas de nalcanos acima de C₉ contendo número de carbonos ímpares e acima de C₄ para cadeias de carbonos pares. N-alcanos contendo até 1 ou 2% de impurezas não cristalizam sob as formas monoclínicas e triclínicas, sendo assim, as estrututras das parafinas presentes no óleo só podem ser ortorrômbicas e/ou hexagonais. (SRIVASTAVA, *et al.* 1992).

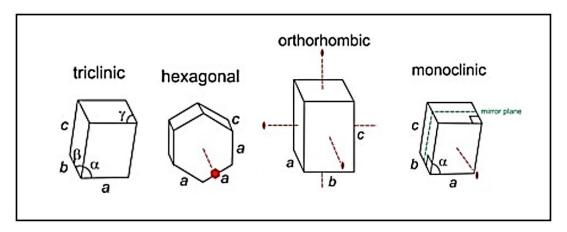


Figura 4: Esquema das estruturas triclínica, hexagonal, ortorrômbica e monoclínica.5

A forma ortorrômbica se assemelha à bastões (agulhas) e é encontrada em petróleos crus com altos teores de parafinas. Para parafinas isoladas solubilizadas em uma matriz, tem-se preferencialmente a estrutura hexagonal, que se assemelha a placas. (KANÉ, et al. 2003). O mesmo é dito por Srivastava, et al. (1992), que afirma que n-parafinas isoladas do petróleo cristalizam em uma estrutura predominantemente ortorrômbica. Já na presença de solventes, formam géis, e a estrutura cristalina muda para forma hexagonal.

3.2. PARAFINAS NO PETRÓLEO

Segundo Kané, *et al.* (2003), os petróleos parafínicos crus geralmente contêm pequenas quantidades de parafinas (de 10 a 20% em peso) dissolvidas no complexo "solvente" que é o próprio óleo. Cazaux, *et al.* (1998), observaram por meio de técnicas de espalhamento e microscopia de luz polarizada, partículas anisotrópicas tendo a forma de agulhas em petróleos brutos. Verificaram também que estes cristais sofrem a influência de outros fatores, como a taxa de resfriamento, pois, quanto mais lenta a taxa utilizada, mais longas foram as agulhas observadas.

As duas formas cristalinas mais comumente citadas na literatura são placas e agulhas, porém, Clarke (1951), *apud* Chichakli e Jessen (1967), observaram um tipo muito menor de cristal, denominado "*malcrystalline*" (mal cristalizado, ou fase amorfa),

⁵ Disponível em: https://wwwf.imperial.ac.uk/earthscienceandengineering/rocklibrary/shared/gloss_crystalsystem.jpg. Acesso em: jan. 2015.

que apresentava formas irregulares. Segundo Petersson, *et al.* (2008), alguns modelos têm sido propostos sobre como as formas cristalina e amorfa dos cristais de parafina estão distribuídas. A fase amorfa pode ser composta por cadeias parafínicas não organizadas ou por cadeias com baixo alinhamento nas extremidades. Estas particularidades caracterizam, o que chamamos de parafina micro cristalina.

No petróleo, geralmente as parafinas são classificadas em macro e micro cristalinas (HANSEN, *et al.* 1991). A **Figura 5** apresenta as microscopias de luz polarizada de macro e micro parafinas expostas à condições semelhantes.

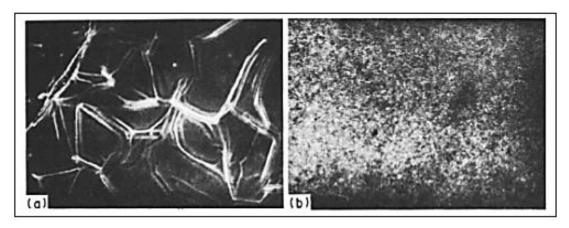


Figura 5: Micrografias (sob condições idênticas) de (a) macro parafina e (b) micro parafina.⁶

As parafinas micro cristalinas (**Figura 5 (b)**) são constituídas principalmente por iso e cicloalcanos. Elas originam, principalmente cristais irregulares e pequenos (micro cristais). Segundo Hammami e Raines (1999), as iso-parafinas, devido as ramificações, formam núcleos de crescimento mais lentamente e normalmente geram sólidos instáveis, e, os ciclo alcanos por serem mais rígidos e volumosos, tendem a perturbar e/ou interromper os processos de nucleação e de crescimento dos cristais. As micro parafinas são obtidas geralmente a partir das frações pesadas ou de resíduos de fundo de tanque (ZAKY e MOHAMED, 2010).

As macro parafinas (**Figura 5 (a)**) referem-se a grupos de n-alcanos (C₁₆ a C₃₀, ou superior) (ZAKY e MOHAMED, 2010), com poucas ou nenhuma ramificação, derivadas de frações de destilados com baixo ponto de ebulição (leves e médios) (LU, *et al.* 2004), e segundo, Petersson, *et al.* (2008) geralmente formam cristais grandes (macro cristais).

_

⁶ Srivastava, et al. (1992).

Além do tipo de cadeia (ramificada, linear ou cíclica), o comprimento de cadeia também influencia na cristalização. De acordo com Paso *et al.* (2005), os cristais de parafina originados a partir de um único comprimento de cadeia apresentam superfícies ordenadas e arestas pontiagudas. Já cristais de n-parafina de diferentes comprimentos de cadeia, exibem rugosidade superficial.

Geralmente a TIAC das parafinas nos petróleos brutos está na faixa de 25 a 50°C (KANÉ, et al. 2003). Segundo Létoffe, et al. (1995), a TIAC de uma amostra aumenta conforme aumentam-se o número de carbonos das cadeias parafínicas, e sua porcentagem no óleo. Isso significa que, petróleos crus com alto teor de parafinas e/ou compostos majoritariamente por cadeias carbônicas mais longas, apresentam maiores valores de TIAC que petróleos com predominância de cadeias mais curtas e/ou baixos teores de parafinas.

Além disso, Rønningsen, et al. (1991) concluíram que resinas e asfaltenos podem acomodar-se nos cristais de parafina, modificando a sua morfologia e características de superfície e, portanto, a sua tendência para interagir. Segundo Redelius, et al. (2002), no óleo bruto, certos compostos aromáticos e moléculas com grupos funcionais polares também podem cristalizar após arrefecimento.

Ao contrário das soluções inorgânicas, onde não há praticamente nenhuma interação entre os cristais de sal, as parafinas apresentam forte interação e afinidade entre si, formando redes cristalinas (chamadas de géis) (BOTT, 1997). De acordo com Kané, *et al.* (2003) o tamanho dos cristais formados é diretamente dependente do tamanho da cadeia carbônica. Cadeias maiores geram cristais maiores, bem como cadeias menores formam cristais menores. Os cristais de parafina formados no óleo cru geralmente têm seu tamanho entre 1 e 3 μm, possivelmente devido aos núcleos responsáveis pela nucleação heterogênea.

A nucleação heterogênea ocorre devido à alta complexidade de composição do petróleo. Além disso, outros compostos presente no óleo podem influenciar de outras maneiras na cristalização. Os hidrocarbonetos aromáticos são considerados bons solventes de parafinas (HAMMAMI e RAINES, 1999). A ação de resinas frequentemente promove a formação de grandes agregados de cristais associados a uma condição de alta fluidez. Segundo Speight (1999), apud Alcazar-Vara e Buenrostro-Gonzalez (2011) a fração de asfaltenos é a mais pesada e polar dos petróleos brutos, pois são moléculas grandes, que contém anéis aromáticos, heteroátomos, partes naftênicas e cadeias de alcanos, influenciando negativamente

na cristalização dos alcanos. Venkatesan, et al. (2005) observaram a redução da temperatura de gelificação, redução da resistência da rede cristalina, e formação de cristais menores, após a adição de asfaltenos à um sistema modelo de parafinas solubilizadas em matriz inerte.

3.3. INFLUÊNCIAS EXTERNAS SOBRE A CRISTALIZAÇÃO

Além da influência da composição do óleo, outros fatores são passiveis de afetar a cristalização das parafinas durante a produção.

Webber (1999), relatou que a TIAC sofre influência da taxa de resfriamento. O aumento da taxa diminui a TIAC. Além disso, o tamanho dos cristais diminuiu com o aumento da taxa de resfriamento, o que é de se esperar, pois resfriamento lentos geram cristais maiores e de melhor qualidade. Venkatesan, *et al.* (2005) observaram que partículas maiores formam uma rede cristalina mais rígida, ou seja, a força do gel (tensão limite) formado em baixas taxas de resfriamento é maior que a força de géis formados com altas taxas.

Segundo experimentos de Lu, *et al.* (2004), (**Figura 6**) utilizando microscopia confocal e petróleo, verificaram que os padrões de cristais podem variar consideravelmente com base na temperatura final do resfriamento.

Em geral, a temperaturas baixas (no caso -19°C) (**Figura 6** – linha superior), os cristais foram menores em comparação com a cristalização a 22°C (**Figura 6** – linha centra). Isso poderia ser explicado, pois o aumento da viscosidade, devido a rápida redução da temperatura, reduz a mobilidade das moléculas e evita a cristalização. Em uma temperatura mais alta (40°C) (**Figura 6** – linha inferior), foram observados cristais maiores, pois devido a mobilidade, as moléculas tendem a se agrupar e cristalizar. Para todas as temperaturas do experimento, os cristais de parafina se tornaram mais distintos como aumento do tempo de armazenamento.

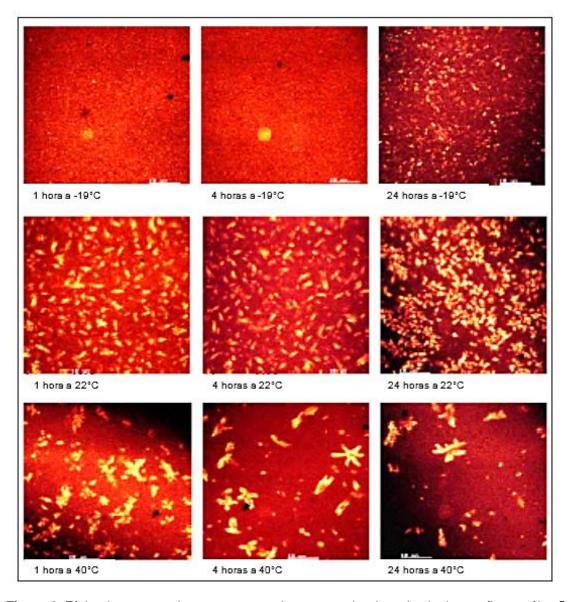


Figura 6: Efeito do tempo e da temperatura sobre o tamanho dos cristais de parafina no óleo.⁷

Com a diminuição da temperatura do petróleo e o aumento na quantidade de cristais de parafina, ocorre o aumento da viscosidade, que consequentemente reduz a fluidez. A menor temperatura em que o óleo ainda consegue escoar é chamado de ponto de fluidez (KOK, *et al.* 1996). Um óleo pode chegar ao seu ponto de fluidez com apenas 2% de suas parafinas precipitadas (LÉTOFFE, *et al.* 1995).

A morfologia e estrutura dos cristais de parafina são os fatores que mais influenciam nas propriedades de escoamento do óleo. Atualmente existem diversos estudos sobre depressores de ponto de fluidez, (melhoradores de fluxo, inibidores de

⁷ Lu, et al. (2004).

deposição), que são usados para baixar a temperatura em que o óleo deixa de escoar, para facilitar o transporte nos dutos (YI e ZHANG, 2011).

Como visto, a TIAC e ponto de fluidez, que são propriedades específicas dos petróleos brutos, dependem de alguns fatores, como: composição do óleo, taxa de resfriamento, concentração de parafina, massa molecular das parafinas, ocorrência de nucleação heterogênea, proporção de óleo/água, e condições de cisalhamento (HAMMAMI e RAINES, 1999).

Em condições normais de operação, os petróleos brutos parafínicos fluem enquanto ocorre a cristalização das parafinas. De acordo com Wessel e Ball (1992), diferentes teorias de modelos de agregação de partículas sob cisalhamento, preveem que as partículas que estão normalmente floculadas formam aglomerados, cujos tamanhos são dependentes da taxa de cisalhamento. A **Figura 7** apresenta um dos experimentos realizados por Kané, *et al.* (2003) mostrando que o cisalhamento perturba o processo de crescimento dos cristais.

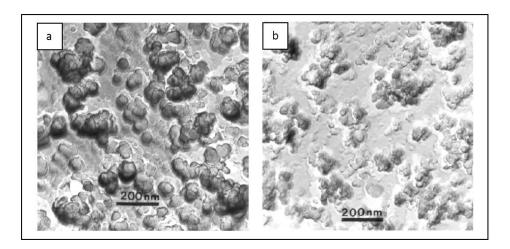


Figura 7: Aglomerados de parafinas a 10°C, sob cisalhamento de (a) 10 s⁻¹ e (b) 500 s⁻¹.8

Comparando as imagens (a) e (b) da Figura 7, nota-se que o tamanho dos cristais em duas taxas de cisalhamento distintas à mesma temperatura, é diferente, pois para baixas taxas de cisalhamento tem-se maiores cristais, e para taxas altas tem-se cristais menores.

⁸ Adaptado de Kané, et al. (2003).

4. EMULSÕES

Assim como é fundamental estudar a precipitação das parafinas em óleo cru, é necessário verificar a influência dos diversos fatores citados sobre emulsões de água e petróleo.

Durante a produção de petróleo, injeta-se água no poço, promovendo o "arraste" deste petróleo e assim aumentando a taxa de produção do campo. Segundo Mohamed (2006), nas fases iniciais de produção de um poço, o teor de água pode ser inferior a 10%, no entanto, este valor aumenta significativamente à medida que a produção prossegue. Nas fases posteriores, água é injetada no poço para forçar a saída do óleo, aumentando ainda mais seu teor no fluxo de produção. A união de ambas as fases pode gerar alguns padrões de escoamento. A **Figura 8** apresenta alguns destes possíveis padrões.

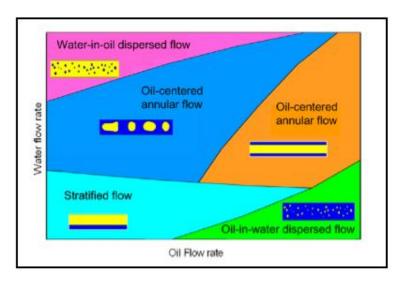


Figura 8: Esquema de padrões de escoamento bifásico (água e óleo) durante a produção de petróleo.⁹

O escoamento em um campo de produção, normalmente segue um regime turbulento que promove a mistura de óleo e água, formando emulsões. As emulsões segundo Binks (1998) *apud* Li, *et al.* (2010), consistem em uma fase dispersa em uma fase contínua. Elas podem ser classificadas basicamente em três tipos:

- Água em óleo: gotas de água dispersas em uma fase contínua de óleo;
- Óleo em água: gotas de óleo dispersas em uma fase contínua de água;

⁹ Shi (2001) apud Zheng e Fogler (2015).

 Complexas ou múltiplas: pequenas gotículas suspensas em gotas maiores que por sua vez encontram-se em uma fase contínua.

De acordo com Kokal (2005), as emulsões de petróleo (água em óleo) são estabilizadas por filmes interfaciais rígidos, que formam uma película sobre as gotas de água e impedem a coalescência. Esta estabilidade é dependente de fatores como: temperatura, tamanho das gotas, distribuição de tamanho das gotas, pH, e composição do óleo bruto (asfaltenos, resinas, parafinas), argilas, produtos de corrosão, etc..

Os asfaltenos são quimicamente heterogêneos, com regiões de anéis, regiões de cadeias de alcanos, e também grupamentos de cadeias polares. Esta composição mista confere uma natureza anfifílica à eles (parte hidrofílica, parte hidrofóbica), permitindo atuarem como agentes tensoativos (LEE, 1999).

Os asfaltenos presentes no óleo são capazes de formar emulsões água/óleo estáveis sozinhos, já as parafinas de cadeias mais longas necessitam uma quantidade mínima de asfaltenos para obtenção de estabilidade. (HODGE e ROUSSEAU, 2003; KOKAL, 2005).

De acordo com Visintin *et al.* (2008) nas emulsões água em óleo, sugere-se uma forte interação entre os cristais de parafina e a superfície das gotas de água. Nestas emulsões, ocorre a formação de um gel, que envolve as gotículas, e forma uma rede cristalina de parafina, como mostrado na **Figura 9**. Segundo Binks e Horozov (2008), estas fortes interações e formação de gel, proporcionam uma barreira estérica que dificulta a coalescência.

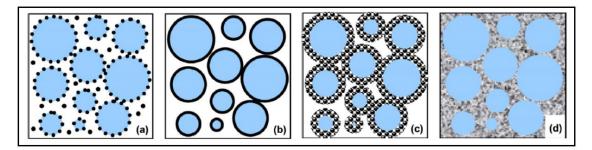


Figura 9: Representação esquemática do processo de gelificação das emulsões de petróleos crus. a) parafinas adsorvidas sobre a gotícula de água; b) parafinas cobrindo a gotícula; c) Flocos de parafina sólida crescendo na gotícula e entre elas; d) gotículas de água presas na rede parafínica.¹⁰

¹⁰ Visintin, et al. (2008).

A formação desta rede cristalina que impede a coalescência, sofre a influência do tratamento térmico dado a emulsão. Rousseau e Hodge (2003), Li, *et al.* (2009), e Haj-Shafiei, *et al.* (2013), verificaram que tanto a floculação quanto coalescência das gotas de água são dependentes da presença de cristais de parafina na fase óleo contínua:

- Gerados antes de emulsificação, ou seja cristais presentes no óleo, e emulsão preparada à temperatura ambiente (sem solubilização dos cristais);
- Formados in situ, durante a emulsificação a uma temperatura elevada (cristais solubilizados no óleo) seguida por resfriamento (formação de cristais na emulsão).

Os autores verificaram que emulsões feitas com parafinas pós-cristalizadas (*in situ*) mostraram-se mais estáveis, e com cristais menores do que no caso de parafinas pré-cristalizadas. Em ambos os casos, os cristais pareciam estar na interface das gotas de água, formando uma rede cristalina na fase contínua, imobilizando as gotas e evitando coalescência, floculação e sedimentação.

Giermanska-Kahn, et al. (2005), investigaram emulsões de parafina (p.f.42-44°C) estabilizadas por diferentes modos. Emulsões estabilizadas por partículas sólidas (silica hidrofílica) (tipo Pickering) se mantiveram estáveis durante meses, enquanto que emulsões estabilizadas somente por agente tensoativos (brometo de cetil trimetil amônio) se mostraram instáveis após curto período de tempo.

Em emulsões do tipo Pickering, partículas sólidas adsorvem sobre a interface das gotas de acordo com sua molhabilidade por óleo ou água, e criam uma barreira estérica entre as gotas dificultando a coalescência. Partículas que são mais facilmente "molhadas" por óleo irão preparar emulsões de água em óleo e vice-versa. (GHOSH e ROUSSEAU, 2011).

Li, et al. (2009) em seus experimentos adicionaram frações de parafina sólida (ponto de fusão - p.f. 51-54°C) a um sistema modelo de parafina líquida, água e laponite (sólido - Pickering) a fim de verificar a influência das parafinas sólidas na estabilidade. A **Figura 10** mostra o gráfico da tensão interfacial em função da fração de parafina adicionada a um sistema modelo com apenas 1% em massa de laponite.

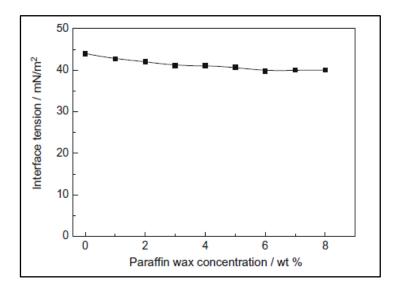


Figura 10: Variação da tensão interfacial em função da concentração de parafina sólida na fase óleo.¹¹

Há um ligeiro decréscimo nos valores de tensão com o aumento da concentração de parafina sólida. As parafinas não são anfifílicas, por este motivo, não alteram significativamente a tensão interfacial entre óleo e água. Thompson, *et al.* (1985), verificaram o mesmo fato e observaram também que, a presença de cristais de parafina não afeta a densidade da fase contínua de petróleo bruto. Assim, concluiuse que o efeito de estabilização dos cristais de parafina é resultado dos próprios cristais em si, e não um resultado de seus efeitos sobre as propriedades das emulsões.

Mújika-Garai, et al. (2007) utilizaram uma mistura de tensoativos iônicos e não iônicos em um sistema modelo de emulsão água em óleo e parafina. Eles verificaram que o comportamento do sistema com tensoativos (até 0,2% em massa) revelou agregados de cristais líquidos lamelares, presentes em concentrações muito baixas. Considerando-se que a concentração total de surfatantes era baixa, a estabilidade da emulsão poderia estar relacionada com a formação destes cristais líquidos e seu arranjo de múltiplas camadas em torno das partículas. A **Figura 11** mostra a representação do sistema multicamadas em emulsões.

_

¹¹ Li, et al. (2009).

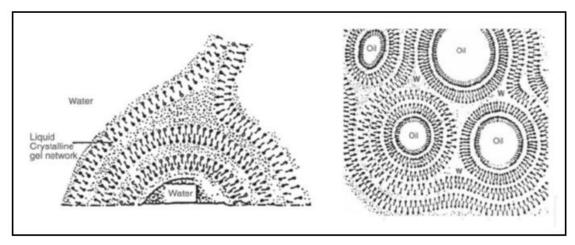


Figura 11: Esquema de estrutura de cristal líquido em multicamadas em uma emulsão óleo em água.12

Segundo Chiari, et al. (2012), em seus estudos sobre emulsões de cosméticos, a presença destas estruturas aumenta a estabilidade de maneira significativa. É possível encontrar sistemas particulares, que não representam uma emulsão simples, e também não compreendem cristais líquidos puros, mas são emulsões contendo cristais líquidos, com estruturas lamelares, que dificultam a coalescência, a floculação e a separação das fases. A **Figura 12** apresenta um esquema de emulsão cosmética contendo cristais líquidos e a **Figura 13** apresenta algumas microscopias de luz polarizadas destas emulsões contendo as referidas estruturas. Cabe ressaltar que até o presente momento não se tem relatos desta estruturas em emulsões de água e petróleo.

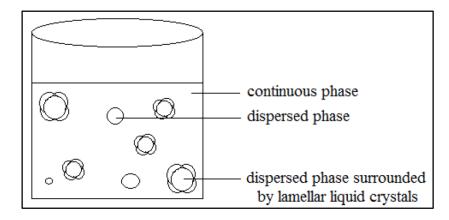


Figura 12: Esquema de emulsão contendo cristais liquidos lamelares dispersos. 13

¹² Klein, (2002).

¹³ Chiari, et al. (2012).

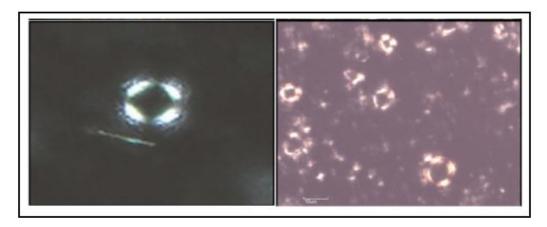


Figura 13: Microscopias de luz polarizada de cristais liquidos lamelares presentes em emulsões. 14

Wahlgren, et al. (1984) descreveram que a estabilização por estas multicamadas em torno das gotas, aumenta a viscosidade do sistema e aumenta a estabilidade da emulsão. Deve-se salientar que a formação de multicamadas depende de fatores como: natureza do surfatante, área interfacial, solubilidade do surfatante na fase contínua, entre outros. Concentrações muito baixas de surfatante podem ser insuficientes para cobrir completamente a superfície das gotas e assim as emulsões não se tornam estáveis.

Outro fator que influencia a estabilidade das emulsões é o volume da fração da fase dispersa (o volume de água, para emulsões de petróleo). Além de afetar a estabilidade, influencia a viscosidade e a viscoelasticidade. Nos estudos de Haj-Shafiei, et al. (2013), com emulsões modelo, verificaram que aquelas com maiores frações de água, com esperado, possuiam as maiores densidades de gotículas dispersas, e menores concentrações e menores tamanhos de cristais de parafina.

¹⁴ Chiari, et al. (2012)

5. MICROSCOPIA DE PARAFINAS

5.1. MICROSCOPIA ÓPTICA

A microscopia óptica utiliza lentes oculares e objetivas com ampliações de até 1000 vezes. Podem ser usados dois tipos de luz: transmitida ou refletida, e as técnicas de iluminação mais comuns são: campo claro; campo escuro; luz polarizada; fluorescência; contraste de fase; contraste diferencial de interferência, mais conhecido como DIC (*Differential Interference Contrast*).

5.1.1. Campo Claro

É a técnica básica de um microscópio, em que as propriedades da luz não são alteradas. O material a ser observado apresenta-se escuro sobre um fundo claro. As imagens possuem pouco contraste, por isso são indicadas para materiais corados e/ou com contraste natural.

Hutter, *et al.* (2004), verificam as diferentes formas cristalinas do tricosano sob ausência e presença de inibidores. A **Figura 14** apresenta as micrografias de campo claro (CC) obtidas por eles.

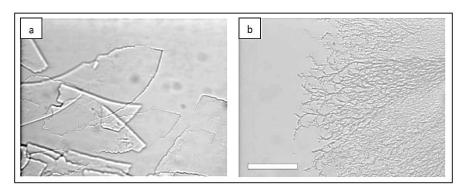


Figura 14: Microscopia de campo claro de tricosano (a) precipitado em solução sem inibidor; (b) precipitado em solução na presença de inibidor. 15

Pode-se notar a diferença na morfologia dos cristais, na ausência (**Figura 14** (a)) e presença do inibidor (**Figura 14** (b)). Em (a) observam-se cristais em forma de placas (hexagonal) e em (b), após a adição do inibidor, os cristais têm sua estrutura

¹⁵ Adaptada de Hutter, et al. (2004).

alterada, passando à ortorrômbicos (tipo agulhas), emaranhados em uma espécie de rede.

É possível visualizar os cristais de parafina por meio desta técnica, porém poucos estudos são encontrados utilizando-a, devido as limitações de contraste.

A **Figura 15** apresenta um esquema de funcionamento de um microscópio invertido utilizando campo claro com luz transmitida.

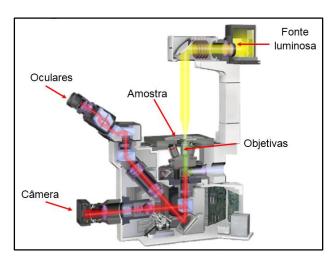


Figura 15: Esquema de funcionamento de um microscópio invertido, trabalhando em campo claro com luz transmitida.¹⁶

Conforme o esquema da **Figura 15**, esta técnica consiste em simplesmente passar um feixe de luz pela amostra, sem utilizar filtros ou outros interferentes no caminho óptico. A técnica de campo claro será aplicada para visualização de parafinas em sistemas modelos, petróleos crus, e emulsões neste trabalho.

5.1.2. Luz Polarizada

A microscopia óptica de luz polarizada (LP) é uma das principais técnicas utilizadas na observação de parafinas, pois, segundo Létoffe, *et al.* (1995), permite verificar o comportamento óptico anisotrópico dos materiais cristalinos, chamado de birrefringência.

Para esta técnica é necessário utilizar dois filtros polarizadores no caminho da luz. Um chamado polarizador e o outro analisador. Estes filtros apresentam ranhuras

¹⁶ Adaptado de: http://www.microscopes.in.th/wp-content/uploads/2012/08/Inverted-Transmitted-Light-Microscope1.jpg

que permitem a passagem de luz somente em um sentido, conhecido por plano da luz polarizada, como exemplificado na **Figura 16**. Assim, ao posicionar dois filtros de forma perpendicular um ao outro, extingue-se a passagem de luz, como mostra a **Figura 17**.

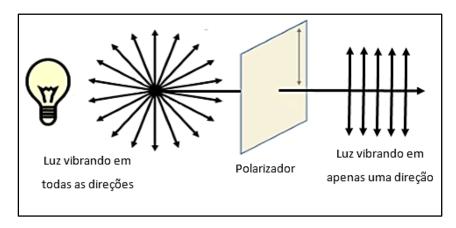


Figura 16: Luz polarizada.

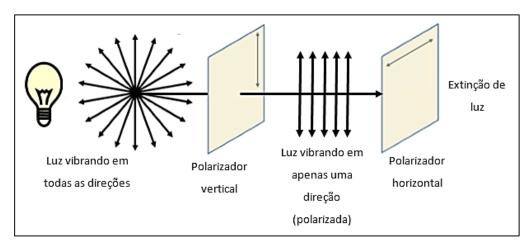


Figura 17: Extinção da passagem da luz.

Ao inserir a amostra a ser analisada entre os filtros, toda luz que é inicialmente bloqueada pelos polarizadores, ao passar pelo material cristalino muda seu curso e se torna visivel após o segundo polarizador. A **Figura 18** ilustra este fato.

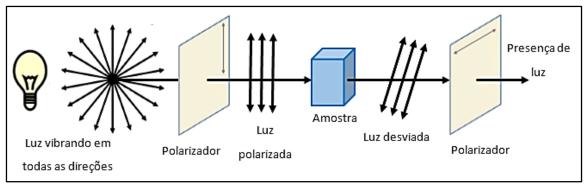


Figura 18: Influência da amostra birrefringente sobre a luz polarizada.

Ao atravessar a amostra, o feixe de luz pode passar por componentes birrefringentes (anisotrópicos), como estruturas cristalinas ou moléculas alongadas e paralelas, que alteram o plano da luz polarizada. As estruturas não birrefringentes (isotrópicas), não apresentam tal organização e, assim, não modificam o plano da luz.

Por meio desta técnica, grandes áreas cristalinas, correspondentes aos nalcanos precipitados no petróleo, podem ser caracterizadas. Pequenas regiões dentro das amostras podem ser brancas ou coloridas sob a polarização, e a estrutura da rede molecular formada pode ser observada.

É possível utilizar a técnica de LP através de duas fontes de iluminação distintas: luz refletida (foco deste estudo) e luz transmitida.

A técnica de polarização por meio de luz refletida em um microscópio invertido se dá conforme o esquema apresentado na **Figura 19**.

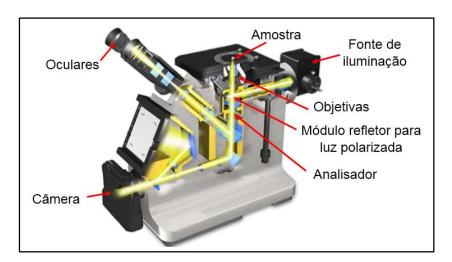


Figura 19: Luz polarizada refletida em microscópio invertido. 17

¹⁷ Adaptado de: http://micro.magnet.fsu.edu/primer/anatomy/reflected.html

O feixe de luz incidente (proveniente da fonte luminosa – geralmente lâmpada de halógena), reflete na amostra e retorna pelo mesmo caminho óptico, passando pelos polarizadores. A Imagem pode ser observada tanto nas lentes oculares quanto na câmera acoplada.

Assim coma a técnica de luz polarizada refletida, a LP transmitida segue exatamente o mesmo princípio de distorção da luz. A **Figura 20** apresenta um esquema de funcionamento de luz polarizada transmitida em um microscópio invertido.

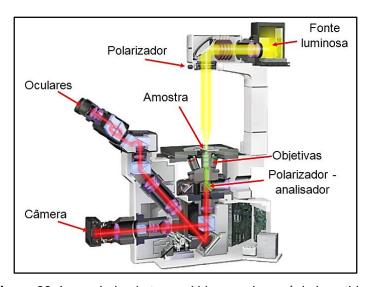


Figura 20: Luz polarizada transmitida em microscópio invertido. 18

Neste esquema o feixe de luz incidente atravessa o polarizador, passa pela amostra onde é desviada, e atravessa o analisador, para então gerar a imagem.

Segundo Hammami e Raines (1999), a microscopia óptica de luz polarida é capaz de verificar o aparecimento dos cristais ainda em fase de nucleação, enquanto que o DSC percebe as partículas somente no estágio de crescimento. Por esse motivo a microscopia fornece valores de TIAC maiores que os observados por DSC ou viscosímetro.

Létoffe, et al. (1995), utilizaram LP para correlacionar morfologia e alterações estruturais com os efeitos térmicos observados por DSC, (**Figura 21**) e observaram que para misturas de parafinas puras em matriz de petróleo bruto, o tamanho dos cristais é pequeno e dependente do comprimento das cadeias parafínicas.

¹⁸ Adaptado de: http://www.microscopes.in.th/wp-content/uploads/2012/08/Inverted-Transmitted-Light-Microscope1.jpg

Geralmente, com microscopia de luz polarizada, é possivel ver cristais de parafina da ordem de 1 µm, que aumentam conforme ocorre a diminuição da temperatura.

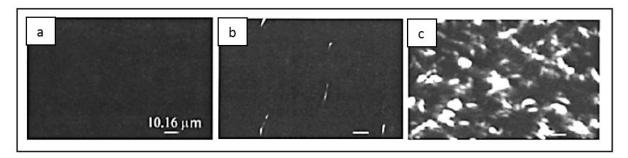


Figura 21: Micrografia de luz polarizada de parafinas à: (a) 60°C; (b) 50,2°C, referente a TIAC; (c) 0°C.19

Nota-se claramente o aumento na quantidade e tamanho dos cristais conforme ocorre a redução gradual da temperatura. Os primeiros cristais de parafina podem ser observados com 50,2°C (**Figura 21 (b)**) e possuem estrutura aparentemente ortorrômbica. A 0°C (**Figura 21 (c)**) é possível observar cristais relativamente grandes e bastante aglomerados.

Para Lu, *et al.* (2004) na microscopia de LP, para amostras finas preparadas em lâminas, alguns petróleos exibem estrutura semelhante e outros mostram grandes diferenças no tamanho e na forma de cristais.

Segundo Yi e Zhang (2011), uma das grandes dificuldades em relação a morfologia e estrutura das parafinas, é a caracterização quantitativa dos cristais devido à alta complexidade e irregularidade. Esta heterogeneidade estrutural e morfológica pode ser influenciada pelo conteúdo de parafina, teor de resina e de asfaltenos, comprimento médio das cadeias carbônicas presentes no óleo, entre outros.

Venkatesan, *et al.* (2005), em seus estudos de sistemas modelo de parafinas (5% em massa de parafina com distribuição de carbonos de C₂₂ a C₃₉, solubilizadas em óleo mineral), por meio de microscopia óptica de luz polarizada, observou o tamanho dos cristais em função das taxas de resfriamento aplicadas (**Figura 22**).

¹⁹ Adaptada de Létoffe, et al. (1995).

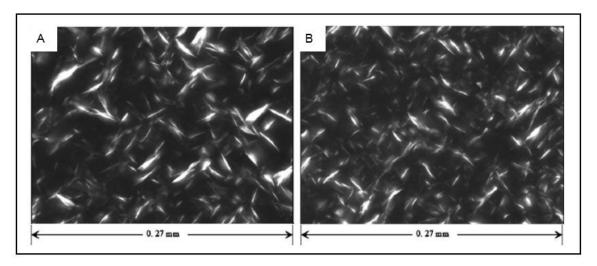


Figura 22: Efeito da taxa de resfriamento sobre o tamanho e quantidade de cristais. Taxas de resfriamento de 1,8°F/min em (A) e 10,8°F/min em (B).²⁰

Ambas imagens possuem a mesma ampliação, porém, em (A) notam-se cristais visivelmente maiores que em (B), pois em (A) a taxa de resfriamento é menor (resfriamento lento), e em (B) a taxa de resfriamento é alta (resfriamento rápido). O comprimento máximo dos cristais formados (A) foi de cerca de 37 µm, enquanto que em (B) o tamanho máximo foi de cerca de 17 µm. Nota-se também que a densidade de cristais aumentou com um aumento da taxa de resfriamento, conforme o esperado.

5.1.3. Contraste Diferencial de Interferência (DIC)

Também conhecida como microscopia de Normarski, utiliza prismas ópticos posicionados na passagem da luz, gerando alto contraste.

Guo, *et al.* (2004) utilizaram sistemas modelo de alcanos (C₂₄, C₂₈, C₃₂ e C₃₆) solubilizados em decano, e por meio de DIC, observaram que alcanos puros formam grandes cristais, enquanto que misturas binárias formam cristais lamelares separados, com aproximadamente 50 µm (**Figura 23**).

_

²⁰ Adaptado de Venkatesan, et al. (2005).

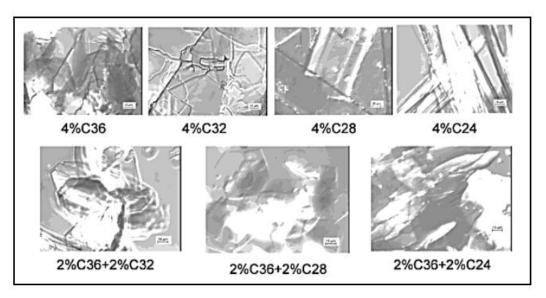


Figura 23: Micrografias dos cristais de alcanos puros e misturas binárias, em sistemas modelo a 0°C.²¹

A linha superior da **Figura 23** apresenta as composições de alcanos puros solubilizados na matriz, onde se observam cristais bastante grandes. Já as misturas de parafinas (linha inferior) produzem diferentes morfologias se comparadas com seus componentes puros. Esta diminuição do tamanho e a separação dos cristias em espécies de lamelas contribuem para a diminuição do ponto de fluidez. (GUO, *et al.*, 2004).

5.1.4. Contraste de Fase

Esta técnica baseia-se nos princípios de difração da luz, em que o feixe luminoso sofre um retardo óptico, permitindo assim que se possam observar materiais não corados. Variações mínimas de fase, devido aos diferentes índices de refração dentro do objeto, são desenvolvidas e transformadas em mudanças de amplitude, que são visualizadas como diferenças de contraste na imagem (MANNHEIMER, 2002).

Srivastava, *et al.* (1992), utilizaram esta técnica para observação de destilados médios de petróleo (ponto de ebulição entre 250-375°C), relatando dois tipos de cristais: haste longas e placas finas, o primeiro corresponde à estrutura ortorrômbica e o último a estrutura hexagonal. A **Figura 24** apresenta a micrografia de contraste de fase de um destilado médio com temperatura de ebulição entre 350-375°C.

²¹ Guo, et al. (2004).

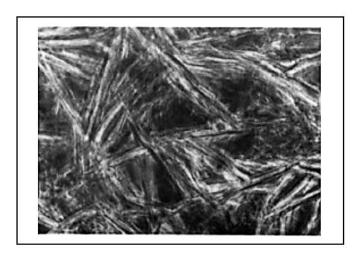


Figura 24: Micrografia de contraste de fase de um destilado médio de petróleo (350-375°C).²²

Nesta imagem é possível verificar claramente a estrutura ortorrômbica dos cristais, bem como a formação de aglomerados com cristais paralelos uns aos outros, possivelmente atraídos por forças de Van Der Waals.

5.2. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

A microscopia eletrônica de transmissão (MET) utiliza um feixe de elétrons para produzir as imagens, ao invés de um feixe luminoso. Para utilização eficaz desta técnica as amostras devem ser muito finas.

Segundo Lu, et al. (2004) com o uso desta técnica, cristais de parafina são reconhecidos pela sua repetição e estrutura bem organizada. Chichakli e Jessen (1967) utilizaram MET para determinar a estrutura, o mecanismo de cristalização, determinar o grau de modificação dos cristais, e verificar os mecanismos de nucleação e crescimento, bem como a orientação dos mesmos após a adição de inibidores.

Kané, et al. (2003), verificaram a estrutura tridimensional dos cristais de parafina em sistemas modelo, petróleos brutos e parafinas precipitadas a partir de petróleos brutos, submetidos a baixas temperaturas e criogenia. A microscopia eletrônica de uma fratura em um cristal de parafina do petróleo bruto exposto a temperatura de 5°C (**Figura 25**) mostra a formação de plaquetas muito finas que emergem das bordas da amostra.

²² Adaptado de Srivastava, et al. (1992).

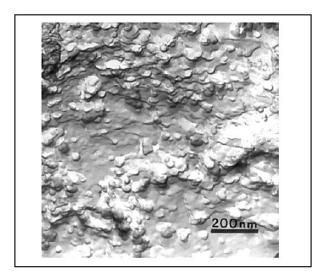


Figura 25: Amostra de petróleo bruto gelificada em 5°C, em que é possível verificar pequenas plaquetas.²³

A espessura das plaquetas apresentadas na **Figura 25** são da ordem de 1,5 a 3 nm, enquanto que área superficial das mesmas apresenta pelo menos 1 μm². A espessura da plaqueta pode ser comparada ao comprimento de uma molécula de parafina contendo 20 átomos de carbono. As camadas são, portanto, quase monomoleculares. O crescimento tridimensional de grandes cristais é restrito, pois o óleo é uma matriz complexa, com muitos componentes distintos, que tendem a nucleação em camadas independentes quando o óleo é resfriado. (KANÉ, *et al.* 2003).

5.3. MICROSCOPIAS DE VARREDURA

5.3.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Segundo Mannheimer (2002), a microscopia eletrônica de varredura (MEV) utiliza feixes de elétrons que mapeiam as interações com a superfície da amostra. O feixe de elétrons emitido (feixe primário) interage com a amostra, e os elétrons perdem energia. Esta interação resulta em feixes secundários que são captados e capazes de gerar imagens. A MEV possibilita a visualização de imagens de superfícies polidas ou rugosas (contraste topográfico) com alta resolução, com aumentos de até 150.000 vezes. Para a utilização desta técnica, se a amostra não for metálica, deve ser

_

²³ Adaptado de Kané, et al. (2003).

desidratada e recoberta com uma fina camada de metal, não sendo considerada uma das técnicas mais simples.

Zaky e Mohamed (2010) observaram cristais de macro e micro parafinas extraídas do óleo bruto por meio desta técnica. A **Figura 26** apresenta as micrografias eletrônicas de varredura de macro e micro parafinas.

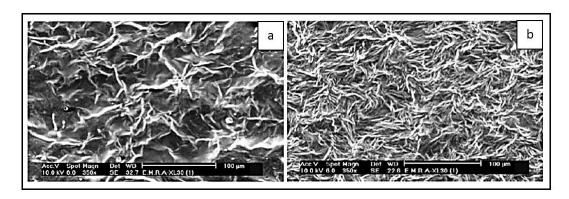


Figura 26: Foto micrografias de MEV de parafinas (a) macro cristalinas e (b) micro cristalinas.²⁴

Utilizando a mesma ampliação em (a) e (b), claramente nota-se a diferença no tamanho dos cristais. As macro parafinas (a) parecem hastes longas, enquanto que as parafinas micro cristalinas (b) são hastes visivelmente menores.

5.3.2. Microscopia Confocal

A microscopia confocal realiza a varredura da amostra por meio de um raio de luz de laser, pelo princípio do microscópio fotônico.

Petersson, *et al.* (2008), utilizaram esta técnica para visualizar a estrutura das parafinas isoladas solubilizadas em uma matriz inerte. Para isto, foi necessário colorir a amostra antes da análise com vermelho do Nilo, um corante para lipídios, que interage com a fase não cristalina da amostra. As micrografias obtidas por eles podem ser vistas na **Figura 27**. A cor vermelha representa áreas não cristalinas, enquanto que as regiões escuras representam os cristais (parafinas).

_

²⁴ Zaky e Mohamed, (2010).

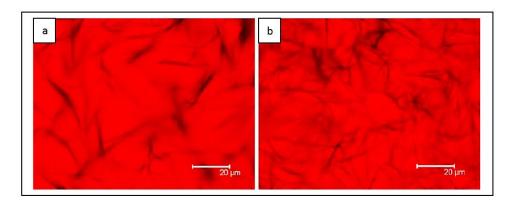


Figura 27: Imagens de microscopia confocal de (a) vaselina a 23°C e (b) micro parafina a 23°C.²⁵

Mais uma vez observam-se cristais com estrutura ortorrômbica (formato de agulhas). Os cristais de micro parafina **(b)** apresentam-se menores, como esperado, devido a composição e características dos mesmos. Ambas imagens não aparentam conter cristais com rugosidade superficial devido a pureza das amostras.

5.3.3. Microscopia de Tunelamento

A microscopia de tunelamento (STM – Scanning Tunneling Microscope) é capaz de fornecer imagens de átomos e moléculas (aumentos de até cem milhões de vezes). Baseia-se na varredura mecânica de uma sonda metálica pontiaguda sobre a superfície de uma amostra, em que é aplicada uma diferença de voltagem entre ambas. A imagem é obtida por meio do monitoramento da diferença de voltagem, conforme a posição da sonda sobre a superfície (MANNHEIMER, 2002).

Michel, et al. (1989), em seus estudos com microscopia de tunelamento, utilizaram soluções de alcanos lineares (n-heptadecano, n-octadecano e n-hexatriacontano de alto grau de pureza), em ciclo-hexano. A **Figura 28** mostra a estrutura cristalina do n-hexatriacontano, em uma superfície de ouro, com altura máxima de 11 nm.

²⁵ Adaptado de Petersson, et al. (2008).

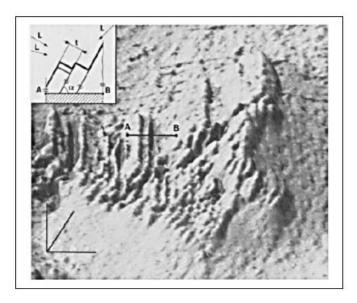


Figura 28: Microscopia tridimensional de tunelamento da estrutura cristalina do n-hexatriacontano.²⁶

As barras no canto inferior esquerdo da **Figura 28** denotam uma distância de 50 nm nas direções x e y, e 5 nm na direção z (dimensão z é ampliada 10 vezes). A área da imagem é de 250x220 nm, o que significa que o cristal é extremamente pequeno. A estrutura é composta por várias camadas inclinadas, com espessura de 4,5 nm cada camada, e 11° de inclinação. Esta espessura corresponde ao comprimento de uma única molécula, indicando uma possível orientação perpendicular ao plano da camada.

5.3.4. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM – *Atomic Force Microscope*), baseia-se na varredura mecânica da amostra, utilizando uma sonda pontiaguda não condutora, que exerce sobre a amostra uma força da ordem das forças inter atômicas. A varredura pode ser:

- Com contato (sonda em contato com a amostra forças repulsivas);
- Sem contato (distância entre a sonda e a amostra é de dezenas de nm força atrativa de Van der Waals – preferível para amostras sensíveis a forças magnéticas e eletrostáticas);
- Contato inerente.

²⁶ Michel *et al.* (1989).

Plomp, *et al.* (2003), através de AFM de C₄₀, mostraram que os cristais obtidos pela técnica de evaporação do solvente podem ser divididos em três categorias:

- Placas de espessura monomolecular porém com diâmetros variados;
- Placas finas com dimensões de 5-10 µm em forma de losango, constituídos por um ou mais espirais de crescimento;
- Agregados de cristais maiores que 50 μm com espessuras maiores que 1μm.

A **Figura 29** apresenta uma estrutura em forma de losango (placa fina) com crescimento em espiral.

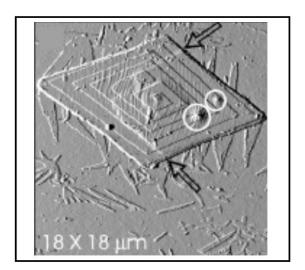


Figura 29: Microscopia de força atômica de C40, apresentando crescimento em espiral de um cristal com espessura maior que monomolecular. ²⁷

Segundo os autores, todos os cristais de C₄₀ observados possuem superfícies muito planas, sendo que os cristais com espessura monomolecular não revelaram nenhum crescimento, já os cristais mais grossos apresentam-se cobertos com um crescimento em espiral.

²⁷ Adaptado de Plomp, et al. (2003).

6. MATERIAIS E MÉTODOS

Em todo o estudo utilizou-se: petróleo, sistemas modelo de parafina solubilizada em matriz inerte e emulsões de petróleo e água.

As amostras de petróleo foram cedidas pela Petrobras, sendo cinco no total: quatro petróleos parafínicos (A, B, C e D); e um não parafínico (E). O óleo não parafínico foi utilizado como referência de ausência de parafinas.

A parafina utilizada para a elaboração dos sistemas modelo foi adquirida da empresa Vetec Química Fina, sendo uma parafina comercial com ponto de fusão entre 56 e 58°C. Como matriz inerte, utilizou-se o óleo *Spindle*, também cedido pela Petrobras.

Para a maioria dos procedimentos descritos nesta seção, utilizaram-se os mesmos equipamentos básicos de laboratório. A **Tabela 1** apresenta a relação destes. Equipamentos específicos ou de uso não frequente encontram-se descritos nos referidos procedimentos em que foram utilizados.

Tabela 1: Relação dos equipamentos de uso rotineiro empregados nos procedimentos experimentais.

Equipamento	Marca	Modelo
Agitador mecânico	IKA	RW20 Digital
Balança analítica	Precisa	XT 220A
Banho de circulação	Thermo Scientific	Haake Phoenix II – C25P
Estufa	Ethik Technology	400 – 3ND
Refrigerador	Consul	Compacto 120
Placa de aquecimento e agitação	IKA	C-MAG HS7

6.1. PREPARAÇÃO DOS SISTEMAS MODELO

Os sistemas modelo de parafina (p.f. 56-58°C) solubilizada em óleo *Spindle*, foram produzidos em três concentrações mássicas diferentes de parafina, 1%, 2,5% e 5%.

Para a preparação dos mesmos, inicialmente pesaram-se as massas de parafina na balança analítica, seguidas das massas de óleo *Spindle* necessárias,

conforme a concentração a ser preparada. Em seguida ambas as partes foram transferidas para um Becker de 150 mL, e aquecidas a 80°C por 20 minutos em placa de aquecimento, para solubilização e homogeneização.

6.2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO

As amostras de petróleo cedidas pela Petrobras vêm acondicionadas em galões de cinco litros. Para facilitar o uso de pequenas quantidades e garantir a homogeneidade das amostras, é necessário realizar a divisão do volume (quarteamento do óleo). O procedimento de quarteamento consiste em:

- 1. Aquecer o galão de cinco litros em banho-maria a 70°C por 60 minutos;
 - 1.1.Durante o aquecimento, retirar o galão do banho-maria e realizar agitações manuais vigoras de 15 segundos de duração, a cada 5 minutos, totalizando 12 ciclos de agitação;
 - 1.2.Em todos os 12 ciclos deve-se abrir a tampa do galão antes e após a agitação, para liberação dos gases gerados (fração de leves);
- 2. Verter o conteúdo do galão em garrafas de vidro de 1 L;
- 3. Aquecer a garrafa de 1 L na estufa a 80°C por 2 horas;
- 4. Verter o óleo em um Becker de 2 L;
 - 4.1. Homogeneizar, com o auxílio de um agitador mecânico, a 8000 rpm/min por 10 minutos;
 - 4.2. A cada 1 minuto, girar o Becker 90° em sentido anti-horário;
- Após decorrido o tempo de agitação, dividir o óleo contido no Becker em 10 garrafas de 100 mL cada.

Cada garrafa (amostra de 100 mL) deve ser identificada e armazenada, para uso posterior. Estas são as amostras bases para todos os procedimentos posteriores utilizando óleo cru.

6.2.1. Histórico Térmico

Como o objetivo deste trabalho é o estudo das parafinas, sua morfologia e estrutura, é necessário que as amostras de petróleo tenham seus históricos térmicos

removidos, pois assim, assegura-se que toda parafina nele precipitada esteja solubilizada. Deste modo não existirão núcleos de crescimento pré-existentes, que eventualmente poderiam acelerar o processo de deposição indesejada ou alterar a morfologia dos cristais, gerando estruturas não condizente com a morfologia original das parafinas.

Para remover o histórico térmico das amostras de óleo, deve-se aquecer a garrafa de 100 ml, na estufa (circulação de ar) à 80°C por duas horas. A cada 30 minutos, deve-se abrir a tampa da garrafa para liberação dos gases.

Esta condição, segundo Li e Zhang (2003) e Pedersen e Rønningsen (2000), é suficiente para que toda a parafina do óleo seja fundida e sua posterior cristalização não sofra influência de núcleos de crescimento pré-existentes.

6.3. ANÁLISES MICROSCÓPICAS

As micrografias presentes neste trabalho foram obtidas utilizando o microscópio óptico invertido Axiovert 40 MAT, equipado com uma câmera de 1,4 megapixels, modelo Axiocam MRc, ambos da fabricante Carl Zeiss. O microscópio está associado a um computador que possui o *software* Axiovision, versão 4.8.1, da mesma fabricante. Este *software* possibilita a aquisição das imagens, fornece escalas e outras medidas.

Todas as imagens obtidas foram posteriormente tratadas com o *software* Photoshop Lightroom, versão 4.4, da Adobe Systems, para melhorias no contraste, nitidez, saturação, brilho, entre outros.

Durante a etapa experimental, foram utilizadas duas técnicas de microscopia: luz polarizada (refletida) e campo claro.

6.3.1. Preparação das Lamínulas

Para que fosse possível a observação das estruturas dos cristais de parafina das amostras no microscópio, utilizaram-se duas maneiras de preparação das lamínulas: 1) amostra entre duas lamínulas, a fim de obter menor espessura e melhorar a passagem do feixe de luz; 2) amostra sobre única lamínula, mais grossa,

evitando que óleo, sistema modelo e emulsões se espalhem por toda a área da lamínula.

Durante os experimentos, tanto resfriamentos quanto aquecimentos foram realizados diretamente no óleo, tanto na própria garrafa de armazenamento, quanto no Becker encamisado acoplado à banho de circulação. Em nenhum momento as amostras passaram por tratamentos térmicos diretamente nas lamínulas, pois, segundo Lu, et al. (2004), não existem diferenças significativas nas microscopias de cristais de parafina entre os processos térmicos ocorridos nas lâminas ou em outros recipientes.

6.3.2. Determinação de comprimento dos cristais

A determinação dos comprimentos dos cristais foi realizada utilizando o software Axiovision, versão 4.8.1, da Carl Zeiss.

Devido às limitações da micrografia, como foco, intensidade luminosa e tempo de exposição da câmera, para obtenção do comprimento médio dos cristais utilizouse a média do maior número possível de cristais de cada micrografia.

6.4. DENSIDADE

A partir da densidade dos petróleos obtém-se o °API, que é a classificação internacional para petróleos crus. Utilizou-se para isso, o densímetro e viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar, que mede a viscosidade dinâmica e a densidade de petróleos e combustíveis conforme a norma ASTM D7042 (*American Society for Testing and Materials*).

Foram realizadas medidas de densidade dos cinco petróleos, bem como dos sistemas modelo (1%, 2,5% e 5%) e do óleo *Spindle* puro, em duplicata à 80, 60, 40, 30, 20, 15,56, e 10°C. Valores médios são apresentados. Devido às limitações do equipamento, os valores a 0 e 5°C foram obtidos por meio da equação da reta de cada amostra.

6.5. ANÁLISE SARA

A fim de obter maiores informações acerca da composição das amostras de petróleo, realizou-se o teste SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos) para verificação das porcentagens de saturados (alcanos e cicloparafinas); aromáticos (mono a poli aromáticos); resinas (moléculas contendo heteroátomo - N, S, ou O); e asfaltenos (semelhantes as resinas, porém com maior massa molecular e núcleos poli aromáticos), para os quatro petróleos parafínicos (A, B, C e D).

As análises foram realizadas no Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello (CENPES), por meio de cromatografia em camada fina, por detecção com ionização de chama (TLC-FID – *Thin Layer Chromatography-Flame Ionization Detector*).

6.6. DISTRIBUIÇÃO POR ÁTOMOS DE CARBONO

A distribuição por átomos de carbono através de cromatografia gasosa de alta resolução e alta temperatura (HTGC – *High Temperature Gas Chromatography*), proporciona a separação das cadeias parafínicas a fim de verificar a fração (em massa) e a distribuição de comprimento da mesma.

Esta análise foi realizada com a amostra de parafina comercial de (p.f. 56-58°C), nos laboratórios do CENPES.

6.7. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Com o objetivo de caracterizar a estrutura da parafina comercial por ressonância magnética nuclear (RMN) de ¹³C, utilizou-se o equipamento Mercury 300 da Varian. Os espectros foram obtidos com frequência de 75 MHz, tubos de 10 mm, utilizando-se como solvente, clorofórmio deuterado (CDCl₃). A análise foi executada à 40°C.

A análise foi realizada no Instituto de Química (IQ) da UFRJ.

6.8. ESPECTROSCOPIAS DE INFRAVERMELHO

6.8.1. Infravermelho Médio

O infravermelho médio (MIR - *Medium Infrared*) foi utilizado para determinação e confirmação do grupo funcional do óleo *Spindle*, e da parafina utilizados na formulação dos sistemas modelo.

O teste para o óleo *Spindle* foi realizado no equipamento IRaffinity-1 com transformada de Fourrier, da Shimadzu, com resolução 2 cm⁻¹ e apodização Happ-Genzel. Já o teste para parafina foi realizado no equipamento Nicolet 6700-FTIR, por meio do método de pastilhas de KBr, com resolução 4 cm⁻¹. Ambas análises foram realizadas no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química da UFRJ.

6.8.2. Infravermelho Próximo

Para as espectroscopias de infravermelho próximo (NIR – *Near Infrared Spectroscopy*), com objetivo de verificar a solubilização das parafinas nos petróleos brutos em função do tempo em condição isotérmica, utilizou-se o espectrômetro FTLA 2000 da ABB, equipado com uma sonda de transreflectância de imersão de fibra óptica.

Empregou-se caminho óptico com 1,4 mm, resolução espectral de 4cm⁻¹. Como referências de ausência de parafinas optou-se pelo *background* no ar. As análises foram realizas a 80°C. Para a manutenção da temperatura acoplou-se um Becker encamisado a um banho de circulação modelo F25 da Julabo.

A partir disso procedeu-se da seguinte maneira:

- 1. Ajustou-se o banho de circulação à temperatura ambiente;
- 2. Extraiu-se o background no ar (referência);
- 3. Adicionou-se o óleo ao Becker encamisado e inseriu-se a sonda de imersão;
- 4. Neste instante:
 - Iniciaram-se as medidas a cada 20 min durante 4 horas consecutivas, totalizando 13 espectros;
 - 4.2. Ajustou-se a temperatura do banho 80°C;

5. Verificou-se com o auxílio de um termômetro acoplado a sonda, a variação da temperatura do óleo no *bulk*, a cada 20 min.

Todas as análises foram realizadas com 100 mL de óleo parafínico. Após decorridas as 4 horas, verificaram-se as variações das linhas de base dos 13 espectros em função do tempo. A partir do momento em que as variações cessarem, pode-se considerar que o sistema obteve estabilidade, ou seja, os cristais de parafinas presentes no óleo não estão mais sofrendo alterações (solubilização).

6.9. SEPARAÇÃO SELETIVA DE PARAFINAS

A fim de verificar a fração de parafina total presente em cada óleo parafínico, optou-se pela realização da separação seletiva das mesmas por meio do método padrão UOP 46-85 (*Universal Oil Products Collection*).

Esta análise foi realizada no Laboratório de Desenvolvimento e Processos Orgânicos (Dopolab) da UFRJ.

Este método de separação estima o teor de parafinas de petróleos, sendo definido como a porcentagem em massa de material precipitado quando uma solução de amostra, isenta de asfaltenos, é resfriada até -30°C.

6.10. TEMPERATURA INICIAL DE APARECIMENTO DOS CRISTAIS

A verificação da TIAC dos quatro petróleos parafínicos foi realizada por meio de micro DSC, utilizando o micro calorímetro da SETARAM, modelo Evo VII, no Laboratório de Macromolécula e Coloides na Indústria de Petróleo (LMCP) no Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA).

As amostras não sofreram nenhum tratamento térmico prévio. Pesaram-se aproximadamente 400mg de cada amostra de óleo parafínico. Aqueceram-se as amostras da temperatura ambiente à 80°C com uma taxa de 1°C/min. Ao atingir 80°C, mantém-se à temperatura por 15 minutos. Em seguida, iniciou-se o resfriamento das amostras com uma taxa de 0,48°C/min até a temperatura de -10°C. Mantém-se à temperatura de -10°C por 15 minutos. Por fim as amostras são aquecidas até a temperatura de 30°C com uma taxa de 1°C/min.

A verificação da TIAC da amostra de parafina comercial foi realizada no equipamento Pyris Diamond DSC da Perkin-Elmer, no Laboratório de Termoanálises e de Reologia (LABTeR), da Escola de Química (EQ) da UFRJ. Para esta análise, pesaram-se cerca de 20 mg de amostra (em balança analítica AD-6 da Perkin-Elmer), em cápsula de alumínio de 50 µL com micro furo na tampa, para eliminação dos gases. Vedou-se a cápsula com o auxílio de uma prensa mecânica (Perkin-Elmer). Em seguida, inseriu-se a cápsula contendo a amostra no equipamento. Aqueceu-se a mesma a 80°C por 30 min. Em seguida, realizou-se um resfriamento de 80°C a 0°C com taxa de 0,5°C/min. Manteve-se o sistema isotérmico (a 0°C) por 10 min. Após, reaqueceu-se a cápsula, de 0°C a 80°C com taxa de 5°C/min. Utilizou-se atmosfera de nitrogênio. Os resultados foram analisados através do *software* Pyris Manager, v. 11.

6.11. PRECIPITAÇÃO DAS PARAFINAS POR RESFRIAMENTO

6.11.1. Resfriamento Controlado Contínuo

As parafinas precipitam com a diminuição da temperatura abaixo da TIAC. A fim de verificar a estrutura e perfil dos cristais optou-se por realizar um resfriamento controlado das amostras e observar as microscopias (luz polarizada e campo claro) em intervalos de temperatura determinados.

Para isso montou-se um sistema na capela, acoplando-se um banho de circulação com controle de taxa à um Becker encamisado e fixando-se a temperatura em 80°C. Após a montagem deste sistema prosseguiu-se conforme ilustrado no fluxograma da **Figura 30**.

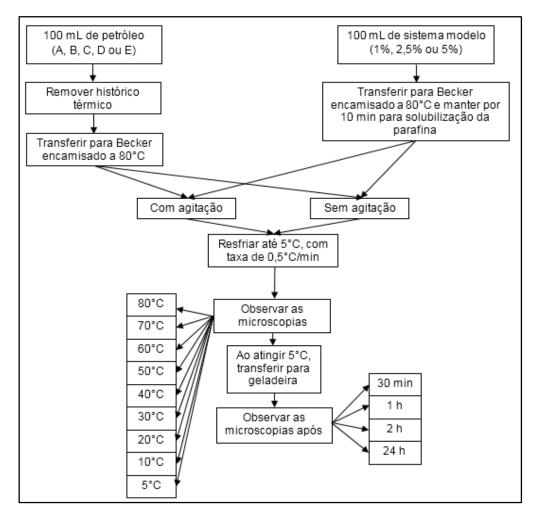


Figura 30: Fluxograma do procedimento de resfriamento controlado contínuo.

Conforme representado no fluxograma da **Figura 30**, inicialmente, deve-se remover o histórico térmico dos petróleos (2h à 80°C na estufa), e solubilizar as parafinas dos sistemas modelo (10 min a 80°C no próprio Becker encamisado). Em seguida inicia-se o resfriamento controlado das amostras, que pode ser executado na presença ou ausência de cisalhamento (agitação mecânica a 250 rpm). Durante todo o resfriamento acompanhou-se a precipitação da parafina por meio de micrografias. Ao final do resfriamento (5°C), transferem-se as amostras para refrigeração à cerca de 0°C por 24 horas.

6.11.2. Resfriamento em Patamares de Temperatura

Este procedimento segue o mesmo princípio do experimento anterior, pois verifica-se a estrutura e perfil dos cristais de parafina conforme ocorre a redução da temperatura. Entretanto, o resfriamento não se dá de maneira contínua, mas em

patamares, para que se possa verificar a influência do tempo de envelhecimento sobre a cristalização.

Utilizaram-se apenas amostras de petróleo, nas temperaturas de 40, 20 e 5°C. As microscopias foram observadas em dois momentos: 1°, no instante em que as amostras atingem a temperatura desejada e, 2°, após uma hora em condição isotérmica na temperatura selecionada.

Para isto, montou-se o mesmo sistema de resfriamento do procedimento anterior, com banho de circulação conectado a Becker encamisado, a 80°C. Após a montagem do sistema prosseguiu-se conforme ilustrado no fluxograma da **Figura 31**.

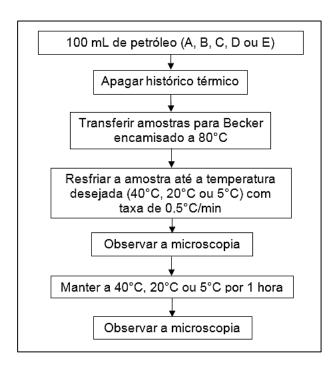


Figura 31: Fluxograma do procedimento de resfriamento controlado com patamares de temperatura.

Conforme esquematizado na **Figura 31**, inicialmente apaga-se o histórico térmico dos petróleos que em seguida são transferidos para o Becker encamisado. Neste instante inicia-se o resfriamento cuja temperatura final pode ser 40°C, 20°C ou 5°C. Observam-se as micrografias de luz polarizada no momento em que os petróleos atingem a temperatura desejada, e após uma hora em condição isotérmica. Não utilizou-se cisalhamento.

6.12. MICROSCOPIA ASSOCIADA À REOLOGIA

Para a realização dos ensaios reológicos utilizou-se o reômetro modelo AR-G2, da TA Instruments, acoplado a um banho de circulação modelo F32 da Julabo, a fim de obter melhor controle da temperatura. Em todos os ensaios, utilizou-se a geometria placas paralelas (D = 40 mm).

6.12.1. Reologia de Patamares de Temperatura

O principal objetivo deste experimento é determinar os módulos elástico e viscoso (G' e G"), e a tensão de escoamento (se houver), em três diferentes métodos (A, B e C). Nos três, removem-se os históricos térmicos dos petróleos parafínicos, e adicionam-se as amostras ao reômetro à 80° C. Em seguida, inicia-se a etapa de resfriamento de 80° C a 5° C com taxa de $0,5^{\circ}$ C/min. Esta etapa consiste em um resfriamento oscilatório de baixa frequência (f = 0,1 Hz) e baixa tensão oscilante (τ = 0,2 Pa), a fim de obter uma perturbação mínima, que não destrua o gel caso este seja formado.

Após a etapa de resfriamento, realiza-se a redução do *gap*, de 1250 μm para 1000 μm, devido à contração da amostra. Em seguida, executam-se três etapas de condicionamento distintas (à baixa tensão e baixa frequência), referentes a cada um dos métodos. No método A, o condicionamento é de 15 min, ou seja a medida é realizada logo após atingir-se 5°C. No método B a etapa de condicionamento leva 75 min, isto é, após uma hora de envelhecimento isotérmico à 5°C, e no método C, são 195 minutos, ou seja, após três horas de envelhecimento isotérmico.

Em seguida, determina-se a tensão de escoamento, de cada óleo nos três métodos, utilizando um ensaio oscilatório (f = 1,0 Hz; τ_{inicial} = 0,1 Pa; τ_{final} = 200 Pa), avaliando o ponto de intercessão dos módulos elástico e viscoso.

Após o término da análise reológica, retira-se uma alíquota do óleo do reômetro para ser observada no microscópio. A **Figura 32** apresenta o fluxograma deste experimento.

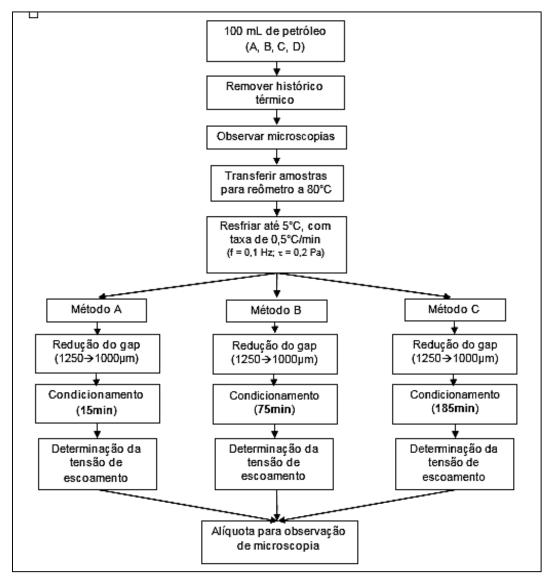


Figura 32: Fluxograma do procedimento de reologia de patamares de temperatura associado a microscopia.

6.12.2. Reologia Após Uma Semana de Resfriamento

Este experimento busca verificar a tensão de escoamento, módulo elástico e módulo viscoso (G' e G"), dos petróleos crus que foram armazenados sob refrigeração a cerca de 0°C por uma semana.

O procedimento completo consiste em:

- 1. Selecionar a alíquota (100 mL) e verificar as microscopias de LP;
- 2. Remover histórico térmico (2h à 80°C);

- 3. Resfriar à temperatura ambiente por 30 min para evitar choque térmico ao inserir no refrigerador;
- 4. Transferir amostras para refrigeração e mantê-las nesta condição por uma semana. Após este período:
 - 4.1. Observar as microscopias, e em seguida:
 - 4.2. Transferir as amostras para o reômetro à 5°C;
- No reômetro manter as amostras à 5°C por 5 minutos a fim de obter equilíbrio térmico (ensaio oscilatório com baixa tensão (τ = 0,1 Pa) e baixa frequência (f = 0,1 Hz));
- 6. Verificar a tensão de escoamento (ensaio oscilatório (f = 1,0 Hz; $\tau_{inicial}$ = 0,1 Pa; τ_{final} = 200 Pa));
- 7. Retirar uma alíquota do reômetro e verificar por meio de microscopia.

Assim, as microscopias foram realizadas em três momentos: 1° antes de remover o histórico térmico dos petróleos parafínicos, 2° após uma semana de refrigeração a aproximadamente 0°C, 3° após a análise reológica.

6.13. EMULSÕES

As emulsões foram preparadas num volume total de 100 mL, adicionando-se as frações (em volume) necessárias da fase dispersa (geralmente solução aquosa contendo 50g/L de NaCl (simulação da água do mar)), à fase contínua (geralmente óleo). A **Tabela 2** apresenta as formulações exatas das emulsões preparadas. Para a emulsificação utilizou-se o agitador mecânico Polytron PT 6100 (Kinematica) em 8.000 rpm, por 3 minutos, a temperatura ambiente.

A fim de observar a presença de parafinas nas emulsões, utilizaram-se duas técnicas de microscopias: luz polarizada, para observação de parafinas (comportamento birrefringente); e campo claro, para observação das gotas de água dispersas. As microscopias foram realizadas logo após o preparo das emulsões (emulsões frescas) e após 1 hora e 24 horas sob refrigeração (cerca de 0°C).

Tabela 2: Composições das emulsões.

Fase dispersa	Fase dispersa	Fase continua	Fase contínua	Surfatante
NaCI 50g/L (sol. aquosa)	50 mL	Óleo A		Não aplicado
		Óleo B	50 ml	
		Óleo C	50 mL	
		Óleo D		
	50 mL	Óleo E (não parafínico)	50 mL	
	50 mL	Sis. Modelo 5% (parafina solubilizada em <i>Spindle</i>)	50 mL	0,5 g Spam 80
	5 mL	Óleo C	95 mL	Não aplicado
Óleo A	80 mL	NaCl 50g/L (sol. aquosa)	20 mL	Não aplicado
		Água deionizada (pura)	20 IIIL	14a0 apiloado

7. RESULTADOS E DISCUSSÃO

7.1. DENSIDADE

As densidades de todos os petróleos, bem como dos três sistemas modelo e do óleo *Spindle* puro, foram medidas em diferentes temperaturas. A **Figura 33** apresenta o gráfico das densidades obtidas em função da temperatura. São mostrados os valores médios da duplicata. Os erros desta análise foram extremante baixos devido à sensibilidade do equipamento. Os valores para 5°C e 0°C foram calculados por meio da equação da reta gerada.

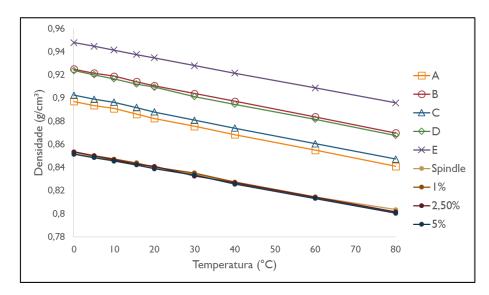


Figura 33: Gráfico das densidades dos petróleos e dos sistemas modelo em função da temperatura.

Para todas as amostras observa-se um comportamento linear de variação de densidade em função da temperatura.

Nota-se que as densidades para *Spindle* e para os sistemas modelo praticamente não variam (séries inferiores agrupadas, de menores densidades). A densidade do óleo *Spindle* é 0,84 g/cm³ a 20°C, enquanto que os sistemas modelos modelo (para todas as frações) possuem o mesmo valor.

Os petróleos apresentam maiores densidades (como esperado, devido à presença de compostos de maior peso molecular como resinas, asfaltenos, sólidos etc.). Além disso, nestas amostras, observam-se diferenças mais significativas entre os petróleos. O petróleo E, que não é parafínico, apresenta os maiores valores de densidade (0,93 g/cm³ a 20°C).

Os petróleos A e C apresentam densidades semelhantes (0,88 para A e 0,89 g/cm³ para C à 20°C), assim como os petróleos B e D (0,91 para B e D, a 20°C). Visivelmente estes pares de petróleos também são semelhantes, sendo A e C mais claros que B e D. A **Figura 34** mostra uma fotografia de uma gota de cada um dos petróleos espalhada entre duas lamínulas de vidro, onde é possível observar claramente as semelhanças de coloração entre A e C, e B e D.

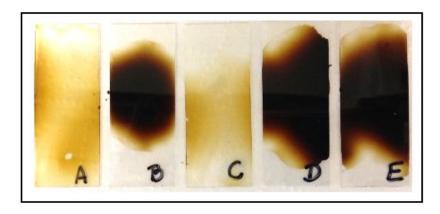


Figura 34: Coloração dos petróleos (da esquerda para direita) A, B, C, D e E.

Com base nas densidades das amostras de óleo é possível classificá-las segundo seu °API. A **Tabela 3** apresenta os valores de °API dos cinco petróleos utilizados.

Tabela 3: Valores de °API dos petróleos brutos.

Amostra	°API
Α	28,19
В	23,29
С	27,15
D	23,63
E	19,41

O °API refere-se a uma escala, na qual quanto maior a densidade do óleo, menor o °API e, quanto menor o grau API, menor o valor do petróleo no mercado. Segundo Farah (2012), petróleos com graus API maiores que 40 são considerados extra leves. Valores entre 40 e 33, consideram-se leves. Na faixa de 33 a 27°API

encontram-se os petróleos médios. Entre 27 e 19, os petróleos pesados. Abaixo de 19°API e acima de 15 são classificados como extrapesados. Petróleos com valores inferiores a 15 são chamados de petróleos asfálticos.

Levando em consideração esta classificação temos dois petróleos médios (A e C) e três pesados (B, D e E).

7.2. ANÁLISE SARA

A **Tabela 4** apresenta o resultado da análise SARA em fração mássica dos quatro petróleos parafínicos com base em seus teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

Amostra % Saturados % Aromáticos % Resinas % Asfaltenos Α 54,0 24,0 22,0 < 0,50 В 53,1 25,6 21,1 < 0,17 С 63,1 18,2 < 0,50 18,6 D 40,4 16,2 42,7 0.65

Tabela 4: Resultados da análise SARA.

Nota-se que os quatro petróleos apresentam altos teores de saturados, o que é esperado devido a sua característica parafínica. A amostra D, que possui densidade relativamente elevada, possui os maiores teores de resinas (42,7%) e asfaltenos (0,65%). O óleo C apresenta os maiores teores de saturados (63,1%) e os menores de resinas (18,6%), enquanto que sua densidade a 20°C é 0,888 g/cm³.

7.3. DISTRIBUIÇÃO POR ÁTOMOS DE CARBONO

A **Figura 35** expõe o gráfico da distribuição por átomos de carbono da parafina utilizada nas formulações dos sistemas modelo.

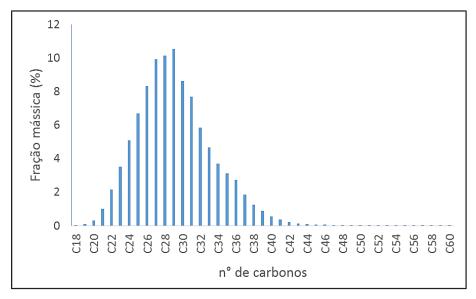


Figura 35: Gráfico da distribuição por átomos de carbono da parafina comercial utilizada nos sistemas modelo.

Esta parafina apresenta uma faixa de comprimento de cadeias relativamente estreita, sendo principalmente composta de C₂₀ a C₄₀. Seus principais componentes são cadeias com 28 e 29 carbonos (10,1% e 10,5%, em massa, respectivamente). A análise completa com as frações de cada componente pode ser encontrada no **Apêndice A**.

7.4. ESPECTROSCOPIA

7.4.1. Infravermelho Médio

A fim de caracterizar os sistemas modelos realizaram-se análises de MIR, com transformada de Fourrier, da matriz inerte (*Spindle*) e da parafina comercial. A **Figura 36** apresenta o espectro de infravermelho médio obtido para o óleo *Spindle*.

O pico bem pronunciado pouco abaixo de 3000 cm⁻¹ é característico de ligações C-H, sem a presença de anéis. Já os picos em 1461 cm⁻¹ e 1377 cm⁻¹ representam a presença de CH₂ e CH₃, respectivamente. O número de onda correspondente a vibração de quatro ou mais grupos CH₂ em uma cadeia aberta, ocorre em 720 cm⁻¹, caracterizando o *Spindle* como sendo composto de hidrocarbonetos saturados. (PAVIA, *et al.* 2001).

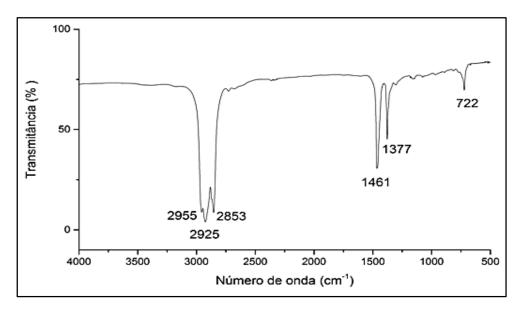


Figura 36: Espectro de infravermelho do óleo Spindle.

A fim de endossar a caracterização do *Spindle*, realizou-se a comparação com um óleo mineral já caracterizado, conhecido como *Nujol. Nujol* é a marca comercial de um óleo mineral inerte, composto de longas cadeias parafínicas, com densidade 0,838 g/cm³. Seu espectro de MIR pode ser visto na **Figura 37**.

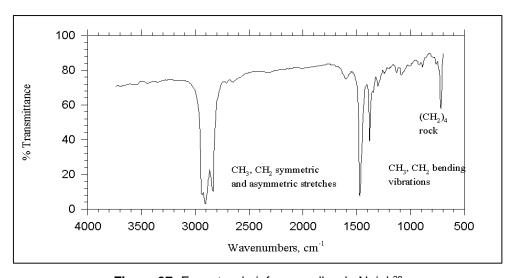


Figura 37: Espectro de infravermelho do Nujol.²⁸

Comparando os dois espectros (*Spindle* e *Nujol*) observam-se claras semelhanças, podemos assim sugerir que o *Spindle* seja um óleo parafínico.

A **Figura 38**, apresenta o espectro de infravermelho para a amostra de parafina.

²⁸ Disponível em: http://www.umsl.edu/~orglab/documents/irspectra/IRSPEC2.html>. Acesso em: out. 2014.

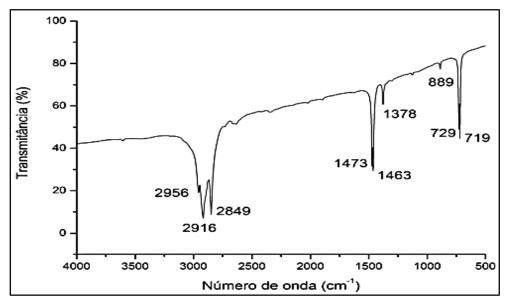


Figura 38: Espectro de infravermelho da parafina comercial.

A análise realizada para o espectro do óleo *Spindle*, pode ser aplicada ao espectro da parafina, pois notam-se: picos intensos logo abaixo de 3000 cm⁻¹, pico em 1463 cm⁻¹, em 1378 cm⁻¹, e em torno de 720 cm⁻¹, todos característicos de alcanos lineares. (PAVIA, *et al.*, 2001).

7.4.2. Ressonância Magnética Nuclear

Análises de MIR fornecem dados sobre os grupos funcionais presentes nas moléculas, enquanto que análises de RMN de ¹³C apresentam dados relativos aos diferentes tipos de carbono que a molécula possui, ou seja o "esqueleto" da molécula. Cada tipo de carbono possui um pico particular no espectro, e cada um destes picos tem seu valor específico de deslocamento químico (dado em ppm). Os alcanos absorvem energia na faixa de até aproximadamente 60 ppm, onde pode-se prever o deslocamento químico de ¹³C de hidrocarbonetos lineares ou ramificados.

O espectro de RMN do ¹³C obtido para parafina utilizada neste trabalho, é mostrado na **Figura 39 (a)** bem como a área relativa a cada pico (**Figura 39 (b)**).

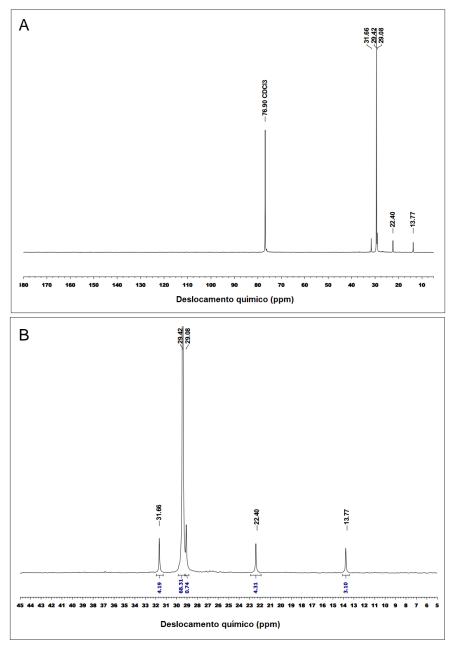


Figura 39: Espectro de RMN de ¹³C da parafina comercial, em (A) espectro completo, e (B) valores das áreas dos picos referentes à parafina.

Segundo Pavia, *et al.* (2001), pico em 76,9 ppm **(A)** é referente ao solvente (clorofórmio deuterado). O número de sinais em um espectro de RMN de ¹³C diz quantos tipos diferentes de carbonos existem na molécula (BRUICE, 2006). Sendo assim, a parafina analisada possui cinco diferentes tipos de carbono.

Com base nos estudos Cookson e Smith (1985), apresenta-se a **Figura 40**, que mostra o espectro de RMN de ¹³C registrado para uma parafina comercial diluída em CDCl₃, à 25°C. O pico em cerca de 14 ppm refere-se ao carbono α (R-CH₃) terminal de cadeia. O próximo pico está relacionado com o carbono β (R-CH₂-R) em cerca de

23 ppm, os outros três picos entre 29-32 ppm correspondem à faixa dos grupos de carbonos R-CH₂-R. O pico base (mais abundante) do espectro encontra-se em 29,4 ppm, e este pico é referente à fração mais abundante da cadeia.

A razão entre a soma das áreas relativas aos picos principal (29,4 ppm) e demais CH₂ com a área do pico relativo ao grupo metila (14 ppm), ou seja, a razão entre CH₂/CH₃, sugere o comprimento médio das cadeias carbônicas lineares terminadas por um grupo metila. Para a parafina comercial utilizada (**Figura 39 (B)**) a razão entre a áreas destes picos é de cerca de 26, ou seja, as cadeias da parafina estão distribuídas com aproximadamente 26 carbonos CH₂.

Como pode ser observado na comparação entre as **Figuras 39** e **40**, existe clara semelhança entre os espectros.

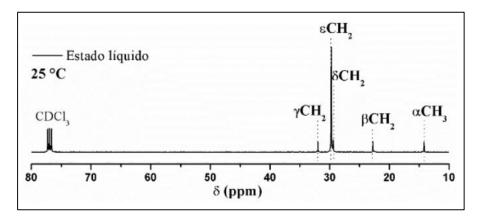


Figura 40: Espectro de RMN¹³C de parafina comercial.²⁹

Segundo Bai e Zhang (2013), consideram-se parafinas macro cristalinas a mistura de alcanos (predominantemente lineares), com cadeias de comprimento variando entre C_{18} a C_{30} .

Com base nos resultados de HTGC e RMN ¹³C, pode-se sugerir que a parafina comercial seja macro cristalina, pois é composta de hidrocarbonetos lineares, com cadeias de comprimento variando principalmente entre C₂₀ e C₄₀.

²⁹ Adaptado de Palomino (2015).

7.4.3. Infravermelho Próximo

A faixa de comprimento de radiação de NIR situa-se entre 780 e 2500nm (14000 a 4000 cm⁻¹). As interações observadas se devem principalmente as combinações e sobretons de transições fundamentais (BOKOBZA, 1998).

Neste trabalho, esta técnica foi empregada nos petróleos parafínicos com a finalidade de verificar o tempo necessário para a solubilização das parafinas a 80°C. Como já citado, acredita-se que 2 horas à 80°C é suficiente para remoção do histórico térmico, ou seja, solubilização completa dos cristais. Para isso, observou-se a mudança da linha de base dos espectros em função do tempo na faixa de 10000 a 4000 cm⁻¹. A partir do momento em que a linha de base se mantiver estável, considerase que não existam mais modificações ocorrendo na amostra, e sugere-se que a solubilização das parafinas esteja estabilizada.

A **Figura 41** apresenta os espectros (dos tempos 0, 20 e 40 min, 1, 2, 3 e 4 horas), do óleo A à 80°C. Os espectros dos demais petróleos seguem exatamente o mesmo perfil, portanto seus gráficos completos foram suprimidos desta seção.

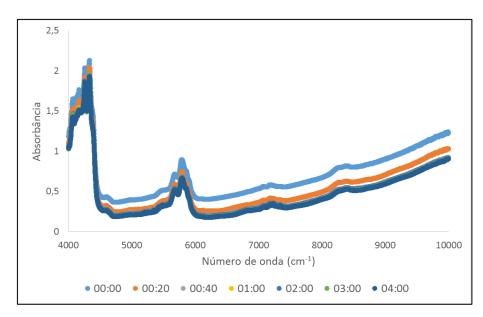


Figura 41: Espectros de NIR do óleo A à 80°C, a cada 20 min na primeira hora e após 1, 2, 3 e 4 horas.

Facilmente nota-se que o espectro referente ao tempo zero (em azul claro) está distante dos demais. Isso se deve ao fato de existirem muito cristais de parafina, pois a temperatura neste momento é a própria temperatura ambiente. Com o passar do

tempo o óleo é aquecido e as parafinas são solubilizadas gradativamente, até o momento da estabilização. A taxa de aquecimento aplicada está na faixa de 1,5 a 2,0°C/min.

Entretanto é necessário observar com mais atenção as variações das linhas de base. A fim de facilitar a observação dos espectros construiu-se um novo gráfico, focado no intervalo de número de onda entre 6000 e 7000 cm⁻¹. Optou-se por este intervalo do espectro, pois possui menor coeficiente angular, facilitando a visualização das diferenças nas linhas de base. A **Figura 42** apresenta o gráfico neste intervalo para o óleo A à 80°C.

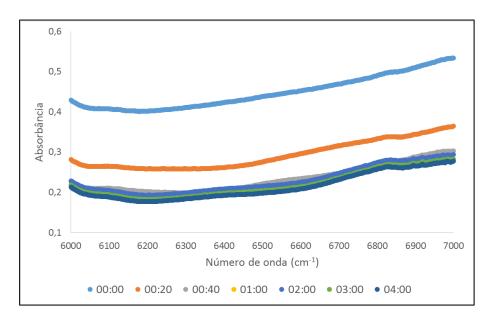


Figura 42: Espectros entre 6000 a 7000 cm⁻¹, para o óleo A à 80°C, a cada 20 min na primeira hora e após 1, 2, 3 e 4 horas.

Observando essa fração do gráfico original, verifica-se que só ocorre estabilização nas linhas de base dos espectros da amostra de óleo A, após 40 minutos à 80°C. Este comportamento pode ser confirmado por meio do cálculo do desvio médio de cada espectro em relação ao espectro inicial, que corresponde à variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial. A **Figura 43** apresenta o gráfico de variação média da linha de base em função do tempo.

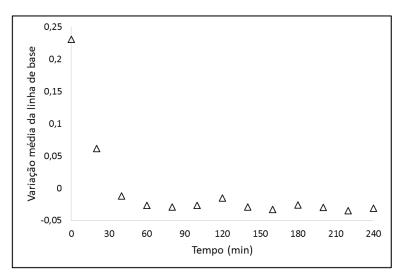


Figura 43: Variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial, do óleo A à 80°C, em função do tempo.

Observa-se claramente que a partir de 40 minutos de aquecimento à 80°C, o espectro do óleo A mantém-se estável. Ou seja, a partir deste ponto deixam de ocorrer variações na solubilização das parafinas nas amostras. Como forma de verificação desta hipótese (remoção do histórico térmico após 40 min à 80°C), realizaram-se microscopias ópticas de luz polarizada nos mesmo intervalos avaliados na espectroscopia de NIR. A **Figura 44**, mostra as micrografias nos tempos 00:00; 00:20; 00:40; e 01:00.

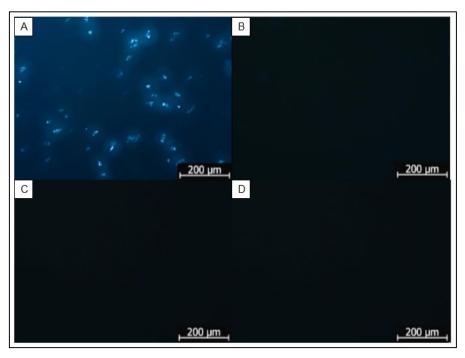


Figura 44: Micrografias óptica de LP do petróleo A, durante aquecimento à 80°C, nos tempos 00:00 (A); 00:20 (B); 00:40 (C); e 01:00 (D).

Observando a **Figura 44 (A)**, referente ao tempo 00:00, em que a temperatura da amostra é a temperatura ambiente, nota-se a presença de cristais de parafina. Após decorridos 20 minutos (**Figura 44 (B)**), cuja temperatura da amostra é cerca de 80°C, nota-se que os cristais encontram-se completamente solubilizados (ausência de estruturas birrefringentes).

Como visto pela técnica de NIR, são necessários apenas 40 minutos à 80°C para eliminação do histórico térmico do óleo A, entretanto por meio de microscopia não são vistos cristais após 20 minutos. Esta diferença no tempo de aquecimento pode ser atribuída a sensibilidade das técnicas, tendo em vista que a técnica de microscopia observa cristais relativamente grandes (maiores que 1 µm), enquanto que a técnica de NIR é capaz de detectar partículas menores que um micrômetro.

A mesma análise pode ser estendida para os demais petróleos parafínicos, porém os tempos de estabilização são diferentes. Para amostra B, de acordo com NIR, apenas pouco mais de 20 minutos à 80°C são suficientes para estabilização da solubilização das parafinas (**Figura 45**). As microscopias de luz polarizada da amostra entre 0 e 20 minutos estão apresentadas na **Figura 46** e confirmam a afirmativa anterior.

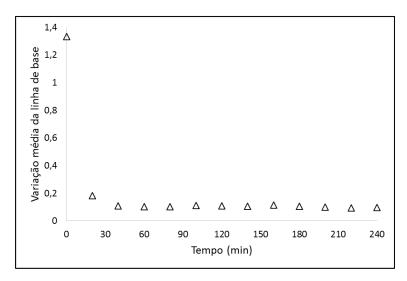


Figura 45: Variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial, do óleo B à 80°C, em função do tempo.

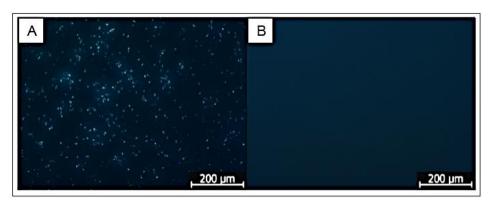


Figura 46: Micrografías óptica de LP do petróleo B, durante aquecimento à 80°C, nos tempos 00:00 (A) e 00:20 (B).

Nota-se que após 20 minutos à 80°C ((Figura 46 (B)) não existem cristais de parafina visíveis por microscopia óptica na amostra. Este resultado é condizente com observado pela espectroscopia de infra vermelho próximo.

Para amostra C, de acordo com NIR são necessários 40 minutos à 80°C para estabilização da solubilização das parafinas (**Figura 47**).

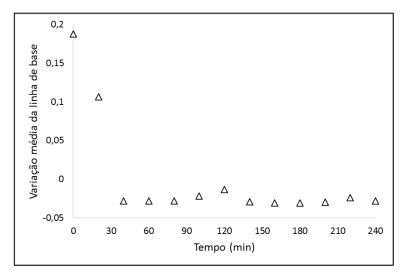


Figura 47: Variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial, do óleo C à 80°C, em função do tempo.

Este fato pode ser observado nas micrografias de luz polarizada (**Figura 48**) da amostra C, que assim como para o caso da amostra A (**Figura 44**), não se observam cristais de parafina após 20 minutos de aquecimento em Becker encamisado acoplado ao banho de circulação. Novamente a diferença entre os tempos observados por NIR e por microscopia devem-se à sensibilidade das técnicas.

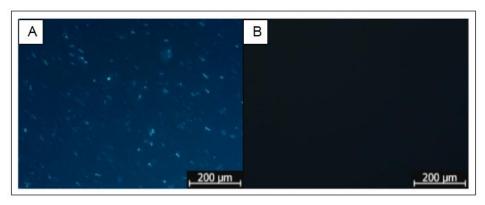


Figura 48: Micrografias óptica de LP do petróleo C, durante aquecimento à 80°C, nos tempos 00:00 (A) e 00:20 (B).

Buscando comparar a eficiência do aquecimento do óleo em um Becker acoplado ao banho de circulação e o aquecimento das amostras na estufa, verificaram-se as micrografias do óleo C assim que inserido na estufa, após 20 e 40 minutos de aquecimento, e após 1 e 2 horas nesta condição. A **Figura 49** apresenta as respectivas micrografias.

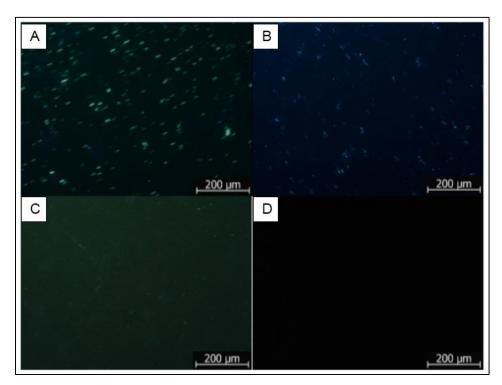


Figura 49: Microscopias ópticas de LP do petróleo C, durante aquecimento à 80°C em estufa, nos tempos 00:00 (A); 00:20 (B); 01:00 (C); e 02:00 (D).

Por meio das microscopias é possível notar que o aquecimento das amostras de petróleo na estufa, não é tão eficaz quanto o aquecimento em banho de circulação.

Isto ocorre pois a velocidade da troca térmica na estufa é menor que a verificada pelo sistema de aquecimento de Becker e banho. Utilizando o sistema de aquecimento em estufa, são necessárias duas horas (**Figura 49 (D)**) para a solubilização dos cristais de parafina no óleo C. O mesmo foi observado para os demais petróleos.

A última amostra analisada é o óleo parafínico D. O gráfico de verificação do desvio médio de cada espectro em relação ao espectro inicial (variação média da linha de base em relação ao espectro inicial) em função do tempo, pode ser visualizado na **Figura 50**. As respectivas microscopias destes petróleos estão apresentadas na **Figura 51**.

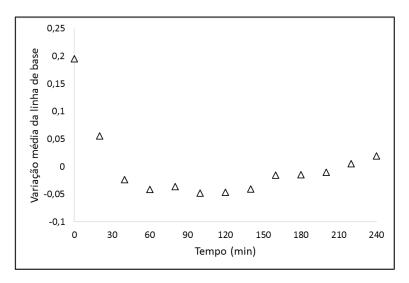


Figura 50: Variação média da linha de base de cada espectro em relação ao espectro inicial, do óleo D à 80°C, em função do tempo.

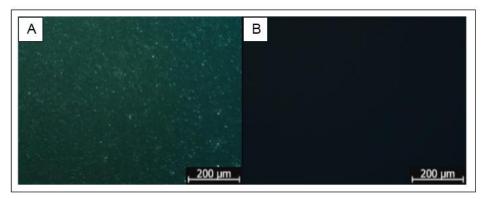


Figura 51: Microscopias de luz polarizada da amostra de petróleo D, à 80°C, nos tempos 00:00 (A); 00:20 (B).

Para o óleo D, pode-se verificar por meio de NIR (**Figura 50**) que são necessários cerca de 40 minutos para a possível estabilização das linhas de base, ou

seja, para a estabilização da solubilização das parafinas. Observa-se nesta amostra o aumento na variação média da linha de base após 140 minutos de aquecimento, que não é verificado nas demais amostras. Esta elevação pode estar associada à composição do óleo, tendo em vista o elevado teor de resinas deste óleo com relação aos demais. As micrografias de LP mostram ausência de material birrefringente após apenas 20 minutos de aquecimento do óleo em Becker encamisado (**Figura 51 (B)**).

Além disso, outras informações podem ser extraídas da espectroscopia de NIR para petróleos. Observando os espectros dos quatro petróleos, em toda sua faixa de número de onda (4000-10000 cm⁻¹), percebe-se uma elevação gradual na linha de base na faixa de 6000 a 10000 cm⁻¹ (**Figura 52**).

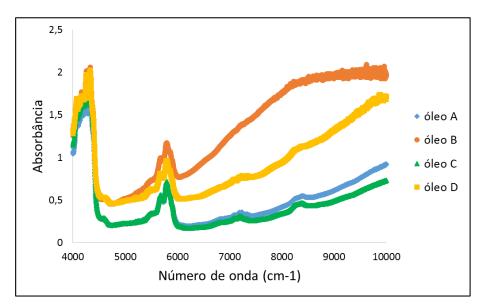


Figura 52: Espectros dos petróleos A, B, C e D, após 2 horas à 80°C.

Segundo Blanco *et al.* (2000) a presença de um incremento exponencial no intervalo de 6000 a 10000 cm⁻¹, deve-se provavelmente à presença de asfaltenos, que por serem moléculas grandes, espalham o feixe de luz.

De acordo com a **Figura 52**, os petróleos B e D (séries laranja e amarela) possivelmente tenham os maiores percentuais de asfaltenos. Este resultado está em conformidade com a análise SARA somente para o óleo D (0,65% em massa de asfaltenos – maior valor dentre os petróleos analisados).

O teor de asfaltenos relatado por SARA para o óleo B é menor que 0,17%, divergindo do apresentado por espectroscopia de NIR (série laranja - maior teor de asfaltenos). Entretanto, segundo Fan e Buckley (2002) recomenda-se que as análises

SARA realizadas por meio da técnica TLC-FID (utilizada nas análises deste trabalho), não sejam usadas para testar petróleos classificados como médios ou pesados, sem considerar o uso de análise adicionais, pois os valores de resinas e asfaltenos obtidos por meio desta técnica não correspondem aos valores definidos pelo método ASTM D2007-93.

Entretanto, outra hipótese pode ser levada em consideração sobre o incremento da linha de base entre 6000-10000 cm⁻¹. Devido a técnica de NIR utilizar um feixe luminoso, a coloração mais escura dos óleos B e D pode afetar as medidas e ocasionar o desvio.

Os petróleos A e C (séries azul e verde) (**Figura 52**) possuem espectros de NIR muito parecidos, e como observado anteriormente, possuem também coloração, densidade e valores de asfaltenos (SARA) semelhantes.

Segundo Bueno (2004), por meio de espectroscopia de infravermelho próximo, é possível obter informações espectrais correspondentes às vibrações das ligações C-H. Podem ser observadas na **Figura 52**, bandas de absorção correspondentes às seguintes vibrações:

- Combinações de vibrações C-H (4000-4500 cm⁻¹ e 7000-7700 cm¹);
- Primeiro sobretom de vibrações C-H (5500-6250 cm⁻¹);
- Segundo sobretom de vibrações C-H (7700-9100 cm¹);

O NIR é capaz de diferenciar alguns tipos de hidrocarbonetos. A **Figura 53** apresenta os perfis dos espectros para diferentes hidrocarbonetos parafínicos (lineares), iso-parafínicos e aromáticos, respectivamente, no intervalo de 2.000 a 2.500 nm, região espectral de ocorrência das bandas de vibração de C-H.

O perfil de espectro de NIR para hidrocarbonetos lineares (**Figura 53 (A)**) e ramificados (**B**) são relativamente semelhantes. Hidrocarbonetos lineares apresentam bandas mais definidas e uniformes que as bandas de NIR de iso-parafinas. Os espectros para hidrocarbonetos aromáticos (**C**) entretanto, possuem grandes diferenças entre si e em comparação com que os espectros dos demais hidrocarbonetos.

Ao observar os espectros das amostras de petróleo A, B, C e D, entre 4000 a 4500 cm⁻¹ (2200-2500 nm) (**Figura 54**), podemos observar certa semelhança com os espectros de hidrocarbonetos parafínicos lineares e ramificados apresentados na **Figura 53 (A)** e **(B)**.

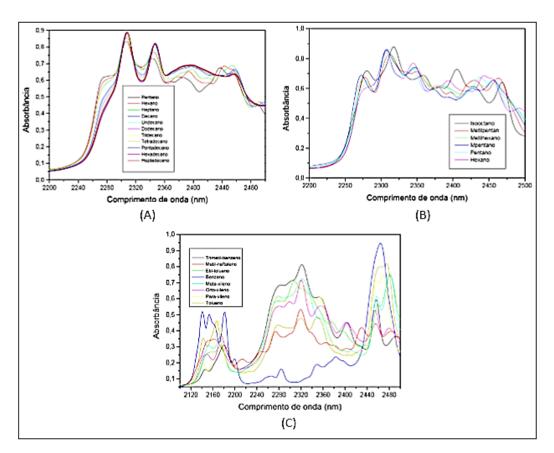


Figura 53: Perfis dos espectros de NIR para moléculas de hidrocarbonetos (A) parafínicos lineares, (B) iso-parafínicos e (C) aromáticos, na faixa espectral de 2200 a 2500 nm (4500-4000 cm⁻¹).³⁰

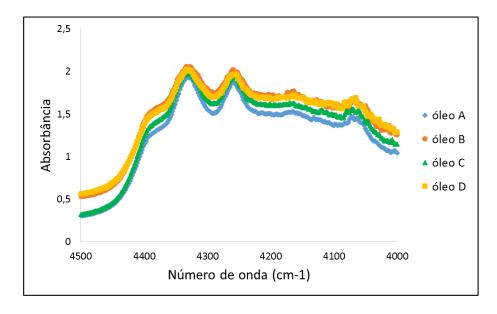


Figura 54: Espectros de NIR das amostras de petróleo A, B, C e D, na faixa de 4000 a 4500 cm⁻¹ (2200-2500 nm).

30

³⁰ Adaptado de Bueno (2004).

Nota-se que os espectros de NIR na faixa de 4000 a 4500 cm⁻¹, dos quatro petróleos parafínicos possuem dois picos bem pronunciados, um em 4350 cm⁻¹ e outro em 4250 cm⁻¹, aproximadamente. Pode-se identificar um pico relativamente fraco em torno de 4050 cm⁻¹. Estes picos, conforme observado na **Figura 53 (A)** e **(B)** são referentes a hidrocarbonetos não aromáticos. Conforme verificado pela análise SARA, todos os petróleos possuem altos valores de saturados (mínimo de 40% em massa) e baixos valores de aromáticos (máximo de 25% em massa). Logo, os petróleos possuem cadeias carbônicas preferencialmente lineares e ramificadas.

7.5. SEPARAÇÃO SELETIVA DE PARAFINAS

A **Tabela 5** apresenta os valores em porcentagens mássicas das frações de parafina obtidas por meio de separação seletiva.

Amostra	Fração de parafina (%m/m)
Α	3,72 ± 0,32
В	5,72 ± 0,40
С	5,04 ± 0,14
D	3,59 ± 0,18

Tabela 5: Fração de parafina precipitada em cada óleo.

Como pode ser observado os petróleos B e C possuem as maiores frações de parafinas precipitadas até -30°C.

Comparando estes valores com os observados para saturados na análise SARA, não é possível fazer nenhuma correlação. Segundo o SARA, os petróleos com maiores frações de saturados são C, A, B e D respectivamente. Por meio da separação da fração parafínica tem-se as maiores frações nos petróleos B, C, A e D

7.6. TEMPERATURA INICIAL DE APARECIMENTO DOS CRISTAIS

Durante os processos de preparação das amostras de óleo bruto e os procedimentos experimentais, em que é necessário aquecer as amostras, pode ocorrer vaporização dos componentes leves do petróleo. Sabe-se que a perda das frações leves do óleo promove a diminuição da solubilidade das parafinas e, consequentemente pode-se determinar um valor de TIAC maior do que o nível real. Kok, *et al.* (1996), realizaram experimentos várias vezes com a mesma amostra de óleo bruto, e notaram que não houve nenhum desvio significativo dos valores. Isto sugere que a perda de compostos leves do óleo bruto ocorre muito lentamente para produzir qualquer efeito durante o tempo dos experimentos.

Os resultados de TIAC dos petróleos parafínicos obtidos por micro DSC encontram-se na **Tabela 6**. Em análises de DSC, a TIAC é definida como a temperatura no início do pico exotérmico. A análise completa, contendo os gráficos das quatro amostras de óleo parafínico e da parafina comercial podem ser encontrados no **Apêndice B**.

Amostra	1° Evento (°C)	2° evento (°C)	
Α	46,2 ± 1,83	26,4 ± 0,32	
В	47,5 ± 0,04	26,8 ± 0,01	
С	50,6 ± 1,9	27,7 ± 0,35	
D	53,9 ± 0,73	30,8 ± 0,28	

Tabela 6: Valores da TIAC dos petróleos A, B, C e D.

Segundo Létoffé, *et al.* (1995) a TIAC aumenta conforme aumentam-se as frações e os tamanhos das cadeias parafínicas no óleo. As temperaturas de precipitação das parafinas variam entre -26,0 e 39,5°C (HANSEN, *et al.* 1991), porém, nos petróleos brutos, por se tratar de sistemas químicos complexos, os valores de TIAC geralmente encontram-se entre 25 e 50°C (KANÉ, *et al.* 2003).

Os valores de TIAC das amostras A, B, C e D, obtidos por micro DSC, encontram-se na faixa de valor estipulada pela literatura. Como pode ser observado, a TIAC obtida por meio de micro DSC exibe dois eventos exotérmicos, o primeiro evento em cerca de 45-50°C e o segundo a temperaturas mais baixas (cerca de 25-30°C. O primeiro evento ocorre na faixa de temperatura de transição de fase líquido-

sólido esperada para a cristalização das parafinas. Já o segundo evento ocorre com a amostra no estado sólido, sendo atribuído às transições estruturais sólido-sólido (SRIVASTAVA, et al. 1993)

A análise de DSC da parafina comercial, reportou uma temperatura de fusão de 56,43°C, o que confere com o anunciado pelo fabricante (p.f. 56-58°C).

7.7. PRECIPITAÇÃO DAS PARAFINAS SOB RESFRIAMENTO

7.7.1. Resfriamento Controlado Contínuo

Todas as medidas de tamanho de cristais para a técnica de campo claro estão demonstradas no **Apêndice C**. Enquanto que para a técnica de luz polarizada encontram-se no **Apêndice D**. Vale ressaltar que o resfriamento realizado para a obtenção das microscopias de campo claro, utilizou agitação constante (250 rpm).

7.7.1.1. Petróleo

Um resumo da caracterização realizada para a amostra de petróleo A encontrase na **Tabela 7.** Este óleo, comparado aos demais, possui a menor densidade (em consequência o maior °API), e a menor TIAC. Além disso possui baixos valores de asfaltenos.

Densidade a 20°C °API **TIAC** 1° evento 2°evento 0,882 g/cm³ 28,19 $46,2 \pm 1,83$ $26,4 \pm 0,32$ SARA (m/m) Saturados Aromáticos Resinas Asfaltenos 54,0% 24,0 % 22,0 % <0,50 %

Tabela 7: Caracterização do petróleo A.

A **Figura 55** apresenta as microscopias ópticas de campo claro do óleo A, em 50°C, 20°C e 5°C e após 24 horas de refrigeração a cerca de 0°C. Nota-se o aparecimento de cristais com estrutura alongada, com 3,2 μm de comprimento em 50°C (**Figura 55 (a)**). A análise de micro DSC aponta que o 1° evento da TIAC para esta amostra é 46,2°C. Esta discrepância de valores se deve a diferenças de sensibilidade das técnicas, pois microscópios ópticos detectam os cristais ainda em fase de nucleação e crescimento. Segundo Hansen, *et al.* (1991), a TIAC observada por microscopia óptica é geralmente 8°C acima dos valores reportados por DSC. Não se tem informações acerca da diferença média de TIAC entre microscopia óptica e micro DSC.

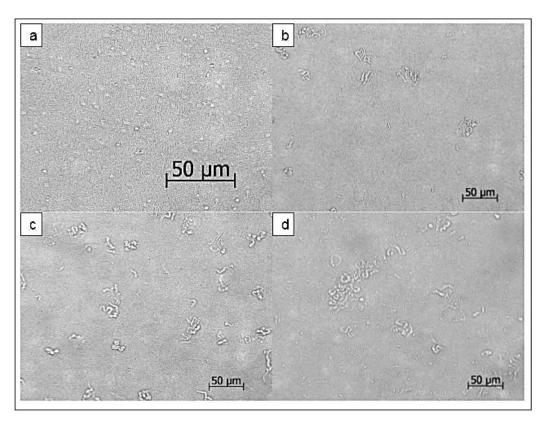


Figura 55: Microscopias ópticas de campo claro do petróleo A, em (a) 50°C; (b) 20°C; (c) 5°C e (d) 24 h de refrigeração a aprox. 0°C.

É possível verificar o crescimento dos cristais conforme ocorre o resfriamento. Com 20°C (**Figura 55 (b)**) os cristais possuem 19,5 μm de comprimento em média, em 5°C (**c**) o comprimento médio é de 20,9 μm, e após 24 horas de refrigeração (**d**) notam-se cristais com 22,4 μm. Nota-se também que quanto menor a temperatura, maior a quantidade de cristais e maior o tamanho dos aglomerados.

Observando uma micrografia óptica CC do óleo A à 30°C com maior ampliação (**Figura 56**), verifica-se que os cristais não são lineares e aparentam rugosidade superficial. Esta característica pode ser atribuída à presença de interferentes como: asfaltenos, resinas, diferentes comprimentos de cadeia parafínica, ou a presença de iso e ciclo alcanos (Paso, *et al.* 2005).

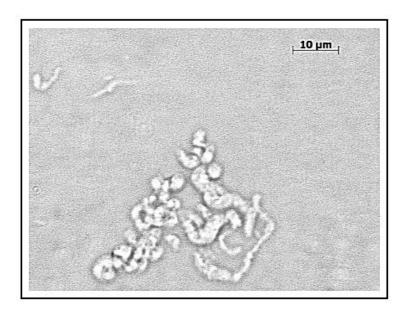


Figura 56: Micrografia de campo claro do óleo A à 30°C, sob agitação.

Por meio desta micrografia é possível verificar o *aspect ratio*, que é a proporção de uma forma geométrica em relação as suas diferentes dimensões (comprimento e largura). Para a amostra A o *aspect ratio* médio (**Figura 56**) é 5,7. Este valor comprova a característica alongada dos cristais, pois o comprimento dos mesmos é quase 6 vezes o valor da largura.

A **Figura 57** apresenta as micrografías de luz polarizada para este óleo. Ao lado esquerdo **(a)** sob resfriamento estático e ao lado direito **(b)** sob resfriamento com cisalhamento, a 5°C.

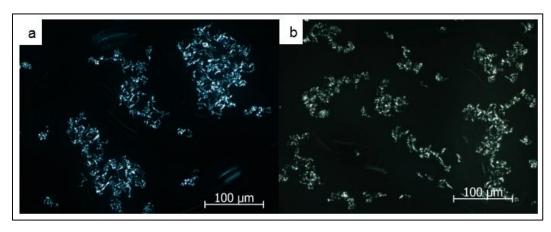


Figura 57: Microscopias ópticas de luz polarizada do óleo A, a 5°C com resfriamento (a) estático e (b) sob cisalhamento.

Observa-se a diferença na cristalização na presença e ausência de cisalhamento. O cisalhamento durante o resfriamento (b) reduz o tamanho dos cristais bem como a capacidade de aglomeração das partículas à baixa temperatura. Na **Figura 57 (a)**, o comprimento médio dos cristais é 13,3 µm, enquanto que em (b) temse cristais com 10,6 µm.

A **Tabela 8** apresenta resumo da caracterização do petróleo B. Este óleo possui segundo SARA os maiores valores de aromáticos e, de acordo com a espectroscopia de NIR, o maior teor de asfaltenos. Apresenta a maior densidade (menor °API) e a segunda menor TIAC, dentre os quatro petróleos.

Tabela 8: Caracterização do petróleo B.

Densidade a 20°	C °API	TIAC		
0.011 g/om3	23,29	1° evento	2°evento	
0,911 g/cm ³	23,29	$47,5 \pm 0,04$	26,8 ± 0,01	
SARA (m/m)				
Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	
53,1%	25,6%	21,1%	< 0,17%	

A **Figura 58**, apresenta as micrografias de luz polarizada da amostra B, para 20 e 5°C, em condição estática (coluna esquerda) e sob cisalhamento constante (coluna direita).

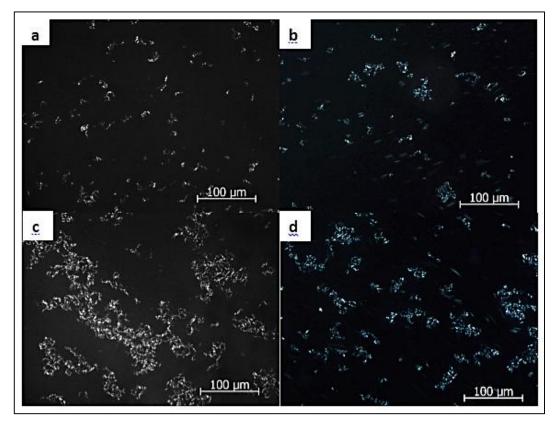


Figura 58: Microscopias ópticas de luz polarizada da amostra B, a 20°C sob condições (a) estáticas, (b) de cisalhamento; e a 5°C sob condições (c) estáticas, (d) de cisalhamento.

Comparando as micrografias a 20°C (linha superior) com 5°C (linha inferior), é possível notar o aumento significativo na quantidade de cristais, bem como no tamanho dos aglomerados de parafina.

Ao atingir 20°C (**Figura 58 (a)**) os cristais têm cerca de 10,8 μm em condições estáticas e 8,4 μm sob condições de cisalhamento (**Figura 58 (b)**). Com 5°C essa tendência se repete, e notam-se cristais com 12,1 μm em condições estáticas e 10,6 μm sob cisalhamento (**Figura 58 (c)** e (d)).

Para esta amostra, os primeiros cristais de parafina foram observados em 40°C, por microscopia óptica de luz polarizada, enquanto que o valor de TIAC obtido por DSC está pouco acima desta temperatura (47,5°C). Este valor menor pode ser atribuído a ausência de micrografias intermediárias às temperaturas 50°C e 40°C.

A **Figura 59**, apresenta a micrografia óptica de campo claro deste óleo, após 15 minutos de refrigeração à aprox. 0°C.

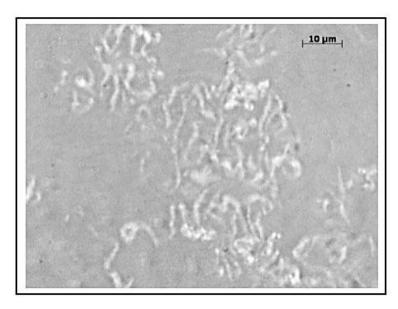


Figura 59: Micrografia de campo claro da amostra B, aglomerado de cristais após 15 min de refrigeração a aprox. 0°C.

Assim como no óleo A, os cristais do óleo B não aparentam ser lineares. Devido a técnica de campo claro possuir baixo contraste, e devido as características de coloração da amostra, a qualidade das micrografias de CC deste óleo não possuem tanta qualidade quanto as dos petróleos mais claros (A e C), já que amostras mais escuras reduzem a passagem de luz. Sendo assim, não é possível verificar as características superficiais dos cristais, como a rugosidade. O *aspect ratio* médio desta amostra calculado com base na **Figura 59**, é cerca de 6,23, comprovando a estrutura alongada (ortorrômbica) dos cristais.

A **Tabela 9** traz resumidamente as características do petróleo C, que possui grandes semelhanças com o óleo A. Este óleo possui segundo SARA os maiores valores de saturados (63,1%) e menores de resinas (18,6%). Apresenta a segunda menor densidade e a segunda maior TIAC, dentre os quatro petróleos parafínicos.

Tabela 9: Caracterização do petróleo C.

Densidade a 20°	°API	TIAC		
0,888 g/cm ³	27,15	1° evento	2°evento	
0,888 g/cm²	27,13	50,6 ± 1,9	27,7 ± 0,35	
SARA (m/m)				
Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	
63,1%	18,2%	18,6%	< 0,50%	

Os resultados para as microscopias de campo claro da amostra C à 50, 20, 5°C e após 24 horas de refrigeração a aprox. 0°C, sob cisalhamento constante, encontramse na **Figura 60**.

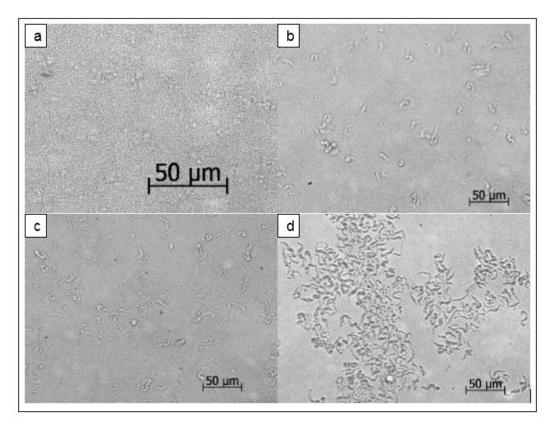


Figura 60: Microscopias ópticas de campo claro do petróleo C em: (a) 50°C; (b) 20°C; (c) 5°C e (d) 24 horas de refrigeração a aprox. 0°C.

Conforme o esperado, observa-se aumento na quantidade e comprimento dos cristais em função do resfriamento. Com 50°C (a) tem-se cristais com 2,8 µm em média, à 20°C (b) os cristais possuem cerca 18,2 µm de comprimento, com 5°C (c) possuem 19,9 µm, e após 24 horas de refrigeração (d) notam-se cristais com 26,9 µm de comprimento médio e alta capacidade de aglomeração.

A **Figura 61** apresenta a micrografia óptica de CC do óleo C, após 24 horas de refrigeração.

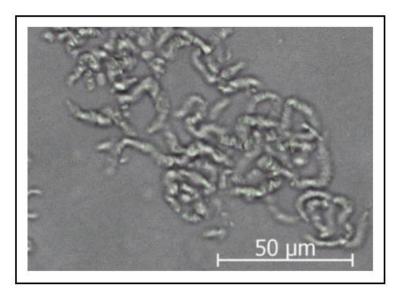


Figura 61: Micrografia óptica de campo claro do óleo C após 24h de refrigeração à aprox. 0°C.

Notam-se os detalhes dos cristais que encontram-se aglomerados, e assim como para as amostras A e B, os cristais do óleo C não são lineares. Observando mais atentamente é possível sugerir que a superfície destes cristais não é lisa, mas sim rugosa. O *aspect ratio* médio da amostra C é de cerca de 8, ou seja, os cristais de parafina possuem formato alongado (ortorrômbico), sendo que o comprimento dos cristais é cerca de 8 vezes maior que sua largura.

A **Figura 62** apresenta as micrografias de LP da amostra C. Ao atingir 40°C **(a)** os cristais têm cerca de 16,7 μm de comprimento em condições estáticas e 13,3 μm, sob cisalhamento **(b)**.

Com 5°C essa tendência se repete, 26,1 µm de comprimento em condições estáticas e 14,4 µm sob cisalhamento (**Figura 62 (c)** e **(d)**).

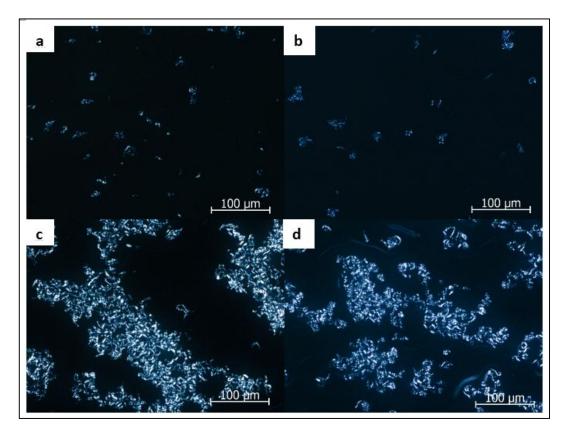


Figura 62: Micrografias de luz polarizada da amostra C, a 40°C sob condições (a) estáticas, (b) de cisalhamento; e a 5°C sob condições (c) estáticas e (d) sob cisalhamento.

É possível notar grandes aglomerados de cristais de parafina à 5°C (linha inferior), tanto para ensaios sem perturbação quanto para ensaios sob cisalhamento. A grande capacidade de aglomeração desta amostra (observada por campo claro e por luz polarizada), possivelmente se deve ao elevado percentual saturados (63,1% em massa).

A **Tabela 10** apresenta os dados de caracterização do último petróleo parafínico analisado, D.

Densidade a 20°C °API **TIAC** 1° evento 2°evento 0,910 g/cm³ 23,63 $53,9 \pm 0,73$ 30.8 ± 0.28 SARA (m/m) Saturados Aromáticos Resinas Asfaltenos 40,4% 16,2% 42,7% 0,65%

Tabela 10: Caracterização do petróleo D.

Esta amostra possui, de acordo com a análise SARA o menor valor de saturados (40%), maior fração de resinas (42,7%) e maior fração de asfaltenos (0,65%). Possui também o maior valor de TIAC por DSC.

A **Figura 63** apresenta as micrografias de campo claro deste óleo. Alguns cristais de parafina podem ser vistos com 50°C **(a)** porém, limitações de foco nas imagens impedem as medidas de seus respectivos comprimentos. Para 20°C **(b)** temos cristais com comprimentos médios de 8,9 μm. Para a temperatura de 5°C **(c)** temos cristais com 9,4 μm, e após 24 de resfriamento a aprox. 0°C **(d)** os cristais possuem 6,3 μm de comprimento médio.

Está redução de tamanho dos cristais após 24 horas de refrigeração pode estar associada ao preparo da lamínula. Este óleo encontra-se gelificado após este longo período de resfriamento e, ao inserir a amostra entre as lamínulas o gel é quebrado, reduzindo o tamanho dos cristais.

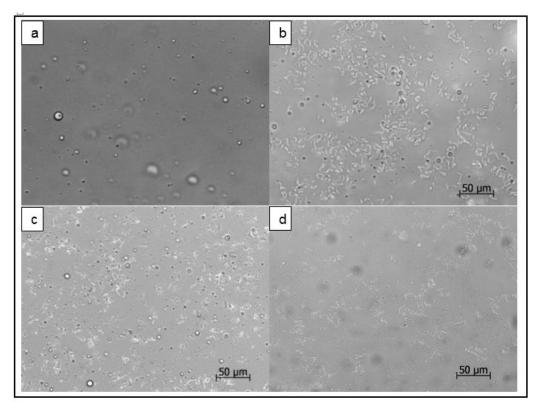


Figura 63: Microscopias ópticas de campo claro do petróleo D, em (a) 50°C; (b) 20°C; (c) 5°C e (d) após 24 horas de refrigeração a aprox. 0°C.

Visualmente é possível perceber que os cristais de parafina desta amostra são menores que os observados nos petróleos A, B e C. Por outro lado, é evidente o alto potencial de aglomeração desta amostra. Esta característica pode ser explicada pela

ação de resinas, que se encontram em grandes concentrações (42,7%), e que segundo Hammami e Raines (1999), promovem a formação de grandes agregados de cristais. Devido às limitações das micrografias não foi possível realizar as medidas de *aspect ratio*, porém, por meio de observação visual pode-se sugerir que os cristais desta amostra sejam menos alongados que os petróleos A, B e C.

As microscopias de luz polarizada da amostra de petróleo D encontram-se na **Figura 64**.

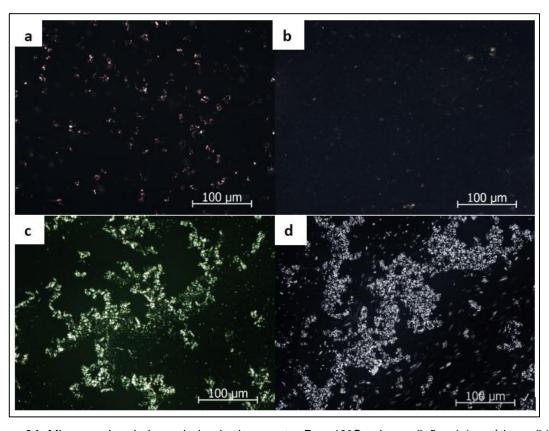


Figura 64: Microscopias de luz polarizada da amostra D, a 40°C sob condições (a) estáticas; (b) de cisalhamento; e a 5°C sob condições (c) estáticas; (d) de cisalhamento.

Ao reduzir a temperatura de 40°C (a) para 5° (c) (coluna esquerda) formam-se aglomerados grandes, porém os cristais individuais apresentam-se pequenos. Ao atingir 40°C os cristais têm cerca de 9,3 µm em condições estáticas (a) e sob cisalhamento (b) são tão pequenos que não foi possível medi-los.

Mesmo apresentando grandes aglomerados, a 5°C tem-se cristais individuais maiores em condições estáticas. Observaram-se cristais com 14,7 µm de comprimento médio em condições estáticas (c) e 9,4 µm sob cisalhamento (d).

A **Figura 65** apresenta as micrografias de campo claro do óleo E à 5°C e após 24 de refrigeração à cerca de 0°C.

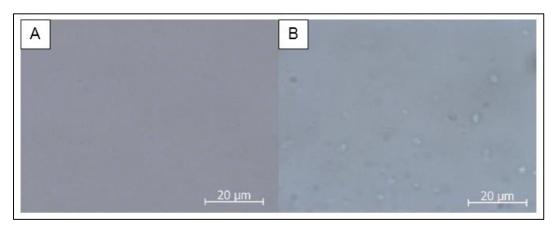


Figura 65: Microscopias ópticas de campo claro do petróleo E, em (a) 5°C e (b) após 24 horas de refrigeração a aprox. 0°C.

Conforme o esperado, por este óleo não ser considerado parafínico, o conteúdo de cristais é extremamente baixo. São observados cristais muito pequenos e em pouquíssima quantidade somente após 24 horas de refrigeração **Figura 65 (b)**.

A **Figura 66** apresenta a micrografia óptica de luz polarizada deste óleo após 24 de refrigeração, em que se pode verificar a presença de pequenos pontos cristalinos.

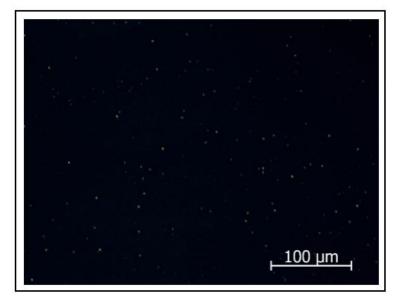


Figura 66: Micrografia de luz polarizada da amostra E, após 24 horas à cerca de 0°C.

7.7.1.2. Sistema Modelo

Foram elaborados sistemas modelo com três frações de parafinas (1%, 2,5% e 5%) solubilizadas na matriz inerte (óleo *Spindle*). A **Tabela 11** apresenta um breve resumo dos dados de caracterização da parafina e do óleo Spindle.

Densidades a 20°C			p.f. pa	ırafina	
Sistema modelo		Spindle	Informada	DSC	
1%	2,5%	5%	0,84 g/cm ³	56-58°C	56,43°C
0,84 g/cm ³	0,84 g/cm ³	0,84 g/cm ³			
Distribuição cadeia carbônica da parafina (m/m)					
Faixa de completa Pre		Predon	ninância	Component	es principais
C ₁₈ a C ₆₀		C ₂₀ a C ₄₀		C ₂₈ (10,14%) e C ₂₉ (10,54%)	

Tabela 11: Caracterização dos componentes do sistema modelo.

Nota-se quem as densidades dos sistemas modelo e do óleo Spindle puro não variam significativamente. O valor de ponto de fusão da parafina informado pelo fornecedor está de acordo com o valor obtido por DSC, e a distribuição das cadeias carbônicas desta amostra se concentra entre C₂₀ e C₄₀. Por meio da espectroscopia de infravermelho médio, pode-se ainda sugerir que a estrutura das cadeias, tanto da parafina quanto do óleo *Spindle*, sejam predominantemente lineares.

A **Figura 67** apresenta a micrografia de campo claro do sistema modelo contendo 1% de parafina, à 5°C, sob cisalhamento constante (250 rpm).

São observados poucos cristais, porém com comprimento de cerca de 20,0 µm, em formato de agulhas (estrutura ortorrômbica).

O sistema modelo de 1% não apresenta cristais visíveis a temperaturas acima de 10°C, mesmo sendo o ponto de fusão da parafina acima de 50°C. Este fato pode ser atribuído a baixa concentração utilizada. Além disso, o cisalhamento também desfavorece o crescimento dos cristais.

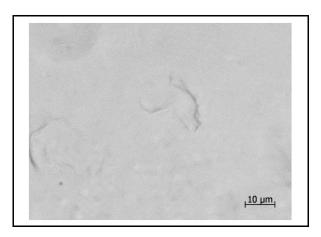


Figura 67: Microscopia óptica de campo claro de sistema modelo 1%, a 5°C sob cisalhamento.

As microscopias de luz polarizada para sistema modelo 1%, a 5°C e após 24 horas de resfriamento a aprox. 0°C, com e sem cisalhamento, encontram-se na **Figura 68**.

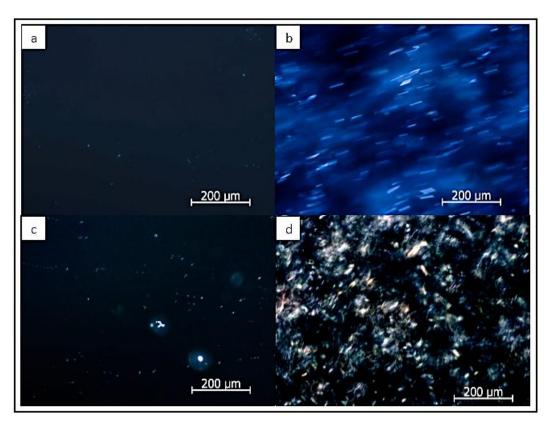


Figura 68: Microscopias ópticas de luz polarizada do sistema modelo 1%, a 5°C em (a) sob cisalhamento, (b) condição estática; e após 24h de refrigeração a cerca de 0°C em (c) sob cisalhamento; e (d) condição estática.

Notam-se grandes diferenças na quantidade e comprimento dos cristais em condições estáticas (coluna direita) e sob cisalhamento (coluna esquerda). À 5°C sob

cisalhamento (**Figura 68 (a)**) quase nenhum cristal pode ser visualizado. Já, à mesma temperatura em condições estáticas (**Figura 68 (b)**) pode-se notar uma grande quantidade de cristais.

Após 24h de refrigeração (**Figura 68 (c)** e **(d)**), para o mesmo sistema, nota-se o mesmo comportamento exposto acima. Para o sistema sob cisalhamento **(c)** poucos cristais puderam ser observados. Já para resfriamento estático **(d)** podem ser vistos grandes cristais, aparentemente aglomerados.

As micrografias **(b)** e **(d)** apresentam-se borradas, devido às limitações do equipamento e ao fluxo (movimento) da amostra sobre a lamínula. Por este motivo, não foi possível realizar medidas de comprimento dos cristais.

Aumentando-se a quantidade de parafina do sistema modelo para 2,5%, sob as mesmas condições da amostra anterior, verifica-se claramente o aumento na quantidade de cristais, conforme o esperado. A **Figura 69** apresenta as micrografias de campo claro para o sistema com 2,5% de parafina solubilizada em óleo *Spindle*.

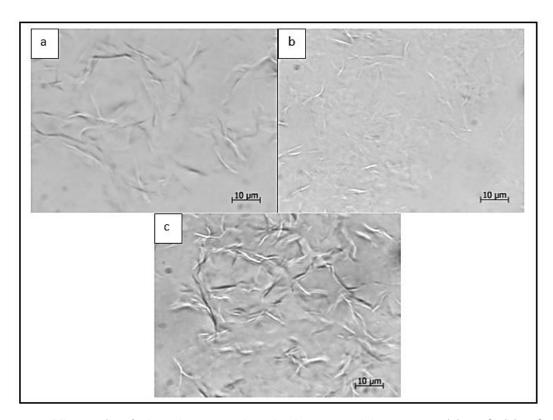


Figura 69: Micrografias ópticas de campo claro do sistema modelo 2,5%, em (a) 20°C, (b) 5°C e (c) após 24 horas à aprox. 0°C.

A **Figura 69 (a)** mostra a micrografia do sistema com 2,5% de parafina à 20°C sob cisalhamento constante, cujo cristais possuem estrutura ortorrômbica, com

comprimento médio em torno de 12,3 µm. À 5°C **(b)** tem-se cristais com 5,7 µm. Esta redução não esperada no comprimento do cristal pode estar relacionada ao cisalhamento. Este fator pode estar destruindo a rede cristalina e reduzindo o tamanho dos cristais. Esta hipótese pode ser reforçada por meio da micrografia após 24 horas de refrigeração **(c)**, que encontra-se sob ausência de cisalhamento. Nela os cristais tornam à crescer, apresentando comprimentos médios de 8,7 µm.

As micrografias de luz polarizada para este sistema (2,5%) à 20°C, 5°C e após 24 horas resfriamento à cerca de 0°C, em condições estáticas e sob cisalhamento, encontram-se na **Figura 70**.

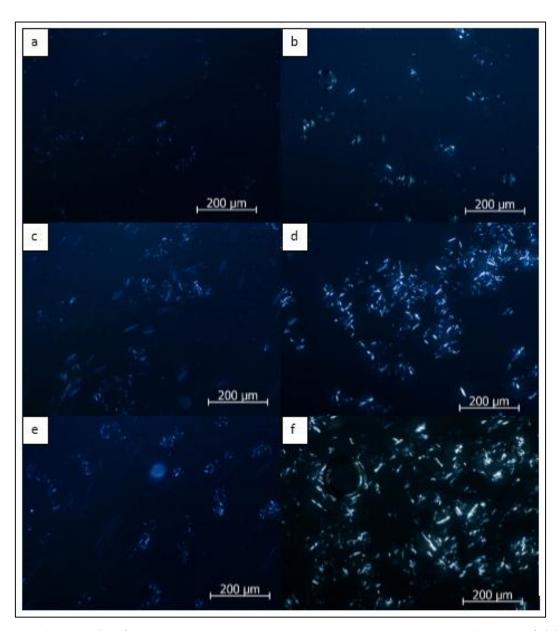


Figura 70: Micrografias ópticas de luz polarizada de sistema modelo 2,5%, sob cisalhamento à (a) 20°C; (c) 5°C; (e) 24h de refrigeração; e em condições estáticas à (b) 20°C; (d) 5°C; e (f) após 24h de refrigeração.

A coluna esquerda (**a**, **c**, **e**) refere-se ao sistema sob cisalhamento, e a coluna direita (**b**, **d**, **f**) refere-se a condição estática. Comparando as colunas, nota-se que sob cisalhamento existem menos cristais que em condições estáticas. O comprimento dos cristais também é influenciado pela perturbação do sistema. A **Tabela 12** mostra o comprimento médio dos cristais do sistema com 2,5% de parafina, para ambos os casos.

Tabela 12: Comprimento médio dos cristais do sistema modelo de 2,5% de parafina em Spindle, à 20°C, 5°C e após 24 horas resfriamento à cerca de 0°C, em condições estáticas e sob cisalhamento.

Temperatura	Resfriamento sob cisalhamento	Resfriamento estático
20°C	16,1 µm	17,6 µm
5°C	<u>13,3 μm</u>	19,5 µm
24 horas a aprox. 0°C	14,9 µm	26,0 µm

Conforme o esperado, observam-se cristais menores para a condição sob cisalhamento. Observa-se também aumento gradual no comprimento dos cristais em função da redução de temperatura, para ambas condições. Para a condição estática, em nenhum momento é verificada redução no comprimento dos cristais em função do resfriamento. Já para o sistema sob cisalhamento observa-se que a 5°C os cristais apresentam menor comprimento que à 20°C. Esta observação colabora com o observado nas micrografias ópticas de campo claro da respectiva amostra.

De acordo com Kané, *et al.* (2003), os modelos contendo 2,5% de parafinas solubilizadas em matriz inerte, são os que mais se aproximam da realidade dos petróleos parafínicos.

A **Figura 71** apresenta as micrografias de campo claro para o sistema modelo de 5% à 50°C, 20°C, 5°C e após 24 horas resfriamento à cerca de 0°C, sob cisalhamento constante. Para este sistema à 50°C, verificam-se cristais com cerca de 11,5 μm, já à 20°C eles possuem 10,9 μm, e à 5°C apenas 7,5 μm de comprimento. Entretanto, conforme observado para sistemas modelo de 2,5%, após 24 horas de resfriamento os cristais aumentam de tamanho chegando a 11,4 μm.

Esta redução de comprimento pode ser atribuída ao cisalhamento que promove a destruição do gel e a quebra dos cristais, acarretando na redução gradual do

comprimento dos mesmos. Após 24 horas sem perturbação, os cristais retomam o crescimento.

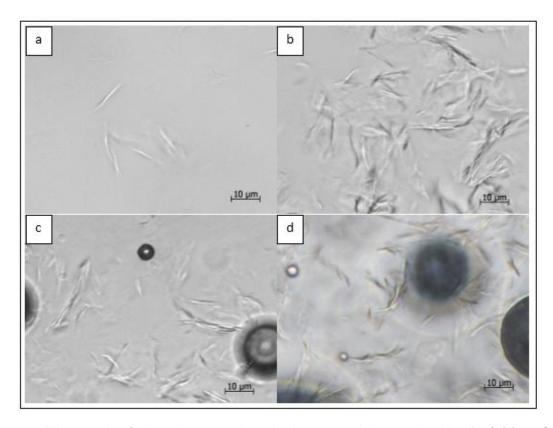


Figura 71: Microscopias ópticas de campo claro de sistema modelo 5% sob agitação, à (a) 50°C, (b) 20°C; (c) 5°C; e (d) após 24 de resfriamento a cerca de 0°C.

Os círculos escuros que aparecem na **Figura 71** em **(c)** e **(d)** são bolhas de ar devido a agitação.

A **Figura 72** apresenta as micrografias de luz polarizada para o sistema modelo contendo 5% de parafina em matriz inerte à 20°C, 5°C e 24 horas. Apresenta também a comparação entre o sistema em condição estática (**(b)**, **(d)** e **(f)** - coluna direita) e sob cisalhamento (**(a)**, **(c)** e **(e)** - coluna esquerda). O comprimento dos cristais para cada temperatura e condição de perturbação encontra-se na **Tabela 13**.

Tabela 13: Comprimento médio dos cristais do sistema modelo de 5% de parafina em Spindle, à 20°C, 5°C e após 24 horas resfriamento à cerca de 0°C, em condições estáticas e sob cisalhamento.

Temperatura	Resfriamento sob cisalhamento	Resfriamento estático
20°C	15,3 µm	18,7 µm
5°C	12,5 µm	19,3 µm
24 horas a aprox. 0°C	14,4 µm	21,1 µm

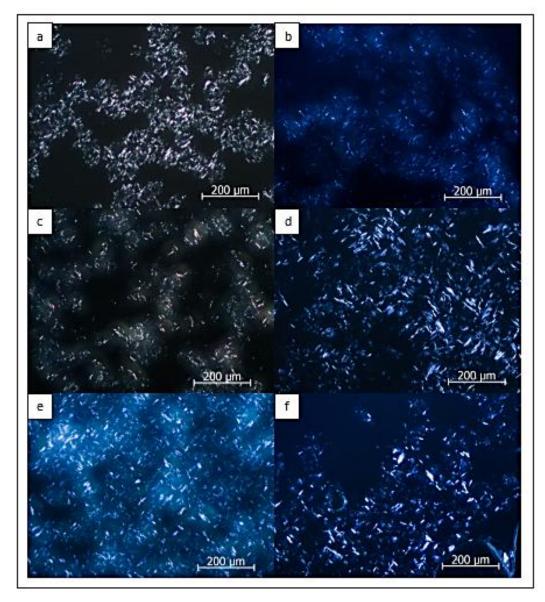


Figura 72: Microscopias ópticas de luz polarizada de sistema modelo 5%, sob cisalhamento à (a) 20°C; (c) 5°C; (e) após 24h de refrigeração a 0°C; e em condições estáticas à (b) 20°C; (d) a 5°C; e (f) após 24h de refrigeração.

Em ambas as condições (cisalhamento e estática) é possível visualizar grandes quantidades de cristais precipitados em todas as temperaturas. Novamente verificase uma contração no comprimento dos cristais em 5°C, e crescimento após o período de repouso sob refrigeração para o sistema modelo exposto ao cisalhamento, reforçando a hipótese de que a perturbação reduz o comprimento médio dos cristais. Este comportamento não é verificado para a condição de resfriamento estático. Também não foram observadas reduções nos comprimentos de cristais durante resfriamento sob cisalhamento para as amostras de petróleo.

Ainda tratando-se do sistema modelo de 5% de parafina, verifica-se por meios de luz polarizada a presença de cristais a partir de 40°C sob cisalhamento, porém devido a qualidade das imagens não foi possível realizar as medidas de comprimento dos cristais. Para o sistema sem perturbação, é possível notar uma grande quantidade de cristais a partir de 50°C (**Figura 73**), cujo comprimento médio atinge 17,3 µm.

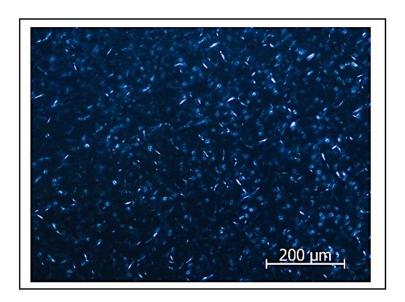


Figura 73: Micrografia óptica de luz polarizada de sistema modelo 5%, a 50°C em condição estática.

7.7.2. Resfriamento em Patamares de Temperatura

A fim de avaliar a influência do tempo de envelhecimento sobre a precipitação dos cristais de parafina nos petróleos brutos em condição isotérmica, resfriaram-se as amostras de óleo em três temperaturas diferentes (40°C, 20°C ou 5°C). Em seguida mantiveram-se as amostras em condição isotérmica, e verificaram-se as micrografias

de luz polarizada. As observações foram realizadas em dois momentos: logo após a amostra atingir a temperatura desejada; e após uma hora de envelhecimento isotérmico na mesma temperatura.

A **Figura 74** mostra as micrografias para o óleo A, à 40°C (linha superior), 20°C (linha do meio) e 5°C (linha inferior), ao atingir a temperatura (coluna esquerda) e após uma hora em condição isotérmica (coluna direita). A **Tabela 14** apresenta os valores médios dos comprimentos dos cristais observados em cada micrografia.

É visível o aumento no comprimento dos cristais, bem como do tamanho dos aglomerados de parafina, após o envelhecimento por uma hora. Conforme o esperado, verifica-se o aumento no comprimento e na quantidade de cristais em função do resfriamento e em função do tempo de envelhecimento. Este comportamento se repete para os demais petróleos parafínicos.

Tabela 14: Comprimento médio dos cristais do óleo A, ao atingir 40, 20 ou 5°C, e após uma hora em condição isotérmica.

Temperatura	Ao atingir	Após uma hora
40°C	2,2 µm	7,4 µm
20°C	14,7 µm	15,2 µm
5°C	16,2 µm	20,0 μm

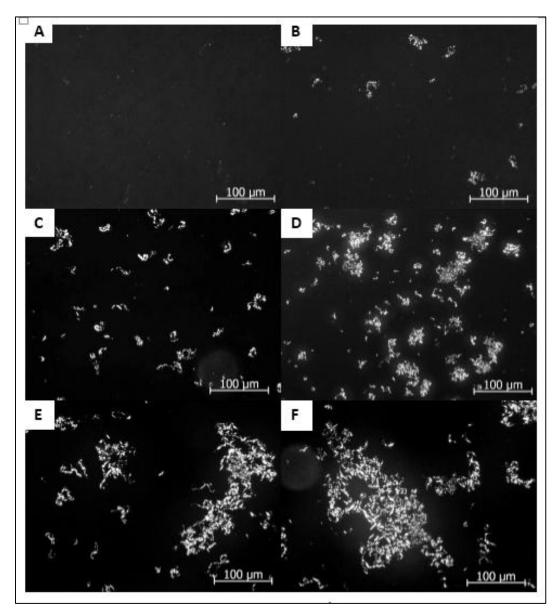


Figura 74: Micrografias do óleo A, em (A) ao atingir 40°C e (B) após 1 hora a 40°C; (C) ao atingir 20°C e (D) após 1 hora a 20°C; e (E) ao atingir 5°C e (F) após 1 hora a 5°C.

A **Tabela 15** apresenta os valores de comprimento médio dos cristais do óleo B, referentes a este experimento.

Tabela 15: Comprimento médio dos cristais do óleo B, ao atingir 40, 20 ou 5°C, e após uma hora em condição isotérmica.

Temperatura	Ao atingir	Após uma hora
40°C	1,8 µm	5,0 μm
20°C	4,8 µm	11,2 µm
5°C	15,5 μm	17,3 µm

Conforme a **Tabela 15**, verifica-se o aumento no comprimento dos cristais de parafina precipitados. Entretanto, os cristais desta amostra, ao atingir 5°C, são bem menores que os observados no óleo A. A **Figura 75** apresenta as micrografias de luz polarizada do óleo B.

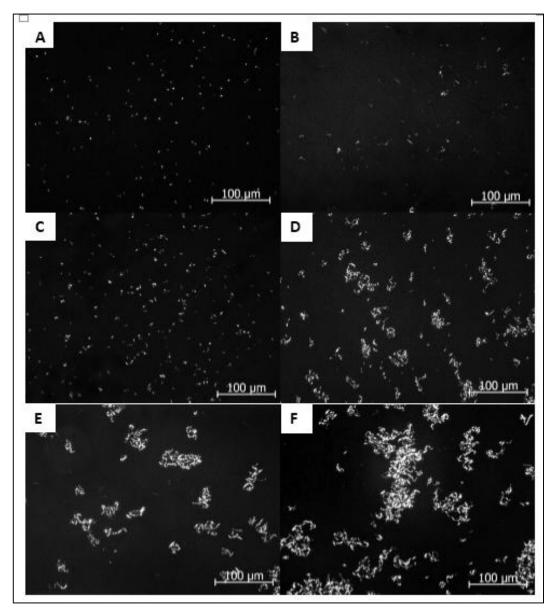


Figura 75: Micrografias do óleo B, em (A) ao atingir 40°C e (B) após 1 hora a 40°C; (C) ao atingir 20°C e (D) após 1 hora a 20°C; e (E) ao atingir 5°C e (F) após 1 hora a 5°C.

A **Tabela 16** mostra os valores de comprimento médio dos cristais observados no óleo C.

Tabela 16: Comprimento médio dos cristais do óleo C, ao atingir 40, 20 ou 5°C, e após uma hora em condição isotérmica.

Temperatura	Ao atingir	Após uma hora
40°C	13,7 µm	17,2 μm
20°C	13,9 µm	19,0 µm
5°C	20,4 μm	21,7 μm

Ao comparar os valores de comprimento dos cristais do óleo C, com os valores observados nos petróleos A e B, nota-se que esta amostra é capaz de gerar cristais maiores, principalmente ao atingir 40°C, cujo comprimento chega a 13,7 µm, enquanto que os petróleos A e B atingem somente 2,2 µm e 1,8 µm respectivamente. A tendência desta amostra formar cristais grandes pode ser atribuída a sua alta fração de saturados (63,1%).

A **Figura 76** mostra as micrografias do óleo C, ao atingir 40°C, 20°C e 5°C e após uma hora em condição isotérmica.

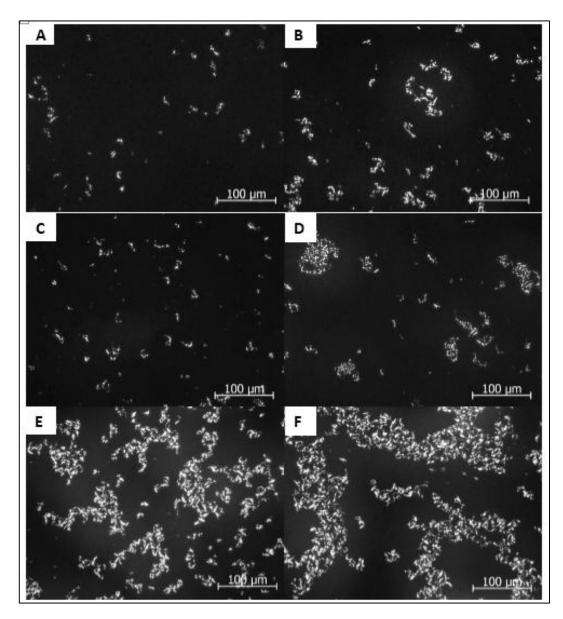


Figura 76: Micrografias do óleo C, em (A) ao atingir 40°C e (B) após 1 hora a 40°C; (C) ao atingir 20°C e (D) após 1 hora a 20°C; e (E) ao atingir 5°C e (F) após 1 hora a 5°C.

A **Figura 77** apresenta as micrografias do óleo D, ao atingir a temperatura desejada e, após uma hora em condição isotérmica na referida temperatura.

Conforme já observado nos experimentos anteriores, os cristais desta amostra possuem forte tendência à aglomeração. Possivelmente devido a presença de resinas. Para amostra D, ao atingir 40°C observam-se cristais com 3,9 µm e, após 1 hora os cristais atingem 4,9 µm (**Figura 77 (A)** e **(B)**).

Ao atingir 20°C os cristais possuem cerca de 6,5 μm de comprimento e após uma hora a esta temperatura chegam a 7,7 μm. Ao atingir 5°C eles atingem 8,9 μm e após uma hora chegam a medir 9,9 μm de comprimento.

Para todos os casos, é evidente que o tempo despendido influencia o crescimento dos cristais e dos aglomerados.

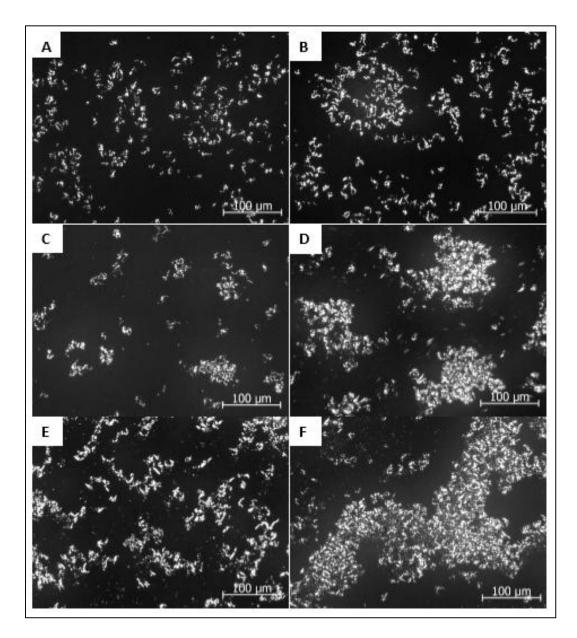


Figura 77: Micrografias do óleo D, em (A) ao atingir 40°C e (B) após 1 hora a 40°C; (C) ao atingir 20°C e (D) após 1 hora a 20°C; e (E) ao atingir 5°C e (F) após 1 hora a 5°C.

A **Figura 78** apresenta a micrografia do óleo E (não parafínico) após uma hora a 5°C.



Figura 78: Micrografia do óleo E após 1 hora a 5°C.

Podem ser observados cristais pequenos, que não puderam ser medidos. Para as demais condições não foi possível observar precipitado.

7.8. MICROSCOPIA ASSOCIADA A REOLOGIA

7.8.1. Reologia de Patamares de Temperatura

Como forma de verificar as diferenças entre as propriedades reológicas dos petróleos parafínicos em função do envelhecimento isotérmico, optou-se por verificar as micrografias das amostras após ensaios reológicos. Estes ensaios ocorreram em três momentos: logo após a amostra atingir 5°C (Método A), após uma hora em condição isotérmica na referida temperatura (Método B), e após 3 horas a 5°C (Método C).

Em todos os gráficos de G' e G" em função do tempo as séries azuis referemse aos módulos elástico e viscoso obtidos pelo método A (medidas realizadas logo após a amostra atingir 5°C), as séries em rosa referem-se ao método B (medidas realizadas após uma hora de envelhecimento a 5°C), e as séries verdes referem-se ao método C (após envelhecimento de 3 horas no reômetro).

A **Figura 79** apresenta o gráfico dos módulos elástico (G') e módulo viscoso (G") do óleo A, em função dos tempos de análise dos métodos A, B e C.

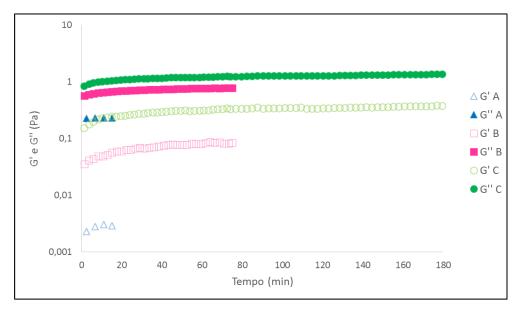


Figura 79: Valores de G' e G" da amostra A em função do tempo, para os métodos A, B e C.

Nota-se que os valores dos módulos elásticos foram menores que os valores dos módulos viscosos nos três métodos. Este resultado indica que não houve gelificação.

As micrografias do óleo A extraídas após o ensaio reológico para os três métodos encontram-se na **Figura 80**.

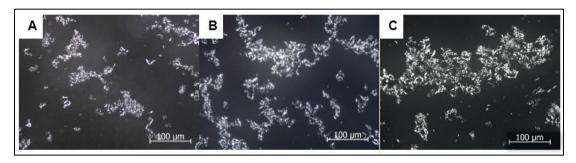


Figura 80: Micrografias de luz polarizada do óleo A, método A (A); método B (B); método C (C).

Observa-se o aumento na quantidade de aglomerados de parafina após o ensaio reológico utilizando os métodos B e C (**Figura 80 (B) e (C)**) em comparação com a micrografia do método A (**Figura 80 (A)**). Acredita-se que estes aumentos contribuíram para um aumento no módulo viscoso na ordem 25 vezes (G'B/G'A) e 119 vezes (G'C/G'A), entretanto este incremento foi insuficiente para a formação de gel e obtenção de tensão de escoamento.

A **Figura 81** apresenta o gráfico de G' e G" da amostra de óleo B, para os métodos A, B e C.

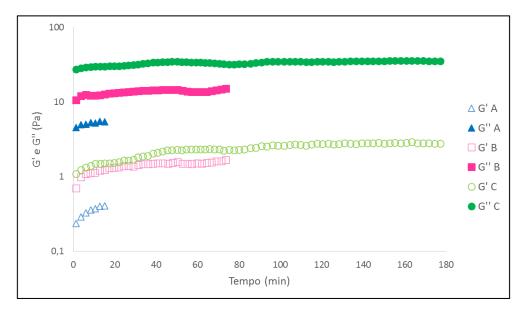


Figura 81: Valores de G' e G" da amostra B em função do tempo, para os métodos A, B e C.

Verifica-se que durante o resfriamento não houve a formação de gel, já que os valores dos módulos elásticos são menores que os valores dos módulos viscosos para todos os métodos.

A **Figura 82** apresenta as micrografias da amostra de óleo B, para os métodos A, B e C. Os tempos de envelhecimento de uma e três horas à 5°C não foram suficientes para a formação de gel no óleo B, porém verifica-se o aumento de aglomerados de parafinas (**Figura 82 (B)**). Este aumento de precipitado contribuiu para um aumento no valor do módulo elástico na ordem de 4 vezes (G'B/G'A) para o envelhecimento de uma hora, e 7 vezes (G'C/G'A) para o envelhecimento de três horas.

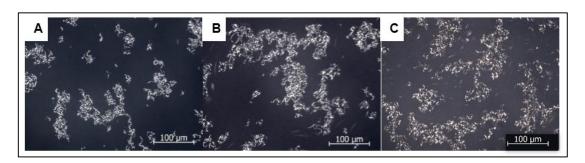


Figura 82: Micrografias de luz polarizada do óleo B, método A (A); método B (B); método C (C).

Os aumentos nos valores dos módulos elásticos dos métodos B e C do óleo B são bem menores se comparados aos valores do óleo A. possivelmente esta diferença na capacidade de aglomeração e precipitação da parafina é influenciada pela composição da amostra. Os petróleos A e B possuem diversas diferenças, como coloração, densidade, composição SARA, comprimento de cristais

A **Figura 83** apresenta as micrografias de luz polarizada do óleo C, e a **Figura 84** mostra o respectivo gráfico de G' e G" em função do tempo para os métodos A, B e C.

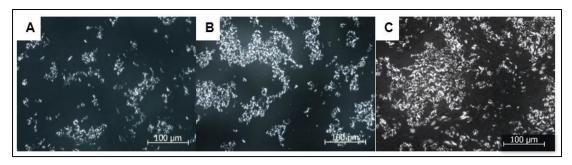


Figura 83: Micrografias de luz polarizada do óleo C, método A (A); método B (B); método C (C).

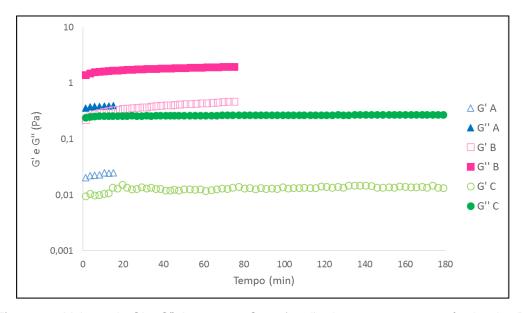


Figura 84: Valores de G' e G" da amostra C em função do tempo, para os métodos A e B.

Observa-se na **Figura 83**, comportamento semelhante ao das demais amostras (A e B), caracterizado pelo aumento de aglomerados com o aumento do tempo de condicionamento a 5°C. Este aumento na quantidade de aglomerados contribui para

o aumento do módulo elástico na ordem de 17 vezes (G'B/G'A) em apenas uma hora de condicionamento.

Analisando a **Figura 84**, conclui-se que não há a formação do gel durante a execução dos três métodos, pois G' é menor do que G" em todos os casos.

As **Figuras 85** e **86** referem-se a amostra e petróleo parafínico D, e apresentam respectivamente, as micrografias para os três métodos, e o gráfico de G' e G' em função do tempo para os mesmos.

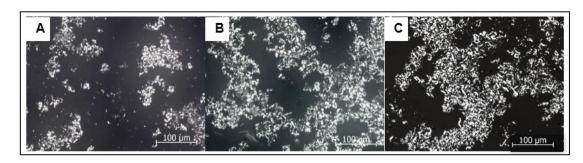


Figura 85: Micrografias de luz polarizada do óleo D, método A (A); método B (B); método C (C).

Comparando-se as micrografías da **Figura 85**, observa-se aumento na quantidade de aglomerados de parafinas, com o aumento do tempo de condicionamento a 5°C. Acredita-se que este aumento contribuiu para o aumento da módulo elástico na ordem de 9 vezes (G'B/G'A) para o método B, e 38 vezes (G'C/G'A) para o método C.

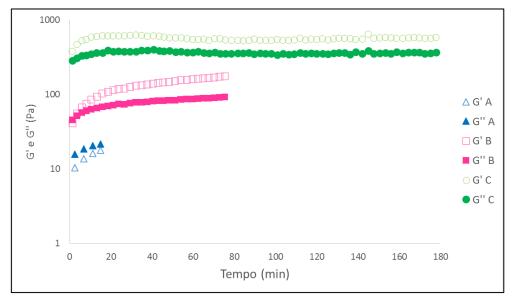


Figura 86: Valores de G' e G" da amostra D em função do tempo, para os métodos A e B.

Observa-se na **Figura 86** que as condições dos métodos B e C favoreceram a formação de gel no óleo D, pois os módulos elásticos de ambos foram maiores do que os respectivos módulos viscosos. Os valores das tensões de escoamento para os métodos B e C foram 0,9 Pa e 1,1 Pa respectivamente.

Com base nas micrografias e nas demais análises relacionadas à esta amostra, verifica-se que ela é caracterizada pela presença de cristais menores e mais numerosos que os outros petróleos parafínicos analisados. Outro fator que pode estar contribuindo para a formação do gel é o elevado teor de resinas.

Nos ensaios anteriores, não houve a formação de gel de elevada resistência e/ou com uma elevada tensão de escoamento. Acredita-se que quando o histórico térmico do óleo é removido, é necessário utilizar uma taxa de resfriamento muito baixa para favorecer a formação de gel altamente resistente. A taxa de resfriamento utilizada nos três métodos (0,5°C/min) não foi baixa suficiente para a formação do mesmo.

7.8.2. Reologia Após Uma Semana de Resfriamento

Devido a sequência de ausências de tensão de escoamento optou-se por manter as quatro amostras de óleo parafínico refrigeradas por uma semana, a fim de obter um gel consistente.

As **Figuras 87** a **90** mostram as micrografias das amostras de óleo A, B, C e D, respectivamente, sem tratamento térmico (antes de apagar o histórico), após uma semana de refrigeração e logo após o ensaio reológico de medida de tensão.

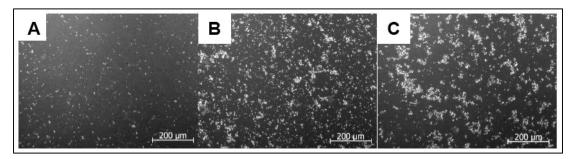


Figura 87: Amostra A, (A) sem tratamento térmico; (B) após uma semana de refrigeração e (C) após ensaio reológico.

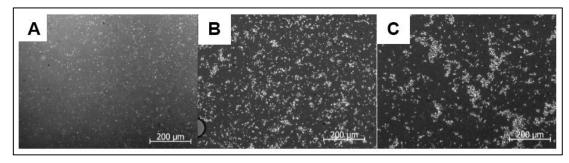


Figura 88: Amostra B, (A) sem tratamento térmico; (B) após uma semana de refrigeração e (C) após ensaio reológico.

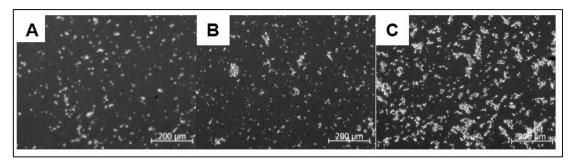


Figura 89: Amostra C, (A) sem tratamento térmico; (B) após uma semana de refrigeração e (C) após ensaio reológico.

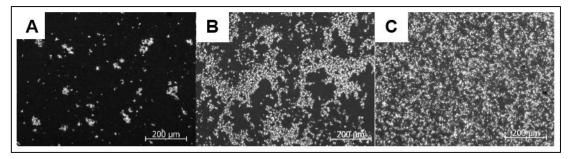


Figura 90: Amostra D, (A) sem tratamento térmico; (B) após 168 horas de refrigeração e (C) após ensaio reológico.

Verificam-se nas micrografias das alíquotas dos petróleos A, B, C e D sem tratamento térmico (Figuras 87 (A), 88 (A), 89 (A) e 90 (A)), a presença de precipitados de parafina, indicando que estes petróleos possuem histórico térmico. Então os históricos foram removidos e toda a parafina solubilizada. Em seguida as amostras foram mantidas refrigeradas à cerca de 0°C por uma semana. Após a refrigeração observa-se aumento na quantidade de parafina precipitada e na quantidade de aglomerados (Figuras 87 (B), 88 (B), 89 (B) e 90 (B)). Após os ensaios reológicos (Figuras 87 (C), 88 (C), 89 (C) e 90 (C)), verifica-se aumento maior ainda na concentração de cristais de parafina e de aglomerados.

A **Figura 90 (C)** referente a amostra D após o ensaio reológico, mostra cristais de parafina altamente aglomerados, de modo que toda imagem aparece recoberta de cristais. Porém, segundo dados reológicos, não houve tensão de escoamento **(Figura 91)**.

A **Figura 91** apresenta o gráfico de G' e G" em função do tempo para os quatro petróleos.

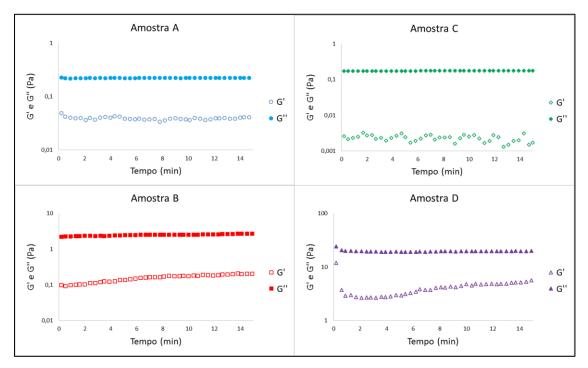


Figura 91: Gráfico de G' e G" em função do tempo, para os quatro petróleos parafínicos após uma semana de resfriamento à cerca de 0°C.

Como pode ser verificado pelos valores de G' menores que os de G" em todos os casos, não foi obtida tensão de escoamento, ou seja não foi observada formação de gel. Entretanto, acredita-se que houve a formação de gel durante a refrigeração, pois o óleo após o longo período a 0°C encontrava-se abaixo de seu ponto de fluidez (incapaz de escoar ao virar a garrafa de armazenamento de cabeça para baixo). Esta ausência de tensão possivelmente se deve ao baixo índice de reconstrução da rede cristalina, pois os géis formados após uma semana de resfriamento são destruídos no momento em que são inseridos no reômetro. O tempo de análise (15 min) não é suficiente para a reconstrução da rede cristalina.

7.9. EMULSÕES

As micrografias das emulsões foram observadas utilizando duas técnicas, luz polarizada para visualização das parafinas e campo claro pra observação das gotas de água dispersas. Ambas imagens foram capturadas de um mesmo ponto da lamínula a fim de possibilitar a comparação.

A **Figura 92** apresenta as microscopias de luz polarizada (coluna esquerda) e campo claro (coluna direita) para a emulsão de 50% óleo parafínico A e 50% de solução aquosa (50g/L NaCl), logo após o preparo (linha superior) e após 24 horas de refrigeração à cerca de 0°C (linha inferior).

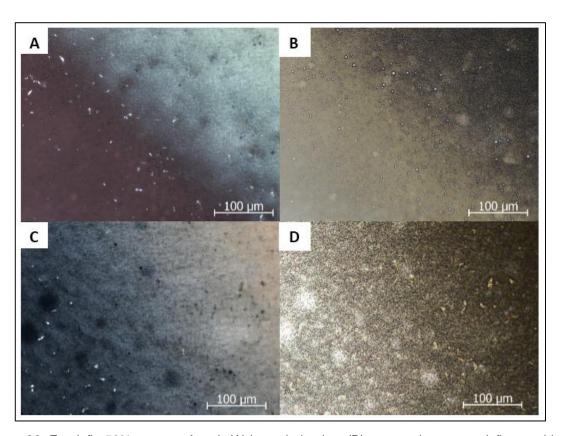


Figura 92: Emulsão 50% amostra A, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 24 horas sob refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro.

Nas microscopias de luz polarizada (A) e (C) notam-se as gotas da emulsão brilhantes (parte clara) e, onde existe pouca amostra observam-se manchas escuras (ausência de birrefringência). Já para campo claro ((B) e (D)) verifica-se o oposto, pois as gotas aparecem escuras enquanto as áreas vazias da lamínula são claras (passagem direta da luz).

Outro ponto importante a ser observado são os cristais de parafina isolados, que nas micrografias de luz polarizada apresentam-se como pontos brilhantes destacados entre as gotas.

A fim de auxiliar na compreensão das micrografias das emulsões de petróleos parafínicos, preparou-se uma emulsão de óleo não parafínico (E), criando assim uma referência. A **Figura 93** apresenta as micrografias de luz polarizada e campo claro para emulsão deste óleo.

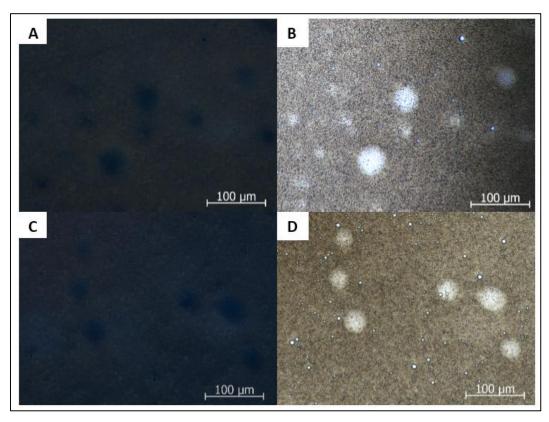


Figura 93: Emulsão 50% preparada a temperatura ambiente, da amostra E, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 1 hora na refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro.

Observa-se que para este óleo as gotas da emulsão sob luz polarizada (**Figura 93 (A)** e **(C)**) não apresentam brilho. Na realidade, praticamente nada pode ser observado por luz polarizada nesta amostra devido à ausência de birrefringência.

Com base nesta observação pode-se sugerir que as parafinas dos petróleos A possivelmente estejam entre as gotas ou na interface das mesmas.

As **Figuras 94** e **95** mostram as emulsões de 50% de óleo e 50% solução aquosa salina das amostras de óleo B e C, por LP (coluna esquerda) e CC (coluna direita), logo após o preparo (linha superior) e após 24 horas de refrigeração (linha inferior).

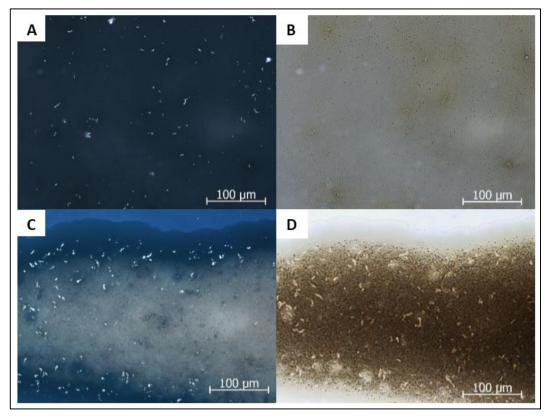


Figura 94: Emulsão 50% amostra B, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 24 horas na refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro.

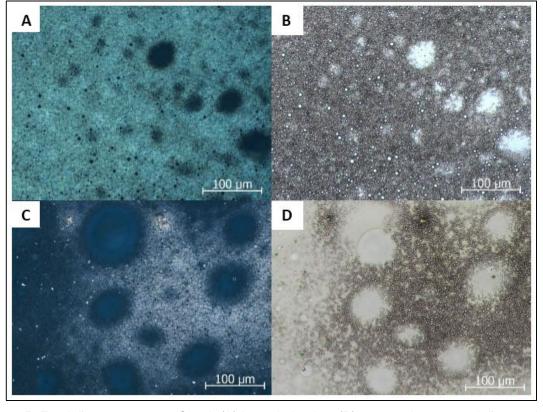


Figura 95: Emulsão 50% amostra C, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 24 horas na refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro.

As micrografias da emulsão dos petróleos B (**Figura 94**) e C (**Figura 95**) se assemelham as observadas no óleo A (**Figura 92**). Nota-se brilho em torno das gotas de água ao utilizar-se luz polarizada, sugerindo a presença de material birrefringente (parafinas) entre elas. Esta característica pode ser associada à quarta etapa do modelo de gelificação da emulsão proposto por Visintin *et al.* (2008) (**Figura 9** - Seção 4), em que as gotículas de água estão presas na rede parafínica.

Ao observar-se mais atentamente a emulsão do óleo C (**Figura 95 (C)**), verificase a presença de uma estrutura lamelar (cristal líquido). A **Figura 96** apresenta a ampliação da micrografia da emulsão de óleo C.



Figura 96: Ampliação da micrografia de luz polarizada da emulsão de óleo C após 24 horas de refrigeração.

Sabe-se que a presença de cristais líquidos em emulsões promove o aumento da estabilidade. Os cristais líquidos lamelares são compostos por bicamadas de tensoativos, que formam uma barreira ao redor das gotas, dificultando a coalescência (Chiari, et al. 2012; Wahlgren, et al. 1984).

A **Figura 97** apresenta as micrografias da emulsão gerada a partir do óleo D, em que pode-se verificar resposta a luz polarizada pelas parafinas na região das gotas da emulsão, conforme o observado para as emulsões dos demais petróleos parafínicos.

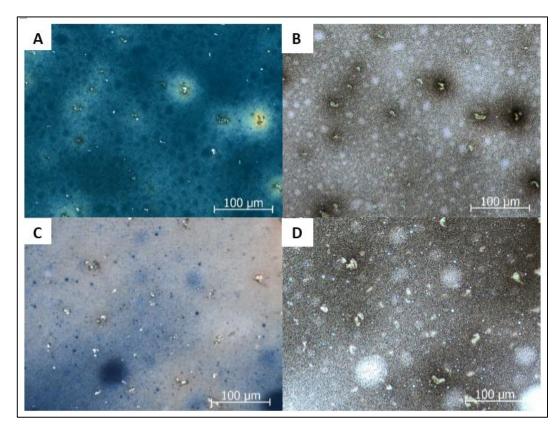


Figura 97: Emulsão 50% amostra D, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro; e emulsão mantida 24 horas na refrigeração (C) luz polarizada e (D) campo claro.

Ainda a fim de confirmar se o brilho verificado em torno das gotas é atribuído as parafinas, optou-se por fazer uma emulsão com 50% de solução aquosa salina e 50% de sistema modelo (5% de parafina em massa solubilizada em *Spindle*). A **Figura 98** apresenta respectivas micrografias para esta emulsão modelo.

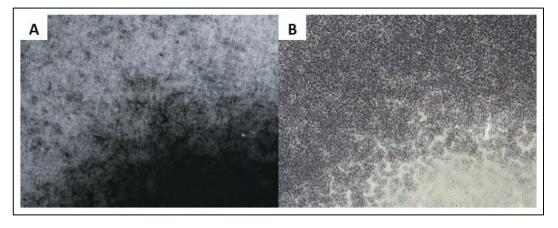


Figura 98: Emulsão 50% preparada a temperatura ambiente, do sistema modelo de 5% de parafina solubilizada em *Spindle*, sob (A) luz polarizada e (B) campo claro.

Devido à instabilidade da emulsão de sistema modelo e solução aquosa, utilizou-se uma pequena quantidade de surfatante (*Span 80*) para que a emulsão se mantivesse estável.

Observando a **Figura 98 (A)** é possível notar brilho na região das gotas sob luz polarizada, portanto, sugere-se que a birrefringência deve-se a presenças dos cristais de parafina.

Voltando a presença de cristais líquidos lamelares na emulsão 50% água em 50% óleo C (**Figura 96**), analisaram-se outras emulsões com diferentes teores de água e óleo.

A **Figura 99** apresenta as micrografias de CC **(A)** e LP **(B)** de uma emulsão contendo 5% de solução aquosa em óleo C, logo após o preparo.

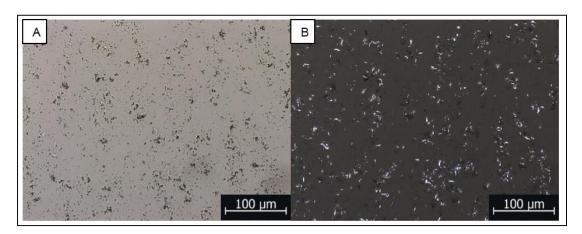


Figura 99: Emulsão 5% de solução aquosa óleo C sem cristais

Observa-se na **Figura 99**, menor densidade de gotas que nas emulsões de 50% de solução aquosa conforme o esperado. Nesta condição não observou-se birrefringência, por meio de luz polarizada **(B)**, na região das gotas de água dispersas na fase continua (óleo). A ausência de material birrefringente nas gotas pode ser atribuída ao baixo volume de água utilizado, sendo insuficiente para promover interação com as parafinas. Entretanto observaram-se cristais de parafina dispersos na fase óleo. Também não foram observados cristais líquidos nesta condição.

Esta emulsão permaneceu em repouso à temperatura ambiente por aproximadamente dois meses. Após este período observou-se a desestabilização da mesma, e o início da separação das fases óleo e água (**Figura 100**).



Figura 100: Decantação da água da emulsão 5% (água-óleo) após cerca de dois meses.

A **Figura 101**, mostra as micrografias de ambas as frações (topo e fundo) da emulsão 5% envelhecida apresentada na **Figura 100**.

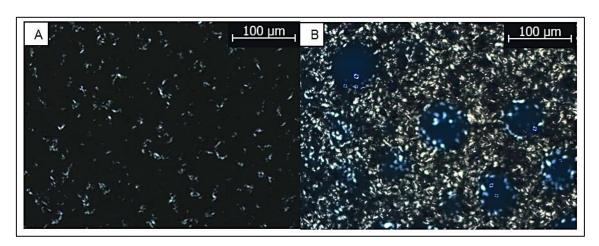


Figura 101: Emulsão 5% de solução aquosa, envelhecida por dois meses. Em (A) fração do topo e (B) fração do fundo.

Na fração de topo (rica em óleo) (**Figura 101 (A)**) observam-se poucas gotas de água conforme o esperado, pois as gotas de água decantaram com o passar do tempo devido a diferença de densidade com a fase óleo. Estas gotas não apresentaram birrefringência, ou seja, os cristais de parafina não estão interagindo com a água. Porém muitos cristais de parafina isolados podem ser observados (partes claras da **Figura 101 (A)**).

A **Figura 101 (B)** apresenta a micrografia de LP da fração do fundo (com de 80% de água, segundo análise em Karl Fischer). Pode-se observar a presença de grandes quantidades de cristais de parafina, quantidades maiores que as verificadas na fração do topo, rica em óleo.

Além da presença intensa das parafinas na fase rica em água, é possível notar a presença de cristais líquidos lamelares dispersos na amostra (**Figura 101 (B)**). A **Figura 102** apresenta ampliações da micrografia da fração de fundo contendo os cristais líquidos.

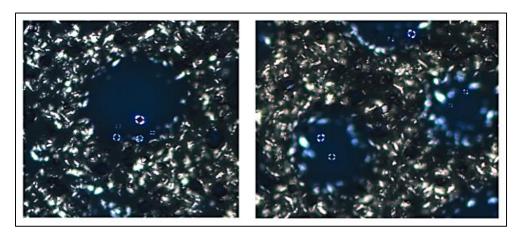


Figura 102: Cristais líquidos lamelares na emulsão do óleo C envelhecida.

Devido a presença de cristais líquidos na fase rica em água, optou-se por fazer uma emulsão de 20% de óleo em 80% água, utilizando o óleo A. A **Figura 103** apresenta a micrografia de luz polarizada logo após o preparo desta emulsão.

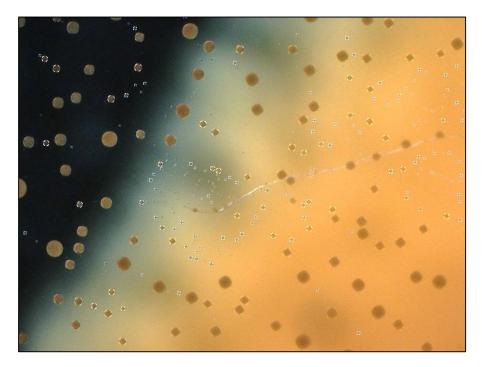


Figura 103: Presença de cristais líquidos lamelares em emulsão óleo em água (80% solução salina e 20% óleo A).

Nota-se claramente a presença de grande quantidade de cristais líquidos lamelares. Com base nos experimentos realizados até o momento, pode-se sugerir que o aparecimento destas estruturas multicamadas é afetado pelo teor de água.

Muito trabalho ainda deve ser realizado neste segmento, na busca de verificar quais fatores influenciam na formação dos cristais líquidos lamelares em emulsões de petróleo, e qual o papel deles na estabilidade das emulsões.

8. CONCLUSÕES

O objetivo principal deste trabalho foi caracterizar as parafinas presentes em amostras de petróleo parafínico, sistemas modelo e emulsões por meio de microscopia óptica.

Para os sistemas modelo de parafina comercial solubilizada em óleo *Spindle* é possível considerar que a parafina comercial pura é composta majoritariamente por alcanos lineares, distribuídos principalmente entre C₂₀ e C₄₀. Esta parafina pode ser considerada macro cristalina. O óleo *Spindle* pode ser considerado um óleo parafínico, composto basicamente por hidrocarbonetos saturados. Para os sistemas modelo, o aumento da fração de parafinas adicionadas praticamente não influencia na densidade do sistema.

Os cristais de parafina precipitados nos sistemas modelo de 1%, 2,5% e 5% apresentam estrutura ortorrômbica (agulhas), e são influenciados pela redução da temperatura. Conforme ocorre a redução gradual da temperatura, verifica-se o aumento no comprimento dos cristais. A presença de cisalhamento desfavorece a precipitação de parafinas nos sistemas modelo. Sob cisalhamento observaram-se cristais com menores comprimentos e em menor quantidade que em condições sem perturbação. Esta perturbação pode inclusive, destruir a rede cristalina formada, e reduzir o comprimento dos cristais precipitados.

Para os petróleos considera-se que, todos os petróleos parafínicos apresentam altos teores de saturados, e baixos valores de asfaltenos. Segundo os espectros de NIR, as quatro amostras possuem cadeias carbônicas predominantemente lineares e ramificadas. Petróleos com altas porcentagens de saturados tendem formar cristais maiores que petróleos contendo altas porcentagens de resinas e asfaltenos. Sugerese que a presença de resinas no óleo, favoreça a formação de cristais de comprimento reduzido, e de capacidade de aglomeração elevada.

Os cristais de parafina presentes no óleo possuem estrutura alongada, porém não são lineares. Aparentam rugosidade superficial, possivelmente atribuída à presença de interferentes na cristalização (asfaltenos, resinas, sólidos orgânicos, etc.).

A redução gradual da temperatura favorece o aumento do comprimento dos cristais, bem como o aumento da quantidade e tamanho dos aglomerados. O cisalhamento, assim como para os sistemas modelo, desfavorece a precipitação de

parafinas no óleo. Sob cisalhamento observaram-se cristais com menores comprimentos e em menor quantidade que em condições sem perturbação.

A quebra da estrutura de gel formada nos petróleos parafínicos promove a redução do comprimento dos cristais precipitados. Após destruída, a rede cristalina possui baixo índice de reconstrução (15 minutos não são suficientes). O tempo de envelhecimento do petróleo, em baixas temperaturas, favorece o aumento no comprimento dos cristais, bem como a formação de aglomerados.

A espectroscopia de NIR mostrou-se uma técnica satisfatória para o monitoramento do tempo necessário para remoção do histórico térmico de amostras de óleo parafínico, apresentando maior sensibilidade que a microscopia óptica. A remoção do histórico térmico em Becker encamisado acoplado ao banho de circulação, ocorre mais rapidamente que a remoção por aquecimento na estufa, devido a diferença de taxa de troca térmica.

O estudo com emulsões de água em petróleo (50%) mostra que estas exibem birrefringência em torno das gotas da fase dispersa sugerindo assim a presença de parafinas nestas áreas. Entretanto por meio de microscopia óptica não é possível afirmar se as parafinas encontram-se entre as gotas ou nas suas respectivas interfaces. Além de cristais de parafina em torno das gotas água, as emulsões exibem cristais dispersos (isolados).

Emulsões com pequenas frações de água não exibem birrefringência na região das gotas, possivelmente devido ao baixo volume de água ser insuficiente para promover interação com as parafinas.

A presença de cristais líquidos em emulsões de água e óleo cru, está associada ao volume da fração aquosa.

Muito trabalho ainda deve ser realizado sobre a presença de cristais líquidos em emulsões de água e petróleo, como por exemplo: estudos de estabilidade, verificação da tensão interfacial, influência da concentração e tipo de sal da solução salina, teor da fase dispersa, temperatura de preparo, tipo de óleo, etc..

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADEBOLA, S.; et al., Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of "waxy" mixtures. Fuel, v. 103, p. 1144-1147, 2013.

ALCAZAR-VARA, L. A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; **Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils**. Fuel Processing Technology, v. 92, p. 2366-2374, 2011.

ALLEN, T. O.; ROBERTS, A. P.; **Production operations**: well completions, workover, and stimulation. 3 ed. Tulsa, Oil & Gas Consultants International, Inc., 1989, v. 2, 364p.

Anuário Estatístico da Agência Nacional do Petróleo 2014. 2014. Disponível em:Acesso em: jan. 2015.">are de la companya de la co

ANP, **Produção de petróleo aumenta 14,4% e produção de gás é recorde em março.** Boletim Mensal da Produção de Petróleo e Gás Natural, p. 1-26, 2014. Disponível em: http://www.anp.gov.br/?pg=70260. Acesso em: 20 mai. 2014.

AZEVEDO, L. F. A.; TEIXEIRA, A. M.; **A** critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. Petroleum Science Technology Journal, v. 21, p. 393-408, 2003.

BAI, C.; ZHANG, J.; Effect of carbon number distribution of wax on the yield stress of waxy oil gels. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 52, p. 2732-2739, 2013.

BINKS, B.P.; HOROZOV T.S.; **Colloidal particles at liquid interfaces**,1 ed. Cambridge, Cambridge University Press, 2008, 520 p.

BLANCO, M.; *et al.*; **Determination of the penetration value of bitumens by near infrared spectroscopy.** Computers and Chemical Engineering, v. 24, p. 513-517, 2000.

BOKOBZA, L.; **Near Infrared Spectroscopy.** Journal of Near Infrared Spectroscopy. v. 6, p. 3-17, 1998.

BOTT, T. R.; **Aspects of crystallization fouling**. Experimental Thermal and Fluid Science, v. 14, p. 356-360, 1997.

BRUICE, P. Y., **Química orgânica**. 4 ed., São Paulo, Pearson Prentice Hall, 2006, v. 1, 590 p.

- BUENO, A. F.; Caracterização de petróleo por espectroscopia no infra vermelho **próximo**. 2004. 122 f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2004.
- CAZAUX, G.; et al., Waxy crude cold start: assessment through gel structural properties. SPE 49213. Annual Technical Conference and Exhibition, 1998.
- CHIARI, B. G.; *et al.*, **Cosmetics' quality control**. In: AKYAR, I.; (Ed). Latest research into quality control. InTech, 2012. p. 337-364.
- CHICHAKLI, M.; JESSEN, F. W.; **Crystal morphology in hydrocarbon systems**, Industrial and Engineering Chemistry, v. 59. n. 5, p. 59-86, 1967.
- COOKSON, D. J.; SMITH, B. E.; **Determination of structural characteristics of saturates from diesel and kerosene fuels by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry**. Analytical Chemistry, v. 57, p. 864-871, 1985.
- ESKIN, D.; *et al.*, **A model of wax deposit layer formation**. Chemical Engineering Science, v. 97, p. 311-319, 2013.
- FAN, T.; BUCKLEY, J. S.; **SARA analysis of medium gravity crude oils**. Energy & Fuels, v. 16, n. 6, p. 1571-1575, 2002.
- FARAH, M. A.; **Petróleo e seus derivados:** definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. LTC, Rio de Janeiro, 2012. 261 p.
- GHOSH, S.; ROUSSEAU, D.; **Fat crystals and water-in-oil emulsion stability.** Current Opinion in Colloid & Interface Science, v. 16, p. 421–431, 2011.
- GIERMANSKA-KAHN, J.; *et al.*, **Particle-stabilized emulsions comprised of solid droplets**, Langmuir, v. 21, p. 4316-4323, 2005.
- GUO, X.; *et al.*, Crystallization of mixed paraffin from model waxy oils and the influence of micro-crystalline poly(ethylene-butene) random copolymers, Energy Fuels, v. 18, p. 930-937, 2004.
- GUO, X.; et al., Effect of cooling rate on crystallization of model waxy oils with microcrystalline poly(ethylene butene). Energy & Fuels, v. 20, p.250-256, 2006.
- HAJ-SHAFIEI, S.; et al., Kinetic stability and rheology of wax-stabilized water-inoil emulsions at different water cuts. Journal of Colloid and Interface Science, v. 410, p. 11-20, 2013.
- HAMMAMI, A.; MEHROTRA, A. K.; Thermal behaviour of polymorphic n-alkanes: effect of cooling rate on the major transition temperatures. Fuel, v. 74, n. 1, p. 96-101, 1995.

- HAMMAMI, A.; RAINES, M. A.; **Paraffin deposition from crude oils:** Comparison of Laboratory Results with field data. SPE Journal, v. 4, n. 1, p. 9-18, 1999.
- HANSEN, B. A.; *et al.*, **Wax precipitation from North Sea crude oils.** 3. Precipitation and Dissolution of Wax Studied by Differential Scanning Calorimetry. Energy & Fuels, v. 5, p. 914-923, 1991.
- HODGE, S. M.; ROUSSEAU, D.; Flocculation and coalescence in water-in-oil emulsions stabilized by paraffin wax crystals. Food Research International, v. 36, p. 695–702, 2003.
- HUTTER, J.L.; *et al.*, **Banded crystallization of tricosane in the presence of kinetic inhibitors during directional solidification**. Journal of Crystal Growth, v. 273, p. 292-302, 2004.
- KANÉ, M.; et al., Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow. FUEL, 82, p. 127-135, 2003.
- KLEIN, K.; **Liquid crystals and emulsions:** A Wonderful Marriage. Skin Barrier: Chemistry of Delivery Systems. Cap. 26, p. 265- 269. 657 p., 1 ed. 2008.
- KOK, M. V.; *et al.*, Comparison of wax appearance temperatures of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscosimetry. Fuel v. 75, n. 7, p. 787-790, 1996.
- KOKAL, S.; **Crude-oil emulsions**: a state of the art review. SPE Production & Facilities, p. 5-13, 2005.
- LEE, R. F.; **Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions**. Spill Science & Technology Bulletin, v. 5, n. 2, p. 117-126, 1999.
- LÉTOFFÉ, J. M.; et al., **Crude oils:** characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c. and thermomicroscopy. FUEL, v. 74, n. 6, p. 810-817, 1995.
- LI, C.; et al., Pickering emulsions stabilized by paraffin wax and Laponite clay particles. Journal of Colloid and Interface Science, v. 336, p. 314-321, 2009.
- LI, C.; et al.; Formation and properties of paraffin wax submicron emulsions prepared by the emulsion inversion point method. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 356, p. 71-77, 2010.
- LI, H.; ZHANG, J. A generalized model for predicting non-Newtonian viscosity of waxy crude as a function of temperature and precipitated wax. Fuel. v. 82, p. 1387-1397, 2003.

- LIN, M.; et al., Isothermal structure development of Qinghai waxy crude oil after static and dynamic cooling, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 77, p. 351-358, 2011.
- LOPES, R. T.; *et al.*, **Detection of paraffin deposition inside a draining tubulation by compton scattering technique.** Applied Radiation and Isotopes, v. 48, n. 10, p. 1443-1450, 1997.
- LU, X.; *et al.*. **Microstructure of wax crystals in bitumen**. Proceedings of the 3rd Eurasphalt and Eurobitume Congress Held, Vienna, v. 1, p. 814-826, 2004.
- MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos materiais**: uma introdução. E-papers, Rio de Janeiro, 2002. 221 p.
- MICHEL, B.; *et al.*, **Images of crystalline alkanes obtained with scanning tunneling microscopy.** Zeitschirftfür Physik B-Condensed Matter, v. 76, p. 99-105, 1989.
- MOHAMED, A. M. O.; **Determination of water content and salinity from a producing oil well using cpw probe and eigendecomposition**. Sensors and Actuators A: Physical, v. 125, p. 133-142, 2006.
- MÚJIKA-GARAI, R.; *et al.*, **Stabilization of paraffin emulsions used in the manufacture of chipboard panels by liquid crystalline phases.** Journal of Dispersion Science and Technology, v. 28, p. 829-836, 2007.
- PALOMINO, D. K.; Estudo da cristalização de parafinas por espectroscopia de rmn em temperaturas variáveis, 2015, 79 f. Dissertação (Mestrado em Química), Centro de Ciências Exatas, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.
- PASO, K.; *el al.*; **Paraffin polydispersity facilitates mechanical gelation**. Industrial & Engineering Chemistry Research. v. 44, n. 18, p. 7242-7254, 2005.
- PAVIA, D. L.; *et al.*, **Introduction to Spectroscopy**, 3° ed. Thomson Brooks/Cole, Washington, 2001. 597 p.
- PEDERSEN, K. S.; RØNNINGSEN, H. P. Effect of precipitated wax on viscosity: a model for predicting non-Newtonian viscosity of crude oils. Energy & Fuels. v. 14. p. 43-51, 2000.
- PETERSSON, M.; et al., Comparison of microstructural and physical properties of two petroleum waxes. Journal of Materials Science, v. 43, p. 1869-1879, 2008.
- PLOMP, M.; et al.. Morphology of and dislocation movement in n-C₄₀H₈₂ paraffin crystals grown from solution. Journal of Crystal Growth, v. 249. p. 600-613, 2003.

QUAN, Q. *et al.*; **Study on the aging and critical carbon number of wax deposition with temperature for crude oils**, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 130, p. 1-5, 2015.

REDELIUS, P.; et al.; Non-classical wax in bitumen, International Journal of Road Materials and Pavement Design, v. 3, n. 1, p. 7-21, 2002.

RØNNINGSEN, H. P.; *et al.*; **Wax precipitation from North Sea crude oils.** 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. Energy & Fuels, v. 5, p. 895-908, 1991.

SINGH, P.; et al., Morphological evolution of thick wax deposits during aging, AIChE Journal, v. 47, n. 1, p. 6-18, 2001.

SRIVASTAVA, S. P.; *et al.*, Crystallization behaviour of n-paraffins in Bombay-High middle-distillate wax/gel, Fuel, v. 71, p. 533-537, 1992.

SRIVASTAVA, S. P.; *et al.*, **Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes:** A review. Journal of Physics and Chemistry of Solids. v. 54, p. 639-670, 1993.

THOMPSON, D. G.; *et al.*, **Emulsification and demulsification related to crude oil production**. Colloids and Surfaces, v. 15, p. 175-189, 1985.

TURNER, W.; **Normal Alkanes.** Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, v. 10, n. 3, p. 238-260, 1971.

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

VISINTIN, R.F.G.; *et al.*; **Structure of waxy crude oil emulsion gels.** Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics. v. 149, p. 34-39, 2008.

WAHLGREN, S.; *et al.*, **Liquid crystals as a potential ointment vehicle**. Journal of Pharmaceutical Sciences, v. 73, p. 1484-1486, 1984.

WEBBER, R. M. J.; Low temperature rheology of lubricating mineral oils: Effects of cooling rate and wax crystallization on flow properties of base oils. Journal of Rheology. v. 43, p. 911-931, 1999.

WESSEL, R.; BALL, R. C.; Fractal aggregates and gels in shear flow. The American Physical Society, v. 46, n. 6, p.3008-3011, 1992.

YI, S.; ZHANG, J.; Relationship between waxy crude oil composition and change in the morphology and structure of wax crystals induced by pour-point-depressant beneficiation. Energy Fuels, v. 25, p. 1686-1696, 2011.

ZAKY, M. T.; MOHAMED, N. H.; Comparative study on separation and characterization of high melting point macro and micro crystalline waxes. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 41, p. 360-366, 2010.

ZHENG, S.; FOGLER, H. S.; Fundamental investigation of wax diffusion characteristics in water-in-oil emulsion. Industrial & Engineering Chemistry Research, v. 54, p. 4420-4428, 2015.

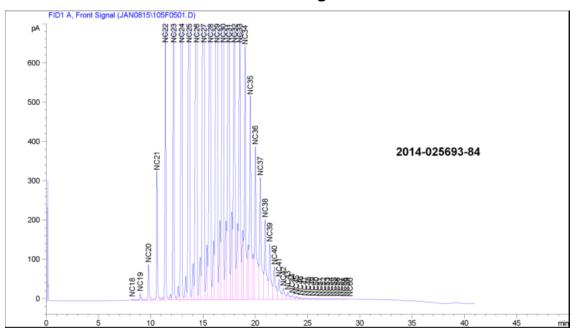
APÊNCIDE A - ANÁLISE DE DISTRIBUIÇÃO DE NÚMEROS DE CARBONO

Resultados de cromatografia gasosa de alta temperatura (HTGC). Parafina p.f. 56-58°C.

Distribuição por átomos de carbono

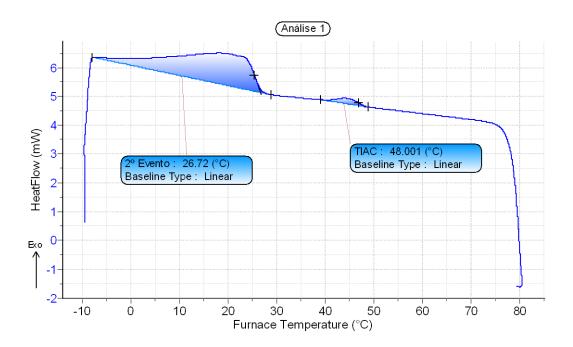
distribuição por atomos de carbono									
N° carbonos	Fração (%m/m)	N° carbonos	Fração (%m/m)	N° carbonos	Fração (%m/m)				
C18	0,01	C33	4,68	C48	0,03				
C19	0,08	C34	3,71	C49	0,03				
C20	0,32	C35	3,13	C50	0,03				
C21	1,01	C36	2,73	C51	0,03				
C22	2,16	C37	1,84	C52	0,02				
C23	3,52	C38	1,24	C53	0,02				
C24	5,08	C39	0,89	C54	0,02				
C25	6,70	C40	0,55	C55	0,02				
C26	8,33	C41	0,36	C56	0,02				
C27	9,93	C42	0,22	C57	0,02				
C28	10,14	C43	0,14	C58	0,02				
C29	10,54	C44	0,09	C59	0,02				
C30	8,62	C45	0,07	C60	0,02				
C31	7,69	C46	0,05	Totalı	100,00				
C32	5,85	C47	0,04	Total:					

Cromatograma

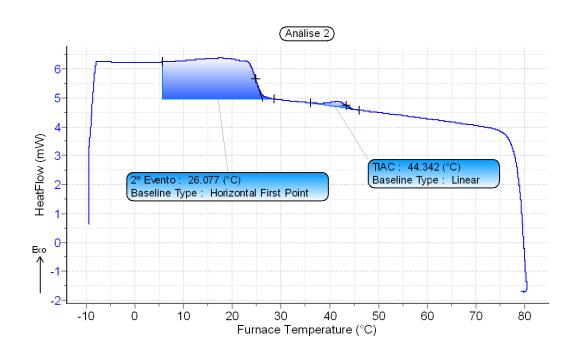


APÊNDICE B – DETERMINAÇÃO DA TIAC

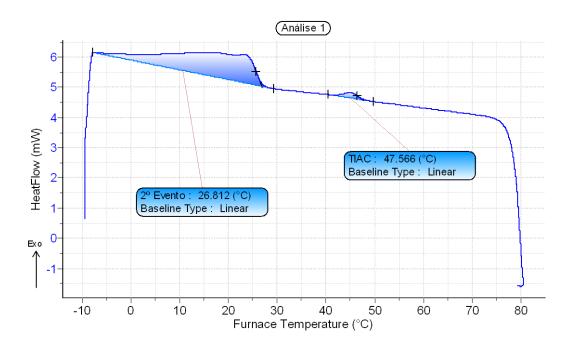
• Amostra A – run 01 (massa utilizada: 417.2 mg)



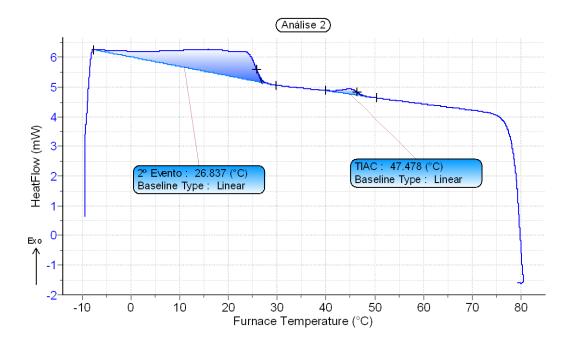
• Amostra A – run 02 (massa utilizada: 404.9 mg)



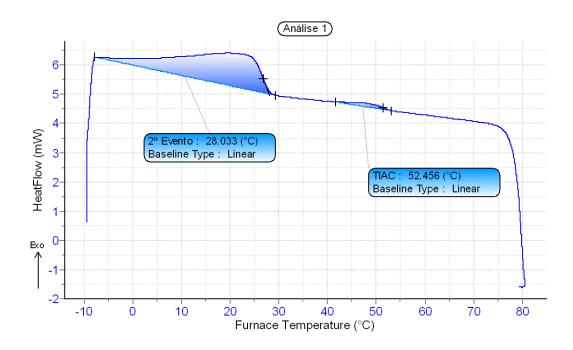
• Amostra B - run 01 (massa utilizada: 420.9 mg)



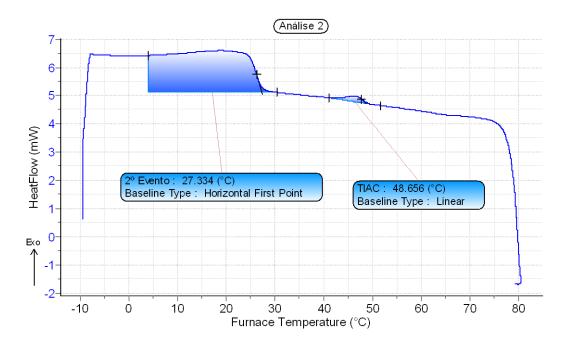
• Amostra B – run 02 (massa utilizada: 423.6 mg)



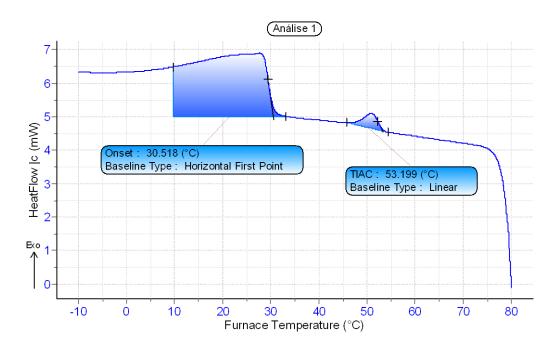
• Amostra C – run 01 (massa utilizada: 414.7 mg)



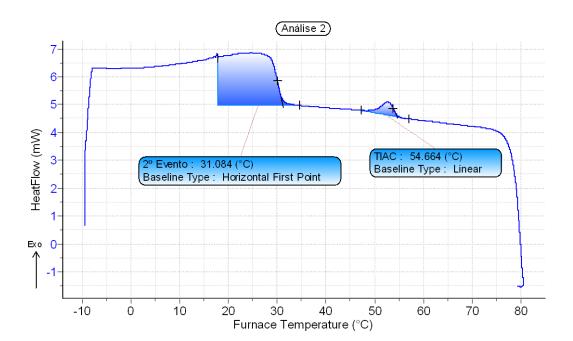
Amostra C – run 02 (massa utilizada: 413.4 mg)



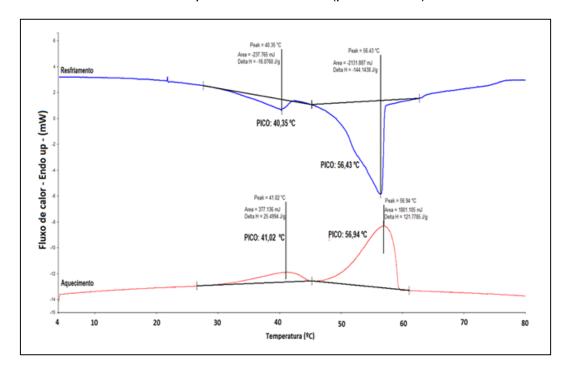
• Amostra D – run 01 (massa utilizada: 418,0 mg)



Amostra D – run 02 (massa utilizada: 411.9 mg)

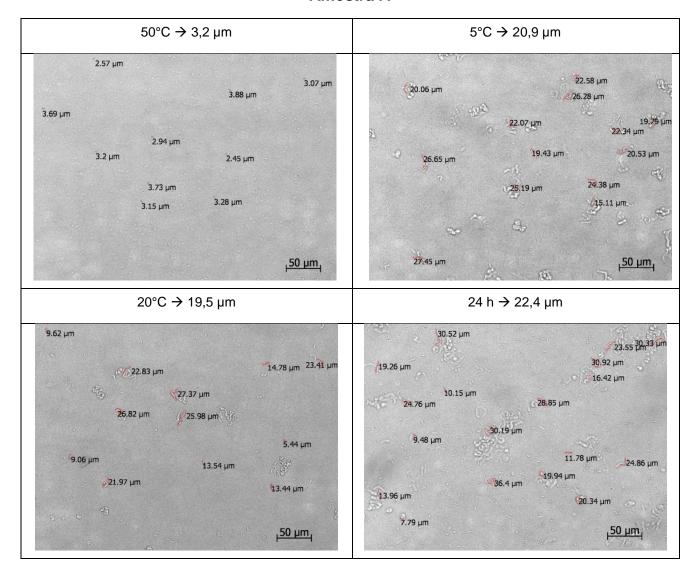


• Resultados de DSC parafina comercial (p.f. 56-58°C).

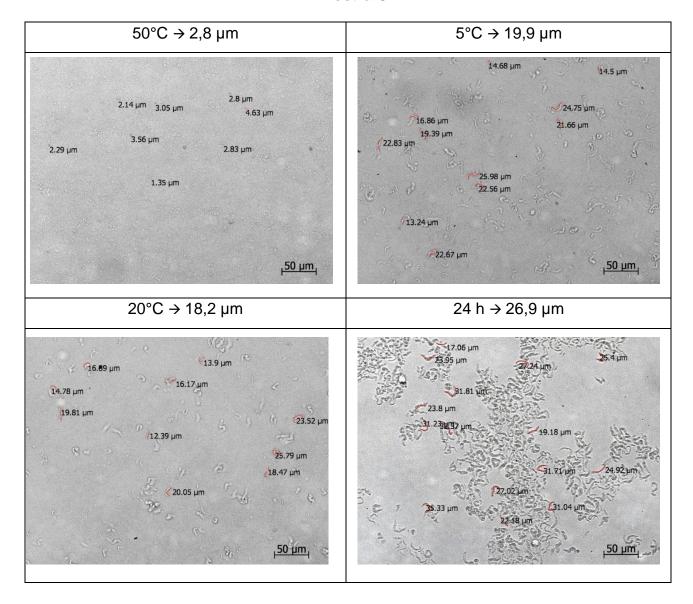


APÊNDICE C – DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE COMPRIMENTO DOS CRISTAIS POR MICROSCOPIA DE CAMPO CLARO

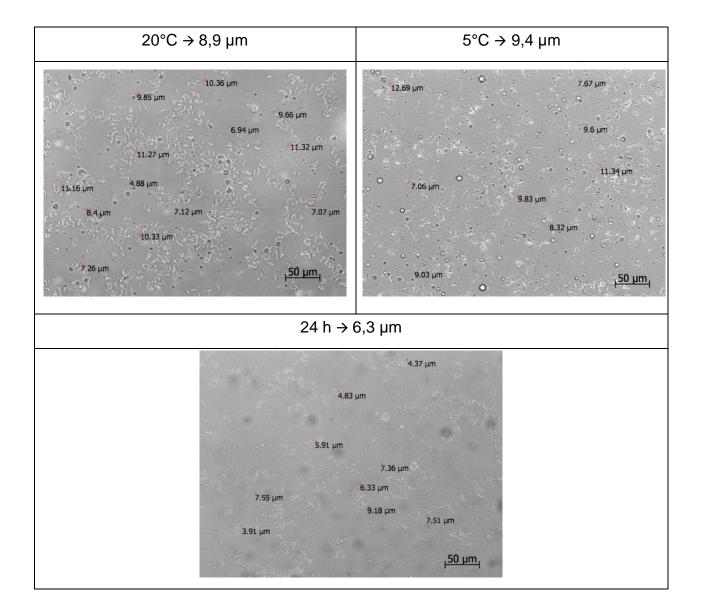
Amostra A



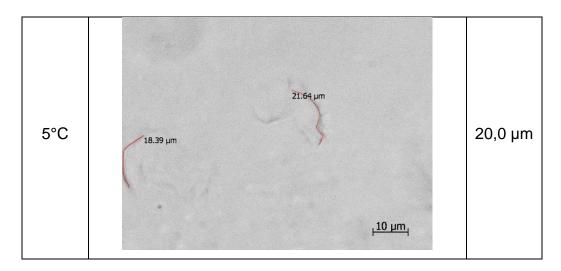
Amostra C



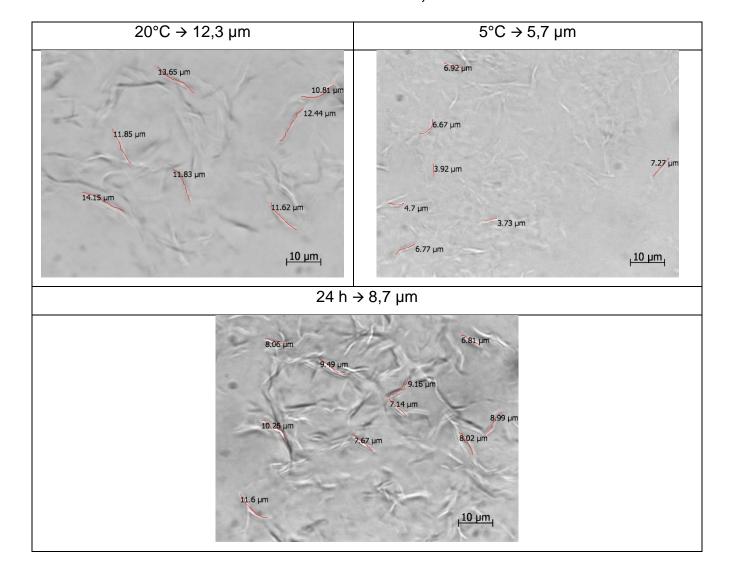
Amostra D



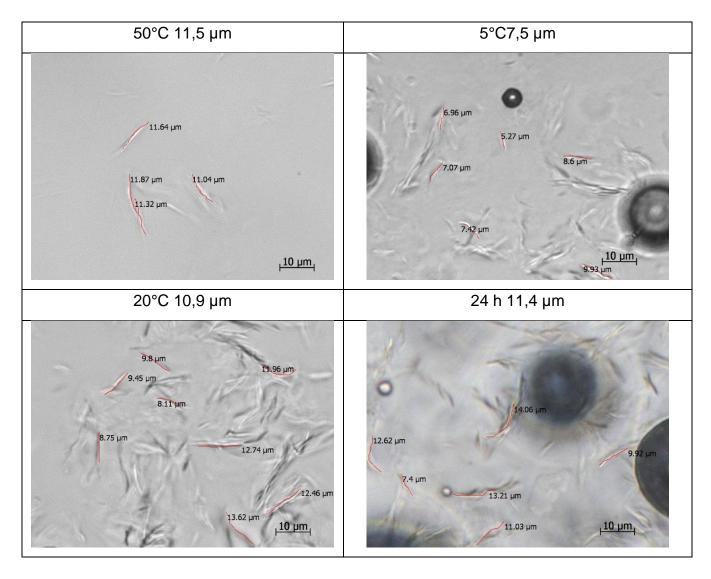
Sistema Modelo 1%



Sistema Modelo 2,5%

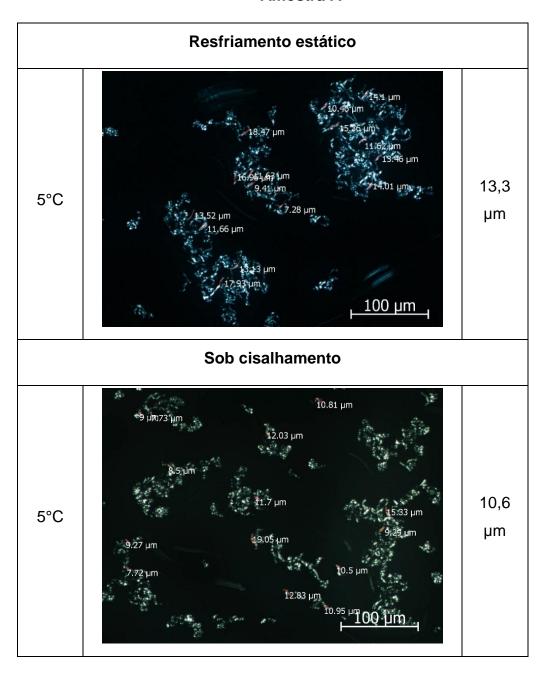


Sistema Modelo 5%

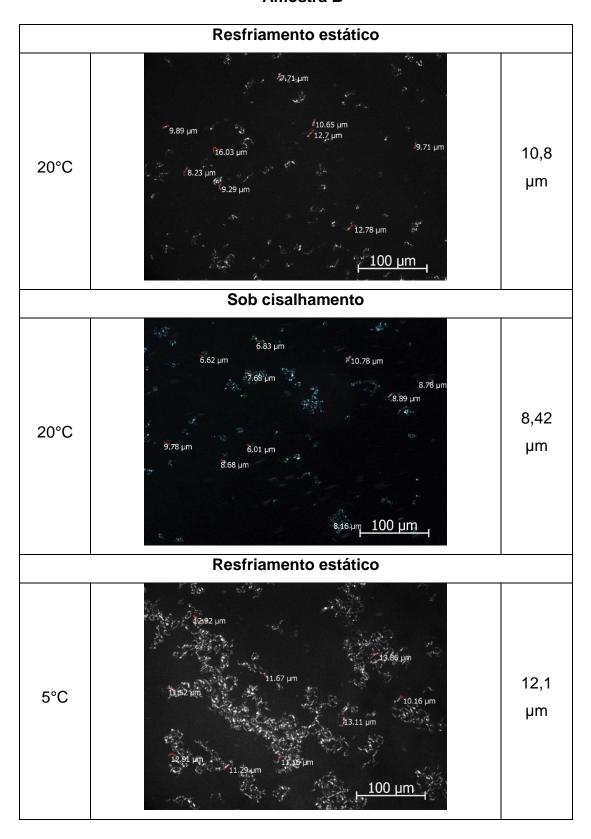


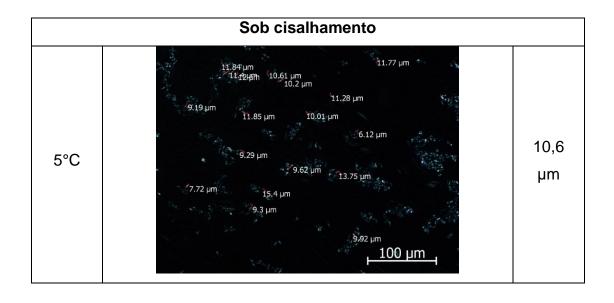
APÊNDICE D – DISTRIBUIÇÃO MÉDIA DE COMPRIMENTO DOS CRISTAIS POR MICROSCOPIA DE LUZ POLARIZADA

Amostra A

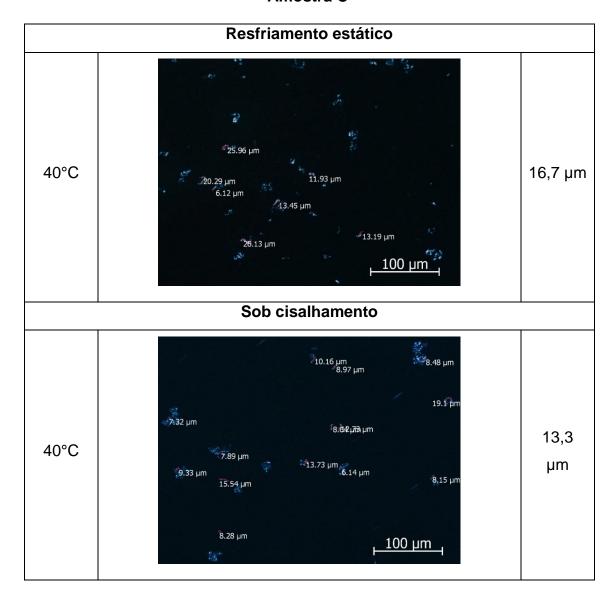


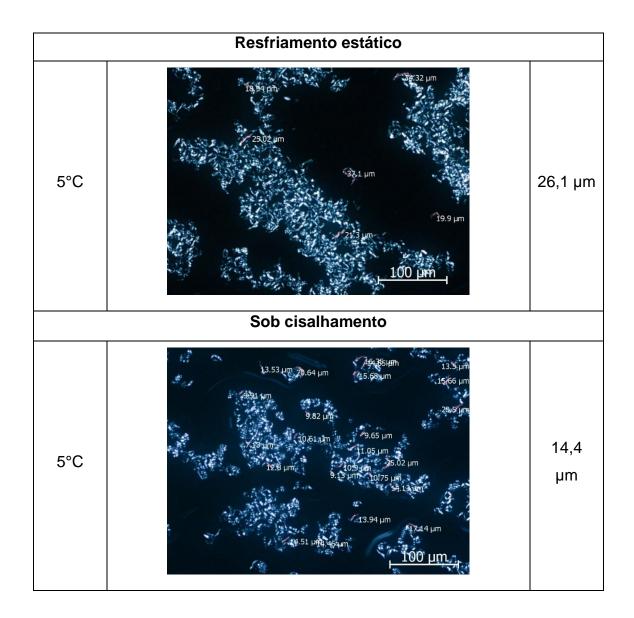
Amostra B



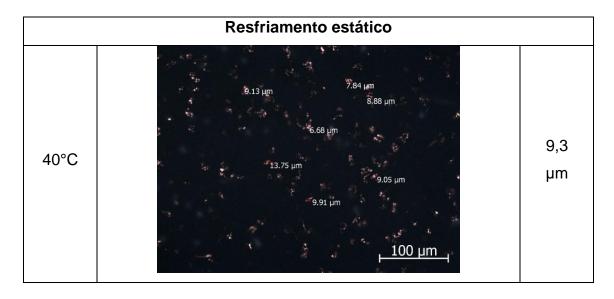


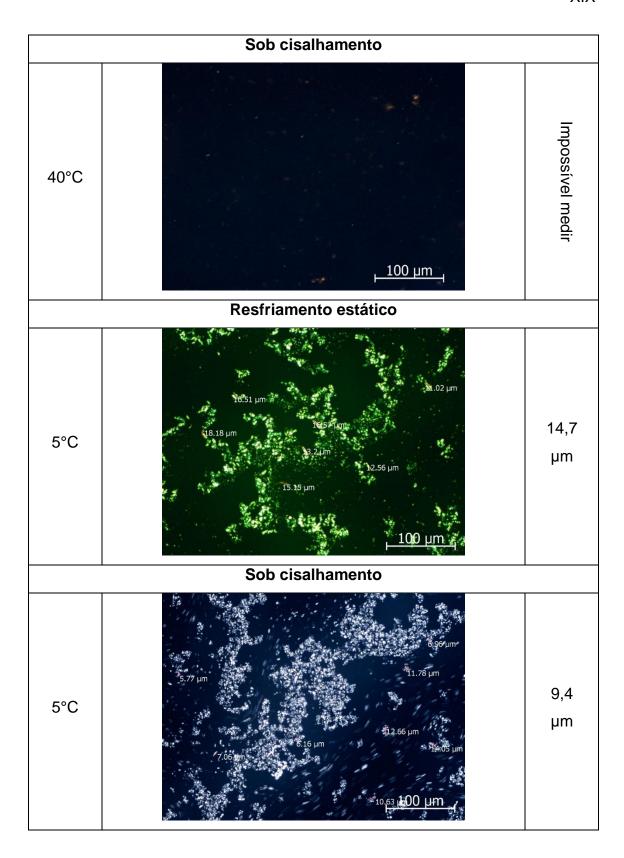
Amostra C



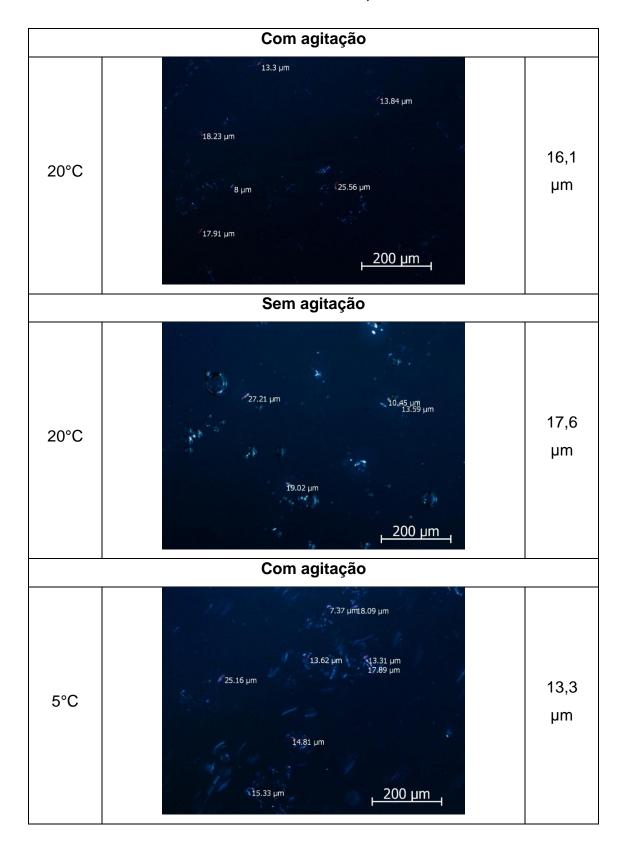


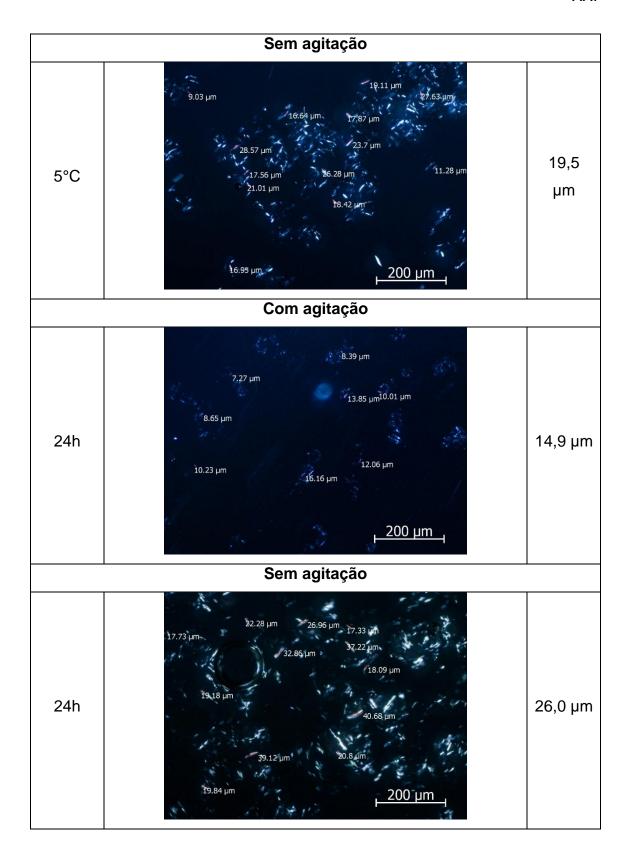
Amostra D



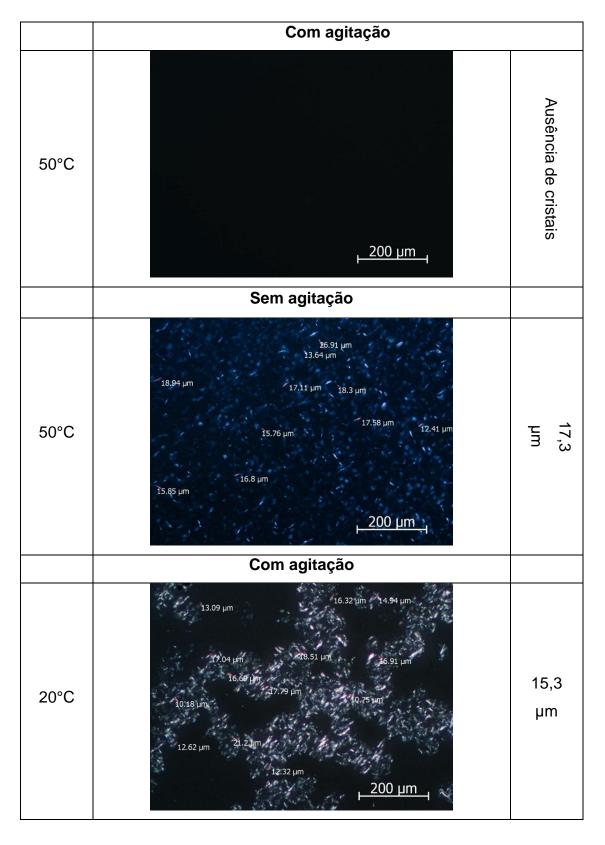


Sistema Modelo 2,5%





Sistema Modelo 5%



	Sem agitação				
20°C	19.22 µm 19.39 µm 26.4 µm 22.7 µm 18.21 µm	18,7 μm			
	Com agitação				
5°C	13.57 µm 9.38 µm 12.65 µm 15.09 µm 11.98 µm 14.26 µm	12,5 μm			
	Sem agitação				
5°C	2002 μm 24.12 μm 29.38 μm 29.25 μm 29.25 μm 29.77 μm 20.07 μm	19,3 μm			

	Com agitação	
24h	16.16 µm 10.22 µm 12.13 µm 15.93 µm 15.67 µm 14.71 µm 15.88 µm 13.94 µm 200 µm	14,4 µm
	Sem agitação	
24h	14.23 μm 20.8 μm 17.34 μm 27.7 μm 23.17 μm 200 μm	21,1 μm