

Monografia de Graduação

Estudo Preliminar da Influência da Temperatura na Solubilização de Parafina em Microemulsão

Marília Caroline Cavalcante de Sá

Natal, agosto de 2013

*Dedico este trabalho a todos que
contribuíram para a minha formação
acadêmica, direta e indiretamente.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, primeiramente, por me dar forças nos momentos em que eu pensei em fraquejar, por ser minha base e meu refúgio nos melhores e piores momentos da minha vida. Devo a ele a minha inspiração para tentar ser uma pessoa melhor a cada dia.

Em segundo lugar, gostaria de agradecer à minha família por me dar todo o apoio e amor de que eu necessitava ao longo desses anos do curso, aos meus irmãos: Haline, Diana e Artur. Ao meu pai, Chico Léo, por ter sido, à sua maneira, um exemplo de homem incansável e honesto. Em especial, queria agradecer à minha mãe, Maura Cavalcante, que sempre deu o máximo de si, do que era capaz, para que eu desfrutasse das melhores oportunidades e despontasse na vida. Também a ela devo a minha inspiração para ser uma pessoa melhor, e mais, devo minha vida.

Gostaria de agradecer aos professores do departamento, que me ensinaram lições de engenharia e da vida, que eu jamais esquecerei. Em especial, gostaria de agradecer à professora Tereza Neuma, que me acolheu como sua orientanda tão amigavelmente e com tanta paciência, e à Yanne Aum, por ter me dado todo o apoio que estava ao seu alcance para a realização deste trabalho. Aproveito a oportunidade e agradeço à Cátia Rossi por ter sido tão atenciosa comigo, sempre tentando me deixar à vontade no LTT. Com certeza não poderia conhecer pessoas mais especiais do que as destacadas.

A todos os meus colegas de turma, em especial a Pedro Glauto, Janaina Medeiros, Raony Assunção, Diego Volpato, Ítalo Alves, Iêda Mendes, Tahyná Barbalho e Felipe Pedro, pelos momentos que passamos, pelas dificuldades que enfrentamos juntos e o conhecimento que compartilhamos. Posso dizer que me formei engenheira e mais humana com vocês.

Aos meus amigos Manoela Torres e Teófilo Augusto, meus agradecimentos pela convivência e amizade.

Ao apoio financeiro da Petrobras e da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, por meio do Programa de Recursos Humanos da ANP PRH-14 para o Núcleo de Pesquisa em Petróleo e Gás Natural (NUPEG), da UFRN.

Finalmente, meus sinceros agradecimentos à Universidade Federal do Rio Grande, por me proporcionar a realização de um sonho.

RESUMO

A descoberta do “Pré-Sal” foi um acontecimento muito importante para a indústria do petróleo. Porém, são muitas as dificuldades a serem enfrentadas até que sua exploração entre em vigor; sendo as condições extremas de operação as maiores preocupações. Isto porque, tais condições promovem uma elevada queda de pressão e de temperatura do petróleo quando é transportado do reservatório até a superfície, que culmina na cristalização da fração pesada desse óleo denominada parafina. Essa parafina encontra-se dissolvida no petróleo pelas suas frações leves, as quais, por sua vez, sob baixa pressão e temperatura, se volatilizam e a parafina, então, assume sua forma de menor energia para essas condições, a forma de cristais. Esses cristais apresentam afinidade com as superfícies metálicas das tubulações e acabam se acumulando nelas; chegando, muitas vezes, ao ponto de pluga-las e, assim, gerar prejuízos às empresas petrolíferas por interromper a sua produção e diminuir o tempo de vida útil dos equipamentos e o fluxo de produção. Tendo isso em vista, muitas alternativas (mecânicas e químicas) já foram avaliadas para inibição e remoção desses cristais parafínicos. Dentre elas, a utilização da microemulsão tem sido destaque de viabilidade em custo e operação, apresentando já bons resultados em campo. Sua aplicação baseia-se no princípio de que as moléculas de tensoativo da microemulsão são capazes de mudar o contato entre os cristais e a tubulação, mudar o formato dos cristais, alterar a TIAC, entre outras funções. À luz desses aspectos e visando propor um novo meio de lidar com esse problema de forma economicamente viável, este trabalho busca estudar a influência da temperatura na solubilização de parafina na microemulsão: Unitol L-90 (tensoativo), Butanol (co-tensoativo), Água e Querosene (óleo), e no sistema de querosene puro, comparando seus resultados, a fim de propor uma nova fonte alternativa de inibição de deposição de parafina através da sua solubilização.

Palavras-chave: Microemulsão; Inibição; Parafina; Querosene; Unitol® L-90.

ABSTRACT

The discovery of the "Pre-Salt" was a very important event for the oil industry. However, there are many difficulties to be encountered until your exploration comes into force; being the extreme operating conditions the biggest preoccupations. This is because such conditions promote a high pressure drop and temperature of the oil when it's transported to the surface, which culminates in the crystallization of the heavy fraction of this oil called paraffin. This paraffin is encountered dissolved in the oil by your light fractions, which, on the other hand, under low pressure and temperature, it's volatilized and the paraffin assumes your lowest energy form to such conditions, the shape of crystals. Those crystals exhibit affinity to the metal surfaces of pipes and end up accumulating them; coming, many times, to the point of connect them and, thus, cause damage to the oil companies for interrupt your production and decrease the life of the equipment and production flow. In view of this, many alternatives (mechanical and chemical) have been evaluated for inhibition and removal of those paraffinic crystals. Among them, the use of microemulsion has been featured in viability and operating cost, presenting already good results in the field. Your application is based on the principle that the microemulsion surfactant molecules are able to change the contact between crystals and piping, change the shape of the crystals, change the TIAC, among other functions. In light of these aspects and aiming to propose a new way of dealing with this problem an economically viable manner, this work studies the influence of temperature on the solubility of paraffin in the microemulsion: Unitol L-90 (surfactant), Buthanol (co-surfactant), Water and Kerosene (oil), and a pure Kerosene system, comparing the results to propose a new alternative source of inhibiting paraffin deposition by your solubilization.

Keywords: Microemulsion; Inhibition; Paraffin; Kerosene; Unitol® L-90.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação de uma molécula tensoativa.....	9
Figura 2.2 – Estruturas micelares direta (O/A) e inversa (A/O).....	13
Figura 2.3 – Representação esquemática da organização das microemulsões.....	14
Figura 2.4 – Demonstração da configuração dos sistemas Winsor.....	15
Figura 2.5 - Evolução dos sistemas Winsor em função da variação da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo.....	17
Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de realização dos experimentos deste trabalho.....	18
Figura 3.2 – Especificações da parafina RLAM 140/145.....	20
Figura 3.3 – Diagrama de fases pseudo-ternários do sistema: Unitol L-90 (T) + butan-1-ol (C) + água da torneira (ADT) + querosene (O).....	21
Figura 3.4 – Aparato experimental para realização dos testes de solubilidade nas temperaturas 20, 15, 10 e 5°C.....	23
Figura 3.5 – Aparato experimental para realização do teste da TIAC.....	24
Figura 4.1 – Aspecto da turvação quando o sistema alcança a TIAC.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Composição mássica do Ponto 1.....	24
Tabela 4.2 – Composição mássica do Ponto 2.....	25
Tabela 4.3 – Composição mássica do Ponto 3.....	25
Tabela 4.4 – Composição mássica do Ponto 4.....	26
Tabela 4.5 – Composição mássica do Ponto 5.....	27
Tabela 4.6 – Composição mássica do Ponto 6.....	27
Tabela 4.7 – Composição mássica do Ponto 1 adotado.....	29
Tabela 4.8 – Relação de massas da microemulsão e da parafina para o teste de aquecimento.....	29
Tabela 4.9 – Solubilidade da parafina na microemulsão no teste de aquecimento.....	30
Tabela 4.10 – Relação de massas do querosene e da parafina no teste de solubilidade à temperatura ambiente.....	31
Tabela 4.11 – Relação de massas do querosene puro e da parafina para o teste de aquecimento.....	31
Tabela 4.12 – Relação de massas da microemulsão e da parafina para o teste de resfriamento.....	32
Tabela 4.13 – Relação de massas do querosene puro e da parafina para as temperaturas de 20, 15, 10 e 5°C.....	32
Tabela 4.14 – Relação das solubilidades do querosene puro e da microemulsão nas temperaturas 20, 15, 10 e 5°C.....	33
Tabela 4.15 – Relação das massas da microemulsão para o teste da TIAC.....	33

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
1.1	MOTIVAÇÃO	1
1.2	OBJETIVOS	2
1.3	METODOLOGIA	2
2.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	4
2.1	FENÔMENO DE DEPOSIÇÃO DE PARAFÍNA	4
2.1.1	Mecanismos de deposição de parafina	4
2.1.2	Características das parafinas.....	6
2.1.3	Inibição da deposição de parafinas	6
2.1.4	Escolha do inibidor.....	7
2.2	TENSOATIVO	9
2.2.1	Tipos de tensoativos	9
2.2.2	Funções dos tensoativos	10
2.2.2.1	Inibidores de parafina/modificadores do cristal de parafina	10
2.2.2.2	Diminuidores do ponto de cristalização (PPD's)	11
2.2.2.3	Dispersantes dos cristais.....	11
2.2.2.4	Inversores da molhabilidade.....	13
2.3	MICELAS	13
2.4	MICROEMULSÕES	14
2.4.1	Classificação de Winsor	15
2.4.2	Fatores que Influenciam a Microemulsão	16
2.4.2.1	Natureza do Tensoativo e do Cotensoativo	16
2.4.2.2	Razão C/T.....	16
2.4.2.3	Salinidade	17
2.4.2.4	Temperatura.....	17

3.	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	18
3.1	MATERIAIS.....	18
3.1.1	Unitol® L-90.....	18
3.1.2	Querosene e Água.....	19
3.1.3	Butanol.....	19
3.1.4	Parafina RLAM 140/145®.....	20
3.2	MÉTODO.....	20
3.2.1	Escolha dos Pontos da Microemulsão.....	20
3.2.2	Teste da Solubilidade Aumentando a Temperatura.....	22
3.2.3	Teste da Solubilidade Diminuindo a Temperatura.....	22
3.2.4	Avaliação da TIAC.....	23
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	25
4.1	ESCOLHA DOS PONTOS DO SISTEMA MICROEMULSIONADO.....	25
4.1.1	Ponto1.....	25
4.1.2	Ponto 2.....	26
4.1.3	Ponto 3.....	26
4.1.4	Ponto 4.....	27
4.1.5	Ponto 5.....	28
4.1.6	Ponto 6.....	28
4.2	TESTE DA SOLUBILIDADE AUMENTANDO A TEMPERATURA.....	29
4.2.1	Microemulsão.....	30
4.2.2	Querosene.....	31
4.3	TESTE DA SOLUBILIDADE DIMINUINDO A TEMPERATURA.....	32
4.3.1	Microemulsão.....	32
4.3.2	Querosene.....	33
4.3.3	Microemulsão <i>versus</i> Querosene.....	33
4.4	AValiação DA TEMPERATURA.....	34

5.	CONCLUSÃO	37
6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	38

1. INTRODUÇÃO

O petróleo bruto é formado por hidrocarbonetos saturados (parafinas, iso-parafinas e naftenos), aromáticos, resinas e asfaltenos, dos quais, a parafina, que se encontra na fase líquida sob altas temperaturas (70-150°C) e pressões (acima de 2000 psi), quando em contato com temperaturas menores, passa a se depositar na forma de cristais, ao atingir a sua TIAC (temperatura na qual ocorre o surgimento do primeiro cristal de parafina).

Estudos indicam que a concentração de parafina no petróleo e a queda de temperatura que este composto sofre são os principais fatores que ocasionam esse processo. Além disso, a alteração da composição química do óleo é um fator que deve ser ressaltado, pois a fração volátil de petróleo bruto é o solvente natural da parafina. Logo, com a diminuição da pressão, a capacidade de dissolução da parafina pelas partes leves do óleo é comprometida e esta tende a se acumular.

A partir de pesquisas, já foram desenvolvidas diversas maneiras de controlar a precipitação de parafina, como, por exemplo, o uso de aditivos químicos, solventes, magnetismo, a remoção mecânica e o isolamento térmico. No entanto, o que se conhece sobre este fenômeno de deposição ainda não garante que seja confortável a situação da extração de petróleo nos dias de hoje; de modo que otimizações nessa inibição ainda se fazem necessárias.

1.1 MOTIVAÇÃO

As condições de queda de temperatura e de pressão são encontradas no ambiente do “Pré-Sal”, onde o petróleo parte de grandes profundidades (lâminas d’água de até 2.000 metros) e de grande distância do poço à costa (até 350 km) até o seu armazenamento, tendo que percorrer um longo caminho em tubulações, vencendo esses gradientes. Assim, pode-se inferir que a precipitação de parafina nas tubulações durante a produção no Pré-Sal, provocada pela troca de calor com a água do mar (a aproximadamente 4 °C), pela queda de pressão e pelo teor de parafina (petróleo pesado), será um provável problema que precisará ser enfrentado pelas empresas petrolíferas nessa empreitada, além do que elas já têm enfrentado por essa mesma deposição em poços que já estão em produção.

Isto porque o depósito de parafina na tubulação afeta o escoamento do óleo, causa o aumento das perdas de carga, a diminuição da vida útil dos materiais, podendo até chegar ao ponto de plugar a tubulação e causar a parada da produção. Resultando assim, na elevação dos custos operacionais e de reparação.

Tendo isso em vista, empresas como a Petrobras têm investido cada vez mais em pesquisa e desenvolvimento visando à diminuição de gastos energéticos no bombeamento, riscos de bloqueio da linha de escoamento e o aumento da produção. Com isso, e considerando a importância da influência da temperatura no processo de cristalização desses depósitos e na atividade da microemulsão, é de muita relevância o desenvolvimento deste trabalho.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo do trabalho é avaliar a influência da temperatura sobre a solubilidade da parafina nos sistemas de microemulsão e de querosene puro, e comparar os resultados para estimar a viabilidade do uso da microemulsão Unitol L-90/Butanol/Querosene/Água como fonte alternativa de inibição de deposição de parafina. Além disso, o trabalho irá avaliar a TIAC (Temperatura Inicial de Aparecimento dos Cristais) nos sistemas com e sem a microemulsão, a fim de observar a atividade da microemulsão sobre esse fenômeno muito importante da deposição.

1.3 METODOLOGIA

Para a realização deste trabalho inicialmente foi feita uma pesquisa de outros trabalhos sobre quais microemulsões estavam sendo estudadas como agentes solubilizantes em petróleo. Um vez escolhida a microemulsão, fez-se um estudo do comportamento desta como solubilizante de parafina na temperatura ambiente sob agitação constante, onde foram tomados pontos do ternário nas faixas: rica em óleo, rica em água, no ponto intermediário, fixando a composição de água, entre outros.

O próximo passo foi escolher em qual dos pontos a microemulsão teve melhor atividade de solubilização da parafina à temperatura ambiente, e a partir daí variar a temperatura desse sistema para temperaturas maiores (40, 50 e 60°C) e menores (20, 15, 10 e 5°C), avaliando quanto de parafina ele foi capaz de solubilizar. Esse mesmo teste

variando a temperatura foi feito com o querosene puro. Os resultados obtidos foram comparados nas formas de tabelas feitas no Microsoft Office Excel.

Por fim, foram montadas amostras de querosene e microemulsão com a mesma quantidade de parafina diluída nelas, e essas amostras foram submetidas a um resfriamento contínuo até que fosse observada a temperatura na qual houve o aparecimento do primeiro cristal em cada uma delas, ou seja, a sua TIAC.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

A seguir serão apresentados conceitos fundamentais sobre o tema abordado neste trabalho e alguns resultados de outros trabalhos já desenvolvidos nesse segmento que serão importantes para o que se almeja.

2.1 FENÔMENO DE DEPOSIÇÃO DE PARAFÍNA

Para a determinação da microemulsão objetivada neste projeto, é necessário conhecer todos os mecanismos físicos, químicos e termodinâmicos envolvidos no processo de deposição e, por conseguinte, de inibição da deposição de depósitos parafínicos do petróleo bruto; além dos aspectos que fundamentam o uso de microemulsões.

2.1.1 Mecanismos de deposição de parafina

O processo de deposição da parafina presente no petróleo bruto se dá quando este sofre uma diminuição na pressão e/ou na temperatura às quais ele esteja submetido, diminuindo assim a sua viscosidade e aumentando a concentração de parafina. Esta última consequência se dá porque com essa queda de pressão e temperatura, as partes voláteis (mais leves) do petróleo, que são solventes naturais da parafina (frações mais pesadas), tornam-se menos concentradas do que nas condições de alta pressão e temperatura. Com esta variação na concentração de parafina, o equilíbrio do sistema é alterado, gerando as condições necessárias para que ocorra a separação (cristalização), depois a precipitação, e por fim a deposição dos cristais de parafina.

A formação do depósito de parafina ocorre quando o petróleo atinge a Temperatura Inicial de Aparecimentos dos Cristais (TIAC), cujo valor varia com a concentração de frações pesadas no petróleo em questão, de onde se sabe que cadeias que podem passar de mais de 100 átomos de carbono apresentam maior TIAC, logo, são depositadas mais facilmente. Além disso, diz-se que nessas condições o óleo atingiu seu

Ponto de Fluidez, que corresponde à temperatura mínima na qual o óleo ainda escoava sob a ação da gravidade.

A cristalização da parafina ocorre pelas seguintes etapas:

- a) Nucleação – etapa em que as moléculas de parafina dispersas no óleo começam a se juntar em escala nanométrica, atingindo um tamanho crítico, no qual elas se tornam estáveis em uma forma definida e periódica, que irá definir a estrutura do cristal;
- b) Crescimento – esta etapa corresponde ao subsequente crescimento do núcleo, e deve ocorrer enquanto houver supersaturação do sistema; ou seja, a supersaturação é a força motriz que move a cristalização e de acordo com ela, a nucleação ou o crescimento é predominante sobre o outro. A partir deste princípio é que se tem cristais de tamanhos e formatos diferentes. Quando a supersaturação é ultrapassada, isto é, quando o sistema sólido-líquido atinge o equilíbrio, a cristalização está completa;
- c) Aglomeração – quando os cristais já formados começam a se unir.

Azevedo e Teixeira (2003) fizeram uma revisão crítica dos possíveis mecanismos responsáveis pela deposição de parafinas, a saber: o mecanismo da difusão molecular, da difusão Browniana, dispersão por cisalhamento e a sedimentação gravitacional. Partindo destas considerações e novos estudos, anos depois, Corra et al. (2007) e Huang et al. (2011) passaram a considerar a difusão molecular como o mecanismo de deposição dominante; e este conceito foi amplamente aceito, sendo, a partir de então, incluído na maioria dos modelos apresentados na literatura, sendo representado pela seguinte equação, baseada na Lei de Fick:

$$\frac{dm_m}{dt} = \rho_d D_m A \frac{dC}{dr} \quad (1)$$

de onde se tem que dm_m/dt é a taxa de deposição de massa parafina por difusão molecular, ρ_d é a massa específica da parafina sólida, D_m é o coeficiente de difusão da parafina líquida no óleo, A é a área superficial na qual a deposição ocorre, C é a fração volumétrica de parafina em solução, e r é a coordenada radial.

Fusi (2003) e Fasano et al. (2004) desenvolveram vários modelos, de diferentes complexidades, para a representação da deposição de parafinas durante o transporte do petróleo bruto, bem como Leiroz e Azevedo (2005), que estudaram a importância relativa dos mecanismos de deposição, assim como fizeram Azevedo e Teixeira (2003).

No entanto, o modelo significativamente subprediz a espessura de deposição, indicando que outros mecanismos de deposição podem estar presentes.

2.1.2 Características das parafinas

As parafinas são hidrocarbonetos saturados, n-alcenos ($C_{17} - C_{70}$), nos quais os átomos de carbono e hidrogênio estão ligados entre si somente por ligações simples, formando cadeias lineares, ramificadas, cíclicas, interligadas ou não. Estão presentes no petróleo e quando se encontram em elevada quantidade confere-lhe o nome de petróleo parafínico, cujo efeito de deposição, devido à presença desse composto, vem sendo muito estudado visando não somente determinar a temperatura inicial de aparecimento dos cristais de parafina (TIAC), mas também como ocorre esse processo de deposição.

As parafinas podem se dividir em dois grupos estruturais: macrocristalinas e microcristalinas. O primeiro grupo é composto por parafinas de cadeia normal com número de átomos de carbono entre 18 e 30, possuem cristais bem definidos em forma de agulha e que podem ser vistos a olho nu, e são os maiores causadores dos problemas na produção e no transporte de petróleo bruto. O segundo grupo é composto por parafinas com cadeia carbônica acima de 40 átomos e com cadeia ramificada, sendo os naftênicos e os lineares os seus maiores representantes das ceras microcristalinas, as quais contribuem para a formação de lamas no fundo de tanques, pois possuem menos tendência a se aderirem devido à sua forma de placa. Essa forma de placa é feita de maneira lenta, ao passo que a forma de agulha acontece mais rapidamente.

2.1.3 Inibição da deposição de parafinas

A deposição de parafina está fortemente associada às condições de escoamento e à natureza química do petróleo, e como todo tipo de causa que venha a trazer prejuízo ao homem, é um problema que tem melhores resultados se forem tomadas medidas preventivas, como é o caso dos métodos de inibição; dos quais se tem os mais

estudados: o aquecimento da tubulação, o revestimento interno da tubulação com plásticos e a utilização de inibidores químicos.

Em particular, a inibição da deposição de parafinas através da utilização de inibidores químicos e os mecanismos pelos quais essa inibição ocorre foram estudados por vários pesquisadores, de onde se descobriu, por exemplo, que aditivos poliméricos, especialmente copolímeros em bloco, têm a capacidade de alterar as propriedades reológicas do óleo abaixando a TIAC ou o ponto de fluidez, ou modificando os cristais de parafina, de tal maneira que previne a aglomeração e a deposição desses cristais (KELLAND, 2009). Isso acontece pela inversão da molhabilidade da superfície na qual se dá o transporte do petróleo. Contudo, a viabilidade comercial desses inibidores até agora desenvolvidos tende a ser limitada, necessitando de uma análise econômica específica para cada caso.

2.1.4 Escolha do inibidor

A eficiência dos inibidores de parafina depende de se encontrar o produto químico correto e sua concentração efetiva para o óleo cru específico em sua condição e produção, ou se seria mais eficiente o uso de outros métodos de inibição. Então, a seleção de métodos de inibição geralmente requer muitos testes para se determinar o melhor inibidor (químico ou não) e sua concentração efetiva naquelas condições. Outro fator importante que deve ser considerado é o fator custo-benefício.

Aditivos trabalham melhor quando correspondem com a distribuição de parafina no petróleo bruto a ser tratado (MANKA; ZIEGLER, 2001), já que existe uma forte relação entre a eficiência de um inibidor parafínico específico e a composição do óleo cru, o que requer considerações caso a caso para a seleção de inibidores para utilização no campo (CARMEN GARCÍA, 2001). Existe, ainda, a consideração das condições ambientais em que um inibidor de parafina deve ser usado (MANKA et al., 1999; JENNINGS; BREITIGAM, 2009).

Na seleção da eficiência da maioria das combinações de polímeros de uso particular para um óleo cru, pesquisadores têm encontrado que o comprimento das cadeias laterais desempenha um papel importante. Por exemplo, eles acharam uma correspondência entre o comprimento médio da cadeia pendente de polímero

combinado (PPDs) e a distribuição de parafina de um óleo cru, e qual o melhor abaixador do ponto de cristalização (MANKA; ZIEGLER, 2001).

Tal correspondência é quantificada, muitas vezes, pelo equilíbrio entre os grupos hidrofóbico e hidrofílico (BHL) da molécula de tensoativo, que se mostrou um bom parâmetro para a melhoria das propriedades de superfície do tensoativo, pois mede a afinidade da molécula por certos compostos. Inicialmente essa medida foi feita para tensoativos não-iônicos utilizando oligômeros de óxido de etileno como grupo hidrofílico, na equação de Griffin abaixo:

$$BHL = \frac{E\%}{5} \quad (2)$$

em que E é a percentagem em massa de oxietileno (para seus experimentos), cuja maior incorporação implicou no aumento do caráter hidrófilo do tensoativo. Eles ainda observaram que a presença de um átomo de oxigênio no polímero à base resorcinol aumenta a sua atividade em conferir a capacidade de fluxo do óleo, e que o composto N contido em certos hidrocarbonetos cerosos e / ou espinha dorsal de etileno pode ser ainda mais eficaz como abaixador do ponto de fluidez e na regulação do tamanho do cristal de parafina.

Dessa observação, é possível classificar o grupo de emulsificadores em: Emulsificadores A/O na faixa de BHL de 4 a 8; e Emulsificadores O/A na faixa de BHL de 12 a 16. E ainda foi possível observar que aumentando a cadeia de carbono da molécula, aumenta-se o seu caráter hidrofóbico, conseqüentemente as suas tensões interfacial e superficial. Dessa maneira, Mahmoud et al. (2006) descobriram que diminuindo os valores de BHL dos tensoativos sintetizados, seu poder de emulsificação foi aumentado para o petróleo parafínico devido ao aumento do comprimento da cadeia hidrofóbica.

Apesar disso, e das demais constatações feitas após inúmeras pesquisas na área, Jennings e Breitigam, (2009) e Kelland, (2009) afirmam que enquanto o trabalho continua a desenvolver novos inibidores de parafinas mais eficazes, quer dizer que os inibidores típicos não proporcionam a inibição de 100%, e por isso ainda é necessário conhecê-los melhor e desenvolver novos tensoativos.

2.2 TENSOATIVO

Tensoativos são substâncias que diminuem a tensão superficial entre duas ou mais substâncias, pois apresentam duas regiões estruturais: hidrofílica (apresenta afinidade com grupo polar) e hidrofóbica (apresenta afinidade com grupo apolar), que permitem solubilizar partes que até então eram poucos solúveis, além de, muitas vezes, mudar a posição do equilíbrio das reações químicas e sua estereoquímica.

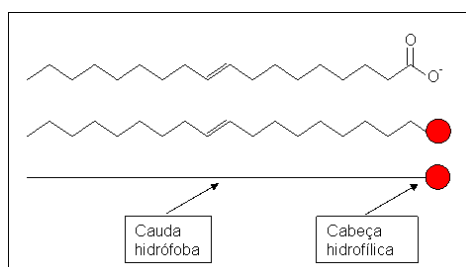


Figura 2.1 – Representação de uma molécula tensoativa.

Disponível em: <<http://www.qgsquimica.com.br>> Acesso em maio 2012

2.2.1 Tipos de tensoativos

Os tensoativos podem ser divididos quanto à sua carga do grupo polar nas seguintes classes:

- Tensoativos catiônicos – possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados positivamente. Um exemplo típico de agente tensoativo catiônico são os grupos amínicos.
- Tensoativos aniônicos – são agentes tensoativos que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, ao se ionizarem em solução aquosa, fornecem íons orgânicos carregados negativamente. Seus radicais mais comuns são os grupos carboxílicos, sulfônicos e sulfatos.
- Tensoativos não-iônicos – são agentes tensoativos que não se ionizam; por isso não apresentam carga. Os radicais mais comuns são éter, hidroxi éster. Tensoativos não-iônicos são frequentemente escolhidos por serem efetivos em soluções salinas, formarem emulsões menos viscosas, que são mais fáceis de serem quebradas com aquecimento, não geram resíduos orgânicos que levam a problemas de refino, e são,

geralmente, quimicamente estáveis na temperatura do reservatório(VAZ; MOHAMED; OLIVEIRA, 2003).

- d) Tensoativos anfóteros – são agentes tensoativos que contêm em sua estrutura tanto o radical ácido inflamável, como o básico. Podem assumir caráter catiônico ou aniônico, dependendo das condições de pH do meio.

2.2.2 Funções dos tensoativos

Estudos provaram que os tensoativos apresentam inúmeros mecanismos pelos quais seu largo uso na indústria química pode ser explicado. A seguir serão relatados como os tensoativos podem atuar e algumas de suas aplicações.

2.2.2.1 Inibidores de parafina/modificadores do cristal de parafina

Os tensoativos atuam como núcleos de cristalização para as parafinas, alterando o crescimento dos cristais, modificando a sua morfologia pelo impedimento do fenômeno da aglomeração (responsável pela formação do depósito).

Várias pesquisas já estudaram o comportamento desse tipo de inibidor, dando destaque para a pesquisa realizada por Kelland, em 2009, que utilizou e investigou largamente os copolímeros de EVA (etileno/copolímeros de acetato de vinila) com baixo peso molecular como inibidores, e descobriu que a eficiência deste copolímero como um inibidor é influenciada grandemente pelo percentual de acetato de vinila no copolímero.

Mahmoud et al. (2006) estudaram a modificação dos cristais de parafina adicionando tensoativos poliméricos catiônicos em gásóleo, um combustível destilado oriundo de um petróleo parafínico. Nesse trabalho, foi observada a redução do ponto de fluidez ao utilizar quatro tipos de tensoativos catiônicos sintetizados e a mistura deles. Os resultados obtidos indicaram que esses tensoativos exibem boas propriedades superficiais e interfaciais, e apresentaram um bom desempenho como redutores do

ponto de fluidez, podendo alcançar um abaixamento de 18°C no ponto de fluidez do gasóleo.

2.2.2.2 Diminuidores do ponto de cristalização (PPD's)

Esses agentes modificam o equilíbrio termodinâmico do petróleo, retardando a saída das parafinas de solução.

Pesquisadores estudaram a adição de um copolímero de polietileno-vinil acetato (EVA) como inibidor, e observaram que na temperatura abaixo da TIAC, ele reduziu consideravelmente a viscosidade do óleo, diminuindo seu ponto de fluidez, conseqüentemente, seu ponto de cristalização. Esses conjuntos de polímeros são geralmente feitos a partir de ácido meta-acrílico ou monômeros de anidrido maléico, e geralmente proporcionam uma melhor inibição, comparados com o copolímero de etileno. Agem como PPD's e isto pode ser explicado pela habilidade dos polímeros redutores dos cristais de parafina de se aglomerarem em estrutura de gel, pela introdução de efeitos e forças repulsivas (JANG et al., 2007; SONI; KIRANBALA; BHARAMBE, 2008; KELLAND, 2009). Eles podem fazer isso fornecendo sítios de nucleação para os cristais de parafina nas suas cadeias de parafina penderes, enquanto uma espinha dorsal polar impede a formação de uma rede interligada de parafina (SONI; KIRANBALA; BHARAMBE, 2008).

2.2.2.3 Dispersantes dos cristais

Tensoativos, polímeros e tensoativos poliméricos podem dispersar de diferentes formas os cristais de parafina na fase líquida, de modo a inibir a agregação, o crescimento desses cristais e, finalmente, inibir a deposição de parafina (DONG *et al.*, 2001).

Baseando-se no comportamento cristalino da parafina, na teoria da cristalização, na teoria da química de superfície e na química de dispersões coloidais, Dong et al. (2001) criaram aditivos químicos dispersantes para o controle de parafina e asfalteno

que, com sucesso, chegaram a ser utilizados em campos de petróleo chineses, onde os poços permaneceram produzindo sem problemas de deposição por longos períodos, e os tempos de manutenção das linhas de produção foram reduzidos consideravelmente, resultando em maior produtividade e menores custos de produção.

Típicos dispersantes de parafina de baixo custo incluem sulfonatos de alquila, alquil sulfonatos de arila, etoxilatos de aminas gordas e outros produtos alcoxilado. No entanto, esses dispersantes têm demonstrado eficiência limitada no campo quando não são misturados com inibidores poliméricos de parafina (KELLAND, 2009).

Os dispersantes, entretanto, têm sido utilizados com sucesso para apoiar as funções de melhoradores de fluxo poliméricos devido à sua capacidade de impedir a sedimentação de parafina e de deposição (Al-Sabagh *et al.*, 2007) .

Groffe *et al.*, (2001) trabalharam no desenvolvimento das suas próprias formulações de dispersantes. Eles desenvolveram seus próprios inibidores que mostraram comportamento de dispersante de parafina e propriedades antiaderentes. Sugeriram que este composto, chamado P5, interfere no mecanismo do crescimento de cristais de parafina pelo impedimento da formação de uma rede tridimensional, e assim reduz o ponto de fluidez e melhora as características de fluxo do petróleo bruto.

Al-sabagh *et al.* (2007), por sua vez, realizaram a síntese de seis tensoativos poliméricos à base de resorcinol e anilina para utilizá-los como aditivo em gásleo parafínico. Observou-se o bom desempenho dos tensoativos preparados como modificadores de cristal de parafina, tendo uma relação direta com as suas respectivas medidas de energia livre de adsorção. Constatou-se que o tensoativo que apresentou o maior valor negativo de energia livre de adsorção apresentou a maior redução no ponto de fluidez; o que pode ser explicado pelo fato deste ser mais capaz de implantar e adsorver mais fortemente sobre os cristais de parafina, evitando o seu crescimento, e dando mais fluidez ao gásleo.

Nesse trabalho, ainda, Al-sabagh *et al.* (2007) chegaram ao resultado de que o poliéster com menor peso molecular médio apresentou a maior redução do ponto de fluidez (quando analisados individualmente), o que pode remeter a uma relação entre os dois parâmetros. Notou-se que em todos os seis agentes tensoativos, a tensão superficial diminuiu linearmente com o aumento da concentração do tensoativo até atingir o ponto chamado Concentração Micelar Crítica (CMC). Os autores observaram o comportamento crescente da CMC com o aumento do peso molecular do PEG incorporado. Isto pode ser explicado pelo aumento da hidrofília e da solubilidade com o

aumento do peso molecular de PEG. Essa solubilidade melhorada reduz a tendência das moléculas de tensoativo de formarem micelas.

2.2.2.4 Inversores da molhabilidade

Os inibidores de parafina podem restaurar a molhabilidade inicial da superfície metálica de duas maneiras diferentes, segundo Dong et al. (2001):

- ✓ Alguns componentes especiais ativos na fórmula de tensoativos inibidores de parafina podem facilmente adsorver em superfícies de baixa energia, de modo a inverter a molhabilidade da superfície, aumentando a tensão superficial crítica (HOLMBERG et al., 2002).
- ✓ A adição de alguns tipos de tensoativos poliméricos que podem cocristalizar ou co-adsorver aos cristais de parafina para formar cristais de novos compostos, que são mais estáveis em petróleo bruto e tem menos chance de se depositar na superfície do metal.

2.3 MICELAS

Os monômeros de tensoativos, em soluções aquosas, orientam-se preferencialmente na parte interfacial, onde a parte hidrofílica é direcionada para a solução e a parte hidrofóbica é orientada para o ar, reduzindo a tensão superficial. No entanto, à medida que aumenta a concentração de tensoativo ocorre uma saturação da interface, proporcionando aos monômeros, condições para a formação das micelas (agregados moleculares de dimensões coloidais, com 60 a 100 moléculas de tensoativos), quando atinge a concentração micelar crítica (CMC), a qual, por sua vez, sofre influência principalmente da natureza do tensoativo, da temperatura e da força iônica.

Esse fenômeno ocorre quando as forças de atração (resultante do efeito hidrofóbico da cauda apolar do tensoativo) e de repulsão (resultante do efeito estérico e

de interações eletrostáticas) presentes no sistema se equilibram. Por isso diz-se que as micelas se encontram em permanente equilíbrio dinâmico (SALLES, 2000).

As micelas podem ser estruturadas de duas maneiras: micela direta e inversa. A primeira é arranjada de uma maneira tal que o grupo polar se direciona para o solvente, isolando no agregado o grupo apolar; ao passo que a segunda é arranjada para que o grupo apolar seja voltado para o solvente e o polar isolado. As micelas vão variar de comportamento de acordo com o solvente utilizado, sempre viabilizando o contato entre as partes iguais.

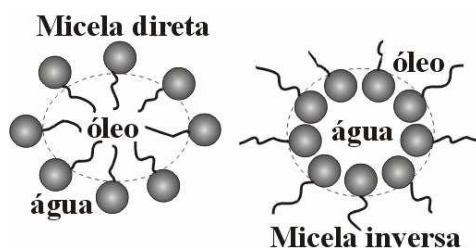


Figura 2.2 – Estruturas micelares: direta (O/A) e inversa (A/O).
Fonte: GOMES, 2009, p. 10.

2.4 MICROEMULSÕES

Microemulsões são misturas de dois líquidos (água e óleo) que não se solubilizam a nível molecular, mas têm sua fronteira estabilizada pela presença do surfactante (tensoativo) na mistura e às vezes de um co-surfactante que lhe confere ainda mais estabilidade quando se utiliza tensoativo com grande cadeia polar. Isso acontece porque o cotensoativo interage com a cauda apolar do surfactante, possibilitando a formação de uma curvatura adequada da interface que separa a fase oleosa da fase aquosa, conseqüentemente aumentando a extensão da região de microemulsão.

São dispersões transparentes, opticamente isotrópicas, fluidas e termodinamicamente estáveis, muito utilizadas por apresentarem gotículas consideradas microreatores nos quais podem se processar reações químicas, por serem consideradas meios mais adequados que os convencionais para estudos de reações de interesses biológicos e por serem utilizadas em processos de separação e purificação, sendo muito importantes na recuperação terciária de óleos em reservatórios subterrâneos.

Podem se estruturar de três formas distintas:

- a) Óleo em água: o óleo forma gotícula direta, cuja membrana é composto por tensoativo e cotensoativo, e fica imersa na microemulsão que é rica em água.
- b) Água em óleo: neste a microemulsão é rica em óleo, a água forma gotícula inversa, cuja membrana é composto por tensoativo e cotensoativo.
- c) Bicontínua: ambos os componentes formam domínios contínuos impenetrantes com nenhum dos dois rodeando o outro.

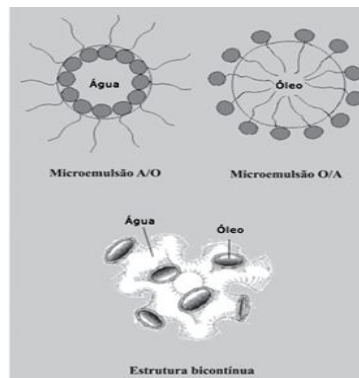


Figura 2.3 – Representação esquemática da organização das microemulsões.

Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?pid=s1516-93322005000300003&script=sci_arttext>

Acesso em junho 2013.

2.4.1 Classificação de Winsor

Em 1950, Winsor propôs uma classificação para as microemulsões de acordo com a natureza das fases com as quais estavam envolvidas, fossem elas aquosas ou orgânicas. Sua classificação divide da seguinte forma:

- Winsor I (WI) → Quando a fase microemulsionada coexiste com a fase orgânica em excesso, ou seja, microemulsão O/A coexiste com excesso de fase oleosa;
- Winsor II (WII) → Quando a fase microemulsionada coexiste com excesso de fase aquosa, ou seja, microemulsão A/O em equilíbrio com a fase aquosa;
- Winsor III (WIII) → A microemulsão está em equilíbrio com as fases aquosa e orgânica ao mesmo tempo, em um sistema trifásico;
- Winsor IV (WIV) → Sistema monofásico composto somente pela microemulsão.

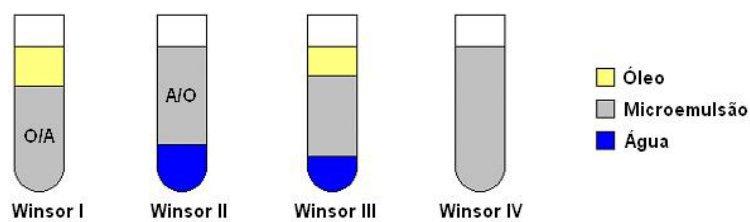


Figura 2.4 – Demonstração da configuração dos sistemas Winsor.

2.4.2 Fatores que Influenciam a Microemulsão

São vários os fatores que influenciam no comportamento da microemulsão, e por isso é de grande importância conhecer melhor sobre estes para que, de alguma forma, eles possam ser manipulados a favor da melhor eficiência da microemulsão. Dentre eles, os principais são: natureza do tensoativo e do cotensoativo, razão C/T, salinidade e temperatura.

2.4.2.1 Natureza do Tensoativo e do Cotensoativo

O tensoativo é escolhido para uma certa aplicação de acordo com a sua hidrofília. Isto é, quando se deseja uma microemulsão (A/O) deve-se utilizar um tensoativo mais hidrofóbico; ao passo que se utiliza tensoativo hidrofílico para formar microemulsão (O/A).

O cotensoativo, por sua vez, trata-se de uma molécula não-iônica (geralmente álcool, aminas e ácidos orgânicos), que pode apresentar uma menor e uma maior zona de microemulsão de acordo com o tamanho da sua cadeia carbônica, de tal maneira que quanto maior a cadeia, menor a zona de microemulsão.

2.4.2.2 Razão C/T

A razão ótima de cotensoativo/tensoativo é fundamental para uma boa solubilização, de uma maneira tal que a região de microemulsão no diagrama pseudoternário aumenta com o aumento dessa razão.

2.4.2.3 Salinidade

O aumento da salinidade faz com que a interação entre a cabeça polar do tensoativo e a água diminua, mas que aumente sua afinidade com o óleo. Isso faz com que o sistema inverta de fase de Winsor I passando pelo Winsor III até o Winsor II, pela solubilização da fase óleo e formação de uma fase aquosa. Porém, vale ressaltar que tensoativos não-iônicos são pouco sensíveis a essa variação de salinidade.

2.4.2.4 Temperatura

À medida que ocorre aumento da temperatura, ocorre a transição do estado de Winsor para outro, na seguinte ordem: Winsor II → Winsor III → Winsor I. Isto acontece porque quando se eleva a temperatura, aumenta a hidrofília do emulsificante; ou seja, a microemulsão deverá absorver mais água do que óleo, ocasionando o aumento no volume do óleo.

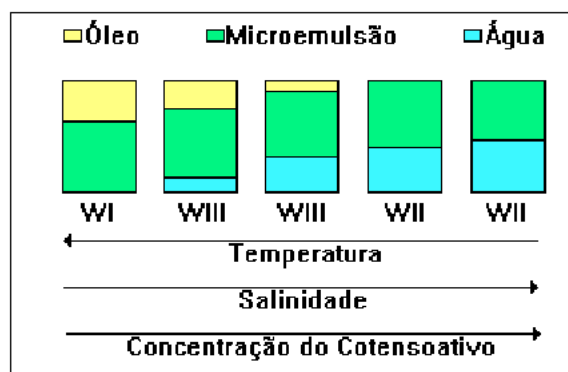


Figura 2.5 - Evolução dos sistemas Winsor em função da variação da temperatura, salinidade e concentração de cotensoativo.

Fonte: Moura, 1997, p. 48

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados e o método adotado para a realização dos experimentos. Este último está exposto no diagrama a seguir:

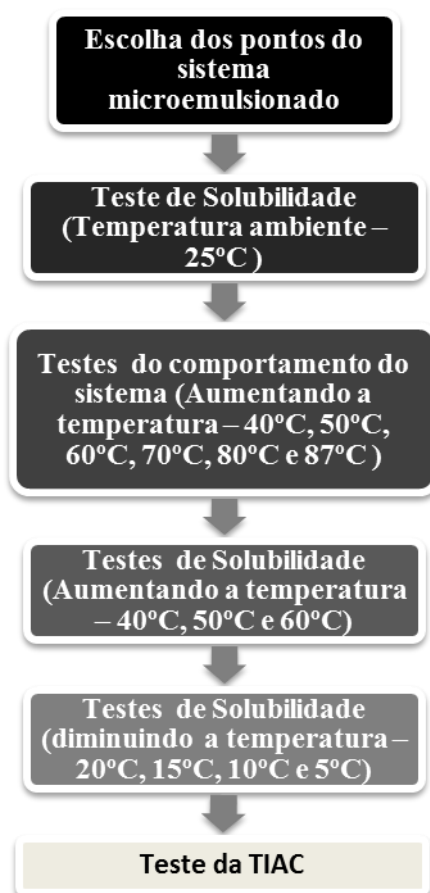


Figura 3.1 – Fluxograma das etapas de realização dos experimentos deste trabalho.

3.1 MATERIAIS

3.1.1 Unitol® L-90

Na microemulsão utilizada teve como tensoativo o Unitol®L-90 (não-iônico), produto da linha Unitol® L, fornecido pela Oxiteno (Brasil), obtido da reação de etoxilação de álcool laurílico, de origem natural, com óxido de eteno.

Sua fórmula geral é: $RO(CH_2CH_2O)_xH$, onde "R" é a cadeia carbônica do álcool laurílico e "X" é o grau médio de etoxilação das moléculas (número médio de moles de eteno).

Os produtos da linha Unitol® L apresentam propriedades variáveis e podem ser utilizados como agentes emulsionantes, detergentes, melhoradores de solubilização, e intermediários na síntese de outros agentes tensoativos, dependendo do seu equilíbrio hidrofílico-lipofílico. Esse equilíbrio é aumentado com aumento da hidrofília provocada pela cadeia de óxido de eteno, ao passo que o caráter lipofílico, proveniente da cadeia carbônica do álcool, é diminuída.

3.1.2 Querosene e Água

O querosene utilizado nesse experimento é uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos, olefínicos, e aromáticos, um líquido incolor com odor característico. Sua composição é de no mínimo 70% de hidrocarbonetos parafínicos, no máximo 20% de aromáticos e no máximo 5% de olefínicos. Com faixa de destilação de 150 a 300 °C (a 760 mmHg) e densidade de 0,760 a 0,840 g/cm³ (a 20/4°C). Apresenta ponto de fulgor a 40°C.

A água utilizada para a síntese da microemulsão foi água de torneira (ADT).

3.1.3 Butanol

O Butanol é um álcool popularmente chamado de álcool butílico, com quatro átomos de carbono em sua cadeia molecular, representado por $C_4H_{10}O$. É utilizado como solvente e combustível.

É um líquido claro, com cheiro sufocante, não residual, solúvel em etanol, metanol e outros solventes orgânicos. É pouco solúvel em água. Pode ser utilizado: como solvente latente para tiner e tinturas; para produção de tintas de impressão; auxiliar para a indústria de colorantes; agente desidratante (nas destilações azeotrópicas); ingrediente nas fórmulas dos detergentes; solvente para a fabricação de

explosivos a base de nitrocelulose, para a fabricação de couros artificiais, de filmes a base de acetato de celulose e de raíom.

Neste trabalho, assim como vem sendo utilizado em outros, o butanol irá desempenhar o papel de cotensoativo. Portanto, dará maior estabilidade ao sistema.

3.1.4 Parafina RLAM 140/145®

Produzida, entabulada/pulverizada e embalada na Refinaria RLAM - BA. Conhecida como parafina Macro da Bahia. Considerada a melhor parafina do mundo devido a sua alta qualidade e por possuir baixo teor de óleo, até 1%. Não é permitida sua utilização em alimentos, cosméticos ou remédios.

		Número: 5081-2004		
CERTIFICADO DE ENSAIO		CÓPIA		
Produto: PARAFINA 140/145-1 GRN		Código: PB81C		
Local de amostragem: TQ 2201743 Data/hora da amostragem: 01/12/2004 04:40:00 Data/hora do Recebimento: 01/12/2004 12:36:32		Laboratório: RLAM Endereço: RODOVIA BA 523, KM 4 Tel: (071) 6042895 Fax: (071) 6011014		
Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
TEMPERATURA OBSERVADA	X 076	Anotar	70.0	grau C
COR SAYBOLT	D 156	+20 min.	+28	
DENSIDADE A TEMPERATURA OBSERVADA	D 1298	Anotar	0.7795	
PENETRACAO	D 1321	15 max.	10.0	0,1 mm
TEOR DE OLEO	D 721	1.0 max.	0.65	% massa
PONTO DE FULGOR	D 92	Anotar	244	grau C
PONTO DE FUSAO	D 87	60.0 a 62.8	61.65	grau C
Notas:				

Figura 3.2 – Especificações da parafina utilizada RLAM 140/145.

3.2 MÉTODO

3.2.1 Escolha dos Pontos da Microemulsão

Com base no trabalho de Dantas et al (2010), que estudou o uso de sistemas microemulsionados para solubilização de frações pesadas de petróleo, foi escolhido um sistema que apresentou maior região de microemulsão com o intuito de encontrar a

maior faixa de concentração para se trabalhar com diversas configurações, e que utilizasse querosene como fase óleo, como era o interesse do presente trabalho.

Dantas et al (2010) avaliaram as seguintes microemulsões: Unitol L 90 (T) + butan-1-ol (C) + água de torneira (ADT) + querosene (O), Unitol L 90 (T) + butan-1-ol (C) + água de torneira (ADT) + xileno, Unitol L 90 (T) + butan-1-ol (C) + água de torneira (ADT) + mistura de 90% querosene/10% xileno e Unitol L 90 (T) + butan-2-ol (C) + água de torneira (ADT) + xileno, dos quais o primeiro foi escolhido para ser estudado neste trabalho.

Abaixo, o diagrama ternário do sistema escolhido.

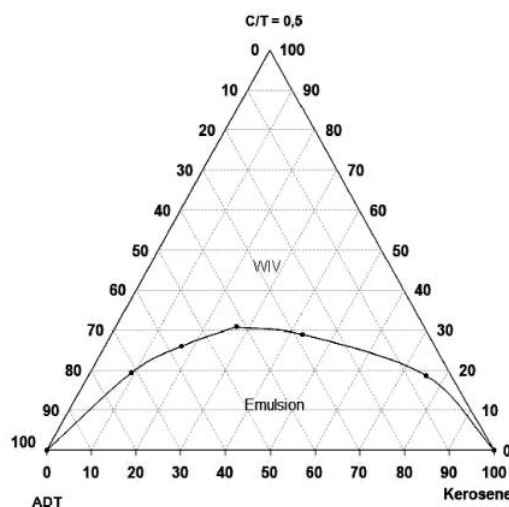


Figura 3.3 – Diagrama de fases pseudo-ternário do sistema: Unitol L 90 (T) + butan-1-ol (C) + água de torneira (ADT) + querosene (O).

Fonte: de Catro Dantas et al (2010), p. 2312

Uma vez determinado o sistema, foram escolhidos 6 pontos no diagrama, localizados em faixas de interesse para o presente estudo, a fim de traçar um perfil de comportamento desse sistema como solubilizante de parafina, variando sua temperatura e sua composição.

Inicialmente, para reproduzir os pontos escolhidos, foi pesado (para cada ponto) em balanço de alta precisão um volume de 10 ml, ou seja, 10 g de microemulsão (considerando que a densidade do sistema é aproximadamente igual à da água), o qual foi adicionado a um béquer.

Em seguida adicionou-se 0,01 g de parafina em cada sistema, levando-o para agitação, em um tempo limite de 1h, antes do qual, se for observada completa solubilização já pode adicionar outra quantidade de 0,01 g de parafina, e isso se repete até que se atinja saturação, ou seja, até que o sistema fique turvo. Tal passo é feito à temperatura ambiente.

Tendo sido alcançado o valor da solubilidade da parafina de cada ponto, na temperatura ambiente, os sistemas na sua saturação foram submetidos a um banho termostático, às temperaturas de: 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 87°C, a fim de analisar a influência da temperatura na solubilidade e, assim, selecionar o ponto que apresentou melhor comportamento, ou seja, aquele se manteve homogêneo mesmo com a variação de temperatura, para servir como sistema de partida para os demais estudos.

O mesmo teste de solubilidade à temperatura ambiente foi feito para o querosene puro, utilizando, desta vez, somente 10g de querosene.

3.2.2 Teste da Solubilidade Aumentando a Temperatura

O próximo passo, já escolhida a microemulsão a ser utilizada, é analisar a solubilidade da parafina no querosene puro e nessa microemulsão, nas temperaturas de 40°C, 50°C e 60°C.

Isso é feito adicionando a parafina aos sistemas de microemulsão e querosene, os quais se encontram sob agitação e temperatura constantes, no Banho Maria Dubnoff com Agitação Angular TECNAL® TE-0532, até que eles se tornem turvos. No banho, os béqueres são fixados por garras metálicas e deve-se tomar o cuidado de cobri-los com papel filme para evitar que eventuais gotículas de água destilada do banho caiam dentro do sistema e para evitar sua vaporização.

Em seguida é pesada a massa final dos sistemas e, sabendo a massa inicial antes de ter sido adicionada a parafina, por diferença é possível determinar quanto de parafina, aproximadamente, foi solubilizada, ou seja, qual a solubilidade naquela temperatura.

3.2.3 Teste da Solubilidade Diminuindo a Temperatura

Neste experimento, os sistemas de microemulsão e querosene puro foram submetidos às temperaturas de 20°C, 15°C, 10°C e 5°C por um banho de resfriamento.

As amostras foram alocadas em células de 50 ml, acopladas ao Banho Termostático Julabo® Modelo F33 – MC, como mostra a figura a seguir:



Figura 3.4 – Aparato experimental para realização dos testes de solubilidade de parafina nas temperaturas 20, 15, 10 e 5°C.

A massa das amostras foi adquirida da mesma maneira que no experimento de aquecimento, exceto da parafina que, nesse caso, foi adicionada a cada 0,01g e assim pôde ser somada.

3.2.4 Avaliação da TIAC

O mesmo aparato experimental utilizado no teste para diminuição da temperatura foi utilizado neste ponto, acrescentando apenas termômetros INCOTERM® com faixa de medição de -10°C a 6°C que, encaixados em rolhas de plástico, foram posicionados sobre a abertura superior das células de modo coaxial, para que pudessem medir a temperatura das amostras.

Este experimento consistiu em, primeiramente, sintetizar as amostras de uma maneira tal que sua quantidade fosse suficiente para que o termômetro tivesse um bom contato com a mesma, sem comprometer sua leitura. Logo, diferentemente dos demais experimentos, neste se produziu uma microemulsão de 50 ml (volume total da célula). Adicionou-se à amostra uma quantidade de parafina correspondente a 4% da massa total. O mesmo foi feito para querosene puro.

Quando preparadas, as amostras foram então colocadas nas células onde foram submetidas a um banho a 60°C e diminuindo até que seja observada a turvação,

anotando-se o ponto onde isso acontece, prestando atenção aos termômetros cada vez que for abaixada em 1°C a temperatura das amostras.



Figura 3.5 – Aparato experimental para realização do teste da TIAC.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A análise dos resultados será feita para cada experimento, separadamente; podendo, algumas vezes, fazer conexões quando acontecerem observações afins entre experimentos diferentes.

4.1 ESCOLHA DOS PONTOS DO SISTEMA MICROEMULSIONADO

A partir do diagrama da figura 1 foram escolhidos pontos na região de microemulsão, e observados os seus respectivos comportamentos quanto à temperatura ambiente e sob aumento de temperatura (40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 87°C). A partir daí, foram calculados, também, os valores das suas solubilidades à temperatura ambiente.

4.1.1 Ponto1

Tabela 4.1 – Composição mássica do Ponto 1.

Ponto 1			Massa (g)	Mmedida
		T	1,16	1,1712
C/T	17,5%	C	0,58	0,5209
Água	2,5%	O	8	7,9023
Óleo	80%	A	0,26	0,2627

Este ponto pertence à região rica em óleo do diagrama ternário. Logo, como era de se esperar, pelo fato da parafina ser solúvel em óleo, apresentou uma boa solubilidade da parafina na temperatura ambiente, quando saturou após ter sido adicionado **0,4263 g** de parafina. Assim, sua solubilidade, representada por “s”, é dada por:

$$s = \frac{\text{massa de parafina (g)}}{\text{massa do sistema (g)}} \quad (3)$$

$$s = \frac{0,4263g}{10g \text{ microemulsão}}$$

Depois, quando submetido ao aquecimento, o sistema de microemulsão com parafina, que ora estava turvo na temperatura ambiente, ficou **límpido** nas temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C, 80°C e 87°C; ou seja, manteve solúvel a parafina.

4.1.2 Ponto 2

Tabela 4.2 – Composição mássica do Ponto 2.

Ponto 2			Massa (g)	Mmedida
		T	2	1,9987
C/T	30%	C	1	1,0164
Água	2,5%	O	6,75	6,7696
Óleo	67,5%	A	0,25	0,272

O segundo ponto foi escolhido também na região rica óleo, mas mantendo a mesma quantidade de água e aumentando a concentração de C/T para se observar como seria seu comportamento.

Na temperatura ambiente, o sistema saturou (ficou turvo), à massa de **0,4245 g** de parafina adicionada; apresentando um comportamento semelhante ao do Ponto 1; o que era de se esperar, já que ambos são ricos em óleo. Porém, vale ressaltar que o Ponto 1 é mais vantajoso para uso em grande escala do que o Ponto 2 no que diz respeito a gastos; tendo em vista que ambos apresentaram solubilidades próximas, mas o Ponto 1 utilizou menos tensoativo, que é um produto químico com valor comercial considerável. Sua solubilidade foi:

$$s = \frac{0,4245g}{10g \text{ microemulsão}}$$

Da mesma maneira, quando submetido a aquecimento, o sistema ficou **límpido**.

4.1.3 Ponto 3

Tabela 4.3 – Composição mássica do Ponto 3.

Ponto 3			Massa (g)	Mmedida
		T	2	1,9942
C/T	30%	C	1	1,0030
Água	10%	O	6	6,0398

Óleo	60%	A	1	1,0271
------	-----	---	---	--------

O ponto 3 escolhido ainda pertence à região rica em óleo, mas agora foi mantida a concentração de C/T e aumentada a concentração de água para observar como o sistema se comporta.

Na temperatura ambiente, o sistema saturou (ficou turvo) à massa de **0,3300 g** adicionada. Essa diminuição na solubilidade comparada aos Pontos 1 e 2 era esperada, uma vez que a parafina é insolúvel em água. Sua solubilidade é de:

$$s = \frac{0,3300g}{10g \text{ microemulsão}}$$

Para o teste com aquecimento, o sistema com parafina adicionada, que se matinha turvo à temperatura ambiente, ficou **límpido** no decorrer do aquecimento (40°C, 50°C, 60°C e 70°C) até a temperatura de 80°C, quando **turvou** e se manteve assim na última temperatura medida, a 87°C. Tal fato se deve à instabilidade da microemulsão nessa proporção diante de temperaturas elevadas. Por esse motivo este ponto foi descartado.

4.1.4 Ponto 4

Tabela 4.4 – Composição mássica do Ponto 4.

Ponto 4			Massa (g)	Mmedida
		T	2,33	2,3408
C/T	35%	C	1,17	1,1882
Água	20%	O	4,5	4,5040
Óleo	45%	A	2	2,0004

Este ponto foi escolhido na região intermediária do diagrama, onde as proporções de óleo, água e razão C/T são próximas entre si, a fim de avaliar a influência da temperatura na solubilidade de parafina com essas proporções.

Quando preparado (na temperatura ambiente), o sistema se apresentou **turvo**, ou seja, como se não fosse pertencente à região de microemulsão. Talvez, o que tenha ocasionado tal problema tenha sido a proximidade do ponto à curva que delimita as

regiões, o que, por alguns décimos de massa adicionada além do esperado, o tirou da região de microemulsão.

Contudo, a fim de avaliar se era mesmo esse o problema ou se acontecia porque o sistema era instável com a temperatura, ainda foi adicionada parafina (0,0135 g) para analisar a sua solubilidade com a temperatura.

Neste ponto foi possível observar que durante o aquecimento o sistema se mostrou límpido de 40°C, passando por 50°C, 60°C e 70°C, quando turvou. Logo, nota-se que este ponto foi instável com a temperatura, sendo, então, descartado do interesse em novos estudos.

4.1.5 Ponto 5

Tabela 4.5 – Composição mássica do Ponto 5.

Ponto 5			Massa (g)	Mmedida
		T	2,33	2,3419
C/T	35%	C	1,17	1,1739
Água	30%	O	3,5	3,5062
Óleo	35%	A	3	3,0160

O mesmo comportamento do Ponto 4 foi observado no ponto 5. Isso já era esperado, haja vista que pertencem a uma região do ternário com composições bem próximas e desfavoráveis para a solubilidade de parafina.

Do mesmo modo, ainda foi adicionada parafina (0,0157 g) para analisar a sua solubilidade com o aumento da temperatura, quando também foi notado o mesmo comportamento do Ponto 4. Por isso, este ponto também foi descartado.

4.1.6 Ponto 6

Tabela 4.6 – Composição mássica do Ponto 6.

Ponto 6			Massa (g)	Mmedida
		T	1,33	1,3398
C/T	20%	C	0,665	0,6687
Água	75%	O	0,5	0,5046
Óleo	5%	A	7,5	7,5709

Este ponto é um representante da região rica em água do ternário. Como era de se esperar, já que a parafina é insolúvel em água, na temperatura ambiente o sistema se manteve transparente (uma vez que é uma microemulsão), mas com cristais da parafina adicionada (0,0167g) em suspensão, mesmo depois de ser agitado por 1h.

Quando submetido às temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 87°C, o sistema permaneceu límpido e com cristal presente até a temperatura de 70°C, quando turvou. Porém, com um pouco de agitação, o sistema voltou a ser límpido.

O que se pode concluir desse comportamento é que, nesta proporção, rica em água, a microemulsão não solubiliza parafina. Portanto, também este ponto foi descartado.

Por fim, descartados os Pontos 3, 4, 5 e 6, nos restou os Pontos 1 e 2, dos quais somente um poderia ser escolhido para os demais estudos, por questão de praticidade. O critério para escolha foi, então (já que ambos pertenciam a uma mesma região), em qual deles seria necessário utilizar menos tensoativo, que é um produto químico relativamente caro. Assim, como no primeiro ponto a razão C/T correspondia a 17,5% em massa da microemulsão, ao passo que no segundo ponto representava 30%, o **Ponto 1** foi escolhido.

A partir daqui, este ponto, que apresentou maior eficiência como solubilizante, mantendo-se homogêneo mesmo com as variações na temperatura, será o sistema base de microemulsão sobre o qual será estudada a influência da temperatura na sua capacidade de solubilização de parafina. O mesmo será feito também, para efeito comparativo, com o sistema de querosene puro.

4.2 TESTE DA SOLUBILIDADE AUMENTANDO A TEMPERATURA

O aquecimento aumenta a hidrofília do emulsificante, que irá absorver mais água do que óleo na fase microemulsão, ocasionando aumento de volume da fase óleo. Com esse aumento do óleo, devido ao fato dele ser a fase solubilizante de parafina, pode-se dizer que o aumento da temperatura acarreta na maior solubilização. Logo, partindo desse pressuposto, a quantidade de parafina adicionada em temperaturas maiores do que a ambiente deve ser maior do que nessas condições. Assim, para os experimentos feitos neste ponto, à microemulsão e ao querosene já era adicionada,

inicialmente, aproximadamente 0,4g de parafina (correspondente a sua solubilidade na temperatura ambiente) e a partir daí crescendo até atingir sua saturação.

4.2.1 Microemulsão

Com base no Ponto 1, que determina as proporções da microemulsão da seguinte forma:

Tabela 4.7 – Composição mássica do Ponto 1 adotado.

Ponto 1			Massa (g)
C/T	17,5%	T	1,16
Água	2,5%	C	0,58
óleo	80%	O	8
		A	0,26

foram medidas massas para reproduzir a microemulsão em 3 béqueres enumerados respectivamente para cada temperatura à qual foi submetido no banho termostático.

Os valores pesados de massa e, principalmente, a massa de parafina adicionada - que é o que se deseja saber deste experimento para se conhecer a solubilidade em cada temperatura -, estão listados na tabela abaixo:

Tabela 4.8 – Relação de massas da microemulsão e da parafina para o teste de aquecimento.

	Massa (g)		
	40°C	50°C	60°C
Vazio	46,5233	54,3328	58,5653
Tensoativo	1,1801	1,1784	1,1796
Cotensoativo	0,5902	0,6107	0,6026
Óleo	8,0148	8,0135	8,0042
Água	0,2847	0,2737	0,2760
Parafina ¹	0,4001	0,4150	0,4185
Total final	58,1043	71,9038	99,0695
Parafina ²	1,1111	7,0797	30,0233

Onde “Vazio” diz respeito à massa do béquer vazio, “Parafina ¹” à parafina adicionada inicialmente e “Parafina ²” à massa de parafina final, que é conseguida a partir do seguinte cálculo:

$$Parafina^2 = Total\ final - \sum Vazio, Tensoativo, Cotensoativo, Óleo, Água, Parafina^1 \quad (4)$$

Com isso, é possível obter as solubilidades da microemulsão variando as temperaturas, como mostra a tabela abaixo:

Tabela 4.9 – Solubilidade da parafina na microemulsão no teste de aquecimento.

	40°C	50°C	60°C
Solubilidade	$\frac{1,1111 \text{ g}}{10 \text{ g micro}}$	$\frac{7,0797 \text{ g}}{10 \text{ g micro}}$	$\frac{30,0233 \text{ g}}{10 \text{ g micro}}$

É possível notar, analisando a tabela, que a solubilidade da parafina na microemulsão cresce, em média, cinco vezes a cada acréscimo de 10°C na temperatura.

4.2.2 Querosene

Para a realização deste experimento com querosene, antes foi observada a sua solubilidade na temperatura ambiente. Isso é feito da mesma maneira que com a microemulsão, diferenciando-se apenas no fato que aqui se utiliza 10g de querosene puro. Na tabela abaixo estão listadas as massas medidas para a reprodução do sistema e quanto de parafina foi adicionada até que ele ficasse turvo.

Tabela 4.10 – Relação de massas do querosene e da parafina no teste de solubilidade à temperatura ambiente.

Massa (g)	
25°C	
Vazio	52,7831
Óleo	10,0028
Parafina	0,5569

A partir desse valor de parafina adicionado é possível saber qual a sua solubilidade no querosene sob a temperatura ambiente, dada por:

$$s = \frac{0,5569 \text{ g}}{10 \text{ g óleo}}$$

e qual a medida de parafina a partir da qual se pode trabalhar adicionando-a ao sistema. Isto porque o aumento de temperatura, também para o querosene, favorece a

solubilidade da parafina, já que as moléculas de ambas as fases se encontram mais agitadas e por isso aumentam o seu contato. Porém, esse aumento de solubilidade acontece até um certo limite, como pode ser comprovado pelos resultados obtidos do aquecimento mostrados na tabela a seguir:

Tabela 4.11 – Relação de massas do querosene puro e da parafina para o teste de aquecimento.

	Massa (g)		
	40°C	50°C	60°C
Vazio	52,3861	68,0596	68,8362
Óleo	10,0102	10,0180	10,0194
Parafina ¹	0,5645	0,5514	0,5201
Total final	59,6555	80,6783	85,8576
Parafina ²	-3,3053	-1,9507	6,4819

Utiliza-se aqui também a Equação (4) para se chegar à quantidade de parafina solubilizada.

Nota-se que há uma diminuição na massa do sistema quando este alcança as temperaturas de 40°C e 50°C. Isso ocorre porque o ponto de fulgor do querosene, ou seja, a menor temperatura na qual esse combustível libera vapor em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável, é de 40°C. Isso quer dizer que a partir desta temperatura, o querosene que ora estava líquido sai do sistema na forma de vapor. Logo, há uma perda de massa.

O ponto a 60°C foge desse comportamento porque a partir daí a parafina utilizada RLAM 140/145, que tem ponto de fusão aproximadamente de 61,65°C, uma vez no estado líquido, torna-se um importante solubilizante da parafina sólida que continua a ser adicionada.

4.3 TESTE DA SOLUBILIDADE DIMINUINDO A TEMPERATURA

4.3.1 Microemulsão

Os valores pesados para a reprodução da microemulsão utilizada para esse experimento e a massa de parafina nesse sistema estão listados na tabela abaixo:

Tabela 4.12 – Relação de massas da microemulsão e da parafina para o teste de resfriamento.

	Massa (g)			
	20°C	15°C	10°C	5°C
Vazio	54,754	48,4887	45,19704	55,89158
Tensoativo	1,1641	1,1627	1,17567	1,17565
Óleo	8,0057	8,0339	8,0109	8,00903
Água	0,2735	0,2693	0,2774	0,263
Parafina	0,051	0,0232	0,0117	0,00623

É possível observar que a solubilidade diminuiu com a temperatura; o que era de se esperar, já que acontece o inverso do aumento da temperatura, quando o volume de óleo é expandido, conseqüentemente, por afinidade, mais parafina é solubilizada.

4.3.2 Querosene

Tabela 4.13 – Relação de massas do querosene puro e da parafina para as temperaturas de 20, 15, 10 e 5°C.

	Massa (g)			
	20°C	15°C	10°C	5°C
Vazio	48,3369	51,4157	54,15194	57,17333
Óleo	10,0096	10,0012	10,0170	10,01718
Parafina	0,044	0,0228	0,01162	0,00598

Também para o querosene a queda de temperatura desfavoreceu a solubilidade da parafina.

4.3.3 Microemulsão *versus* Querosene

A partir da tabela abaixo é possível notar que a microemulsão apresentou maior solubilidade de parafina nas temperaturas menores, em relação ao querosene. Mesmo sendo a diferença entre eles não tão expressiva, ainda são valores consideráveis, uma vez que estamos tratando de medidas de massa na ordem de dezena de miligrama.

Assim como a solubilidade diminui com a temperatura para ambos, também a diferença entre as suas solubilidades diminui, o que nos leva a crer que a taxa de queda na solubilidade é maior na microemulsão do que no querosene puro.

Tabela 4.14 – Relação das solubilidades do querosene puro e da microemulsão nas temperaturas 20, 15, 10 e 5°C.

	Solubilidade		
	Microemulsão	Querosene	Diferença
20°C	0,051	0,044	0,007
15°C	0,0232	0,0228	0,0004
10°C	0,0117	0,01162	0,0001
5°C	0,0062	0,0060	0,0003

4.4 AVALIAÇÃO DA TEMPERATURA

Para este experimento foram calculadas as massas de cada amostra para o volume de 50 ml, de acordo com as suas respectivas densidades. Isto é, para a microemulsão, a massa pesada foi de 50g, já que já vinha sendo adotada a sua densidade como igual à da água (1 g/cm³); e para o querosene, a massa foi pesada considerando sua densidade como sendo igual a 0,84 g/cm³ (como diziam suas especificações).

Dessa maneira, foram obtidos os seguintes valores:

- ✓ Para a microemulsão:

Tabela 4.15 – Relação das massas da microemulsão para o teste da TIAC.

MICROEMULSÃO	Mponto	Mmedida
Tensoativo	4,958333	4,9589
Cotensoativo	2,479167	2,4896
óleo	34	34,0087
Água	1,0625	1,0709

Porém, essa quantidade ultrapassou o volume da célula. Então, para saber quanto foi utilizado, pesou-se o que não foi para célula e pela diferença do total, chegou-se à massa de microemulsão que foi:

$$massa_{microemulsão} = 32,5213 \text{ g}$$

Sabendo que esse valor deve equivaler a 96% da mistura, para obter quanto de parafina deve ser adicionado faz que:

$$32,5213 \text{ g} \rightarrow 96\%$$

$$\text{parafina} \rightarrow 4\%$$

$$\text{parafina} = 1,77 \text{ g}$$

Seu valor pesado foi de:

	Mponto	Mmedida
Parafina	1,77	1,7793

✓ Para o querosene puro

Sabendo que sua densidade é igual a $0,84 \text{ g/cm}^3$ e que o volume que deve ocupar é de 50 ml, sua massa achada por:

$$\text{massa} = \text{densidade} \times \text{volume}$$

$$\text{massa}_{\text{óleo}} = 0,84 \times 50$$

$$\text{massa}_{\text{óleo}} = 42,5 \text{ g}$$

Porém, essa quantidade ultrapassou o volume da célula. Então, para saber quanto foi utilizado, pesou-se o que não foi para célula e pela diferença do total, chegou-se à massa de querosene na célula, que foi:

$$\text{massa}_{\text{óleo}} = 26,8105 \text{ g}$$

Sabendo que esse valor deve equivaler a 96% da mistura, para obter quanto de parafina deve ser adicionado faz que:

$$26,8105 \text{ g} \rightarrow 96\%$$

$$\text{parafina} \rightarrow 4\%$$

$$\text{parafina} = 112 \text{ g}$$

Seu valor pesado foi de:

	Mponto	Mmedida
Parafina	1,12	1,1284

A figura abaixo mostra o aspecto esbranquiçado da amostra quando atinge a sua TIAC.



Figura 4.1 – Aspecto da turvação quando o sistema alcança a TIAC.

A temperatura mínima na qual apareceu o primeiro cristal de parafina nas amostras, ou seja, a TIAC, para cada sistema foi:

	Microemulsão	Querosene
TIAC	32°C	31°C

Nota-se que o querosene apresentou menor TIAC. Tal fato nos leva a pensar na possibilidade da microemulsão não agir como diminuidora da TIAC. Porém, para se chegar a essa conclusão necessitaria de mais evidências experimentais, já que este experimento foi realizado somente uma vez e, entre outros tipos de erros, pode ter havido o erro provocado pela paralaxe.

5. CONCLUSÃO

Através da realização deste trabalho foi possível concluir que, embora o querosene tenha solubilizado mais parafina do que a microemulsão na temperatura ambiente, esta última se apresentou como sendo mais eficiente como solubilizante. Isto porque a microemulsão teve seu poder solubilizante aumentado com a temperatura, ao passo que o querosene foi vaporizado com o aquecimento.

Também nas temperaturas de 20, 15, 10 e 5°C a microemulsão apresentou maiores vantagens quanto ao seu uso como solubilizante de parafina do que o querosene, pois, apesar de ter tido uma taxa de queda na sua solubilidade maior do que a do óleo puro, ainda apresentou maior capacidade de solubilização. Este aspecto é especialmente importante, pois atinge um ponto crucial da deposição de parafina nas tubulações de produção de petróleo, principalmente *offshore*: a necessidade de enfrentar baixas temperaturas (como, por exemplo, a da água do mar, a 4°C) e não formar cristais, ou seja, manter solubilizada a parafina na mistura de petróleo. Isso nos leva a crer que, com o desenvolvimento de mais estudos sobre esse sistema de microemulsão, sobre suas características reológicas e como ele age na parafina, é possível que ele possa vir a ser uma fonte alternativa de deposição de cristais de parafina.

Quanto à avaliação da TIAC feita neste trabalho, não é possível afirmar com certeza que a microemulsão em questão não age como diminuidora da TIAC, haja vista os erros experimentais provenientes da falta de repetitividade e reprodutibilidade neste trabalho. Porém, ainda se pode levantar a hipótese de que essa microemulsão age sobre a solubilização da parafina de uma maneira que não seja pela diminuição da TIAC, o que poderá ser fruto de estudos futuros.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-SABAGH, A. M. et al. Synthesis and Evaluation of Some Novel Polymeric Surfactants Based on Aromatic Amines Used as Wax Dispersant for Waxy Gas Oil. **Journal Of Dispersion Science And Technology**, Nasr City, Cairo, Egypt, v. 28, n. , p.976-983, 2007.

AZEVEDO, L. F. A.; Teixeira, A. M.. A critical review of the modeling of wax deposition mechanisms. **Journal Of Dispersion Science And Technology**, Rio de Janeiro, v. 21, n. , p.393-408, 2003. *Petroleum Science And Technology*.

CARMEN GARCÍA, M., 2001. Paraffin deposition in oil production. In: SPE Production and Operations Symposium. Houston, 2001. Society of Petroleum Engineers Inc.

CORRERA, S. et al. Calculating Deposit Formation in the Pipelining of Waxy Crude Oils. **Meccanica**, Italy, v. 42, n. , p.149-165, abr. 2007.

DANTAS, Tereza Neuma de Castro et al. Use of Microemulsion Systems in the Solubilization of Petroleum Heavy Fractions for the Prevention of Oil Sludge Waste Formation. **Energy Fuels**, Web, n. , p.2312-2319, 12 Não é um mês valido! 2009. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef900952y>>. Acesso em: 10 mar. 2013.

DONG, L. et al. Chemical Control Techniques for the Paraffin and Asphaltene Deposition. In: SPE International Symposium on Oilfield Chemistry. Houston, 2001. Society of Petroleum Engineers Inc.

FASANO, A.; Fusi, L.; Correra, S. Mathematical models for waxy crude oils. **Meccanica**. v.39, p.441–482, out. 2004.

FUSI, L. On the stationary flow of a waxy crude oil with deposition mechanisms. **Nonlinear Analysis: Theory, Methods e Applications**. v.53, p.507–526, mai. 2003.

GOMES, Diego Angelo de Araújo. **APLICAÇÃO DE MICROEMULSÕES NA SOLUBILIZAÇÃO DE FRAÇÕES PESADAS DE PETRÓLEO**. 2009. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

GROFFE, D. et al. A wax inhibition solution to problematic fields: a chemical remediation process. **Petrol. Sci. Technol.**, Denmark, v. 19, n. , p.205-217, 2001.

HOLMBERG, K. et al. Surfactants and polymers in aqueous solutions. **Sweden: John Wiley & Sons, Göteborg**, 2. ed., v. 20, p. 367-370, jan. 2002.

HUANG, Zhenyu et al. A fundamental model of wax deposition in subsea oil pipelines. **American Institute Of Chemical Engineers (aiche)**, Texas, v. 57, n. 111, p.2955-2964, nov. 2011.

JANG, Yun Hee et al. Wax Inhibition by Comb-like Polymers: Support of the Incorporation–Perturbation Mechanism from Molecular Dynamics Simulations. **American Chemical Society**, Houston, v. 111, n. , p.13173-13179, 2 nov. 2007.

JENNINGS, D.W.; Breitigam, J. Paraffin inhibitor formulations for different application environments: from heated injection in the desert to extreme cold arctic temperatures. **Energy Fuels**, Texas, v. 24, p.2337-2349, 16 nov. 2009.

KELLAND, M.A., 2009. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. CRC Press.

LEIROZ, A.T.; Azevedo, L.F.A. Studies on the mechanisms of wax deposition in pipelines. In: Offshore Technology Conference. Houston, 2005. Offshore Technology Conference.

MAHMOUD, S. A.; Khidr, T.T.; Ghuiba, F. M.. Studies on the Influence of Cationic Surfactant Chemical Additives on Wax Deposition. **Petroleum Science And Technology**, Nasr City, Cairo, Egypt, v. 24, n. , p.1115-1124, 2006.

MANKA, J.S., Ziegler, K.L., 2001. Factors affecting the performance of crude oil wax-control additives. **Society of Petroleum Engineers**. In: SPE Production and Operations Symposium. Oklahoma, 2001.

MOURA, Maria Carlenise Paiva de Alencar. **Otimização do Processo de Recuperação do Cromo de Efluentes de Curtumes por Microemulsões no Extrator Morris**. 1997. 138 f. Dissertação (Mestrado) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 1997.

SALLES, W. F. L. “*Sistemas Microemulsionados para solubilização de depósitos parafínicos*”. 2000. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SONI, H. P.; Kiranbala; Bharambe, D. P.. Performance - based design of waxy crystal growth inhibitors. Energy Fuels, Gujarat, v. 22, n. , p.3930-3938, 17 set. 2008.

VAZ, J. C. B., Mohamed, R. S., Oliveira, M. G. “Cristalização de Parafinas, formação de organogéis e escoamento em oleodutos”. Boletim Técnico Petrobrás, Rio de Janeiro, v. 46 (1/2), p. 21-36, jan/jun, 2003