

## *Tese de Doutorado*

# **ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DE PARAFINAS EM SISTEMAS SOLVENTES/TENSOATIVOS/ÁGUA**

**Erika Adriana de Santana Gomes**

**Natal, dezembro de 2009**

**Erika Adriana de Santana Gomes**

**ESTUDO DA CRISTALIZAÇÃO DE PARAFINAS EM  
SISTEMAS SOLVENTES/TENSOATIVOS/ÁGUA**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Química, sob a orientação do Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e co-orientação do Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Natal / RN  
Dezembro / 2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila  
Mamede

Gomes, Erika Adriana de Santana.

Estudo da cristalização de parafinas em sistemas  
solvente/tenssoativos/água / Erika Adriana de Santana Gomes. – Natal,  
RN, 2009.

221 f.

Orientador: Eduardo Lins de Barros Neto.

Co-orientador: Afonso Avelino Dantas Neto.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do  
Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em  
Engenharia Química.

1. Parafina – Tese. 2. Temperatura – Tese. 3. Cristalização –  
Tese. 4. Microemulsão – Tese. 5. Tenssoativo – Tese. 6. Modelagem –  
Tese. 7. Termodinâmica – Tese. I. Barros Neto, Eduardo Lins. II.  
Dantas Neto, Afonso Avelino. III. Universidade Federal do Rio  
Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 665.7.033.22(043.2)

**GOMES, Erika Adriana de Santana** - Estudo da Cristalização de parafinas em sistemas solventes/tensoativos/água. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, RN, Brasil.

**Orientador:** Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

**Co-orientador:** Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

**Resumo:** A TIAC é a temperatura de início do aparecimento dos cristais de parafina. Nesta temperatura os primeiros cristais de parafina são formados, pelo resfriamento de sistemas parafina/solventes. As parafinas são compostas de uma mistura de hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular. A remoção de parafinas dos poços e das linhas de produção significa um custo adicional ao petróleo produzido, portanto solubilizar estes depósitos formados decorrentes das modificações termodinâmicas tem sido um desafio constante das empresas exploradoras de petróleo. Este estudo alia a solubilização parafínica por sistemas microemulsionados, à determinação da TIAC dos sistemas parafina/solvente e a atuação do tensoativo na redução da cristalização. Utilizaram-se os métodos: reológico e o do sinal fotoelétrico, validando este último o qual foi desenvolvido visando aperfeiçoar os dados obtidos devido a sensibilidade do equipamento utilizado. Métodos desenvolvidos para descrição da precipitação da cera estão frequentemente em pobre concordância com os dados experimentais; eles tendem a subestimar a quantidade de cera às temperaturas abaixo do ponto de turbidez. Foram aplicados os métodos de Won e o da solução ideal aos dados de TIAC da parafina obtidos em sistemas com solventes, sendo melhor representado pela segunda interação do método de Won com os solventes: nafta, hexano e LCO. Foi observado que os resultados de TIAC obtidos pelo sinal fotoelétrico quando comparados com a viscosidade, ocorrem antecipadamente, demonstrando a maior sensibilidade do método desenvolvido. O tensoativo iônico reduziu a viscosidade dos sistemas parafínicos, pois ele atuou modificando a estrutura cristalina, conseqüentemente o ponto de fluidez. As curvas que representam os dados experimentais da TIAC estão, de maneira geral, mais próximas da modelagem realizada pelo método de Won do que da solução ideal, pois este método subestima a curva de predição do início da temperatura de cristalização da parafina com os hidrocarbonetos. Isto ocorre porque a temperatura real medida foi a de cristalização, e a proposta pelos métodos é a de fusão.

---

<b>Palavras Chaves:</b>	Parafina	Temperatura	Cristalização
	Microemulsões	Tensoativo	Viscosidade
	Modelagem	Método fotoelétrico	Solventes
	termodinâmica		

---

Erika Adriana de Santana Gomes

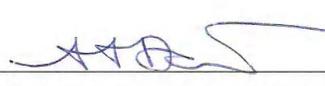
**Estudo da Cristalização de Parafinas em Sistemas: Solventes/Tensoativos/Água**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química - PPGEQ, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Aprovado (a) em 30 / dezembro / 2009



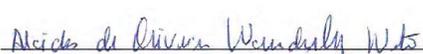
Prof (º) Dr (º) Eduardo Lins de Barros Neto  
Orientador (º) – UFRN



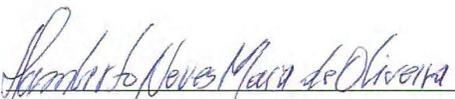
Prof (º) Dr (º) Afonso Avelino Dantas Neto  
Co-orientador (º) – UFRN



Prof (ª) Dr (ª) Tereza Neuma de Castro  
Dantas  
Membro Interno – UFRN



Dr (º) Alcides de Oliveira Wanderley Neto  
Membro Interno – UFRN



Prof (º) Dr (º) Humberto Neves Maia de  
Oliveira  
Membro Externo – UFRSA



Prof (º) Dr (º) Douglas do Nascimento  
Silva  
Membro externo – UNIFESP

## ABSTRACT

The WAT is the temperature at the beginning of the appearance of wax crystals. At this temperature the first wax crystals are formed by the cooling systems paraffin / solvents. Paraffins are composed of a mixture of saturated hydrocarbons of high molecular weight. The removal of petroleum from wells and the production lines means a surcharge on produced oil, thus solubilize these deposits formed due to modifications of thermodynamics has been a constant challenge for companies of oil exploration. This study combines the paraffin solubilization by microemulsion systems, the determination of WAT systems paraffin / solvent and performance of surfactant in reducing the crystallization. We used the methods: rheological and the photoelectric signal, validating the latter which was developed to optimize the data obtained due to sensitivity of the equipment used. Methods developed for description of wax precipitation are often in poor agreement with the experimental data, they tend to underestimate the amount of wax at temperatures below the turbidity point. The Won method and the Ideal solution method were applied to the WAT data obtained in solvent systems, best represented by the second interaction of Won method using the solvents naphtha, hexane and LCO. It was observed that the results obtained by WAT photoelectric signal when compared with the viscosity occur in advance, demonstrating the greatest sensitivity of the method developed. The ionic surfactant reduced the viscosity of the solvent systems as it acted modifying the crystalline structure and, consequently, the pour point. The curves show that the WAT experimental data is, in general, closer to the modeling performed by the method of Won than to the one performed by the ideal solution method, because this method underestimates the curve predicting the onset of paraffin hydrocarbons crystallization temperature. This occurs because the actual temperature measured was the crystallization temperature and the method proposes the fusion temperature measurement.

## DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais **Adelso e Maria do Carmo**, pelo apoio e dedicação, pois mesmo estando longe sempre me incentivaram e torceram para que eu conquistasse este objetivo.

As minhas irmãs **Andrea e Janaina** que juntas a mim sentem o maior orgulho desse sonho realizado e aos meus sobrinhos: **Vinícius, Lívia e Laura**, que fazem a minha vida mais alegre.

Ao meu esposo **Fernando Gomes** que aguentou todas as minhas loucuras durante a realização deste trabalho e, **principalmente**, ao maior incentivador **da minha vida o meu filho Gabriel** que passa toda energia e alegria que me fazem seguir em frente.

*A maravilhosa disposição e harmonia do universo só pode ter tido origem segundo o plano de um Ser que tudo sabe e tudo pode. Isto fica sendo a minha última e mais elevada descoberta.*

*(Isaac Newton)*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter estado presente em todos os momentos da realização deste trabalho me fazendo acreditar e lutar por meus objetivos.

Ao professor Eduardo Lins de Barros Neto, agradeço pela confiança e pela orientação neste trabalho, pois, apesar de suas inúmeras atividades, quando o consultei fui atendida pelo professor, orientador e amigo.

Ao professor Afonso Avelino Dantas Neto e a Carlenise Moura que acompanharam o desenvolvimento deste trabalho, contribuindo da melhor forma possível.

A professora Tereza Neuma de Castro Dantas pela contribuição, determinação e energia que fazem as coisas acontecerem e darem certo.

A Mazinha e Medeiros que fazem seus trabalhos com a maior dedicação, ajudando e torcendo para que dê tudo certo. Obrigada de coração!

As minhas amigas: Liana, Kelly, Paulinha, Klis, Shirley e ao amigo Klebson por simplesmente serem meus amigos e me ajudarem sempre.

Aos bolsistas e amigos: Flávia, Roseane e Ranieri que foram fundamentais para a realização deste trabalho, os agradeço de coração pela dedicação.

A todos os amigos do laboratório que me ajudaram a concluir este trabalho: André, Manoel, Joselice, Luiz, Syllus, Suzane, Alessandro, Batista, Paulino e muitos outros que por lá passaram pela companhia e amizade.

À Agência Nacional de Petróleo (ANP) que através do Programa de Recursos Humanos – PRH 14 pela bolsa de estudos concedida.

Aos professores do PPGEQ, que me adotaram nesta instituição onde eu me sinto em casa, e estiveram comigo durante a realização deste trabalho e não estão aqui citados, mas estarão sempre guardados na minha lembrança.

## Índice

Lista de figuras .....	x
Lista de tabelas .....	xv
Nomenclatura .....	xvi
<b>Capítulo 1 - Introdução Geral .....</b>	<b>2</b>
<b>Capítulo 2 - Aspectos Teóricos .....</b>	<b>6</b>
2.1 Aspectos teóricos sobre parafinas .....	6
2.2 Aspectos teóricos sobre tensoativos .....	22
2.3 Aspectos teóricos sobre microemulsões .....	28
2.4 Aspectos teóricos sobre modelagem do sistema de microemulsão .....	34
<b>Capítulo 3 - Estado da Arte .....</b>	<b>45</b>
3.1 Estado da arte sobre: parafinas, TIAC, viscosidade e modelagem termodinâmica .....	45
3.2 Tensoativos .....	52
3.3 Microemulsões .....	54
<b>Capítulo 4 – Metodologia Geral .....</b>	<b>57</b>
4.1 Materiais gerais .....	57
4.2 Equipamentos .....	59
4.3 Avaliação da solubilização da parafina, utilizando microemulsões .....	59
4.4 Determinação da TIAC da parafina por sinal fotoelétrico .....	65
4.5 Determinação da TIAC da parafina por reologia .....	67
4.6 Modelagem termodinâmica da TIAC da parafina .....	67
<b>Capítulo 5 - Resultados e Discussão .....</b>	<b>72</b>
5.1 Avaliação da solubilização da parafina, utilizando sistemas microemulsionados .....	72
5.2 Determinação da Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais (TIAC) em sistemas parafina/solventes .....	103
5.3 Estudo da influência do tensoativo não-iônico na Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais (TIAC) da parafina .....	114
5.4 Estudo de modelos termodinâmicos para o cálculo da TIAC (Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais) da parafina .....	127
<b>Capítulo 6 – Conclusões .....</b>	<b>141</b>
6.1 Avaliação da solubilização de parafinas, utilizando microemulsões .....	141
6.2 Determinação da Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais (TIAC) em sistemas parafina/solventes por sinal fotoelétrico e reologia .....	142

6.3 Estudo da influência do tensoativo não-iônico na Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais (TIAC) da parafina.....	143
6.4 Estudo de modelos termodinâmicos para o cálculo da TIAC da parafina .....	143
<b>Capítulo 7 – Referências Bibliográficas .....</b>	<b>146</b>
<b>Anexo A – Diagramas pseudoternários.....</b>	<b>160</b>
<b>Anexo B – Estudo reológico de sistemas parafina/tensoativo.....</b>	<b>170</b>
<b>Anexo C – Artigo publicado na Revista BJPG .....</b>	<b>194</b>

## Lista de figuras

Figura 2.1 - Ângulo de contato entre óleo/água/ sólido.....	13
Figura 2.2 - Superfícies molháveis por: (A) água, (B) óleo.....	14
Figura 2.3 - Curvas de viscosidade de fluido: (A) newtoniano; (B) binghamiano ou plástico ideal; (C e D) pseudoplástico e dilatante.....	16
Figura 2.4 - Curvas de fluxo (A) e de viscosidade(B) do fluido de potência, com limite de escoamento ou modelo de Herschell-Buckley. ....	20
Figura 2.5 - Molécula anfifílica do tensoativo. ....	22
Figura 2.6 - Representação esquemática dos tipos de tensoativos. ....	23
Figura 2.7 - Representação dos tensoativos da linha Renex (nonilfenol etoxilado).....	24
Figura 2.8 - Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa. ....	25
Figura 2.9 - Representação esquemática de micelas diretas e inversas. ....	26
Figura 2.10 - Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas ou lamelar, (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica (Holmberg, et al., 2002). ....	26
Figura 2.11 - Diagrama esquemático da determinação das regiões de Winsor.....	31
Figura 2.12 - Representação da região de microemulsão em diagrama quaternário. ....	31
Figura 2.13 – Representação pseudoternária em uma das faces diagrama para um razão C/T constante.....	32
Figura 2.14 – Representação dos sistemas de Winsor em diagrama pseudoternário. ....	33
Figura 2.15- Representação das pseudofases do modelo.....	34
Figura 2.16 - Associação das diferentes constantes de equilíbrio nas três pseudofases O' - óleo, M' - microemulsão e W' - água.....	39
Figura 4.1 - Procedimento utilizado na determinação da capacidade de solubilização de parafina, utilizando pontos de microemulsão.....	62

Figura 4.2 - Fototrodo Mettler Toledo DL50, equipamento utilizado nas determinações da TIAC. ....	65
Figura 4.3 - Determinação da TIAC da parafina por variação do sinal fotoelétrico. ....	66
Figura 4.4: Determinação da TIAC da parafina por reologia.....	67
Figura 5.1 - Imagens obtidas através do microscópico eletrônico aumentada em 10 e 50 $\mu$ m, respectivamente. ....	72
Figura 5.2 - Gráficos de composições obtidos através do microscópico eletrônico.....	73
Figura 5.3 – Diagramas pseudoternários que tiveram as regiões de microemulsões avaliadas quanto à solubilização com microemulsões. ....	77
Figura 5.4 (a) e (b)- Temperaturas de cristalização e de turbidez da parafina em microemulsão variando-se a concentração do óleo. ....	81
Figura 5.5 (a) - Comportamentos dos pontos de microemulsão com aguarrás e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.....	83
Figura 5.5 (b) – Comportamentos dos pontos de microemulsão com diesel e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico. ....	84
Figura 5.5 (c) - Comportamentos dos pontos de microemulsão com N-parafina e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.....	84
Figura 5.5 (d) - Comportamento do ponto de microemulsão com nafta e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.....	85
Figura 5.5 (e) - Comportamento do ponto de microemulsão com hexano e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.....	85
Figura 5.5 (f) - Comportamentos dos pontos de microemulsão com LCO e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.....	86
Figura 5.6 (a) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura indica os picos das temperaturas de cristalização determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com aguarrás.....	87
Figura 5.6 (b) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura indica os picos das temperaturas de cristalização determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com diesel.....	88
Figura 5.6 (c) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura indica os picos das temperaturas de cristalização determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com N-parafina. ....	88

Figura 5.6 (d) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura indica o pico da temperatura de cristalização determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com nafta. ....	89
Figura 5.6 (e) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura indica o pico da temperatura de cristalização determinada por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com hexano. ....	89
Figura 5.6 (f) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura indica os picos das temperaturas de cristalização determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com LCO. ....	90
Figura 5.7 (a) - Curvas de fluxo de sistemas parafínicos microemulsionados com aguarrás .	92
Figura 5.7 (b) - Curvas de fluxo de sistemas parafínicos microemulsionados com nafta. ....	92
Figura 5.8 (a) - Relação dos ângulos de contato no tempo com diesel e microemulsões. ....	93
Figura 5.8 (b) - Relação dos ângulos de contato no tempo com N-parafina e microemulsões.	94
Figura 5.8 (c) - Relação dos ângulos de contato no tempo com LCO e microemulsões. ....	94
Figura 5.8 (d) - Relação dos ângulos de contato no tempo com nafta, hexano e microemulsões. ....	95
Figura 5.9 – Difusão da parafina no tempo em solventes: diesel, N-parafina, nafta-petroquímica, hexano e LCO. ....	96
Figura 5.10 (a) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com diesel e sistemas microemulsionados. ....	97
Figura 5.10 (b) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com N-parafina e sistema microemulsionado. ....	98
Figura 5.10 (c) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com nafta e sistema microemulsionado. ....	98
Figura 5.10 (d) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com hexano e sistema microemulsionado. ....	99
Figura 5.10 (e) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com LCO e sistema microemulsionado. ....	99
Figura 5.11 (a) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente aguarrás a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico. ....	104
Figura 5.11 (b) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente diesel a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico. ....	105

Figura 5.11 (c) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente N-parafina a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico.....	105
Figura 5.11 (d) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente nafta a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico. ....	106
Figura 5.11 (e) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente hexano a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico. ....	106
Figura 5.11 (f) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente LCO a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico. ....	107
Figura 5.12 - Curvas de TIAC da parafina com os solventes estudados. ....	109
Figura 5.13 (a) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com aguarrás. ....	110
Figura 5.13 (b) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com diesel. ....	110
Figura 5.13 (c) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com N-parafina. ....	111
Figura 5.13 (d) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com nafta. ....	111
Figura 5.13 (e) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com hexano. ....	112
Figura 5.13 (f) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com LCO. ....	112
Figura 5.14 (a) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente aguarrás. ....	114
Figura 5.14 (b) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente diesel. ....	115
Figura 5.14 (c) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente N-parafina.....	115
Figura 5.14 (d) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente nafta.....	116

Figura 5.14 (e) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente hexano .....	116
Figura 5.14 (f) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente LCO .....	117
Figura 5.15 (a) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente aguarrás. ....	119
Figura 5.15 (b) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente diesel.....	119
Figura 5.15 (c) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente N-parafina.....	120
Figura 5.15 (d) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente nafta.....	120
Figura 5.15 (e) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente hexano. ....	121
Figura 5.15 (f) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente LCO.....	121
Figura 5.16 (a) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente aguarrás. ....	122
Figura 5.16 (b) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente diesel. ....	123
Figura 5.16 (c) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente N-parafina. ....	123
Figura 5.16 (d) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente nafta. ....	124
Figura 5.16 (e) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente hexano.....	124
Figura 5.16 (f) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente LCO. ....	125
Figura 5.17 - Curva da massa molecular dos solventes padrões de hidrocarbonetos com relação aos tempos de retenção .....	128
Figura 5.18 (a) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente aguarrás. ....	131

Figura 5.18 (b) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente diesel.....	132
Figura 5.18 (c) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente N-parafina.....	133
Figura 5.18 (d) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente nafta.....	133
Figura 5.18 (e) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente hexano. ....	134
Figura 5.18 (f) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente LCO.....	134
Figura 5.19 - Modelagem termodinâmica pelo modelo de Won dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina com microemulsão diesel comparados ao solvente puro. ....	138

## **Lista de tabelas**

Tabela 4.1: Lista de equipamentos utilizados.....	59
Tabela 5.1: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente aguarrás. ....	77
Tabela 5.2: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente diesel. ....	78
Tabela 5.3: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente N-parafina.....	79
Tabela 5.4: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente nafta.....	79
Tabela 5.5: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente hexano. ....	80
Tabela 5.6: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente LCO.....	80
Tabela 5.7: Capacidade de carga dos pontos de microemulsão com parafina. ....	82

Tabela 5.8: TIAC dos pontos de microemulsão dos respectivos diagramas.....	91
Tabela 5.9: Dados utilizados nos cálculos dos coeficientes de difusão da parafina.....	100
Tabela 5.10: Tensão superficial e ponto de fulgor das microemulsões do diagrama (D2)...	101
Tabela 5.11: Pontos de fulgor e de combustão dos componentes da microemulsão.....	102
Tabela 5.12: Ponto de fulgor e de combustão de pontos de microemulsão com diesel e N-parafina em sistema fechado. ....	103
Tabela 5.13: Valores de TIAC da parafina determinados pelo sinal fotoelétrico e por reologia e os seus respectivos desvios padrões, para os solventes estudados.....	113
Tabela 5.14: TIAC da parafina com os solventes estudados e o tensoativo PC18 em diferentes concentrações.....	117
Tabela 5.15: TIAC da parafina determinadas por reologia com os solventes estudados e o tensoativo PC18 em diferentes concentrações. ....	126
Tabela 5.16: TIAC da parafina com solventes comerciais em diferentes concentrações de parafina.....	127
Tabela 5.17: Valores das massas moleculares dos solventes padrões de hidrocarbonetos...	128
Tabela 5.18: Massa molecular dos solventes comerciais avaliados. ....	129
Tabela 5.19: Características da microemulsão utilizada no modelo de pseudofases. ....	135
Tabela 5.20: Massa molecular das substâncias utilizadas na aplicação do modelo das pseudofases.....	136
Tabela 5.21: Fração molar dos componentes da microemulsão e do diesel, além dos dados de coeficiente de atividade obtidos pelo UNIFAC de acordo com as temperaturas utilizadas.	137
Tabela 5.21: Desvio médio da temperatura e fração molar.....	138

## Nomenclatura

A/O	água em óleo
$\Delta A$	área interfacial
$a_i$	área de cada ponto
$a_t$	área total
C	concentração ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) ou(moles)
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
CMC	concentração molar crítica
C	cotensoativo
C/T	razão cotensoativo/tensoativo

$\gamma$	coeficiente de atividade
$\Delta C_{pi}$	capacidade calorífica da parafina(cal/g.mol.K)
D	coeficiente de difusão (cm <sup>2</sup> /s)
DP	desvio padrão
$f_i$	fugacidade (Pa)
$\Delta G$	energia livre (J)
H	entalpia (J)
$\Delta H^f$	entalpia de fusão da parafina (J)
$\Delta H^T$	entalpia de transição de fases (J)
$I_x$	fluxo mássico (Kg/m.s <sup>2</sup> )
K	Kelvin escala absoluta de temperatura
$K_i^{SL}$	Constante do equilíbrio sólido-líquido
LCO	<i>lyght cycle oil</i>
M	material que passa através de uma secção de área unitária
$M_i$	Massa molecular do componente <i>i</i> (g/mol)
MM	Massa molecular (g/mol)
MEV	microscopia eletrônica de Varredura
$\mu$	viscosidade da solução (cP)
O/A	óleo em água
OCS	óleo de coco saponificado
P	Pressão (Pa)
PC18	codificação de tensoativo iônico
PP	polipropileno
PEAD	polietileno de alta densidade
$\Delta S$	entropia
$s_i$	fração molar do sólido
SB	sabão base
SFE	sinal fotoelétrico (mV)
T	temperatura
$T_f$	temperatura de fusão (K)
$T_T$	temperatura de transição de fases (K)
TIAC	temperatura de início do aparecimento dos cristais
tr	tempo de retenção (min)
$\gamma_{oa}$	tensão interfacial entre o óleo e a água

$\gamma_{os}$	tensão interfacial entre o óleo e a superfície sólida
$\gamma_{sa}$	tensão interfacial entre a superfície sólida e a água
R	constante dos gases ideais (8,314 J/mol.K)
S	corte transversal de um cilindro (cm <sup>2</sup> )
x	distância (cm)
x	fração mássica
$x_i$	fração molar na fase líquida
$x_p^{cal}$	fração molar da parafina calculada
$x_p^{ideal}$	fração molar da parafina ideal
$\Psi_B$	parâmetro de associação para o solvente B
$\frac{dC}{dx}$	gradiente de concentração
$\frac{d^2C}{dx^2}$	velocidade de alteração da concentração de soluto em função do tempo
$V_A^{0.6}$	volume molar do soluto A no estado líquido (cm <sup>3</sup> .g. mol <sup>-1</sup> )

---

---

## **Capítulo 1**

### **Introdução Geral**

---

---

# Capítulo 1 - Introdução Geral

As parafinas são compostas de uma mistura de hidrocarbonetos saturados de alto peso molecular e são obtidas pelo refino dos óleos lubrificantes. Possuem seus átomos de carbono organizados em cadeias abertas, formadas por ligações simples, podendo ser cadeias normais ou ramificadas (Thomas, 2001).

Os petróleos do Recôncavo Baiano, bem como o produzido no Estado do Rio Grande do Norte, devido à sua origem a partir de matéria lacustre de água doce têm composição predominante de parafinas de cadeias normais, acarretando dificuldades no processamento e transporte. A parafina precipitada na parede interna do tubo estreita a área transversal de passagem do fluxo, reduzindo-o drasticamente.

A precipitação da cera é um problema grave no setor petrolífero porque pode causar a obstrução em paredes dos dutos, em instalações de produção e em tubulações de transporte durante a produção de óleo e de gás (Dalirsefat e Feyzi, 2007).

Sob as condições de reservatório a parafina contida no petróleo encontra-se em solução. À medida que o óleo começa a fluir para a superfície, tem-se geralmente uma modificação das condições termodinâmicas, (redução da temperatura, pressão e de hidrocarbonetos leves que solubilizam os hidrocarbonetos mais pesados) acarretando na formação de cristais parafínicos. A temperatura na qual ocorre a formação do primeiro cristal é chamada de ponto de névoa ou temperatura de início do aparecimento de cristais (TIAC).

Quando a exploração ocorre em águas profundas e o gradiente de temperatura entre o óleo e o meio externo é alto, o resfriamento no interior dos dutos é rápido, conseqüentemente, parafinas com diferentes pontos de fusão cristalizam, formando uma estrutura porosa com cavidades preenchidas por óleo e água (Carvalho, 2002).

As companhias de petróleo vêm intensificando seus esforços para encontrar soluções mais eficazes para os problemas relacionados à cristalização da parafina durante o fluxo do óleo bruto em poços e linhas de transporte, aumentando a viscosidade e provocando perdas de carga no escoamento ou mesmo total parada do fluxo.

A redução da viscosidade dos sistemas parafínicos é um parâmetro de grande importância para o dimensionamento dos equipamentos que impulsionam o óleo produzido, reduzindo o consumo de energia no processo e o conseqüente aumento da produção.

O uso de solventes, aditivos químicos (que modificam a forma dos cristais), isolamento térmico e a remoção mecânica são os métodos aplicados operacionalmente para

minimizar e controlar a precipitação da parafina, existindo muitos estudos relacionados com estes procedimentos, visando à otimização e a redução dos custos.

As microemulsões aparecem como uma alternativa capaz de atuar na solubilização e na inibição da formação de depósitos, devido a sua grande área interfacial, baixa tensão superficial e ao seu alto poder de solubilização. Apresentam algumas vantagens quanto aos métodos de utilização de produtos químicos devido a sua flexibilidade de composição nas quais podem ser utilizadas, apresentando baixa toxicidade e inflamabilidade, sem perda de sua capacidade de solubilização.

Para evitar o problema da cristalização é necessário prever exatamente a TIAC. Conseqüentemente, um modelo termodinâmico de confiança para prever esta temperatura é crucial para facilitar o projeto da produção e transporte.

Teixeira e Pessoa (1998) salientam a dificuldade de determinar os custos envolvidos nas perdas de produção e de operações de controle, que visam remover ou impedir a precipitação, devido à formação de depósitos, avaliando-se apenas a ordem de grandeza, estimulando, portanto, o desenvolvimento deste estudo.

O trabalho apresenta um caráter científico, inovador e econômico quando comparado aos problemas operacionais enfrentados atualmente os quais poderão ser remediados ou controlados.

Esta tese foi dividida em sete capítulos. No primeiro, apresenta-se a introdução geral que contextualiza o problema da deposição parafínica e os parâmetros que influenciam nesse processo, bem como os problemas ocasionados pela deposição.

O segundo capítulo trata dos aspectos gerais sobre: parafinas, tensoativos e microemulsões realizadas quanto à solubilização e inibição da formação de depósitos parafínicos, utilizando microemulsões, pois estas apresentam-se como uma alternativa muito favorável devido a sua grande área interfacial, baixa tensão superficial e alto poder de solubilização. Além de possuir algumas vantagens quanto aos métodos de utilização de produtos químicos devido a sua flexibilidade de composição, baixa toxicidade e inflamabilidade, sem perder a capacidade de solubilização.

Os três últimos subitens de cada capítulo daqui em diante correspondem aos conteúdos utilizados para produzir três artigos em periódicos científicos.

No Capítulo três apresenta-se um Estado da Arte sobre a problemática em estudo. A metodologia utilizada é apresentada no Capítulo 4 e envolve todos os métodos e técnicas empregados para alcançar os nossos objetivos.

No Capítulo cinco os resultados e discussão estão subdivididos por estudo para facilitar a compreensão, como segue:

- Avaliação da aplicabilidade de microemulsões na solubilização de depósitos parafínicos.

- Determinação da temperatura de início do aparecimento dos cristais (TIAC) em sistemas parafina/solventes por sinal fotoelétrico e reologia.

- Determinação da interferência de um tensoativo não-iônico na redução da TIAC da parafina.

- Modelagem termodinâmica dos dados de TIAC da parafina, utilizando os métodos de Won e da Solução Ideal.

Destes subitens os conteúdos dos três últimos correspondem a publicações de artigos científicos.

Esta Tese ainda contém três anexos, onde o primeiro apresenta os diagramas elaborados para a avaliação da solubilização com microemulsões, o segundo apresenta as curvas de tensão pela taxa de cisalhamento, utilizadas para quantificação das viscosidades e o último anexo contém o artigo científico publicado na Revista Brazilian Journal of Petroleum and Gas.

---

## **Capítulo 2**

### **Aspectos Teóricos sobre: Parafinas, Tensoativos e Microemulsões**

---

## Capítulo 2 - Aspectos Teóricos

### 2.1 Aspectos teóricos sobre parafinas

A ocorrência da deposição de materiais orgânicos e inorgânicos no interior de dutos é um dos principais problemas da indústria de petróleo. Essa deposição pode variar de acordo com a composição do produto e as condições térmicas encontradas durante o transporte, semelhante àquelas encontradas em águas profundas, onde a temperatura pode chegar a 4°C.

Os depósitos orgânicos são constituídos por várias substâncias onde predominam as parafinas. Dentre as principais substâncias co-depositadas às parafinas estão os asfaltenos, as resinas e parte do próprio petróleo aprisionado no depósito, além de outros materiais de constituição inorgânicos tais como: areia, argilas e resíduos de corrosão (Oliveira et al., 2000).

A cristalização parafínica está intimamente associada ao equilíbrio termodinâmico entre as fases, sendo, portanto, função da constituição das diversas frações que compõem o petróleo e das variações de pressão e temperatura. Na maioria dos casos, a quebra deste equilíbrio ocorre devido ao resfriamento e despressurização do petróleo durante os processos de produção e movimentação (Oliveira e Carvalho, 1998).

Jorda (1966), Apoud Salles (2000), estabeleceu que a deposição de cera durante a produção e transporte de óleos brutos consiste predominantemente de n-parafinas com pequenas quantidades de parafinas de cadeias ramificadas, parafinas cíclicas e aromáticas. O número de diferentes componentes e os tipos de ceras encontrados nos depósitos parafínicos dependem das características do óleo bruto.

O aumento da orientação entre as moléculas de parafina leva à nucleação e posterior formação de cristais lamelares. Quando o processo ocorre junto às paredes do duto, inicia-se a deposição. Efeitos de interface são mais pronunciados para o petróleo fluindo devido à preponderância de efeitos moleculares sobre os efeitos hidrodinâmicos (Musse e Quintela, 2004).

Análises instrumentais convencionais permitem a separação e identificação precisa dos componentes orgânicos em uma mistura de petróleo desde o metano até o pentano. Os hidrocarbonetos de massa molecular mais elevada não são facilmente separados e identificados, e geralmente definem-se estes constituintes como frações de determinadas propriedades físicas como temperatura de ebulição, massa molecular ou densidade.

A análise em termos de constituintes parafínicos, naftênicos e aromáticos (PNA) permite caracterizar mais detalhadamente estas frações, porém, sempre permanece uma fração

residual que é de difícil identificação por ser termicamente degradável. Uma alternativa para identificar e caracterizar esta fração pesada é através do comportamento de solubilidade dos constituintes em solventes orgânicos parafínicos e aromáticos, o que classifica as frações em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) (Zílio e Pinto, 2002).

As parafinas podem ser divididas em dois grupos distintos: macrocristalinas e microcristalinas. O grupo de parafinas macrocristalinas é constituído de parafinas de cadeia normal com número de átomos de carbono entre 18 e 30. Essas parafinas possuem cristais bem definidos, feito agulhas, e visíveis a olho nu. Parafinas com número de carbonos acima de 40 e também as parafinas de cadeia ramificadas são classificadas no grupo denominado parafinas microcristalinas.

As parafinas de cadeia ramificada, naftênicas e as lineares compõem a maior porção de ceras microcristalinas. As ceras macrocristalinas são o fio condutor para os problemas causados pelas parafinas na produção e transporte; as ceras microcristalinas contribuem principalmente na formação de lamas no fundo de tanques, pois se apresentam na forma de placas, possuindo menos tendência a se aderirem. As placas são formadas quando o resfriamento é lento enquanto os cristais em forma de agulhas ocorrem com rápido resfriamento.

O fenômeno de precipitação da parafina pode ocorrer devido à ação de três mecanismos: (a) efeito termodinâmico, onde a redução da temperatura e da pressão provoca a precipitação e uma posterior deposição dos cristais que saem da solução; (b) efeito da estrutura molecular, onde a linearidade da parafina e o seu alto peso molecular facilitam a sua agregação; (c) efeito fluido-dinâmico, onde o regime turbulento provoca uma difusão molecular e uma dispersão cisalhante, favorecendo uma maior troca térmica e, conseqüentemente, a saída de parafina de solução; e o regime laminar que provoca o ancoramento e aderência nas paredes e, ainda, alinham esses cristais favorecendo a deposição da parafina (Gentili et al., 2004). Estudos indicaram que a estrutura molecular influencia mais acentuadamente na cristalização que os demais efeitos (Musse e Quintela, 2004).

### **2.1.1 Identificação, prevenção e controle de depósitos parafínicos**

O fenômeno de cristalização da parafina pode ser dividido em três estágios: nucleação é o primeiro estágio, onde o primeiro núcleo aparece; o segundo estágio, onde a massa produzida sai de solução; e o último onde ocorre agregação dos cristais produzidos, formando cristais maiores.

Na segunda etapa, crescimento cristalino, o aditivo atua por meio da co-cristalização na rede de cristais em crescimento, ligando-se ao lado parafínico. Sendo a outra parte do aditivo repelente de parafinas, evitando o crescimento contínuo da cadeia de cristais (Gentili et al., 2004).

A obstrução parcial ou total da seção transversal da tubulação pode ocorrer tanto pelo crescimento dos cristais de parafina, diretamente sobre as paredes da tubulação, quanto pelo crescimento e aglomeração de cristais dispersos no meio líquido, até atingirem um volume crítico. O mecanismo de deposição predominante dependerá da quantidade e da qualidade da parafina presente no petróleo, da presença e do tipo de emulsão e das condições de temperatura e cisalhamento impostas na tubulação (Oliveira e Carvalho, 1998).

Os métodos de remoção e controle podem ser classificados como: (a) preditivo, onde são realizadas modelagens moleculares, simulações numéricas e físicas; (b) preventivo, onde se emprega inibidores químicos, magnética e isolamento térmico e o (c) corretivo, onde são aplicadas remoções físico-químicas (sistema gerador de nitrogênio) ou mecânicas (utilização de “pigs”).

### 2.1.2 Mecanismo de transporte e deposição de parafinas

Em oleodutos a deposição parafínica é governada por diferentes mecanismos, a saber: difusão molecular, dispersão por cisalhamento, movimento browniano e gravidade (Azevedo e Teixeira, 2003). Esses mecanismos são a força motriz para o transporte de parafinas dissolvidas ou precipitadas do seio do fluido para as paredes do tubo.

No processo de transporte da parafina em dutos é produzido um gradiente radial de concentração no óleo como resultado da variação de temperatura, provocando a difusão das parafinas do óleo mais quente para o mais frio onde há menor concentração. Estudos indicaram que a **difusão molecular** é o principal mecanismo (Ribeiro et al., 1997).

A **dispersão por cisalhamento** ocorre devido à movimentação dos pequenos cristais contidos no fluxo em direção do escoamento. Quando existem muitas partículas colidindo, no interior do fluido pode resultar em um deslocamento lateral destas de encontro às paredes. Esse movimento pode ser responsável por transportar a parafina presente no fluido para a parede, onde se unem a depósitos já existentes devido ao fenômeno da difusão molecular. Esse mecanismo de deposição é importante para qualquer situação quando a temperatura do óleo está abaixo da TIAC.

Caso existam algumas regiões do tubo que estejam abaixo da TIAC, parafinas vão precipitar e os cristais gerados ficam suspensos no óleo. Uma vez suspensas, irão colidir continuamente com moléculas de óleo termicamente agitadas. Essas colisões levam ao movimento desordenado dos cristais suspensos que causa o transporte em rede, o **movimento Browniano**, na direção da menor concentração. A diferença entre difusão molecular e Browniana é que nesse o deslocamento das partículas não seria promovido pelo gradiente de temperatura radial no tubo, mas sim pela contínua colisão mútua entre as partículas sólidas em suspensão.

A deposição por **gravidade** é normalmente negligenciada, pois, para sua determinação, é preciso, que: o fluido esteja em repouso, o diâmetro da tubulação não seja muito grande e ainda as partículas em suspensão sejam grandes o suficiente para sofrer o efeito da gravidade, considerando que haja significativa diferença de densidade em relação ao fluido no qual elas estão imersas.

Em experimentos realizados com centrifugação, induzindo uma gravidade artificial elevada por um longo período (Burger et al., 1981), o óleo foi submetido a diferentes temperaturas. A taxa de deposição por gravidade aumentou com a diminuição da temperatura (provavelmente devido à maior precipitação de parafina), até que foi atingido um ponto máximo, a partir do qual a taxa começou a diminuir devido ao aumento da viscosidade do fluido a temperaturas mais baixas, que dificultou o movimento do material em suspensão.

### **2.1.3 Estudo da difusão de parafina cristalizada em solventes e sistemas microemulsionados**

A difusão molecular é um fenômeno de transporte de matéria em que um soluto é transportado devido ao movimento das moléculas de um fluido. Estes movimentos fazem com que, do ponto de vista macroscópico, seja transportado soluto das zonas de concentração mais alta para mais baixa.

O processo de difusão fundamenta-se em aspectos relacionados com soluto e solvente, temperatura, pressão, potencial químico, etc. Einstein destacou que o coeficiente de difusão e a viscosidade estão intimamente relacionados, pois tanto a difusão quanto a viscosidade são conseqüências do movimento aleatório das partículas que estão em colisão permanente com os átomos vizinhos.

A difusão molecular tem sido aceita como o mecanismo dominante da deposição e incluída na vasta maioria dos modelos apresentados na literatura (Ribeiro et al., 1997, Fusi, 2003). Daí, a necessidade de se estudar a difusão da parafina (Burger et al., 1981).

O coeficiente de difusão é um parâmetro chave a fim de predizer problemas de deposição da parafina.

Poucos dados experimentais estão disponíveis para a difusividade da parafina no óleo. A maioria dos dados utilizados em modelagens são estimados por interpolação de dados experimentais, coletando a incerteza em diferentes situações, afetando as extremidades pelo erro e mesmo assim são aplicados como base em modelos "preditivos", acarretando na incerteza dos dados obtidos (Correra et al., 2003). Portanto, é necessário aprimorar e ampliar os dados de temperatura aplicados nas modelagens.

Quando um gradiente de temperatura radial é estabelecido entre o óleo e a parede da tubulação e a temperatura do óleo está abaixo da TIAC do óleo, ocorre a deposição. A solubilidade da parafina no óleo é uma função única da diminuição da temperatura avaliada. A diferença da temperatura entre o óleo e a parede da tubulação produz um gradiente de composição que corresponde a solubilidade da parafina no óleo. Este gradiente conduz a um desequilíbrio no potencial químico e, conseqüentemente ao fluxo mássico da lei de Fick (Foust et al., 1982).

A quantidade  $M$  de material que passa através de uma seção de área unitária,  $S$ , (um corte transversal de um cilindro, em  $\text{cm}^2$ ) por unidade de tempo é o fluxo,  $I_x$ , (Equação 2.1).

$$I_x = \frac{dM}{S \cdot dx} \quad (2.1)$$

O fluxo por sua vez, é proporcional ao gradiente de concentração,  $dC/dx$ , Equação (2.2):

$$I_x = -D \left( \frac{dC}{dx} \right)_t \quad (2.2)$$

Onde  $D$  corresponde ao coeficiente de difusão em  $\text{cm}^2/\text{s}$ ,  $C$  é a concentração em  $\text{g}/\text{cm}^3$  (ou moles), e  $x$  à distância em  $\text{cm}$  do movimento perpendicular a superfície da barreira.

O sinal negativo da equação significa que a difusão ocorre na direção de diminuição da concentração do difusante. A Equação (2.2) é conhecida como a primeira lei de Fick. Esta

lei estabelece que o fluxo de matéria seja proporcional à diminuição da concentração ( $dC$ ) e inversamente proporcional à distância ( $dx$ ).

A primeira lei de Fick relaciona o fluxo de material com o gradiente de concentração e descreve o processo de difusão sob condições de *estado estacionário*, ou seja, o gradiente de concentração,  $dC/dx$ , não varia com o tempo. No entanto, na maioria dos métodos experimentais utilizados para estudar a difusão, tem-se interesse na variação da concentração com o tempo e a distância. Neste caso, a 1ª lei pode ser convertida em uma equação diferencial parcial de 2ª ordem, Equação (2.3) (Foust et al., 1982).

$$\left( \frac{dC}{dt} \right)_x = D \left( \frac{d^2 C}{dx^2} \right)_t \quad (2.3)$$

A segunda Lei de Fick Equação (2.3) representa a velocidade de alteração da concentração de soluto em função do tempo e o deslocamento, ou seja, dois fatores importantes na determinação do coeficiente de difusão de qualquer soluto em diferentes sistemas.

O maior problema na determinação do coeficiente de difusão de qualquer soluto em líquidos é ter a certeza de que o movimento randômico molecular é somente por difusão e não devido ao movimento de um determinado volume de líquido (por exemplo, convecção).

Alguns modelos matemáticos são necessários para quantificação da difusão, são eles: o embasamento matemático teórico, as leis de Fick e a comparação com a literatura através da aplicação de correlações empíricas, como a de Wilke. Utilizam-se tais equações no intuito de se calcular o coeficiente de difusão da parafina nos compostos em questão, e assim obter um parâmetro de comparação.

A correlação de Wilke para o cálculo de coeficiente de difusão em líquidos está representada na Equação (2.4):

$$D_{AB} = 7.4 \times 10^{-8} \frac{(\psi_B M_B)^{1/2} T}{\mu V_A^{0.6}} \quad (2.4)$$

Onde:  $V_A$  é o volume molar do soluto A em ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) no estado líquido em seu ponto de normal de ebulição,  $\mu$  é a viscosidade da solução em centipoise,  $\psi_B$  é um "parâmetro de associação" para o solvente B, e T é a temperatura absoluta em K. Esta equação é aplicável

apenas para soluções diluídas de solutos não dissociados entre  $\pm 10\%$ . Existe uma necessidade urgente para medições experimentais, tanto para seu próprio valor quanto para o desenvolvimento de futuras teorias (Foust, et al., 1982).

#### **2.1.4 Temperatura de início do aparecimento de cristais (TIAC)**

Durante muitos anos, o ponto de fluidez e o teor de parafinas foram utilizados como parâmetros para antever os problemas de movimentação do petróleo. Atualmente, a partir do melhor conhecimento das variáveis envolvidas, pode-se somar a estes parâmetros a TIAC (Santana, 2005).

A TIAC representa a temperatura na qual os primeiros cristais de parafina surgem na solução, provocando mudanças no comportamento reológico do petróleo. Quando ocorre o resfriamento e a TIAC da parafina é atingida, cristais parafínicos começam a se separar da solução, devido à solubilidade limite ser alcançada. Esta fase sólida é constituída, principalmente, pelos componentes de maior peso molecular.

O resfriamento de um óleo pode ocorrer no escoamento que contenha uma fração pesada. Para ser transferida, geralmente a mistura é colocada a uma temperatura na qual é assegurado o bombeio na fase líquida. Entretanto, freqüentemente a mistura escoar por dutos que estão sujeitos a temperaturas abaixo da TIAC, por não possuírem um isolamento térmico adequado que evite a redução da temperatura de escoamento para valores abaixo da TIAC. Sob essas condições, a precipitação de parafinas é uma consequência imediata, acarretando uma série de problemas operacionais, além de aumentar os riscos de acidentes ambientais (Baldotto, 2004).

#### **2.1.5 Ângulo de contato**

As medidas de ângulo de contato podem ser usadas para estudar as interações água e óleo com a superfície sólida (Figura 2.1), pois reflete a afinidade relativa entre a superfície sólida e as duas fases fluidas imiscíveis. Quando dois fluidos imiscíveis estão em contato com a superfície sólida, a configuração de equilíbrio das duas fases fluidas depende dos valores relativos da tensão interfacial entre cada par das três fases (Silva, 2003).

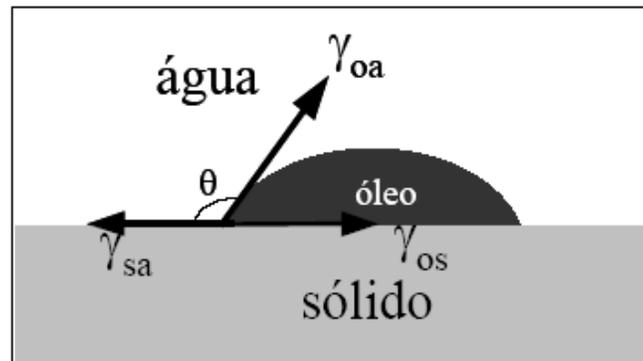


Figura 2.1 - Ângulo de contato entre óleo/água/ sólido.

(Fonte: Silva, 2003)

Onde:  $\gamma_{oa}$  representa a tensão interfacial entre o óleo e a água,  $\gamma_{os}$  representa a tensão interfacial entre o óleo e a superfície sólida e  $\gamma_{sa}$  a tensão interfacial entre a superfície sólida e a água.

A Equação de Young (2.5) relaciona o ângulo de contato, medido na fase aquosa por convenção (Zisman, 1964):

$$\gamma_{oa} \cos \theta = \gamma_{sa} - \gamma_{os} \quad (2.5)$$

São consideradas como superfícies molháveis pela água, superfícies neutras e superfícies molháveis pelo óleo, aquelas que apresentam ângulo de contato menor que  $90^\circ$ , igual a  $90^\circ$  e maior do que  $90^\circ$ , respectivamente, uma vez que o ângulo de contato é medido, por convenção da literatura, na fase aquosa (Silva, 2003).

A molhabilidade de superfícies é frequentemente descrita através de medidas de ângulo de contato o qual pode sofrer alterações de acordo com a variação de pH e cargas superficiais das superfícies sólidas.

A Figura 2.2A é um modelo representativo de uma superfície hidrofílica/oleofóbica e a 2.2B de uma superfície hidrofóbica/oleofílica. Quanto menor for o ângulo de contato mais molhável pela água será a superfície sólida, então, mais estável será o filme lubrificante de água estabelecido no transporte de óleo pesado pelo método de *core-flow* (Silva, 2003).

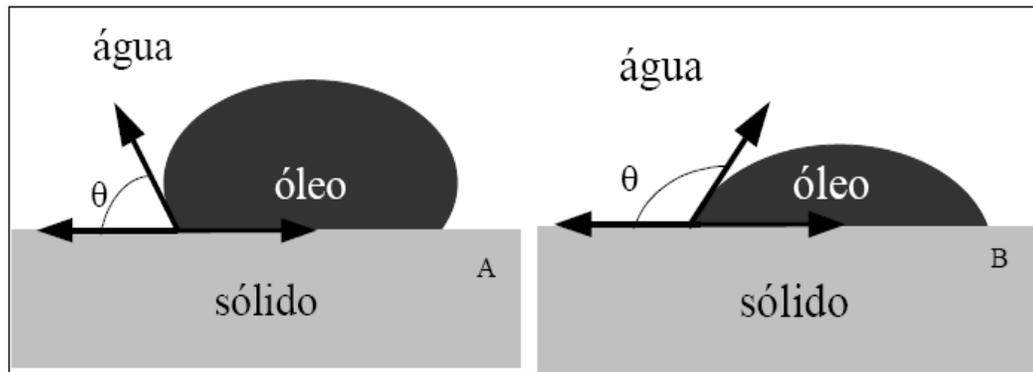


Figura 2.2 - Superfícies molháveis por: (A) água, (B) óleo.

(Fonte: Silva, 2003).

### 2.1.6 Viscosidade de sistemas parafínicos

A viscosidade é um termo comumente conhecido que descreve as propriedades de escoamento de um fluido, ou seja, o atrito das camadas internas dentro do fluido que impõe resistência a fluir. Quanto mais viscosa a massa, mais difícil de escoar e maior o seu coeficiente de viscosidade.

Os materiais são divididos em duas categorias gerais, dependendo de suas características de fluxo: newtonianos e não newtonianos. O fluxo newtoniano caracteriza-se por viscosidade constante, independente da velocidade de cisalhamento aplicada, enquanto o não newtoniano caracteriza-se por uma mudança na viscosidade com o aumento na velocidade de cisalhamento (Machado, 2004).

Na indústria de petróleo, os conhecimentos básicos de reologia auxiliam na análise do comportamento dos diversos fluidos empregados nas etapas de: perfuração, produção, transporte e refino do petróleo. Entre outras aplicações, a definição de parâmetros reológicos permitirá que se estimem as perdas de pressão por fricção também conhecidas por perdas de carga, capacidade de transporte e sustentação de sólidos, além de especificar e qualificar fluidos, petróleo e derivados.

A caracterização da reologia do fluido agrega benefícios para o estudo de dinâmica de escoamentos, pois para certas faixas de temperatura, o logaritmo da viscosidade de uma mistura de petróleo é uma função linear do inverso da temperatura, e o comportamento reológico do óleo é Newtoniano. Em temperaturas mais baixas há um desvio nesta relação,

causado pela precipitação de material sólido. O desvio observado no gráfico da viscosidade contra a temperatura é usado para definir a TIAC (Giordani, 1993).

O processo de deposição de parafinas pode ocorrer tanto pelo crescimento dos cristais diretamente sobre as paredes de uma tubulação quanto pelo crescimento e aglomeração dos cristais dispersos no meio líquido, até atingirem um volume crítico, capaz de obstruir parcial ou totalmente a seção transversal da tubulação. O mecanismo de deposição predominante dependerá da quantidade e da qualidade da parafina presente no petróleo, da presença e do tipo de emulsão e das condições de temperatura e cisalhamento impostas à tubulação (Oliveira e Carvalho, 1998).

A precipitação de parafinas causa um aumento na viscosidade aparente do petróleo, podendo, inclusive, ocasionar a perda total da fluidez, dependendo de sua composição e da temperatura de trabalho. Durante muitos anos, o ponto de fluidez foi utilizado para se antever os problemas de escoamento do petróleo. Ele descreve uma propriedade física, correspondendo à temperatura abaixo da qual o óleo não flui sob a ação gravitacional, e as propriedades reológicas mudam drasticamente, passando a comportar-se como substância semi-sólida (Brüning, 1990). Esta mudança de comportamento está associada à formação e ao crescimento dos cristais de parafina no seio do petróleo (Oliveira et al., 2000).

No caso da análise da viscosidade esta se determina em diversas temperaturas e, o ponto de nuvem é identificado por uma inflexão na viscosidade versus temperatura. Como na técnica de DSC, esta técnica pode igualmente fornecer curvas para o ponto de aparecimento de cristais que são inferiores aos reais (Campagnolo et al., 2000, Kadir e Ismail, 1997).

### 2.1.6.1 Deformação e gradiente de velocidade

A deformação de um corpo pode ser dividida em espontânea e reversível (elasticidade) ou deformação irreversível, conhecida como fluxo ou escoamento. Os parâmetros avaliados durante o escoamento dos fluidos são:

*Tensão de cisalhamento* ( $\tau$ ) é a força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido. A resistência ao escoamento é que solicita esta tensão, que pode ser expressa pela razão da força pela área (Pa).

*Taxa de cisalhamento* ( $\gamma$ ) representa o deslocamento relativo das partículas ou planos fluidos ( $s^{-1}$ ).

*Viscosidade cinemática* ( $\nu$ ) representa a razão da viscosidade dinâmica ( $\mu$ ) pela massa específica ( $\rho$ ) ( $cm^2/s$  ou cSt).

O cisalhamento é um importante parâmetro em reologia o qual representa o processo de mudança de posições relativas das partes de um corpo. A taxa de deformação usual, registrada nos experimentos é um valor determinado na parede dos dutos por instrumentos e técnicas diferenciadas.

Os fluidos viscosos ideais se deformam contínua e irreversivelmente, sob a ação de um sistema de forças, sendo esta deformação conhecida por escoamento.

A **Lei de Newton da Viscosidade** é definida através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido. Assim, todos os fluidos que seguem este comportamento são denominados fluidos newtonianos.

### 2.1.6.2 Curva de fluxo

A curva de fluxo mais simples é a de uma reta interceptando o encontro dos eixos cartesianos, que define o comportamento dos fluidos estudado por Newton. Na Figura 2.3 a curva A se refere a este comportamento. Além das curvas de fluxo, os fluidos viscosos podem ser definidos pela relação entre a viscosidade e taxa de cisalhamento, para uma mesma condição de temperatura e pressão. Essas curvas são conhecidas por curvas de viscosidade.

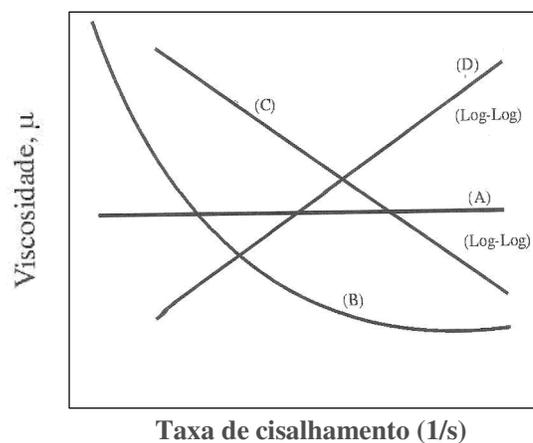


Figura 2.3 - Curvas de viscosidade de fluido: (A) newtoniano; (B) binghamiano ou plástico ideal; (C e D) pseudoplástico e dilatante.

Na Figura acima as retas C e D são representações logarítmicas dos comportamentos dos fluidos pseudoplástico e dilatante, artifício matemático utilizado para possibilitar a interpretação e a quantificação.

### 2.1.6.3 Classificação dos fluidos

#### 2.1.6.3.1 Fluidos Newtonianos

A Lei de Newton estabelece a diferença entre fluidos Newtonianos e não-Newtonianos, começando da relação de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento Equação (2.6).

$$\tau = \eta \cdot \left( \frac{dv}{dy} \right)^n = \eta \cdot \gamma^n \quad (2.6)$$

Onde:  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\eta$  é a viscosidade (mPa.s),  $dv/dy = \gamma$  a taxa de cisalhamento ( $s^{-1}$ ) e  $n$  é o índice de comportamento.

Os fluidos newtonianos são influenciados apenas pela temperatura e pressão. A viscosidade é única e absoluta, pois a razão entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento é constante.

#### 2.1.6.3.2 Fluidos Não-Newtonianos

Todo fluido cuja relação entre tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento não é constante é considerado não-newtoniano, com temperatura e pressão constantes e escoamento laminar. Esses fluidos são classificados conforme o aspecto da curva de fluxo e correlação com alguma equação ou modelo matemático. A viscosidade destes fluidos não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento.

Qualquer fluido não-newtoniano pode ser definido pela Equação (2.7).

$$\mu_a = \tau / \gamma \quad (2.7)$$

Onde  $\mu_a$  é a viscosidade aparente, ou seja, a viscosidade que o fluido teria se fosse Newtoniano, naquela condição de fluxo. Esta viscosidade só é válida para uma determinada taxa de cisalhamento, isto é, sempre que for citada, esta propriedade deve vir acompanhada da taxa de cisalhamento correspondente.

As dispersões de sólido em um líquido são exemplos de líquido não-newtoniano, principalmente quando os sólidos interagem com a fase líquida, solvatando-se ou inchando-se. Os fluidos não-newtonianos podem ser quantificados utilizando os modelos reológicos dentre eles temos o: Modelo de Ostwald de Waale (Potência), Modelo de Bingham ou Plástico Ideal e o Modelo de Herschell-Buckley. Esses modelos são utilizados para relacionar as propriedades reológicas dos fluidos, como a temperatura, à concentração, taxa de cisalhamento, tensão de cisalhamento (Antunes et al, 2003).

### 2.6.3.2.1 Fluidos de Ostwald de Waale (Potência)

A maior parte dos fluidos utilizados na indústria do petróleo não exibe comportamento Newtoniano. O modelo reológico mais adotado para esses fluidos é o modelo de Ostwald de Waale (Potência).

A Equação (2.8) representa os fluidos de Potência.

$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (2.8)$$

A viscosidade do fluido de Potência depende da taxa de deformação. Neste modelo, há dois parâmetros reológicos: o índice de comportamento,  $n$ , e o índice de consistência,  $K$ .

Se  $n > 1$ , o fluido é dilatante,  $n < 1$ , o fluido é pseudoplástico e  $n = 1$ , o fluido é Newtoniano ( $K = \mu$ ).

Os *fluidos pseudoplásticos* sempre diminuem de viscosidade quando a taxa de cisalhamento aumenta, enquanto que os dilatantes aumentam de viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento.

A interpretação reológica dos parâmetros do modelo de potência é processada através de modelagem em escala de valores logarítmicos, portanto, a Equação (2.8) em coordenadas logarítmicas irá produzir uma reta, Equação (2.9), cuja inclinação irá determinar o valor de  $n$ . O valor de  $K$  será definido no ponto de interseção do eixo vertical com a reta, quando  $\dot{\gamma} = 1$ .

$$\log \tau = \log K + n \cdot \log(\dot{\gamma}) \quad (2.9)$$

A viscosidade aparente de um fluido de Potência pode ser definida como a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento Equação (2.10).

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{K \cdot (\gamma)^n}{\gamma} \qquad \mu_a = K \cdot (\gamma)^{n-1} \qquad (2.10)$$

Os sistemas pseudoplásticos, apesar da aparência homogênea, na verdade possuem partícula dispersas com formas irregulares, tais como filamentos, placas e gotas. Por outro lado as partículas das dispersões argilosas e poliméricas apresentam uma alta tendência à interação coulômbica e/ou esteárica. Em repouso, esses materiais mantêm certa ordem interna irregular, sendo caracterizados por alta viscosidade (Machado, 2004).

### 2.1.6.3.2 Modelo de Bingham ou Plástico Ideal

A utilização do modelo de Bingham requer a aplicação de uma tensão mínima,  $\tau_L$  (limite de escoamento), para que haja alguma deformação cisalhante. Quando submetidos a uma tensão menor que  $\tau_L$ , os fluidos binghamianos, normalmente, se comportam como sólidos e, em princípio, só escoariam na forma de regime tampão. A viscosidade aparente ( $\mu_a$ ) não é constante, é função da taxa de cisalhamento. A Equação (2.11) define o fluido de Bingham.

$$\begin{aligned} \tau &= \mu_p \gamma + \tau_L && \text{para } \tau > \tau_L \quad (a) \\ \gamma &= 0 && \text{para } \tau \leq \tau_L \quad (b) \end{aligned} \qquad (2.11)$$

Onde:  $\mu_p$  e  $\tau_L$ , são a viscosidade plástica e o limite de escoamento, respectivamente, parâmetros desse tipo de fluido. A viscosidade aparente não é constante, ou seja, é função da taxa de cisalhamento.

A expressão para a viscosidade aparente Equação (2.12) é obtida substituindo-se a Equação (2.11) na Equação (2.7), respectivamente.

$$\mu_a = \frac{\tau}{\gamma} = \frac{\mu_p \gamma}{\gamma} + \frac{\tau_L}{\gamma} \qquad \mu_a = \mu_p + \frac{\tau_L}{\gamma} \qquad (2.12)$$

Exemplificam os fluidos birghamiano as suspensões diluídas de sólido em líquido em geral.

### 2.1.6.3.2.3 Modelo de Herschell-Buckley

Este modelo é aplicado aos fluidos com limite de escoamento ou fluido de potência modificado, apresentando três parâmetros reológicos. É representado pela Equação (2.13).

$$\tau = K \cdot (\gamma)^n + \tau_0 \quad \text{para } \tau > \tau_0 \quad (2.13)$$

$$\gamma = 0 \quad \text{para } \tau \leq \tau_0$$

Esse tipo de fluido é uma extensão do fluido de potência ao qual se adiciona um novo parâmetro,  $\tau_0$ , denominado limite de escoamento real. Para se determinar os três parâmetros deste modelo estima-se o  $\tau_0$ , por extrapolação, no gráfico  $\tau \times \gamma$  em coordenadas cartesianas (Figura 2.4A), em seguida determinam-se os valores de K e n através do gráfico  $(\tau - \tau_0) \times \gamma$  em coordenadas logarítmicas (Figura 2.4B).

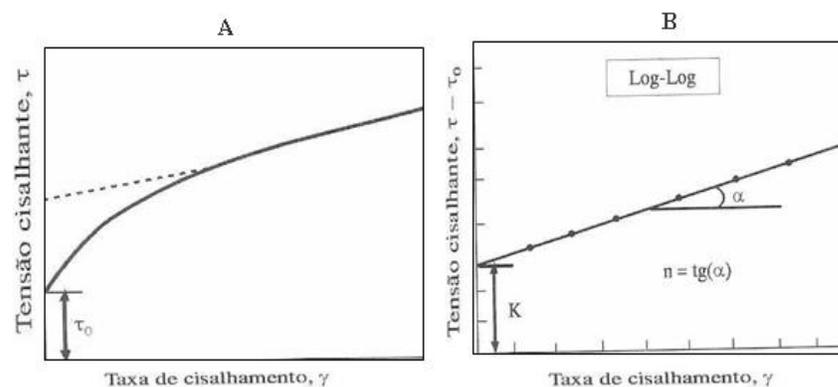


Figura 2.4 - Curvas de fluxo (A) e de viscosidade(B) do fluido de potência, com limite de escoamento ou modelo de Herschell-Buckley.

### 2.6.4 Efeito da temperatura no comportamento reológico

A viscosidade é considerada uma das propriedades reológicas mais importantes, é influenciada por vários fatores como, por exemplo, a temperatura. Um aumento na temperatura provoca uma redução na viscosidade dos líquidos, porém causa um aumento na viscosidade dos gases. (Machado, 2004).

A viscosidade dos líquidos incompressíveis varia inversamente com a temperatura absoluta, apresentando um comportamento exponencial conforme a equação de Arrhenius Equação (2.14) (Hassan et al., 1998).

De acordo com a lei de Arrhenius a relação linear entre o logaritmo da viscosidade e o inverso da temperatura pode ser obtida.

$$\ln\eta = \ln A + (E_a/kT) \quad (2.14)$$

Onde:  $\eta$  é a viscosidade (mPa.s),  $A$  é uma constante que dependem da natureza do material,  $k$  é a constante de Boltzman,  $E_a$  é a energia de ativação (J), e  $T$  a temperatura absoluta (K).

Usualmente o aumento da temperatura causa redução da viscosidade devido à fraca existência de fricção molecular e de forças hidrodinâmicas.

### 2.1.7 Cromatografia gasosa

A cromatografia é um processo físico de separação constituído de uma fase estacionária e uma fase móvel. Esta separação resulta das diferenças de velocidade dos componentes arrastados pela fase móvel devido às diferentes interações com a fase estacionária. Os principais métodos cromatográficos são: cromatografia em papel (CP), cromatografia de camada delgada (CCD), cromatografia gasosa (CG) e cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). A seleção do método a ser empregado depende do material a ser utilizado.

Na cromatografia gasosa, gás/sólido, (CGS) a fase móvel é uma gás e a estacionária um sólido com grande área superficial no tipo gás/líquido (CGL) ocorre a partição dos componentes de uma amostra entre uma fase móvel gasosa e uma camada delgada de um líquido não volátil que recobre um suporte sólido inerte.

A função do gás utilizado na fase móvel é de apenas carrear os componentes da amostra através da coluna, sem participar dos processos de interação. Sendo, portanto, denominado gás de arraste. Os gases mais utilizados são: He, N<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>.

A cromatografia permite análises quantitativas e qualitativas. A análise qualitativa é baseada na velocidade que cada componente da amostra atravessa a coluna, utilizando o parâmetro de tempo de retenção. Este parâmetro representa o tempo desde que a amostra é injetada até o momento de saída do maior número de moléculas da substância injetada (Collins e Braga, 1990).

O tempo de retenção é calculado dividindo a distância entre o início do cromatograma e o ponto máximo do pico formado pela velocidade do papel registrador, sendo característico de cada substância analisada. Desta forma é possível identificar as substâncias por

comparações com padrões cromatográficos desde que sejam realizadas nas mesmas condições (Collins e Braga, 1990).

A análise quantitativa está relacionada com a área formada sobre os picos, pois a intensidade do sinal enviado pelo detector é proporcional a quantidade de substância presente na amostra.

Os picos obtidos na cromatografia devem apresentar uma boa separação entre eles para que seja possível se determinar com precisão os parâmetros envolvidos.

## 2.2 Aspectos teóricos sobre tensoativos

A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês que descreve “surface-active agents”. Estes possuem uma superfície ativa, devido à concentração de determinadas espécies em uma região interfásica: ar-água, óleo-água ou sólido-líquido (Maniasso, 2001).

Os tensoativos são substâncias orgânicas que possuem na sua estrutura grupos com tendências de solubilidade opostas, tipicamente uma cadeia hidrocarbônica (em geral com 10 a 20 átomos de carbono) solúvel em óleo e em um grupo polar (hidrofílico) solúvel em água. A Figura 2.5 apresenta esquematicamente a estrutura de um tensoativo. Esta particularidade lhe confere uma variedade de propriedades: solubilidade, adsorção às interfaces, orientação na interface, formação de micelas (agregados) e propriedades funcionais (Salles, 2000). De acordo com a estrutura química do tensoativo e a baixas concentrações, as mesmas se adsorvem preferencialmente nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e líquido-sólido, reduzindo, deste modo, a tensão superficial.

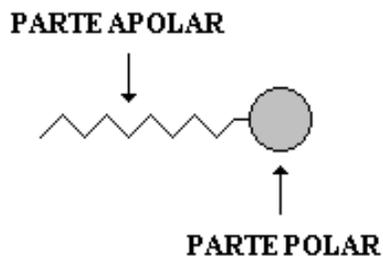


Figura 2.5 - Molécula anfifílica do tensoativo.

A presença de duas regiões com afinidades diferentes na mesma molécula caracteriza o termo anfifílico (Mittal, 1999).

Nas últimas décadas, o uso de tensoativos teve um aumento significativo em praticamente todos os campos, devido as suas características em modificar diferentes propriedades reacionais associadas ao crescente emprego destes compostos nos mais variados produtos de forma natural ou sintética.

### 2.2.1 Classificação

Os tensoativos podem ser classificados de acordo com a região polar ou hidrofílica, em: tensoativos iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros); tensoativos não-iônicos. A Figura 2.6 expressa de forma esquemática esta classificação.

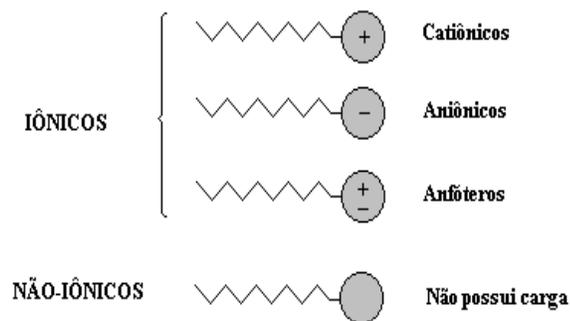


Figura 2.6 - Representação esquemática dos tipos de tensoativos.

#### 2.2.1.1 Tensoativos iônicos

Os tensoativos iônicos podem ser classificados de acordo com a classificação a seguir.

**Catiônicos** - possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados positivamente na superfície ativa.

**Aniônicos** - possuem, em solução aquosa, um ou vários grupos ionizáveis que produzem íons carregados negativamente na superfície ativa.

**Anfóteros** - possuem em sua estrutura tanto o radical ácido como o radical básico. Esse composto, quando em solução aquosa, exibe características aniônicas ou catiônicas, dependendo das condições de pH da solução.

### 2.2.1.2 Tensoativos não-iônicos

Os tensoativos não-iônicos são constituídos por substâncias cujas moléculas, em solução aquosa, não se ionizam. A solubilidade destes tensoativos em água deve-se à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água (Santanna, 2003).

Os tensoativos etoxilados (Figura 2.7) são obtidos através da reação de um álcool, de origem natural, com o óxido de eteno. Nesse caso o álcool utilizado é o nonilfenol o qual está presente na composição de diversos tensoativos com aplicações na área de petróleo. Em função do número de unidades de óxido de eteno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos que exibem diferentes valores de BHL (balanço hidrófilo-lipófilo), permitindo a escolha de um produto para cada aplicação.

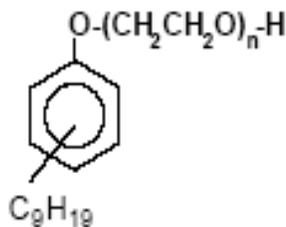


Figura 2.7 - Representação dos tensoativos da linha Renex (nonilfenol etoxilado).

Os produtos etoxilados são tensoativos não-iônicos, cuja parte hidrofóbica da molécula é proveniente do nonilfenol e a parte hidrófila é resultante da cadeia de óxido de eteno. Com o aumento do grau de etoxilação, aumenta-se a hidrofília da molécula (BHL > 4), alterando-se sua solubilidade em água, seu poder espumante, sua molhabilidade e detergência, permitindo que tais produtos sejam utilizados como emulsionantes, detergentes, solubilizantes, umectantes e desengraxantes. Estes produtos apresentam inúmeras aplicações, de acordo com o grau de etoxilação, desde a área petrolífera até aplicações na indústria têxtil, atuando como emulsionante na lavagem de fibras artificiais e sintéticas. As principais características desta classe são a elevada resistência a eletrólitos, à dureza de água (ions Cálcio e Magnésio) e bom desempenho em ampla faixa de pH, quer em meio ácido ou alcalino.

## 2.2.2 Propriedades do tensoativos

### 2.2.2.1 Micelização

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DeINunzlo, 1990).

Em soluções aquosas os monômeros de tensoativos orientam-se preferencialmente na interface, de modo que as cabeças polares estejam direcionadas para a solução e as caudas apolares orientadas para o ar, reduzindo a tensão interfacial. À medida que se eleva a concentração de tensoativo no diluente, ocorre uma saturação da interface permitindo que os monômeros iniciem a formação espontânea das micelas, as quais se encontram em permanente equilíbrio dinâmico (Figura 2.8).

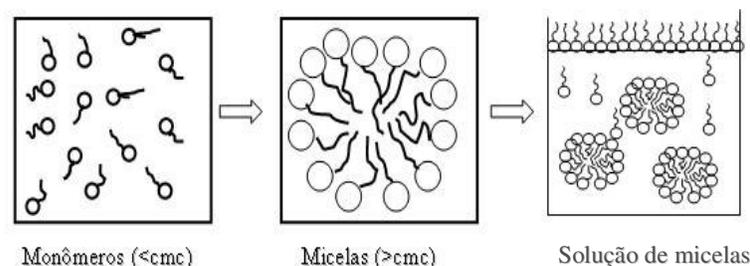


Figura 2.8 - Representação esquemática da agregação molecular em solução aquosa.

A concentração em que ocorre a micelização, numa dada temperatura, é denominada concentração micelar crítica ou simplesmente c.m.c. que é uma característica de cada tensoativo.

A natureza do solvente em que os tensoativos estão presentes caracteriza a existência de dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas.

Na micela direta as moléculas do tensoativo se agrupam em micelas cilíndricas circulares, com água preenchendo o volume entre os cilindros, enquanto que na fase inversa, os cilindros contêm canais de água circundados pelas cabeças polares do tensoativo e a porção oleosa localizada ao redor dos cilindros (Ezrahi et al., 1999). A Figura 2.9 representa as micelas diretas e inversas.

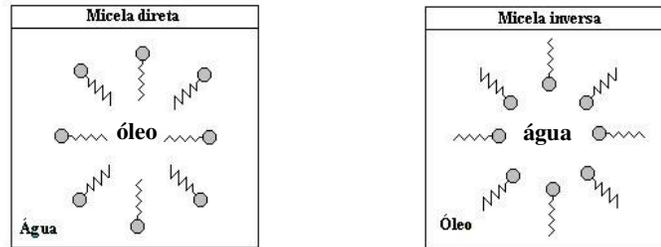


Figura 2.9 - Representação esquemática de micelas diretas e inversas.

As moléculas anfifílicas tendem a se agregar espontaneamente para formar uma grande variedade de estruturas, a fim de minimizar interações desfavoráveis, como pode ser observado na Figura 2.10.

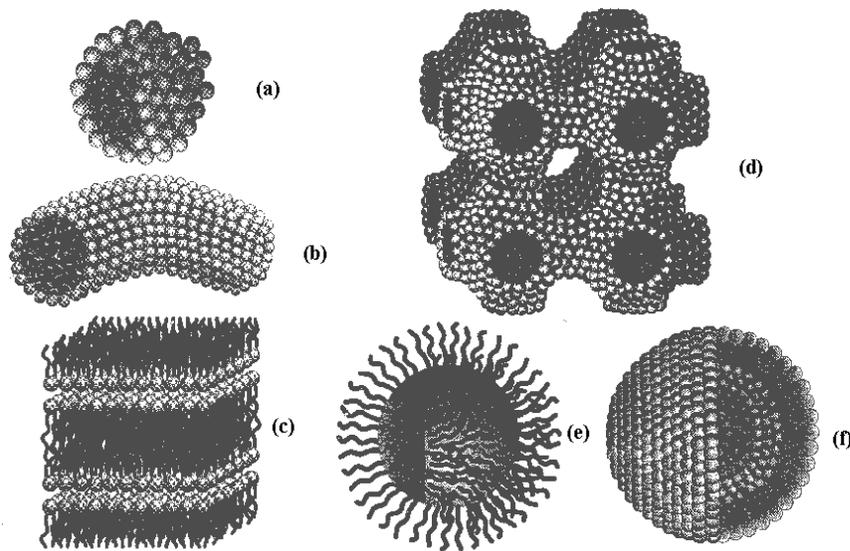


Figura 2.10 - Diferentes estruturas micelares formadas pelos tensoativos: (a) estrutura esférica, (b) estrutura cilíndrica, (c) bicamadas ou lamelar, (d) estrutura bicontínua, (e) estrutura esférica invertida e (f) vesícula esférica (Holmberg, et al., 2002).

A c.m.c. é a concentração a partir da qual os tensoativos iniciam o processo de micelização. A concentração micelar crítica é influenciada, de modo particular, basicamente por três fatores: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica.

A determinação da c.m.c. é realizada, geralmente, através de gráficos que se baseiam na mudança brusca de propriedades físico-químicas, tais como: condutividade, tensão interfacial, etc.

### 2.2.2.2 Adsorção às interfaces

Os líquidos tendem a adotar uma forma que minimize sua área de superfície, numa tentativa de manter as moléculas com um maior número possível de vizinhos semelhantes. As gotas de líquidos tendem a assumir a forma esférica, pois a esfera é a forma com a menor razão superfície/volume. Para perturbar a superfície de um líquido é necessário realizar algum trabalho. A razão entre o trabalho realizado e a área de deslocamento na superfície do líquido é chamada de tensão superficial.

Uma das propriedades do tensoativo é a capacidade de adsorção nas interfaces ocasionando uma redução significativa da tensão interfacial, produto de um desbalanceamento das forças intermoleculares no líquido. O fator responsável por essa propriedade é a existência de duas regiões com afinidades diferentes, as quais se direcionam segundo suas características.

O tensoativo pode ser puro, misturado, ou combinado com outros componentes, cuja principal função é a redução da tensão interfacial (Cruz e Uckun, 2001).

A literatura afirma que para a formação espontânea dos sistemas microemulsionados, a tensão interfacial deve estar próxima de zero e quanto menor a tensão superficial, melhor a interação entre a fase contínua e a dispersa (óleo em água), portanto, melhor solubilização da parafina (Aboofazeli et al., 2000).

A tensão interfacial (IFT) é uma das propriedades físicas mais importantes no estudo de relações líquido-líquido (Yeung et al., 1998).

### 2.2.2.3 Ponto de Kraft

O ponto de Kraft é observado somente nos tensoativos iônicos, de modo que a partir de uma dada temperatura, sua solubilidade cresce exponencialmente. Somente acima deste valor, temperatura de Kraft, é que se inicia o processo de micelização.

Essa temperatura pode ser medida através de métodos altamente eficazes, sendo eles: método espectrofotométrico ou turbidimétrico, entretanto, devido à praticidade e a rapidez de determinação, o método visual vem sendo muito difundido.

## 2.2.3 Aplicabilidade dos tensoativos

Os tensoativos são utilizados para modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade

reacional, a posição de equilíbrio das reações químicas e em alguns casos a estereoquímica destas, dependendo da natureza da reação, do tipo de reativo (eletrofílico, nucleofílico, etc) e da forma (catiônica, aniônica, etc) da micela. Pode-se destacar o emprego de ambientes micelares principalmente sob dois aspectos. O primeiro se refere à exploração das características do ambiente micelar, formado no meio reacional para a melhoria da sensibilidade e/ou seletividade, com ênfase em reações catalíticas, e o segundo se relaciona a etapas de concentração e/ou separação, empregando tensoativos em substituição às metodologias tradicionais (extração líquido-líquido, troca iônica) pela separação em duas fases isotrópicas, fenômeno este denominado “cloud point”.

Os tensoativos ajudam a deslocar e a dispersar as partículas de sujeira, quando a maior parte da sujeira é do tipo água em óleo. Nesse caso, as caudas hidrofóbicas das moléculas do tensoativo se fixam na sua superfície, com as cabeças hidrofílicas em contato com a água. Assim, o óleo fica isolada do tecido, podendo ser deslocada com o fluxo de água. Por outro lado, depois que as partículas de sujeira são removidas, deve permanecer disperso. As cabeças hidrofílicas das moléculas do tensoativo, em camada ao redor das partículas de sujeira, ajudam a evitar um novo contato com a superfície do tecido (Misirli, 2005).

## 2.3 Aspectos teóricos sobre microemulsões

As microemulsões foram descobertas na década de 1930 e cientificamente descritas por Hoar e Schulman em 1943. No início as dispersões de água em óleo eram chamadas de hidromicelas oleofáticas ou oleofílicas e as dispersões de óleo em água de oleomicelas hidrofílicas (Hoar e Schulman, 1943). Os estudos seguintes indicaram a configuração das microemulsões por meio de monocamadas interfaciais o que permitia um gradiente de tensão interfacial.

Os meios microemulsionados têm despertado muito interesse devido as suas amplas potencialidades e aplicações industriais. As microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos, transparentes, de dois líquidos imiscíveis, usualmente água e óleo (Dalmora et al., 2001).

A possibilidade de formar microemulsão depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, determinada não somente pela sua estrutura química, mas também por outros fatores como temperatura, força iônica e a presença de cotensoativo. A mistura de tensoativos com equilíbrio hidrófilo-lipófilo adequado proporciona a condição máxima de “solubilização” do óleo e da água (Mittal, 1999). A orientação para sistemas

microemulsionados O/A ou A/O é dependente das propriedades físico-químicas do tensoativo e do óleo, da relação entre as proporções tensoativo/cotensoativo e entre as proporções água/óleo (Cruz e Uckun, 2001).

O cotensoativo é uma molécula não iônica que tem a função de estabilizar a microemulsão diminuindo a repulsão entre as partes hidrofílicas do tensoativo. As microemulsões são constituídas de micro gotículas dispersas dinamicamente, com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Atualmente, o termo microemulsão é utilizado para designar sistemas de fases micro heterogêneo.

Microemulsões podem formar várias estruturas, tais como gotículas de óleo em água, gotículas de água em óleo, misturas randômicas bi contínuas gotículas ordenadas e misturas lamelares com ampla faixa de equilíbrio entre elas e com excesso de fase oleosa e/ou aquosa, sendo que a formação dessas estruturas depende do tensoativo, do cotensoativo e da natureza do óleo. Portanto, a escolha adequada e as concentrações desses componentes tornam-se extremamente importantes para a orientação desses sistemas (Sirotti et al., 2002).

Uma das propriedades mais importantes das microemulsões A/O é sua habilidade em dissolver substratos insolúveis, ou pouco solúveis, em solventes orgânicos. Desta forma, microemulsões podem formar géis altamente viscosos por solubilização de gelatina no seu centro aquoso. Se o principal componente for um solvente orgânico, esses géis podem ser referidos como organogéis ou microemulsões baseada em géis (Mohamed, et al., 2003).

A utilização de microemulsão óleo em água visa solubilizar a parafina na fase dispersa onde se encontram a parte apolar da molécula do tensoativo e a cadeia da parafina também apolar, ocorrendo, portanto, o “encapsulamento” do cristal, impedindo o crescimento da cadeia devido à afinidade da parafina com o óleo.

As mudanças que ocorrem na estrutura dos organogéis variam de acordo com o percentual relativo de seus componentes: tensoativo, fase orgânica, fase aquosa e gelatina (Mohamed, et al. 2003).

### **2.3.1 Diagrama de fases**

O estado de equilíbrio de um sistema fechado ocorre quando a energia de Gibbs total é mínima em relação a todas as mudanças nas temperaturas e pressão especificadas.

O equilíbrio líquido-líquido (ELL) é importante em muitas operações industriais como a extração com solventes, para isto é necessário que as fases estejam em equilíbrio termodinâmico. Muitos pares de espécies químicas, quando misturadas em certas faixas de

composições para formar uma única fase líquida, podem não satisfazer o critério de estabilidade. Conseqüentemente, nesta faixa de composições, tais sistemas se dividem em duas fases líquidas com composições diferentes.

O conhecimento de dados de equilíbrio líquido-líquido é fundamental para o estudo dos processos de separação por extração. Geralmente os dados de equilíbrio líquido-líquido são representados por um gráfico triangular equilátero conhecido como curva binodal, que separa a região de duas fases da região homogênea. As composições das fases em equilíbrio podem ser determinadas através das linhas de amarração que representam as duas fases em equilíbrio.

A maneira mais comum de representar as microemulsões é através de diagramas de fases ternários, quaternários e pseudoternários.

A construção de diagramas de fase pode ser uma ferramenta fundamental para caracterizar em que condições experimentais as microemulsões existem e em que proporções dos componentes outras estruturas podem estar presentes. A partir destes dados, pode-se selecionar a região do diagrama de fases que mais convenientemente represente a condição mais apropriada (Formariz, 2004).

Os diagramas pseudoternários podem ser obtidos a partir de dados de titulação ou pela preparação de amplo número de amostras com diferentes proporções dos componentes. A vantagem do primeiro método é que este pode ser usado para estudar amostras de diferentes composições de maneira rápida (Lawrence, 1996). Normalmente, os sistemas microemulsionados podem ser diferenciados visualmente dos outros sistemas, uma vez que os demais sistemas apresentam como emulsões líquidas opacas, emulsões géis opacas, representadas por sistemas de viscosidade elevada, ou com separação de fases. Já os sistemas microemulsionados líquidos são caracterizados como sistemas translúcidos ou opticamente transparentes (Formariz, 2004).

### **2.3.1.1 Diagramas ternários**

As composições dos diagramas ternários são convenientemente representadas por pontos, num diagrama triangular onde cada vértice é representado por um constituinte: água, óleo e tensoativo que cobre todo o intervalo de composições sendo assim, de acordo com as condições e proporções dos constituintes, pode-se delimitar as regiões de microemulsão. A Figura 2.11 ilustra o diagrama ternário de composição, mostrando os componentes do diagrama em cada vértice e as misturas de arranjo simples usado no cálculo de superfície de

resposta das regiões. As composições podem ser expressas em função da fração mássica ou fração molar.

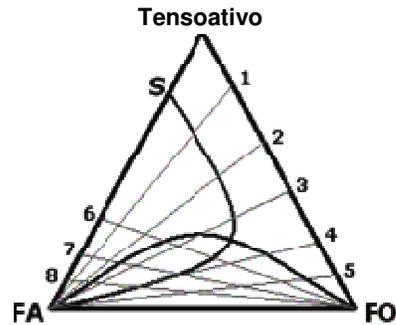


Figura 2.11 - Diagrama esquemático da determinação das regiões de Winsor.

### 2.3.1.2 Diagramas quaternários

O diagrama quaternário é representado por um tetraedro onde cada vértice representa um constituinte (água, óleo, tensoativo e cotensoativo) no seu interior pode-se representar as regiões bifásicas ou de microemulsões, dependendo da composição e quantidade dos constituintes utilizados na titulação. A Figura 2.12 representa o diagrama quaternário.

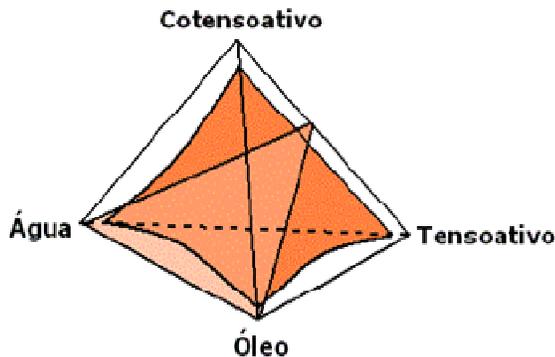


Figura 2.12 - Representação da região de microemulsão em diagrama quaternário.

### 2.3.1.3 Diagramas pseudoternários

A representação dos sistemas de microemulsão com quatro constituintes torna-se mais fácil quando é fixada uma razão entre dois componentes, geralmente cotensoativo/tensoativo, obtendo-se um sistema de três pseudocomponentes (água, óleo e a mistura cotensoativo/tensoativo). Os diagramas pseudoternários representam cortes axiais nos

diagramas quaternários, onde se obtém diagramas triangulares. Em que um dos vértices se representa a mistura de dois componentes, a uma razão constante como mostrado na Figura 2.13.

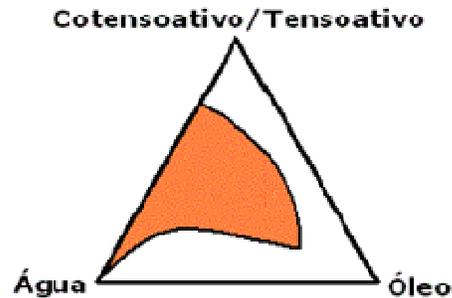


Figura 2.13 – Representação pseudoternária em uma das faces diagrama para um razão C/T constante.

#### 2.3.1.4 Classificação de Winsor

Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa foi proposto por Winsor (1948). Foram estabelecidos quatro tipos de sistemas:

1) *Winsor I*: É representado pelo equilíbrio entre a **fase oleosa** em excesso com a **fase microemulsionada**. O óleo possui densidade menor do que a microemulsão, portanto, posiciona-se acima da microemulsão;

2) *Winsor II*: Representa o equilíbrio entre a **fase microemulsionada e a fase aquosa** em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a microemulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa;

3) *Winsor III*: Existem três fases em equilíbrio: **óleo, microemulsão e água**, em que o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a água a fase inferior;

4) *Winsor IV*: É um sistema em que apenas existe a **fase microemulsão**, isto é, um sistema visualmente monofásico. A Figura 2.14 mostra detalhes do sistema de Winsor.

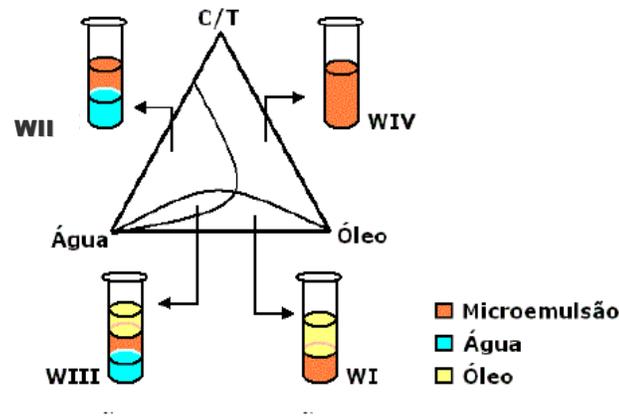


Figura 2.14 – Representação dos sistemas de Winsor em diagrama pseudoternário.

### 2.3.1.5 Fatores que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão

São vários os fatores que interferem no comportamento da microemulsão, tais como: temperatura, salinidade, razão cotensoativo/tensoativo (C/T), natureza do óleo, natureza e concentração do cotensoativo.

### 2.3.1.6 Princípios Básicos de Formação de Microemulsões e Estabilidade Termodinâmica

O processo de formação de gotas de óleo na fase água (emulsão) é acompanhado por um aumento na área interfacial ( $\Delta A$ ) e, conseqüentemente, na energia interfacial, ( $\Delta A \cdot \gamma$ ). A energia livre de formação do sistema ( $\Delta G$ ) é dada pela Equação (2.15):

$$\Delta G = \Delta A \gamma - T \Delta S \quad (2.15)$$

$\downarrow$   
Energia interfacial

$\downarrow$   
Entropia

A energia interfacial é positiva, pois a tensão interfacial ( $\gamma$ ) é positiva. Portanto a formação de emulsão é um processo não espontâneo e uma barreira de energia deve ser criada para prevenir a separação de fases. Com as microemulsões a tensão interfacial é suficientemente baixa para tornar a energia interfacial comparável ou mesmo menor que a entropia da dispersão. Neste caso a energia livre de formação do sistema torna-se zero ou mesmo negativo. Isso explica a estabilidade termodinâmica das microemulsões. Assim a

principal força condutora da formação das microemulsões é a tensão interfacial ultrabaixa, que é normalmente alcançada com o uso de tensoativos (Holmberg, et al., 2002)

## 2.4 Aspectos teóricos sobre modelagem do sistema de microemulsão

### 2.4.1 Modelo das pseudofases

A definição do modelo de pseudofases foi desenvolvida por Bias et al., (1981) que partiu de um modelo geométrico (Bothorel et al., 1979), no qual são aplicadas noções termodinâmicas que permitem uma descrição da composição dos três diferentes domínios de uma microemulsão (Bias et al., 1981). Este modelo é relacionado com a massa dos constituintes.

Ovejero (1987) para facilitar a determinação experimental dos mesmos, fez algumas modificações que diferem do modelo original proposto por Bias et al.,(1981) utilizar o volume dos componentes.

### 2.4.2 Pseudofases (Bias et al., 1981)

Qualquer que seja a estrutura real da microemulsão formada por micelas, água em óleo ou óleo em água, tem-se, em escala microscópica, a existência de três domínios: núcleo da micela, membrana ou interface e a fase contínua. Estes domínios são compostos de: domínio polar ( $W'$ ), composto de água e de um pouco de cotensoativo; domínio anfifílico interfacial ( $M'$ ), composto de tensoativo e cotensoativo; e domínio apolar ( $O'$ ), constituído de óleo, cotensoativo e pequena quantidade de água. A representação da composição do sistema é mostrada na Figura 2.15.

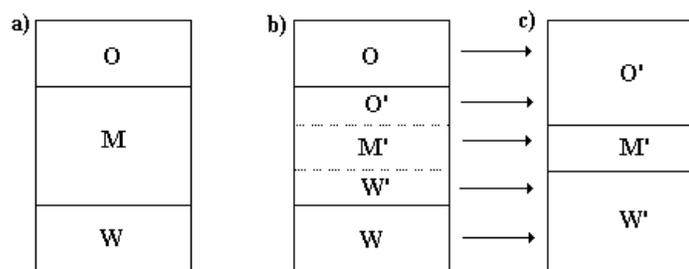


Figura 2.15- Representação das pseudofases do modelo.

(a) Fases reais: (O) - óleo; (M) - microemulsão; (W) - água. (b, c) Pseudofases: (O') - óleo; (M') - microemulsão; (W') - água.

Estes três domínios são chamados de pseudofase óleo, (O'), pseudofase água, (W') e pseudofase membrana, (M').

O modelo das pseudofases simula a composição das três pseudofases, sem se preocupar com a configuração real do sistema líquido, e em particular, não permite prever a natureza e a existência da fase em excesso, ou ainda o aparecimento das mesmas nos sistemas de Winsor. A variância do modelo mostra uma relação entre as fases reais e as pseudofases.

### 2.4.3 Variância e pseudofases

A análise do sistema de Winsor III, Figura 2.15(a), no modelo das pseudofases mostra que o sistema, em princípio, é constituído de cinco fases líquidas, Figura 2.15(b), que são: a fase óleo em excesso (O), a fase água em excesso (W) e a fase microemulsão composta das três pseudofases, W', O' e M'. A variância do sistema, à temperatura e pressão constantes, pode ser calculada aplicando-se a regra das fases de Gibbs, representada na Equação (2.16) (Redlich, 1976).

$$V_{TP} = C - F \quad (2.16)$$

Onde:  $C$  é o número de constituintes e  $F$  o número de fases.

Alguns trabalhos Bellocq et al., (1980) mostram que esta variância é igual a unidade. Como neste sistema temos quatro constituintes, o número máximo de fases com composições diferentes são três,  $F = C - V_{T,P} = 3$ , que reforça a conclusão de Bias et al., (1982 e 1984). Bias, et al., (1982) afirma que a fase óleo em excesso tem a mesma composição da pseudofase óleo contida no interior da microemulsão ( $O = O'$ ) e que, a composição da fase água em excesso tem a mesma composição da pseudofase água contida na microemulsão, ( $W = W'$ ).

Este modelo não prediz o tipo de sistema, Winsor I, II ou III, que aparece realmente, mas nos permite calcular a composição real de cada fase em excesso, partindo de uma determinação experimental simples das frações mássicas das fases e aplicando um balanço de matéria.



Mecke e Kempter (1982) consideram que todas as constantes de auto-associação são idênticas (Equação 2.20), ou seja:

$$K_1 = K_2 \dots = K_n = K \quad (2.20)$$

Desta forma, aplicando-se a lei de ação de massa para cada um destes equilíbrios tem-se a constante de equilíbrio na (Equação 2.21):

$$K = x_{A2,O'} / (x_{A1,O'} x_{A1,O'}) = x_{A3,O'} / (x_{A1,O'} x_{A2,O'}) = \dots = x_{An+1,O'} / (x_{A1,O'} x_{ni,O'}) \quad (2.21)$$

Onde:  $x_{Ai,O'}$  é a fração mássica do álcool associado na pseudofase óleo

A partir destes equilíbrios pode-se deduzir uma expressão para  $x_{A1,O'}$  em função da constante de equilíbrio  $K$ , representado na Equação 2.22:

$$\begin{aligned} x_{A1,O'} K &= x_{A2,O'} / x_{A1,O'} = x_{A3,O'} / x_{A2,O'} = (x_{A2,O'} + x_{A3,O'} + \dots) \\ &= (x_{A,O'} - x_{A2,O'} + \dots) = (x_{A,O'} - x_{A1,O'}) / x_{A,O'} \end{aligned} \quad (2.22)$$

Onde: chegamos a Equação (2.23):

$$x_{A1,O'} = (x_{A,O'} / (Kx_{A,O'} + 1)) \quad (2.23)$$

Sendo:  $x_{A1,O'}$ , a fração mássica do álcool livre (monômero), na pseudofase óleo;

$x_{A,O'}$ , a fração mássica total do álcool na pseudofase óleo.

Conhecendo os tipos de equilíbrios relacionou-se o número de onda da absorção do O-H livre e do O-H associado com as frações mássicas do álcool livre ( $x_{A1,O'}$ ) e do total de álcool associado ( $x_{A1,O'}$ ).

Para descrever a partição do álcool é necessária a aplicação da termodinâmica das soluções ideais. A definição do potencial químico do álcool em cada pseudofase é:

**Pseudofase água** (Equação 2.24):

$$\mu_{A,W'} = \mu_{A,RefW'} + RT \ln x_{A,W'} \quad (2.24)$$

Onde:  $\mu_{A,RefW'}$  é o potencial químico hipotético do monômero do álcool puro hidratado.

**Pseudofase óleo:** Prigogine e Defay (1967) mostraram que o potencial químico do monômero é igual ao potencial químico do álcool na pseudofase (Equações 2.25 e 2.26).

$$\mu_{A,O'} = \mu_{A1,O'} \quad (2.25)$$

$$\mu_{A,O'} = \mu_{A,RefO'} + RT \ln x_{A1,O'} \quad (2.26)$$

Onde:  $\mu_{A,RefO'}$  é o potencial químico hipotético do monômero do álcool puro.

**Pseudofase membrana:** Esta pseudofase é do tipo superficial, sendo as concentrações definidas em termos das superfícies. Estas concentrações são utilizadas para a definição do potencial químico (Equação 2.27):

$$\mu_{A,M'} = \mu_{A,RefM'} + RT \ln y_{A,M'} \quad (2.27)$$

Onde:  $y_{A,M'}$ , é a fração superficial do álcool na membrana e é definida pela Equação (2.28):

$$y_{A,M'} = S_{A,M'} / (S_{A,M'} + S_{S,M'}) \quad (2.28)$$

Onde:  $\mu_{A,RefM'}$  - é o potencial químico do álcool na monocamada hipotética de membrana;

$S_{A,M'}$ ,  $S_{S,M'}$  - são as áreas ocupadas pelo álcool e pelo tensoativo na membrana.

Sendo, a densidade superficial do álcool e do tensoativo representadas nas Equações (2.29 e 2.30) e a Equação (2.31) mostra a razão entre elas:

$$\sigma_A = m_{A,M'} / S_{A,M'} \quad (2.29)$$

$$\sigma_S = m_{S,M'} / S_{S,M'} \quad (2.30)$$

$$a = \sigma_A / \sigma_S \quad (2.31)$$

Então a Equação (2.28) passa a ser (Equação 2.32):

$$y_{A,M'} = m_{A,M'} / (m_{A,M'} + am_{S,M'}) = x_{A,M'} / (x_{A,M'} + ax_{S,M'}) \quad (2.32)$$

Supondo que a área ocupada pelas cabeças polares do álcool e do tensoativo são iguais, podemos deduzir que “a” é igual à razão entre as massas molares, onde está representado pela Equação (2.33):

$$a = M_A / M_S \quad (2.33)$$

Onde:  $M_A$  e  $M_S$  são as massas moleculares do álcool e do tensoativo, respectivamente.

### 2.4.5 Comportamento do equilíbrio das constantes de partição e associação das pseudofases.

As constantes de partição são esquematizadas na Figura 2.16.

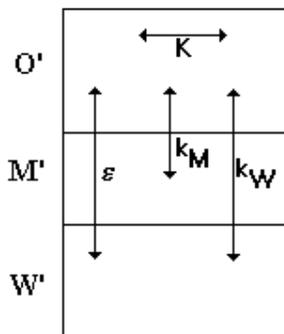


Figura 2.16 - Associação das diferentes constantes de equilíbrio nas três pseudofases O' - óleo, M' - microemulsão e W' - água.

A constante de autoassociação do álcool relaciona a fração total de álcool com a do monômero expressa na Equação (2.33).

A constante da partição do álcool entre as pseudofases água e óleo é derivada das Equações (2.18) e (2.23) resultando na Equação (2.34):

$$K_W = x_{A,W'} / x_{A1,O'} = x_{A,W'} (1 + Kx_{A,O'}) / x_{A,O'} \quad (2.34)$$

A constante de partição do álcool entre as pseudofases microemulsão e óleo, é obtida partindo das Equações (2.18), (2.23) e (2.32), onde temos:

$$K_M = y_{A,M'} / x_{A1,O'} = x_{A,M'} (1 + Kx_{A,O'}) / (x_{A,M'} + ax_{S,M'}) x_{A,O'} \quad (2.35)$$

A constante de partição da água nas pseudofases água e óleo é derivada da Equação (2.17), resultando na (Equação 2.36):

$$\mathcal{E}' = x_{W,O'} / x_{W,W'} \quad (2.36)$$

Resultados experimentais (Escudero, 1987) mostram que a solubilização da água na fase orgânica é muito pequena e a relação entre a água e o álcool nesta fase é praticamente constante, então para simplificar os cálculos podemos expressar a Equação (2.36) na forma da (Equação 2.37):

$$\mathcal{E} = x_{W,O'} / x_{A,O'} \quad (2.37)$$

#### 2.4.6 Método de Cálculo

No modelo das pseudofases, sem distribuição de íons, é considerado o sistema com quatro constituintes: óleo, tensoativo, cotensoativo e água.

Este modelo permite calcular a composição das três pseudofases, com valores das constantes ( K, KM, KW, e  $\mathcal{E}'$ ), que são os parâmetros do modelo.

A determinação da composição e da fração mássica das pseudofases é feita através do balanço de matéria para o sistema, mostrado nas Equações (2.38 a 2.41):

**- Balanço de matéria para os quatro constituintes:**

$$x_{O,O'}\phi = x_O \quad (2.38)$$

$$x_{W,O'}\phi + x_{W,W'}\phi_{W'} = x_W \quad (2.39)$$

$$x_{S,M'}\phi_{M'} = x_S \quad (2.40)$$

$$x_{A,O'}\phi_{O'} + x_{A,M'}\phi_{M'} + x_{A,W'}\phi_{W'} = x_A \quad (2.41)$$

**- Conservação dos constituintes em cada fase:**

$$x_{O,O'} + x_{W,O'} + x_{A,O'} = 1 \quad (2.42)$$

$$x_{S,M'} + x_{A,M'} = 1 \quad (2.43)$$

$$x_{W,W'} + x_{A,W'} = 1 \quad (2.44)$$

**- Equações de equilíbrio:**

$$K_W = x_{A,W'}(1 + Kx_{A,O'}) + x_{A,O'} \quad (2.45)$$

$$K_W = x_{A,M'}(1 + Kx_{A,O'}) / x_{A,M'} + \alpha x_{S,M'})x_{A,O'} \quad (2.46)$$

$$\varepsilon' = x_{W,O'} / x_{W,W'} \quad (2.47)$$

Trabalhos realizados por Bias et al., (1984) e Bellocq et al., (1980) mostram que ao analisar as pseudofases O', M' e W' pode-se chegar a alguns parâmetros matemáticos, que relacionam as frações mássicas e estão descritos pelas Equações (2.48 a 2.51):

$$\varepsilon = x_{W,O'} / x_{A,O'} \quad (2.48)$$

$$\gamma = x_{A,O'} / x_O \quad (2.49)$$

$$\sigma = x_{A,M'} / x_{S,M'} \quad (2.50)$$

$$\lambda = x_{A,W'} / x_{W,W'} \quad (2.51)$$

### 2.4.7 Fases reais

A determinação da composição de cada fase real é baseada na seguinte hipótese: a composição das fases reais água (W) e óleo (O) são idênticas às das pseudofases água (W') e óleo (O'), representados pelas Equações (2.52 e 2.53):

$$x_{i,O} = x_{i,O'} \quad i = O, W, S \text{ e } A \quad (2.52)$$

$$x_{i,W} = x_{i,W'} \quad i = O, W, S \text{ e } A \quad (2.53)$$

A partir do conhecimento das frações mássicas das fases reais  $\phi_O$ ,  $\phi_M$  e  $\phi_W$  a composição da fase real microemulsão (M) pode ser calculada por um balanço de massa, como mostra a Equação (2.54):

$$x_{i,M} = [x_{i,O}(\phi_{O'} - \phi_O) + x_{i,M'}\phi_{M'} + x_{i,W}(\phi_{W'} - \phi_W)] / \phi_M; \quad i = O, W, S \text{ e } A \quad (2.54)$$

A determinação da composição e da fração mássica das fases reais é feita através do balanço de matéria para o sistema, mostrado nas Equações (2.55 a 2.58) a seguir:

#### - Balanço de matéria para os quatro constituintes:

$$x_{O,O}\phi_O = x_{O'} \quad (2.55)$$

$$x_{W,O}\phi_O + x_{W,W}\phi_W = x_{W'} \quad (2.56)$$

$$x_{S,M}\phi_M = x_S \quad (2.57)$$

$$x_{A,O}\phi_O + x_{A,M}\phi_M + x_{A,W}\phi_W = x_A \quad (2.58)$$

#### - Conservação dos constituintes em cada fase:

A conservação dos constituintes nas fases ocorre de acordo com as Equações (2.59, 2.60 e 2.61) representadas a seguir:

$$x_{O,O} + x_{W,O} + x_{A,O} = 1 \quad (2.59)$$

$$x_{S,M} + x_{A,M} = 1 \quad (2.60)$$

$$x_{W,W} + x_{A,W} = 1 \quad (2.61)$$

---

---

## **Capítulo 3**

### **Estado da Arte**

---

---

## Capítulo 3 - Estado da Arte

### 3.1 Estado da arte sobre: parafinas, TIAC, viscosidade e modelagem termodinâmica

As revisões bibliográficas deste tópico foram subdivididas em quatro partes, a primeira apresenta os aspectos gerais sobre a cristalização da parafina, a segunda mostra as técnicas de determinação da TIAC, a terceira a interferência da cristalização na viscosidade dos sistemas e a última a modelagem de dados da temperatura de cristalização.

#### 3.1.1 Parafinas

A formação de depósito parafínico é comum na indústria do petróleo durante as etapas de produção, movimentação e tratamento e ocorrem em decorrência de modificações nas variáveis termodinâmicas que alteram a solubilidade das frações de alcanos presentes no petróleo, notadamente os de cadeia linear e de alto peso molecular (Rocha, 1998).

Barbosa Júnior et al., (2007) elaboraram um aparato experimental capaz de detectar os dados de temperatura e condutividade da parafina durante a mudança de fase em misturas de petróleo. A partir deste estudo foram obtidos novos dados de equilíbrio sólido-líquido, em hidrocarbonetos, possibilitando a determinação da concentração de parafina no óleo cru.

Estudos realizados por Musse e Quintella (2004) abordam a cristalização parafínica ao avaliar a composição de dutos poliméricos, constituídos por polipropileno (PP) e polietileno de alta densidade (PEAD). A formação de depósitos é identificada através da perturbação do alinhamento intermolecular no fluxo de petróleo. Portanto, é sabido que efeitos de interface são mais pronunciados para o petróleo fluindo devido à preponderância de efeitos moleculares sobre efeitos hidrodinâmicos. As análises foram realizadas em meio estático por ângulo de contato e com fluxo por despolarização da fluorescência do petróleo, onde concluíram que o PP é mais indicado para revestimentos ou dutos maciços do que PEAD, devido à maior tendência a formação de depósitos parafínicos do PEAD atribuída à ausência de ramificações de grupos metílicos.

Mohamed et al. 2003 estudaram misturas binárias e ternárias de parafinas, visando esclarecer o problema da formação de depósitos sólidos, a mudança do comportamento reológico do petróleo e as incrustações nas paredes internas dos dutos e equipamentos. Neste

estudo foi realizada a caracterização deste novo estado gel e a relação com o fenômeno da precipitação aumentando a capacidade de escoamento em oleodutos devido à resistência ao escoamento quando submetidos à força gravitacional. São considerados, aqui, organogéis sistemas que possuem uma fase sólida cristalina, compondo uma rede tridimensional, dispersa em uma matriz líquida contínua. Pode-se considerar que todas as misturas de parafinas são potencialmente capazes de formar organogéis a uma dada temperatura e composição, exceto aquelas que juntas formam soluções sólidas. Os organogéis não são capazes de se estruturar quando submetidos à tensão e à oscilação. Logo, a manutenção de um regime de escoamento turbulento durante o escoamento de petróleo dificultaria a formação dos organogéis parafínicos. Por outro lado, tem-se que uma vez formados, os organogéis não se desestruturam com a aplicação de tensão e oscilação constante nem com o aumento da temperatura.

Telemaco (2002) realizou um estudo comparativo quanto à solubilidade da fração leve da parafina com solventes hidrocarbonetos e álcoois, constatando que o tipo e o tamanho das cadeias de parafinas interferem nas curvas de predição com todos os solventes, pois pode-se observar que a temperatura de cristalização da parafina na mesma fração molar é bem maior com álcool do que com hidrocarbonetos. O aumento no tamanho da cadeia é proporcional a temperatura de cristalização em ambos solventes. Os hidrocarbonetos foram os solventes mais adequados nesse estudo, pois a parafina e o solvente apresentam o mesmo tipo de polaridade (ambos são apolares).

Os compostos parafínicos presentes no petróleo apresentam temperatura e calor de fusão característicos. De uma forma geral, quanto maior for o tamanho das cadeias carbônicas do hidrocarboneto saturados, maiores são suas temperatura e entalpia de cristalização, sendo que para um dado comprimento de cadeia, essas propriedades têm valores mais elevados para compostos normais parafínicos do que ramificados (Pereira et al., 2002).

Zílio e Pinto (2002) utilizaram as técnicas de cromatografia de fluido supercrítico (SFC) e cromatografia líquida de média pressão (MPLC), associadas a procedimentos prévios de separação, na identificação dos principais componentes de petróleos e seus derivados. Devido à complexidade de compostos presentes a metodologia utilizada não forneceu um detalhamento quanto à presença de compostos químicos no petróleo, dando apenas informação quanto ao grupo predominante.

Teixeira e Pessoa (1998) realizaram uma revisão sobre a seleção de solventes para depósitos e indicaram os aspectos físico-químicos envolvidos na solubilização como fator determinante na otimização desse processo. Visando evitar testes repetitivos com várias

substâncias ou misturas delas para identificar a composição ótima quanto à solubilização, propuseram a modelagem termodinâmica ao invés da previsão da deposição.

O estudo sobre a mudança da composição química de óleos dependendo da idade geológica realizado por Polichtchouk e Yaschenko (2001) foi relacionado aos constituintes dos óleos e a interferência dos mesmos nos processos de produção e refino. As propriedades comerciais de óleos crus dependem significativamente do índice de enxofre, da cera de parafina, das resinas e dos asfaltenos. Isso porque esses índices são as características quantitativas mais importantes da composição química dos óleos, portanto, foram relatados estatisticamente, havendo hoje em dia muito poucos dados novos.

Correra. et al, (2007) mostraram como obter a difusividade e a solubilidade da parafina em óleos crus, utilizando uma haste fria com agitação. Apresentaram um modelo matemático em que as quantidades físicas supostas eram independentes do espaço de modo que o transporte de massa ocorra em camadas de limite relativamente finas. A comparação com resultados de laboratório mostraram que os valores de difusividade da cera obtidos nas simulações estão em conformidade com dados de experiências de campo.

Correra, et al. 2003 descreveram um procedimento experimental para determinar o coeficiente total de difusividade da parafina no óleo; a vantagem principal desta técnica é que permite a medida direta da difusividade no óleo. Além de ser uma técnica muito simples e direta. Os resultados obtidos foram usados para dar ênfase no processo de deposição; concluíram que, contrário a intuição a difusividade depende da temperatura e é provável que os modelos não compositivos disponíveis estejam estruturalmente incorretos.

Kamusewitz et al., (1999) estudaram a influência da rugosidade das ceras de parafina e a histerese do ângulo de contato, quando em água, etileno glicol e etanol a temperatura de 20 °C a fim de estimar os verdadeiros ângulos de contatos do equilíbrio Young. Eles concluíram que os dados dos ângulos podem ser derivados da histerese, obtida em condições infinitivamente lentas, produzida pela variação da rugosidade, usando o modelo empírico desenvolvido.

Segundo Bartell e Zuidema (1936), para realização das medidas de ângulo de contato, a superfície sólida deve ser exposta ao ar ou ao líquido dependendo do que se quer medir. Se o interesse for o ângulo de contato entre sólido-líquido-ar, a superfície sólida deve estar exposta ao ar, se o interesse for o ângulo de contato interfacial entre dois líquidos, a superfície sólida deve estar imersa em um dos líquidos.

### 3.1.2 Métodos de determinação da TIAC

A determinação da TIAC é extremamente útil na previsão do processo de deposição orgânica. A partir deste parâmetro, é possível estimar se um petróleo apresenta, ou não, tendência à formação de depósitos orgânicos (Oliveira et al., 2000).

Diferentes métodos podem ser utilizados para determinar a TIAC em óleo bruto dentre eles: microscopia da luz polarizada, viscosidades, termomicroscopia, ponto de fluidez, calorimetria de varredura diferencial (DSC) e microscopia da luz polarizada. Estes processos geralmente utilizam equipamentos de alto custo e específicos, o que dificulta o acesso aos resultados em campo (Kok et al., 1996, Bello et al., 2005; Coto et al., 2008).

Na técnica de calorimetria de exploração diferencial, a medida do calor liberado durante a solidificação dos cristais da parafina é a base para determinar o ponto de nuvem. Entretanto, esta técnica pode determinar pontos de temperaturas mais baixos do que os reais, para o aparecimento da parafina, principalmente para óleos de petróleo com baixos índices de parafina (Jiang et al., 2001).

No processo de microscopia ótica, a medida da TIAC é obtida detectando o aparecimento dos cristais de parafina através da formação de uma fina camada em uma placa de vidro do microscópio ótico. Esta camada é acoplada a um sistema de refrigeração controlada. A luz polarizada que alcança a camada fina detecta facilmente o início do aparecimento dos cristais. Quando o método de microscopia é utilizado, a TIAC é determinada com exatidão razoável, porém ele não é um método muito prático como uma ferramenta analítica de rotina.

Santana (2005) determinou a TIAC da parafina, utilizando o método do sinal fotoelétrico onde foi possível observar com precisão a interferência da temperatura sobre a cristalização de sistemas parafínicos. A ocorrência de inflexões na curva desta taxa de resfriamento é uma consequência de mudanças no estado físico dos componentes da mistura como, por exemplo, nucleação, estrutura da rede cristalina e a quantidade de líquido aprisionado no interior dos cristais. Estas constatações podem ser relacionadas ao ponto de névoa, ao ponto de fluidez e à quantidade precipitada de cada componente.

De acordo com o teste padrão da ASTM número D2500-91, a temperatura de aparecimento da parafina é determinado pela visualização direta da formação de cristais de cera ou parafínicos no líquido dentro de um recipiente transparente mantido em um banho termostaticado. Este padrão, também conhecido como ponto de névoa ou ponto de nuvem, é limitado aos líquidos com elevada viscosidade (Campagnolo et al., 2000).

Jiang, et al.(2001) avaliaram os benefícios da inserção de um equipamento que alterna os sinais recebidos e mede o módulo da temperatura por calorimetria de exploração diferencial (TMDSC), exibindo boas correlações da TIAC.

Srivastava et al., (1997), estabeleceu que as transições de fases sólido-sólido e sólido-líquido presentes nas ceras parafínicas do petróleo, induzidas por mudanças térmicas, são responsáveis pela determinação da temperatura de precipitação que leva à formação dos depósitos sólidos.

### **3.1.3 Viscosidade de sistemas parafínicos**

A caracterização da reologia de fluidos agrega benefícios para o estudo da dinâmica de escoamentos, pois para certas faixas de temperatura, o logaritmo da viscosidade de uma mistura de petróleo é uma função linear do inverso da temperatura, e o comportamento reológico do óleo é Newtoniano. Em temperaturas mais baixas há um desvio nesta relação, causado pela precipitação de material sólido. O desvio observado no gráfico da viscosidade contra a temperatura é usado para definir a TIAC (Giordani, 1993).

Taraneh, et al. (2008), estudaram a inibição da cristalização e do ponto de fusão do óleo cru iraniano através das propriedades reológicas com a escala média da gravidade API (American Petroleum Institute) e determinou que a melhora do fluxo depende do peso molecular e da quantidade de asfaltenos na amostra.

Kané et al., (2004) avaliaram as quantidades de material cristalino com relação à temperatura por DSC. Adicionalmente foram medidas as viscosidades sob várias taxas de cisalhamento e em temperaturas constantes, visando compreender o comportamento reológico. As modificações reológicas foram atribuídas às mudanças morfológicas dos pequenos cristais de parafina agregados em conformidade com observações da microscopia eletrônica de transmissão.

Elsharkawy et al., (2000) compararam as medidas da TIAC obtidas por viscosidade e por calorimetria de exploração diferencial (DSC) e indicaram que o método da viscosidade subestima a TIAC.

### **3.1.4 Modelagem termodinâmica**

As técnicas de aquecimento, estação de bombeio e o uso de aditivos são aplicadas para prevenir ou minimizar a formação de depósitos de parafina em sistemas de transporte e

equipamentos. Estas técnicas teriam melhores resultados caso houvesse uma simulação eficiente do processo de precipitação.

Os métodos termodinâmicos aparecem como uma tentativa de identificar as condições nas quais poderão prever a temperatura inicial de formação dos cristais de parafina.

Um modelo termodinâmico confiável, capaz de prever a formação de cera em um fluido submetido a uma determinada condição ambiental, utilizando somente informações sobre a composição do líquido seria uma ferramenta poderosa para evitar a formação de cera através de uma concepção mais adequada do processo e dos equipamentos de processo para uso com fluidos potencialmente problemáticos (Coutinho, et al., 2001).

Alguns desses modelos têm sido propostos, com diferentes graus de sucesso (Won, 1986, Hansen et al., 1989, Pedersen et al., 1991; Erikson et al., 1993, Pedersen, 1995; Lira et-Galeana al., 1996). Apesar de alguns deles serem utilizadas atualmente na indústria do petróleo (Erikson et al., 1993, Pedersen, 1995) eles ainda não são satisfatórios. Alguns autores assumem que o sólido puro têm uma ou várias fases (Lira-Galeana et al. 1996, embora um falso composto), outros aceitam a solução sólida como uma fase sólida ideal (Erikson et al., 1993). Alguns modelos consideram a co-precipitação de compostos aromáticos e naftênicos ajustando as propriedades termo físicas do componente puro (Pedersen et al., 1991) e todos os modelos não indicam claramente o comportamento cristalino do material sólido. Do ponto de vista do engenheiro, todos esses modelos não apresentam confiabilidade e um bom número deles também não têm o caráter de previsão que seria necessário. Apesar dos benefícios de aplicação industrial que alguns destes modelos têm fornecido, é necessária uma melhor compreensão da modelagem e da capacidade de previsão (Coutinho, et al., 2001).

A modelagem termodinâmica é representada por equações matemáticas correlativas, preditivas ou estimativas que podem utilizar a minimização da energia livre de Gibbs e ainda a igualdade de potencial químico para descrever uma variável em função de certos parâmetros os quais podem ser avaliados teórica ou experimentalmente. Os métodos termodinâmicos têm o mesmo conceito dos modelos, o que difere estes é que o modelo tem que ser uma proposta inédita, já o método pode derivar de outra equação (Telemaco, 2002).

A literatura mostra que os modelos de deposição da parafina disponíveis empregam constantes de ajuste para adequar as informações de campo ou dados de laboratório. Dessa forma, são obtidas boas previsões para linhas particulares, porém a identificação do mecanismo da deposição é dificultada (Araújo, 2008).

Telemaco (2002) verificou a utilização do modelo UNIFAC: para calcular a pressão de vapor em fluidos de petróleo, a concentração micelar crítica de tensoativos não iônicos em

solventes orgânicos e o coeficiente de atividade de solutos em hidrocarbonetos com infinitas diluições.

Métodos desenvolvidos para descrição da precipitação da cera estão frequentemente em pobre concordância com os dados experimentais; eles tendem a superestimar a quantidade de cera às temperaturas abaixo do ponto de turbidez, onde começa a precipitação. A uma temperatura e pressão fixa, uma fase líquida pode coexistir em equilíbrio com uma fase vapor e uma fase sólida. No equilíbrio, é necessário que para todos os componentes as fugacidades sejam iguais (Lira-Galeana, et al., 1996).

Dalirsefat e Feyzi (2007) observaram que Won, 1986, Won, 1989, Pedersen et al., 1991 e Ji et al., 2004 usaram um modelo da equação de estado cúbica para equilíbrios líquido-vapor e um modelo do coeficiente de atividade para equilíbrios do tipo sólido-líquido. Estes modelos são baseados na solução sólida, teoria que supõe que todos os componentes da fase sólida são miscíveis em todas as proporções. A literatura indica que foram utilizados dois tipos de modelos termodinâmicos para descrever a não idealidade da fase líquida; que faz seus modelos termodinamicamente incompatíveis. A primeira aproximação usa a não idealidade da fase contínua e é descrita indiretamente da equação de estado pela relação de fugacidade, no outro caso a aproximação usa apenas a equação de estado para todas as fases no equilíbrio.

Dalirsefat e Feyzi, (2007) apresentaram uma vasta revisão da literatura sobre a modificação do modelo multi-contínuo da parafina inclusive sobre a divisão das frações peadas em: parafina, naftênicos e compostos aromáticos (PNA) aliados a aplicação de dados experimentais.

Coutinho et al., 2001 propuseram um modelo para a não-idealidade da fase sólida, baseada no conceito da predição da composição local. Este foi aplicado pela primeira vez com a equação de Wilson e mais tarde estendido para os modelos NRTL e UNIQUAC. A aplicação do UNIQUAC revelou-se eficiente na predição do comportamento de ambos os modelos para fluidos hidrocarbonetos reais em baixas temperaturas. Nesse estudo também foi possível verificar experimentalmente as composições das fases líquida e sólida, a quantidade de cristais formados e os pontos de nuvem.

Telemaco (2002) relatou em seu estudo que o UNIFAC - Universal Functional Activity Coefficient - (Oliveira, 1997) serve para estimar o coeficiente de atividade de grupos funcionais. Estes modelos são bastante utilizados em trabalhos para calcular o coeficiente de atividade com sucesso. Alguns autores fazem inclusive modificações nestes modelos para obter melhorias nas estimativas dos coeficientes de atividade (Wibasa et al., 2002 e Domanska, et al., 2001).

Na modelagem do processo de precipitação de parafinas a densidade, viscosidade, condutividade térmica da mistura e a difusividade da cera no óleo são propriedades físicas tomadas como base em parâmetros medidos experimentalmente para cada óleo, baseadas em grupos de contribuição com boas correlações (Araújo, 2008; Dalirsefat e Feyzi, 2007, Pan e Firoozabadi, 1997).

Estudos realizados com misturas binárias de parafinas têm sido desenvolvidos, aplicando formulações matemáticas para descrever o derretimento e a solidificação, mostrando a relação de componentes puros, possibilitando, avaliar o comportamento térmico e as características da mistura de alcanos (Hammami e Mehrotra, 1995).

### 3.2 Tensoativos

Agaev et al., (2006) realizaram análises comparativas da eficiência de vários inibidores da parafina em óleos pesados através das transições estruturais em sistema modelo. Os efeitos da natureza da parafina sólida, concentração, temperatura e tempo do processo de deposição, foram investigados em superfícies metálicas. A eficiência dos aditivos redutores foi caracterizada pela diminuição na temperatura de congelamento do óleo sobre a concentração dos aditivos 0,005-1,0%p. Dentre os tensoativos avaliados tiveram duas ceras de polietileno proveniente de desperdícios industriais e aditivos sintetizados em laboratório.

Experiências de laboratório em sistemas de fluxo têm testado a eficiência de um inibidor de cristalização de parafinas baseado em xileno para resolver o problema de deposição da cera em tubulações. A formulação tem uma cera testemunho em contato com o aditivo, o qual apresentou boa inibição, reduzindo o ponto de cristalização e os efeitos da viscosidade para o óleo cru testado. Foram revelados benefícios econômicos para o fluxo em oleoduto e para os problemas de deposição da cera em campo (Bello et al., 2005).

Estudos relativos à obtenção de aditivos químicos de base polimérica e sua avaliação como modificador da cristalização de parafinas de petróleo foram realizados por Gentili et al., (2004). O polímero foi obtido pela reação de éster fosfórico de cadeia longa e aluminato de sódio, gerando uma molécula de peso molecular relativamente alto e de características anfífilas. Os estudos foram realizados com um sistema-modelo de parafina de petróleo dissolvida em solvente parafínico. Ensaio reológico, calorimétrico, cromatográfico e de microscopia óptica e eletrônica de varredura evidenciaram a adição do aditivo como modificador da cristalização de parafinas, sendo que a eficiência se mostrou dependente do peso molecular do polímero.

Lucas et al., (2004) estudaram um novo aditivo para redução do ponto de fusão, utilizando uma adaptação do método D97/de ASTM 93, que consiste na determinação da TIAC quando o fluxo do óleo não está apenas sob a ação da gravidade.

O uso de agentes modificadores da cristalização vem ganhando destaque para combater o problema da precipitação parafínica, pois eles atuam como núcleos de cristalização, alterando sua morfologia e assim, diminuindo a viscosidade (Oliveira et al., 2000; Zhang et al., 2002; Towler e Rebbapraga, 2004).

Os inibidores poliméricos possibilitam a intervenção no processo de cristalização parafínica, pois possuem elevados pesos moleculares e estrutura similar à parafina o que lhes confere a capacidade de alterar a cristalização da mesma. Estes materiais impedem a formação de aglomerados, modificando a rede cristalina. Portanto, estes inibidores dependem do peso molecular, necessitando de testes experimentais para avaliar o melhor produto inibidor a ser utilizado (Silva et al., 2003).

Pedersen e Ronningsen (2003) estudaram a influência de inibidores de cristalização na redução da TIAC, ponto de fluidez e viscosidade da parafina de óleos pesados e determinaram que em geral esses produtos influenciam na temperatura de cristalização. Os dados da viscosidade sugerem que os inibidores, provavelmente por algum tipo de impedimento espacial, inativa os componentes da cera dentro de alguma escala do peso molecular, impedindo a construção de redes estruturais. Nesse estudo foi elaborada uma maneira de modelar o efeito destes produtos, e determinar uma redução significativa da viscosidade em baixas temperaturas.

Silva et al., (2003) estudaram o desenvolvimento de materiais poliméricos baseados na modificação química de copolímeros de poli (etileno-co-vinil acetato - EVA), para ser usado como aditivo redutor do ponto de derramamento para óleos crus assim como produtos de destilação médios do petróleo, tais como óleos lubrificantes e óleo diesel.

Nos últimos anos o interesse por tensoativos aumentou. Muitos já foram sintetizados por microorganismos e suas vantagens são: a biodegradação, a baixa toxicidade e o baixo custo. Foram estudadas metodologias para meios microbianos na presença do óleo bruto, avaliando a produção de biosurfactantes e a biodegradação de parafina. Dentre os microrganismos estudados o *Bacillus subtilis* foi o mais promissor, entretanto, outros produziram tensões diferentes. Foi observada uma significativa redução da tensão superficial do meio de cultura, indicando que a produção do biosurfactante não foi inibida pela presença de parafina, e que as parafinas leves podem ter sido consumidas como fonte de carbono. A literatura indica que a adição dos hidrocarbonetos ao meio, ativa a produção dos

biosurfactantes devido à maior disponibilidade desse nutriente no meio (Queiroga et al., 2003).

O emprego de tensoativos em ambientes micelares destaca-se, principalmente, nas etapas de concentração e/ ou separação, sendo utilizados em substituição às metodologias tradicionais (extração líquido-líquido, troca iônica, etc) pela separação de duas fases isotrópicas, denominado “cloud point” (ponto de turbidez dos tensoativos não iônicos) (Nascentes et al., 2002).

Durante muitos anos, o ponto de fluidez foi utilizado como parâmetro para se antever os problemas de movimentação do petróleo, ele descreve uma propriedade física, correspondendo à temperatura abaixo da qual o óleo não flui sob a ação gravitacional, e as propriedades reológicas mudam drasticamente, passando a comportar-se como substância semi-sólida. Esta mudança de comportamento está associada à formação e ao crescimento dos cristais de parafina no seio do petróleo (Oliveira et al., 2000).

Os inibidores de deposição orgânica não modificam os depósitos já existentes (Oliveira e Travalloni, 1991).

Em solução aquosa com tensoativo a distorção da água pela parte apolar da molécula do tensoativo, resulta no aumento da energia livre do sistema. Quando esse é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula do tensoativo para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água, reduzindo, portanto, a tensão superficial do sistema (Fendler, 1972).

### **3.3 Microemulsões**

Salles (2000) estudou a solubilização da parafina em sistemas microemulsionados, constituído por um tensoativo não-iônico (Tensiofix), cotensoativo (N-butanol), água e como fase orgânica o QVA. Os resultados indicaram a eficiência da aplicação de microemulsões no tratamento dos depósitos parafínicos com os melhores resultados para sistemas O/A, principalmente, devido à redução de solvente que diminui os riscos operacionais. Porém, a avaliação do tensoativo quanto aos custos e impacto ambiental deve ser considerada, visando à aplicação operacional.

Aplicações biotecnológicas de organogéis, como matriz para imobilização de enzimas, tem sido objeto de grande interesse nos meios científicos, a partir da descoberta de que enzimas podem ser solubilizadas no centro aquoso de uma gotícula de microemulsão A/O com retenção de sua atividade e estabilidade (Silva, 2000).

O princípio de solubilização parafínica em dutos utilizando microemulsões baseia-se na literatura, pois segundo Barros Neto (1996) as micelas diretas são arranjadas de modo que os grupos polares se direcionam para o solvente e a cadeia apolar fica isolada no agregado. Isto explica a capacidade das soluções micelares de solubilizar diversas substâncias insolúveis na água.

Segundo Prada (1999) a interface óleo/água possui densidade de carga elétrica negativa causada pela dissociação dos ácidos carboxílicos ( $R-COO^-$ ), presentes no óleo, ao entrarem em contato com a água a qual pode interferir estaticamente na cristalização parafínica.

Gi et al., (1992) estudaram a formação e interface de microemulsões óleo/água através da transmitância e encontraram que o tipo do tensoativo, cotensoativo e a natureza da fase do óleo são variáveis de interação que determinam o tamanho das gotas da fase dispersa. Quando se aumenta o tamanho da cadeia do tensoativo às microemulsões podem ser formadas por óleos de cadeias mais longas, fornecendo maiores percentuais de transmitância, ou seja, soluções mais límpidas e dispersas. Os melhores resultados da concentração óleo dispersos na água foram obtidos com álcoois curtos ou ramificados, utilizados em quantidades especificadas, por titulação, pois o excesso prejudica o processo de dispersão nas microemulsões. Quando a quantidade de álcool na fase aquosa é excedida, o excesso dissolve-se na fase do óleo. Para o sistema de O/A isto significa um aumento no tamanho da gota e uma diminuição da transmitância e para o sistema A/O o excesso do álcool na fase contínua extrai o sabão da relação.

---

---

## **Capítulo 4**

### **Metodologia Geral**

---

---

## Capítulo 4 – Metodologia Geral

### 4.1 Materiais gerais

Neste item são apresentados os reagentes que são comuns a todos os experimentos realizados durante a execução deste trabalho.

- ✓ Amostras de parafina bruta denominada RLAM 140/145-1, cedidas pela RLAM (Refinaria Landulpho Alves – Petrobrás-Bahia), no qual se tem garantia de ser uma parafina com alto teor de pureza ( $\approx 100\%$ ). A temperatura de fusão da parafina utilizada é de  $60^{\circ}\text{C}$ ;
- ✓ Solventes: Agurrás, N-parafina, Nafta-petroquímica, Hexano, LCO (light cycle oil) e o Diesel, também cedidos pela RLAM - Petrobrás - Bahia;

#### 4.1.1 Materiais utilizados na avaliação da solubilização da parafina, utilizando microemulsões

Nesta etapa foram utilizados:

- ✓ Tensoativos iônicos, de origem regional, Óleo de Coco Saponificado (OCS) - Cocos nucifera; e Sabão Base (SB) – sebo bovino como fase orgânica para obtenção dos diagramas pseudoternários.
- ✓ Cotensoativos: N-butanol - PA Vetec®; Álcool isoamílico - PA Vetec®.

#### 4.1.2 Determinação da Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais (TIAC) em sistemas parafina/solventes

- ✓ **Sinal fotoelétrico**

Para o estudo de determinação da TIAC da parafina pelo sinal fotoelétrico o experimento padrão de avaliação da temperatura foi constituído pelos sistemas

parafina/solvente nas seguintes concentrações de parafina: 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50 e 60 %p.

#### ✓ **Reologia**

As concentrações de parafina avaliadas foram de: 1, 5 e 10%, pois a viscosidade da mistura aumenta muito a partir de 10% em parafina, impossibilitando a medida da viscosidade pelo equipamento.

#### **4.1.3 Estudo da influência do tensoativo não-iônico na temperatura de início do aparecimento dos cristais (TIAC) da parafina**

O tensoativo etoxilado não-iônico utilizado foi codificado em PC 18 a pedido da empresa que cedeu o produto para pesquisa.

#### **4.1.4 Estudo de modelos termodinâmicos para o cálculo da temperatura de início do aparecimento dos cristais (TIAC) da parafina**

Para realização dos experimentos de cromatografia foram utilizados os hidrocarbonetos puros: hexano, octano, nonano, decano, undecano, dodecano, tridecano, tetradecano, hexadecano, heptadecano e octadecano como padrões cromatográficos, todos com grau analítico de: 99 - 100%.

## 4.2 Equipamentos

A Tabela 4.1 ilustra os principais equipamentos utilizados na realização dos experimentos.

Tabela 4.1: Lista de equipamentos utilizados.

Equipamento	Marca	Modelo
Agitador de tubos	Phoenix	AP56
Balança analítica	Gehaka	AG200
Banho termostático	Tecnal	TE-184
Fototrodo	Mettler Toledo	DL50
Cromatógrafo	Varian	Star 3400cx
Manta aquecedora	Quimis	Q-321A25
Microscópio eletrônico	Philips	Modelo XL 30 - ESEM
Placa aquecedora	Tecnal	TE0181
Reômetro	Brookfield	RS 2000
Semi automatic Pensky-Martens	Petrotest	PM4
Tensiômetro modelo	Krüss	K100C
Termopar	Salvterm	700K

## 4.3 Avaliação da solubilização da parafina, utilizando microemulsões

### 4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da parafina

O microscópio eletrônico (Modelo XL 30 ESEM), utilizado nos experimentos de caracterização da parafina pôde obter imagens com aumentos entre 10 e 100.000 vezes, tanto de perfis topográficos, com o detector de elétrons secundários, quanto de contrastes na composição, por meio do detector de elétrons retro-espalhados.

A interação de elétrons com a matéria permite a obtenção de imagens com profundidade de foco muito superior às obtidas em microscópio ótico.

Raios-X é outro sinal característico obtido por meio da interação radiação-matéria onde a detecção e análise desse sinal (por meio do detector EDAX) permitem a avaliação

qualitativa e semi-quantitativa da composição química do material ou de seus microconstituintes.

Esse modelo opera em três níveis de pressão, desde alto vácuo até o modo ambiental. Suporta pressões de amostras de até 10 torr, o que permite a análise de amostras contendo água na fase líquida. Este modo de operação é particularmente importante no estudo de amostras geológicas in natura que contenham água ou óleo em sua constituição. Amostras biológicas também podem ser analisadas sem preparação prévia, o que evita a degradação de constituintes orgânicos.

Para a realização da caracterização da parafina por microscopia eletrônica utilizou-se uma amostra de aproximadamente 0,5g de parafina sólida, a qual foi acondicionada a um recipiente específico, em seguida, foi ajustado ao equipamento. A visualização da estrutura e quantificação da composição da amostra foi realizada à vácuo, condição necessária para que não houvessem interferências externas.

### **4.3.2 Obtenção dos diagramas de fases**

O procedimento utilizado para obtenção da região de microemulsão nos diagramas pseudoternários, baseou-se no método que envolve a determinação dos pontos de solubilidades máximas da matéria ativa relação cotensoativo/tensoativo nas fases aquosa e oleosa, por meio de titulações mássicas (Dantas et al., 2002).

O preparo da solução titulante, base para construção do diagrama, consiste na titulação com a solução aquosa de uma mistura de cotensoativo (C) mais tensoativo (T), a uma razão C/T constante, até o ponto de solubilidade do tensoativo. A partir deste ponto adiciona-se 10% de solução aquosa obtendo então a solução titulante, que é constituída apenas de uma fase.

A determinação da região de microemulsão é realizada através da titulação com a solução titulante, misturas de água ou cotensoativo/tensoativo com óleo em proporções variadas, até os pontos de solubilização, formação ou desaparecimento das fases.

Os diagramas foram obtidos a temperatura ambiente, utilizando-se um sistema pseudoternário composto por fase aquosa, fase oleosa (solventes) e razão cotensoativo/tensoativo.

Os tensoativos utilizados são oriundos de produtos regionais.

A partir de pontos dentro das regiões de microemulsão (Winsor IV) foram determinadas as composições necessárias para os testes de solubilização parafínica a serem estudadas.

Foram determinados os diagramas de microemulsão onde o parâmetro escolhido para verificação das dimensões da região de microemulsão foram à razão C/T, e o tipo de cotensoativo. Portanto, os diagramas foram avaliados com as razões C/T= 1; 2 e 4 e o álcool isoamílico e butanol, respectivamente, para todos os solventes propostos, visando selecionar as maiores regiões de microemulsão. Dentro dessas regiões foram selecionados pontos de composições específicas para aplicação na solubilização parafínica.

Os ensaios de caracterização de solubilização parafínica por microemulsões propostos são: capacidade de carga, TIAC, ensaios reológicos, tensão superficial, ângulo de contato, densidade e difusão.

### **4.3.3 Preparação dos óleos vegetais saponificado**

O sabão é uma substância obtida pela reação de gorduras ou óleos com hidróxido de sódio ou de potássio. O produto desta reação é um sal (reação de um ácido com uma base).

Para preparação do óleo vegetal saponificado, pesam-se 17,84 g de NaOH (quantidade determinada pelo índice de saponificação) com excesso de 20% para garantir a saponificação total do óleo e dissolve-se em 80,0 mL de água destilada. Depois, em um balão de fundo redondo de 1000,0 mL, coloca-se 100,0 g do óleo vegetal, 300,0 mL de álcool etílico e a solução de NaOH. Este balão é acoplado a um condensador de refluxo e aquecido em uma manta por 2 horas, até que a reação se complete.

Após a reação completar-se, leva-se a amostra do balão a um Becker, e a mantém em uma placa aquecedora a 100°C sob agitação constante, com a finalidade de evaporar todo o álcool e promover a cristalização do sabão. Em seguida o sabão formado é triturado e peneirado.

### **4.3.4 Capacidade de carga da parafina em microemulsão**

A capacidade de solubilização da parafina com os pontos de microemulsão foi realizada, utilizando 5,0g da microemulsão, em tubos de ensaio, adicionando parafina na proporção 1:10 do solvente, contido na composição da microemulsão. A massa adicionada foi pesada analiticamente para quantificação da parafina.

O sistema foi imerso em um banho termostático a 60°C (temperatura de solubilização da parafina) até a completa dissolução, verificada visualmente por uma solução límpida como ilustrado na Figura 4.1.

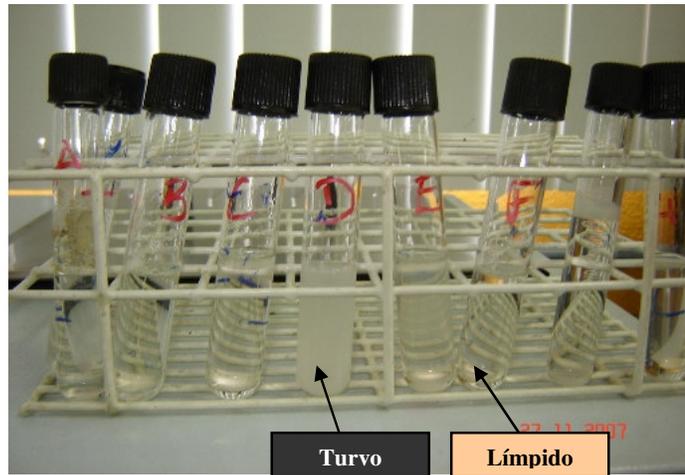


Figura 4.1 - Procedimento utilizado na determinação da capacidade de solubilização de parafina, utilizando pontos de microemulsão.

O procedimento de adição da parafina aos sistemas avaliados prosseguiu até ocorrer o turvamento, necessário para calcular a capacidade de solubilização da parafina na microemulsão. A quantidade de parafina que foi adicionada ao sistema antes de torná-la turva, representa a capacidade de carga em cada ponto de microemulsão.

#### 4.3.5 Tensão superficial e interfacial

As tensões superficiais e interfaciais das substâncias avaliadas (solventes, microemulsões) são realizadas utilizando-se o Tensiômetro modelo K100C, da marca Krüss, pelo método do anel o qual é devidamente aquecido, ao rubro, para certificar à isenção de partículas orgânicas.

O tensiômetro possui uma balança onde é fixado o anel que será inserido na amostra até o rompimento da camada superficial. Os dados obtidos durante os experimentos são coletados por um programa computacional específico do equipamento.

As medidas de tensão superficial foram realizadas colocando-se 40 mL da substância em recipiente apropriado, em seguida, posicionado no equipamento para realização da análise.

### 4.3.6 Ângulo de contato

Os experimentos para determinação de ângulo de contato entre superfície sólida e as substâncias avaliadas (microemulsões, solventes, óleo cru) são realizados com uma placa de vidro dimensões de 2 cm x 6 cm.

A parafina derretida foi colocada sobre a superfície limpa. Após esse procedimento, a placa foi ajustada ao Tensiômetro modelo K100, da marca Krüss, onde uma seringa específica desce até uma altura ideal e o líquido é gotejado sobre a superfície da placa onde a parafina está espalhada, sendo devidamente registrada e quantificada, automaticamente, a formação do ângulo de contato. Todas as medidas são realizadas à temperatura ambiente.

### 4.3.7 Densidade

Os experimentos de densidade dos sistemas parafínicos foram realizados, utilizando o Tensiômetro K100 acoplado a garra metálica e ao padrão de densidade, seguindo o seguinte procedimento.

Inicialmente, flamba-se a cubeta e a garra metálica (nunca o padrão de densidade), em seguida coloca-se aproximadamente 87,0 mL de líquido na cubeta, fixa-se a garra metálica na balança e inicia-se a leitura (monitorada pelo computador interligado).

O padrão de densidade deve ser acoplado à garra e depois removido, possibilitando quantificar a sua massa e assim calcular a densidade do líquido no qual será inserido.

### 4.3.8 Difusão da parafina

Os experimentos de difusão da parafina em soluções, utilizando o Tensiômetro K100 foram realizados com um suporte em forma de cone oco, posteriormente, preenchido com a parafina dissolvida. Em seguida, o suporte preenchido após a solidificação da parafina e o resfriamento a temperatura ambiente, é inserido no líquido. O equipamento utilizado realiza a leitura da massa de parafina que se difunde no meio em função do tempo.

A massa de solvente utilizada nos experimentos de difusão foi determinada através das curvas de TIAC da parafina em cada solvente. A concentração da parafina determinada para a solução final deve ser superior à concentração na temperatura de cristalização, garantindo a saturação.

A solução final foi atingida quando a parafina do corpo de prova se difunde para o solvente e o equilíbrio foi atingido, sendo representado graficamente através do programa do equipamento.

Para a realização dos cálculos do coeficiente de difusão da parafina foram utilizados os dados experimentais de difusão da parafina em solventes e microemulsões, aplicando a Lei de Fick ou equação de fluxo, utilizando o gradiente temporal de massa de parafina difundida para o fluido e os dados de equilíbrio.

O comportamento temporal da massa difundida foi considerado como sendo linear. Para cada solvente e microemulsão foi obtida uma função específica a qual foi convertida para fração mássica por tempo para possibilitar a aplicação da Lei de Fick, facilitando a sua análise dimensional. O cálculo da fração mássica foi feito com base em 25 g do fluido inicialmente. A parafina se difundiu para o meio no decorrer do tempo na medida em que a sua massa diminuiu a do fluido aumentou.

A concentração de saturação ou de equilíbrio foi retirada da curva da TIAC (Santana et al., 2008) que é um parâmetro da equação de fluxo. No caso das microemulsões, a concentração de saturação utilizada foi calculada como função da concentração de equilíbrio do solvente presente na sua composição, ou seja, ela é o produto da fração mássica do solvente na microemulsão pela concentração de saturação do mesmo.

A derivada da fração mássica pelo tempo da equação de Fick foi calculada numericamente pelo método de Euler, ponto a ponto, assim como a derivada do próprio coeficiente. O resultado final corresponde à média desses pontos.

Os dados utilizados foram medidos em um intervalo de 3000 s, alguns no início do experimento e outros em pontos intermediários, dependendo do intervalo que mais se aproxima do comportamento linear. Como todos os cálculos foram feitos em fração mássica (adimensional) e tempo (segundo), a análise dimensional revela que a unidade do coeficiente de difusão é  $s^{-1}$ .

#### **4.3.9 Ponto de fulgor e de combustão**

Às ocorrências envolvendo líquidos inflamáveis requer pleno conhecimento de algumas propriedades físicas e químicas dos mesmos, antes da adoção de quaisquer ações.

O ponto de fulgor representa a menor temperatura na qual uma substância libera vapores em quantidades suficientes para que a mistura de vapor e ar logo acima de sua superfície propague uma chama, a partir do contato com uma fonte de ignição. Podem ser

determinado em líquidos, mistura de líquidos, líquidos contendo sólidos e suspensões que produzam vapores inflamáveis em teste de vaso fechado.

O ponto de combustão trata-se da temperatura na qual a mistura de ar e vapores liberados, é suficiente para acender a chama sobre a superfície do líquido, cessando quando o sistema é tampado, ou seja, retirado o oxigênio (vaso aberto).

Os experimentos de ponto de fulgor e de combustão foram realizados, segundo a norma ASTM D93, pelos métodos A e B, em sistema fechado e aberto, respectivamente, utilizando-se 70,0 mL da amostra no equipamento Semi automatic Pensky-Martens.

#### 4.4 Determinação da TIAC da parafina por sinal fotoelétrico

A metodologia utilizada na determinação das curvas de TIAC da parafina, utilizando microemulsões, foi a do sinal fotoelétrico, desenvolvida por Santana (2005).

Para a obtenção das curvas de TIAC da parafina, a partir da variação do sinal fotoelétrico, foi utilizado o Fototrodo Mettler Toledo DL50 – erro: 0,5% o qual possui um espectro que transforma a energia emitida na solução em um sinal fotoelétrico o qual sofre alterações de acordo com as modificações (aparecimento dos cristais) ocorridas na solução durante o resfriamento da amostra. O sistema de aquecimento e resfriamento (banho termostatizado) foi acoplado ao Fototrodo, cujo reator possui agitação fixada em 950 rpm, durante o experimento (Figura 4.2). Um termômetro e o sensor fotoelétrico são inseridos na amostra, os quais indicam as temperaturas e as leituras de variação de voltagem, respectivamente.



Figura 4.2 - Fototrodo Mettler Toledo DL50, equipamento utilizado nas determinações da TIAC.

A Figura 4.2 ilustra o sistema de aquecimento e resfriamento (banho termostatzado) acoplado ao reator encamisado do Fototrodo, que possui uma hélice com agitação fixada em 950 rpm, termopar e um espectro que são inseridos na amostra e indicam durante o experimento as temperaturas e as leituras de variação de voltagem, respectivamente.

As leituras do sinal fotoelétrico e temperatura são realizadas durante o resfriamento, a partir de 60 até 5°C, até a estabilização da voltagem. A temperatura varia em uma taxa de 0,1 °C/min. Antes de iniciar cada experimento o equipamento é calibrado com água destilada à temperatura ambiente, onde se obtém 100% da passagem de luz pelo sensor.

A TIAC de cada sistema foi determinada realizando-se a intercessão das equações das retas paralelas (linhas de tendência) aos pontos onde ocorre a redução na relação do sinal fotoelétrico pelo sinal fotoelétrico máximo versus a temperatura (Figura 4.3).

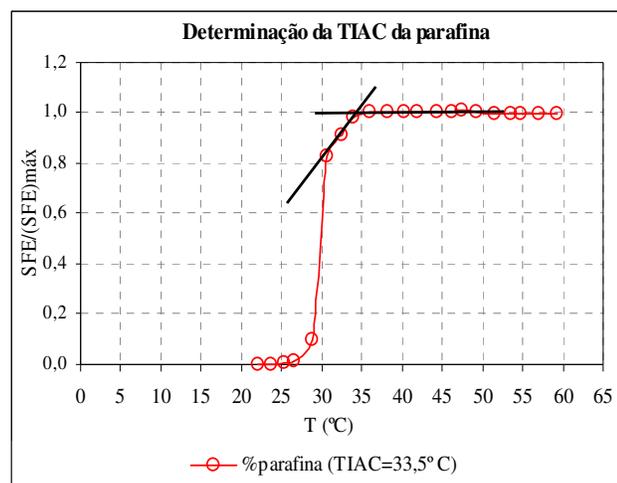


Figura 4.3 - Determinação da TIAC da parafina por variação do sinal fotoelétrico.

Quando os sistemas microemulsionados foram avaliados também utilizamos a metodologia a seguir. Baseando-se nos princípios de cálculo diferencial e integral a partir dos dados experimentais, fazendo-se a divisão dos valores do diferencial do sinal fotoelétrico pela temperatura versus a temperatura se obtém o ponto de inflexão da curva, que representa o máximo de uma função, ou seja, neste caso representa a temperatura de crescimento dos cristais. Quando existir mais de um pico pode-se também observar a temperatura de aglomeração dos cristais.

#### 4.5 Determinação da TIAC da parafina por reologia

O estudo reológico foi realizado em um Reômetro Brookfield RS 2000, acoplado a um banho termostático. Foram realizadas leituras das viscosidades de 60 a 15° C, resfriando-se a cada 2° C, utilizando uma taxa de 0,1° C/min. O resfriamento não ocorreu até 5° C, como na metodologia do sinal fotoelétrico, devido a limitações do equipamento em realizar leituras a baixas temperaturas e elevadas viscosidades.

A TIAC da parafina por viscosidade foi determinada através da relação da viscosidade pela temperatura no momento da variação acentuada, realizando-se a interseção de duas retas paralelas (linhas de tendência) aos pontos mais próximos desta mudança, igualando-se as equações das retas de acordo com a Figura 4.4.

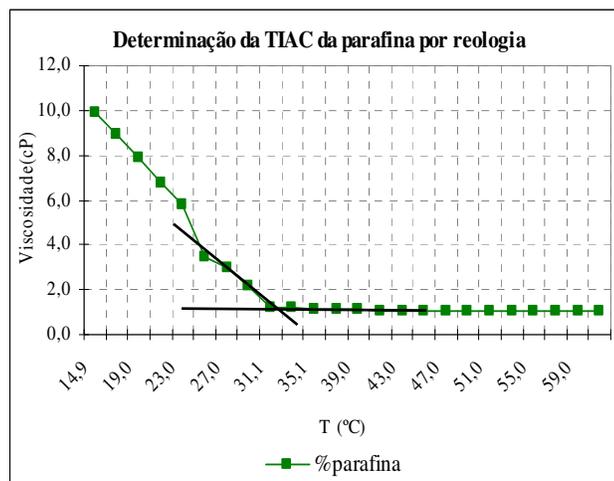


Figura 4.4: Determinação da TIAC da parafina por reologia.

O comportamento reológico do óleo modifica-se quando a temperatura está próxima à TIAC e o escoamento passa de Newtoniano para o de Bingham (Quintela et al., 2006).

#### 4.6 Modelagem termodinâmica da TIAC da parafina

A fase líquida pode ser descrita por um modelo de coeficiente de atividade ou por uma equação de estado. A solução sólida é frequentemente descrita por um modelo de coeficiente de atividade (Prausnitz et al., 1986), como neste estudo o equilíbrio é do tipo sólido-líquido, este será descrito por um modelo que descreva ambas as fases, ou seja, um modelo de coeficiente de atividade.

A modelagem termodinâmica dos dados experimentais da TIAC da parafina foi realizada, considerando a diferenciação dos modelos aplicados pela avaliação da não idealidade das fases presentes na mistura. Os métodos aplicados neste estudo foram: Won (Won, 1986) e o da solução ideal (Erickson et al., 1993).

#### 4.6.1 Determinação da massa molecular dos solventes utilizados experimentalmente

Através da relação dos tempos de retenção, obtidos na cromatografia gasosa, dos padrões de hidrocarboneto com as suas respectivas massas moleculares, calculadas pela fórmula molecular, foi possível gerar uma curva de comportamento. A equação da reta (Equação 4.1) esta curva possibilitou calcular a massa molecular dos solventes utilizados.

$$\begin{aligned} MM &= 80,78 \ln(tr) + 28,12 \\ R^2 &= 0,995 \end{aligned} \quad (4.1)$$

Onde: MM, representa a massa molecular e tr o tempo de retenção.

Existem vários modelos termodinâmicos de deposição de parafinas que podem ser aplicados para obtenção das constantes de equilíbrio sólido-líquido dos componentes presentes no óleo, onde esses modelos assumem que a constante de equilíbrio sólido-líquido pode ser representada pela Equação (4.2) (Coutinho, 1999, Prausnitz et al., 1999).

$$K_i^{SL} = \frac{f_{pura,i}^L(P,T)}{f_{pura,i}^S(P,T)} = \frac{s_i}{x_i} = \frac{\gamma_{xi}}{\gamma_{si}} \exp \left[ \frac{\Delta H_i^f}{R T_i^f} \left( 1 - \frac{T}{T_i^f} \right) + \frac{\Delta C_{pi}}{R} \left( 1 - \frac{T_i^f}{T} + \ln \frac{T_i^f}{T} \right) \right] \quad (4.2)$$

No equilíbrio, é necessário que, para todos os componentes as fugacidades sejam iguais (Lira-Galeana et al., 1996), ou seja, que o critério de isofugacidade seja satisfeito.

A fugacidade na fase líquida da Equação (4.2) pode ser estimada através de qualquer equação de estado, de posse dela e das correlações que podem ser realizadas que expressam as propriedades físicas dos componentes da mistura é possível se obter a fugacidade do componente da fase sólida.

Portanto, reorganizando a Equação (4.2), visando determinar a fração molar da parafina ideal e a calculada, obtivemos a Equação (4.3) (Prausnitz et al., 1999).

$$x_{p,ideal} = \frac{1}{\exp \left[ \left( \frac{\Delta H_f}{RT} \right) \left( 1 - \frac{T}{T_f} \right) \right] + \frac{\Delta C_p}{R} \left( \frac{T}{T_f} - 1 + \ln \frac{T}{T_f} \right)} \quad (4.3)$$

Para determinação da fração molar da parafina ideal, foi necessário o cálculo das propriedades físico-químicas envolvidas na equação.

A temperatura do ponto de fusão (K) para naftênicos, compostos aromáticos, e iso-parafinas são estimados da seguinte correlação proposta por Pan e Firoozabadi, 1997, na Equação (4.4):

$$T_i^f = 374,5 + 0,0261 M_i - \frac{20172}{M_i} \quad (4.4)$$

Onde:  $T_i^f$  está em K (Kelvin), e  $M_i$  é o peso molecular do componente ( $i$ ).

Won, 1996, desenvolveu a correlação para calcular entalpia da fusão de hidrocarbonetos parafínicos (cal/gmol), representada na Equação (4.5):

$$\Delta H_i^f = 0,1426 M_i T_i^f \quad (4.5)$$

A correlação proposta por Pedersen et al.,(1991); é usada para calcular a capacidade calorífica ( $\Delta C_{p_i}$  - cal/g.mol.K), para toda a espécie de parafínicos, naftênicos e aromáticos (Equação 4.6).

$$\Delta C_{p_i} = 0,3033 M_i - 4,635 \times 10^{-4} M_i T \quad (4.6)$$

Portanto, as propriedades físico-químicas para cada componente ( $i$ ) podem ser obtidas com a respectiva massa molecular de cada componente  $M_i$ .

O cálculo do equilíbrio de fases foi realizado, considerando a solução sólida não ideal, portanto, os coeficientes de atividade calculados, utilizaram o programa UNIFAC (Universal

Functional Activity Coefficient) a cada interação na solução, até a convergência. A partir dos dados de coeficiente de atividade obtidos foi feita a aplicação do modelo de Won que considera apenas o coeficiente de atividade da fase líquida, pois o da fase sólida é igual a 1.

No método da solução ideal a razão entre o coeficiente de atividade é constante e igual a 1

#### 4.6.2 O método de Won

Won (1986) introduziu duas simplificações na equação (9). Primeiramente, a variação da capacidade calorífica é desprezada, pois este proporciona somente uma leve contribuição na função exponencial em termos de ordem de grandeza. Segundo, as temperaturas de fusão e as temperaturas de transição sólido-sólido são consideradas iguais tendo em vista que são muito próximas. Por último o  $\Delta H$  de transição pode ser desprezado para os casos onde não se observa a formação de outras fases sólidas. A Equação (4.7) é a resultante:

$$K_i = \frac{\gamma_i^L}{\gamma_i^S} \exp\left(\frac{\Delta H_{fus}}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_{fus}}\right]\right) \quad \text{ou} \quad T = \frac{\Delta H_{fus} \cdot T_{fus}}{\left\{\Delta H_{fus} - [T_{fus} \cdot 1,982 \cdot \log(x\gamma^L)]\right\}} \quad (4.7)$$

Na qual as propriedades da parafina pura são estimadas das funções de correlações. Além disso, Won (1986) propôs o uso da teoria da “solução regular” de Scatchard-Hildebrand para descrever as não-idealidades das fases líquida e sólida. Portanto, as propriedades físico-químicas para cada componente (i) podem ser obtidas com a respectiva massa molecular ( $M_i$ ).

#### 4.6.3 O método de solução ideal

O modelo da solução ideal, proposto por Erickson et al., (1993) é uma modificação do modelo de Won (1986). A abordagem de solução ideal foi aplicada aos cálculos de equilíbrio sólido-líquido.

Uma melhora crítica no modelo de Erickson et al., (1993) é a identificação da necessidade de diferenciar entre parafinas normais e isoparafinas.

O método da solução ideal no qual as fases são assumidas como ideais, ou seja, os coeficientes de atividade da Equação (4.2) são desprezados, pois são considerados iguais a 1, resultando na determinação da TIAC de acordo com a Equação (4.8).

$$K_i = \exp\left(\frac{\Delta H_{fus}}{RT} \left[1 - \frac{T}{T_{fus}}\right]\right) \quad \text{ou} \quad T = \frac{\Delta H_{fus} \cdot T_{fus}}{\{\Delta H_{fus} - [T_{fus} \cdot 1,982 \cdot \log(x)]\}} \quad (4.8)$$

logo a constante  $K_i$  é calculada somente em função das propriedades do componente puro.

---

---

## **Capítulo 5**

### **Resultados e Discussão**

---

---

## Capítulo 5 - Resultados e Discussão

Neste capítulo serão abordados os resultados e discussão obtidos a partir dos experimentos e modelagem dos dados de TIAC da parafina. A primeira parte representa o estudo sobre a viabilização da solubilização da parafina, utilizando microemulsões. Em seguida, foi realizado um estudo de determinação da temperatura de cristalização da parafina. O terceiro item representa a avaliação da interferência do tensoativo não iônico na redução da TIAC e viscosidade. A última parte representa a modelagem dos dados experimentais de TIAC da parafina

### 5.1 Avaliação da solubilização da parafina, utilizando sistemas microemulsionados

#### 5.1.1 Caracterização da parafina por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 5.1 ilustra as imagens da parafina sólida, obtidas através do microscópio eletrônico, aumentada em 10 e 50  $\mu\text{m}$ , respectivamente, demonstrando, uma superfície uniforme em forma de placas, as quais podem ter as formas alteradas quando em presença de aditivos (Gentili et al., 2004).

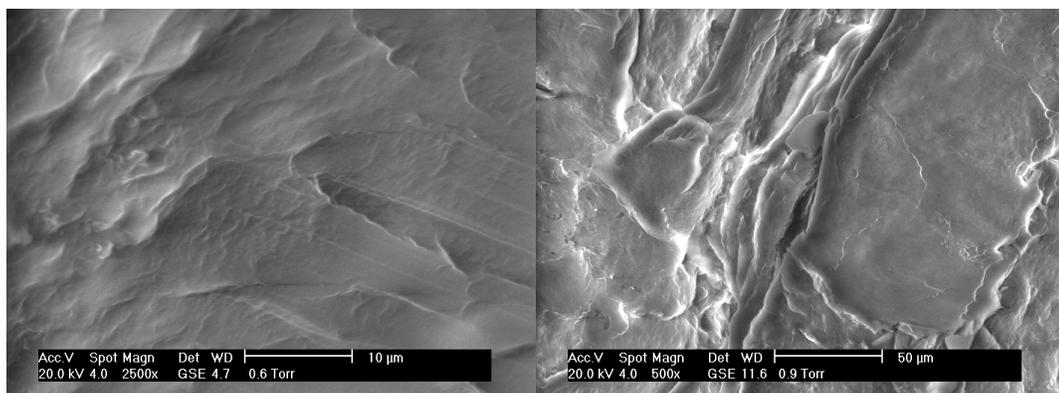


Figura 5.1 - Imagens obtidas através do microscópio eletrônico aumentada em 10 e 50 $\mu\text{m}$ , respectivamente.

A Figura 5.2 ilustra os gráficos de composição da parafina, obtidos através da análise de microscopia eletrônica. O carbono é representado graficamente pelo pico formado pela

linha amarela e em vermelho temos a representação das impurezas da amostra, que após a ampliação da imagem de 10 para 50  $\mu\text{m}$  foram identificadas como pequenas quantidades de Silício, Potássio e Cálcio.

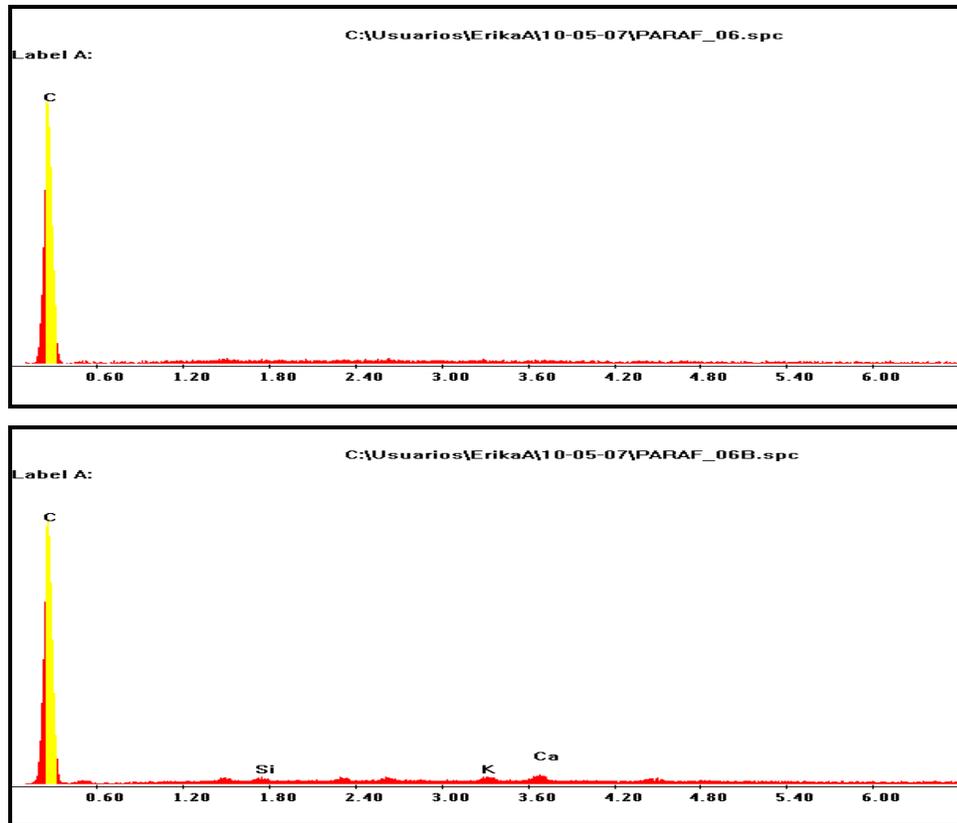


Figura 5.2 - Gráficos de composições obtidos através do microscópio eletrônico, aumentando em 10 e 50  $\mu\text{m}$ .

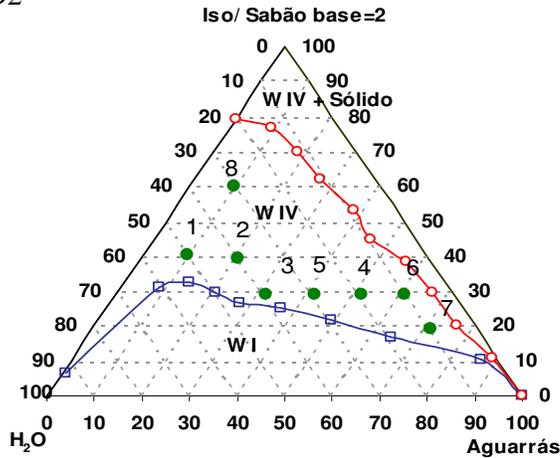
### 5.1.2 Elaboração de diagramas pseudoternários para avaliação da solubilização da parafina

Os experimentos de solubilização com microemulsão visaram obter a maior quantidade de parafina solubilizada em microemulsões, contendo o maior teor de água e o menor teor de solvente, conseqüentemente, reduzindo a quantidade de solvente no processo e os riscos operacionais.

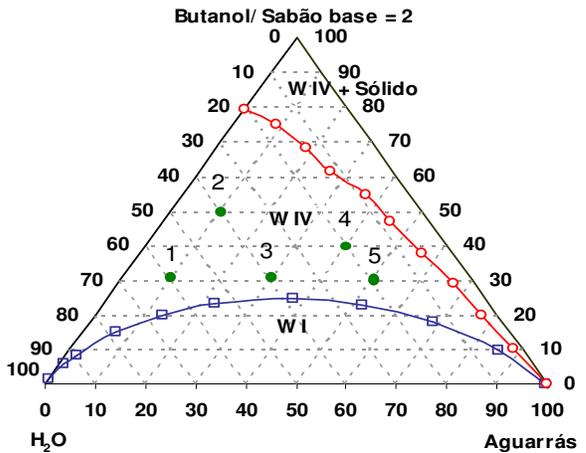
A Figura 5.3 ilustra os diagramas avaliados quanto à solubilização parafínica representados por (D) devidamente numerados, elaborados com os seguintes solventes: aguarrás (D2, D5, D8 e D11), diesel (D14, D17, D20, D22), N-parafina (D24, D28, D30), nafta-petroquímica (D34 e D37), hexano (D44 e D46) e LCO (D50 D52 e D54). Os demais

diagramas elaborados estão dispostos no anexo 1. Ainda na Figura 5.3 foram marcados pontos, nas regiões de microemulsões, dos diagramas que tiveram suas composições avaliadas quanto à solubilização parafínica.

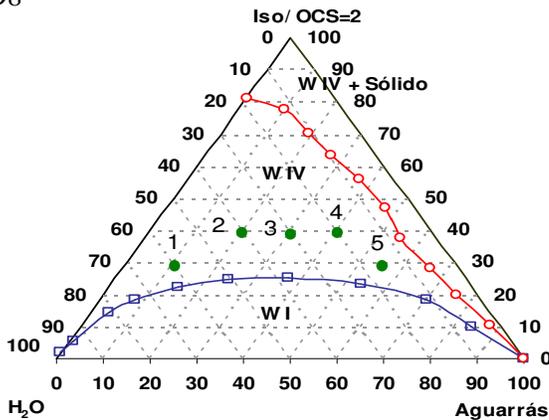
D2



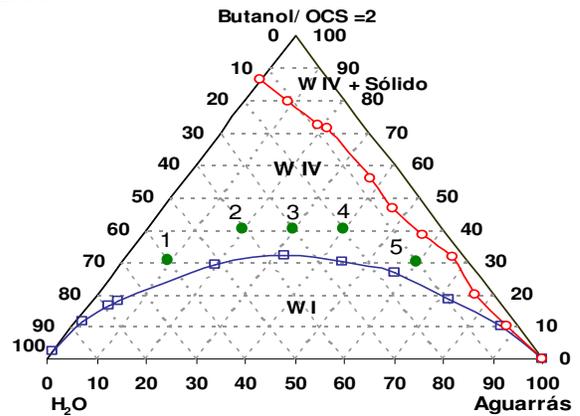
D5



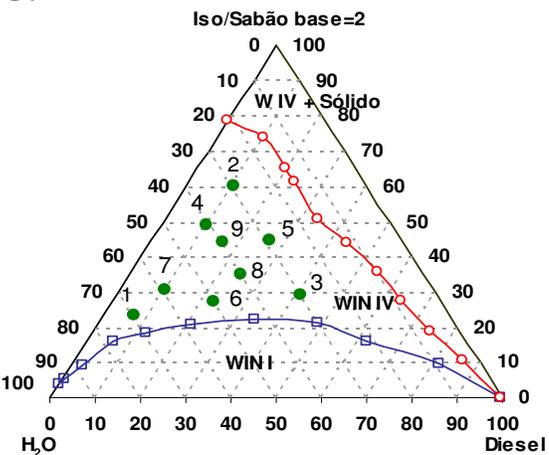
D8



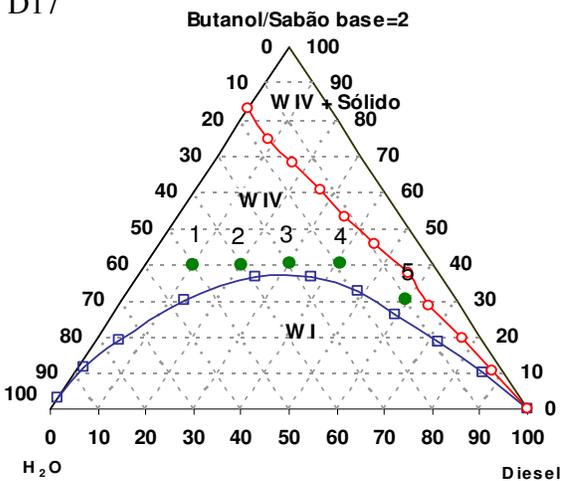
D11



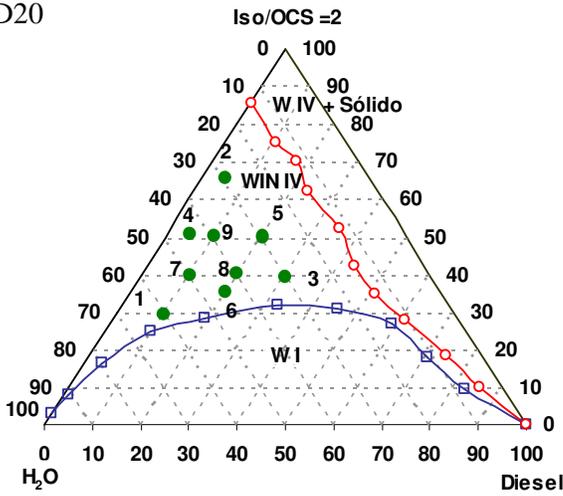
D14



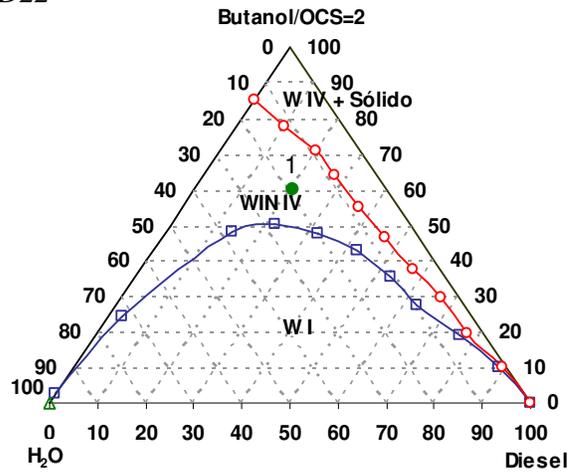
D17



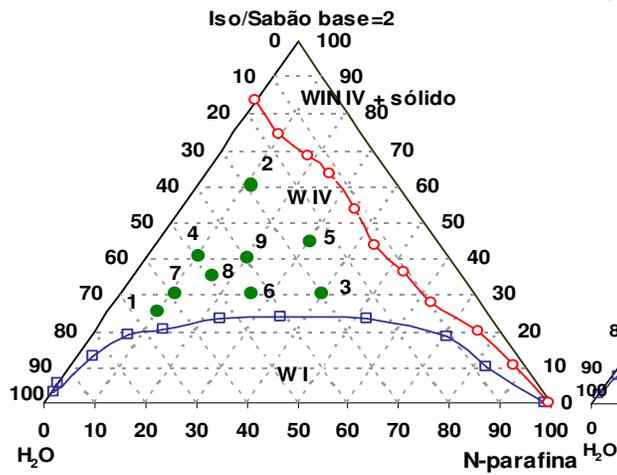
D20



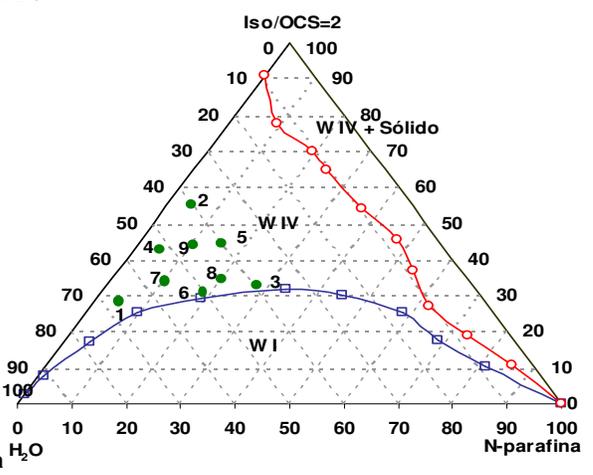
D22



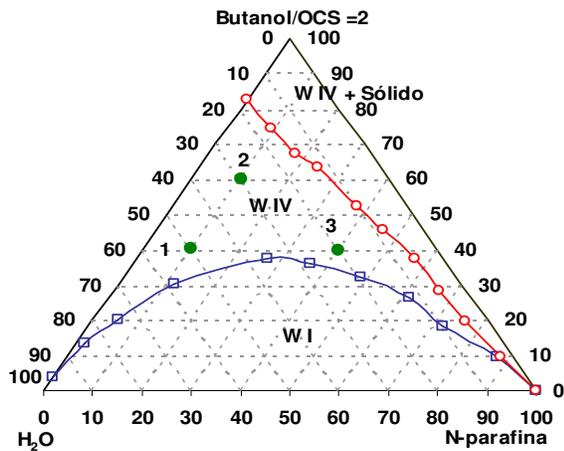
D24



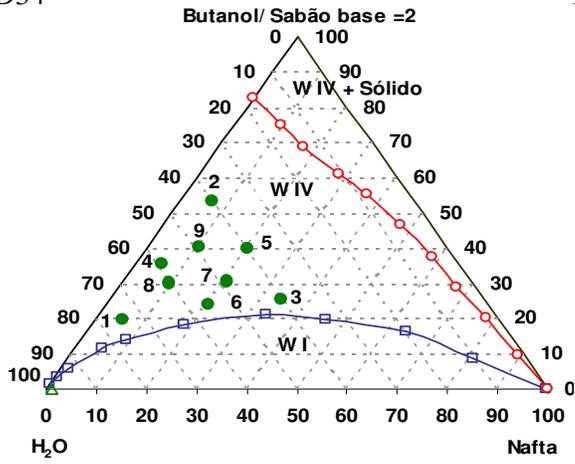
D28



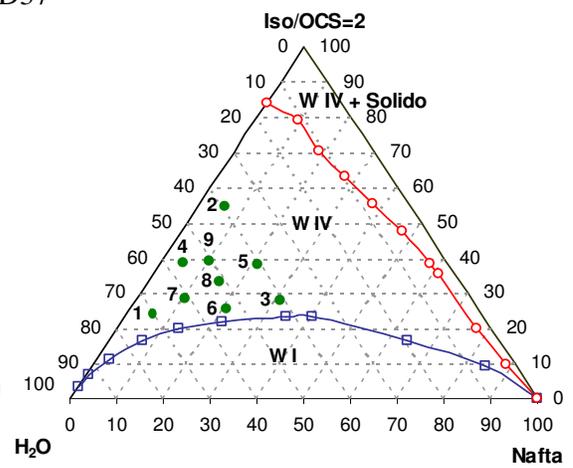
D30



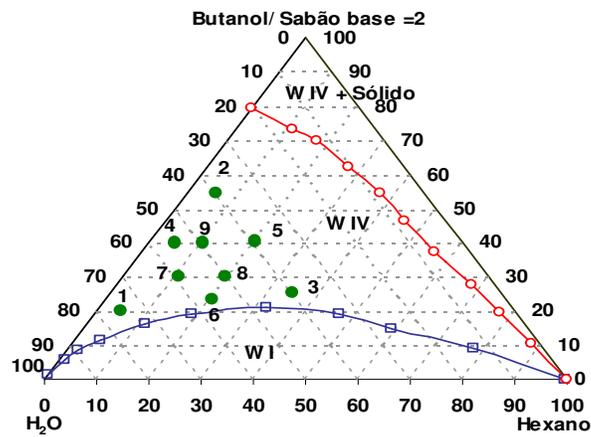
D34



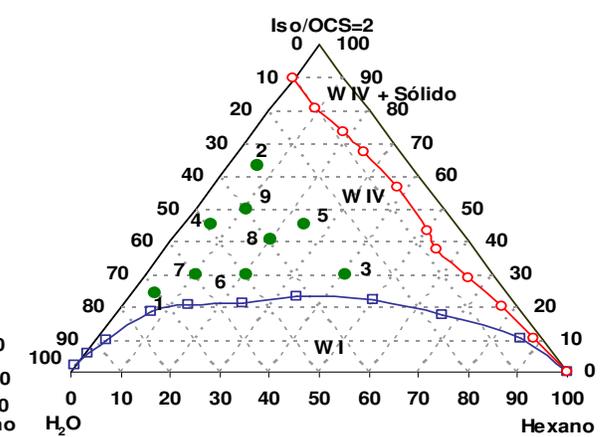
D37



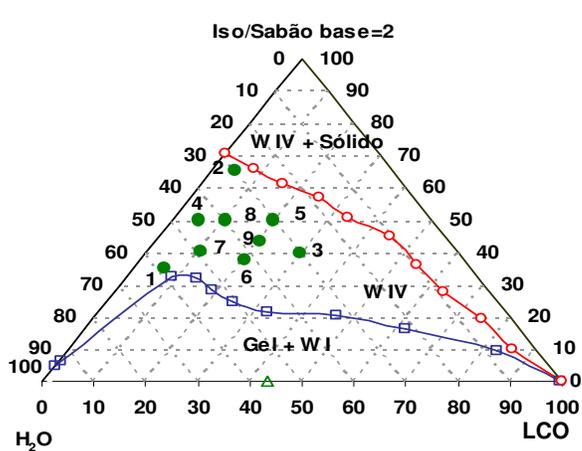
D44



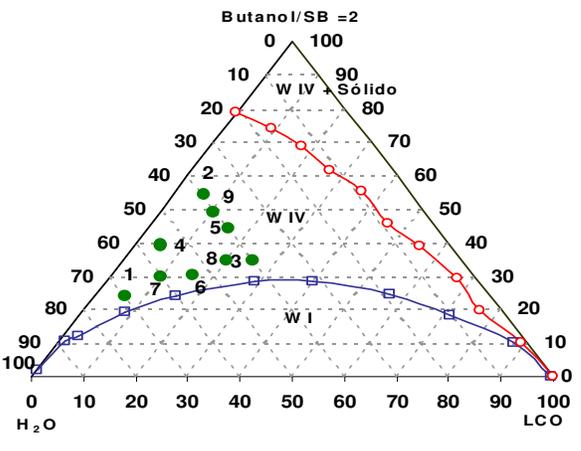
D46



D50



D52



D54

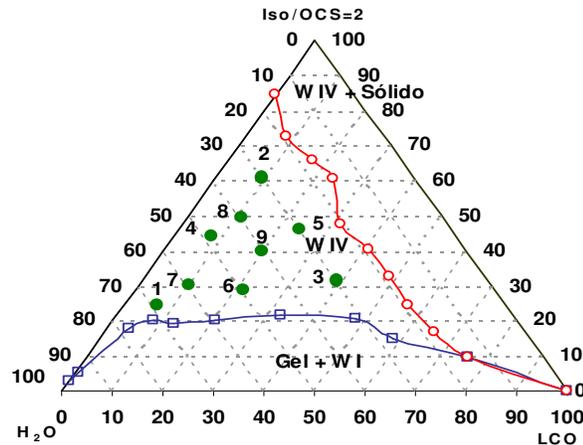


Figura 5.3 – Diagramas pseudoternários com as regiões de microemulsões avaliadas quanto à solubilização da parafina.

De modo geral o melhor valor da razão cotensoativo/tensoativo foi dois quanto às maiores regiões de microemulsão para os solventes avaliados.

As Tabelas de 5.1 a 5.6 ilustram as composições dos diagramas que tiveram as suas regiões de microemulsões avaliados experimentalmente (Figura 5.3).

Tabela 5.1: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente aguarrás.

Composição (%) - Diagrama 2					Composição (%) - Diagrama 5				
Pontos	Álcool Isoamílico	SB	Aguarrás	Água	Pontos	Álcool Isoamílico	SB	Aguarrás	Água
1	26,7	13,3	10,0	50,0	1	20,0	10,0	10,0	60,0
2	26,7	13,3	20,0	40,0	2	33,3	16,7	10,0	40,0
3	20,0	10,0	30,0	40,0	3	20,0	10,0	30,0	40,0
4	20,0	10,0	50,0	20,0	4	26,7	13,3	40,0	20,0
5	20,0	10,0	40,0	30,0	5	20,0	10,0	50,0	20,0
6	20,0	10,0	60,0	10,0					
7	13,3	6,7	70,0	10,0					

Composição (%) - Diagrama 8					Composição (%) - Diagrama 11				
Pontos	Álcool Isoamílico	OCS	Aguarrás	Água	Pontos	Butanol	OCS	Aguarrás	Água
1	20,0	10,0	10,0	60,0	1	20,0	10,0	10,0	60,0
2	26,7	13,3	20,0	40,0	2	26,7	13,3	20,0	40,0
3	26,7	13,3	30,0	30,0	3	26,7	13,3	30,0	30,0
4	26,7	13,3	40,0	20,0	4	26,7	13,3	40,0	20,0
5	20,0	10,0	55,0	15,0	5	20,0	10,0	60,0	10,0

Tabela 5.2: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente diesel.

Composição (%) - Diagrama 14					Composição (%) - Diagrama 17				
Pontos	Álcool Isoamílico	SB	Diesel	Água	Pontos	Butanol	SB	Diesel	Água
1	16,7	8,3	5,0	70,0	1	26,7	13,3	10,0	50,0
2	40,0	20,0	10,0	30,0	2	26,7	13,3	20,0	40,0
3	20,0	10,0	40,0	30,0	3	26,7	13,3	30,0	40,0
4	33,3	16,7	10,0	40,0	4	26,7	13,3	40,0	20,0
5	30,0	15,0	25,0	30,0	5	20,0	10,0	60,0	10,0
6	18,7	9,3	22,0	50,0					
7	20,0	10,0	10,0	60,0					
8	23,3	11,7	25,0	40,0					
9	30,0	15,0	15,0	40,0					

Composição (%) - Diagrama 20					Composição (%) - Diagrama 22				
Pontos	Álcool Isoamílico	OCS	Diesel	Água	Ponto	Butanol	OCS	Diesel	Água
1	20,0	10,0	5,0	65,0	1	40,0	20,0	20,0	20,0
2	43,3	21,7	5,0	30,0					
3	26,7	13,3	30,0	30,0					
4	33,3	16,7	5,0	45,0					
5	33,3	16,7	20,0	30,0					
6	23,3	11,7	20,0	45,0					
7	26,7	13,3	10,0	50,0					
8	26,7	13,3	20,0	40,0					
9	33,3	16,7	10,0	40,0					

Tabela 5.3: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente N-parafina.

Composição (%) - Diagrama 24					Composição (%) - Diagrama 28				
Pontos	Álcool Isoamílico	SB	N-parafina	Água	Pontos	Álcool Isoamílico	OCS	N-parafina	Água
1	16,7	8,3	5,0	70,0	1	20,0	10,0	5,0	65,0
2	40,0	20,0	10,0	30,0	2	36,7	18,3	5,0	40,0
3	20,0	10,0	40,0	30,0	3	21,3	10,7	28,0	40,0
4	26,7	13,3	10,0	50,0	4	30,0	15,0	5,0	50,0
5	30,0	15,0	25,0	30,0	5	30,0	15,0	15,0	40,0
6	20,0	10,0	25,0	45,0	6	21,3	10,7	18,0	50,0
7	20,0	10,0	10,0	60,0	7	23,3	11,7	10,0	55,0
8	23,3	11,7	15,0	50,0	8	23,3	11,7	20,0	45,0
9	26,7	13,3	20,0	40,0	9	30,0	15,0	10,0	45,0

Composição (%) - Diagrama 30				
Pontos	Álcool Isoamílico	OCS	N-parafina	Água
1	26,7	13,3	10,0	50,0
2	40,0	20,0	10,0	30,0
3	26,7	13,3	40,0	20,0

Tabela 5.4: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente nafta.

Composição (%) - Diagrama 34					Composição (%) - Diagrama 37				
Pontos	Butanol	SB	Nafta	Água	Pontos	Álcool Isoamílico	OCS	Nafta	Água
1	13,3	6,7	5,0	75,0	1	16,7	8,3	5,0	70,0
2	36,7	18,3	5,0	40,0	2	36,7	18,3	5,0	40,0
3	16,7	8,3	35,0	40,0	3	20,0	10,0	30,0	40,0
4	23,3	11,7	5,0	60,0	4	26,7	13,3	5,0	55,0
5	26,7	13,3	20,0	40,0	5	26,7	13,3	20,0	40,0
6	16,0	8,0	20,0	46,0	6	18,7	9,3	18,0	54,0
7	20,0	10,0	20,0	50,0	7	20,0	10,0	10,0	60,0
8	20,0	10,0	10,0	60,0	8	20,0	10,0	20,0	50,0
9	26,7	13,3	10,0	50,0	9	26,7	13,3	10,0	50,0

Tabela 5.5: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente hexano.

Composição (%) - Diagrama 44					Composição (%) - Diagrama 46				
Pontos	Butanol	SB	Hexano	Água	Pontos	Álcool Isoamílico	OCS	Hexano	Água
1	13,3	6,7	5,0	75,0	1	16,7	8,3	5,0	70,0
2	36,7	18,3	5,0	40,0	2	43,3	21,7	5,0	30,0
3	16,7	8,3	35,0	40,0	3	20,0	10,0	40,0	30,0
4	26,7	13,3	5,0	55,0	4	30,0	15,0	5,0	50,0
5	26,7	13,3	20,0	40,0	5	30,0	15,0	25,0	30,0
6	14,7	7,3	20,0	58,0	6	18,7	9,3	22,0	50,0
7	20,0	10,0	10,0	60,0	7	20,0	10,0	10,0	60,0
8	20,0	10,0	20,0	50,0	8	26,7	13,3	20,0	40,0
9	26,7	13,3	10,0	50,0	9	33,3	16,7	10,0	40,0

Tabela 5.6: Composição dos pontos nas regiões de microemulsão dos diagramas pseudoternários avaliados com o solvente LCO.

Composição (%) - Diagrama 50					Composição (%) - Diagrama 52				
Pontos	Álcool Isoamílico	SB	LCO	Água	Pontos	Butanol	SB	LCO	Água
1	23,3	11,7	5,0	60,0	1	16,7	8,3	5,0	70,0
2	46,7	23,3	10,0	20,0	2	36,7	18,3	5,0	40,0
3	26,7	13,3	40,0	20,0	3	23,3	11,7	25,0	40,0
4	36,7	18,3	8,0	37,0	4	26,7	13,3	5,0	55,0
5	36,7	18,3	25,0	20,0	5	30,0	15,0	15,0	40,0
6	25,3	12,7	22,0	40,0	6	20,0	10,0	15,0	55,0
7	26,7	13,3	10,0	50,0	7	20,0	10,0	10,0	60,0
8	30,0	15,0	30,0	25,0	8	23,3	11,7	20,0	45,0
9	33,3	16,7	20,0	30,0	9	26,7	13,3	10,0	50,0

Composição (%) - Diagrama 54					
Pontos	Alcool Isoamílico	OCS	LCO	Água	
1	16,7	8,3	5,0	70,0	
2	40,0	20,0	5,0	35,0	
3	20,0	10,0	40,0	30,0	
4	30,0	15,0	5,0	50,0	
5	30,0	15,0	25,0	30,0	
6	21,3	10,7	22,0	46,0	
7	20,0	10,0	10,0	60,0	
8	33,3	16,7	10,0	40,0	
9	26,7	13,3	20,0	40,0	

Inicialmente foi realizado um teste visual da solubilização da parafina com relação à concentração do óleo em uma microemulsão e o teor de parafinas, em seguida foi avaliada a capacidade de solubilização (carga) da parafina, também visual, com alguns pontos estratégicos de microemulsão e por último a verificação da temperatura de cristalização da parafina em sistemas microemulsionados através da variação do sinal fotoelétrico.

### 5.1.3 Avaliação visual da solubilização da parafina e estabilidade térmica em sistemas microemulsionados

Inicialmente foi avaliada visualmente a solubilização da parafina em pontos do diagrama pseudoternário (D2): aguarrás, álcool isoamílico/sabão base e água destilada.

O diagrama D2 foi inicialmente avaliado por apresentar grande região de microemulsão e por seu solvente possuir baixos valores de TIAC (Santana, 2005).

A Figura 5.4, (A) e (B), ilustra as temperaturas de cristalização e os pontos de fluidez da parafina em sistema microemulsionados, determinados visualmente. Foram avaliados os pontos de microemulsão (1, 2, 3 e 4) do diagrama (D2) com concentrações de 10, 20, 30 e 40% de óleo em suas composições, variando-se as concentrações de parafina em 10, 20 e 30%, respectivamente.

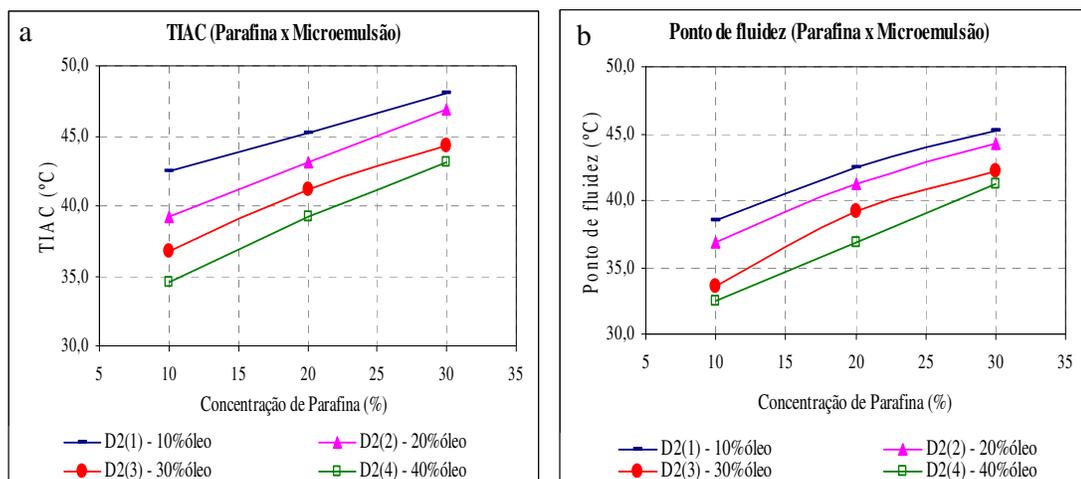


Figura 5.4 (a) e (b)- Temperaturas de cristalização e de turbidez da parafina em microemulsão variando-se a concentração do óleo.

Pode-se observar na Figura 5.4, (A) e (B), que as temperaturas de cristalização e de turbidez aumentam com a concentração da parafina, pois concentração e temperatura são dois fatores termodinâmicos inversamente proporcionais.

A parafina é solubilizada em sistemas microemulsionados pela fase orgânica, pois ambos são apolares. Portanto, pode-se observar na Figura 5.3, (A) e (B), que o aumento da quantidade de óleo no sistema melhorou a solubilidade da parafina, evidenciando que a solubilização pode ocorrer nas fases: contínua ou dispersa de uma microemulsão, viabilizando a sua aplicabilidade.

#### 5.1.4 Avaliação da capacidade de carga de sistemas microemulsionados

Para a realização dos experimentos de capacidade de carga foram selecionados os diagramas que apresentaram as maiores regiões de microemulsão, de onde foram avaliadas as composições de alguns dos pontos.

A capacidade de carga visa determinar a quantidade máxima de parafina solubilizada em sistemas microemulsionados, após o aquecimento. Os resultados que utilizaram a menor quantidade de solvente, viabilizam a aplicabilidade operacional.

A Tabela 5.7 ilustra alguns valores percentuais de parafina solubilizada com relação à quantidade de solvente nos pontos de microemulsão, ou seja, a capacidade de carga.

Tabela 5.7: Capacidade de carga dos pontos de microemulsão com parafina.

Diagramas	Pontos	Capacidade de carga (%)	Diagramas	Pontos	Capacidade de carga (%)
D2	1	80,8	D34	2	80,9
D5	9	50,0	D37	5	40,6
D14	2	97,2	D44	4	86,6
D17	2	67,7	D46	9	73,2
D24	9	58,4	D50	9	100,0
D28	4	63,3	D54	4	63,3

Os dados da Tabela 5.7 mostram a eficiência de solubilização de até 100% para alguns pontos das microemulsões, considerando que também foram mantidas as características dos sistemas microemulsionados de: estabilidade e transparência, viabilizando a aplicabilidade.

### 5.1.5 Avaliação da solubilização da parafina em sistemas microemulsionados, utilizando o sinal fotoelétrico

Os pontos de microemulsão para cada solvente que apresentaram os melhores valores quanto à capacidade de carga foram selecionados para verificação dos valores da TIAC por sinal fotoelétrico.

A TIAC ocorre na primeira fase da cristalização, nucleação, sendo quantificada através do decréscimo acentuado da curva que relaciona o sinal fotoelétrico pela temperatura.

No estudo da cristalização parafínica e no ambiente dos cristais formados em sistemas microemulsionados optou-se por utilizar um sistema padrão, constituído de parafina dissolvida, na microemulsão, a uma concentração de 10% em relação à massa do solvente contido na microemulsão e desta forma avaliar a temperatura de cristalização. A massa total do sistema foi de 25 g.

A Figura 5.5 (a até f) ilustra as curvas referentes ao comportamento dos sistemas microemulsionados com a parafina durante o resfriamento. A partir destas curvas foram determinadas as TIAC em cada sistema.

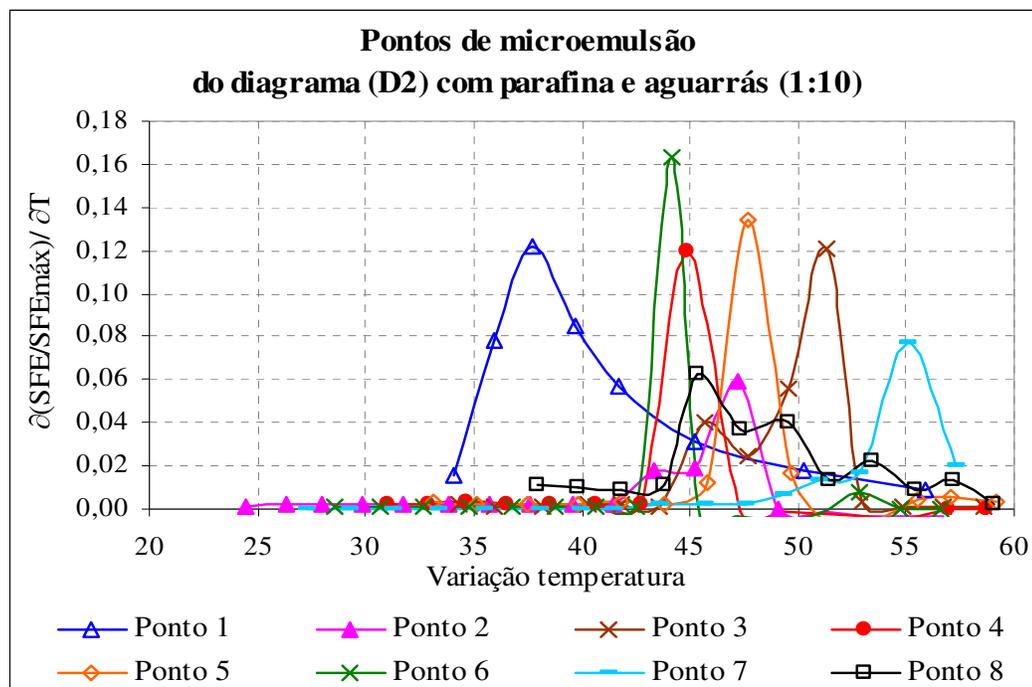


Figura 5.5 (a) - Comportamentos dos pontos de microemulsão com aguarrás e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.

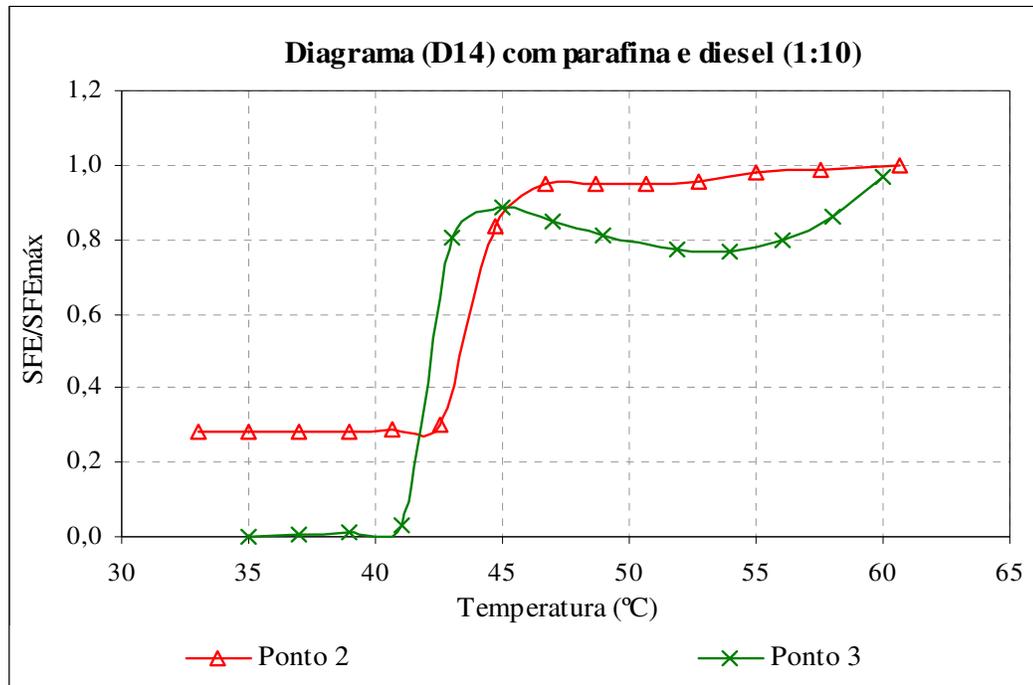


Figura 5.5 (b) – Comportamentos dos pontos de microemulsão com diesel e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.

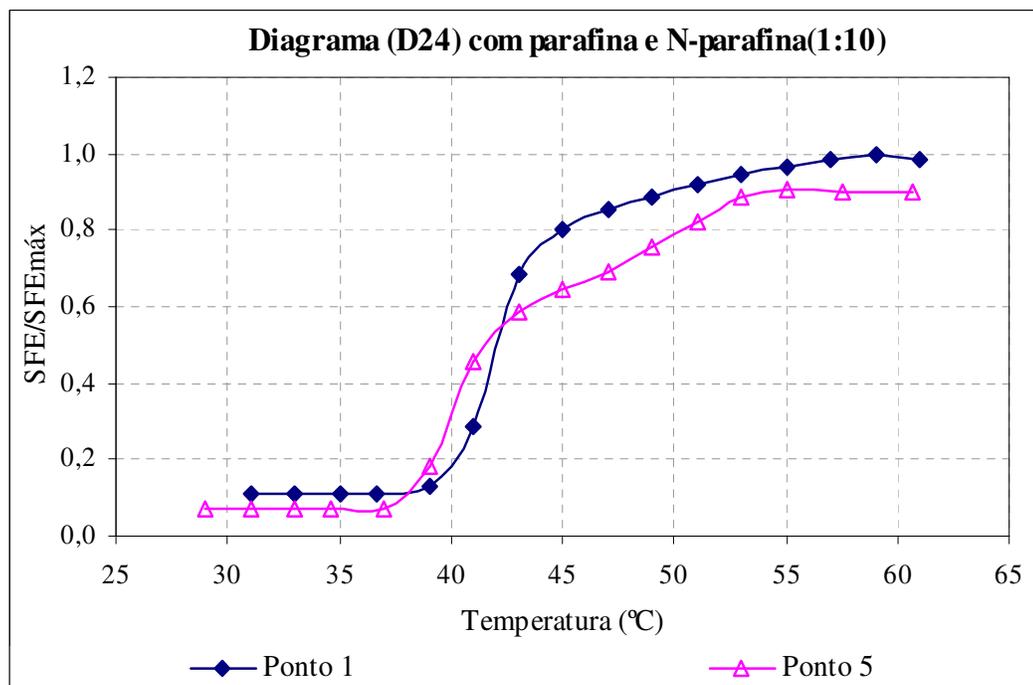


Figura 5.5 (c) - Comportamentos dos pontos de microemulsão com N-parafina e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.

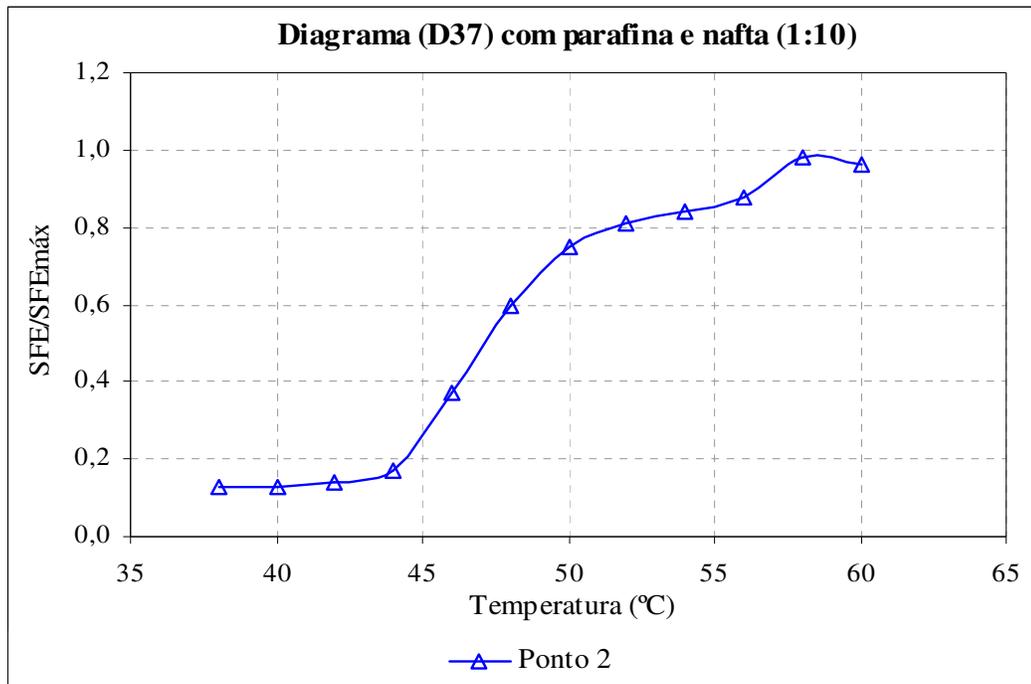


Figura 5.5 (d) - Comportamento do ponto de microemulsão com nafta e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.

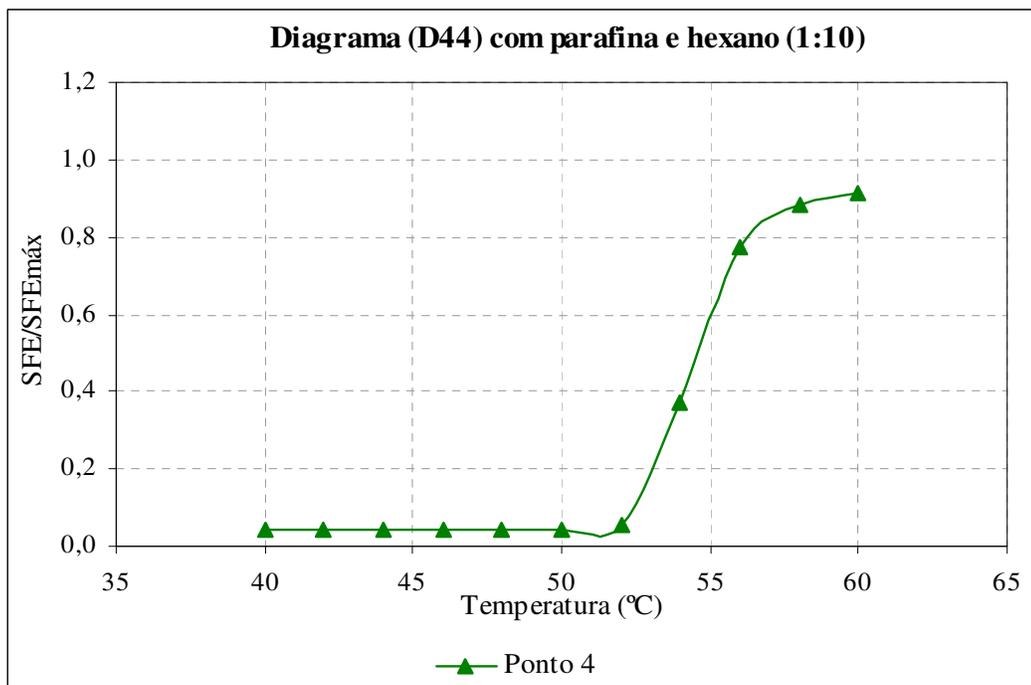


Figura 5.5 (e) - Comportamento do ponto de microemulsão com hexano e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.

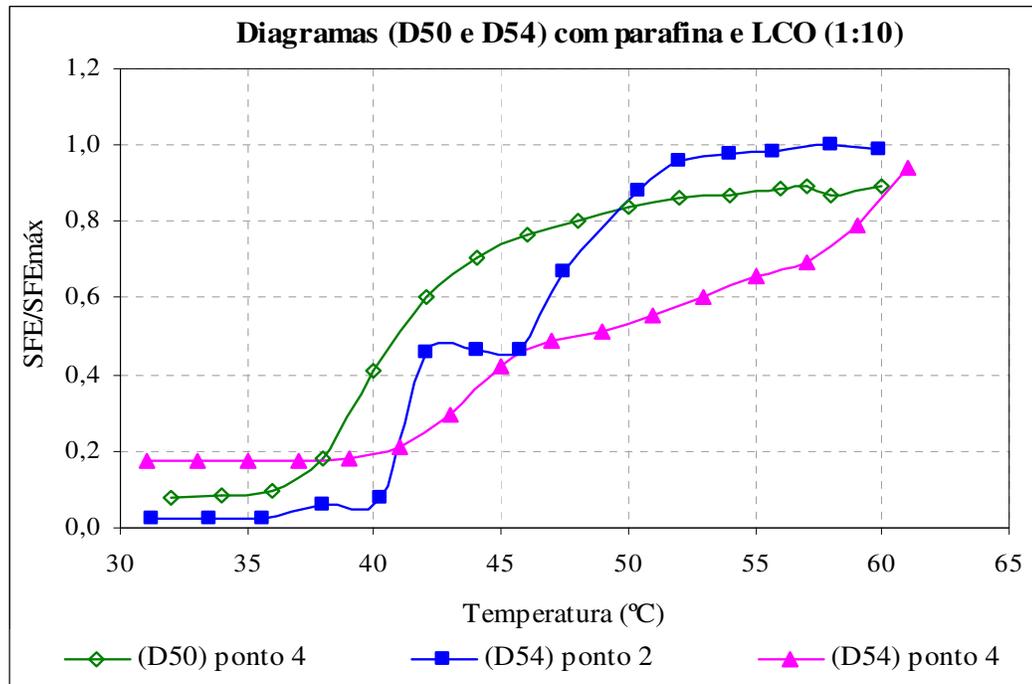


Figura 5.5 (f) - Comportamentos dos pontos de microemulsão com LCO e parafina durante os resfriamentos a partir de onde se determinam as TIAC por sinal fotoelétrico.

Analisando a Figura 5.5 podemos observar que o sinal fotoelétrico aumenta acentuadamente de valor com o aumento da temperatura. Isto porque acima da temperatura de aparecimento dos cristais o meio encontra-se transparente e o sinal fotoelétrico é máximo, ao atingir a TIAC o meio torna-se bifásico (sólido-líquido) passando a apresentar um aspecto translúcido ou até mesmo opaco, devido à formação dos cristais parafínicos neste caso a passagem da luz torna-se prejudicada e o sinal fotoelétrico torna-se quase nulo.

A diferença dos níveis observada entre as curvas da Figura 5.5, após a estabilização da cristalização é uma característica de cada sistema e corresponde a quantidade dos cristais formados relacionado com o sinal fotoelétrico. O sinal fotoelétrico máximo representa a passagem de luz total quando todos os componentes encontram-se solubilizados no início de cada experimento.

Avaliando a Figura 5.5 (a), (pontos 1 e 2) e (pontos 3 a 6) onde ocorreram aumento da quantidade de óleo, pudemos observar que os valores de TIAC realmente diminuíram, porém quando os pontos possuem um teor de óleo, abaixo de 10% (ponto 1) e acima de 70% (ponto 7), as TIAC são maiores e muito próximas. Este mesmo procedimento também foi observado na Figura 5.5.- b. As curvas da Figura 5.5 (c) apresentam comportamentos semelhantes e maiores valores de TIAC, apesar de possuírem composições diferentes. No caso do (ponto 1),

provavelmente a quantidade de parafina presente foi maior do que a de micelas diretas, que solubilizam a parafina no seu interior, portanto a parafina que ficou na fase dispersa cristaliza mais rapidamente e no segundo caso a parafina na fase dispersa regular a cristalização, por ter atingido o limite de solubilização em ambiente contínuo.

Comparando as curvas da Figura 5.5. (d, e, f) pudemos observar que os sistemas apresentam o mesmo teor de óleo e diferentes valores de TIAC, ou seja, existe uma relação quanto ao solvente empregado na microemulsão. Nestes casos o sistema que apresentou o melhor valor de TIAC foi o com o solvente nafta, Figura 5.4 (d) no diagrama 37 (ponto 2).

As Figuras 5.6 (a até f) ilustram as curvas da relação diferencial do sinal fotoelétrico pelo sinal fotoelétrico máximo versus a variação da temperatura dos pontos das microemulsões avaliadas para cada solvente. Os valores localizados nos picos de cada curva representam a temperatura de crescimento dos cristais.

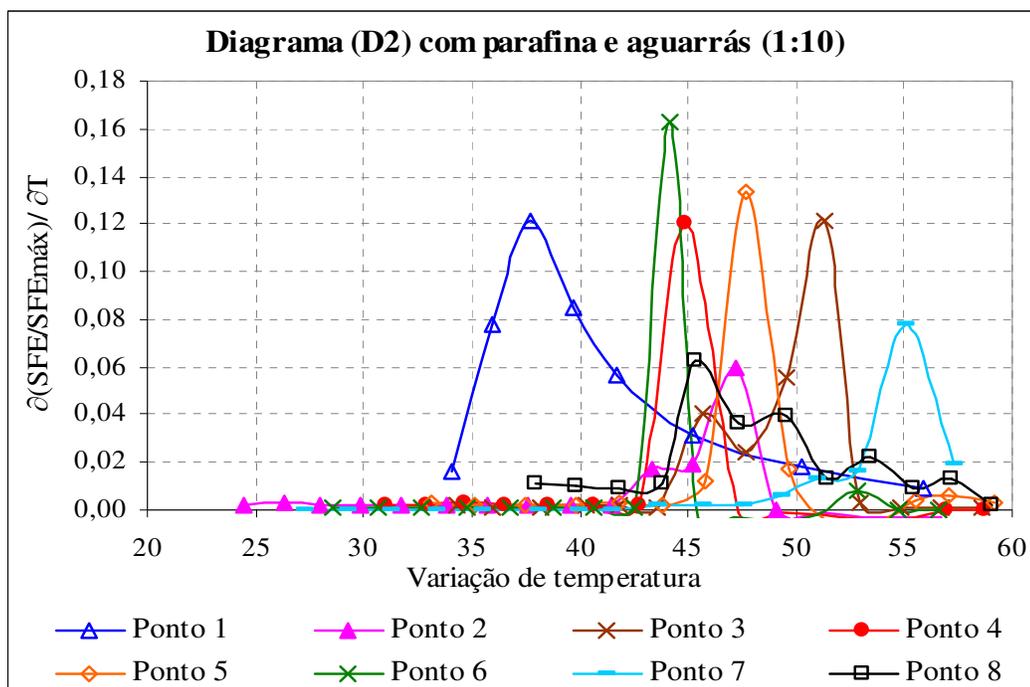


Figura 5.6 (a) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura que indica os picos das temperaturas de cristalização determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com aguarrás.

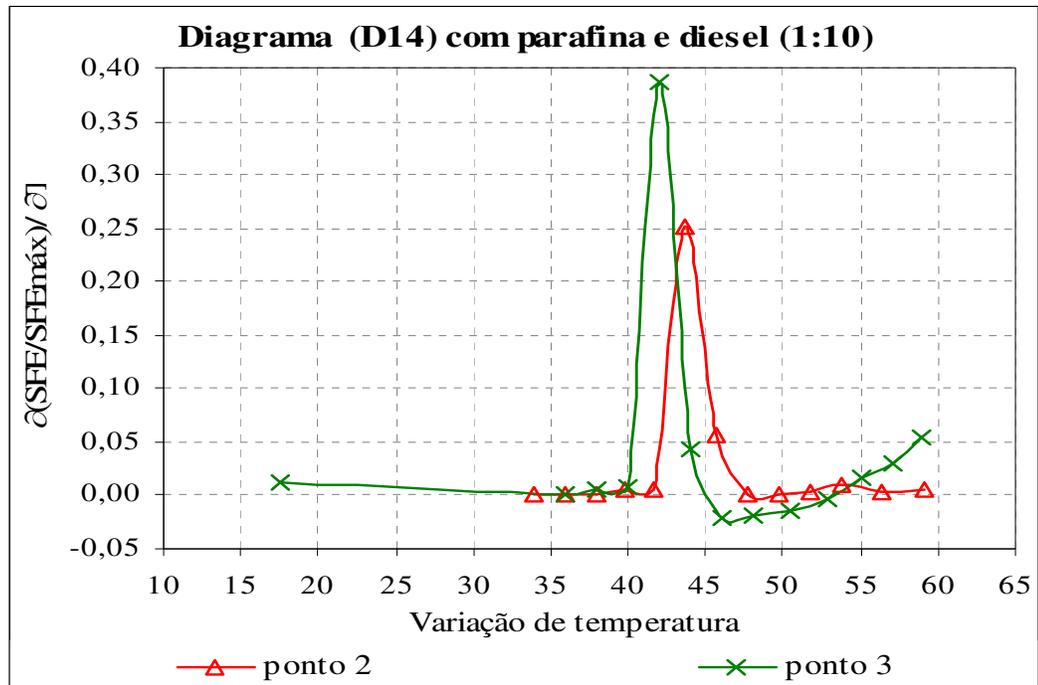


Figura 5.6 (b) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura que indica os picos das temperaturas de cristalização determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com diesel.

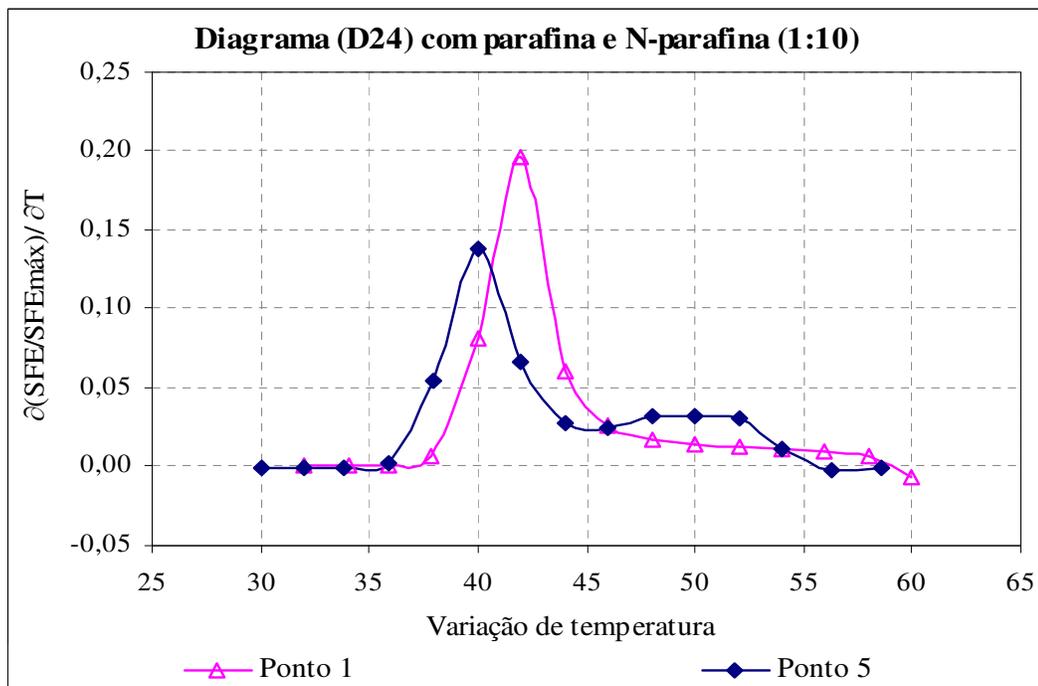


Figura 5.6 (c) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura que indica os picos das temperaturas de cristalização, determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com N-parafina.

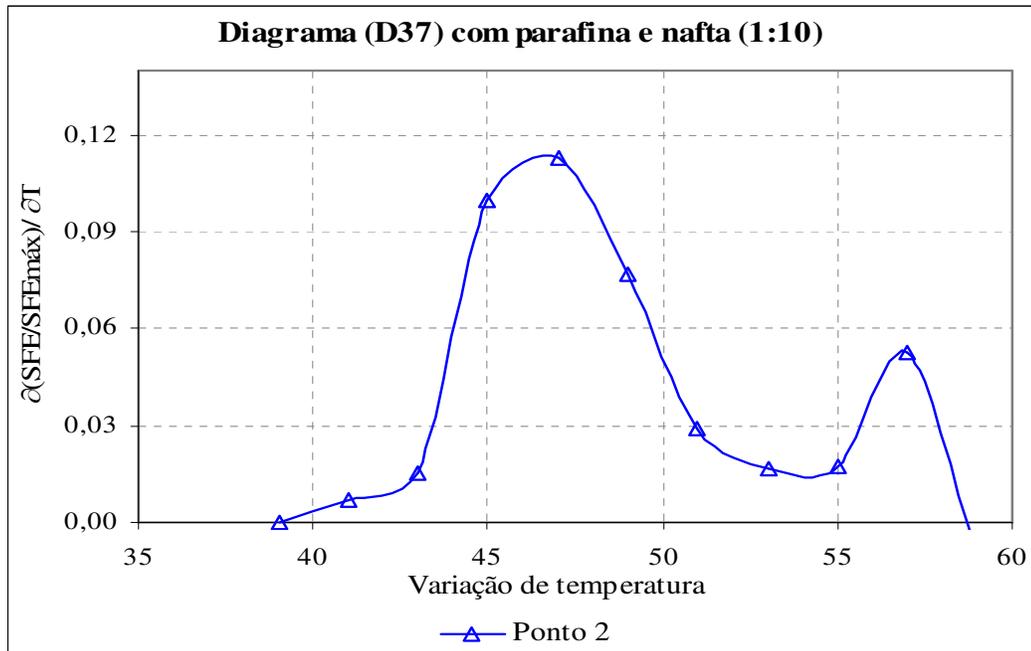


Figura 5.6 (d) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura que indica o pico da temperatura de cristalização determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com nafta.

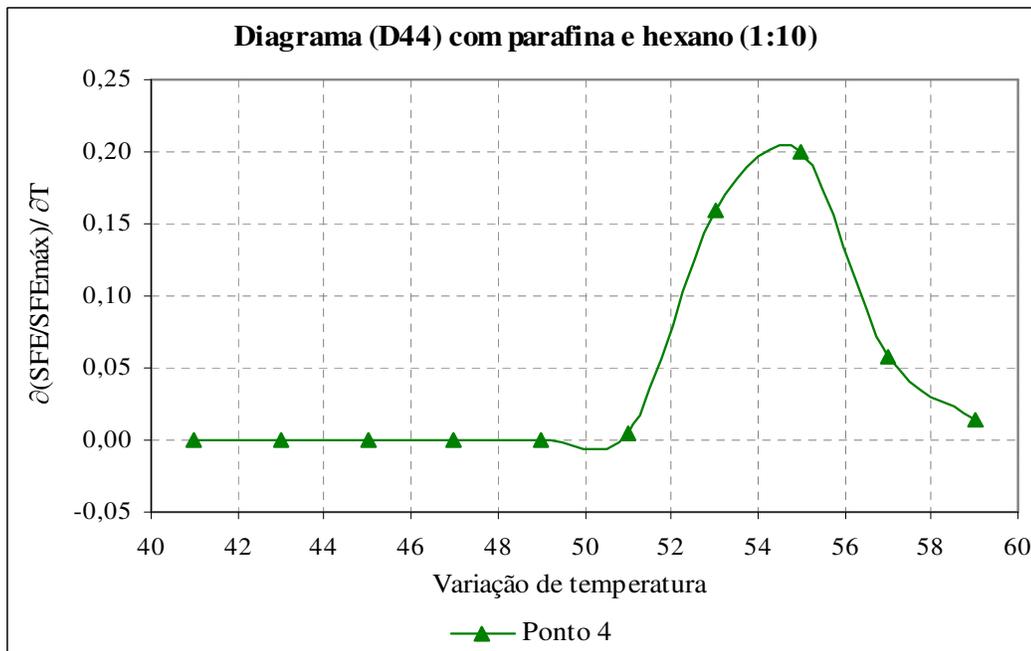


Figura 5.6 (e) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura que indica o pico da temperatura de cristalização determinada por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com hexano.

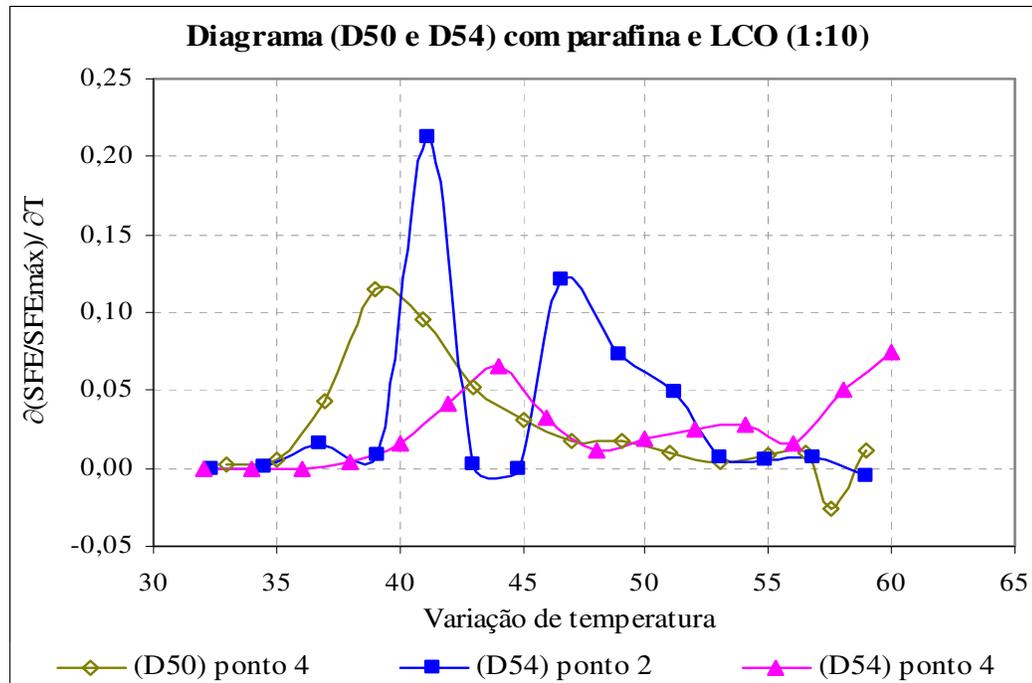


Figura 5.6 (f) – Relação diferencial do sinal fotoelétrico com a variação da temperatura que indica os picos das temperaturas de cristalização determinadas por sinal fotoelétrico, utilizando microemulsão com LCO.

Analisando a Figura 5.6 (a até f) observamos que a altura do pico de cada curva evidencia muito bem o ponto onde o sistema atinge o desenvolvimento dos cristais sendo, portanto, representado pelos pontos de máximo da função diferencial.

Foi observado durante os experimentos de TIAC da parafina com microemulsões que os elevados valores do sinal fotoelétrico representam a maior transparência sistema, pois o tamanho das gotículas é menor do que o sensor do Fototrodo, com diferença de potencial de 550 mV, pode detectar, correspondendo a uma melhor dispersão e otimização da solubilização da parafina no meio.

Nas Figuras 5.6 (a até f) foram feitas as relações do sinal fotoelétrico medido pelo máximo para compensar a interferência inicial da variação fotoelétrica com a concentração de parafina, porém não ocorrem alterações nos valores obtidos.

A Tabela 5.8 ilustra as TIAC dos sistemas parafínicos microemulsionados, obtidas através do sinal fotoelétrico, através da Figura 5.5 (a até f). Ainda na Tabela 5.8 os diagramas foram numerados, seguidos pelos pontos avaliados que é uma das formas de localizar as diferentes composições nos diagramas. O tipo da microemulsão indica se a solubilização da parafina ocorre na fase dispersa (óleo/água) ou na fase contínua (água/óleo). A quantidade de

parafina utilizada para avaliar a TIAC nas microemulsões foi relacionada com o teor de óleo nas suas respectivas composições, correspondendo a 10% deste valor.

Tabela 5.8: TIAC dos pontos de microemulsão dos respectivos diagramas.

Ponto	TIAC (°C)	Microemulsão	Parafina (g)
D2(1)	56,3	O/A	0,25
D2(2)	47,2	O/A	0,50
D2(3)	51,3	O/A	0,75
D2(4)	44,9	A/O	1,00
D2(5)	47,7	A/O	1,25
D2(6)	44,2	A/O	1,50
D2(7)	55,0	A/O	1,75
D2(8)	57,3	O/A	0,25
D14(2)	45,7	O/A	0,25
D14(3)	43,3	A/O	1,00
D24(1)	53,7	O/A	0,13
D24(5)	53,4	O/A	0,63
D37(2)	47,9	O/A	0,13
D44(4)	56,2	O/A	0,13
D50(4)	46,7	O/A	0,50
D54(2)	51,0	O/A	0,13
D54(4)	58,0	O/A	0,13

Analisando os dados da Tabela 5.8, verificamos que os pontos das microemulsões: D2(6), D14(3), D24(1), D50(4) possuem os menores valores de TIAC da parafina, demonstrando, portanto, que podemos apresentar valores compatíveis com alguns solventes, sendo, portanto, promissores de solubilização da parafina utilizando sistemas microemulsionados com teores reduzidos de solventes.

### 5.1.6 Viscosidades dos sistemas microemulsionados com parafina

A avaliação da viscosidade dos sistemas parafínicos foi realizada com os solventes com maior viabilidade operacional, considerando este estudo de grande interesse para o dimensionamento dos equipamentos que impulsionam a produção.

Os pontos de microemulsão avaliados também são provenientes dos diagramas: (D2 - aguarrás), (D14 – diesel), apresentados na Figura 5.3.

No estudo do comportamento reológico de sistemas contendo parafina e microemulsões foi utilizado o mesmo sistema padrão da determinação da TIAC por sinal

fotoelétrico, constituído da proporção de 1:10 de parafina com relação ao solvente contido na microemulsão.

As curvas que relacionam a viscosidade com a temperatura dos sistemas microemulsionados com a parafina estão ilustrados na Figura 5.7, (a) e (b).

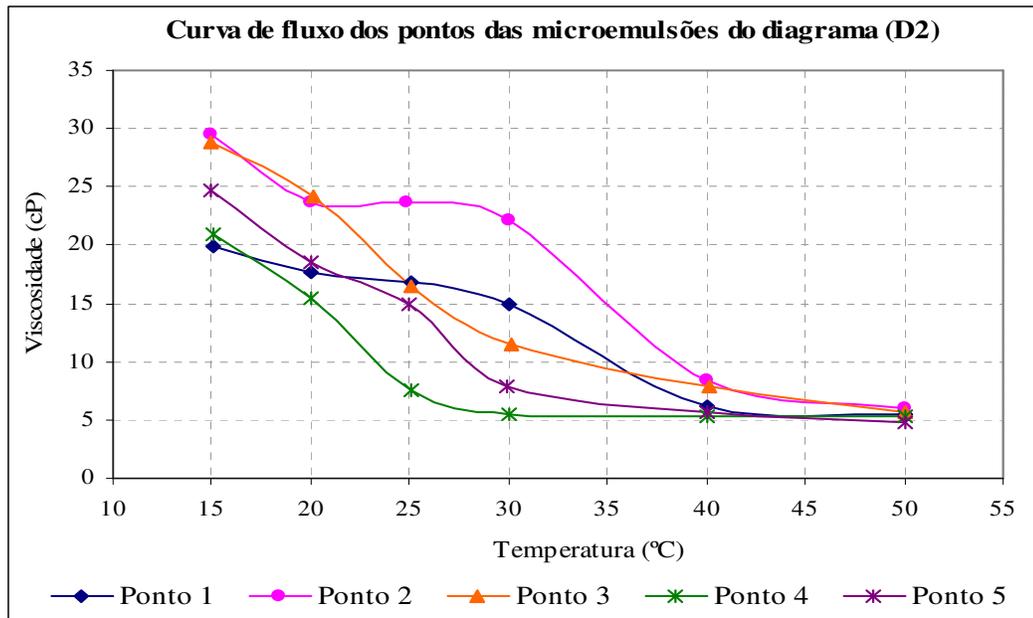


Figura 5.7 (a) - Curvas de fluxo de sistemas parafínicos microemulsionados com aguarrás.

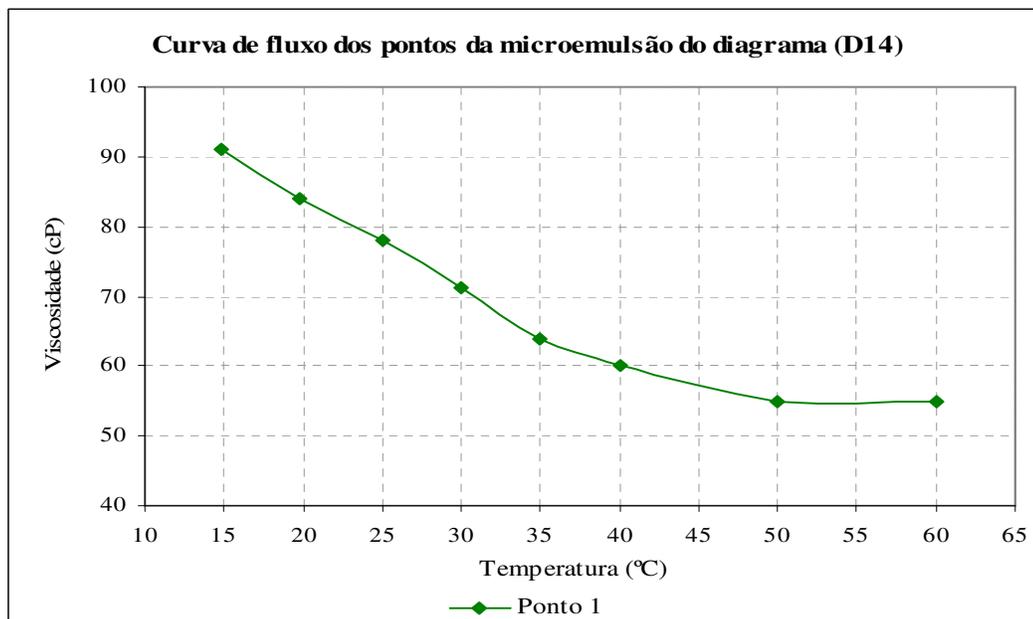


Figura 5.7 (b) - Curvas de fluxo de sistemas parafínicos microemulsionados com nafta.

Avaliando a Figura 5.7 (a) e (b), pôde-se observar que a viscosidade aumentou durante o resfriamento com o aparecimento dos cristais semelhante aos sistemas parafínicos com solventes.

A TIAC determinada, por reologia, na Figura 5.7 (a), para os sistemas: 1, 4 e 5 ocorreram após 40 °C, ou seja, quando a formação dos primeiros cristais já havia ocorrido em: 56,3 °C; 44,9 °C e 47,7 °C, respectivamente, segundo o método de variação do sinal fotoelétrico. Portanto, a diferença das temperaturas estabelecida entre os métodos é de 10-30 %.

Dos sistemas avaliados constituídos por aguarrás Figura 5.7.(a) e diesel Figura 5.7 (b), o primeiro apresentou menores valores de viscosidade, podendo, portanto, ser empregado em caso de substituição por solvente.

Com relação aos sistemas com solvente à viscosidade das microemulsões aumentaram bruscamente quando a temperatura foi de 15 °C, porém atitudes de controle da precipitação da parafina são tomadas antes que os sistemas cheguem nesse estágio, evitando assim a interrupção do fluxo ou até mesmo inviabilização dos dutos de transporte.

### 5.1.7 Ângulo de contato em solventes e microemulsões

A Figura 5.8 (a até d) ilustra os gráficos que representam a variação do ângulo de contato durante o tempo quando investigado para alguns solventes e microemulsões.

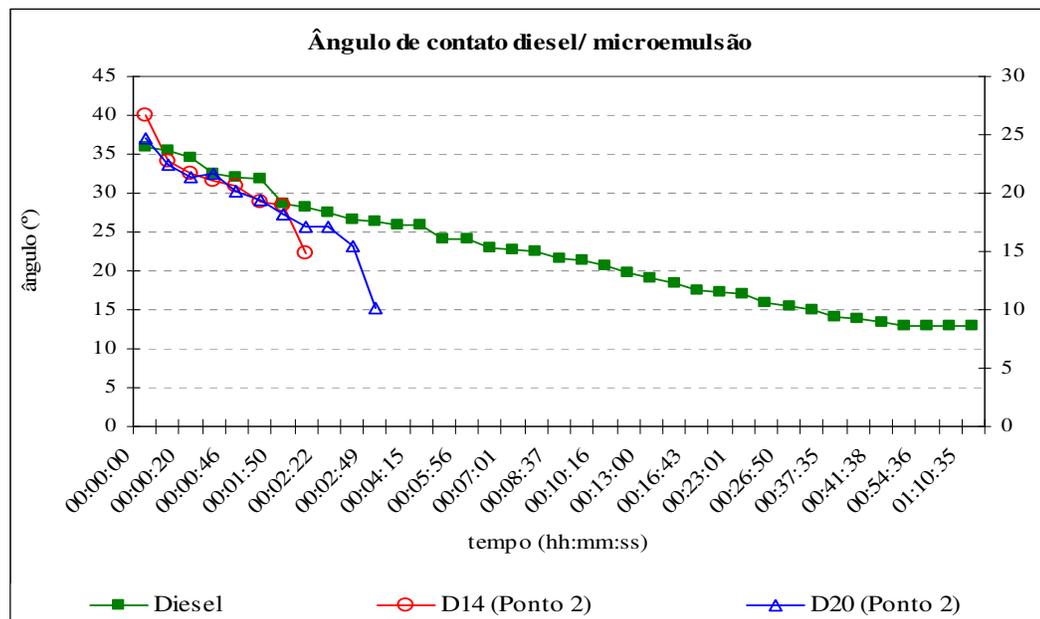


Figura 5.8 (a) - Relação dos ângulos de contato no tempo com diesel e microemulsões.

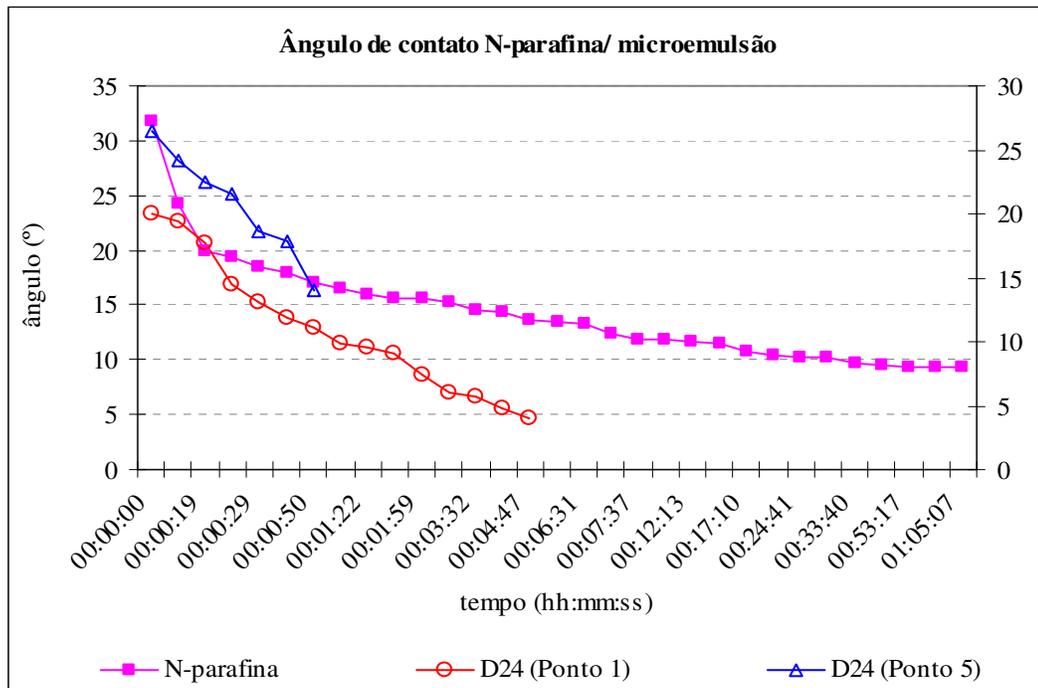


Figura 5.8 (b) - Relação dos ângulos de contato no tempo com N-parafina e microemulsões.

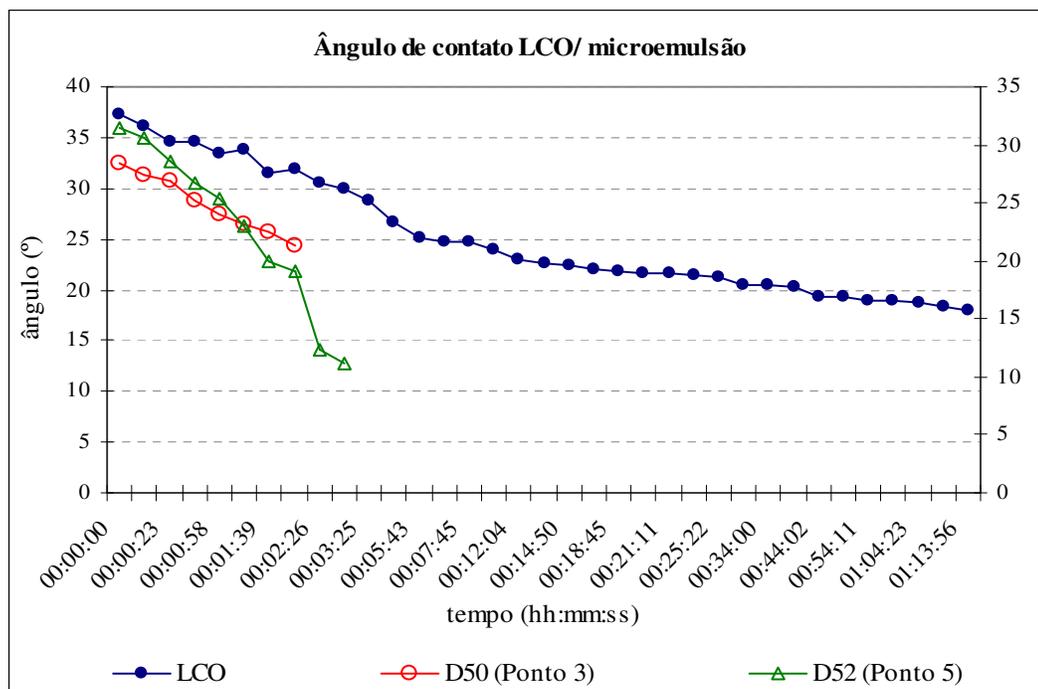


Figura 5.8 (c) - Relação dos ângulos de contato no tempo com LCO e microemulsões.

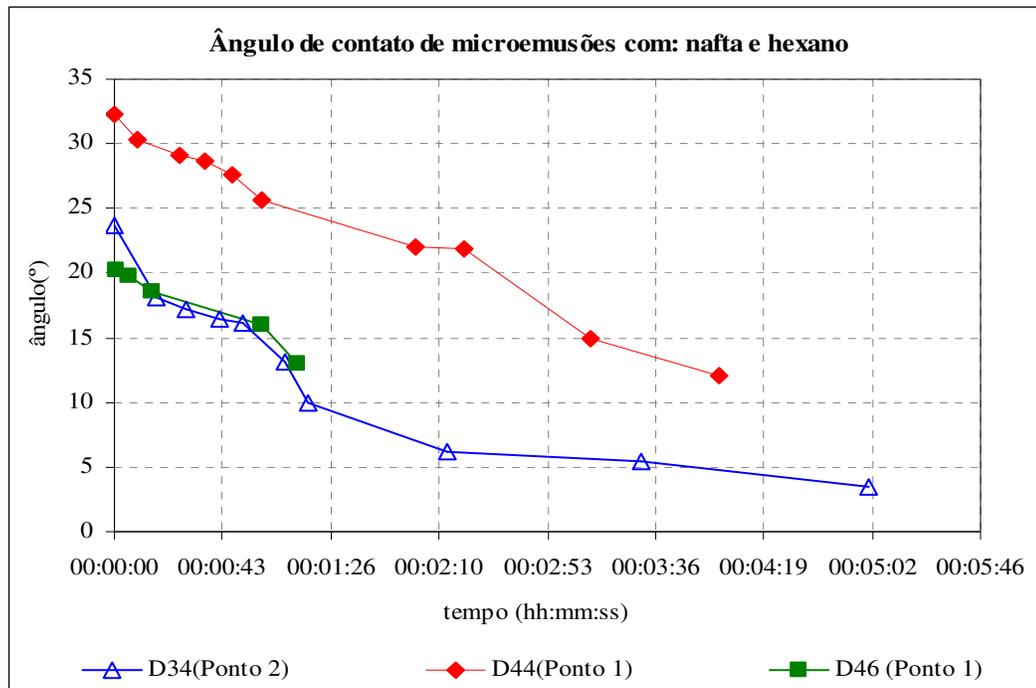


Figura 5.8 (d) - Relação dos ângulos de contato no tempo com nafta, hexano e microemulsões.

Os valores dos ângulos de contato dos solventes com relação às microemulsões na Figura 5.8 (a até d) são praticamente equivalentes, portanto, demonstram a viabilidade do uso de sistemas microemulsionados quanto ao fluxo de sistemas parafínicos, considerando este parâmetro de grande importância para o escoamento em dutos. Isto por que o ângulo com a microemulsão reduziu rapidamente, promovendo maior contato.

Dentre os solventes avaliados ressaltamos N-parafina, Figura 5.8 (b), pois foi o que apresentou os menores valores de ângulo de contato. Para a nafta e o hexano não foi possível realizar a avaliação quanto à formação do ângulo de contato com relação ao tempo provavelmente devido a elevada volatilidade dos mesmos.

Quando os experimentos de ângulo de contato foram realizados com as microemulsões pode-se observar que as melhores interações com a parafina foram obtidas com os sistemas que possuem a nafta-petroquímica e a N-parafina em sua composição. O aumento da quantidade de solvente na microemulsão diminuiu o ângulo de contato, observado nos pontos (1) e (5) da Figura 5.8 (b), com N-parafina, pois possuem uma diferença de 80% de solvente entre elas. Esse fato ocorre devido à maior afinidade da parafina com o solvente que se encontra mais disponível na microemulsão de N-parafina (ponto 1).

### 5.1.8 Difusão da parafina em solventes e microemulsões

O transporte de massa para o meio onde a concentração é menor é chamado de difusão e ocorre naturalmente, sem o consumo de energia do sistema.

A difusão da parafina está sendo avaliada utilizando os solventes em estudo, visando verificar o seu comportamento quanto ao deslocamento quando o contato é realizado em modo estático.

A relação de massa de parafina e quantidade de solvente utilizadas nos experimentos foi quantificada através das curvas de TIAC da parafina (Santana, 2005), visando proporcionar um ambiente inferior à saturação de parafina, condição necessária para que haja a difusão.

Esse estudo foi realizado, visando conciliar os dados de difusão da parafina com os de ângulo de contato para determinar sistemas que se comportem de maneira favorável ao fluxo de óleos parafínicos.

A Figura 5.9 ilustra as curvas de difusão, ou seja, a variação de massa da parafina no tempo com solventes.

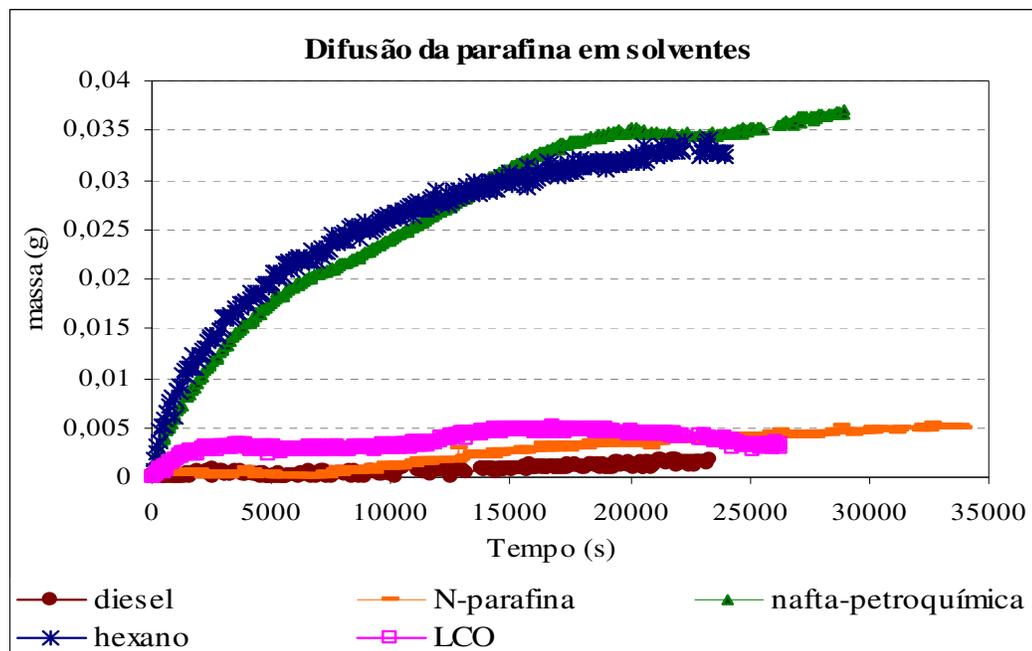


Figura 5.9 – Difusão da parafina no tempo em solventes: diesel, N-parafina, nafta-petroquímica, hexano e LCO.

Os dados obtidos na Figura 5.9 mostram a transferência de massa da parafina no tempo, onde os solventes hexano e nafta-petroquímica apresentaram os melhores desempenhos, indicando a avaliação dos sistemas microemulsionados, visando também reduzir o consumo desses solventes e a toxicidade quando forem aplicados operacionalmente. O deslocamento ocorre de forma mais eficiente com estes solventes provavelmente devido à baixa densidade deles (0,672 g/ml e 0,717 g/ml, respectivamente).

Em seguida foram realizados testes, utilizando microemulsões, visando comparar a eficiência do deslocamento da parafina nos meios.

Os pontos das microemulsões utilizados para realização dos testes de difusão estão dispostos nos diagramas do anexo 1.

A Figura 5.10 (a até e) mostra a difusão da parafina nos solventes com relação aos sistemas microemulsionados.

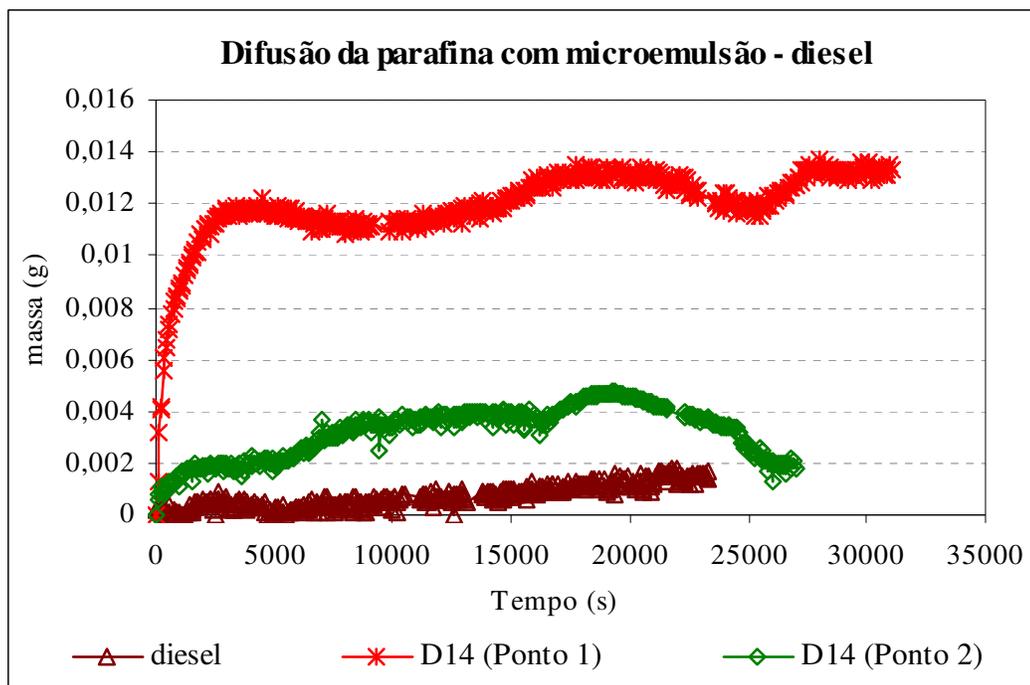


Figura 5.10 (a) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com diesel e sistemas microemulsionados.

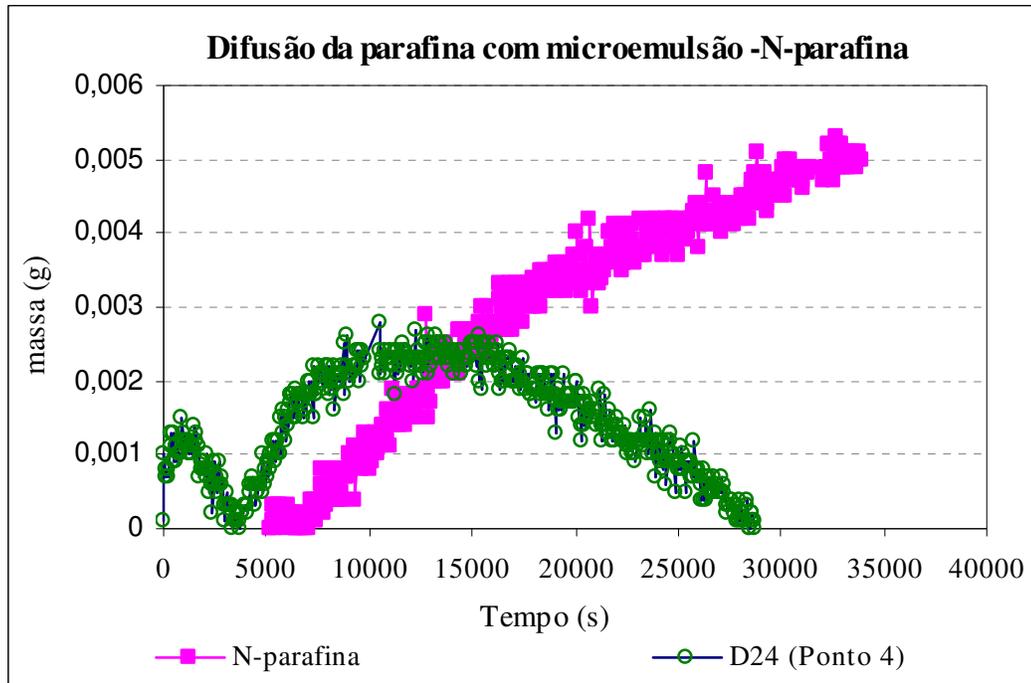


Figura 5.10 (b) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com N-parafina e sistema microemulsionado.

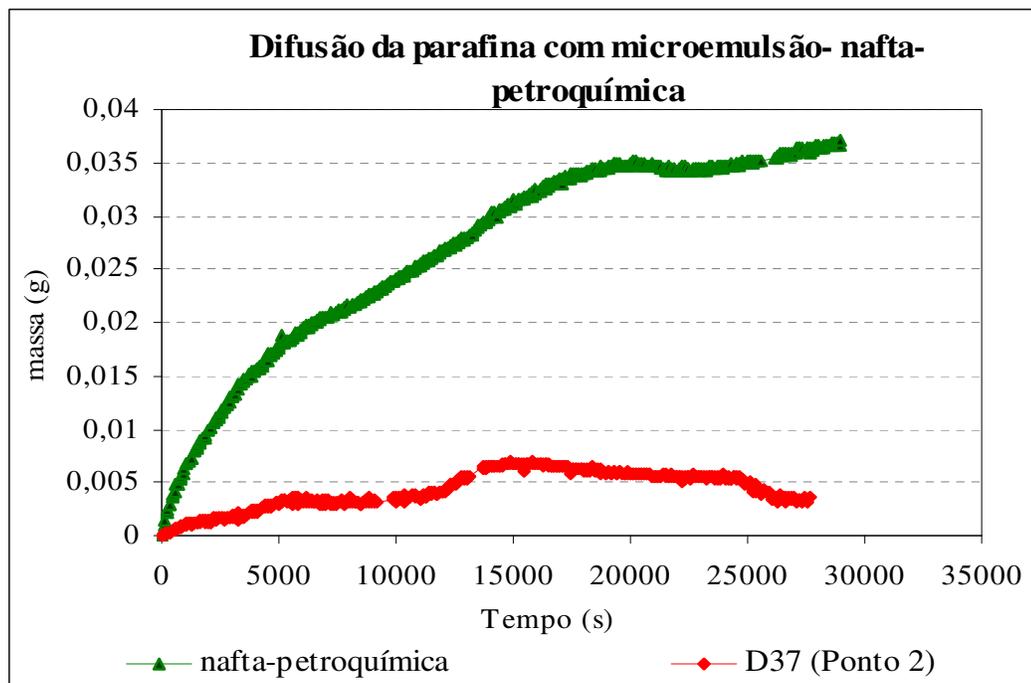


Figura 5.10 (c) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com nafta e sistema microemulsionado.

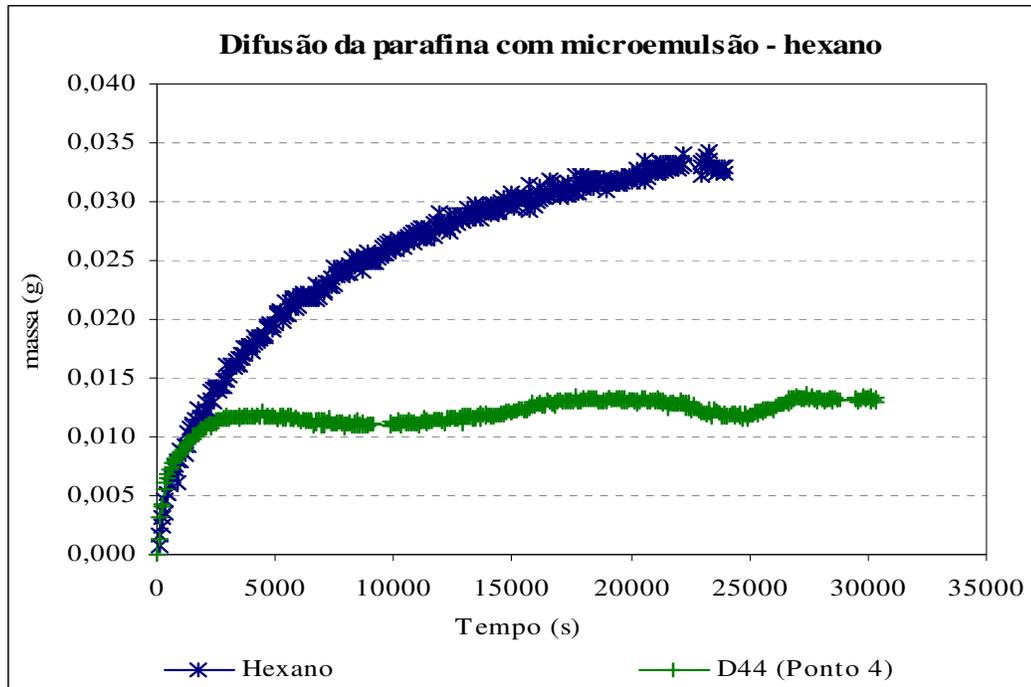


Figura 5.10 (d) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com hexano e sistema microemulsionado.

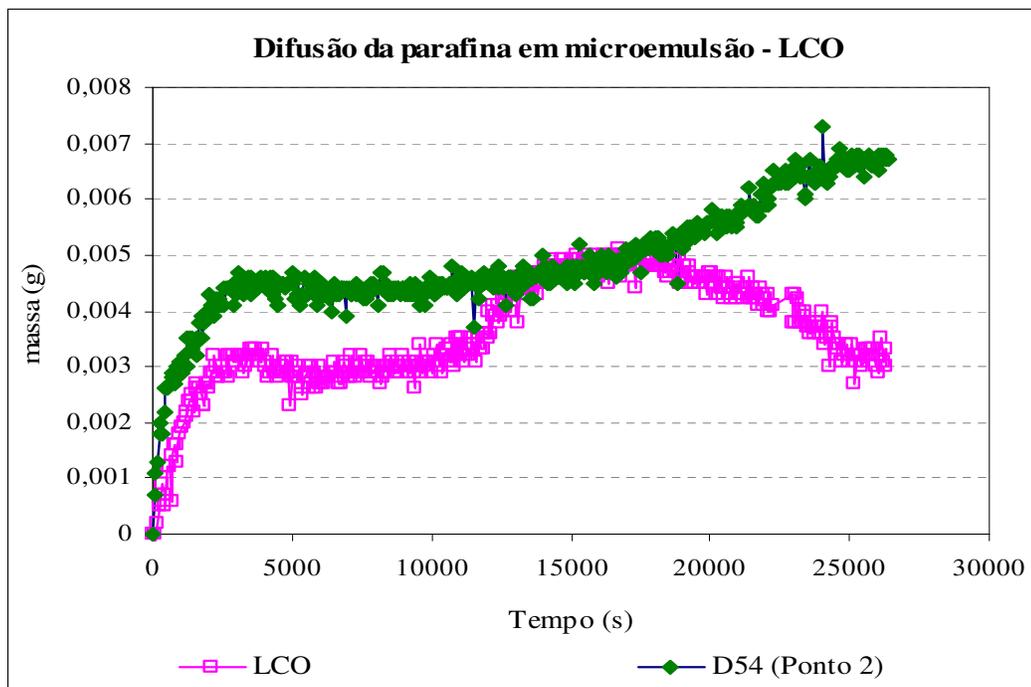


Figura 5.10 (e) - Comportamento da difusão da parafina no tempo com LCO e sistema microemulsionado.

Nos experimentos de difusão realizados com microemulsões que possuem o diesel ou LCO em sua composição, Figura 5.10, (d) e (e), o deslocamento da parafina ocorrem mais favoráveis com a microemulsão do que com o solvente puro, principalmente quando ela possui maior percentual de solvente como observado na curva (d) no ponto um. Esse processo torna-se benéfico, pois viabiliza a substituição do solvente na remoção de depósitos parafínicos e ocorre devido à melhor interação da parafina com a microemulsão, devido à redução da tensão interfacial.

Após a avaliação experimental da difusão da parafina em solventes e microemulsão foram realizados os cálculos do coeficiente de difusão, os quais estão representados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Dados utilizados nos cálculos dos coeficientes de difusão da parafina.

Solventes	Coeficiente de difusão regressão ( $s^{-1}$ )	$R^2$	(f) regressão	Fração molar parafina eq.	$\Delta t(s)$
hexano	2,41E-06	0,9454	$y = 4E-06x + 0,0033$	0,062	0-3000
diesel	1,07E-07	0,3276	$y = 1E-07x - 0,0007$	0,037	15500-18500
LCO	6,59E-07	0,8841	$y = 1E-06x + 0,0005$	0,061	0-3000
nafta	1,96E-06	0,9838	$y = 4E-06x + 0,0021$	0,082	0-3000
N-parafina	2,70E-07	0,6213	$y = 3E-07x - 0,0022$	0,044	10000-13000
Microemulsões	Coeficiente de difusão regressão ( $s^{-1}$ )	$R^2$	(f) regressão	Fração molar parafina eq.	$\Delta t(s)$
D14b	3,65E-05	0,7958	$y = 3E-06x + 0,0049$	0,004	0-3000
D20b	9,07E-06	0,723	$y = 4E-07x + 0,0009$	0,002	0-3000
D24e	1,80E-06	0,8843	$y = 5E-07x - 0,0019$	0,011	4000-7000
D37b	4,95E-06	0,8817	$y = 5E-07x + 0,0003$	0,004	0-3000
D44d	6,67E-06	0,6655	$y = 5E-07x + 0,0009$	0,003	0-3000

Onde:  $x$  = fração mássica de parafina

A fração molar da parafina no equilíbrio é correspondente a capacidade de carga determinada experimentalmente pela TIAC.

Os coeficientes de difusão foram calculados ponto a ponto, utilizando o programa Excel, porém devido à consideração inicial de haver uma relação linear da fração mássica da parafina com o tempo, todos os pontos foram muito próximos a média (Tabela 4), diferindo menos de meio por cento da média. Isto mostra que a condição de linearidade imposta se aproxima da realidade, apesar de haver algumas equações com baixos coeficientes de ajuste.

As microemulsões foram provenientes de diagramas numerados e estão representadas por pontos disponíveis no anexo 1: diesel (D14 e D20), N-parafina (D24), nafta (D37) e hexano (D44).

Avaliando a Tabela 5.9 verificou-se que quando se compara o solvente a sua microemulsão, percebe-se um aumento no seu coeficiente de difusão. A microemulsão que contém nafta em sua composição obteve o resultado menos favorável dentre as demais, porém ainda apresenta um coeficiente quase três vezes melhor do que o solvente. Porém, a nafta por si só já possui um bom coeficiente de difusão quando comparado aos outros solventes, o que deve ser levado em conta quando a análise econômica for realizada. O mesmo fato ocorreu com o hexano, que mesmo quando puro já possui um bom coeficiente de difusão comparado aos outros solventes, e isso ocasiona uma diferença de quase 180% entre os coeficientes do solvente com a sua microemulsão.

As demais microemulsões são visivelmente melhores que seus solventes quanto aos coeficientes de difusão calculados, pois o ponto 14b cujo solvente é o diesel possui um coeficiente 340 vezes maior, aproximadamente, do que o próprio solvente. E ainda, o ponto 2 (D20) também mostrou que o coeficiente é 84 vezes mais propenso à transferência de massa do que o solvente puro, mostrando a eficácia das microemulsões quanto à transferência de massa.

### 5.1.9 Ponto de fulgor e de combustão

Foram realizados testes preliminares de pontos de fulgor das microemulsões do diagrama (D2), para a aplicação na solubilização de depósitos parafínicos em poços maduros e estão representados na Tabela 5.10.

Tabela 5.10: Tensão superficial e ponto de fulgor das microemulsões do diagrama (D2).

Pontos de microemulsão	Tensão superficial (mN/m)	Ponto de fulgor (°C)
1	23,90	38,0
2	23,67	35,5
3	23,66	35,0
4	23,44	34,5
5	23,78	34,5
6	23,83	35,5
7	-	35,0
8	-	36,0

Os resultados prévios, realizados mostraram uma baixa tensão superficial das microemulsões, próximo a 23m N/m, viabilizando a sua aplicabilidade quanto à solubilização parafínica, considerando que a da água é em torno de 72 m.N/m.

Os dados de ponto de fulgor indicaram a possibilidade de combustão, pois será necessário aquecer o sistema sem risco de incêndio para atuar eficazmente no processo de solubilização parafínica, ou seja, deve ser superiores a temperatura de fusão da parafina (60 °C). Portanto, foi realizada a avaliação dos pontos de fulgor e de combustão dos componentes isolados (Tabela 5.11), visando identificar as substâncias que mais interferem em riscos de incêndio durante o aquecimento destes sistemas, visando preservar a segurança operacional e a efetividade da solubilização.

A Tabela 5.11 ilustra os dados de pontos de fulgor e de combustão dos componentes isolados das microemulsões em sistemas fechados e aberto, condição esta que será utilizada operacionalmente.

Tabela 5.11: Pontos de fulgor e de combustão dos componentes da microemulsão.

Substância	Sistema fechado		Sistema aberto	
	P.Fulgor (°C)	P.Combustão (°C)	P. Fulgor (°C)	P. Combustão (°C)
aguarrás	39,0	44,0	Não apresentou	55,0
isoamílico	44,0	47,0	Não apresentou	61,0
butanol	40,0	42,0	Não apresentou	53,5
diesel	82,0	99,0	107,0	122,0
nafta	<26	Não apresentou	Não apresentou	Não apresentou
N-parafina	113,0	115,0	Não apresentou	Não apresentou

Observando a Tabela 5.11 podemos dizer que o diesel e N-parafina possuem elevados pontos de fulgor e de combustão, em sistema fechado, apresentando perspectivas para avaliações dos sistemas microemulsionados com esses solventes (Tabela 5.12).

Tabela 5.12: Ponto de fulgor e de combustão de pontos de microemulsão com diesel e N-parafina em sistema fechado.

Pontos de microemulsão	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de combustão (°C)	Pontos de microemulsão	Ponto de fulgor (°C)	Ponto de combustão (°C)
D14(1)	49,0	75,0	D24(1)	50,0	70,0
D14(2)	47,0	68,0	D24(2)	48,0	67,0
D14(3)	46,0	76,0	D24(3)	50,0	69,0
D17(1)	46,0	75,0	D28(1)	49,0	71,0
D17(2)	41,0	84,0	D28(2)	48,0	75,0
D17(3)	43,0	93,0	D28(3)	49,0	70,0
D20(1)	47,0	77,0	D30(1)	48,0	69,0
D20(2)	46,0	74,0	D30(2)	48,0	64,0
D20(3)	46,0	76,0	D30(3)	50,0	65,0

Os dados apresentados na Tabela 5.12 mostram que os valores de ponto de fulgor e de combustão obtidos, viabilizam a aplicabilidade dos sistemas microemulsionados na solubilização parafínica, pois diminuiram os riscos com relação a incêndio. Estes experimentos foram realizados em sistema fechado e operacionalmente o sistema utilizado será aberto o que reduz mais ainda ou até mesmo anula os riscos como ocorreu com os solventes puros (Tabela 5.11).

Os diagramas avaliados e suas respectivas composições estão apresentados na Figura 5.3 (páginas 78 a 81) e Tabelas 5.1 a 5.6 (páginas 83 a 85), respectivamente.

Nesse estudo também foi avaliada a compatibilidade dos sistemas microemulsionados com o óleo bruto na proporção de (1:1), observou-se a homogeneização com a presença de pequenos sólidos insolúveis, os quais foram solubilizados com a adição de um solvente aromático sendo, portanto, identificado como asfaltenos.

## **5.2 Determinação da Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais (TIAC) em sistemas parafina/solventes**

Neste item os resultados da TIAC obtidos por sinal fotoelétrico e viscosidade, utilizando sistemas parafina/solvente são comparados.

### 5.2.1 Resultados de TIAC obtidos, utilizando o sinal fotoelétrico

A Figura 5.11 (a até f) mostra as curvas do sinal fotoelétrico pelo seu valor máximo versus a temperatura, a partir das quais foram determinadas as TIAC dos sistemas parafina/solventes.

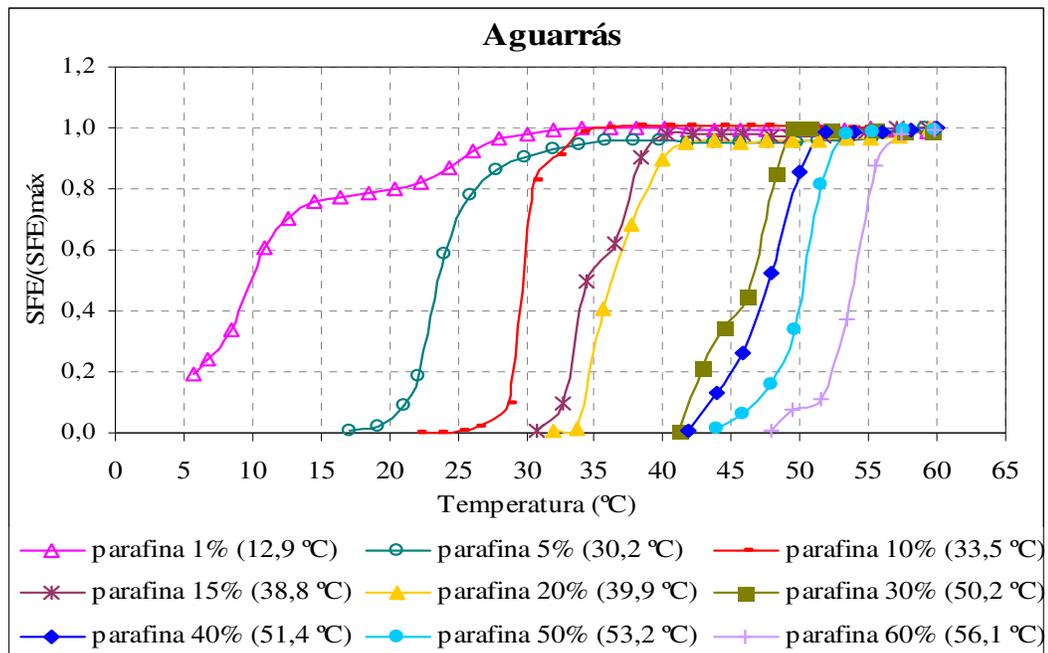


Figura 5.11 (a) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente aguarrás a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico.

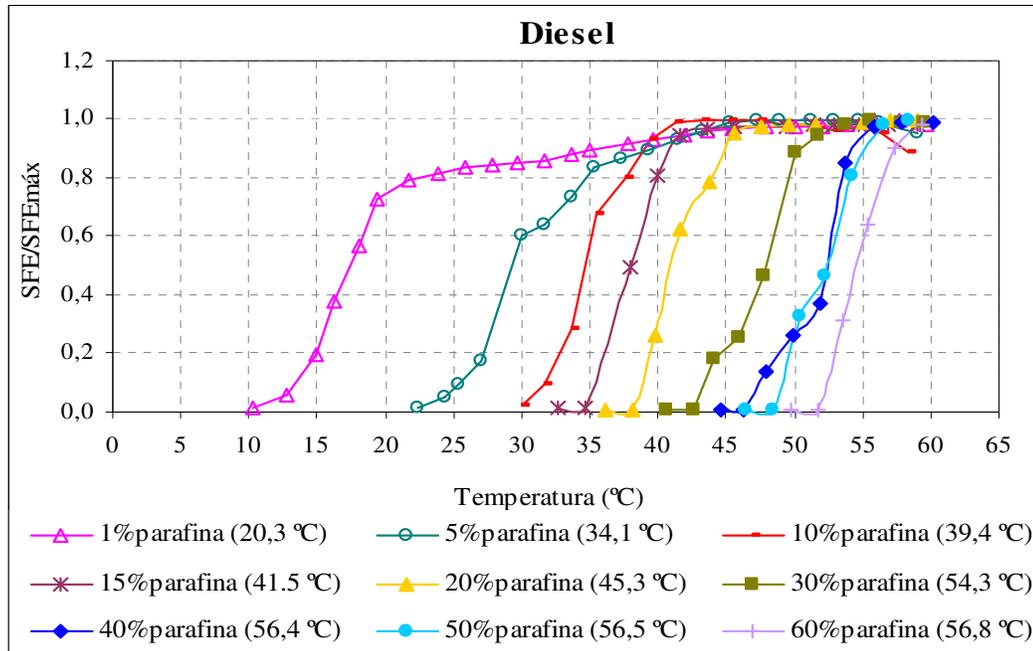


Figura 5.11 (b) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente diesel a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico.

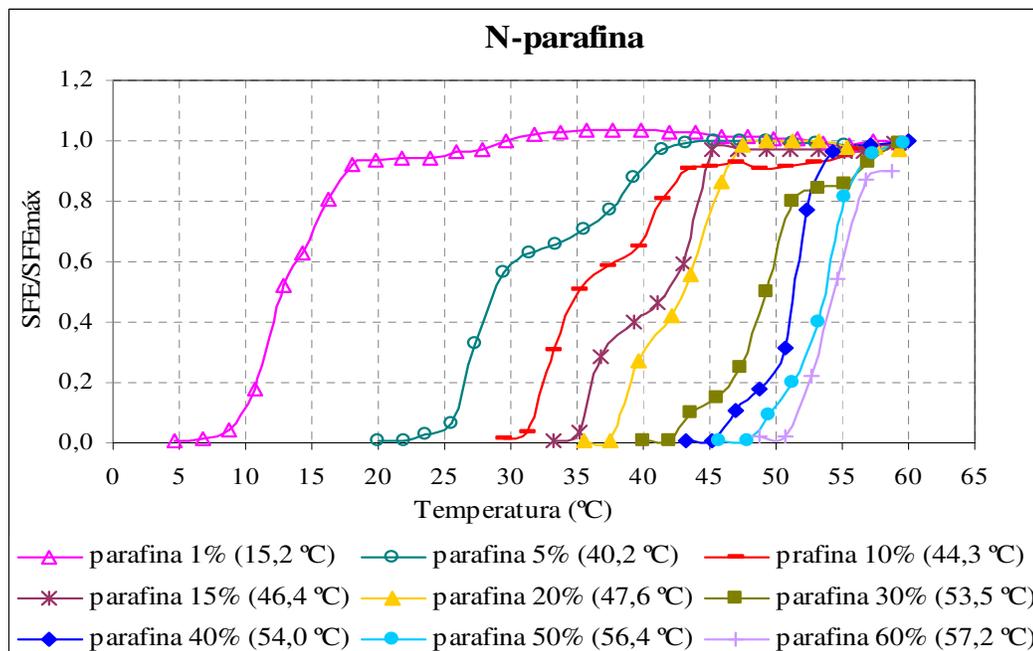


Figura 5.11 (c) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente N-parafina a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico.

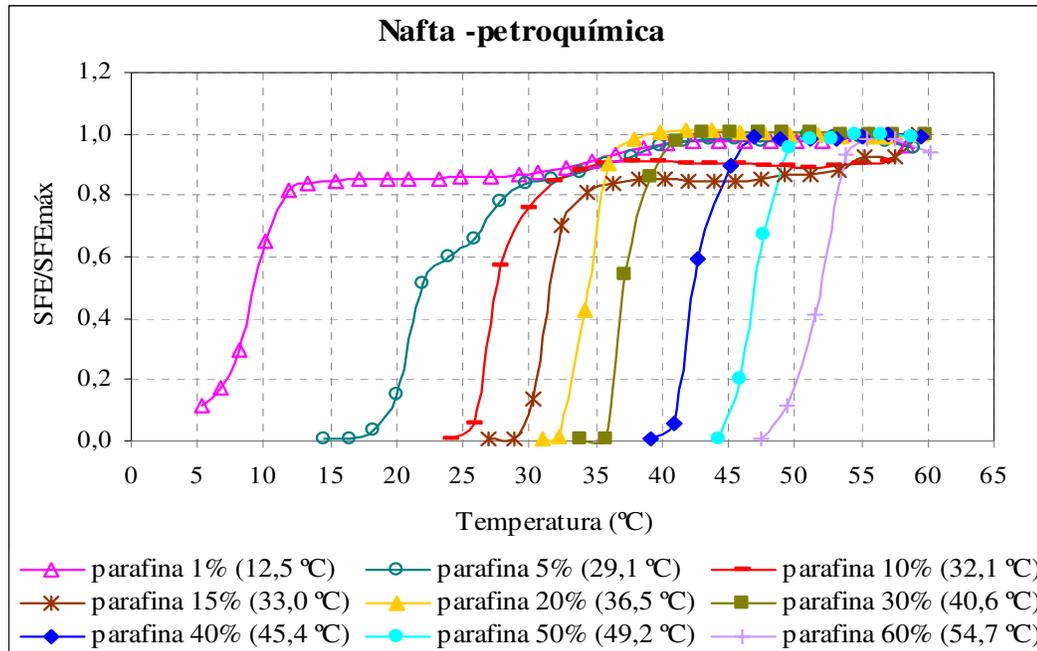


Figura 5.11 (d) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente nafta a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico.

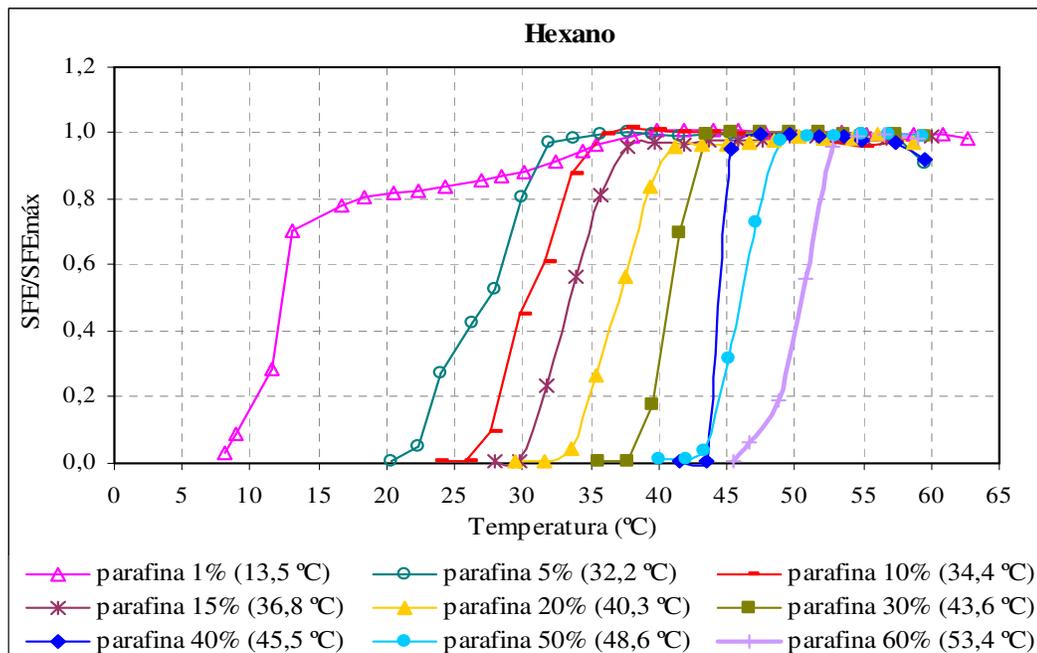


Figura 5.11 (e) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente hexano a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico.

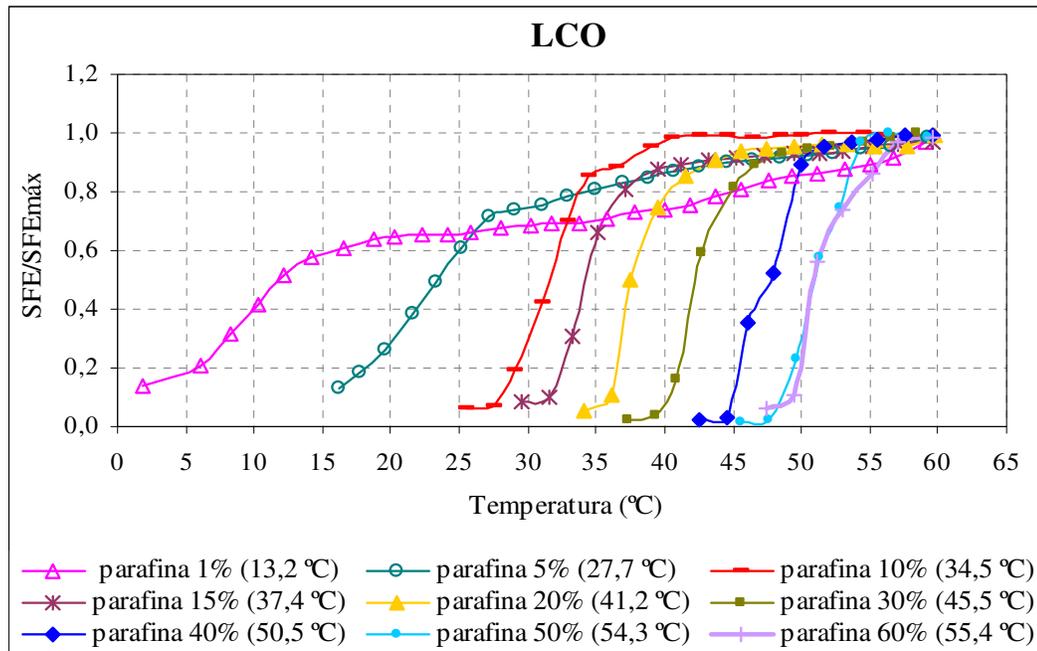


Figura 5.11 (f) - Comportamentos, durante o resfriamento, dos sistemas parafínicos com o solvente LCO a partir de onde foram determinadas as TIAC em diferentes concentrações de parafina, através do sinal fotoelétrico.

Analisando a Figura 5.11 (a até f) observamos que o sinal fotoelétrico aumenta acentuadamente de valor com o aumento da temperatura. Isto porque acima da temperatura de aparecimento dos cristais o meio encontra-se transparente e o sinal fotoelétrico é máximo, ao atingir a TIAC o meio torna-se bifásico (sólido-líquido) passando a apresentar um aspecto translúcido ou até mesmo opaco, neste caso a passagem da luz torna-se prejudicada e o sinal fotoelétrico torna-se quase nulo.

Ainda analisando os gráficos da Figura 5.11 podemos observar que com o aumento da concentração em parafina a variação do sinal fotoelétrico ocorre a temperaturas mais elevadas, isto porque quanto maior a concentração em parafina maior é a temperatura em que os cristais de parafina irão se formar. Este fenômeno pode ser explicado pela equação do equilíbrio sólido-líquido, Equação (5.1) (Won, 1986).

$$K_{SL} = \frac{s_i}{x_i} = \exp \left[ \frac{\Delta H^f}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_f} \right) + \frac{\Delta H^T}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_T} \right) \right] \quad (5.1)$$

Onde:  $K_{SL}$  a constante de equilíbrio sólido-líquido;

$s_i$  a fração de parafina no sólido;

$x_i$  a fração de parafina no líquido;

T a temperatura de equilíbrio (TIAC);

$T_f$  a temperatura de fusão da parafina;

$T_T$  a temperatura de transição de fases;

$\Delta H^f$  entalpia de fusão da parafina;

$\Delta H^T$  entalpia de transição de fases;

sendo  $s_i = 1$  para sistemas em que o sólido é isento de solvente, temos que  $x_i$  é proporcional a T, logo quanto maior a concentração de parafina no meio maior a temperatura de separação de fases (TIAC).

A TIAC ocorre na nucleação, primeira fase da cristalização, ou seja, com o aparecimento dos primeiros cristais sendo identificada na Figura 5.11, a partir das primeiras modificações nas curvas de comportamento do sinal fotoelétrico pela temperatura.

Outro aspecto que pode ser observado na Figura 5.11 está baseado no fato de que a intensidade do sinal fotoelétrico é maior para os solventes hexano, n-parafina, aguarrás e nafta-petroquímica, quando comparados com o diesel e o LCO. Isto ocorre devido ao fato dos últimos solventes apresentarem uma coloração mais escura, o que afeta a passagem do sinal fotoelétrico, diminuindo assim sua intensidade, porém salientamos que este fato não altera a interpretação dos dados, pois o equipamento é calibrado de acordo com a condição a ser avaliada para cada solvente, ou seja, quando ocorre à formação de cristais os mesmos são prontamente identificados.

Dos solventes avaliados apenas o hexano é um solvente puro os demais são proveniente de uma mistura de hidrocarbonetos em diferentes proporções, portanto, quando a concentração de parafina avaliada foi de 1% e os sistemas foram resfriados os valores obtidos pela variação do sinal fotoelétrico representou a cristalização das cadeias carbônicas maiores, ou seja, a turbidez do próprio solvente, mas para o hexano o valor encontrado é representativo, pois a temperatura de turbidez é de 94 °C negativo.

A Figura 5.12 ilustra os valores de TIAC com a variação da concentração da parafina, nos solventes estudados, utilizando o sinal fotoelétrico como metodologia de determinação.

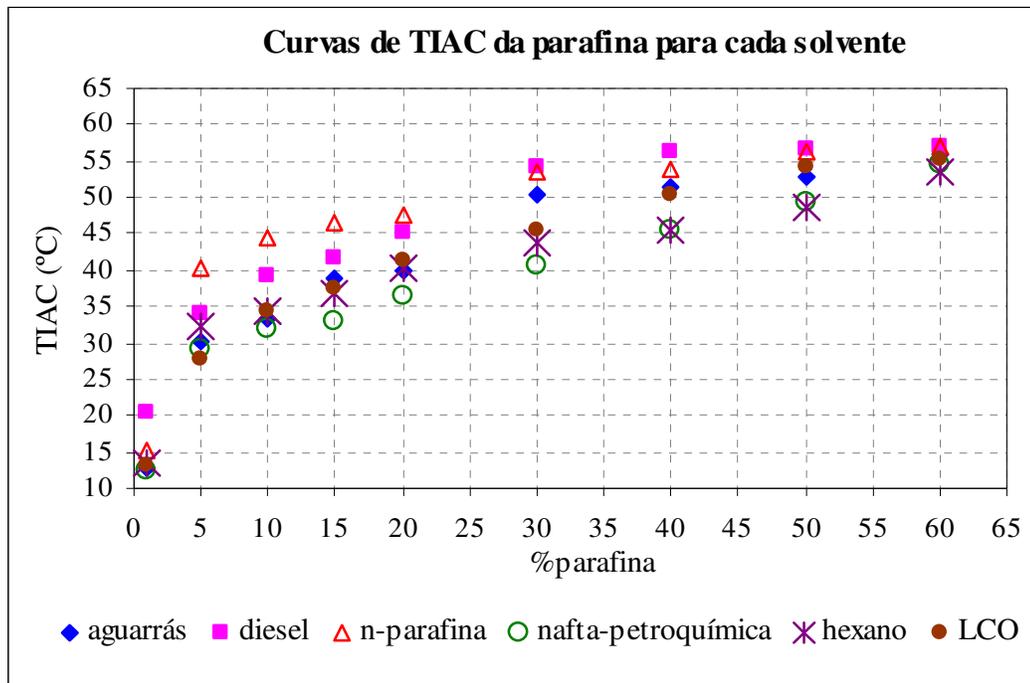


Figura 5.12 - Curvas de TIAC da parafina com os solventes estudados.

Avaliando a Figura 5.12, observamos que os menores valores de TIAC ocorrem na mistura da parafina com a nafta-petroquímica e hexano, provavelmente devido à afinidade e interação da parafina com as cadeias hidrocarbônicas lineares predominantes nesses solventes. Quanto ao hexano, devido a sua baixa pressão de vapor, conseqüentemente elevada volatilidade, a sua aplicabilidade operacional torna-se dificultada. Os demais solventes estudados apresentam comportamento da TIAC da parafina bem próximos numericamente, porém devido à viabilidade técnica e a disponibilidade para a aplicação em campo, o solvente aguarrás foi recomendado como solvente para o controle de precipitação de depósitos parafínicos.

### 5.2.2 Resultados de TIAC obtidos por reologia

O estudo reológico para determinação da TIAC da parafina foi realizado com os mesmos solventes avaliados pelo sinal fotoelétrico, porém as concentrações de parafina utilizadas foram de: 1, 5 e 10% devido à viscosidade da mistura aumentar muito a partir de 10% em parafina, dificultando a medida da viscosidade pelo reômetro. Portanto, esses valores serão utilizados para comparar as TIAC obtidas por reologia e sinal fotoelétrico.

As curvas de fluxo obtidas no Reômetro Brookfield RS 2000 para os sistemas parafina/solventes estão representadas na Figura 5.13 (a até f).

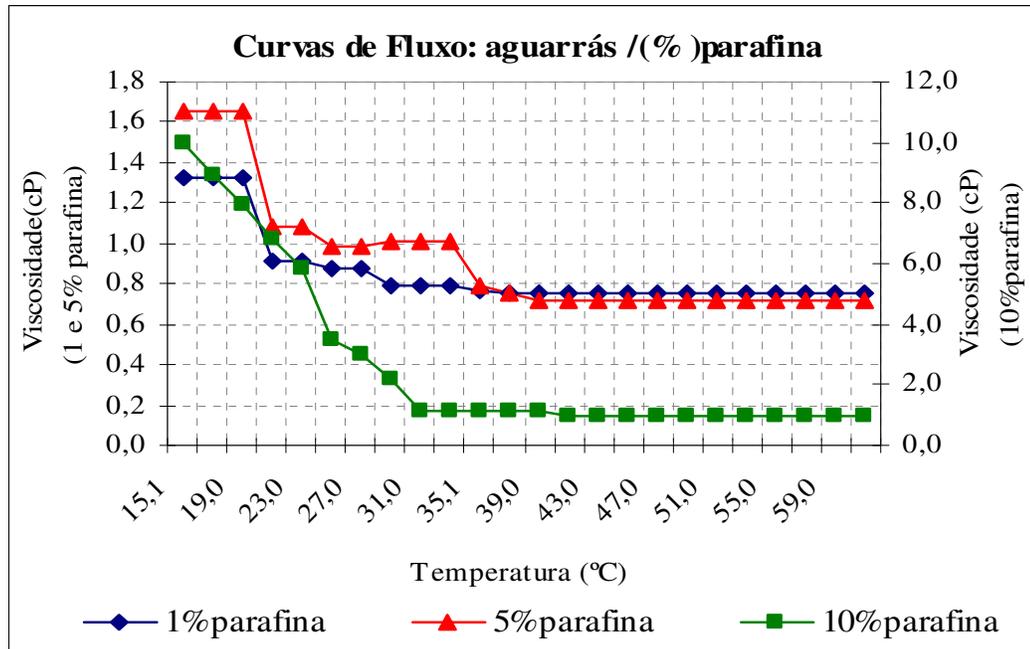


Figura 5.13 (a) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com aguarrás.

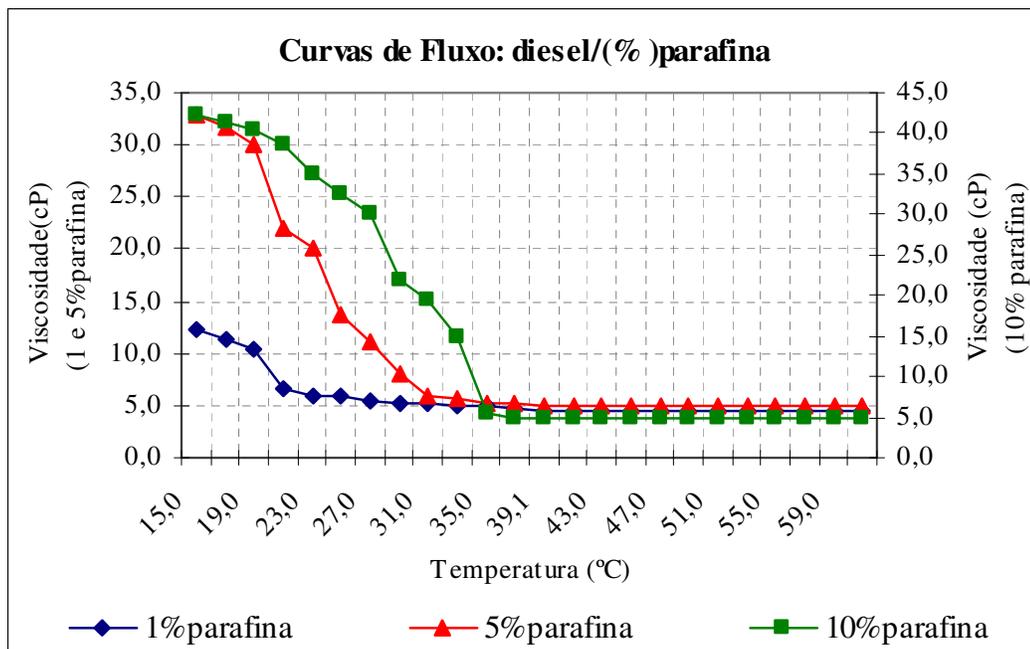


Figura 5.13 (b) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com diesel.

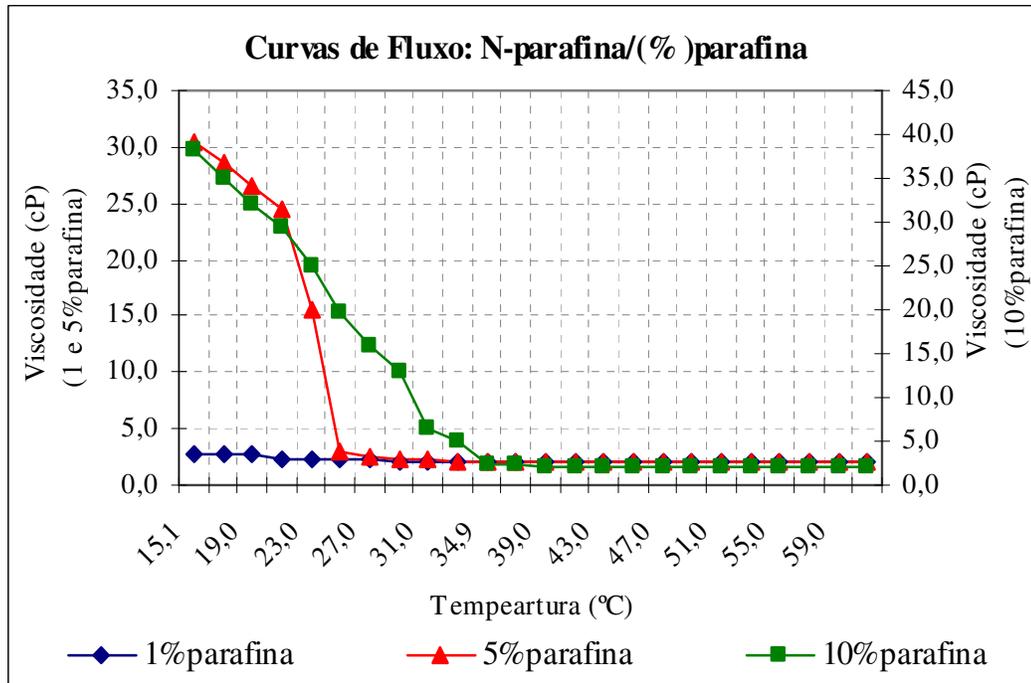


Figura 5.13 (c) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com N-parafina.

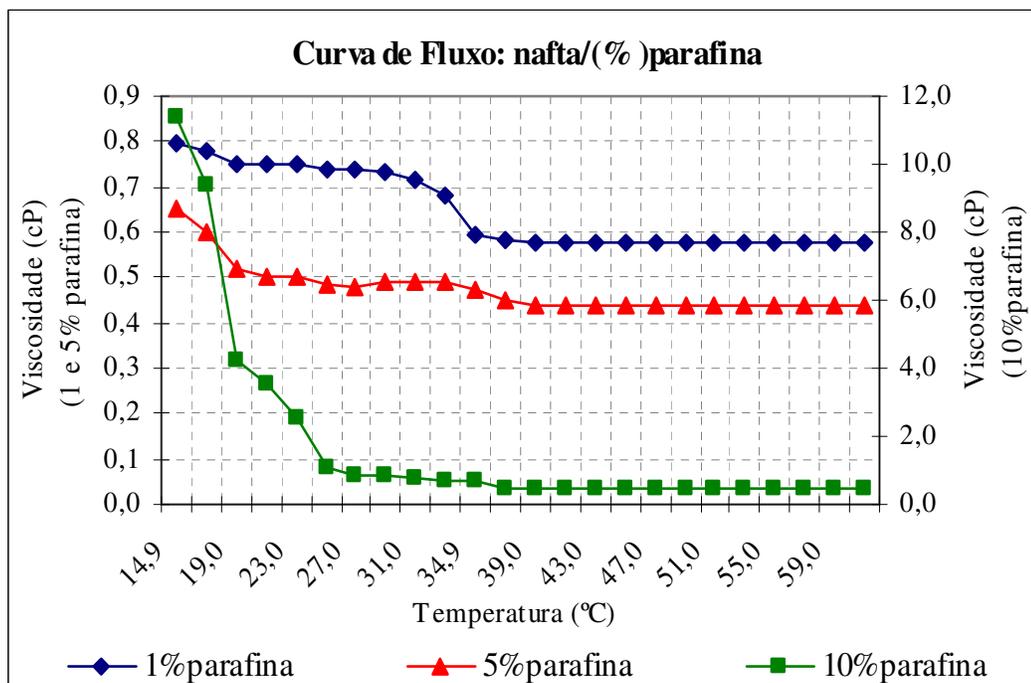


Figura 5.13 (d) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com nafta.

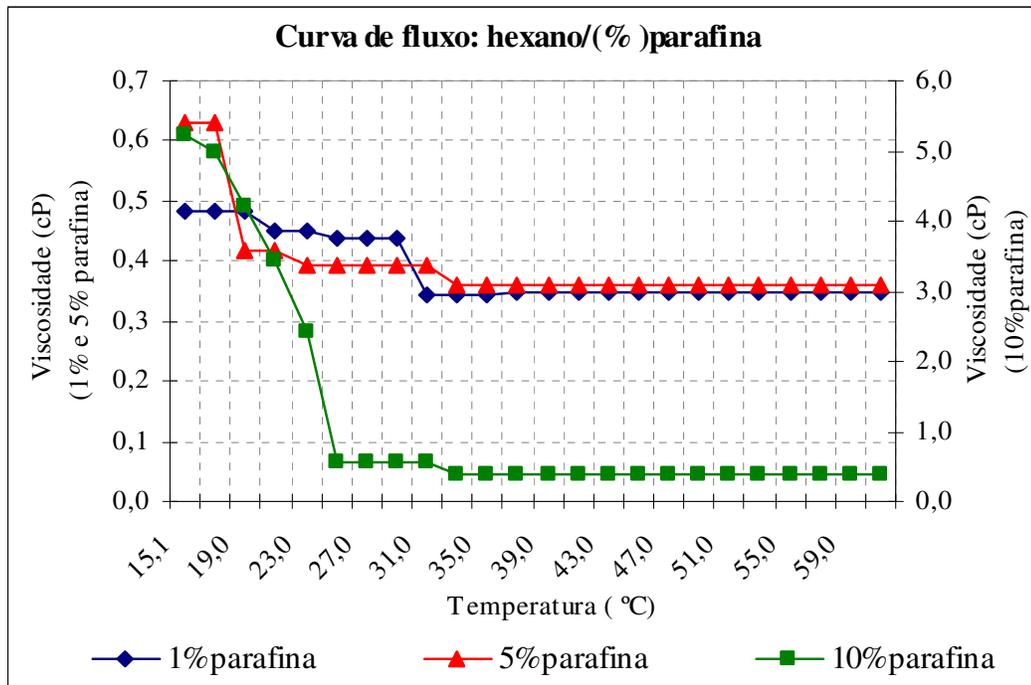


Figura 5.13 (e) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com hexano.

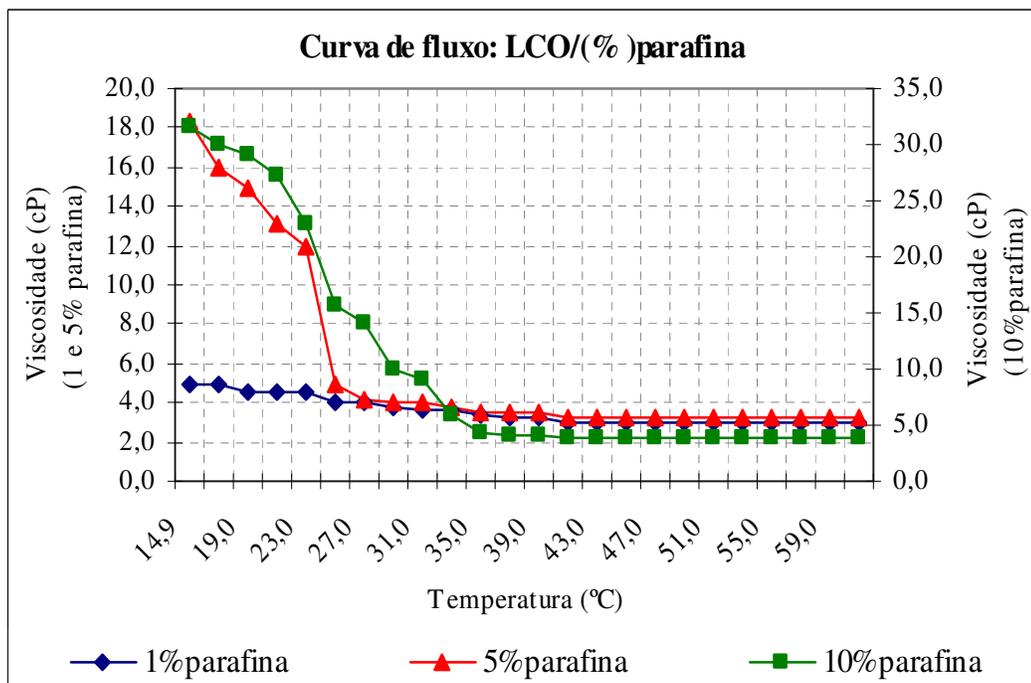


Figura 5.13 (f) - Viscosidade em função da temperatura em diferentes concentrações de parafina com LCO.

Os valores de viscosidade foram quantificados através dos dados de tensão de cisalhamento, que variaram com a taxa de cisalhamento de 0 – 4100 s<sup>-1</sup>, gerando um gráfico do comportamento em cada temperatura. No caso da tensão ser proporcional a taxa de cisalhamento o comportamento é newtoniano e a determinação da viscosidade é realizada pela razão destas medidas. Nos demais casos, de acordo com o comportamento reológico, foram aplicados os modelos mais adequados para a quantificação da viscosidade. Os modelos utilizados no estudo foram: Ostwald de Waale (Potência), Modelo de Bingham ou Plástico Ideal e o Modelo de Herschell-Buckley (Machado, 2002).

A Tabela 5.13 ilustra os valores da TIAC da parafina obtidos pelos métodos avaliados e os respectivos desvios padrões calculados. Avaliando a Tabela 5.13 pode-se observar que os maiores desvios padrões da TIAC, entre os métodos avaliados, ocorrem em baixas concentrações de parafina, o que determina maior sensibilidade da determinação da TIAC pelo método do sinal fotoelétrico.

Tabela 5.13: Valores de TIAC da parafina determinados pelo sinal fotoelétrico e por reologia e os seus respectivos desvios padrões, para os solventes estudados.

% parafina	TIAC (°C) aguarrás			TIAC (°C) diesel			TIAC (°C) N-parafina		
	SFE	Reologia	DP	SFE	Reologia	DP	SFE	Reologia	DP
1	12,9	20,2	5,2	20,3	24,7	3,1	15,2	27,0	8,3
5	30,2	17,5	9,0	34,1	28,9	3,7	43,5	26,2	12,2
10	33,5	28,6	3,5	40,6	38,7	1,3	44,3	31,1	9,3
% parafina	TIAC (°C) nafta			TIAC (°C) hexano			TIAC (°C) LCO		
	SFE	Reologia	DP	SFE	Reologia	DP	SFE	Reologia	DP
1	12,5	29,6	12,0	13,5	32,6	13,5	13,2	28,4	10,7
5	29,1	20,7	6,0	32,3	23,1	6,5	27,7	22,3	3,8
10	32,1	24,6	5,3	35,3	25,4	7,0	34,5	32,8	1,2

Vale salientar que a TIAC por reologia apenas é identificada quando a quantidade de cristais formados no sistema é suficiente para alterar a viscosidade, ou seja, os cristais se formam, crescem se aglomeram para poder interferir na viscosidade, enquanto que pelo sinal fotoelétrico assim que os cristais são formados são identificados, justificando assim a variação dos valores obtidos para a TIAC (Tabela 5.13) entre os métodos avaliados.

Os valores de viscosidade determinados quando a concentração de parafina foi de 1% para os solventes avaliados por reologia não são representativos, pois a variação obtida na

viscosidade é muito pequena e interfere diretamente na interpretação dos dados para o cálculo da TIAC.

### 5.3 Estudo da influência do tensoativo não-iônico na Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais (TIAC) da parafina

As avaliações da redução da TIAC da parafina devido à presença do tensoativo não iônico PC18 realizadas por sinal fotoelétrico e medidas de variação de viscosidade estão representadas a seguir.

#### 5.3.1 Redução da TIAC da parafina pelo método fotoelétrico

A Figura 5.14 (a até f) ilustra as curvas do sinal fotoelétrico pela temperatura a partir das quais foram quantificados os valores da TIAC em sistemas parafínicos com e sem o tensoativo PC18 nas concentrações de: 1, 5 e 7% quando a metodologia utilizada foi à variação do sinal fotoelétrico nos solventes estudados.

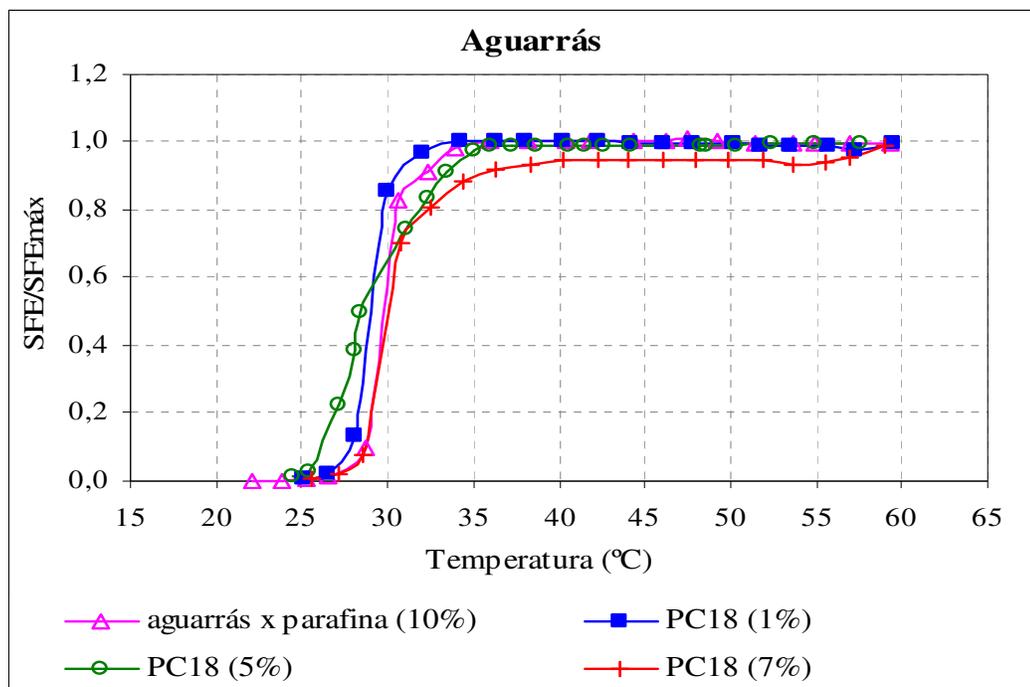


Figura 5.14 (a) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente aguarrás.

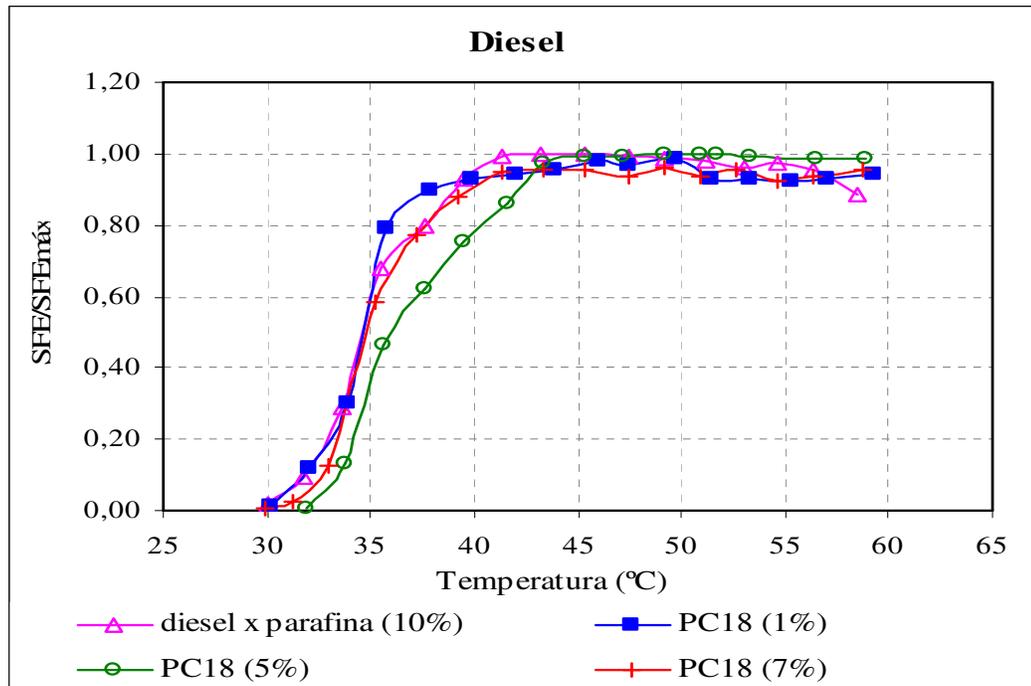


Figura 5.14 (b) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente diesel.

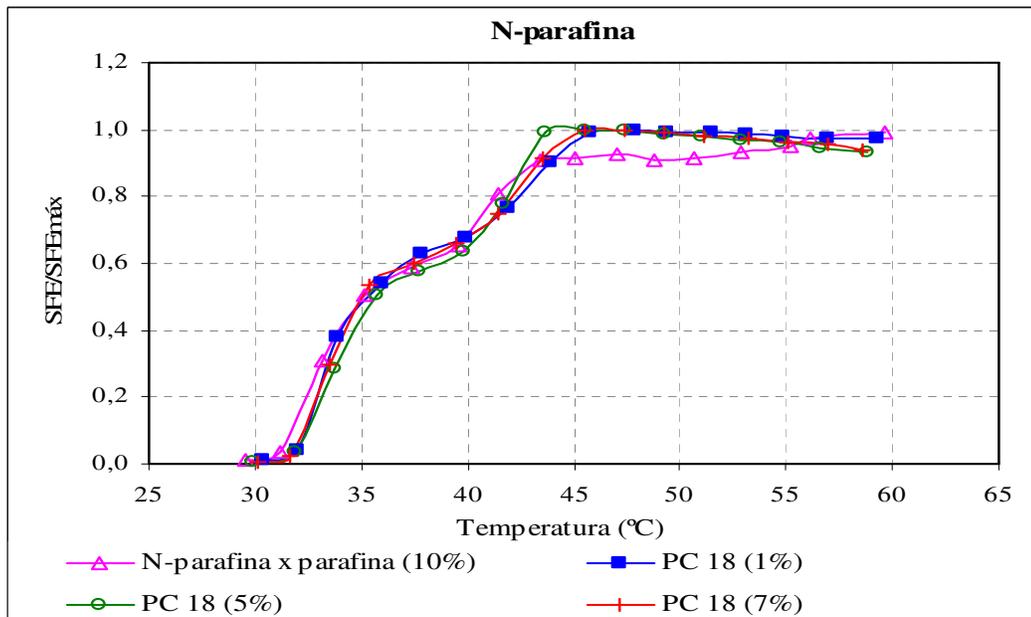


Figura 5.14 (c) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente N-parafina.

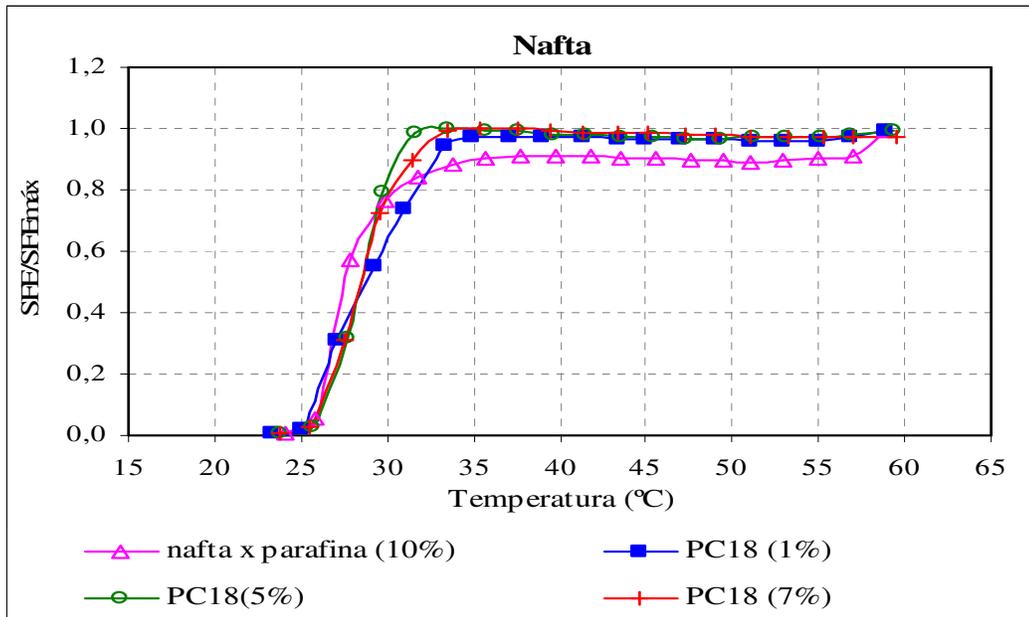


Figura 5.14 (d) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente nafta.

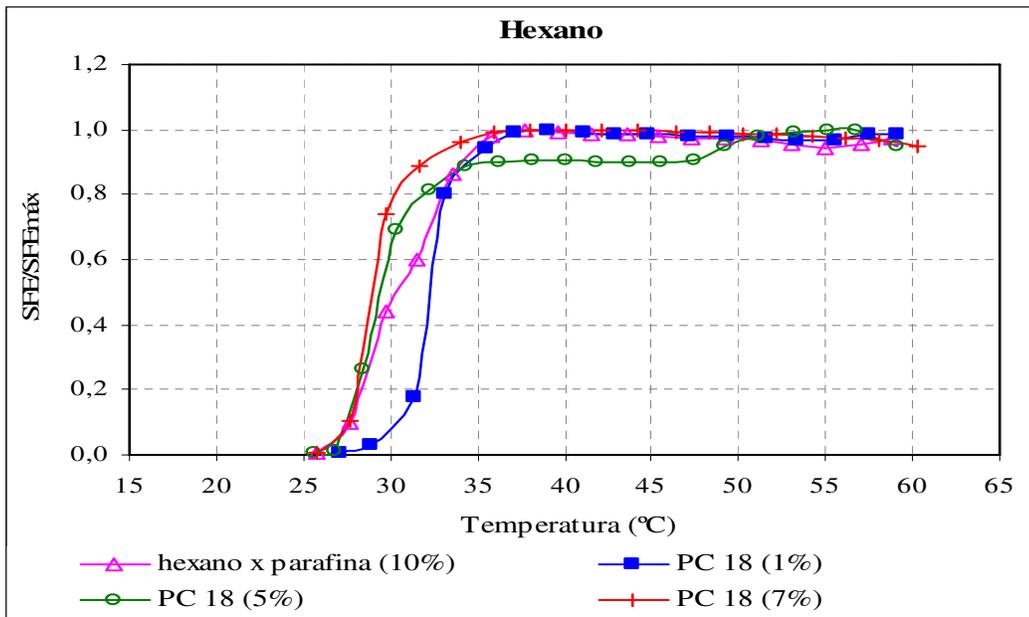


Figura 5.14 (e) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente hexano

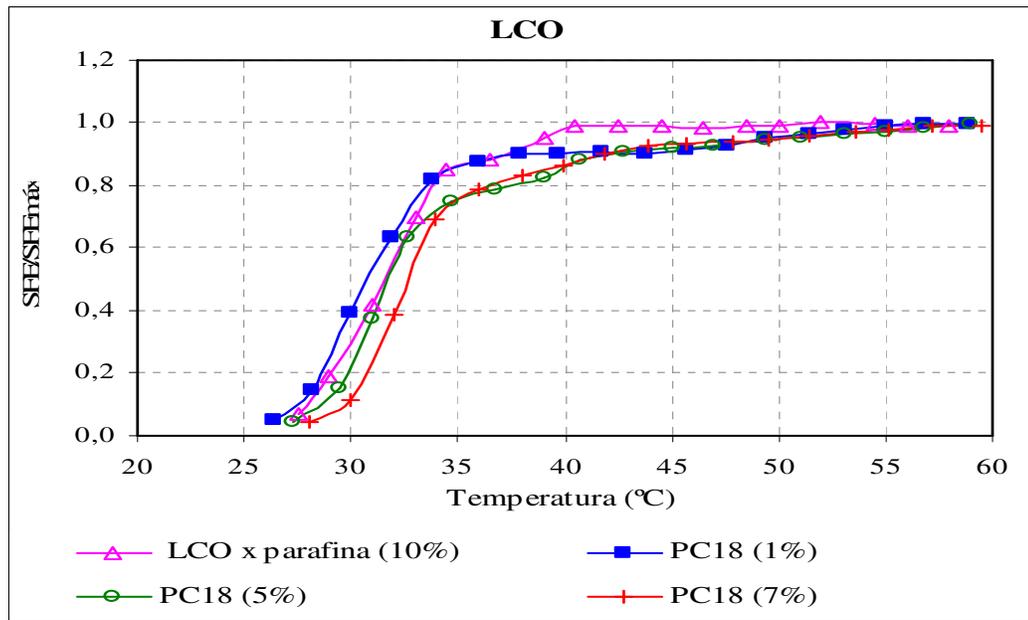


Figura 5.14 (f) - Relações dos sinais fotoelétricos pelos sinais fotoelétricos máximo versus as temperaturas com o solvente LCO

Avaliando a Figura 5.14 (a até f), os menores valores de TIAC foram obtidos com os solventes: aguarrás e nafta, provavelmente devido à afinidade e interação da parafina com as cadeias hidrocarbônicas lineares destes solventes. Ainda avaliando a Figura 5.14 podemos observar que existe uma modificação nos comportamentos dos sistemas parafínicos com e sem tensoativo, comprovando que o aditivo modifica a forma como os cristais são formados.

A concentração de 10% em parafina utilizadas para avaliar a atuação do tensoativo foi escolhida, porque é a partir deste valor que começam ocorrer os problemas de cristalização.

Os valores de TIAC dos sistemas parafínicos com e sem o tensoativo PC18, determinados pelo sinal fotoelétrico, estão apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.14: TIAC da parafina com os solventes estudados e o tensoativo PC18 em diferentes concentrações.

TIAC da parafina por sinal fotoelétrico (°C)						
% PC18	aguarrás	diesel	n-parafina	nafta	hexano	LCO
0	32,2	39,4	44,3	32,1	34,4	34,5
1	30,3	36,6	45,4	32,5	33,4	33,2
5	32,0	40,8	44,7	30,8	32,3	40,1
7	32,3	39,8	45,1	32,7	32,5	40,6

Os dados da Tabela 5.14 mostram que o tensoativo PC18 provocou as maiores reduções da TIAC da parafina de: 6,1; 7,1; 6,3 e 3,8%, nos sistemas com: aguarrás (1%PC18), diesel (1%PC18), hexano (5%PC18), e LCO (1%PC18), respectivamente. Estes resultados sugerem a utilização da nafta como solvente e no caso da adição do tensoativo a concentração ótima é 1%, viabilizando economicamente devido à baixa concentração empregada. Entretanto o uso ou não deste solvente será definido em conjunto com outros fatores tais como: disponibilidade e custo. Também foi observado que o tensoativo não apresentou boa interação com o solvente N-parafina, causando um aumento da TIAC nos casos avaliados.

A adição de 10% do PC18 ao sistema parafínico quando avaliado pelo sinal fotoelétrico causou a formação de um sistema turvo, impossibilitando a realização da avaliação da TIAC, provavelmente devido à interação molecular e ao impedimento espacial.

Avaliando as curvas de TIAC da parafina quando foi utilizado o tensoativo PC18 (Figura 13) pode-se observar que as inclinações das curvas que determinam a temperatura de cristalização encontram-se predominantemente alinhados na ordenada. A aglomeração das moléculas de parafina com as do tensoativo poderão reduzir a precipitação parafínica, pois essa ligação impede o crescimento contínuo da cadeia carbônica e conseqüentemente a aderência a superfície dos tubos de transporte.

Avaliando a Figura 5.14, observamos que a determinação da TIAC da parafina por variação do sinal fotoelétrico possibilita a identificação em baixas concentrações devido à sensibilidade do equipamento utilizado (erro de 0,5%) nas modificações das soluções, possibilitando a previsão do comportamento das amostras e a interferência dos aditivos.

### **5.3.2 Redução da TIAC da parafina por reologia**

A Figura 5.15 (a até f) representa as relações das viscosidades pelas temperaturas obtidas para os sistemas com: 1, 5 e 10% de parafina.

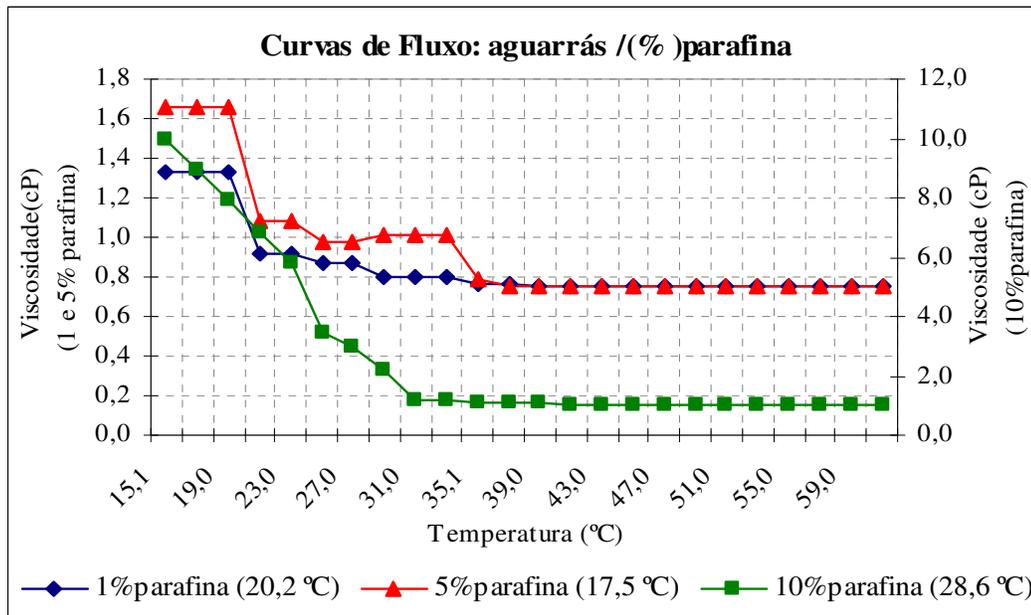


Figura 5.15 (a) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente aguarrás.

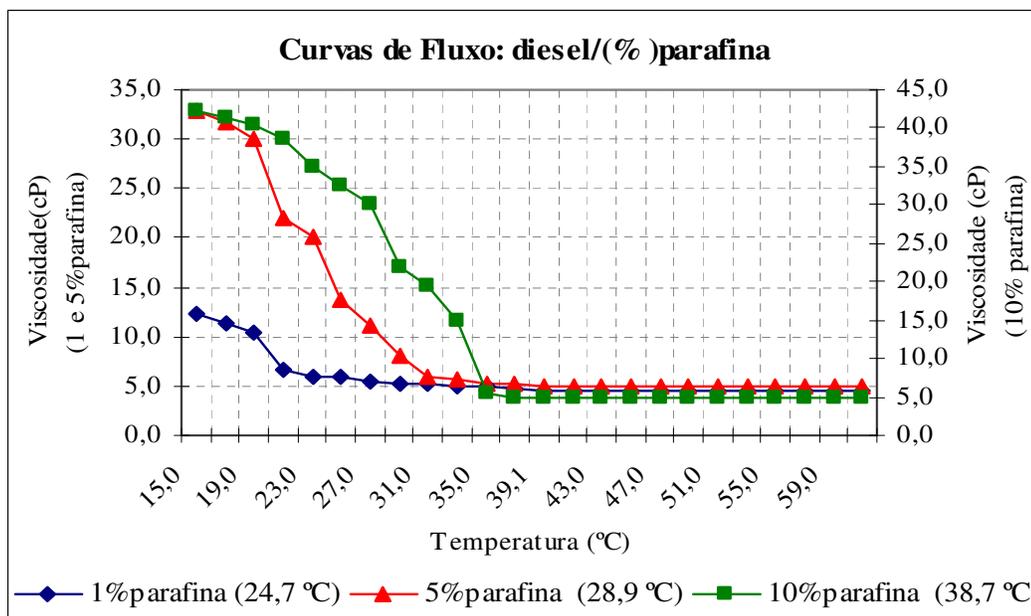


Figura 5.15 (b) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente diesel.

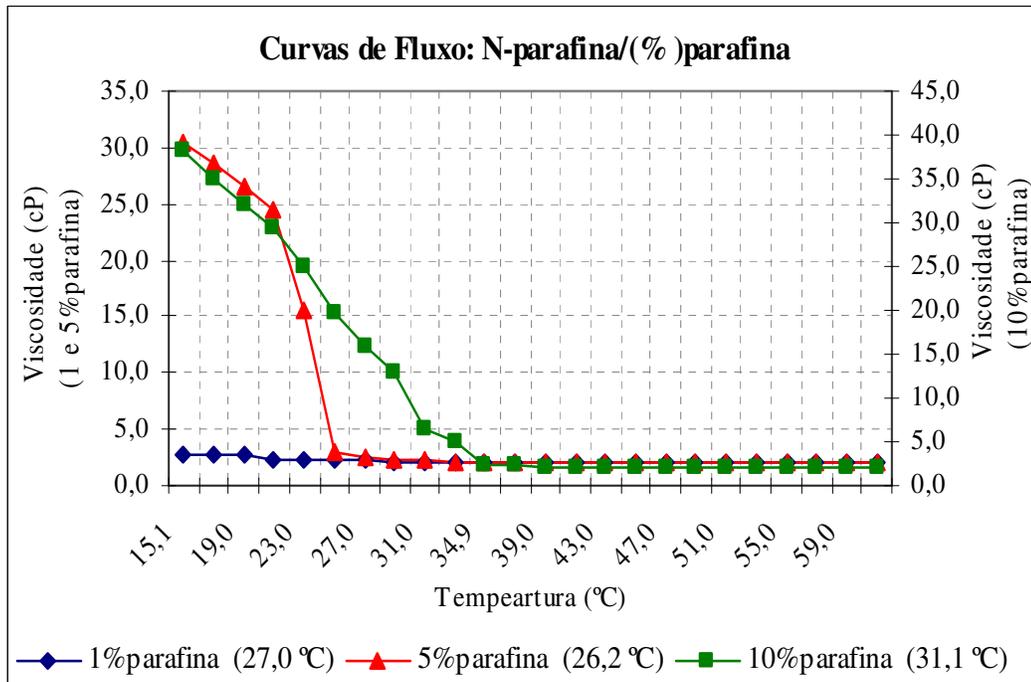


Figura 5.15 (c) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente N-parafina.

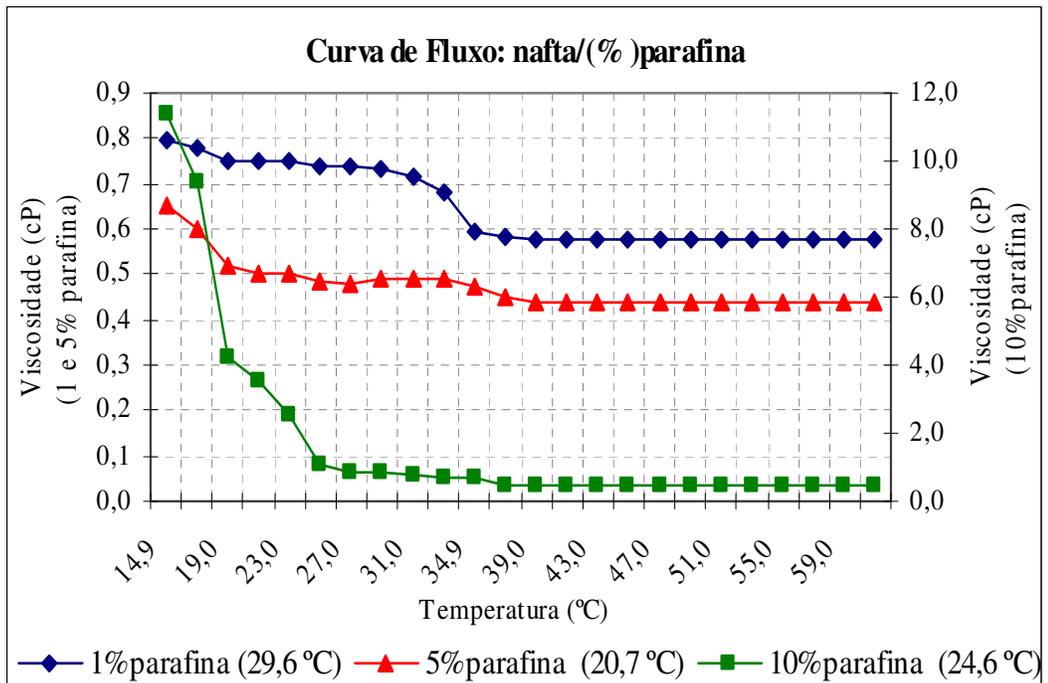


Figura 5.15 (d) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente nafta.

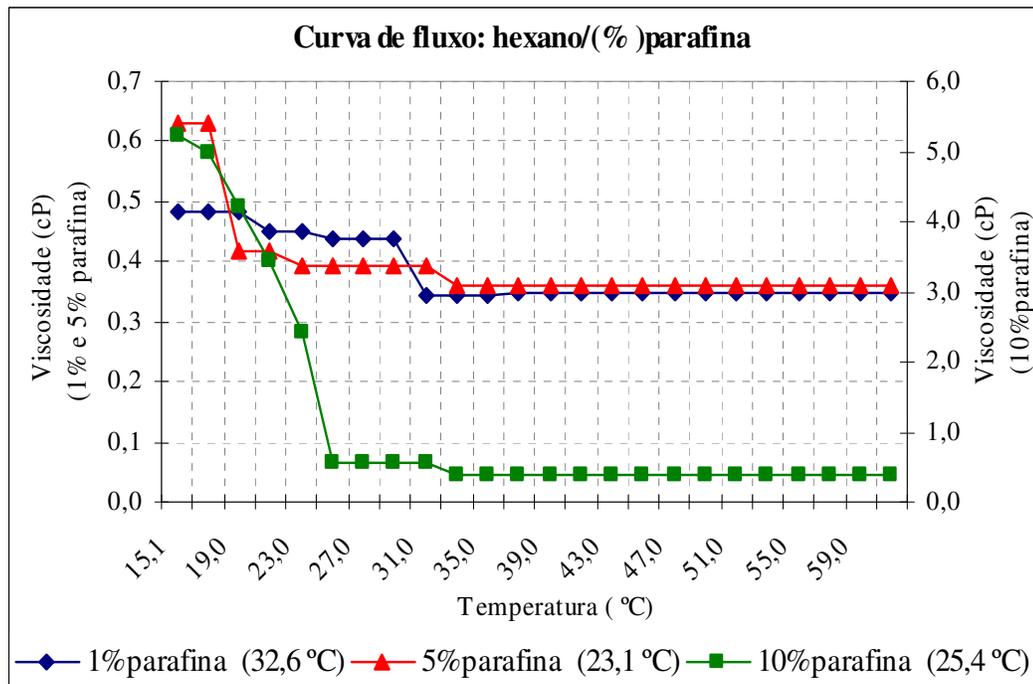


Figura 5.15 (e) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente hexano.

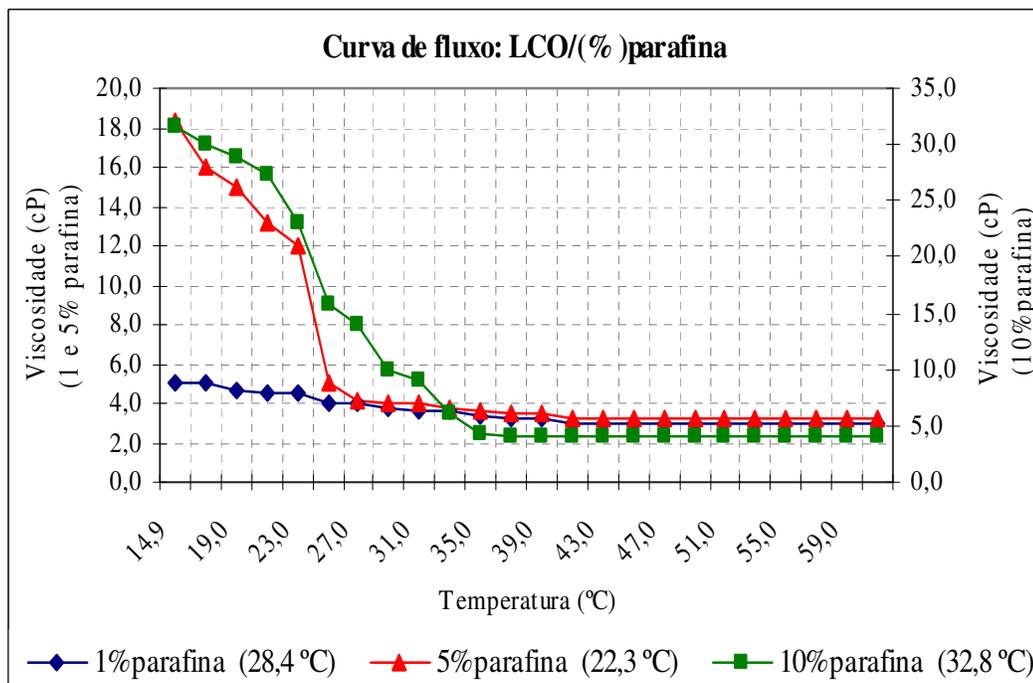


Figura 5.15 (f) - Curvas de fluxo nas concentrações de parafina de: 1, 5 e 10%, com o solvente LCO.

Os valores de viscosidade determinados quando a concentração de parafina foi de 1% para os solventes avaliados por reologia não são representativos, pois a variação obtida na viscosidade é muito pequena e interfere diretamente na interpretação dos dados para o cálculo da TIAC.

Os gráficos da Figura 5.15 mostram que a viscosidade e a TIAC da parafina aumentam proporcionalmente com a concentração de parafina, principalmente nas temperaturas abaixo da TIAC, ou seja, onde ocorre variação brusca nos gráficos (a até f).

Os menores valores de viscosidade foram encontrados para os sistemas com nafta-petroquímica e hexano, gráficos (d) e (e).

Para avaliar a adição do tensoativo PC18 por reologia foi escolhida a concentração de 10% de parafina nos solventes: aguarrás, diesel, nafta, hexano e LCO, porém com N-parafina a viscosidade aumentou acentuadamente, impedindo a realização da leitura nestas condições, portanto, a concentração utilizada foi 5% de parafina.

A Figura 5.16 (a até f) mostra os gráficos do estudo dos sistemas parafínicos com o tensoativo PC18 nas concentrações de 1, 5 e 7%.

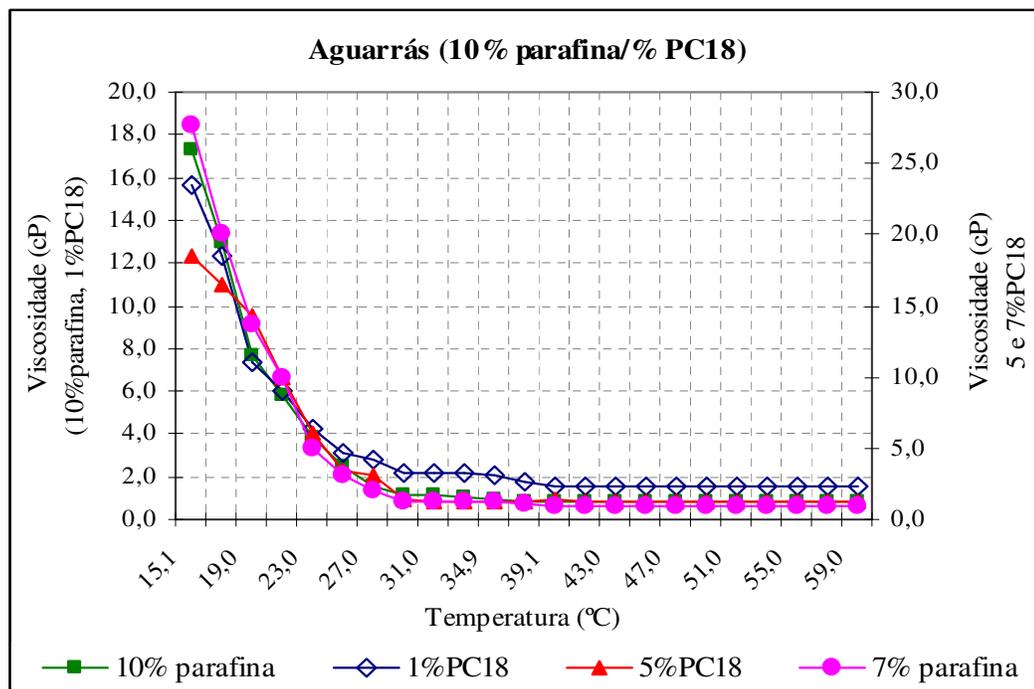


Figura 5.16 (a) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente aguarrás.

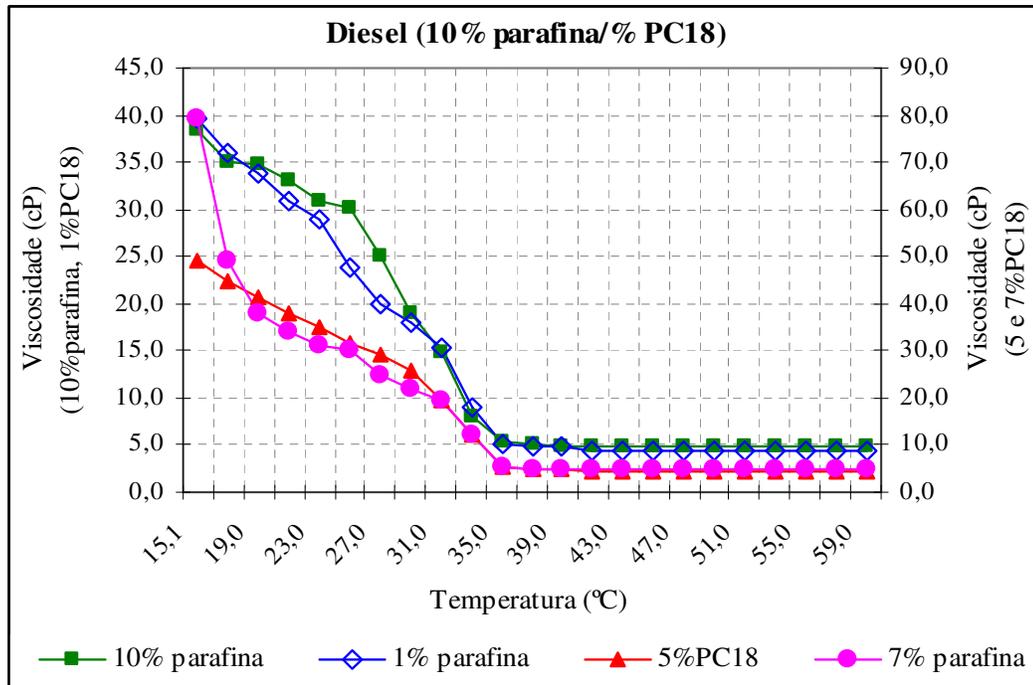


Figura 5.16 (b) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente diesel.

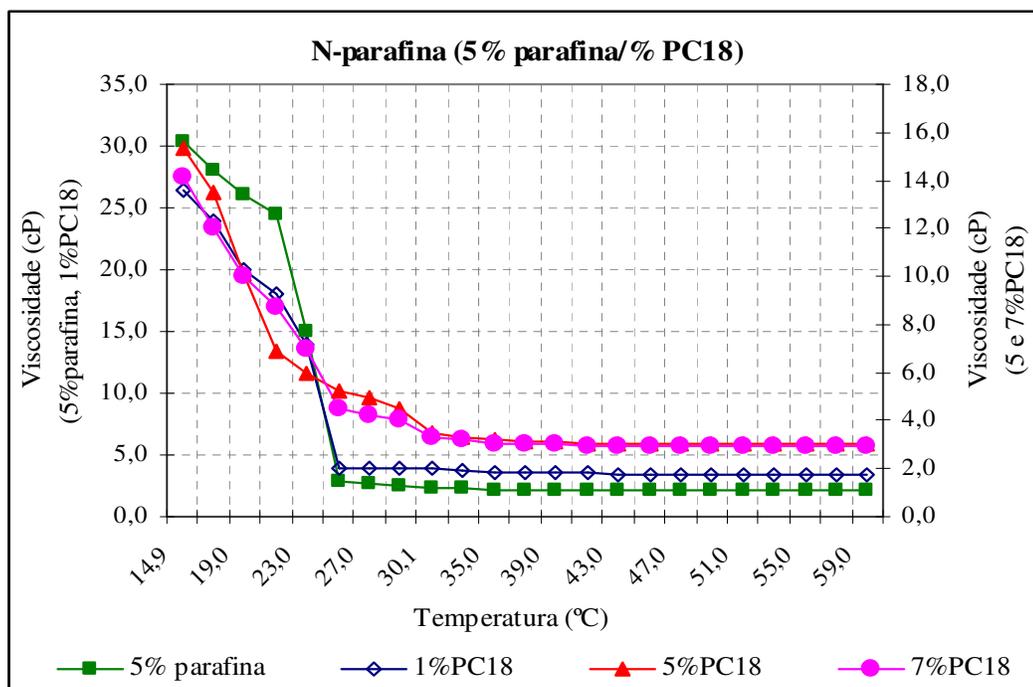


Figura 5.16 (c) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente N-parafina.

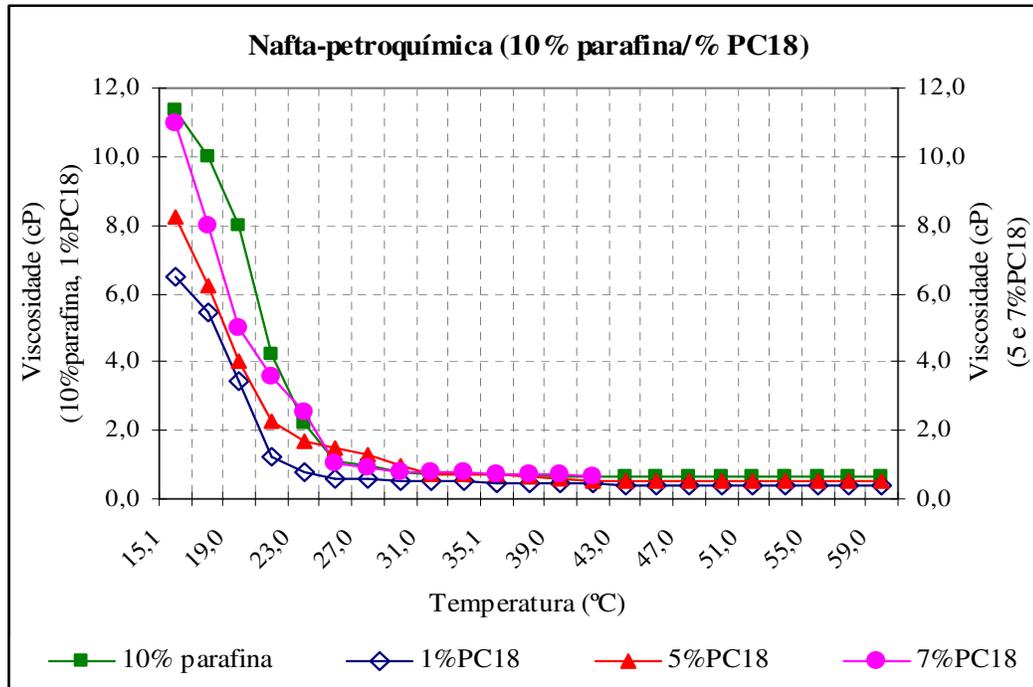


Figura 5.16 (d) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente nafta.

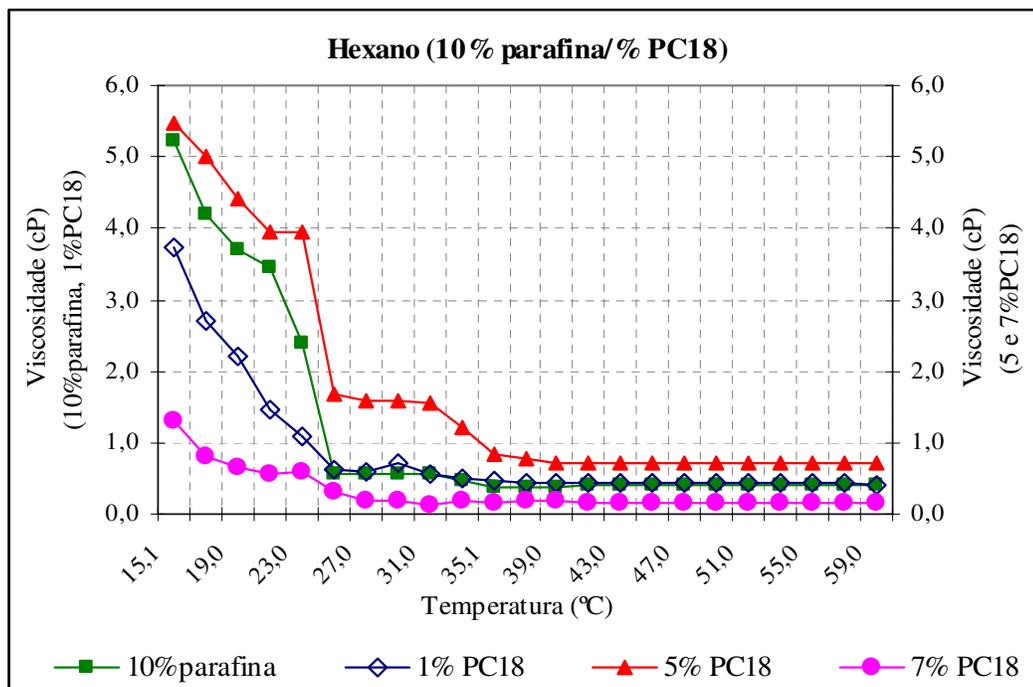


Figura 5.16 (e) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente hexano.

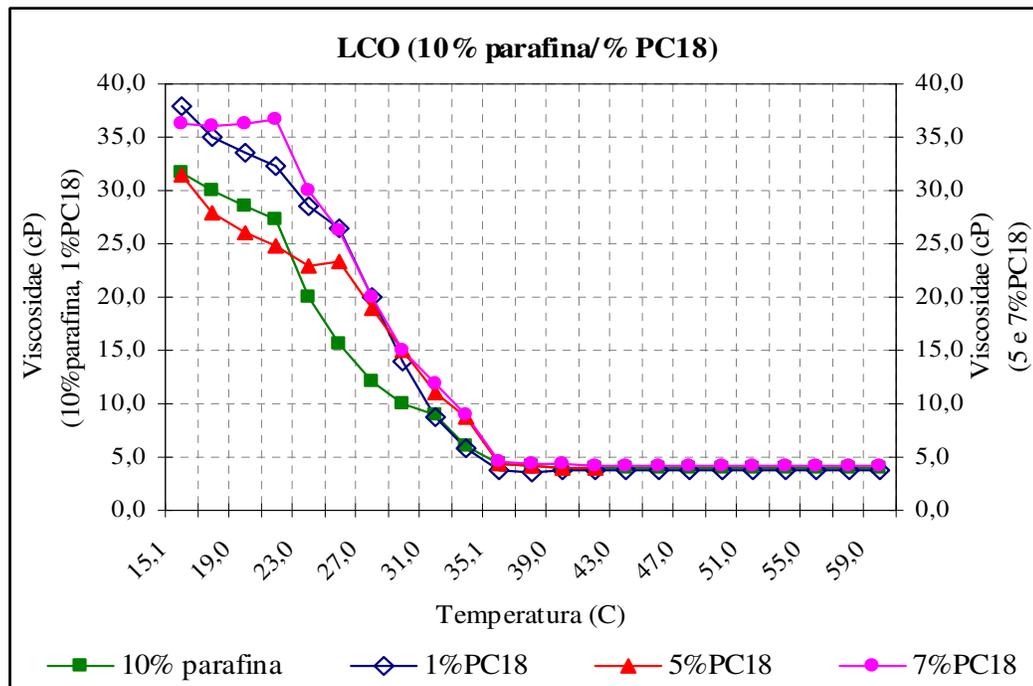


Figura 5.16 (f) - Curvas de fluxo com concentrações de parafina definidas e variação da quantidade do tensoativo PC18 em: 1, 5 e 7%, com o solvente LCO.

Podemos observar na Figura 5.16 que o tensoativo atua na viscosidade abaixo dos valores de TIAC.

De maneira geral apenas os sistemas com os solventes: aguarás e LCO Figura 5.16 (a) e (f) não apresentaram viabilidade de aplicação do tensoativo, pois com este ocorreu aumento da viscosidade e para a aguarrás não ocorreram variações significativas.

Para a N-parafina com 5 e 7% de PC18 ocorreu elevação da viscosidade e TIAC simultaneamente, desde o início do resfriamento até logo após a TIAC. Este fato ocorreu provavelmente devido à interferência da viscosidade do próprio tensoativo no sistema.

Para o solvente hexano Figura 5.15(e) a elevação da viscosidade do sistema com 5% de PC18 é pouco significativa e não interfere na determinação da TIAC.

Como os valores de viscosidade são praticamente constantes em temperaturas acima de 30°C em baixas concentrações de parafina a análise da temperatura de cristalização torna-se deficiente através da viscosidade, pois os valores de TIAC ocorrem entre 30 a 40°C.

A redução da viscosidade dos sistemas parafínicos é um parâmetro de grande importância para o dimensionamento dos equipamentos que impulsionam o óleo produzido, reduzindo o consumo de energia no processo e o conseqüente aumentando a produção.

A Tabela 5.15 ilustra os valores de TIAC da parafina, determinados por reologia, para os sistemas parafina/solvente/tensoativo (PC18) nas concentrações de 1, 5 e 7%.

Tabela 5.15: TIAC da parafina determinadas por reologia com os solventes estudados e o tensoativo PC18 em diferentes concentrações.

TIAC da parafina por reologia (°C)						
% PC18	aguarrás	diesel	n-parafina	nafta	hexano	LCO
0	26,8	34,7	25,1	23,9	25,3	34,5
1	25,6	36,1	25,3	22,4	24,3	34,4
5	27,6	36,6	31,7	21,6	26,4	35,8
7	27,8	36,9	32,3	25,6	25,3	34,9

Avaliando os dados da Tabela 5.15 observa-se que o tensoativo PC18 causa menor redução da TIAC da parafina quando determinada pelo método reológico, isto ocorre porque as temperaturas são subestimadas, ou seja, determinadas abaixo dos valores reais.

A diferença destes valores de TIAC observada entre os métodos ainda pode ser explicada pelo fato de que o tensoativo PC18 age no sistema parafina/solvente, quando os primeiros cristais se formam, impedindo o aumento do tamanho da cadeia parafínica devido à interação apolar da parafina com a cadeia carbônica do tensoativo. Sendo a outra parte do aditivo repelente de parafinas.

Os estudos reológicos dos sistemas parafínicos com solventes comerciais determinaram os menores valores de viscosidade para o hexano e a nafta-petroquímica, porém a aplicação do hexano pode ser dificultada operacionalmente devido ao seu baixo ponto de ebulição (68°C a 760mmHg), oferecendo maior exposição de vapores, conseqüentemente, riscos de incêndio.

Comparando as Tabelas (5.14) e (5.15) pôde-se notar que os valores da TIAC determinados pelo sinal fotoelétrico (Tabela 5.14) são maiores do que os determinados por reologia (Tabela 5.15), isto ocorre porque a determinação pelo sinal fotoelétrico ocorre com a formação dos primeiros cristais e por viscosidade só ocorre quando os cristais maiores são capazes de interferir no sistema.

## 5.4 Estudo de modelos termodinâmicos para o cálculo da TIAC (Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais) da parafina

A modelagem dos dados experimentais da TIAC da parafina com solventes foi realizada através da aplicação dos modelos de Won (Won, 1986) e da solução ideal (Erickson *et al.*, 1993). Em seguida foi realizada aplicação do modelo de pseudofases (Bias *et al.*, 1981) em sistemas microemulsionados.

### 5.4.1 TIAC da parafina

Os dados de TIAC da parafina foram obtidos através do método do sinal fotoelétrico (Santana, 2005) e estão representados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: TIAC da parafina com solventes comerciais em diferentes concentrações de parafina.

% Parafina	TIAC da parafina (K)					
	aguarrás	diesel	n-parafina	nafta	hexano	LCO
1	282,8	288,8	285,0	282,3	285,5	284,5
5	296,3	301,7	299,7	294,2	296,3	295,7
10	302,8	309,8	304,9	300,0	301,9	305,2
15	306,7	312,2	309,2	304,5	306,0	307,5
20	307,8	314,0	311,9	308,3	311,6	310,0
30	320,3	316,7	316,0	309,7	313,8	315,1
40	322,1	320,3	324,8	315,1	317,6	318,6
50	325,6	322,7	327,4	319,9	319,3	323,7
60	327,6	325,9	328,9	325,9	323,9	323,5

### 5.4.2 Cromatografia gasosa

A Tabela 5.17 ilustra os valores das massas moleculares dos solventes padrões determinados através da fórmula estrutural que gerou uma a equação da reta, representada na Figura 5.17. As características mais preponderantes das cromatografias (tempos de retenção e o % área dos picos formados) também são mostradas na Tabela 5.17.

Tabela 5.17: Valores das massas moleculares dos solventes padrões de hidrocarbonetos.

Solventes padrões	MM <sub>fórmula</sub> estrutural	t <sub>retenção</sub> (min)
hexano	86	1,986
octano	114	2,813
nonano	128	3,454
decano	142	4,301
undecano	156	4,958
dodecano	170	5,906
tridecano	184	7,493
tetradecano	198	8,463
		11,52
hexadecano	226	5
heptadecano		12,99
o	240	1

A equação da reta (Figura 5.17) possibilitou recalculer os valores das massas moleculares dos solventes padrões de forma aproximada, bem como viabilizou a determinação das massas moleculares dos solventes comerciais.

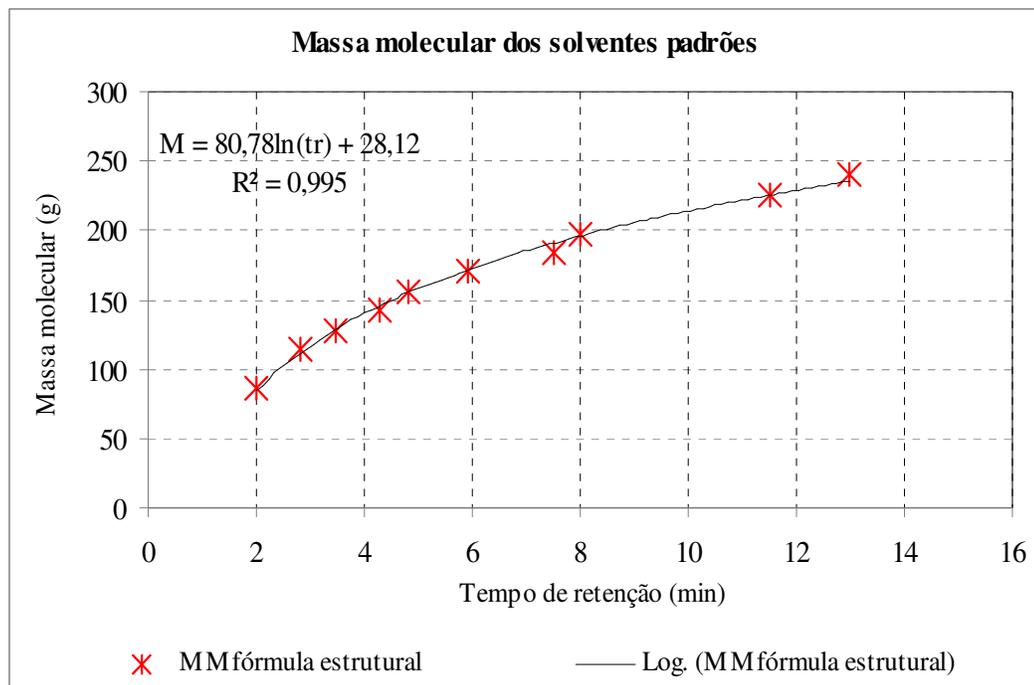


Figura 5.17 - Curva da massa molecular dos solventes padrões de hidrocarbonetos com relação aos tempos de retenção

O cálculo da massa molecular dos solventes comerciais foi realizado aplicando-se a equação da reta para cada valor de tempo de retenção e em seguida foi realizada uma relação com as áreas dos picos, obtidas na cromatografia gasosa, finalizando com o somatório das proporções mássicas (Equação 5.2).

$$\sum MM_{cal} = \frac{MM_i^{cal} * a_i}{a_t} \quad (5.2)$$

Onde:  $MM_i^{cal}$  : representa a massa molecular calculada em cada ponto;

$a_i$ : área de cada ponto;

$a_t$ : área total

Tabela 5.18: Massa molecular dos solventes comerciais avaliados.

Solventes comerciais	MM <sub>calculada</sub>	T <sub>f</sub> (K)	$\Delta H_f$ (cal/gmol)	$C_p$ - parafina(cal/g.mol.K- 298K)
aguarrás	139,8	236,15	4781,85	
diesel	190,9	269,67	7075,76	
N-parafina	196,7	277,79	7843,32	
nafta	118,7	200,53	3259,86	64,44
hexano	78,4	142,19	1743,72	
LCO	194,5	277,79	7843,32	

A partir dos dados de massa molecular também foi possível determinar a capacidade calorífica dos solventes comerciais, aplicando-se a Equação (4.6) para o intervalo de: 273,15-333,15(K), porém a Tabela 5.18 apresenta apenas o valor à temperatura ambiente (298K).

Para a modelagem dos dados de temperatura de cristalização da parafina foram aplicados os modelos de Won (Won, 1986) onde foi utilizado o sistema UNIFAC para calcular o coeficiente de atividade e o modelo da solução ideal, Erickson *et al.* (1993), que considera a razão dos coeficientes de atividades igual a um. Neste caso os dados também foram avaliados com relação à capacidade calorífica e a variação de entalpia.

### 5.4.3 Aplicação do método de Won

O método de Won utiliza os dados de coeficiente de atividade calculados pelo UNIFAC para modelar os dados de fração molar da parafina.

### 5.4.3.1 Cálculo da fração molar da parafina

Uma abordagem clássica para a modelagem termodinâmica da parafina foi realizada através do estudo do equilíbrio de fases do sistema multicomponentes, no qual se obtiveram as concentrações de saturação das fases líquida e sólida as quais foram comparados com os dados experimentais da determinação de TIAC da parafina.

A fração molar da parafina ideal foi calculada de acordo com o método de Won (Won, 1986) para todos os solventes comerciais, aplicando-se a Equação (4.3), no intervalo de temperaturas de 273,15 a 333,15 K.

### 5.4.3.2 Cálculo do coeficiente de atividade (UNIFAC)

Os dados de coeficiente de atividade da parafina no meio líquido ( $\gamma_{pL}$ ) foram obtidos a partir do programa UNIFAC no intervalo de: 273,15-333,15(K), utilizando os dados de fração molar da parafina e dos solventes foram realizados os cálculos dos coeficientes de atividade que permitiu modelar os dados, resultando na fração molar calculada ( $x_p^{cal}$ ) através da equação (5.3), utilizando o método de Won. A curva de representação dessa modelagem, comparada com os dados experimentais estão na Figura 5.18 (a até f).

$$x_p^{cal} = \gamma_{pL} * x_p^{ideal} \quad (5.3)$$

### 5.4.3.3 Comparação dos dados obtidos experimentais com os modelados pelo método de Won

Os dados resultantes da segunda interação, realizada para o método de Won, utilizando a Equação (5.4) para os solventes estudados estão representados na Figura 5.18 (a até f), pois se aproximaram mais dos dados experimentais como desejado.

$$x_{p,líq.} = \gamma_{pL} * x_p^{cal2} \quad (5.4)$$

#### 5.4.4 Método da solução ideal

Os dados da temperatura segundo o modelo da solução ideal, Erickson *et al.* (1993), foram obtidos aplicando-se a Equação (4.2), no primeiro caso, considerando apenas a entalpia de fusão e no segundo caso também foi considerada a capacidade calorífica, ambos para o intervalo de 273,15-333,15(K) e estão apresentados na Figura 5.18 (a até f).

#### 5.4.5 Dados da modelagem da fração molar da parafina pelos métodos de Won e Solução ideal

A Figura 5.18 (a até f) ilustra os dados da fração molar da parafina pela temperatura nos respectivos solventes (a – aguarrás, b – diesel, c – N-parafina, d – nafta, e – hexano, e - LCO), utilizando os métodos de Won, obtidos através da segunda interação, comparado-os com os dados do método da solução ideal, considerando a variação de entalpia isolada e juntamente com a capacidade calorífica da parafina.

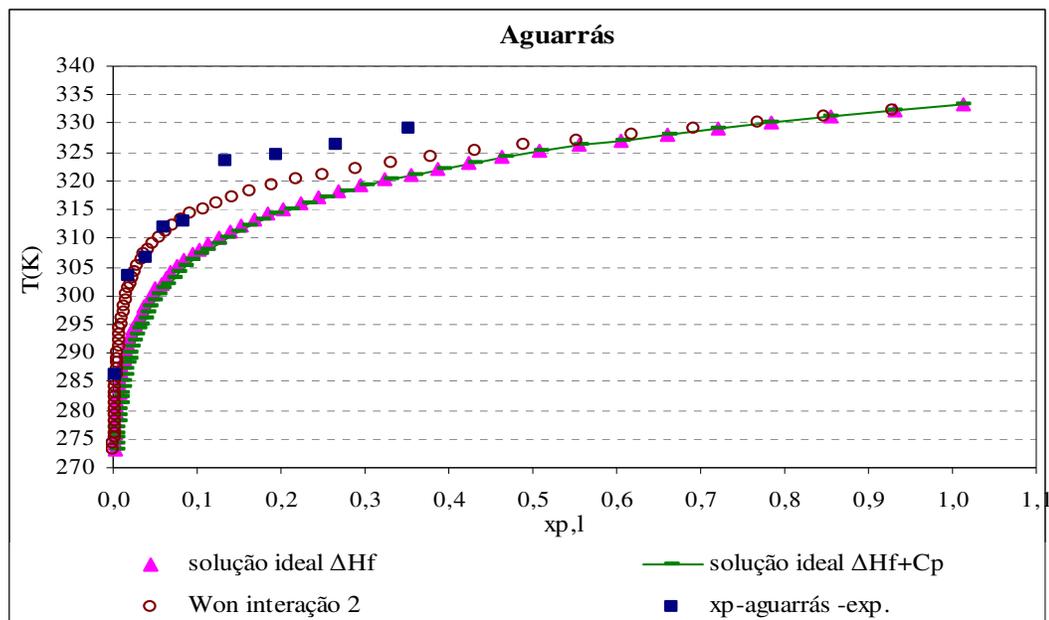


Figura 5.18 (a) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente aguarrás.

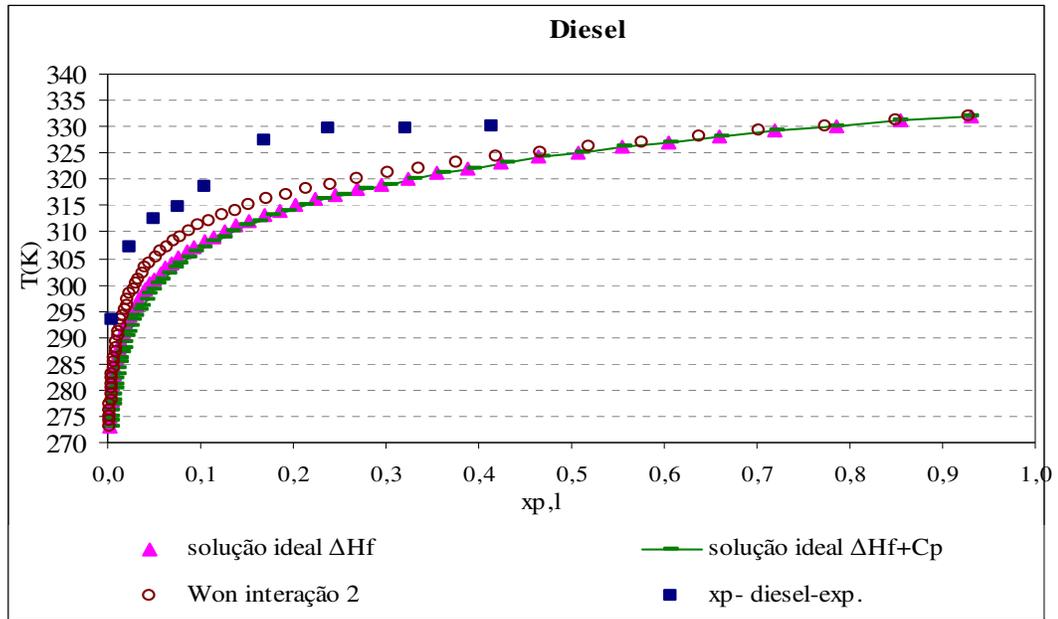


Figura 5.18 (b) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente diesel.

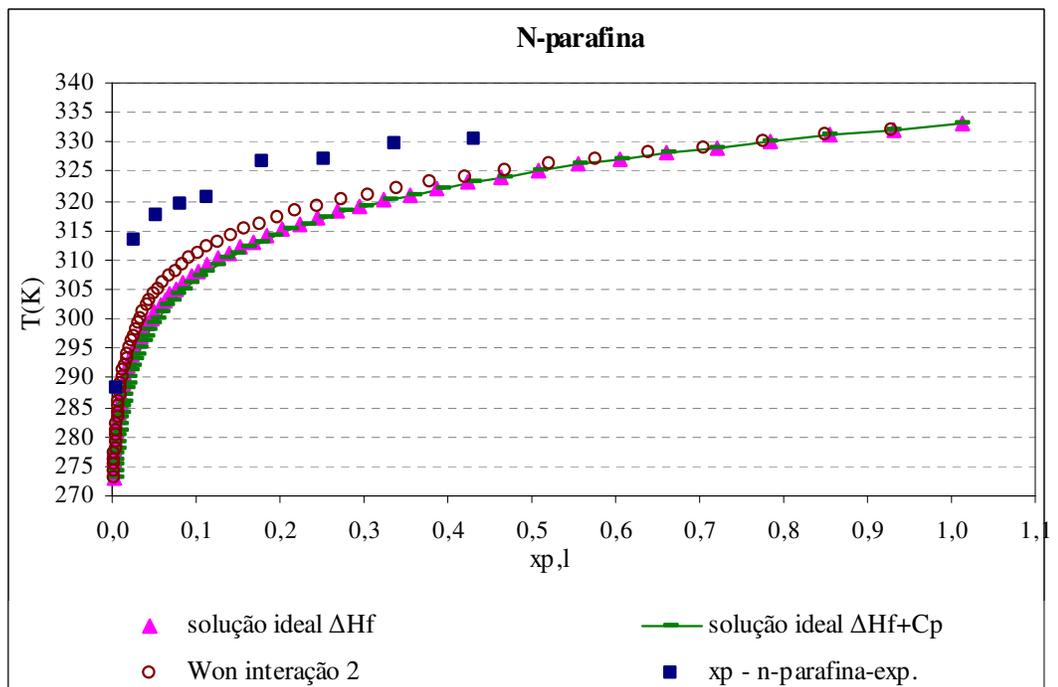


Figura 5.18 (c) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente N-parafina.

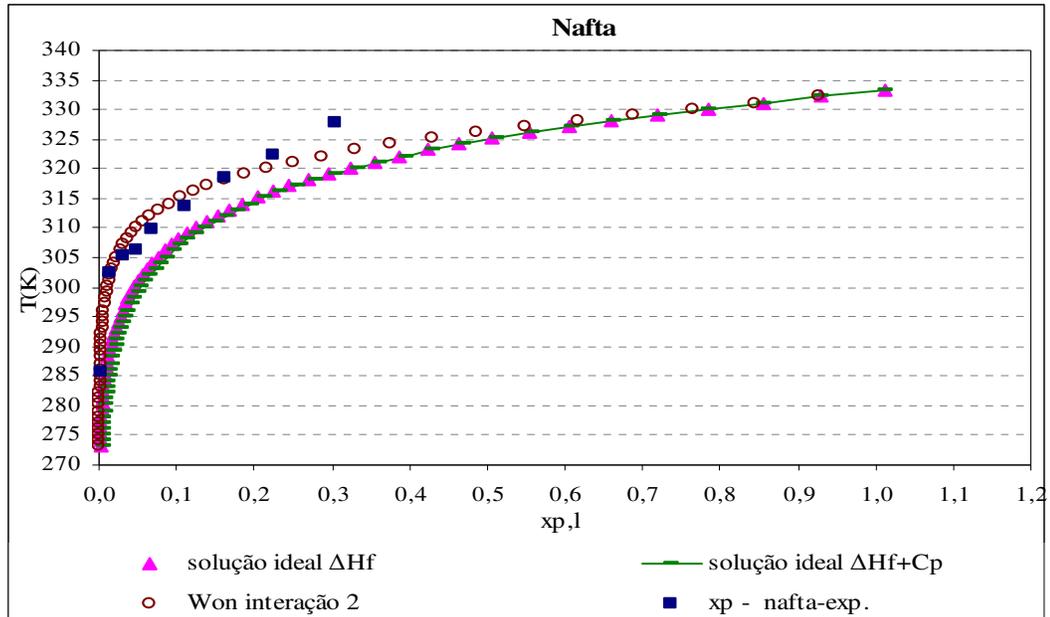


Figura 5.18 (d) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente nafta.

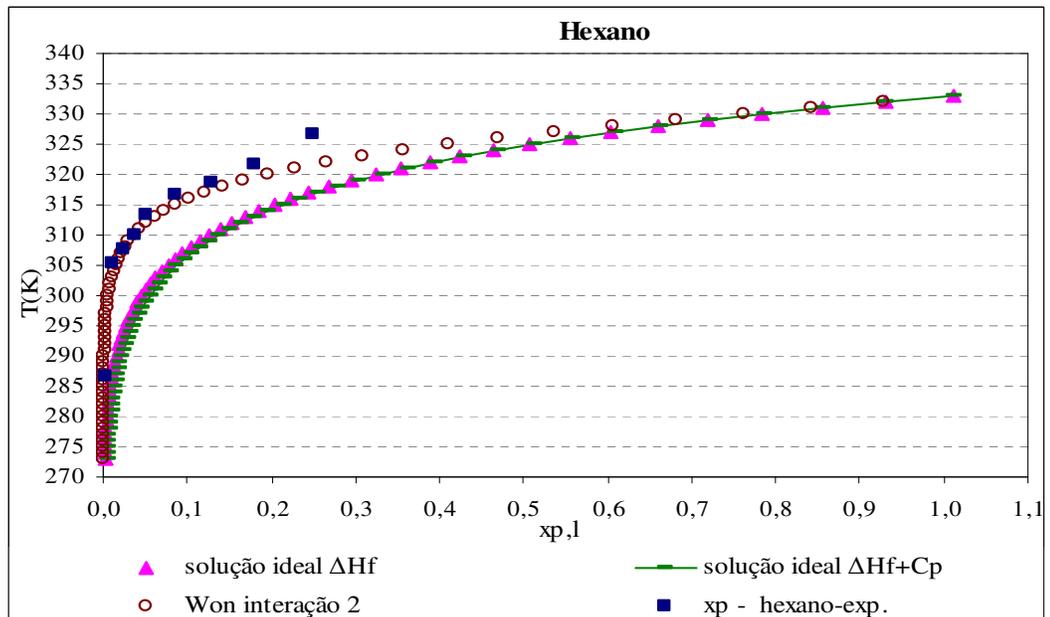


Figura 5.18 (e) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente hexano.

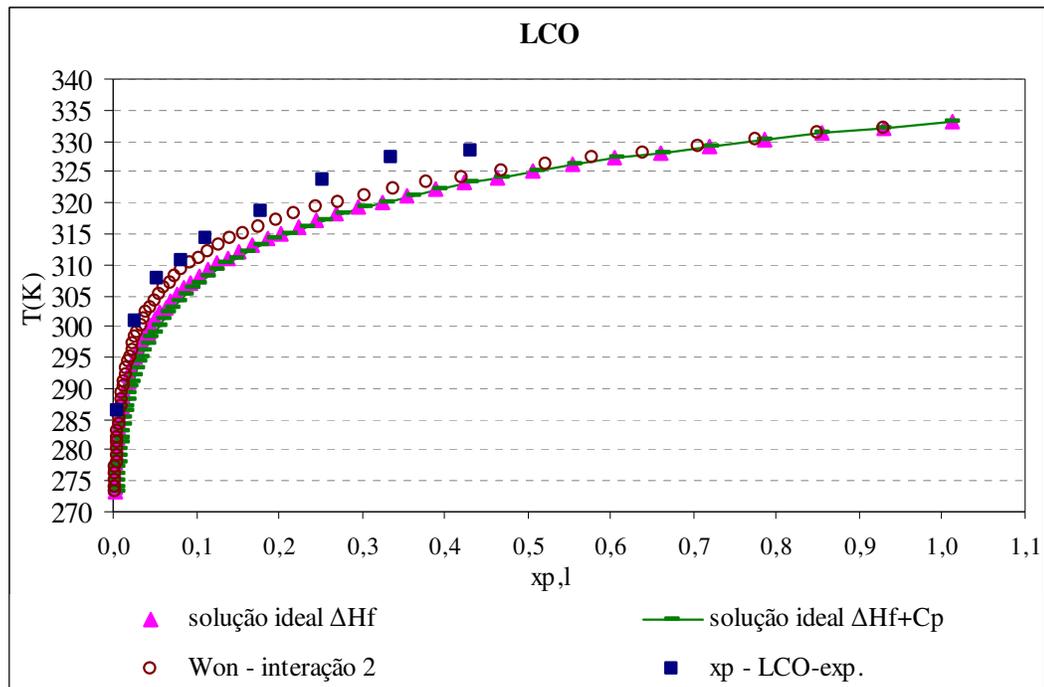


Figura 5.18 (f) - Modelagem termodinâmica dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina comparados aos modelos de Won e o da solução ideal para o solvente LCO.

Avaliando a Figura 5.18 (a até f) pudemos observar que os dados modelados pelos métodos de Won e da solução ideal, apresentam comportamento correspondente aos dados experimentais de TIAC da parafina nos solventes comerciais avaliados, porém a segunda interação realizada para o modelo de Won foi o que mais se aproximou dos dados experimentais, ocorrendo ainda melhor representação quando os solventes: nafta, hexano e LCO foram utilizados. Para os solventes: aguarrás, diesel e nafta foram realizadas mais duas interações, otimizando a convergência.

Ainda avaliando a Figura 5.18 (a até f) verificamos que para o método da solução ideal a capacidade calorífica não apresentou alterações significativas para os solventes avaliados.

## 5.4.6 Aplicação do modelo pseudofase de multicomponentes as microemulsões

### 5.4.6.1 TIAC da parafina com microemulsões

Os dados de temperatura de cristalização da parafina com microemulsão diesel e do solvente diesel foram obtidos, utilizando a técnica do sinal fotoelétrico e estão apresentados na Tabela 5.19, juntamente com as composições da microemulsão e das massas utilizadas para os cálculos das frações molares aplicadas ao modelo de pseudofases.

Tabela 5.19: Características da microemulsão utilizada no modelo de pseudofases.

% parafina	TIAC (K)		Composição da microemulsão (g)				m (g)		
	D14 (2)	diesel	álcool iso	SB	diesel	água	$\mu_E$	parafina	total
1	300,5	293,5	12,3808	6,1904	3,0952	9,2856	30,9520	0,0315	30,9835
5	313,6	307,2	10,3634	5,1817	2,5909	7,7726	25,9086	0,1285	26,0371
10	323,9	312,6	10,0420	5,0210	2,5105	7,5315	25,1049	0,2535	25,3584
15	327,5	314,7	14,0382	7,0191	3,5095	10,5286	35,0954	0,5271	35,6225
20	330,4	318,4	10,3497	5,1749	2,5874	7,7623	25,8743	0,5058	26,3801

Na Tabela 5.19 a massa total corresponde à massa da microemulsão junto com a da parafina. Neste estudo toda parafina foi considerada como sendo solubilizada pela pseudofase óleo (O'). Portanto, a TIAC desta pseudofase óleo é igual a da microemulsão.

### 5.4.6.2 Cálculo da variância do modelo

A microemulsão avaliada apresenta quatro constituintes e a variância é um, portanto aplicando-se a Equação (2.16) constatamos que o número de fases com composição diferente é três.

### 5.4.6.3 Termodinâmica do modelo

As massas moleculares dos constituintes avaliados estão apresentadas na Tabela 5.20.

Tabela 5.20: Massa molecular das substâncias utilizadas na aplicação do modelo das pseudofases..

Substância	Massa Molecular
parafina	394,0
diesel	190,0
álcool	88,2
sabão base	260,0

A partir dos dados da Tabela 5.20, foi calculada a razão entre as densidades superficiais do álcool e do tensoativo, relacionado com as respectivas massas moleculares (Equação 2.33).

Onde, obtivemos:  $a = 0,3391$

#### 5.4.6.4 Comportamento do equilíbrio das constantes de partição e associação das pseudofases

Os valores utilizados para os parâmetros do modelo das pseudofases foram obtidos na literatura (Barros Neto, 1996) e estão representados a seguir:

Onde:  $K = 16,2$ ;  $K_M = 17,95$ ;  $K_W = 1,03$

As frações mássicas foram obtidas através da composição percentual da microemulsão utilizada.

Onde, temos:  $x_o = 0,1$ ;  $x_a = 0,4$ ;  $x_s = 0,2$ ;  $x_w = 0,3$

Para a determinação da fração mássica do álcool na pseudofase óleo ( $x_{a,o'}$ ) foi considerado que no modelo de pseudofase a fase óleo em excesso (O) tem a mesma composição que o óleo disperso dentro da microemulsão que é representado pela pseudofase óleo (O'). Foi realizado o balanço de matéria para os quatro constituintes com relação às frações mássicas reais de acordo com as Equações (2.38 até 2.41).

Por interação até a convergência do valor da fração mássica real do álcool na microemulsão ( $x_a = 0,4$ ) foi determinado a fração mássica do álcool na pseudofase óleo ( $x_{a,o'} = 0,284283757$ ) a qual foi utilizada no ajuste das frações mássicas reais do óleo e da água. Utilizando esses dados no programa UNIFAC foram determinados os coeficientes de

atividade e por fim realizada a modelagem, ou seja, o cálculo corrigido da fração molar da parafina no meio líquido. Esses dados estão apresentados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21: Fração molar dos componentes da microemulsão e do diesel, além dos dados de coeficiente de atividade obtidos pelo UNIFAC de acordo com as temperaturas utilizadas.

Microemulsão						
$T_{exp}$ (°K)	$T_{mod}$ (K)	$x_p$	$x_{pideal}$	$x_{óleo}$	$x_{a,o'}$	$\gamma_{pL}(UNIFAC)$
300,49	300,15	0,00265	0,04919	0,94758	0,00322	0,74594
313,55	313,15	0,01257	0,17457	0,82221	0,00322	0,82720
323,85	323,15	0,02470	0,43185	0,56493	0,00322	0,41124
327,45	327,15	0,03556	0,61098	0,38579	0,00322	0,97288
330,40	330,15	0,04495	0,78830	0,20848	0,00322	0,99294

Microemulsão				diesel		
$x_{p\text{ cal. 1}} = \gamma_{pl} * x_{pideal}$	$x_{óleo}$	$x_{a,o'}$	$\gamma_{pL}(UNIFAC)$	$x_{p\text{ cal. 2}} = \gamma_{pL} * x_{preal}$	$T_{exp}$ (K)	$x_p$
0,04919	0,94758	0,00322	0,74594	0,03669	293,45	0,00490
0,17457	0,82221	0,00322	0,82720	0,14440	307,22	0,02500
0,43185	0,56493	0,00322	0,41124	0,17759	312,55	0,05135
0,61098	0,38579	0,00322	0,97288	0,59441	314,66	0,07917
0,78830	0,20848	0,00322	0,99294	0,78273	318,44	0,10857

Utilizando os dados da fração molar da parafina calculados (Tabela 5.21) foi possível comparar a TIAC da parafina dos sistemas microemulsionados com o solvente diesel que é a fase óleo da microemulsão.

A Figura 5.19 ilustra os dados de TIAC da parafina com relação à fração molar da parafina com o diesel e microemulsão modelados pelos método da solução ideal e de Won.

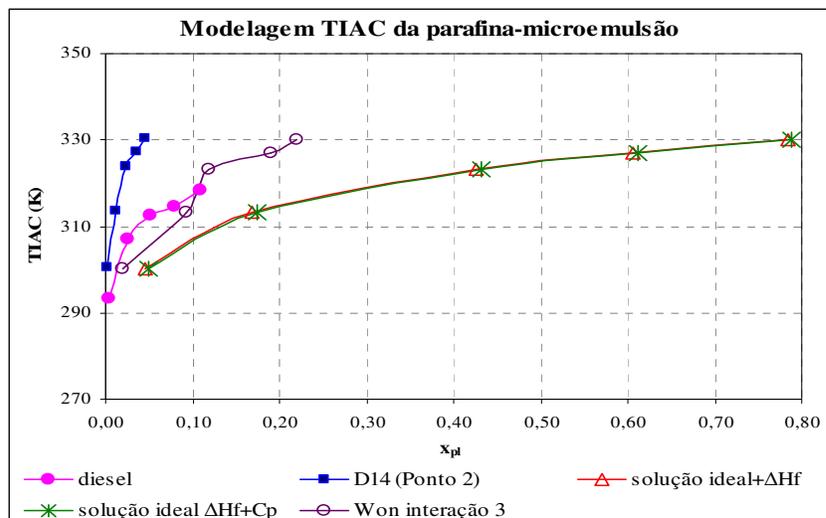


Figura 5.19 - Modelagem termodinâmica pelo modelo de Won dos dados experimentais de temperatura de cristalização da parafina com microemulsão diesel comparados ao solvente puro.

Os dados de TIAC da parafina em sistemas microemulsionados foram mais representativos quando modelados pelo método de Won na sua terceira interação, pois a partir daí os dados não mais convergiram como desejado.

#### 5.4.5 Desvio médio determinado entre os dados experimentais e os modelados

O desvio médio foi calculado, considerando os dados experimentais com relação aos modelados e suas interações, de acordo com a Equação (5.5).

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n |x_i - \bar{x}|}{n} \quad (5.5)$$

Onde:  $\bar{d}$  - desvio médio da amostra,  $x_i$  - qualquer valor da grandeza  $x$ ,  $\bar{x}$  - média aritmética da amostra,  $n$  - número de valores de  $x$  na amostra.

A Tabela 5.22 apresenta os dados de desvio médio da temperatura experimental com relação à temperatura da modelagem e das frações molares da parafina onde a fração molar da parafina ideal considerou a variação de entalpia e a capacidade calorífica e as outras duas representam as interações realizadas pelo método de Won.

Tabela 5.21: Desvio médio da temperatura e fração molar.

Solventes	T (K)	Desvio médio ( $\bar{d}$ )		
		$x_{pideal}$	$x_{p_{cal} 1}$	$x_{p_{cal} 2}$
aguarrás	0,2262	0,1721	0,1369	0,1071
diesel	0,3297	0,2448	0,1512	0,1525
N-parafina	0,3189	0,2533	0,2349	0,2167
nafta	0,3407	0,0973	0,0492	0,0440
hexano	0,4205	0,1314	0,0569	0,0352
LCO	0,3951	0,1118	0,0931	0,0754
microemulsão	0,3980	0,3869	0,3231	0,1294

Os dados da Tabela 5.21 comprovaram quanto aos desvios médios das frações molares que o método de Won e suas interações representaram melhor a modelagem dos dados de TIAC da parafina inclusive para sistemas microemulsionados. Também foi possível observar que o solvente aguarrás apresentou os menores valores para as frações molares e desvios médios para, portanto, os seus dados experimentais foram os que mais se aproximaram dos dados modelados dentre os avaliados.

---

---

## **Capítulo 6**

## **Conclusões**

---

---

## Capítulo 6 – Conclusões

### 6.1 Avaliação da solubilização de parafinas, utilizando microemulsões

As microemulsões avaliadas quanto a TIAC apresentaram estabilidade térmica, possibilitando o aquecimento necessário para a solubilização da parafina sem a separação de fases.

Os valores de TIAC determinados se apresentaram mais elevados para as microemulsões do que em alguns solventes, porém não inviabilizaram a sua aplicabilidade diante de todas outras caracterizações realizadas que foram favoráveis. A TIAC nas microemulsões é proporcional a concentração de óleo e de parafina o que pode ser explicado pela solubilização da parafina na fase orgânica.

A quantidade de parafina adicionada a microemulsão para avaliação da capacidade de carga é relacionada com o teor de óleo existente na microemulsão e os valores obtidos indicaram que a microemulsão disponibiliza o óleo da sua composição para solubilização da parafina, chegando a atingir até 100%, demonstrou que a solubilização pode ocorrer utilizando-se microemulsões diretas ou inversas; porém visando a redução da quantidade de solvente empregado, torna-se mais indicado a utilização de sistema O/A.

A avaliação reológica e a determinação da TIAC dos sistemas microemulsionados são métodos que possibilitam a verificação de parâmetros importantes para o fluxo de óleos parafínicos, ressaltando a precisão da técnica do sinal fotoelétrico para a TIAC diante da variação da viscosidade.

O estudo da viscosidade dos sistemas microemulsionados visa avaliar o impacto da aplicação destes sistemas nos equipamentos de produção e de transporte. A aplicação das microemulsões na solubilização da parafina aumenta a viscosidade com relação aos solventes utilizados.

Os valores dos ângulos de contato dos solventes com relação às microemulsões são praticamente equivalentes, sendo que com os solventes estes ângulos apresentam maior resistência ao tempo. Isto ocorre devido à maior interação da parafina com as microemulsões devido às baixas tensões interfaciais encontradas.

O aumento na quantidade de solvente na microemulsão diminui o ângulo de contato, pois a parafina é solubilizada na parte orgânica, portanto as duas condições favoráveis, neste

caso, da utilização de microemulsão (redução da tensão interfacial, interação com a parafina) se aliam para otimizar os resultados do experimento.

O estudo de difusão da parafina indicou os solventes hexano e nafta-petroquímica como os melhores para aplicação em sistema estático. Os sistemas microemulsionados comportam-se de maneira favorável e compatível com o comportamento dos solventes com relação aos experimentos de difusão isto também devido à interação favorável com a parafina.

De acordo com o estudo realizado baseado no cálculo dos coeficientes de difusão das microemulsões, estas se apresentaram melhores quanto à transferência de massa dos solventes puros. Esse comportamento é proveniente da presença do tensoativo em sua composição, o que provoca uma diminuição na tensão interfacial do fluido com a parafina, conseqüentemente, reduz a resistência da camada fluida. Além disso, a presença de micelas diretas, que englobam o solvente em meio aquoso, provoca o encapsulamento da parafina, facilitando a sua difusão no fluido, de acordo com o movimento browniano, aumentando significativamente a superfície de contato onde ocorre a transferência de massa.

O sistema parafínico microemulsionado constituído de aguarrás, como fase orgânica, água destilada, como fase aquosa e álcool isoamílico/sabão base na razão C/T=2, diagrama (D2) mostrou-se eficiente quanto à solubilização parafínica, porém os pontos de fulgor e de combustão determinados ficaram entre: 34 e 38°C e 55 e 61°C, respectivamente, abaixo ou muito próximo da temperatura de aquecimento necessária;

Os sistemas microemulsionados como solubilizante de depósitos parafínicos são viáveis desde que sejam considerados: a elevação brusca da viscosidade e os pontos de fulgor e de combustão como itens primordiais para o transporte e segurança operacional, respectivamente;

Uma das vantagens da substituição do solvente por microemulsões, principalmente as do tipo óleo em água, é a redução da quantidade de solvente aplicado aliado à eficiência obtida.

## **6.2 Determinação da Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais (TIAC) em sistemas parafina/solventes por sinal fotoelétrico e reologia**

Os resultados apresentados mostram que o procedimento de determinação da TIAC pela viscosidade tem uma sensibilidade muito baixa, isto é, os valores da TIAC obtidos pelo método são menores do que os valores reais, isto porque a viscosidade só é realmente afetada

pela formação dos cristais após os mesmos atingirem uma concentração suficientemente grande.

No caso do método do sinal fotoelétrico o mesmo representa a TIAC na sua temperatura mais próxima da real, pois é capaz de perceber o aparecimento da menor quantidade possível de fase sólida, possibilitando assim representar melhor o equilíbrio sólido-líquido do sistema parafina/solvente.

### **6.3 Estudo da influência do tensoativo não-iônico na Temperatura de Início do Aparecimento dos Cristais (TIAC) da parafina**

A técnica de determinação da TIAC da parafina por variação do sinal fotoelétrico identificou os valores antes do método reológico bem como a interferência real do tensoativo, podendo vir a ser aplicado operacionalmente devido a sua praticidade e eficiência.

Na redução da TIAC dos sistemas por reologia o tensoativo apresenta baixa eficiência, porém atua reduzindo a viscosidade em temperaturas inferiores a TIAC, tornando-se viável, pois é neste momento que ocorre os problemas de fluxo.

Foi observado que o tensoativo obteve os melhores resultados quanto à redução da TIAC e da viscosidade nas menores concentrações avaliadas, viabilizando a aplicabilidade econômica e operacional.

O tensoativo não modifica como as parafinas cristalizam (placas ou agulhas), evitando somente a aglomeração dos cristais, ligando-se a parafina através do lado apolar de sua molécula.

### **6.4 Estudo de modelos termodinâmicos para o cálculo da TIAC da parafina**

A realização de interações no modelo de Won, tornaram os dados experimentais de TIAC da parafina, determinados pelo sinal fotoelétrico, representativos quanto à modelagem termodinâmica, pois a cada interação os dados interados se aproximaram cada vez mais dos dados experimentais.

Quanto ao modelo da solução ideal a presença da capacidade calorífica na modelagem dos dados não causou diferenças significativas aos dados de TIAC, isto porque este modelo considera a temperatura de fusão não a de cristalização.

Foi possível modelar os dados de TIAC da parafina em sistemas microemulsionados através da aplicação do modelo das pseudofases considerando, portanto, que toda parafina do sistema foi dissolvida pela fase óleo. O método de Won e suas interações demonstraram representabilidade da modelagem dos dados experimentais de TIAC da parafina, tornando-se inovador e promissor para a área de sistema microemulsionados, o qual não possui muitos dados representativos na literatura.

A capacidade calorífica não apresentou efeito significativo na modelagem dos dados de TIAC para sistema microemulsionado.

---

---

## **Capítulo 7**

### **Referências Bibliográficas**

---

---

## Capítulo 7 – Referências Bibliográficas

ABOOFAZELI, R., BARLOW, D., LAWRENCE, M. J. Particle size analysis of concentrated Phospholipid microemulsions II. Photon correlation spectroscopy. **APPS PharmSci.**, London, v.2, n.3, p.1-10, 14 July 2000.

ADAMSOM, A. W. Physical Chermistry of Surface, Second Ed., *Interscience Publishers*, New York, 1967.

AGAIEV, S. G., ZEMLYANSKII , E. O., GREBNEV, A. N., GUL'TYAEV, S. V., e YAKOVLEV, N. S. Paraffin Deposition in Crude Oil Production And Depressor Additives for Paraffin Inhibition. **Russian Journal of Applied Chemistry**, v.79, n.8, p.1360-1364, Mar. 2006.

ANTUNES, F. E., THURESSON, K., LINDMAN, B., MIGUEL, M. G. A rheological investigation of the association between a nonionic microemulsion and hydrophobically modified PEG. Influence of polymer architecture. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects.** v. 215, p. 87-100, 2003.

ARAÚJO, J. C. D. **Modelagem termodinâmica e simulação computacional do escoamento de petróleo parafínico em dutos circulares em regime laminar.** 2008. 132f. Dissertação (Mestrado). – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco. Recife.

ASTM D97-93. *Standart Test Method for Pour Point of Petroleum Products*, 1993.

ASTM D97-96. Annual book of ASTM Standart. vol.05.01.1998.

AZEVEDO, L.F.A. e TEIXEIRA, A.M. A Critical Review of the Modeling of Wax Deposition Mechanisms, **Petroleum Science and Technology**, v.21, pp. 393-408, 2003.

BARBOSA JÚNIOR, W.; SILVA, D. N.; SOUZA, C. P.; OLIVEIRA, H. N. M.; MORAES, J. E. F. and CHIAVONE FILHO O. Phase Changes of Petroleum Mixtures by Monitoring

Temperature and Conductivity for Paraffin Formation. **Brazilian Journal of Petroleum and Gas**, v. 1, n. 1, p. 34-44, 2007.

BALDOTTO, H. A. Precipitação de Parafinas em Sistemas de Produção e Escoamento de Petróleo – Uma Revisão. **Revista Brasileira de Engenharia Química**, Dez., 2004.

BARROS NETO, Eduardo Lins. **Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem**. 1996. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal.

BARTELL, F. E. e ZUIDEMA, H. H. Wetting characteristics of solids of low surface tension such as talc, waxes and resins. *J. Am. Chem. Soc.*, v.58, p.1449-1454, august 1936.

BELLO, O. O., ADEMIDI, B. T., AKINYEMI, P. O . Xylene Based Inhibitor Solves Crude Oil Wax Problems in Niger Delta Pipeline. **Oil & Gas Journal**. v.14, p.56-59, Mar. 2005.

BELLOCQ, A. M., BIAS, I., GELOT, A., et al. Three Dimension Phase Diagram of the Brine-toluene-butanol-sodium dodecyl sulfate Sistem. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 74, p. 311-321, 1980.

BIAS, J., CLIN, B., LALANNE, P., Microemulsions, Hypothèse des Pseudophases et Variance. *C. R. Acad. Sci., Paris*, p 294, 497-500, 1982.

BIAS, J., BARTHE, M., CLIN, B., LALANNE, P., The Pseudophase Model for Microemulsions: Phase Diagrams in Pseudofase Space, *J. Colloid Interface Sci.*, p 102,361,1984.

BIAS, J., BOTOREL, P., CLIN, B., LALANNE, P., Theoretical Behavior of Microemulsions: Geometrial Aspects and Dilution Properties, **J. Colloid Interface Sci.**, p 80, 136, 1981.

BIAS, J., BOTHEREL, P., CLIN, B., LALANNE, P., Theoretical Behaviour of Microemulsions: Geometrical Aspects, Dilution Properties and Role of Alcohol. Comparison with Experimental Results. **J. Dispersion Sci.**, Technol., p 67, 95, 1981.

BOTHOREL, P., BIAS, J., CLIN, B., LALANNE, P., MAELSTAF, P., Sur les Conséquences Immédiates d'un Modèle très Simple de Microemulsion, **C. R. Acad. Sci.**, Paris, sér. C, p.289, 409-412, 1979.

BRÜNING, I. M. R. "Estudo do Abaixamento do Ponto de Fluidez de Óleos Baianos Altamente Parafínicos", *Comunicação Técnica – CENPES/ PETROBRAS – 674S – p.12801*, 1990.

BURGER, E. D., PERKINS T. K., STRIEGLER, J. H. Studies of wax deposition in the Trans Alaska pipeline. **Journal of Petroleum Technology**, p.1075-1086, June, 1981.

COLLINS, C. H. e BRAGA, G. L. Introdução a métodos cromatográficos. Ed. UNICAM, Campinas 4<sup>a</sup> Ed., 1990.

CAMPAGNOLO, E. A., SANTOS, R. W. F., BRANCO, V. A. M. Method and apparatus for determining the wax appearance temperature off paraffinic petroleum oils. PETRÓLEO BRASILEIRO SA – PETROBRAS. Rio de Janeiro – RJ - Brazil. C.I. BR n. DI 6035706. Jan., 1994 WO9520153 WO 14 Mar., 2000. Patent Storm, 14 March 2000.

CARVALHO, R. B. Fotografando no escuro. **Ciência Hoje**. v.31, n.186, p.82, Set. 2002.

CORRERA, S., FASANO, A., FUSI, L. e PRIMICERIO M. Modelling wax diffusion in crude oils: The cold finger device. **Applied Mathematical Modeling**, v.31, n.10, p. 2286-2298, 2007.

CORRERA, S., ANDREI, M. e CARNIANI, C. Wax diffusivity: Is it a physical property or a pivotable parameter? **Petroleum Science and Technology**. v. 21, n.9-10, pp. 1539-1554, 2003.

COTO, B.; MATOS, C.; PENA, J. L.; ESPADA, J. J.; MARÍA, R. D. A new method for the determination of wax precipitation from non-diluted crude oil by fractional precipitation. *Fuel*, Madrid, v. 87, p. 2090-2094, 15 jan. 2008.

CRUZ, D'J. O., UCKUN, M. F. Gel-microemulsions as vaginal spermicidal and intravaginal drug delivery vehicles. **Contraception, Stoneham**, v. 64, p.113-123, 2001.

COUTINHO, J. A. P. Predictive local composition models: NRTL and UNIQUAC and their application to model solid-liquid equilibrium of *n*-alkanes, **Fluid Phase Equilibria**, v.158, p.447-457, 1999.

COUTINHO, J. A. P., PAULY, J E DARIDON, J. L. A thermodynamic model to predict wax formation in petroleum fluids. **Braz. J. Chem. Eng.**, São Paulo, v.18, n.4, Dec. 2001.

DALIRSEFAT, R., FEYZI, F. A thermodynamic model for wax deposition phenomena. **Fuel**, v. 86, p.1402–1408, 2007.

DALMORA, M. E. A., DALMORA, S. L., OLIVEIRA, A. G. Inclusion complex of piroxicam with b-cyclodextrin and incorporation in cationic microemulsion. In vitro drug release and in vivo topical anti-inflammatory effect. **Int.J. Pharm.**, Amsterdam, v.222, p.45-55, 2001.

DANTAS, T. N. C., MOURA, E. F., SCATENA JUNIOR, H., DANTAS NETO, A. A. Microemulsion system as a steel corrosion inhibitor. **Corrosion**, v.58, p.723-727, 2002.

DelNUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas. **Aerossol e Cosméticos**, p.14-22, 1990.

DOMANSKA, U., SURGOCINSKA, M., GONZALEZ, J. A. “Thermodynamics of Binary Mixtures Containing Organic Carbonates: Part XI. SLE Measurements for Systems of Diethyl Carbonate with Long *n*-Alkanes: Comparison with DISQUAC and Modified UNIFAC Predictions”, **Fluid Phase Equilibria**, v.190, n.1-2, p.15-31, Nov.-01-2001.

ELSHARKAWY, A. M., AL-SAHHAF, T. A. e FAHIM, M. A. Wax deposition from Middle East crudes. **Fuel**, Kuwait, v.79, p.1047–1055, 2000.

ERICKSON, D. D.; NIESEN, V. G.; BROWN, T. S., “Thermodynamic Measurement and Prediction of Paraffin Precipitation in Crude Oil”, **SPE 26604**, Oct.-1993.

ESCUADERO, F. J. O., *Extration de Cations Metaliques avec the Microémulsions: Diagramme de Phases, Modelisation des Equilibres, Simulation des Procédés*, Polytechnique, Toulouse, France, 1987.

EZRAHI, S., ASERIN, A., GARTI, N. Aggregation behavior in one-phase (Winsor IV) microemulsion systems. In: KUMAR, P.; MITTAL, K. L., ed. **Handkook of Microemulsion Science and Technology**. New York: Marcel Dekker, 1999. cap.7, p.195-240.

FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H. J. **Phys. Chem.** v.76, p.3529, 1972.

FORMARIZ, T. P. **Incorporação da doxorubicina em microemulsões estabilizadas por fosfatidilcolina de soja e estudo da atividade antiproliferativa “in vitro” através de cultura de células**. Araraquara, 2004. 199f. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista.

FOUST, A. S., WENZEL, L. A., CLUMP, C. W., MAUS, L. e ANDERSEN, L. B. **Princípios de operações unitária**. 2ª edição. Rio de Janeiro: Ed. Guanabara Dois. 1982. Cap.10, p.178-179.

FUSI, L. *On the sationary flow of a waxy crude oil with deposition mechanisms. nonlinear analysis.* v.53, p.507-526, 2003.

GENTILI, D. O., KHALIL, C. N., LUCAS, E. F. Avaliação de Aditivos Poliméricos à Base de Éster Fosfórico como Modificadores da Cristalização da Parafina. **Ciência e Tecnologia**, v.14, n.4, p.283-288, 2004.

GI, H. J., CHEN, S. N., HWANG, J. S., TIEN, C., KUO, M. T. Studies of formation and interface of oil-water microemulsion. **Chine-se Journal of Physics**, v. 30, n.5, p.665-678, 1992.

GIORDANI, Domingos Savio. **Estudo do equilíbrio de fases sólido-líquido em sistemas modelo de hidrocarbonetos de alto peso molecular**. 1993. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, Brazil 1993.

HAMMAMI, A. e MEHROTRA, A. K. “Liquid-solid-solid thermal behavior of *n*-  $n\text{-C}_{44}\text{H}_{90}$  +  $n\text{-C}_{50}\text{H}_{102}$  and  $n\text{-C}_{25}\text{H}_{52}$  +  $n\text{-C}_{28}\text{H}_{58}$  paraffinic binary mixtures”. **Fluid Phase Equilibria**, v.111, p.253-272, 1995.

HOAR, T. P. e SCHULMAN, J. H. **Nature**, v.152, p.102, 1943.

HOLMBERG, Krister et al. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. Lund: John Wiley e Sons, Ltd., 2002. 547 p. (ISBN: 0-471-49883-1).

JI, H.-YAN, TOHIDI, B., DANESH, A. e TODD, A. C. Wax phase equilibria: developing a thermodynamic model using a systematic approach. **Fluid Phase Equilibria**, v.216, p. 201–217, 2004.

JIANG, Z., IMRIE, C.T., HUTCHINSON, J.M. Measurement of the wax appearance temperatures of crude oils by temperature modulated differential scanning calorimetry. **Fuel**. Scotland, v. 80, p. 367-371, 22 May 2001.

JORDA, R. M. “Paraffin Deposition and Prevention in Oil Wells”, *SPE*, dec., 1966. *Apud* 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.

KADIR, ABDUL AZIZ ABDUL e ISMAIL, I. In: REGIONAL SYMPOSIUM ON CHEMICAL ENGINEERING. 1997, Johore Bahru. **Determination of crystallization of waxy crude and the influence of diluents**. Johore Bahru: Universiti Teknologi Malaysia, 1997.

KAMUSEWITZ, H., POSSART, W., PAUL, D. The relation between Young’s equilibrium contact angle and. **Colloids And Surfaces: Physicochemical and Engineering Aspects**, Teltow, v. 156, p.271-279, 5 Jan. 1999.

KANÉ, M., DJABOUROV, M., VOLLE, J-L. Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions. **Fuel**, Paris, v. 83, p. 1591–1605, February 2004.

KOK, M. V.; LÉTOFFÉ, J.-M.; CLAUDY, P.; MARTIN, D.; GARCIN, M. and VOLLET, J.-L. Comparison of wax appearance temperature of crude oils by differential scanning calorimetry, thermomicroscopy and viscometry. **Fuel**, Villeurbanne, v.75, n.7, p. 787-790, 1996.

LAWRENCE, M. J. Microemulsions as Drug Delivery Vehicles. **Curr. Op. Coll. Int. Sci.**, Gaithersburg, v.1, p.826-832, 1996.

LIRA-GALEANA, C., FIROOZABADI, A., PRAUSNITZ, J. M. Thermodynamics of Wax Precipitation in Petroleum Mixtures. **AIChE Journal**, v. 42, p. 239-248, 1996.

LUCAS, E. F., SILVA, C. X. e ÁLVARES D. R. S. New Additives for the Pour Point Reduction of Petroleum Middle Distillates. **Energy & Fuels**, Rio de Janeiro, v.18, n.3, p.599-604, May/Jun 2004.

MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria de petróleo. Interciência: Petrobrás, 2002.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v.24, n.1, p.87-93, 2001.

MECKE, R. e KEMPTER, H. Spectroscopic determination of association equilibria, *Naturwissenschaften*, v.27, p.583, 1939. In: **Microemulsions: Structure and Dynamics**, CRC Press, Inc. Flórida, 1982.

MISIRLI, G. M. Formulando detergente. Agosto 2004. Disponível em [www.misirli.eng.br](http://www.misirli.eng.br)  
Acessado em 10 março 2005.

MITTAL, L. K. Handbook of microemulsion science and technology. New York: Promod Kumar, p.1-13, 1999.

MOHAMED, R. S., VAZ, J. C. B., 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.

MUSSE, A. P. S., QUINTELLA, C. M. Estudo de dutos poliméricos (PP E PEAD) para inibição de depósitos parafínicos: estático (ângulo de contato) e com fluxo (despolarização da fluorescência do petróleo). *Boletim técnico*. Petrobras, Rio de Janeiro, v.47, n.1, p.39-48, jan./ mar., 2004.

NASCENTES, C. C. et al. Uso de tensoativo aniônico na extração/pré-concentração de metais por “cloud point”. **Química Nova**, v.25, n.3, maio 2002.

OLIVEIRA, R. C. G. e CARVALHO, C. H. M. Influência do tipo de emulsão sobre o escoamento e o processo de deposição orgânica de petróleos. *Boletim técnico*. Petrobrás. Rio de Janeiro, v.41, n.3/4, p.153-159, jul./dez. 1998.

OLIVEIRA, R. C., CARVALHO, C. H., OLIVEIRA, M. C. “Como aumentar a capacidade de transferência de petróleos em oleodutos”. *Petrobrás, Rio de Janeiro*, v. 43, n.2, p. 92-99, junho, 2000.

OLIVEIRA, J. A. F. **Desenvolvimento de Programas para o cálculo de Propriedades Termodinâmicas**, Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal: DEQ/PPGEQ, 1997.

OLIVEIRA, R. C., TRAVALLONI, A. M. L., “Deposição de Parafina para Petróleos dos Campos de Albacora e Marlim e sua Inibição Mediante o Uso de Aditivos Químicos”, **III Encontro Técnico Interdepartamental sobre Exploração em Águas Profundas – ETIEAP**, 1991.

PAN H., FIROOZABADI A. Pressure and composition effect on wax precipitation: experimental data and model results. **SPE Prod Facil**, p.250-259, 1997.

PRIGOGINE, I., DEFAY, R. *Thermodynamique Chimique*, Ed. Desoer, Liege, Cap. 26, 1967.

OVEJERO ESCUDERO, F. J., Extration de Cations Metaliques avec des Microémulsions;; Diagramme de Phases, Modélisation des Equilibres, Simulation des Procédé, Polytechnique, Toulouse, France, 1987.

PEDERSEN, K. S., RØNNINGSEN, H. P. Influence of wax inhibitors on wax appearance temperature, pour point, and viscosity of waxy crude oils. **Energy & Fuels**, n.17, p.321-328, 2003.

PEREIRA, N. F., ARAUJO, M. A. S., HABET, A. C. Análise por DSC da viscosidade de óleos para transmissões automáticas em temperaturas baixas. **Revista Técnica de Energia, Petróleo e Gás**. v.1, n.1, p.27-31, Junho de 2002.

PEDERSEN, K.S., SKOVBOG P., RONNINGSEN H.P. Wax precipitation from North Sea Crude Oil, **Energy Fuels**, v. 5, p. 924-932, 1991.

POLICHTCHOUK, Y. M., YASCHENKO, I. G. Statistical Analysis of Regional Variation in the Chemical Composition of Eurasian Crude Oils. **Petroleum Chemistry**, v.41, p.247-251, 2001.

PRADA, José Walter Vanegas. **Estudo experimental do escoamento anular óleo-água (core flow) na elevação de óleos ultraviscosos**. 1999, 174f. São Paulo: Dissertação (Mestrado) Departamento de Engenharia de Petróleo, FEM-UNICAMP, 1999.

PRAUSNITZ J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G. Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria. 3rd ed. Prentice-Hall; 1999.

PRAUSNITZ, J. M., LICHTENTHALER, R. N., AZEVEDO, E. G., Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria, Cap. 9, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.

QUEIROGA, C. L., NASCIMENTO, L. R., SERRA, G. E. Evaluation of paraffins degradation and biosurfactant by *Bacillus subtilis* in the presence of the oil crude. **Brazilian Journal Microbiology**, v.34, p.321-324, 2003.

QUINTELA, C. M. et al. Secondary recovery of crude oil with glycerin, co-product of the biodiesel production. In. **RIO OIL GAS EXPO ANDO CONFERENCE 2006**, IBP1737\_06 2006, Rio de Janeiro. **Trabalho Técnico**. Rio de Janeiro: Copyright 2006, 11 a 14 de setembro de 2006, v.1, p.1-8.

REDLICH, O., *Thermodynamics: Fundamentals, Applications*, Elsevier, Amsterdam, p. 87, 1976.

ROCHA, N. O., GONZÁLEZ, G., VAITSMAN, D. S. Efeito do campo magnético na precipitação de parafinas. **Química Nova**. v.21, n.1, p.11-15, 1998.

RIBEIRO, F. S., MENDES, P. R. S., BRAGA, S. L. Obstruction of pipeline due to paraffin deposition during the flow of crude oils. **J. Heat Mass Transfer**, v.40, n.18, p.4319-4328, Fev., 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.

SANTANA, E. A., SOARES, R. G. F., NASCIMENTO, R. E. S., DANTAS NETO, A. A., BARROS NETO, E. L. e CASTRO DANTAS, T. N. Avaliação do ângulo de contato e difusão nos parâmetros de solubilidade dos sistemas parafina/solventes/microemulsões. COBEQ, 2008. Recife-PE.

SANTANA, Erika Adriana. **Avaliação da Temperatura de Cristalização da Parafina em Sistemas: Parafina, Solvente e Tensoativo**. 2005. 118f. 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.

SANTANNA, Vanessa Cristina. Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível. 2003. 214f. Dissertação (Doutorado 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.

SALLES, W. F. L. “*Sistemas Microemulsionados para solubilização de depósitos parafínicos*”. 2000. 98f. 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.

SILVA, Cristiane X. da, LUCAS, Elizabete F., ÁLVARES, Dellyo R. S.. New Additives for the Pour Point Reduction of: Petroleum Middle Distillates. **Energy&Fuels: An American Chemical Society Journal**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p.599-604, 23 June 2003.

SILVA, K. S. T. Novos sistemas microemulsionados para formação de organogel e sua aplicação na imobilização de enzimas. 2000. Dissertação (Mestrado) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, R. C. R. **Alteração da molhabilidade de superfícies internas de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados via Core-flow**. Dissertação (Mestrado), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo: Departamento de Engenharia de Petróleo Ciências e Engenharia de Petróleo/FEM e IG, 2003.

SIROTTI, C., COCEANI, N., COLOMBO, I., LAPASIN, R., GRAS, M. Modeling of drug release from microemulsions: a peculiar case. **J. Membrane Sci.**, Amsterdam, v.204, p.401-412, 2002.

SRIVASTAVA, S. P., SAXENA, A. K., TANDON, R. S., SHEKHER, V. Measurement and prediction of solubility of petroleum waxes in organic solvents. v. 76. n. 7, p. 625-630, 1997. *Apud.* MOHAMED, R. S., VAZ, J. C. B., 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.

TARANEH, J. B. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. **Fuel processing technology**. Tehran, v.89, p.973 – 977, 14 March 2008.

TEIXEIRA, M. A. A G., PESSOA, F., L., P. Seleção de solventes para depósitos encontrados na indústria do petróleo. *Boletim técnico* Petrobrás, v.41, n.1/2, p.87-93, jan./jun.1998.

TELEMACO, E. P. “**Estudo da Temperatura de Cristalização da Parafina em Diferentes Solventes**”. 2002. 94f. 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.

THOMAS, J. E. *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, Rio de Janeiro: Ed.Interciência, Rio de Janeiro - RJ, 2001.

TOWLER, B. F., REBBAPRAGA, S. Mitigation of paraffin wax deposition in cretaceous crude oils of Wyming. **J. Petrol. Sci. and Eng.**, v.45, p.11-19, 2004.

YEUNG, A, DABROS, T, MASLIYAH, J. Does Equilibrium Interfacial Tension Depend on Method of Measurement. **Journal of Colloid and Interface Science.** v.208, p.241-247, 1998.

ZHANG, X., TIAN, J., WANG, Z. Z. Wettability effect of coatings on drag reduction and paraffin deposition prevention in oil. *J. Petrol. Sci. and Eng.*, v.36, p.87-95, 2002.

ZILIO, E. L., PINTO, U. B. Identificação e prevenção dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. *Boletim técnico.* Petrobras, Rio de Janeiro, v.45, n.1, p.21-25, jan./mar. 2002.

ZISMAN, W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. In: *Contact angle, wettability and adhesion.* Washington, D.C.: American Chemical Society. Advances in chemistry series 43, p.1-51, 1964.

WIBASA, G., TAKISHIMA, S., SATO, Y., MASUOKA, H. Revision of UNIFAC Group Interaction Parameters of Group Contribution Models to Improve Prediction Results of Vapor-Liquid Equilibria for Solvent-Polymer Systems. **Fluid Phase Equilibria**, v.202, n.2, p.367-383, 15 Nov 2002.

WINSOR, P. A. Hidrotody, solubilization, and related emulsification processes. **J. Chem. Trans. FaradaySoc.**, London, v.44, n.1, p.376-398, 1948.

WON K. W. Thermodynamic calculation of cloud point temperatures and wax phase compositions of refined hydrocarbon mixtures. **Fluid Phase Equilibria**, v.53, p.377-96, 1989.

WON, K. W. Thermodynamics for Solid-liquid-Vapor Equilibrium: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixture, **Fluid Phase Equilibrium**, v.30, p.265-279, 1986.

---

---

## **ANEXOS**

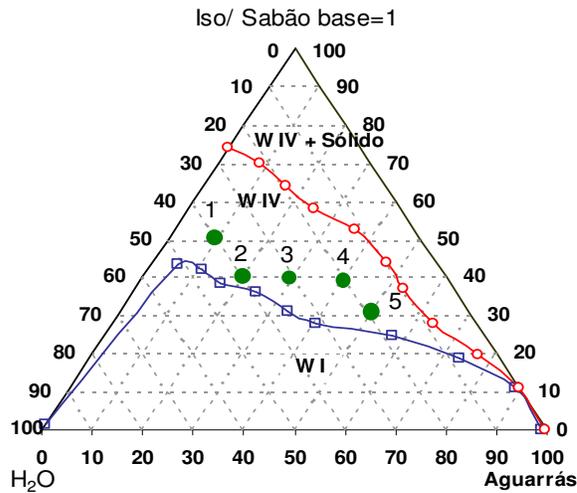
---

---

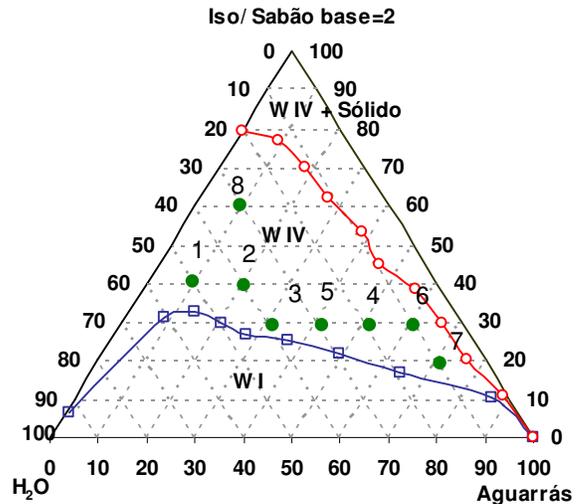
### Anexo A – Diagramas pseudoternários

Este anexo apresenta os diagramas pseudoternários elaborados neste estudo, utilizando os solventes: aguarrás (D1 a D12), diesel (D13 a D23), N-parafina (D24 a D31), nafta-petroquímica (D32 a D41), hexano (D42 a D49), LCO (D50 a D57), com os cotensoativos álcool isoamílico e butanol e o sabão base e OCS, como tensoativos, respectivamente.

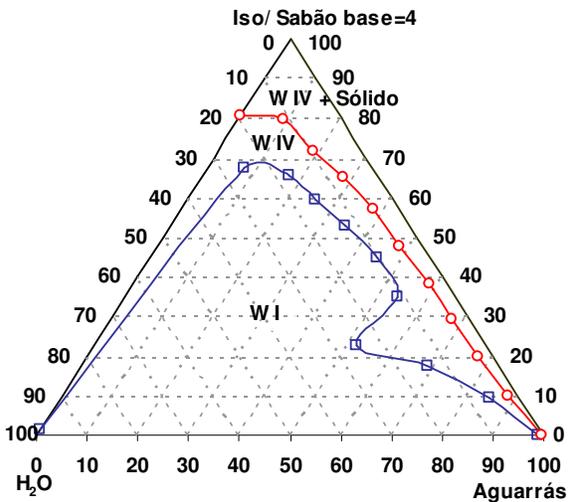
#### Aguarrás



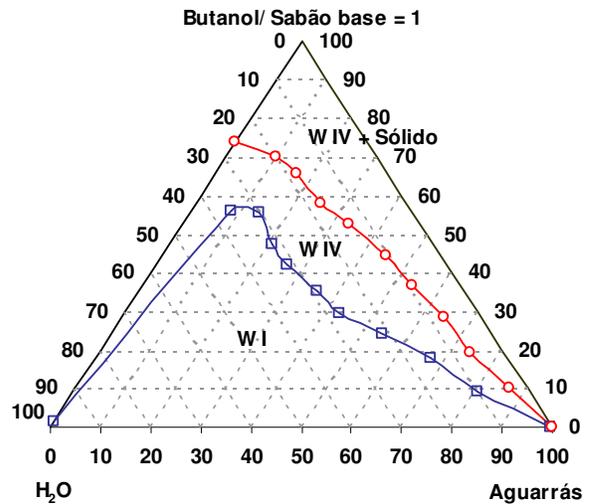
D1



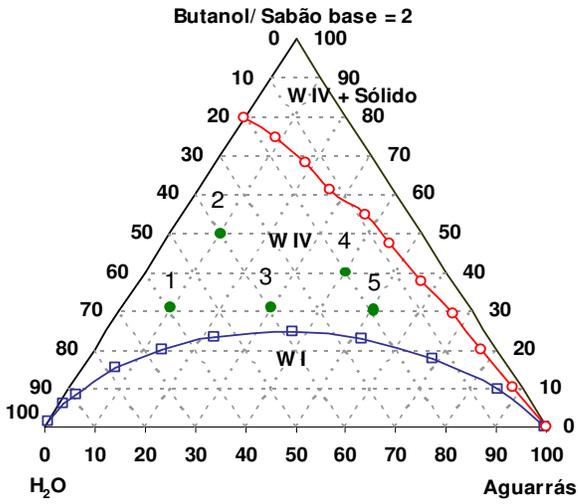
D2



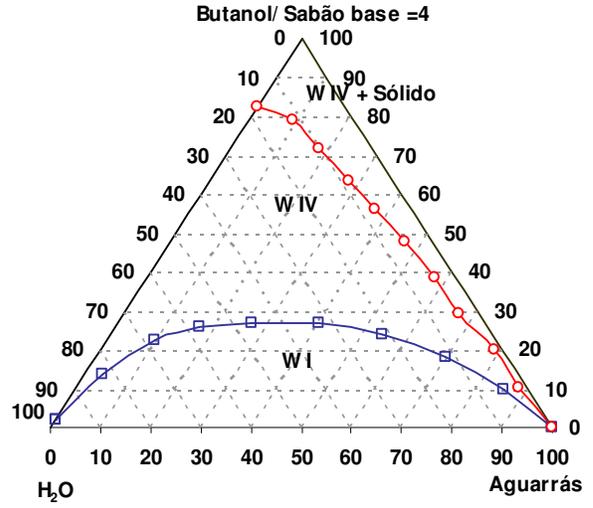
D3



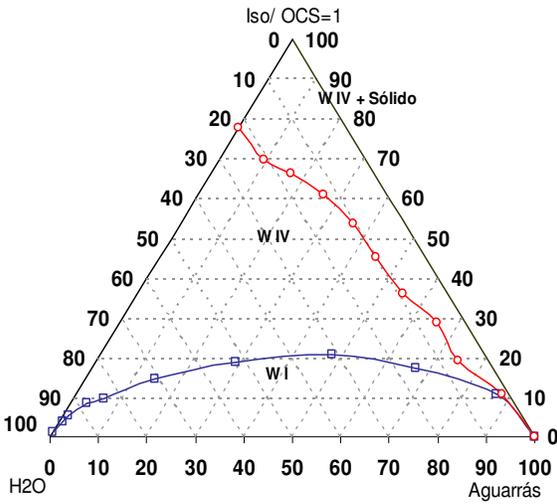
D4



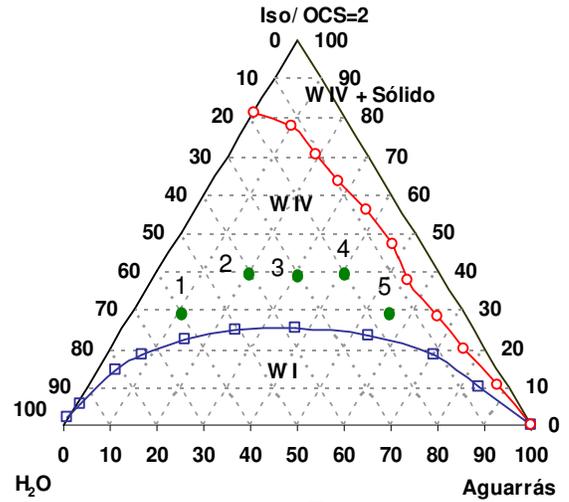
D5



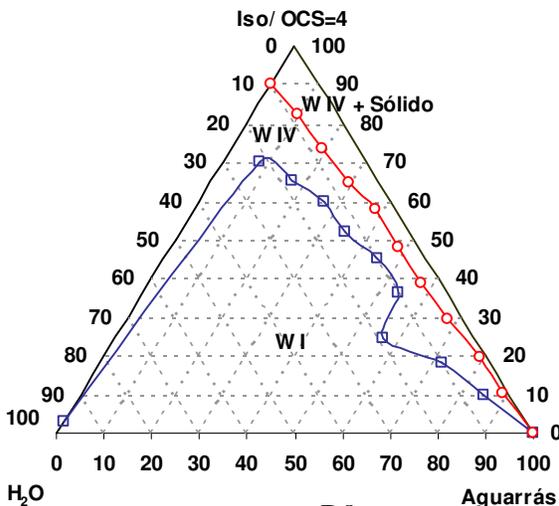
D6



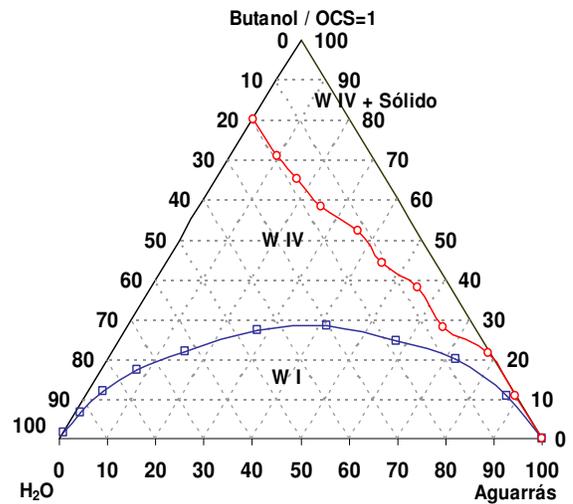
D7



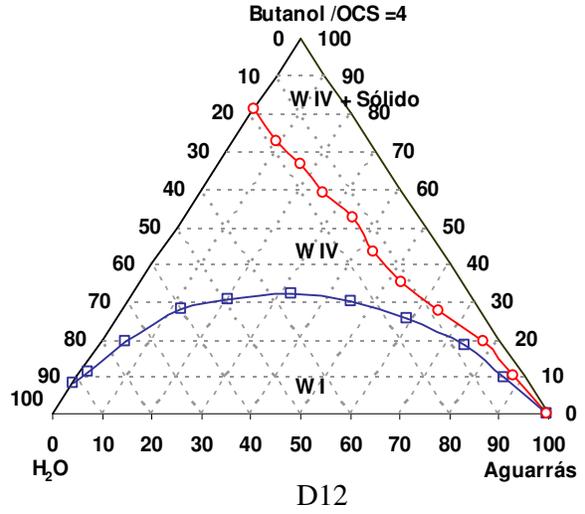
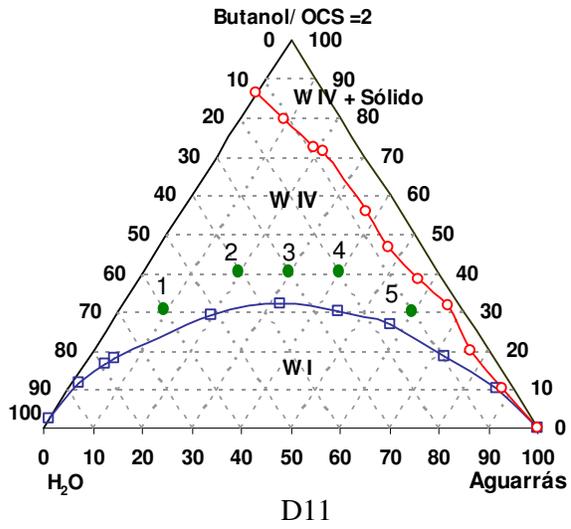
D8



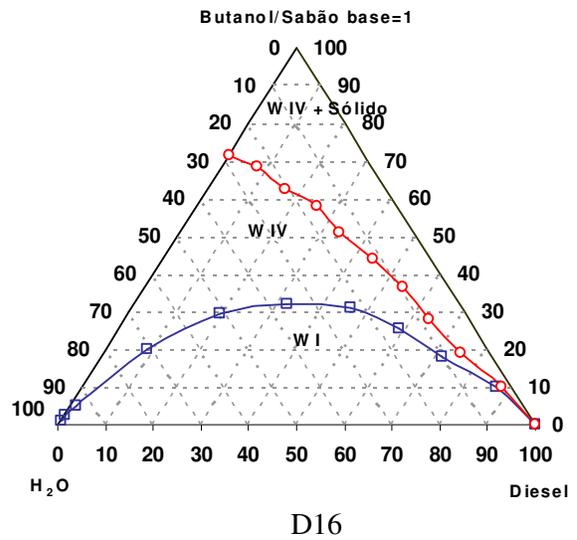
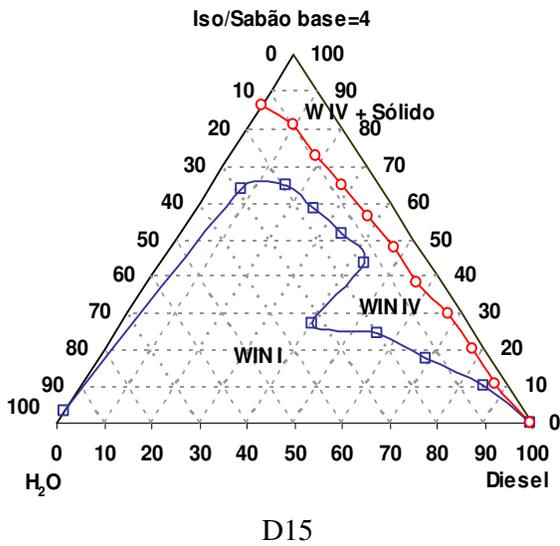
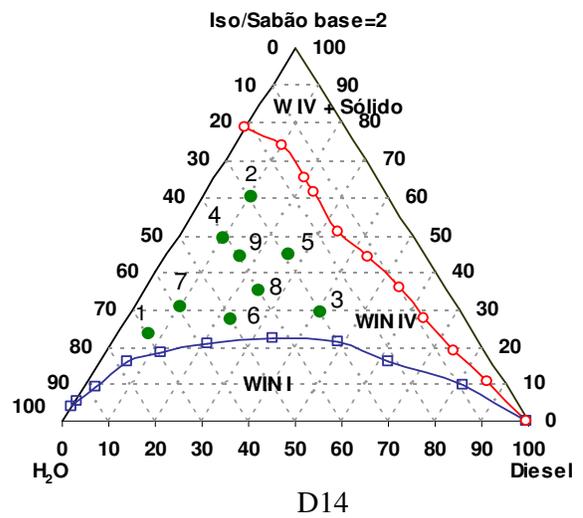
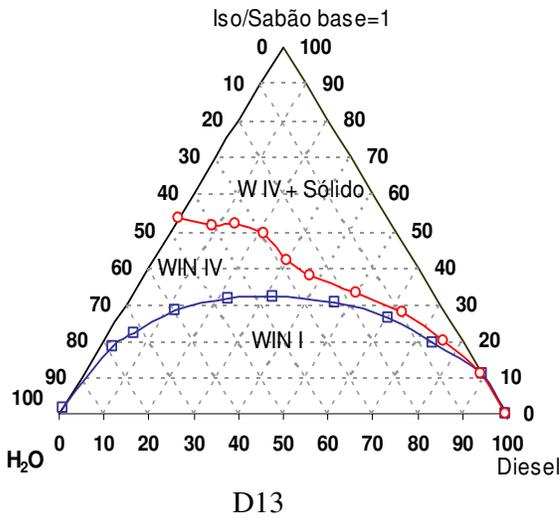
D9

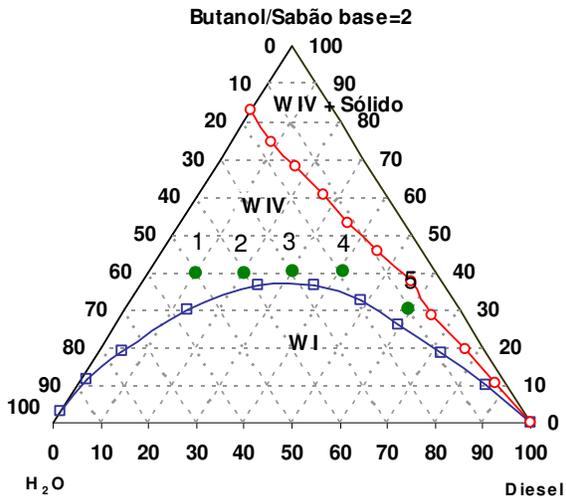


D10

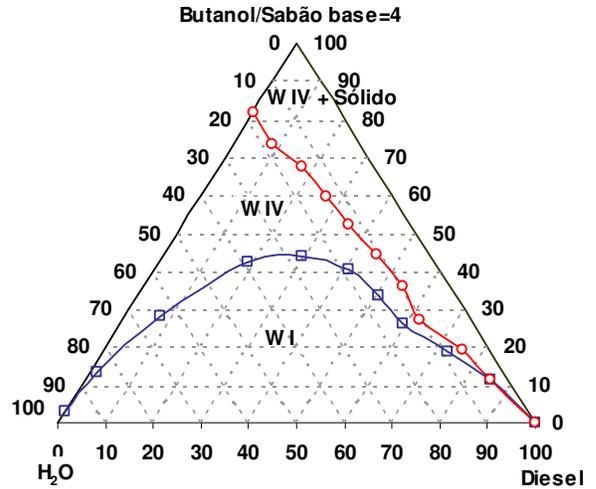


Diesel

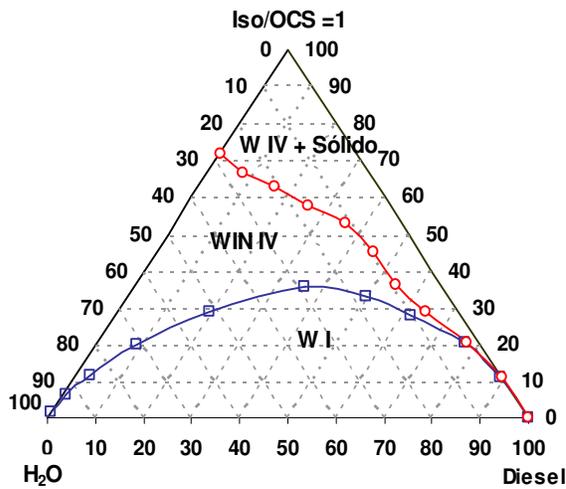




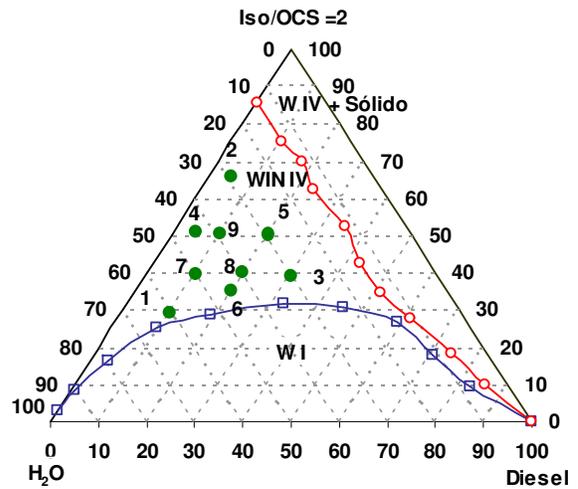
D17



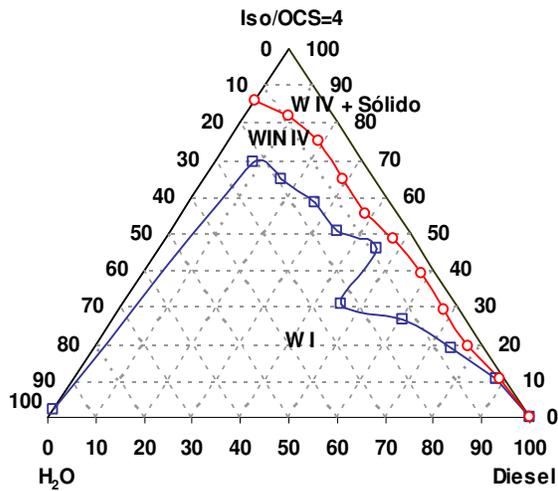
D18



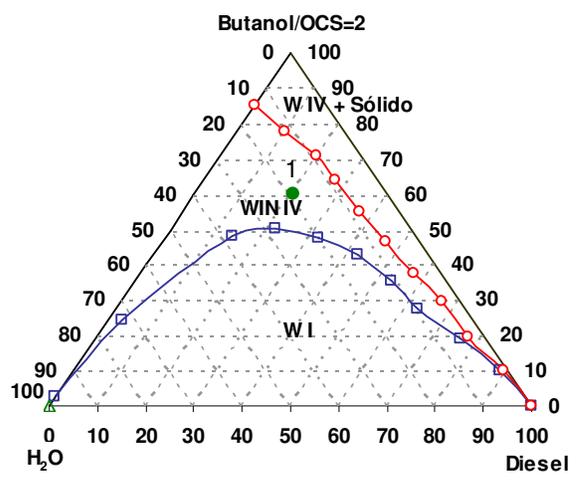
D19



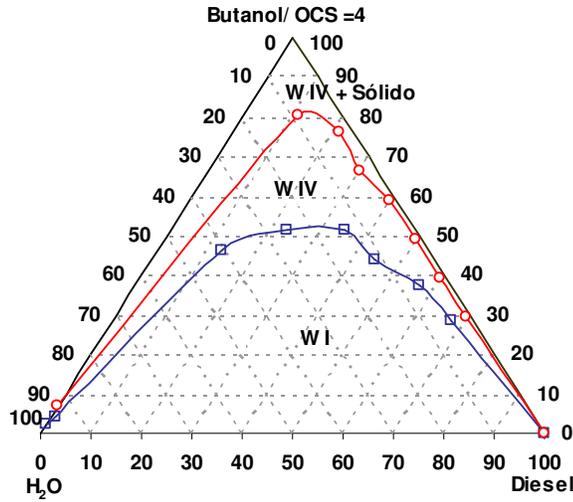
D20



D21

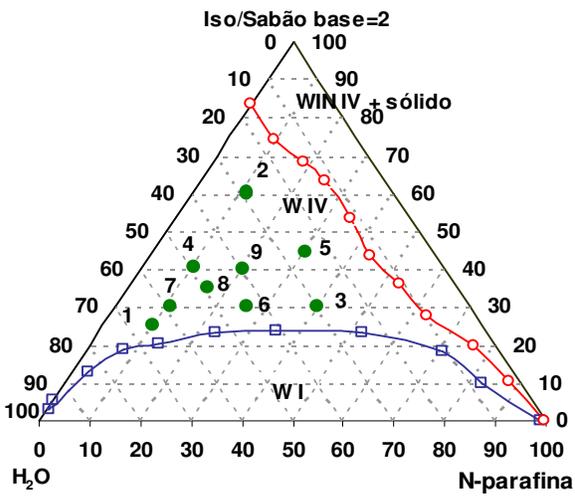


D22

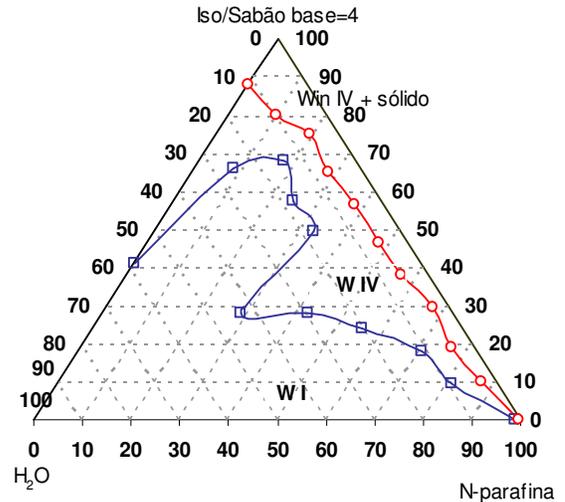


D23

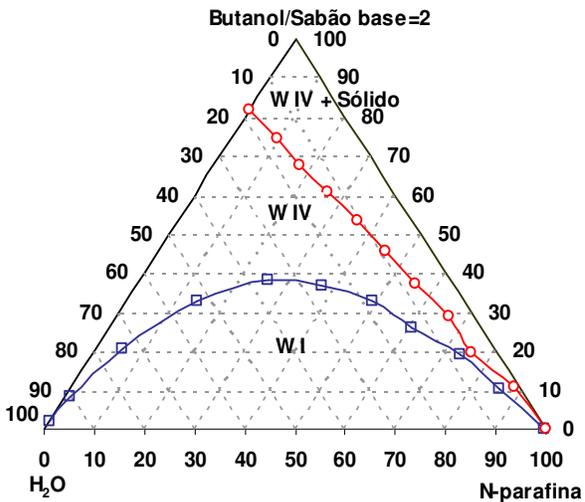
N-parafina



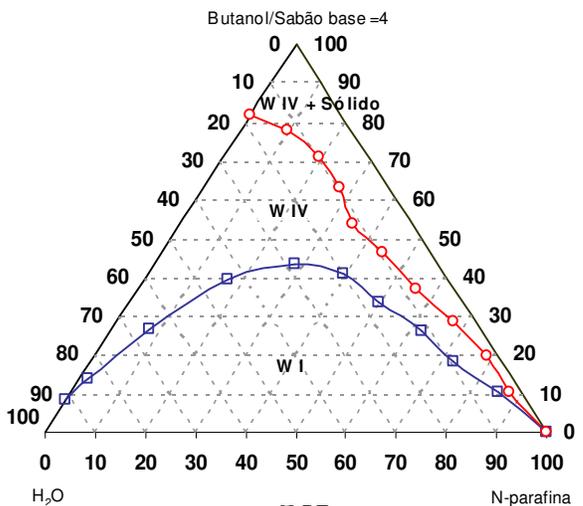
D24



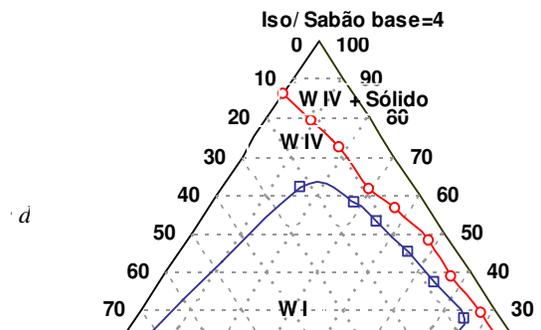
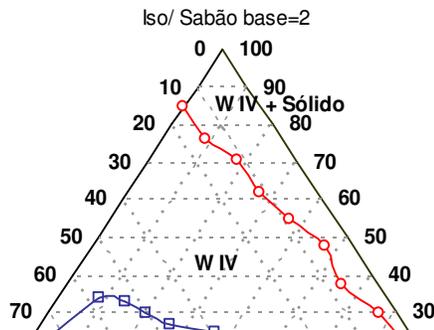
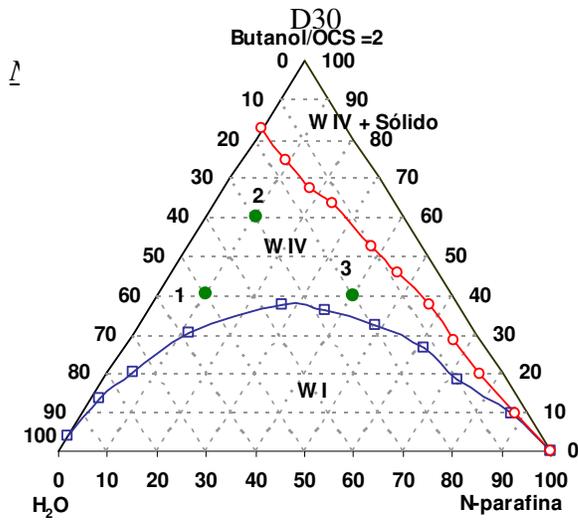
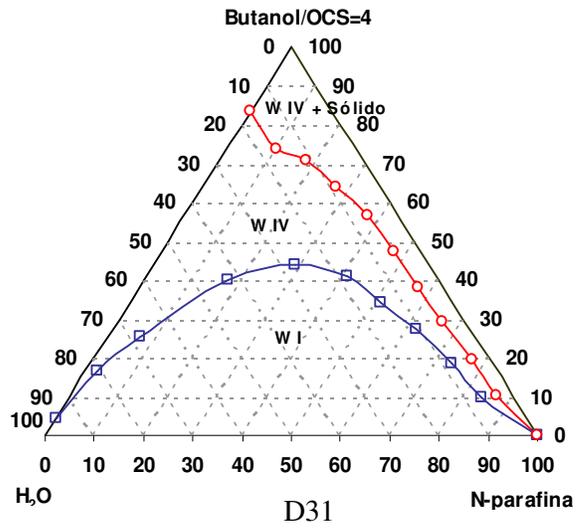
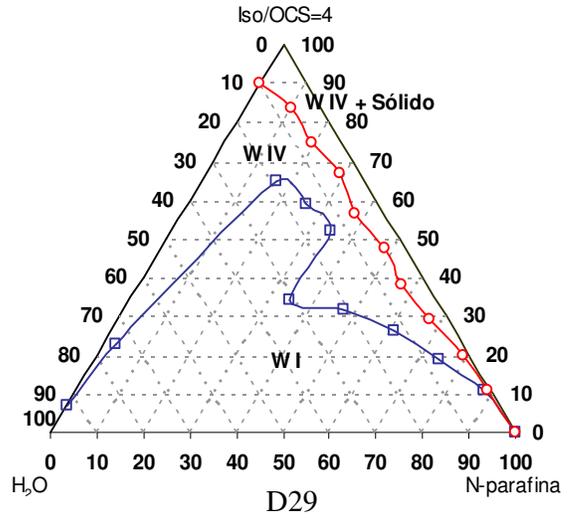
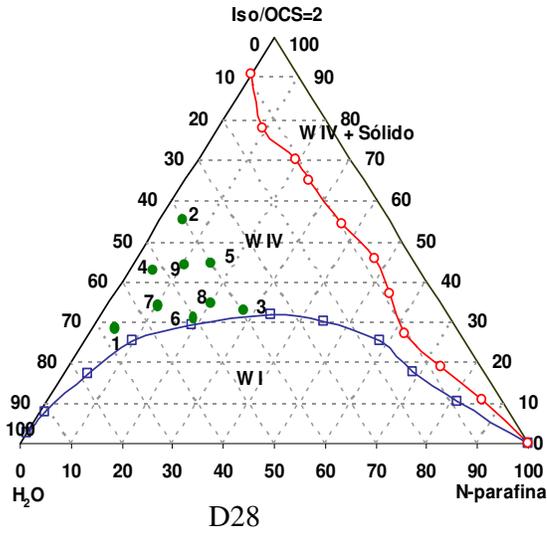
D25

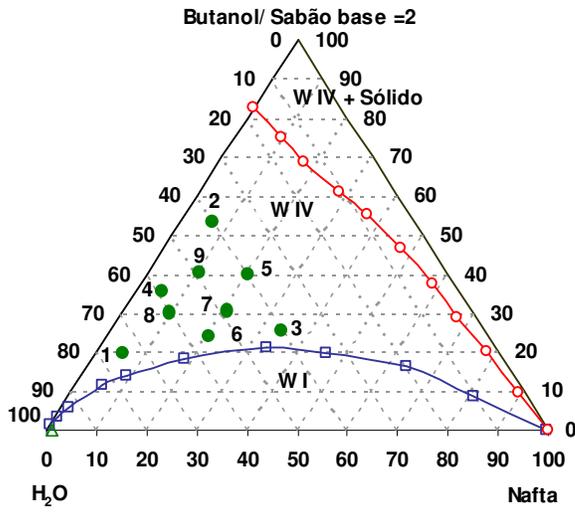


D26

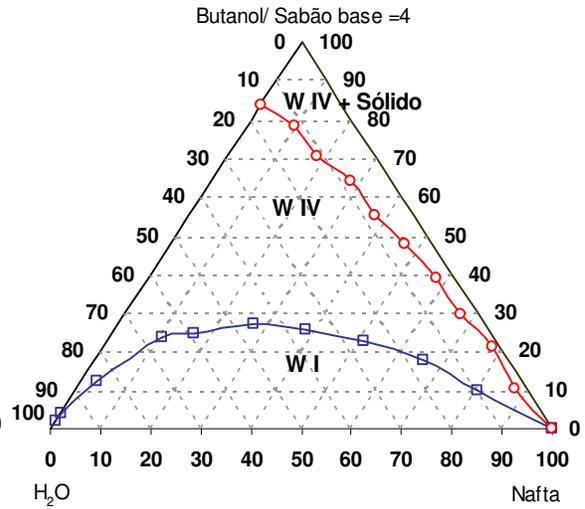


D27

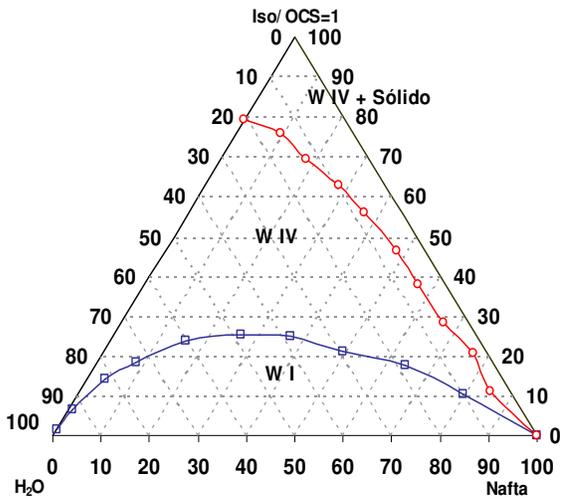




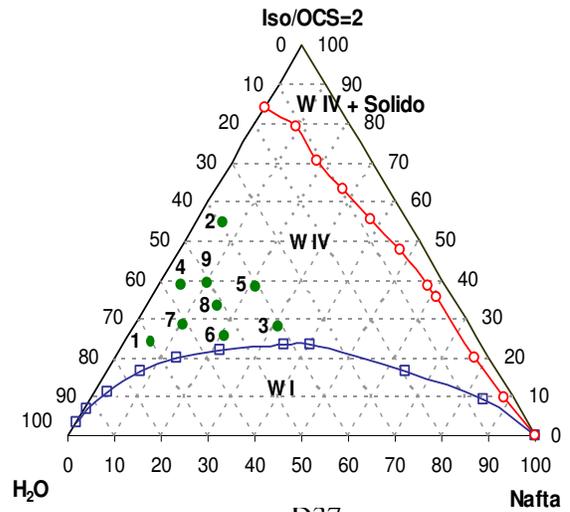
D34



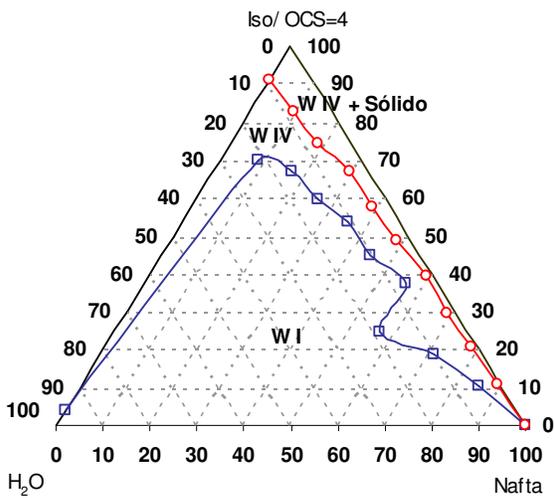
D35



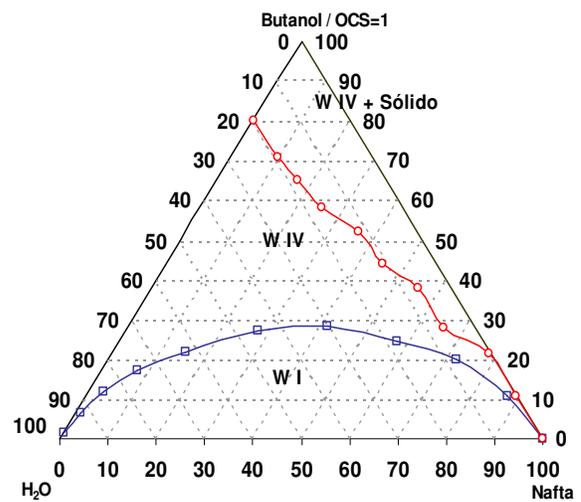
D36



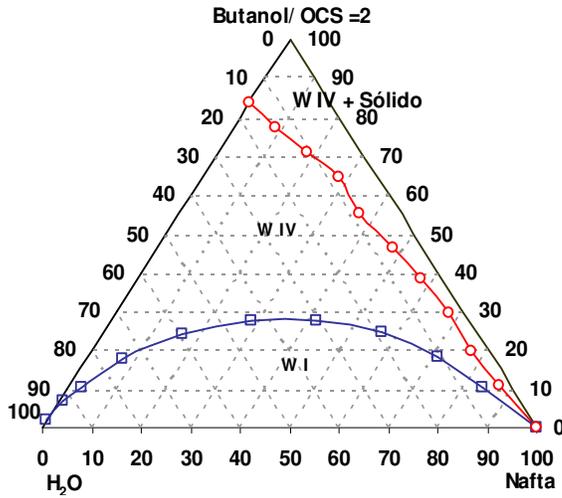
D37



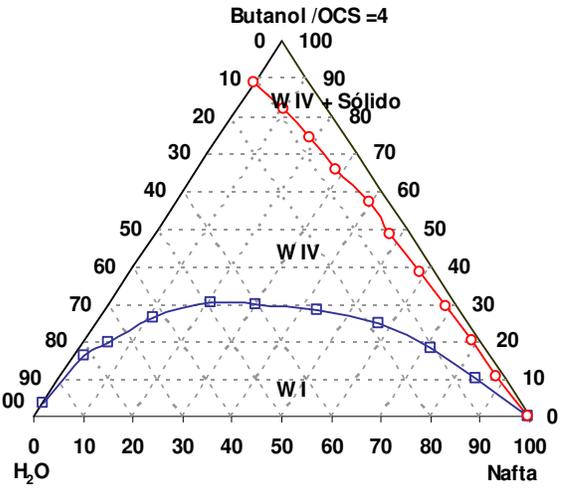
D38



D39

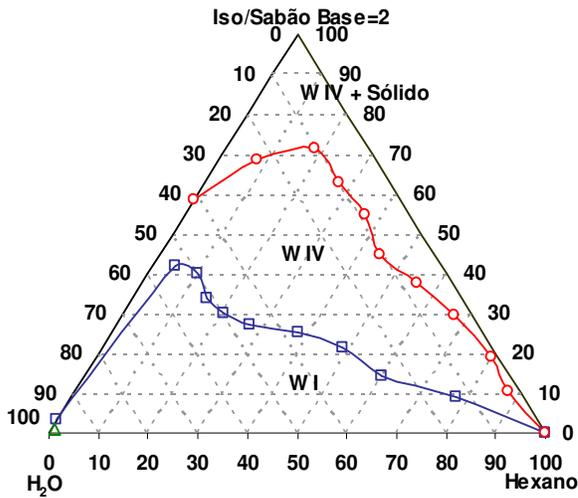


D40

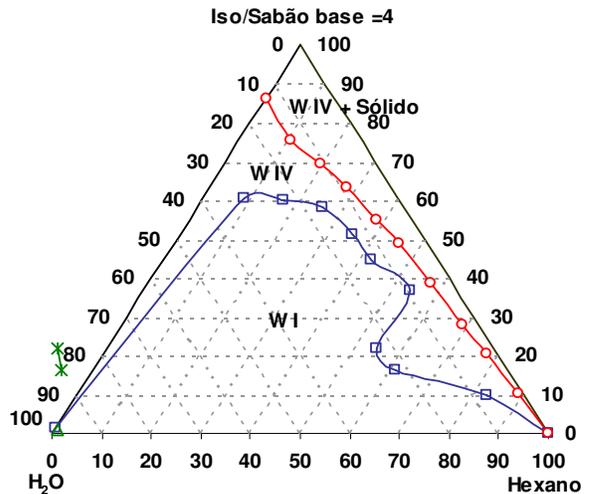


D41

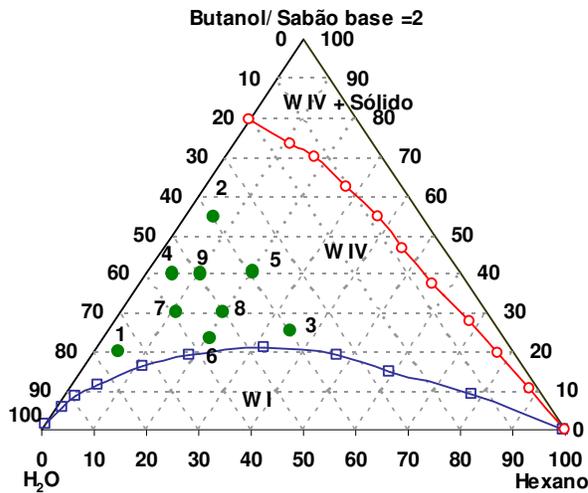
Hexano



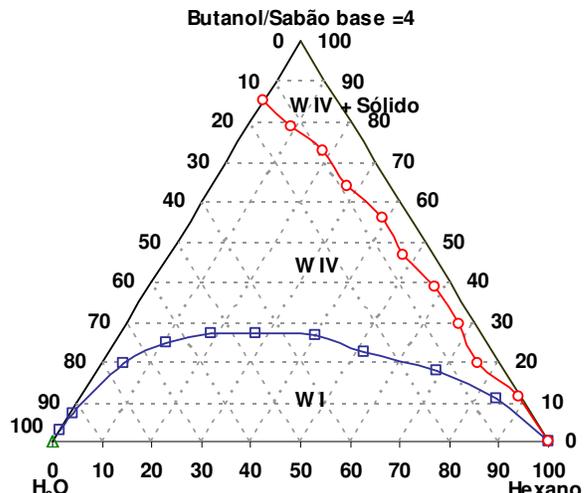
D42



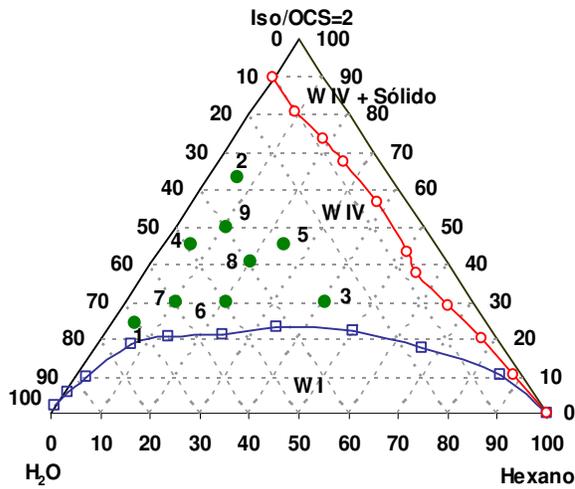
D43



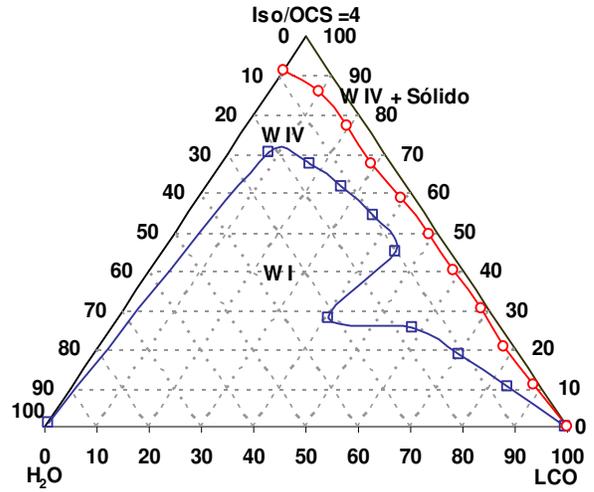
D44



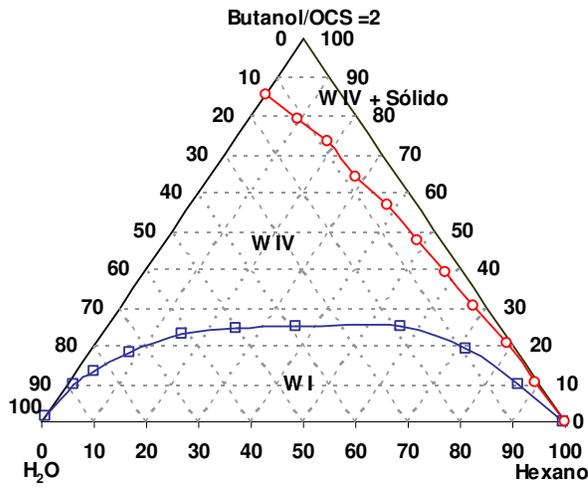
D45



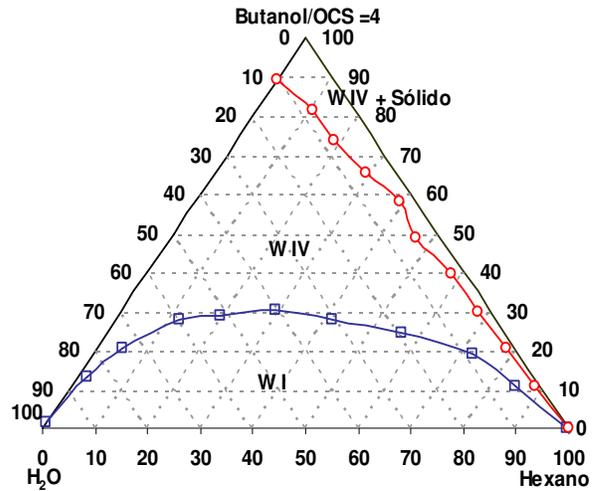
D46



D47

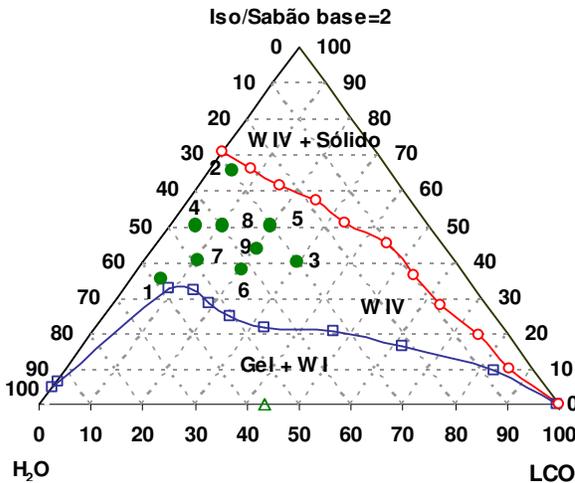


D48

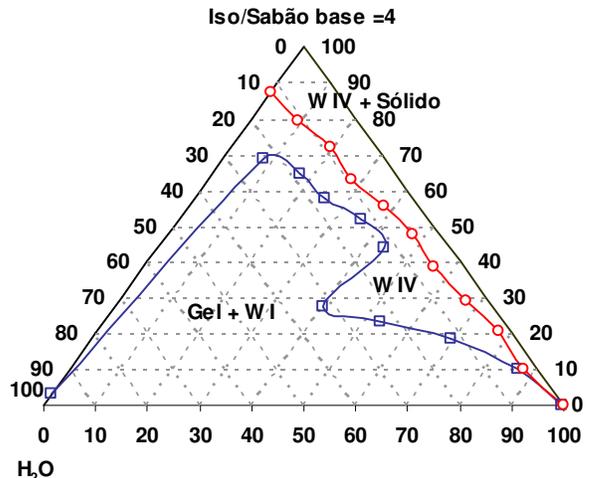


D49

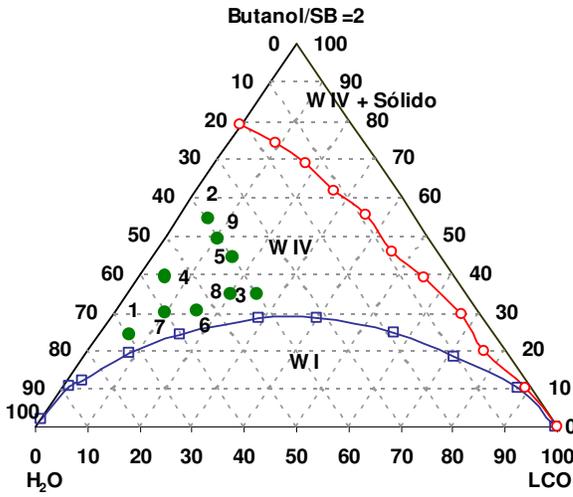
LCO



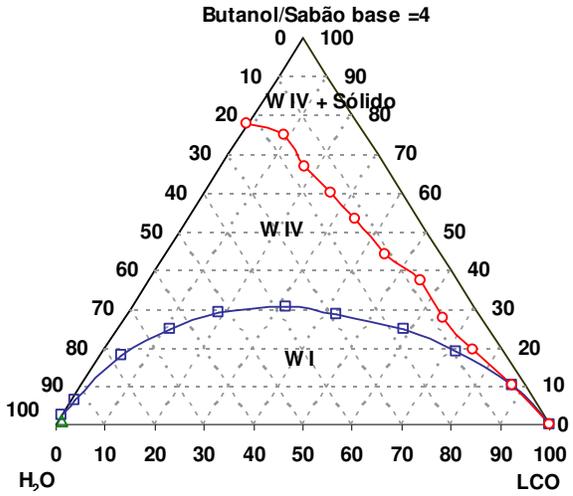
D50



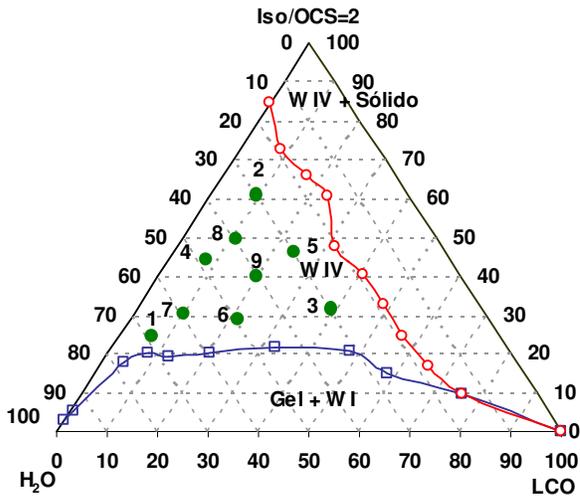
D51



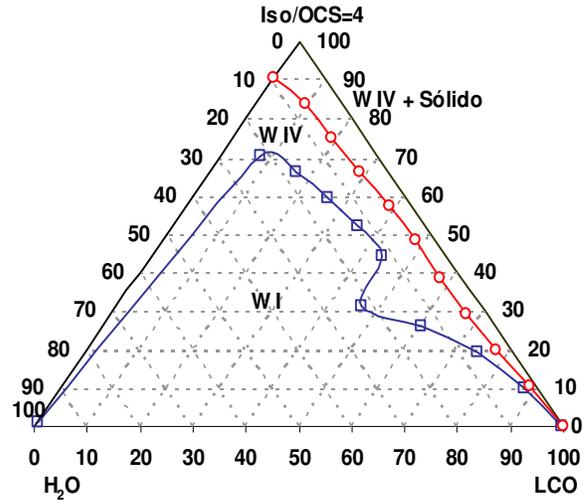
D52



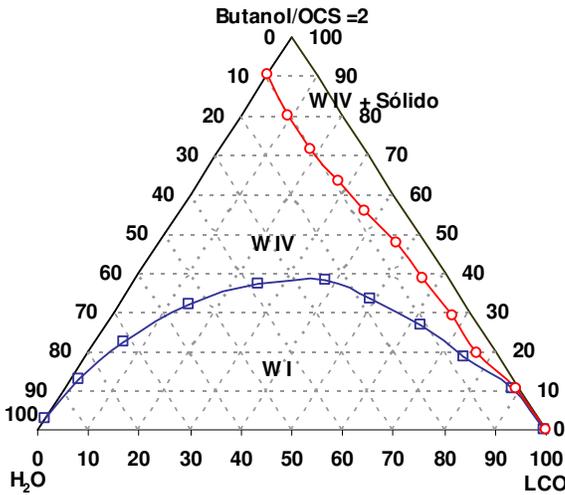
D53



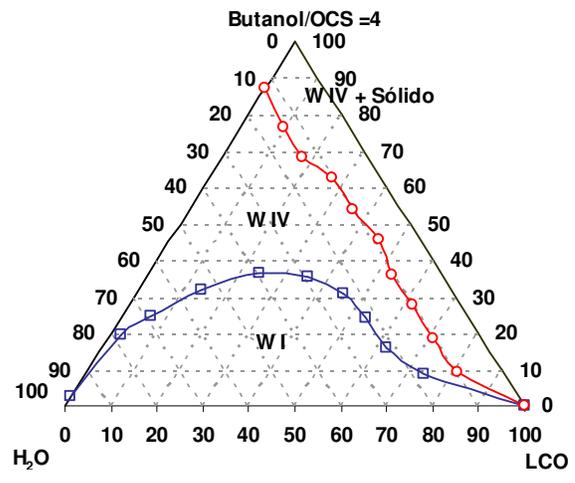
D54



D55



D56



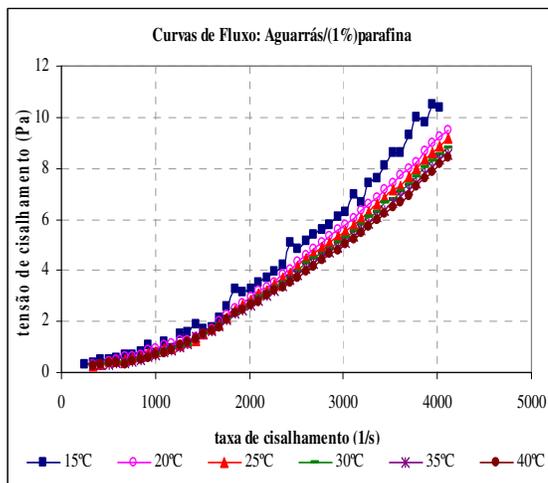
D57

**Anexo B – Estudo reológico de sistemas parafina/tensoativo**

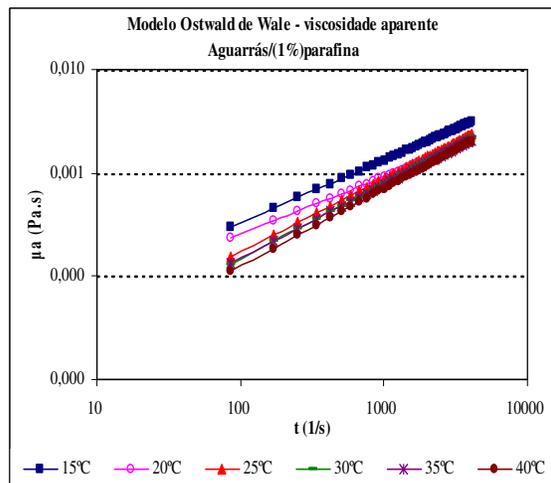
Este anexo apresenta as curvas de fluxo e as respectivas linearizações destas curvas realizadas para fins de cálculos dos sistemas parafina/solvente nas seguintes concentrações de parafina (1, 3, 5, 7 e 10%). Nas Figuras seguintes as curvas de fluxo são representadas pela legenda (a) e as respectivas viscosidades aparentes são representadas por (b).

**1 - Aguarrás**

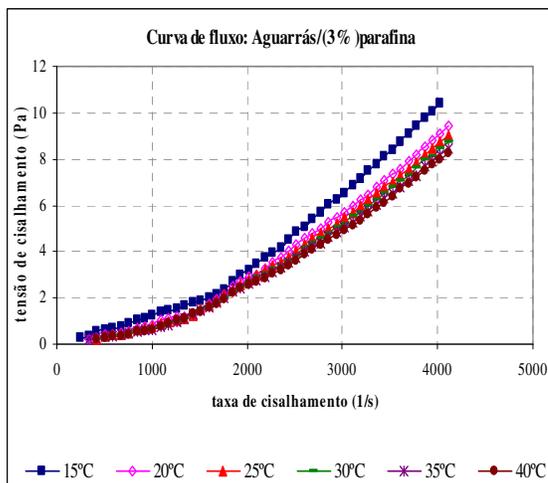
As Figuras de (1) a (5) representam as curvas de fluxo e as respectivas viscosidades aparentes dos sistemas parafínicos com: 1, 3, 5, 7 e 10% de parafina com o solvente aguarrás e de (6) a (10) os sistemas parafínicos com 10% de parafina foram adicionados do tensoativo PC18 nas concentrações de: 1, 3, 5, 7 e 10%.



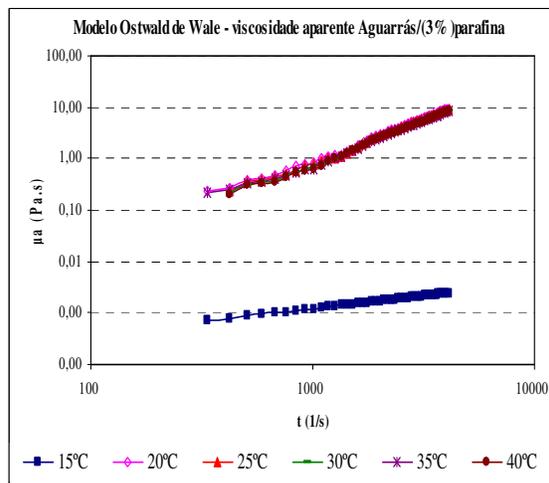
(1a)



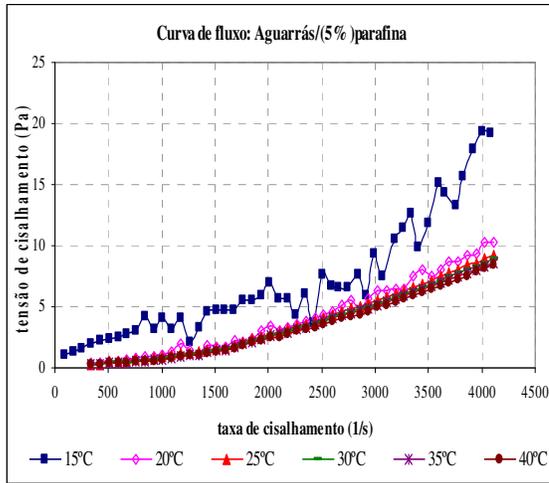
(1b)



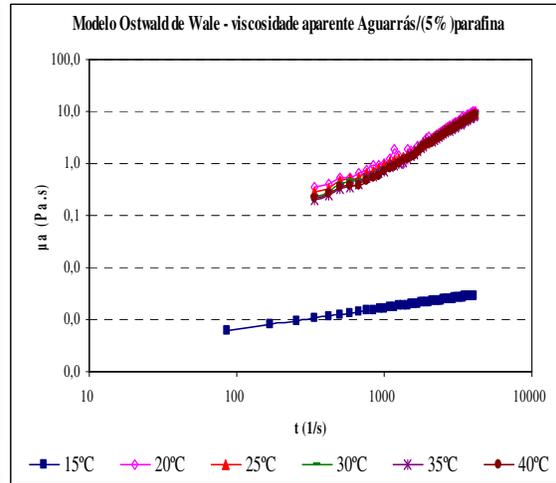
(2a)



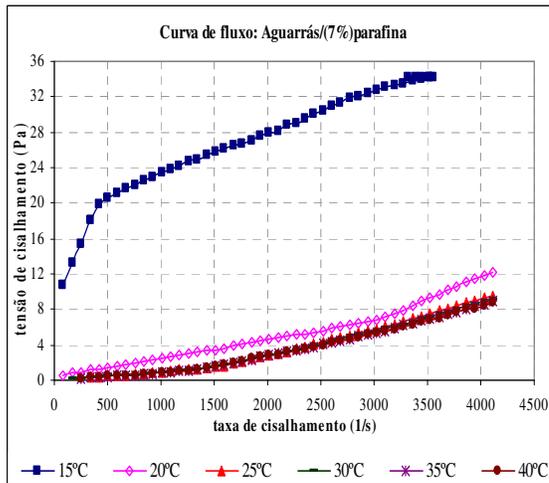
(2b)



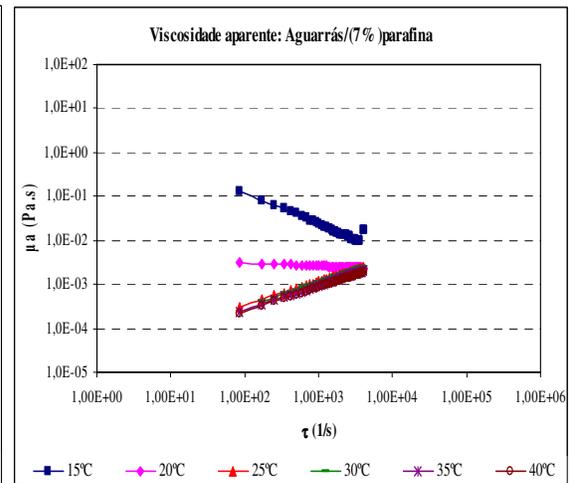
(3a)



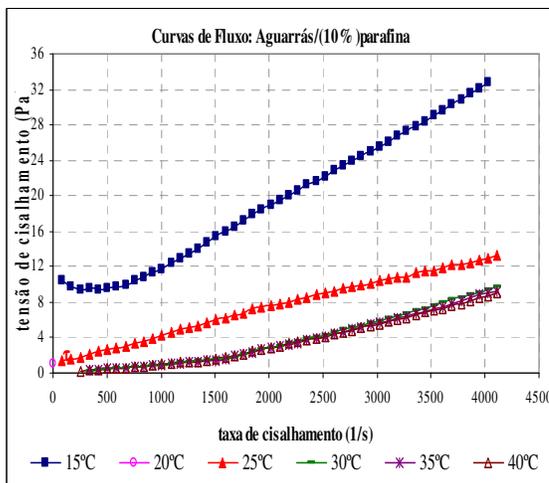
(3b)



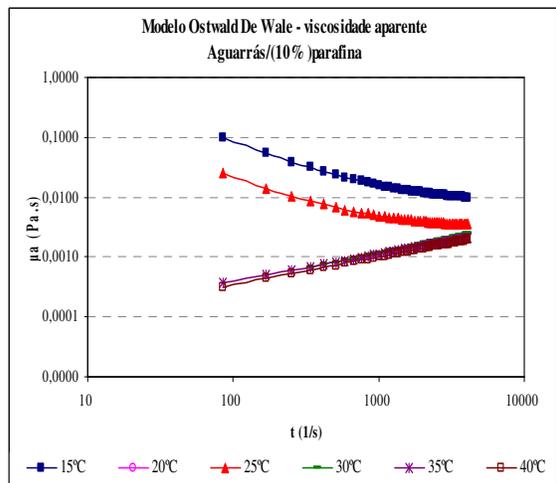
(4a)



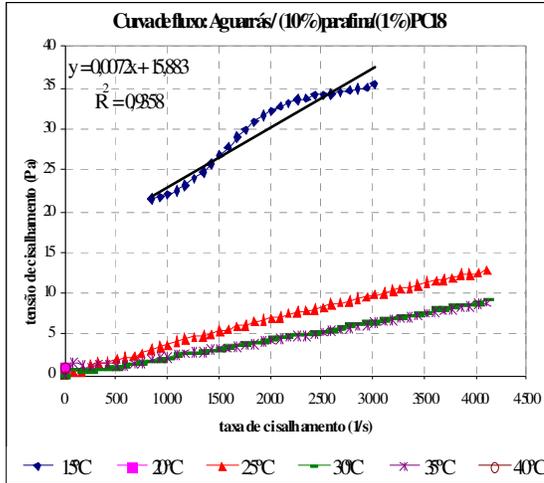
(4b)



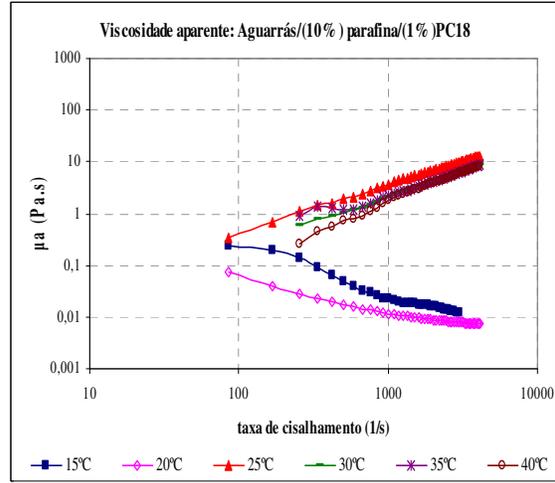
(5a)



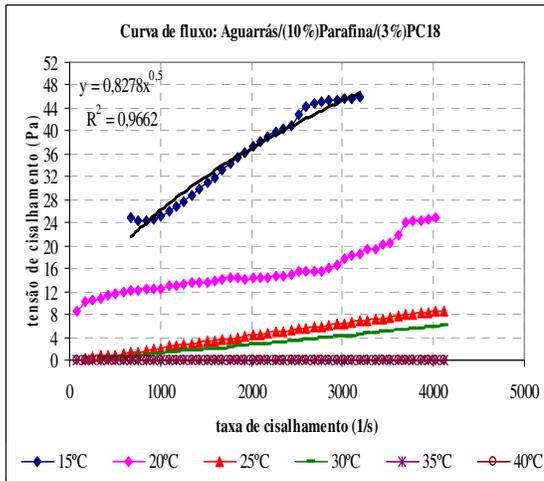
(5b)



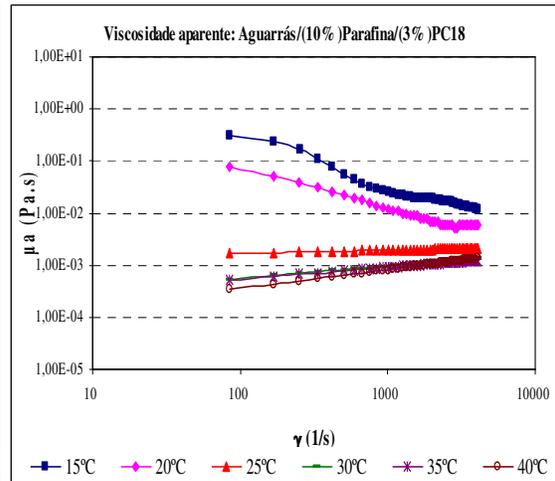
(6a)



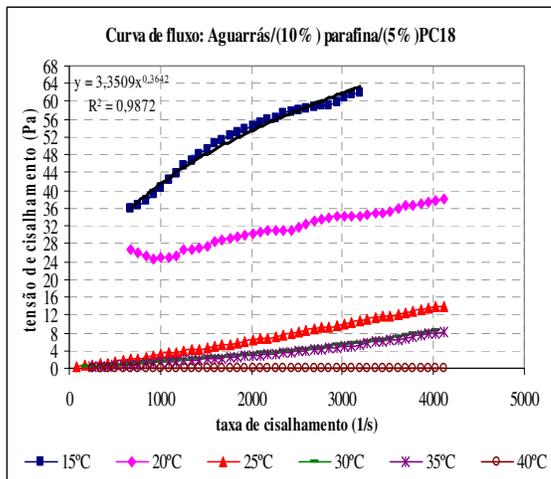
(6b)



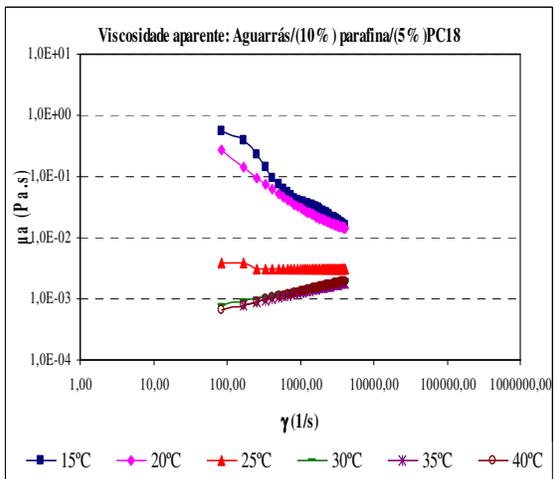
(7a)



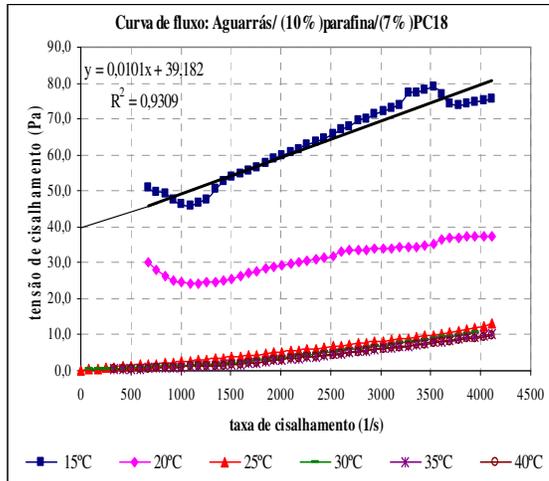
(7b)



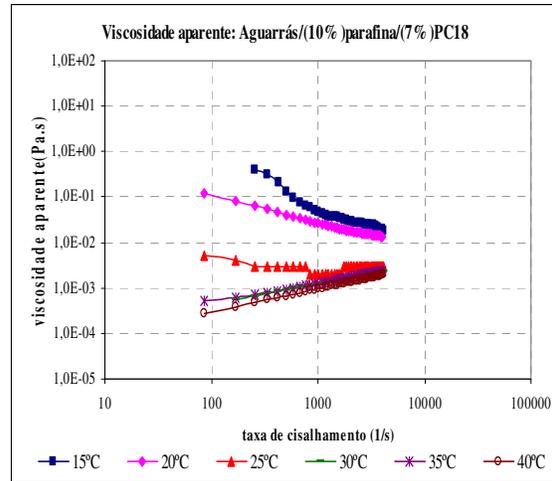
(8a)



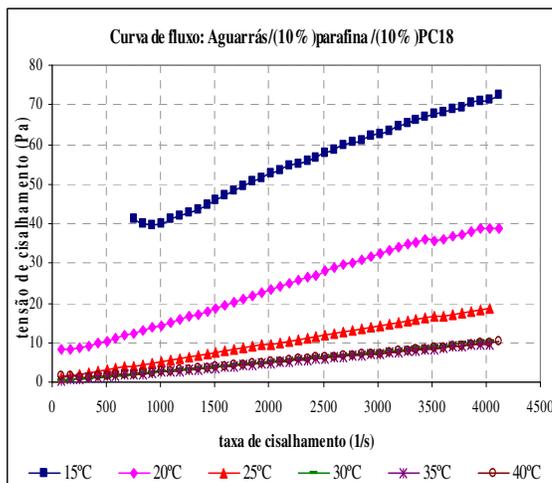
(8b)



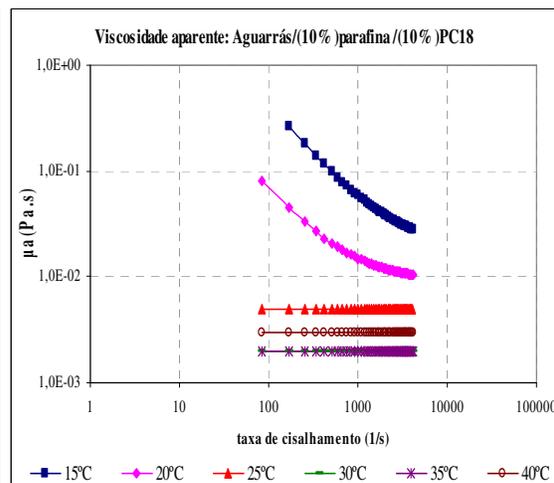
(9a)



(9b)



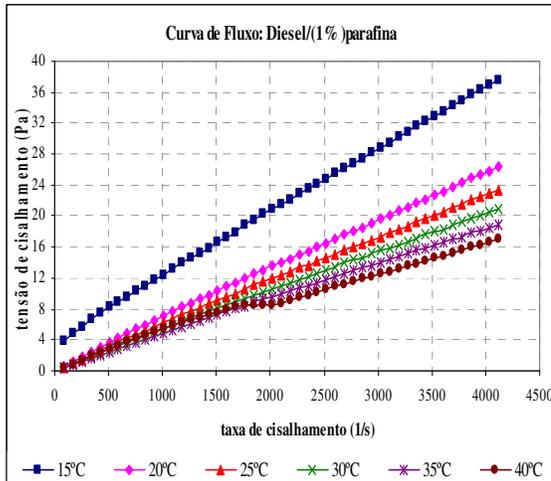
(10a)



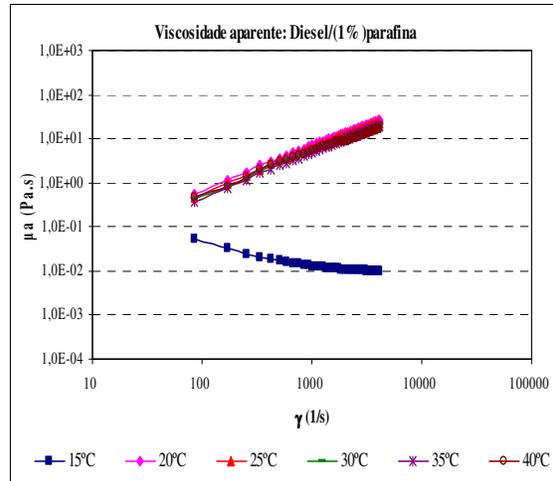
(10b)

**2-Diesel**

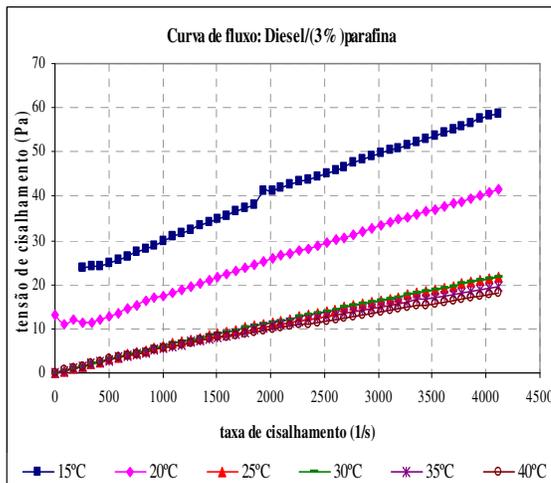
As Figuras de (11) a (15) representam as curvas de fluxo e as respectivas viscosidades aparentes dos sistemas parafínicos com: 1, 3, 5, 7 e 10% de parafina com o solvente diesel e de (16) a (20) os sistemas parafínicos com 10% de parafina foram adicionados do tensoativo PC18 nas concentrações de: 1, 3, 5, 7 e 10%.



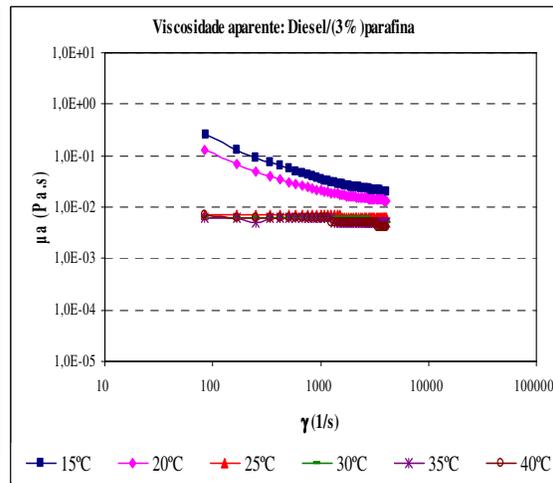
(11a)



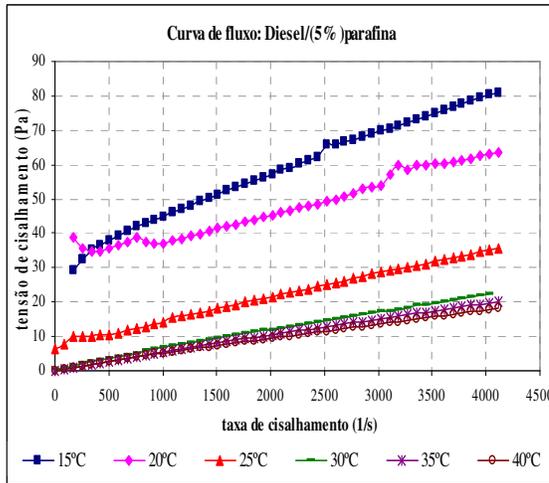
(11b)



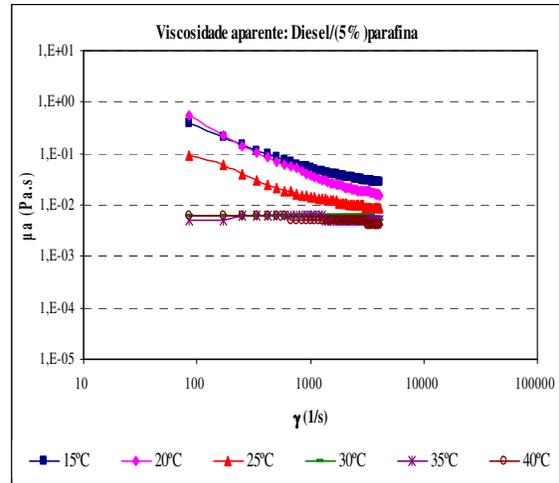
(12a)



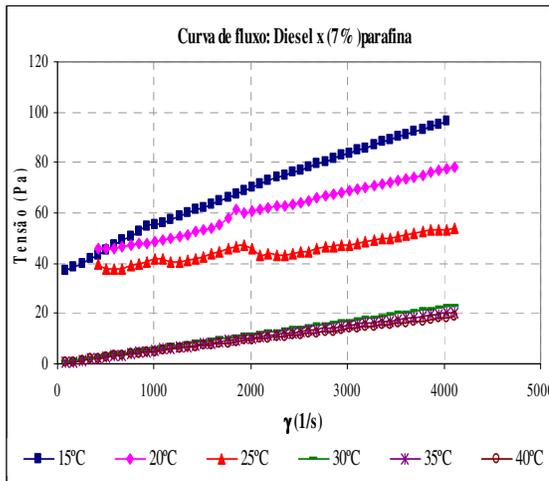
(12b)



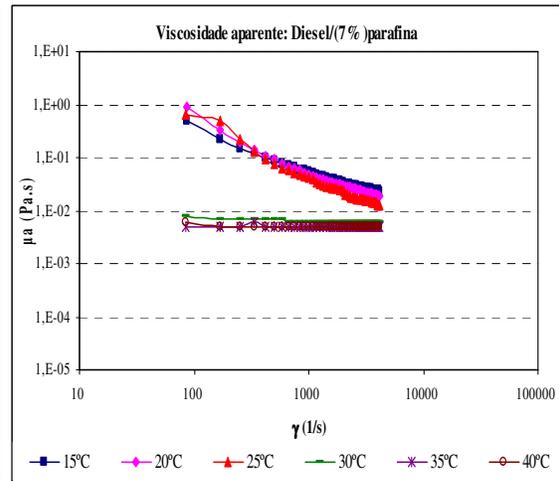
(13a)



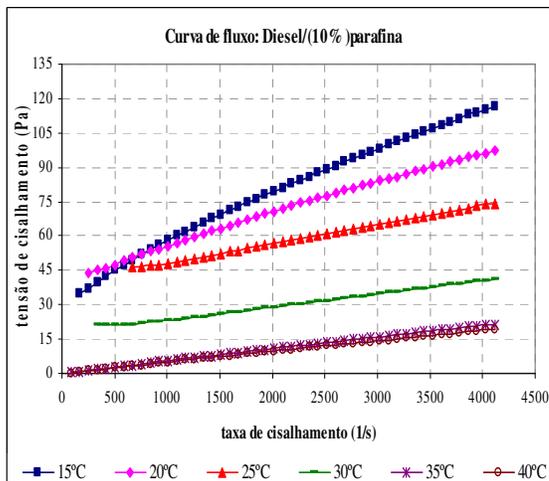
(13b)



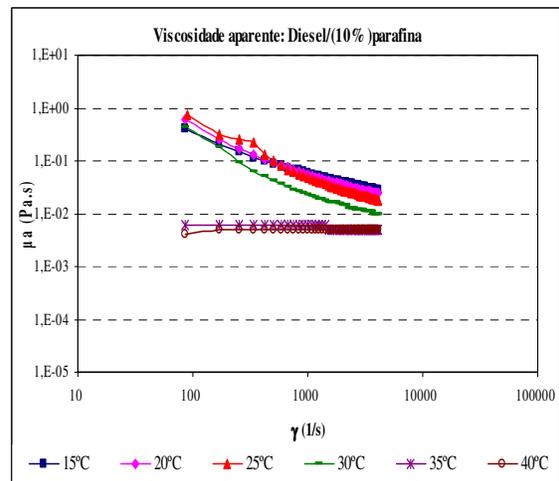
(14a)



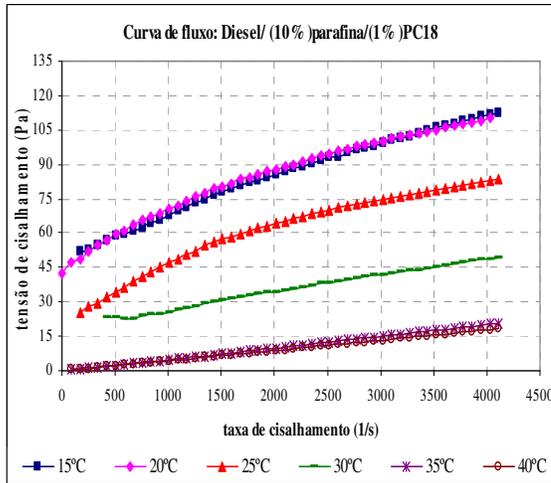
(14b)



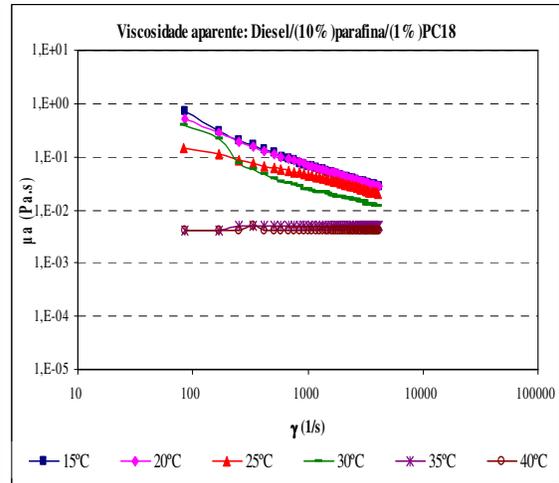
(15a)



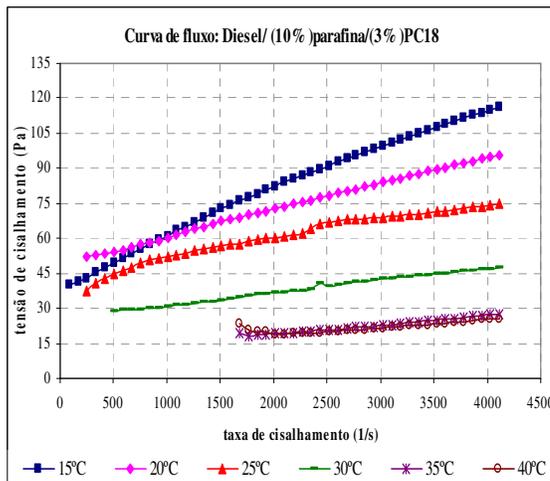
(15b)



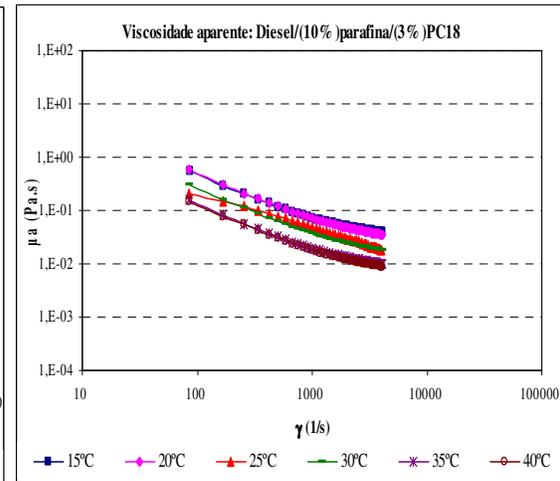
(16a)



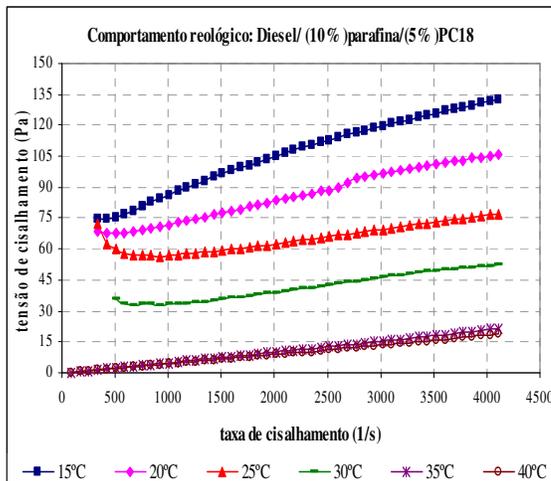
(16b)



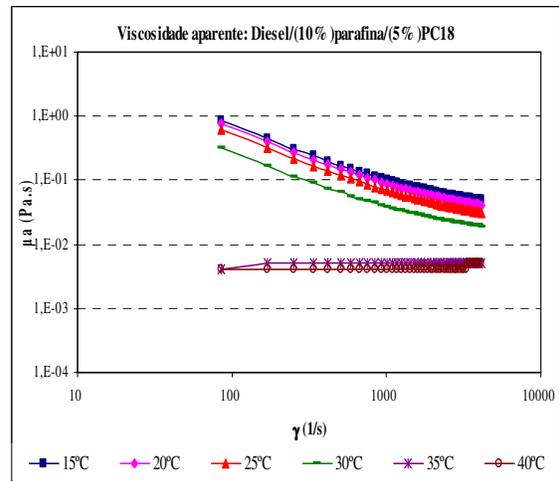
(17a)



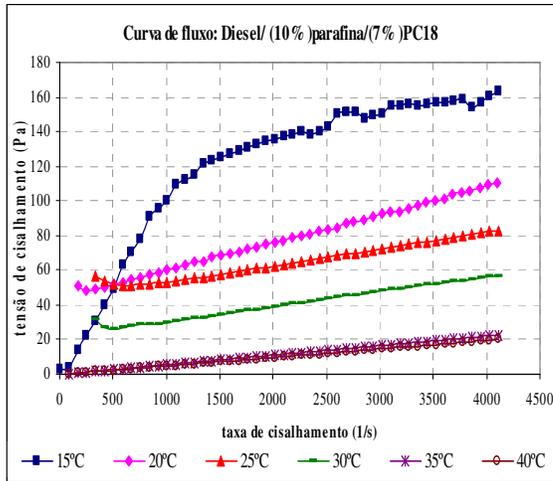
(17b)



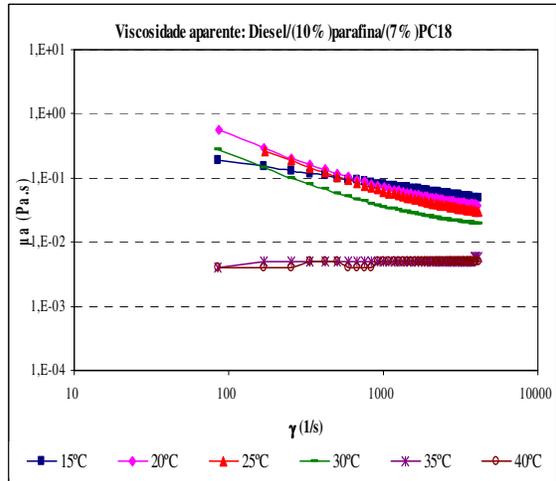
(18a)



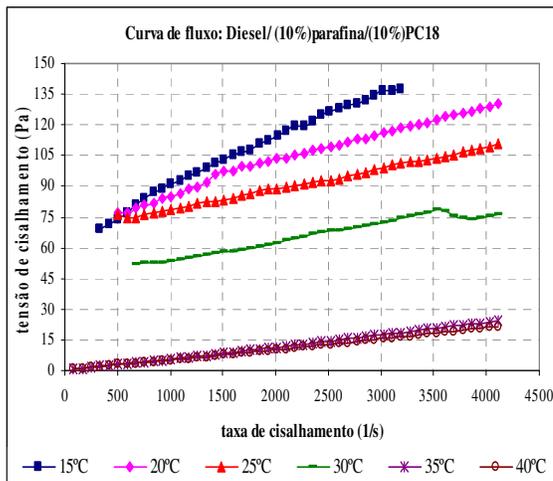
(18b)



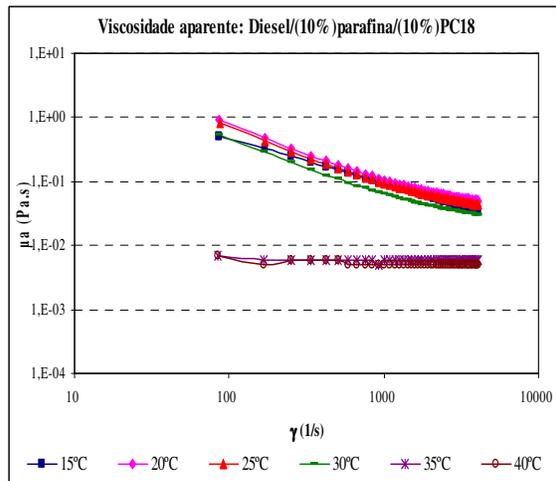
(19a)



(19b)



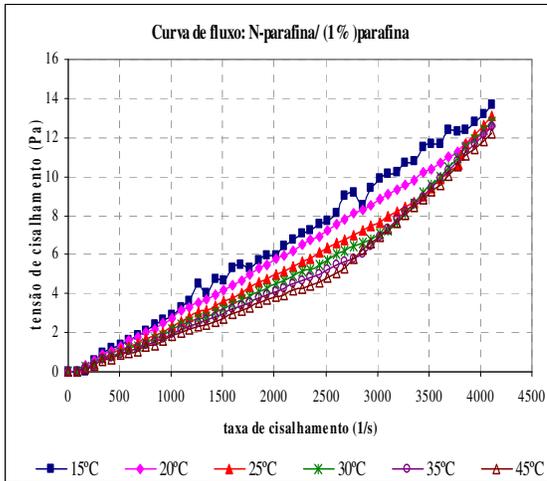
(20a)



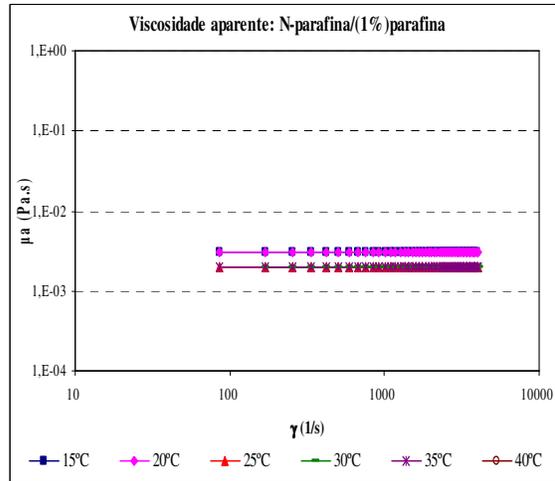
(20b)

**3-N-parafina**

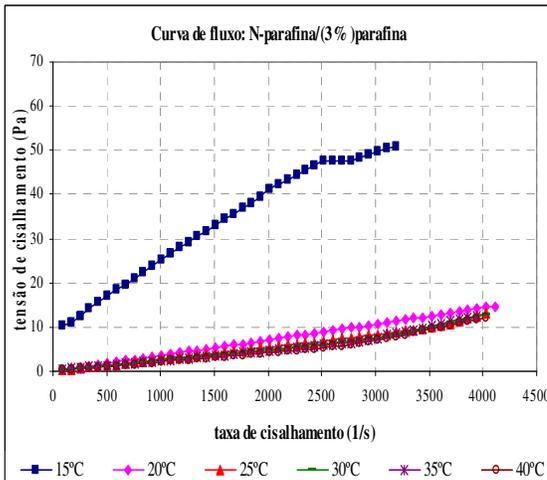
As Figuras de (21) a (25) representam as curvas de fluxo e as respectivas viscosidades aparentes dos sistemas parafínicos com: 1, 3, 5, 7 e 10% de parafina com o solvente N-parafina e de (26) a (30) os sistemas parafínicos com 5% de parafina foram adicionados do tensoativo PC18 nas concentrações de: 1, 3, 5, 7 e 10%.



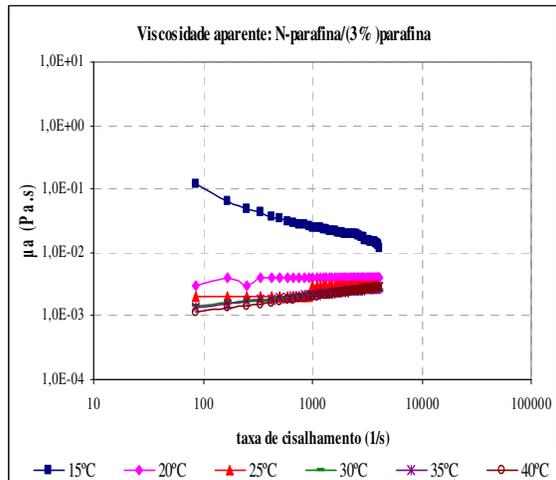
(21a)



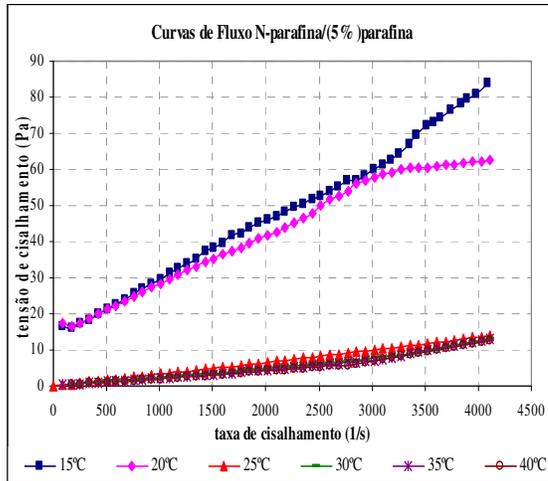
(21b)



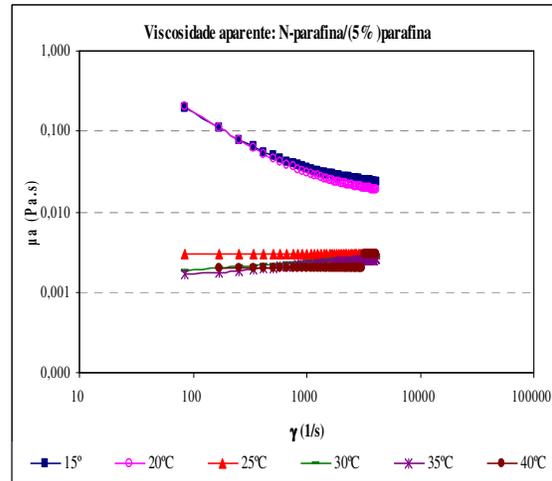
(22a)



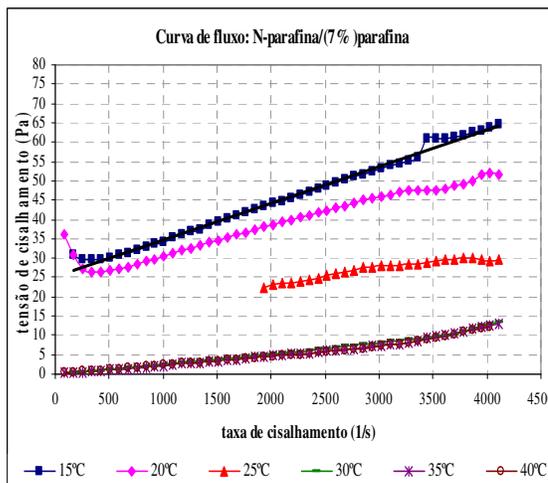
(22b)



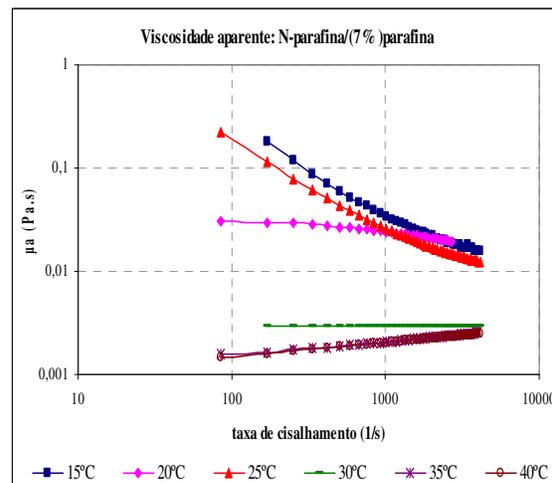
(23a)



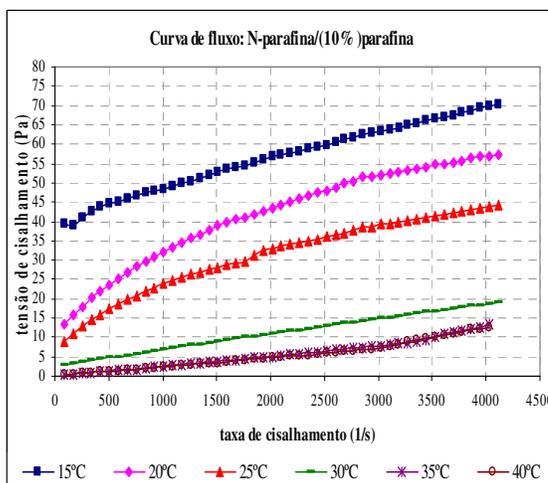
(23b)



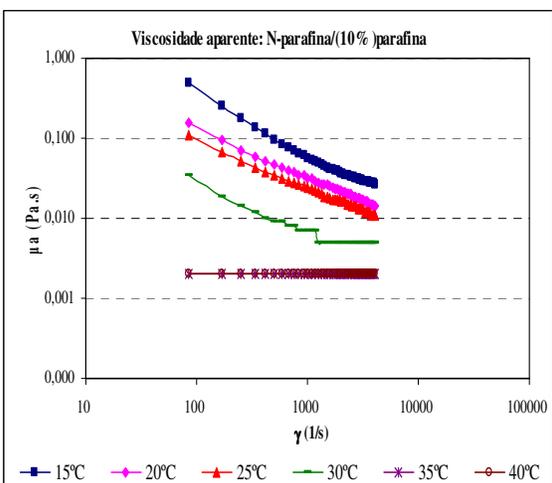
(24a)



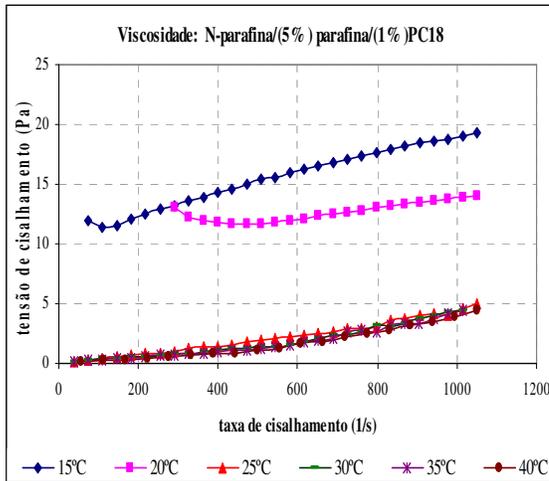
(24b)



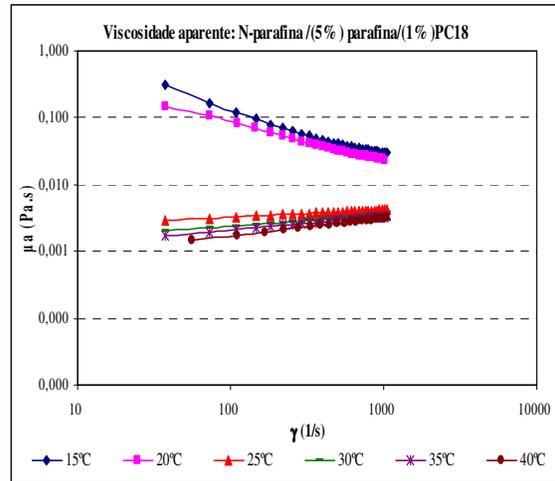
(25a)



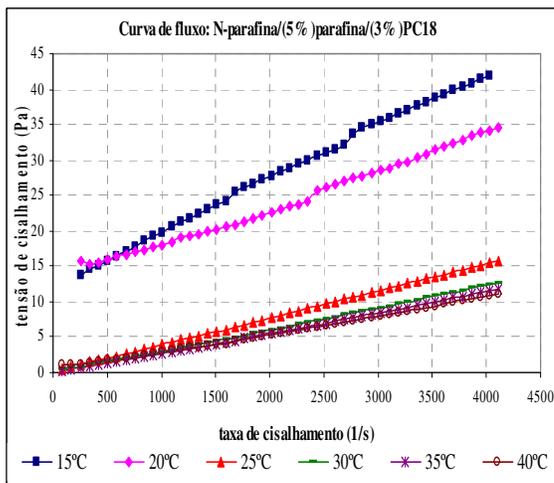
(25b)



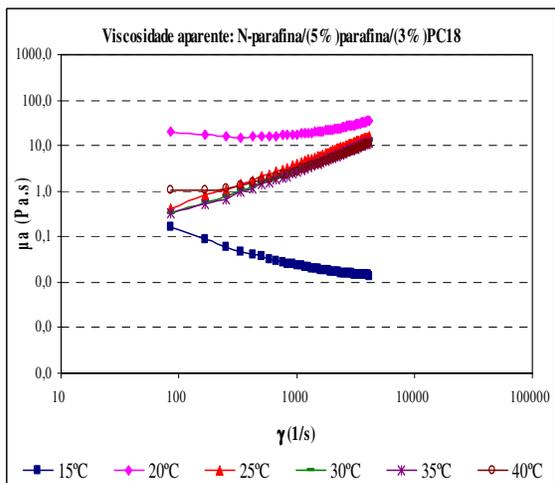
(26a)



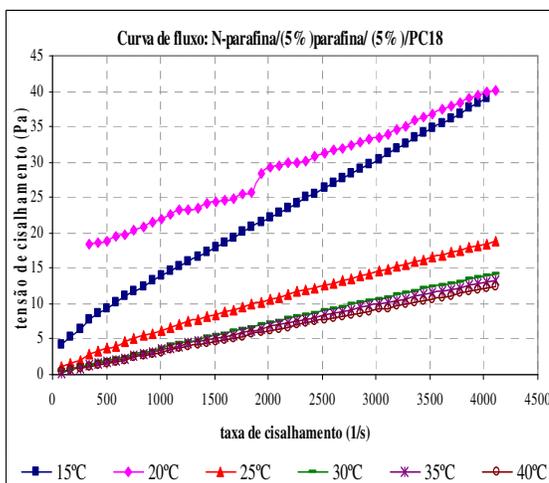
(26b)



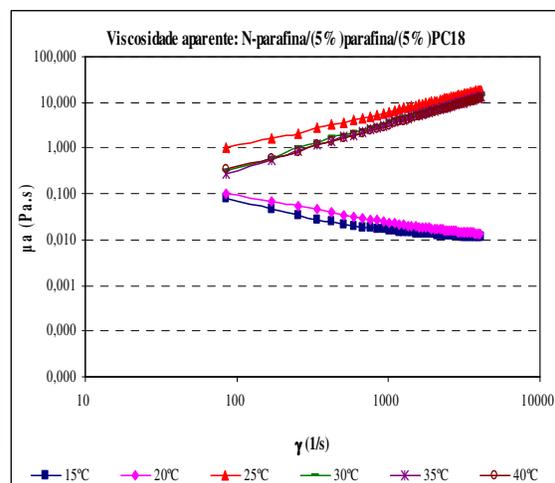
(27a)



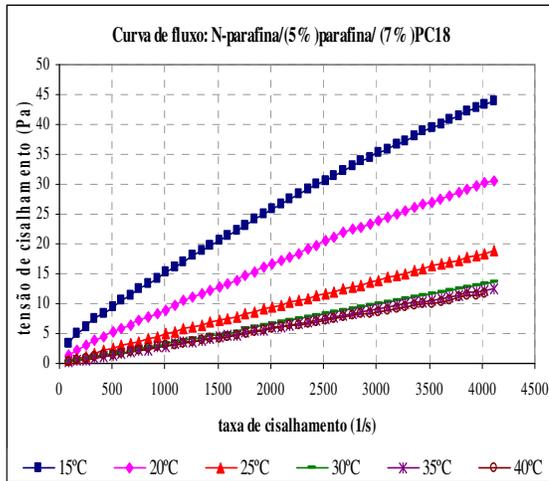
(27b)



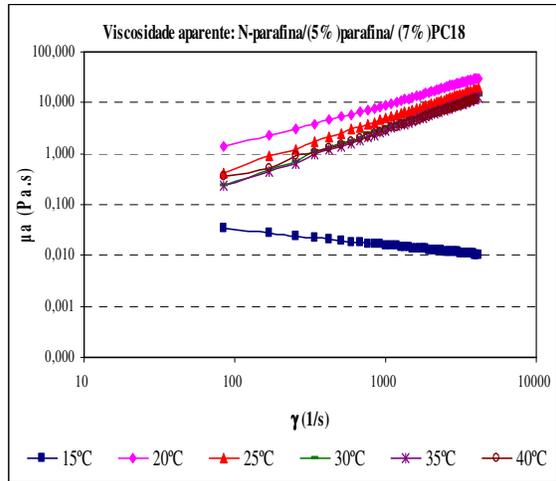
(28a)



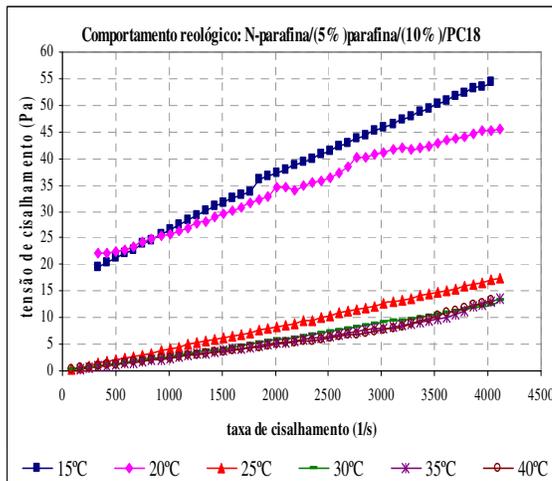
(28b)



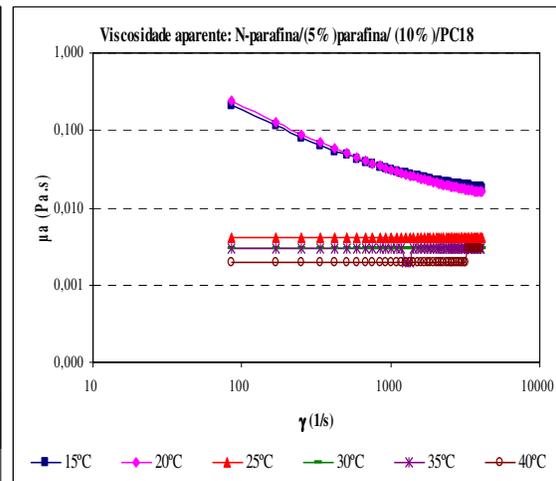
(29a)



(29b)



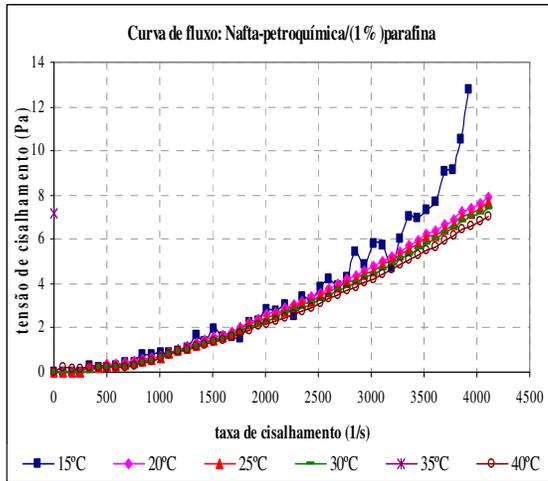
(30a)



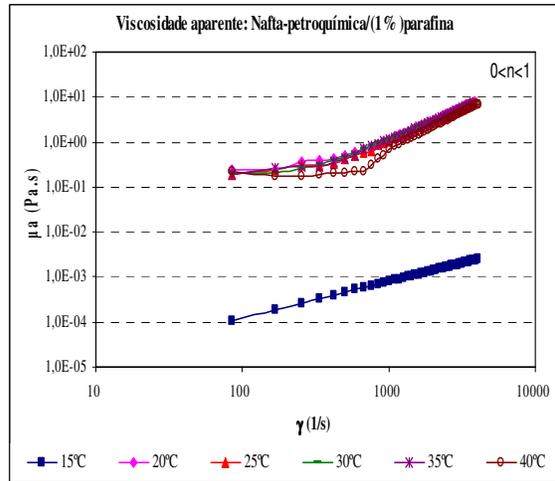
(30b)

**4-Nafta- petroquímica**

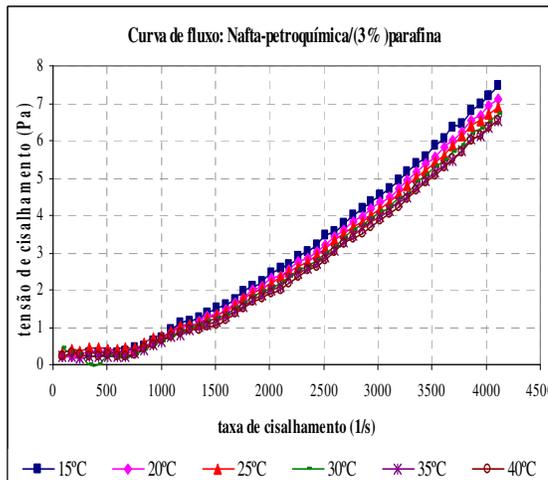
As Figuras de (31) a (35) representam as curvas de fluxo e as respectivas viscosidades aparentes dos sistemas parafínicos com: 1, 3, 5, 7 e 10% de parafina com o solvente nafta-petroquímica e de (36) a (40) os sistemas parafínicos com 10% de parafina foram adicionados do tensoativo PC18 nas concentrações de: 1, 3, 5, 7 e 10%.



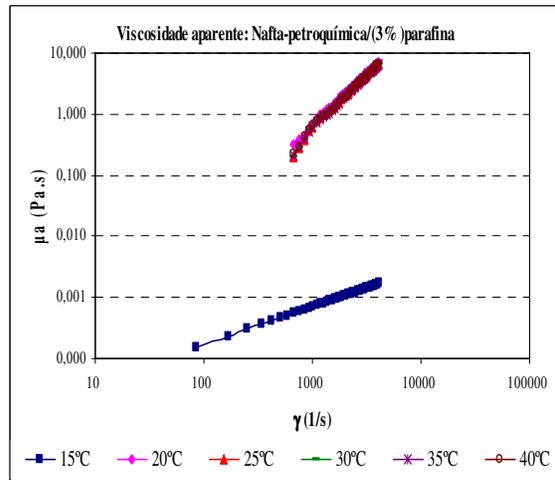
(31a)



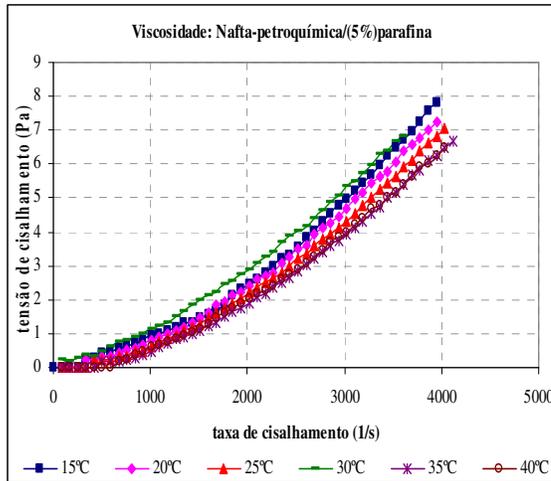
(31b)



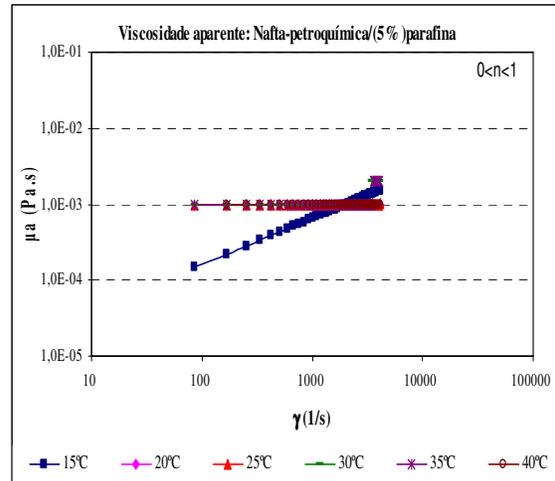
(32a)



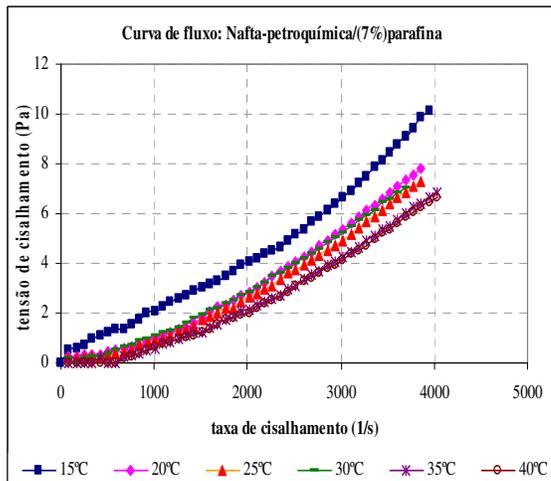
(32b)



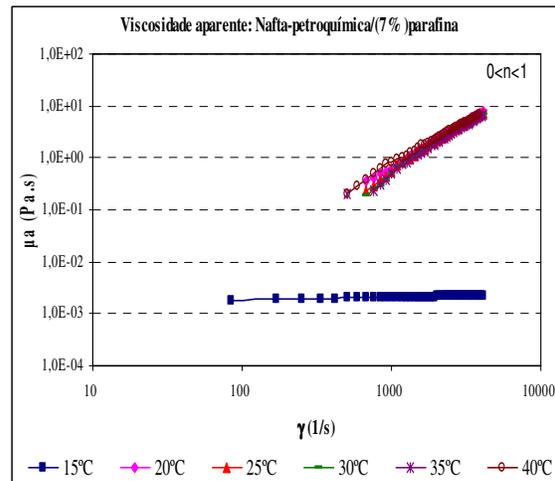
(33a)



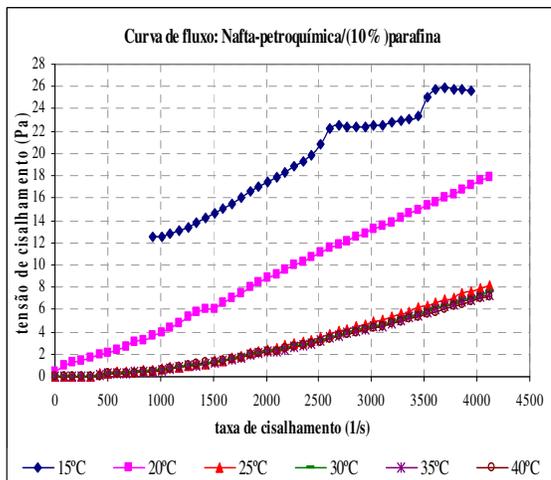
(33b)



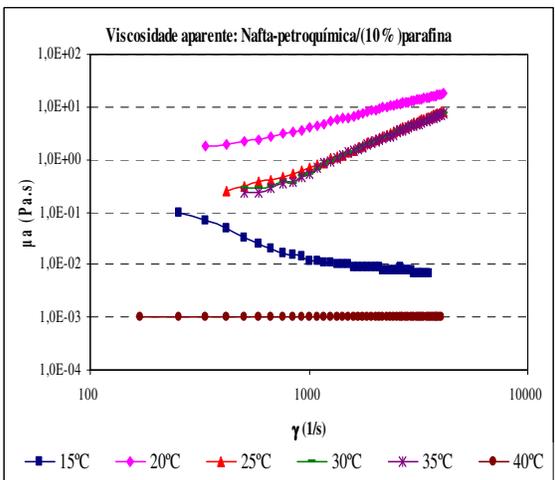
(34a)



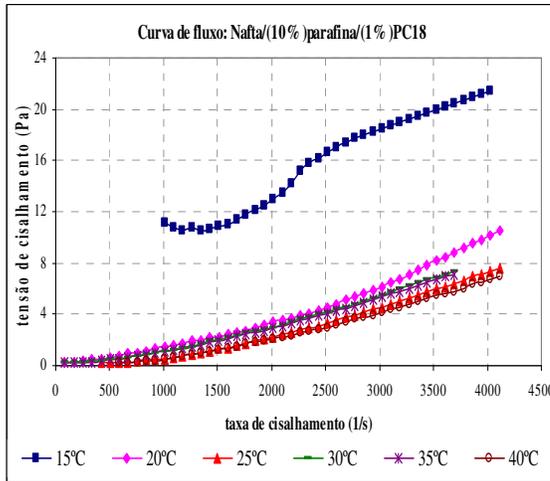
(34b)



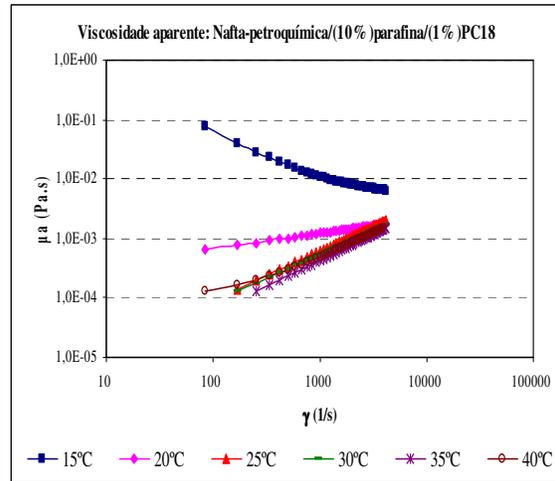
(35a)



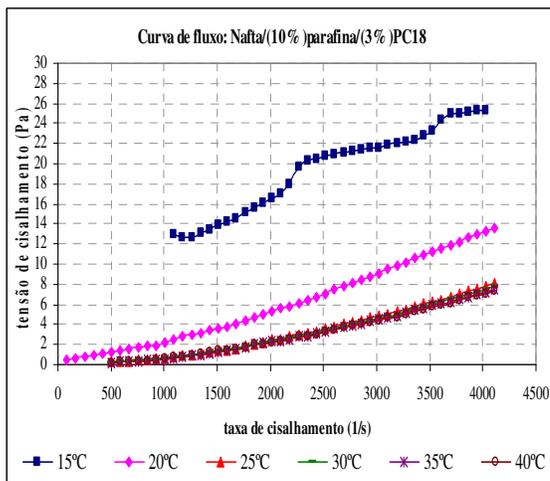
(35b)



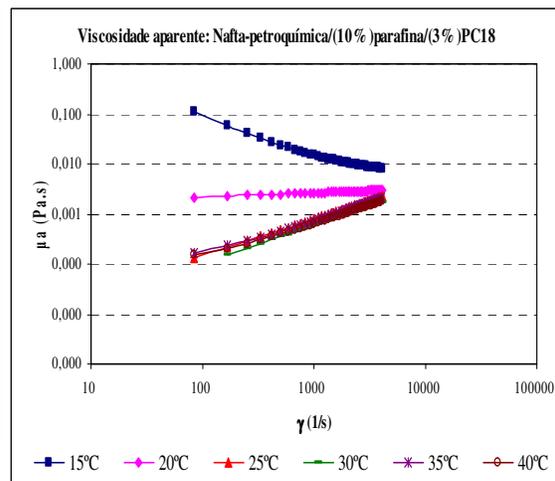
(36a)



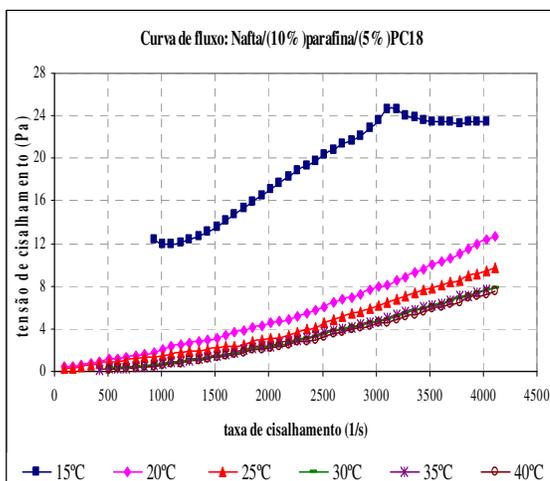
(36b)



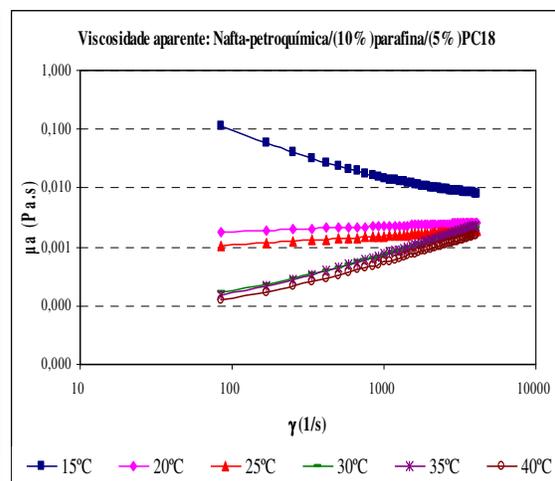
(37a)



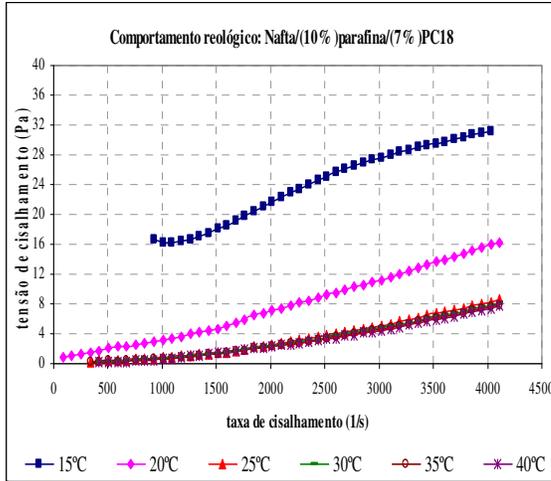
(37b)



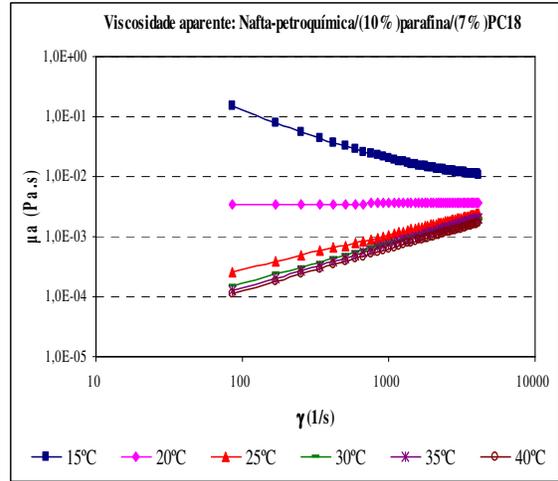
(38a)



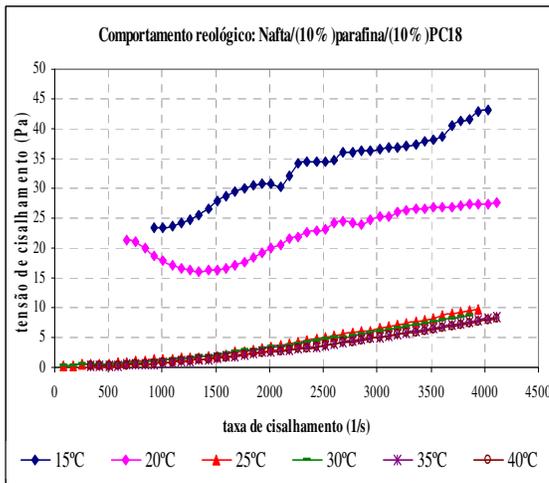
(38b)



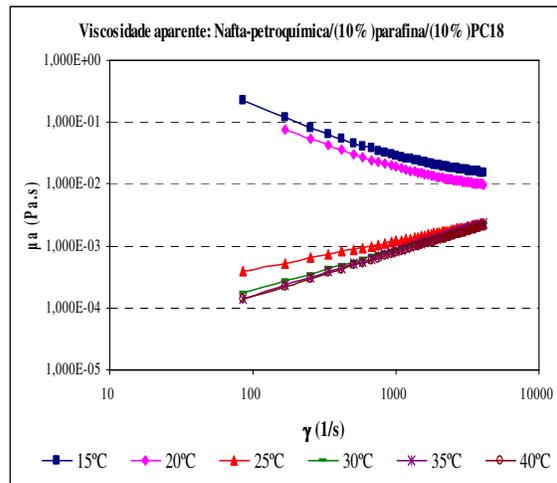
(39a)



(39b)



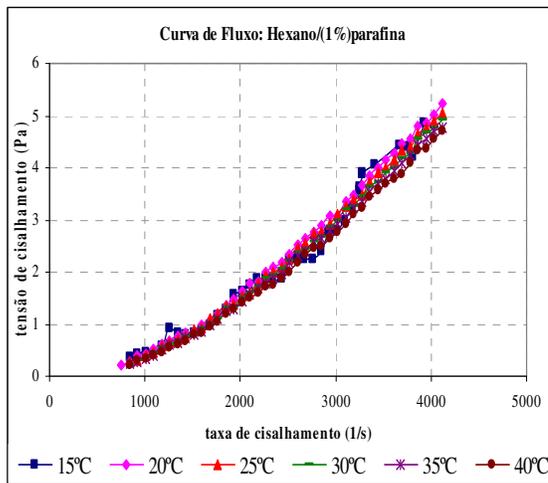
(40a)



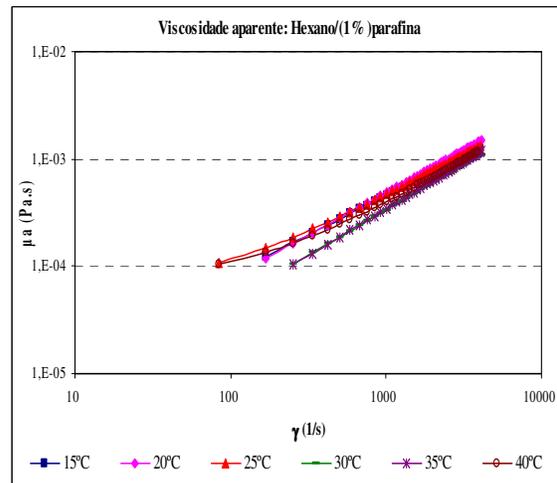
(40b)

**5 - Hexano**

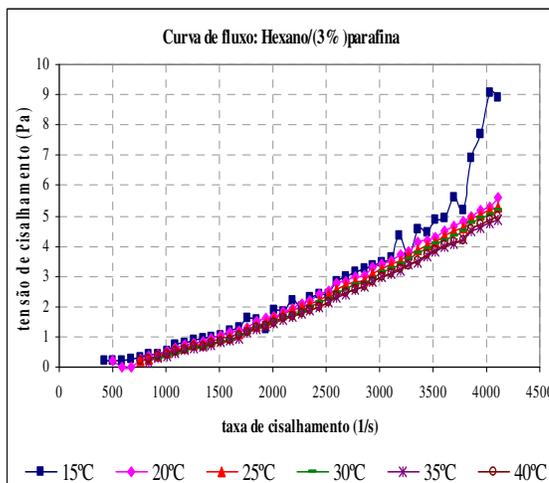
As Figuras de (41) a (45) representam as curvas de fluxo e as respectivas viscosidades aparentes dos sistemas parafínicos com: 1, 3, 5, 7 e 10% de parafina com o solvente hexano e de (46) a (50) os sistemas parafínicos com 10% de parafina foram adicionados do tensoativo PC18 nas concentrações de: 1, 3, 5, 7 e 10%.



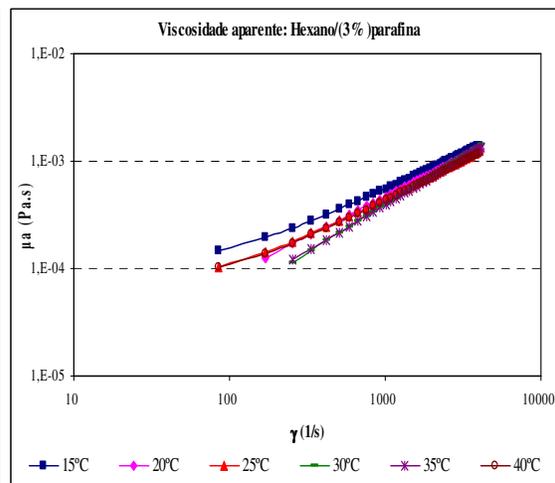
(41a)



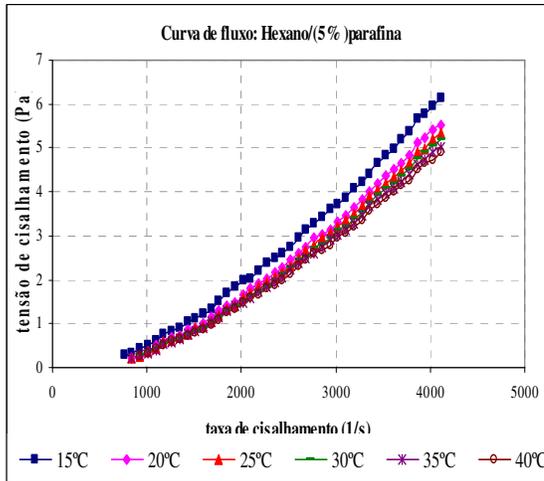
(41b)



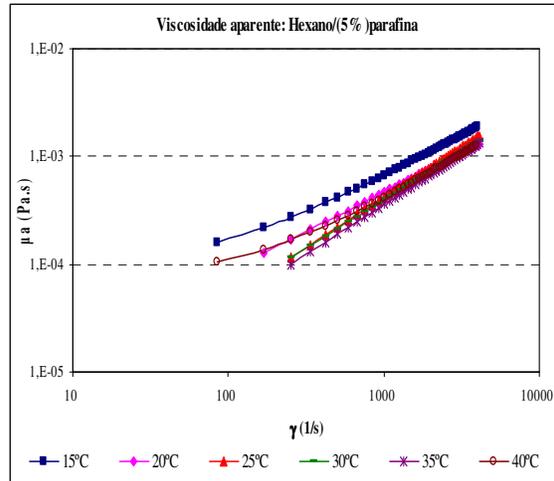
(42a)



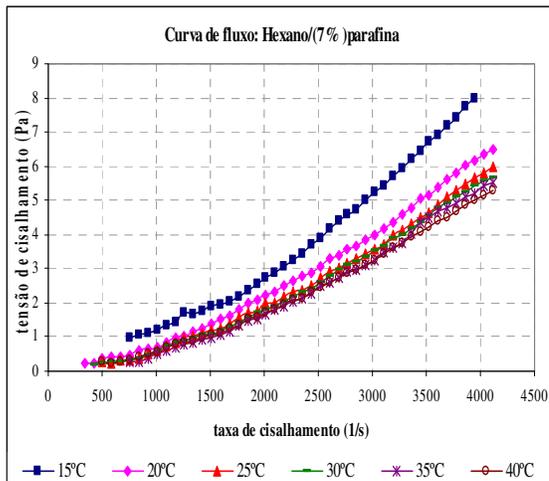
(42b)



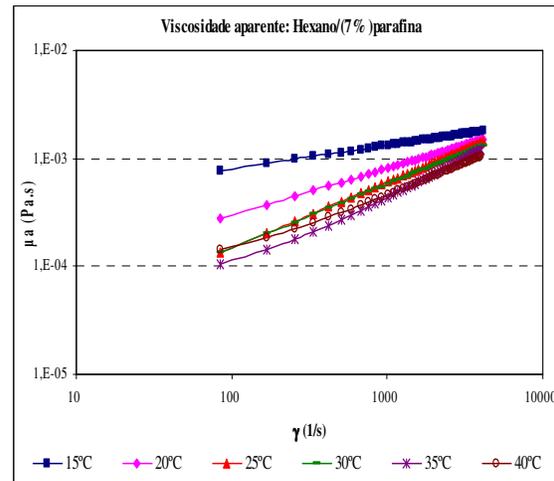
(43a)



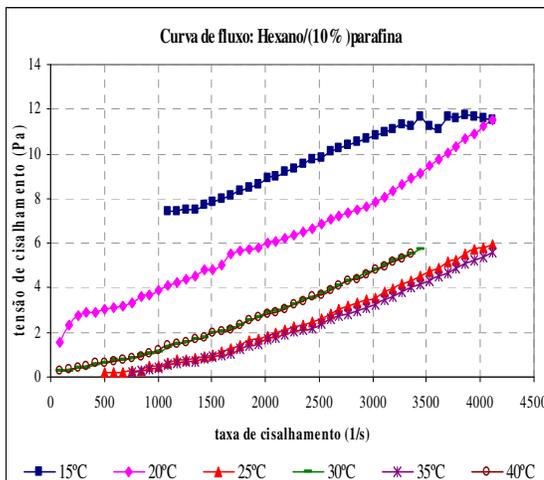
(43b)



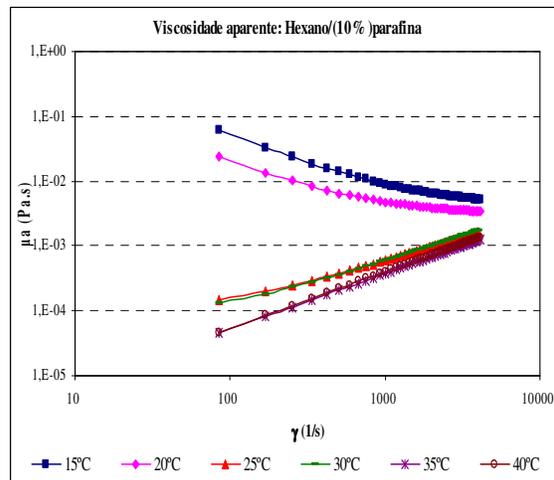
(44a)



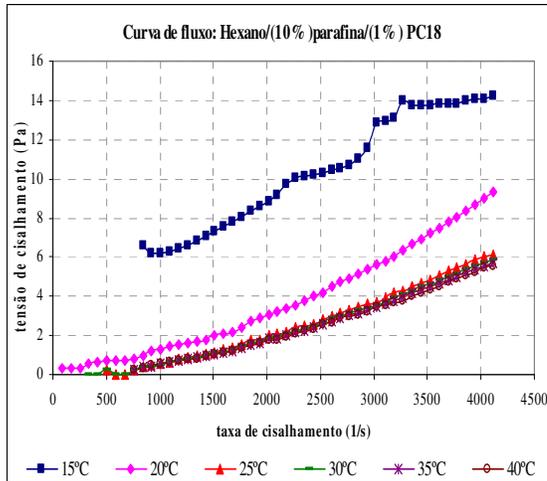
(44b)



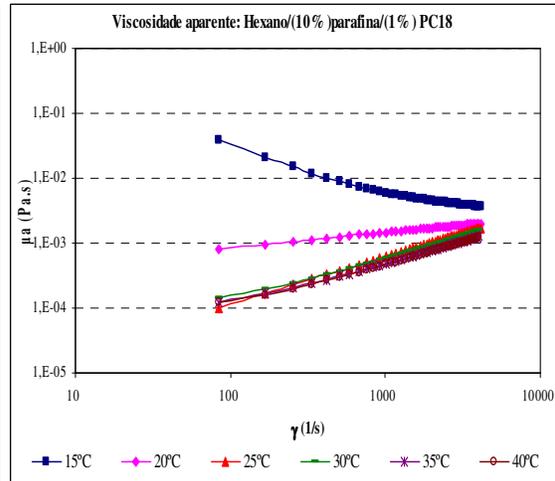
(45a)



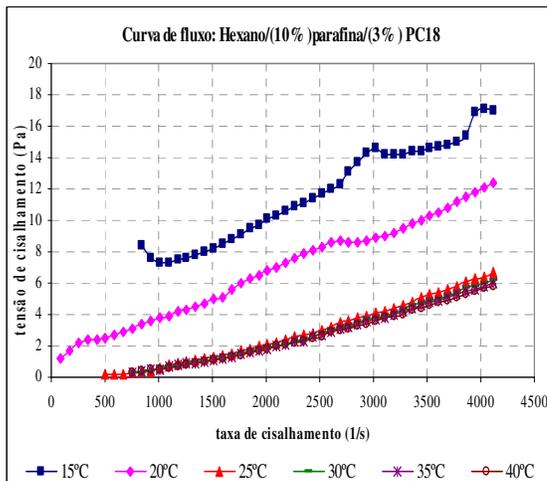
(45b)



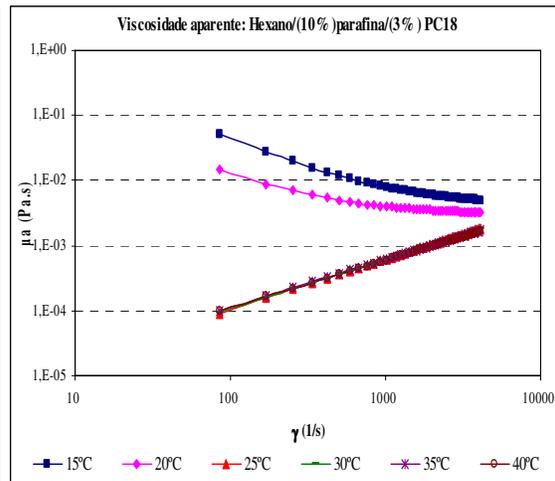
(46a)



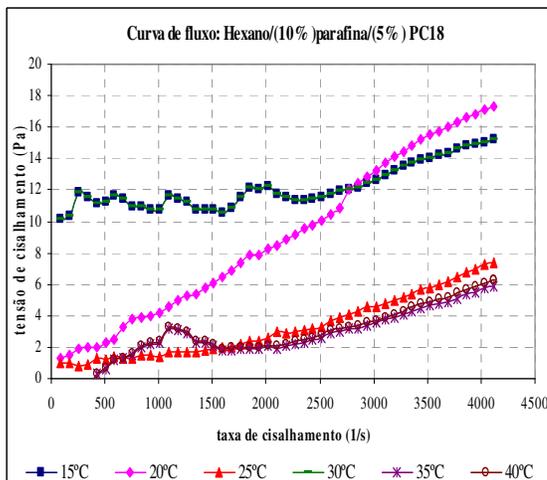
(46b)



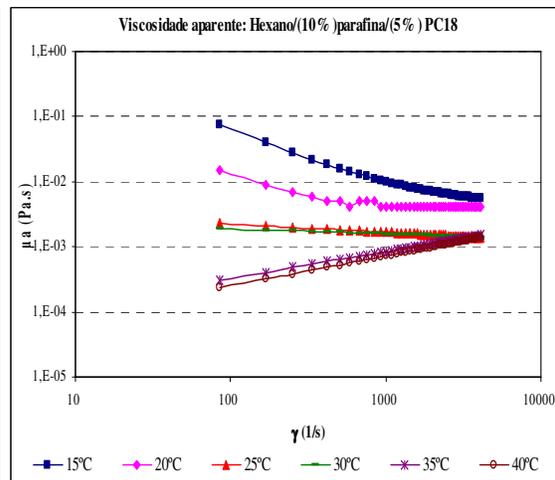
(47a)



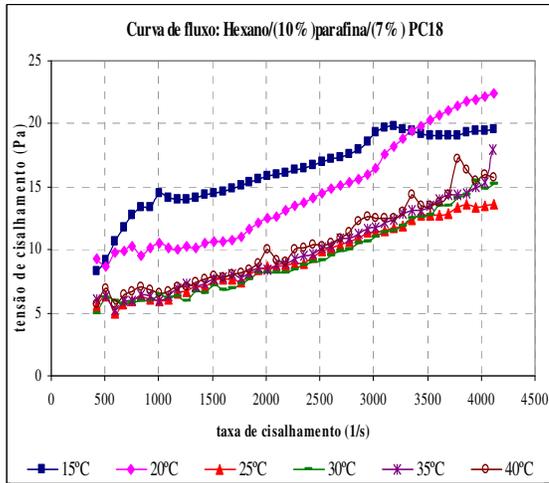
(47b)



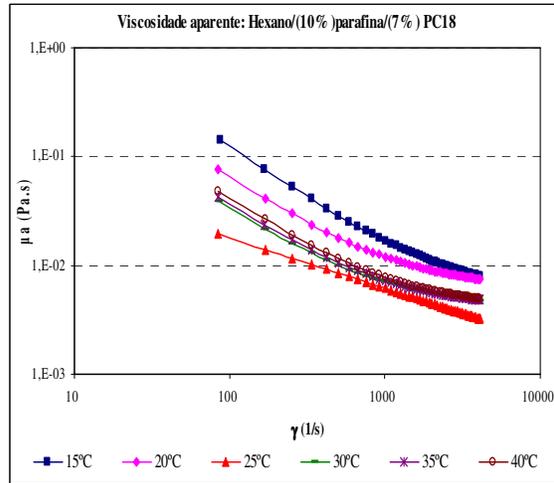
(48a)



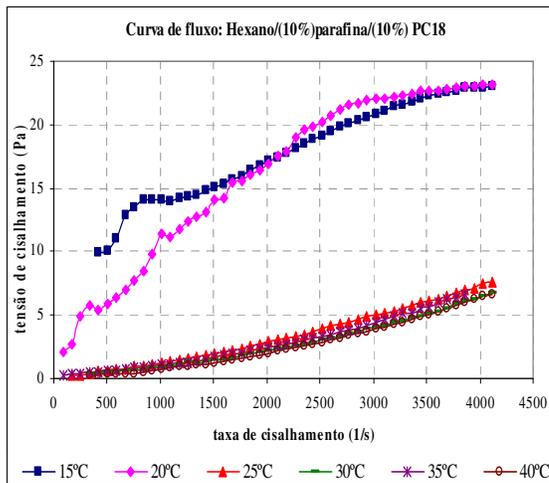
(48b)



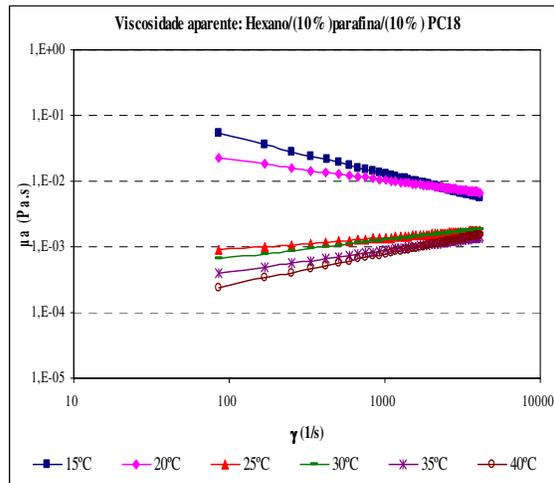
(49a)



(49b)



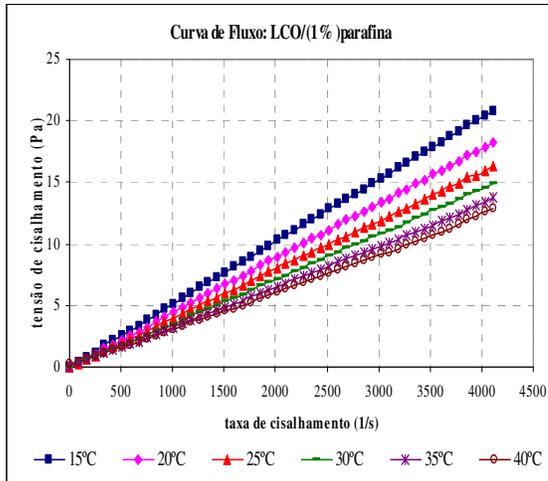
(50a)



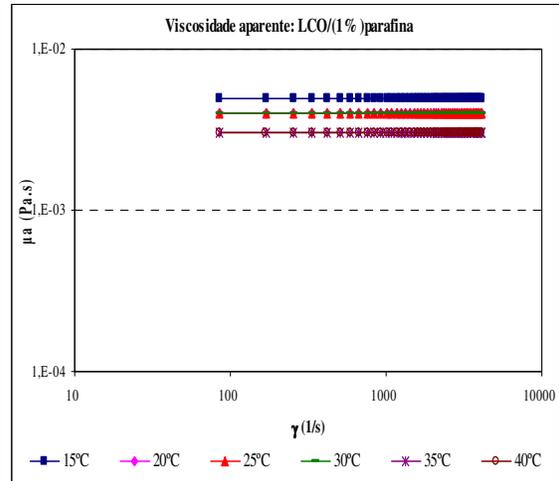
(50b)

6 - LCO

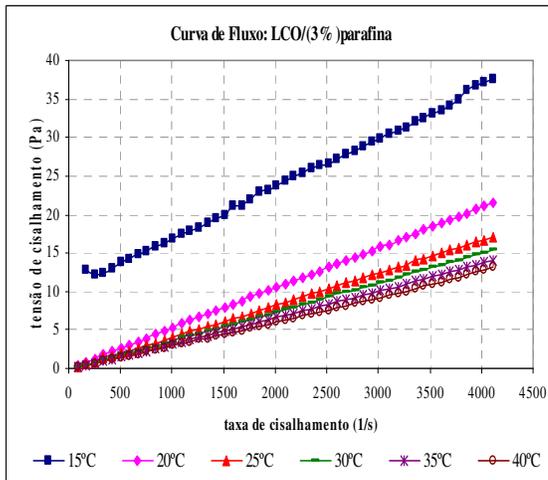
As Figuras de (51) a (55) representam as curvas de fluxo e as respectivas viscosidades aparentes dos sistemas parafínicos com: 1, 3, 5, 7 e 10% de parafina com o solvente LCO e de (56) a (60) os sistemas parafínicos com 10% de parafina foram adicionados do tensoativo PC18 nas concentrações de: 1, 3, 5, 7 e 10%.



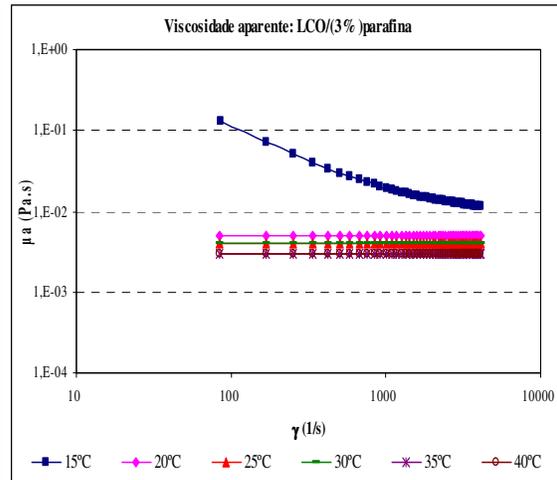
(51a)



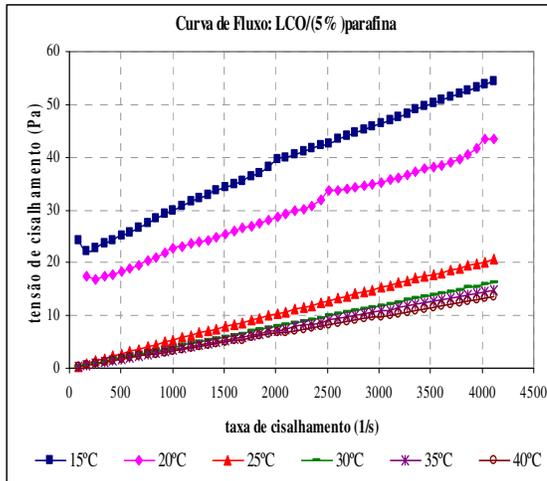
(51b)



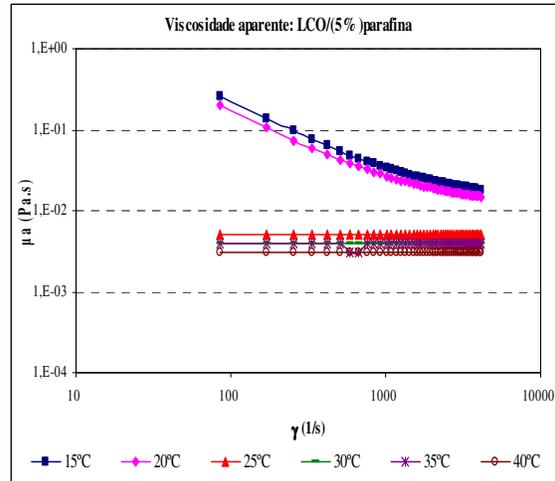
(52a)



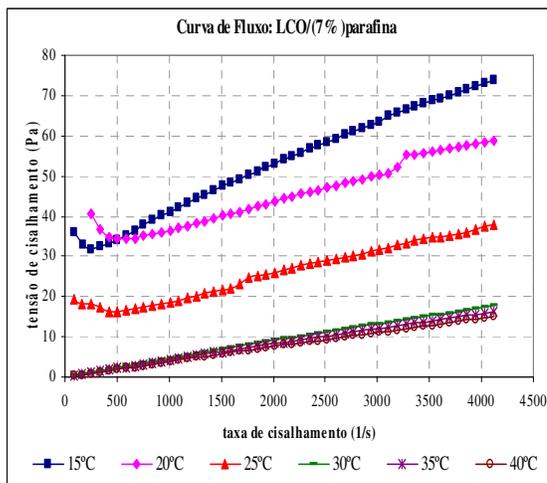
(52b)



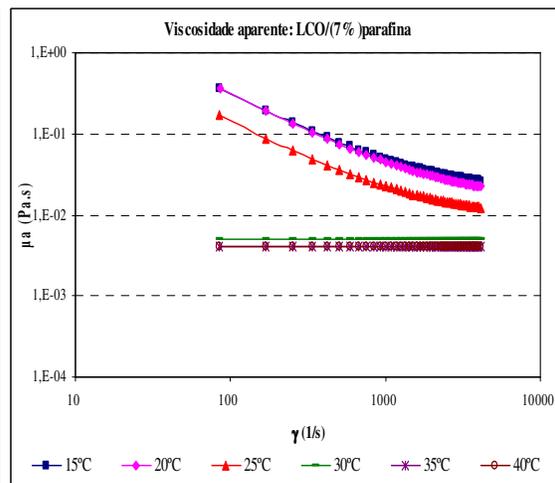
(53a)



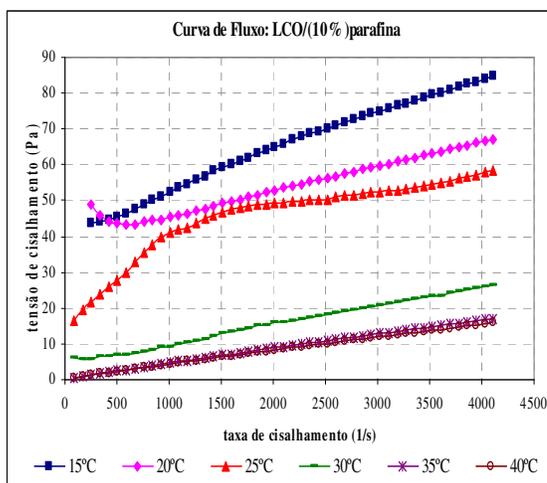
(53b)



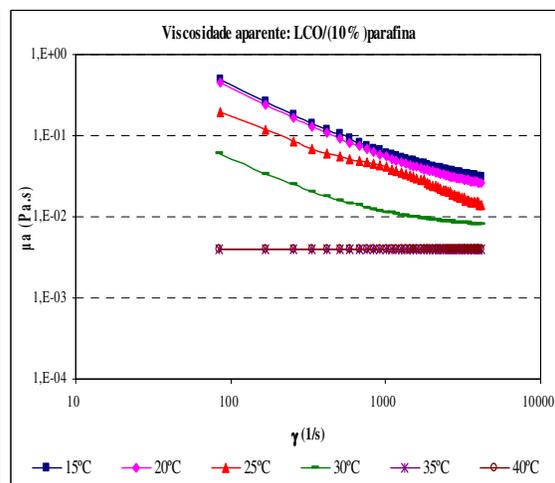
(54a)



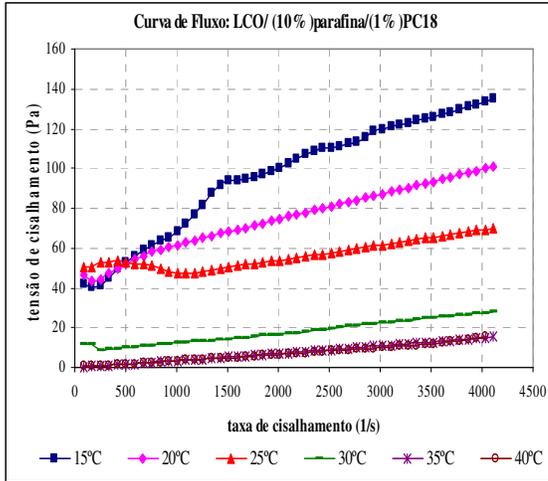
(54b)



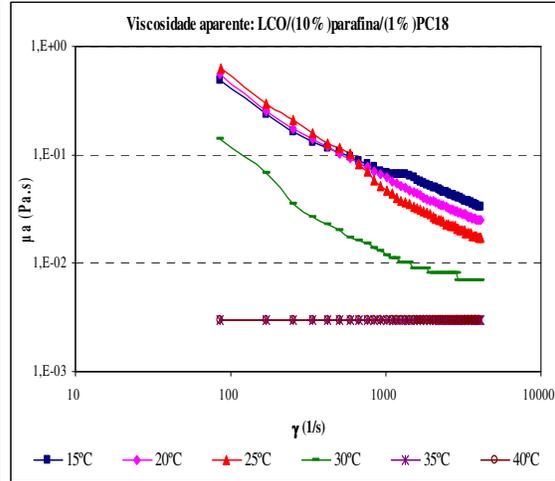
(55a)



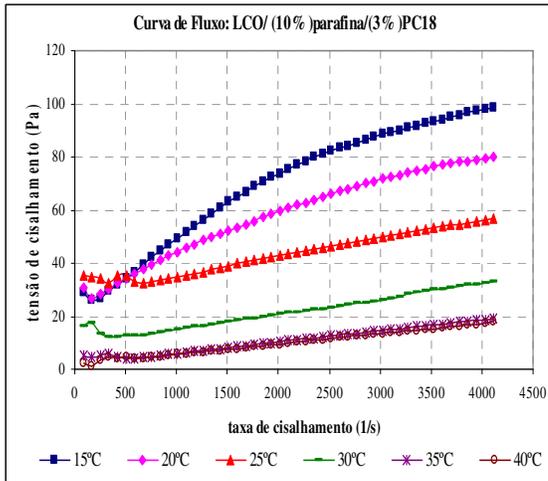
(55b)



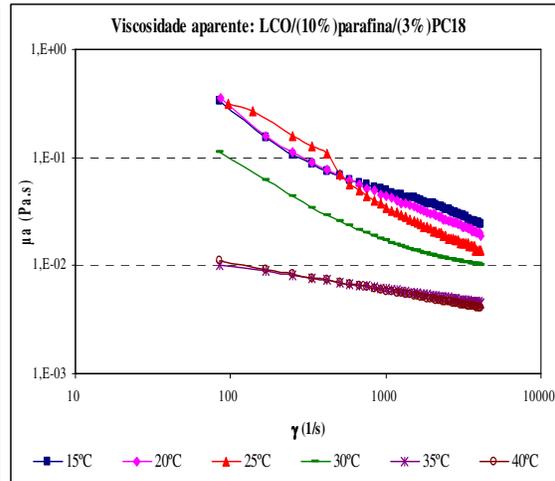
(56a)



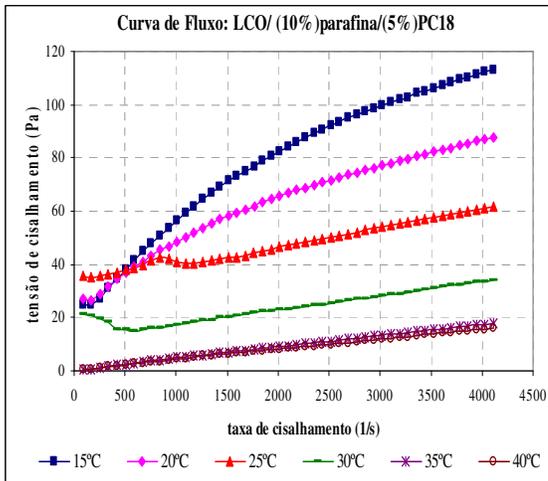
(56b)



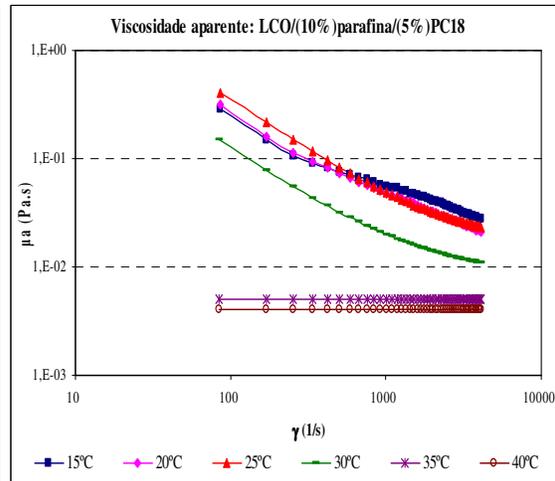
(57a)



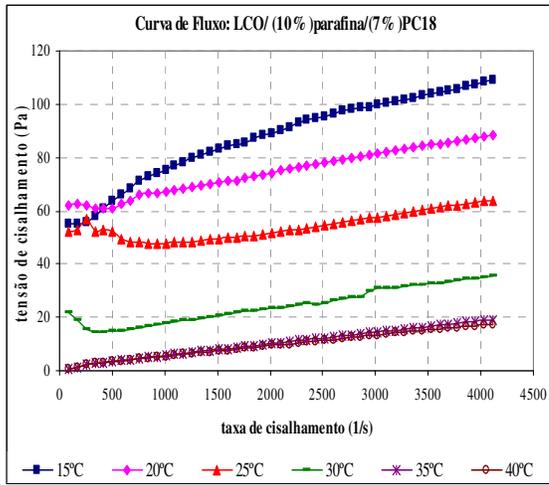
(57b)



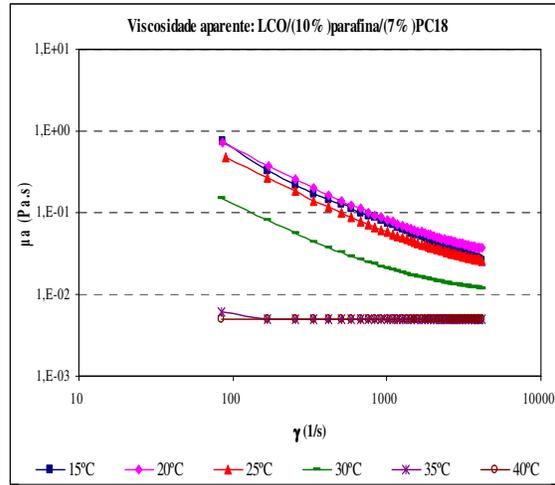
(58a)



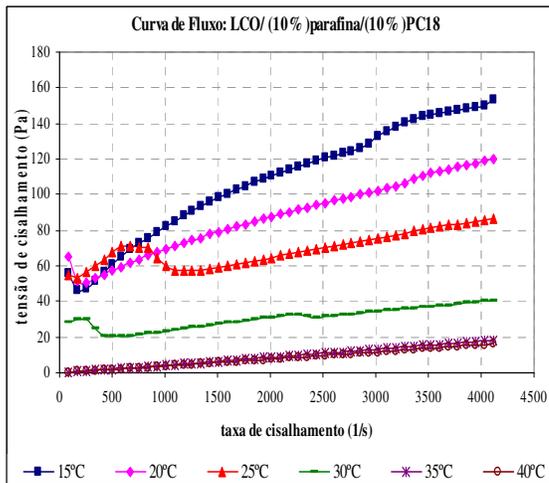
(58b)



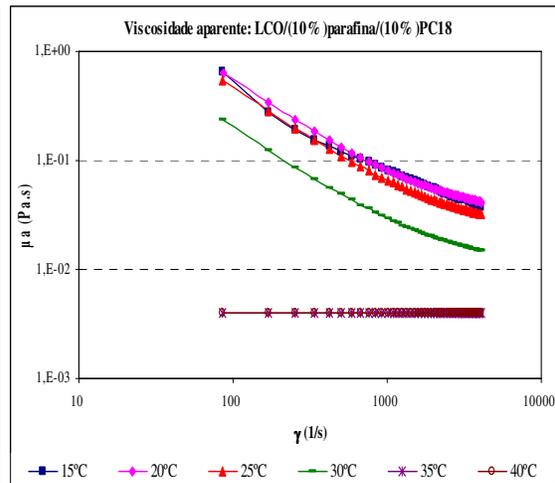
(59a)



(59b)



(60a)



(60b)

**Anexo C – Artigo publicado na Revista BJPG****DETERMINATION OF WAX APPEARANCE TEMPERATURE (WAT) IN  
PARAFFIN/SOLVENT SYSTEMS BY PHOTOELECTRIC SIGNAL AND  
VISCOSIMETRY**

\*A. A. DANTAS NETO, E. A. S. GOMES, E. L. BARROS NETO, T. N. C. DANTAS, M. C. P. A. MOURA

Universidade Federal do Rio Grande do Norte  
UFRN/PPGEQ – Campus Universitário – 59.072-970 – Natal/RN, Brazil.  
Corresponding author: Telephone/Fax: +55 (84) 3215-3773.  
E-mail address: aadantas@eq.ufrn.br

**ABSTRACT** - The wax appearance temperature (WAT) is the temperature at which the first wax crystals start to form, on cooling of paraffin/solvent systems. There are a number of different WAT determination methods, including: density and viscosity variation, differential scanning calorimetry, laser dispersion, and chromatography. The photoelectric method is used in this work based on the principle that the appearance of wax crystals modifies the transparency of the system. It was made a comparison between WAT results obtained by photoelectric signal and viscosimetry. It was observed that the WAT results obtained by photoelectric signal, when compared with ones of viscosimetry, occurs anticipated, demonstrating the enhanced sensitivity of the developed method.

**KEY WORDS:** paraffin, crystallization, WAT, photoelectric method, viscosity.

**1. Introduction**

In crude oils, paraffin deposition can occur by the growing of crystals directly onto the surface of pipelines or by crystal growth and agglomeration into the liquid environment, until reach a critical volume, causing the reduction of the effective flow area of pipelines and even its total blockage. The predominant deposition mechanism is dependent on the quantity and molecular weight of paraffin, the presence and type of emulsion and the conditions of temperature and shear imposed to flow (**Oliveira and Carvalho, 1998**).

Paraffin precipitation causes an increase in the system apparent viscosity, being able to promote the whole lost of fluidity, depending on oil composition and work temperature. During many years, the fluidity point was used to foresee problems related with oil flow. It describes a physical property, corresponding to the lowest temperature at which the oil still flows under its own weight, when the rheological properties change drastically, starting to behave as a semisolid substance (**Brüning, 1990**). This change in the rheological behavior is associated with formation and growth of paraffin crystals into the media (**Oliveira et al. 2000**).

Determination of the wax appearance temperature (WAT) is extremely useful to predict organic solid deposition at a given condition. Different methods can be used to determine WAT of crude oil, such as cross polarization microscopy, viscometry, thermomicroscopy, fluidity point, differential scanning calorimetry (DSC), and microscopy of polarized light. These processes generally use specific and/or expensive equipments which makes difficult the obtaining of WAT in field (**Bello et al., 2005; Kok et al., 1996; Coto et al., 2008**).

In differential scanning calorimetry method (DSC), the measurement of the heat released during solidification of paraffin crystals is the base to determine the cloud point. However, this technique can indicate values for WAT lower than the real ones, mainly for crude oils with low paraffin content (**Jiang et al., 2001**).

In the optical microscopy method the measurement of the WAT is obtained by preheating and transferring a thin layer of the sample to a microscopy slide to detect the appearing of paraffin crystals. This microscopy slide is connected to a controlled refrigeration system. The sample is viewed under polarized light so that only crystallized material is visible, detecting more easily the beginning of the crystals appearance. When this method is used, the WAT is determined with reasonable exactness, however it is not a very practical method as a customary analytical tool.

In viscometry, the viscosity is determined at different temperatures. The cloud point of the crude oil is estimated by plotting viscosity values versus reciprocal temperature. Typically the cloud point would be taken as the temperature where the data begins to deviate from linearity. As in DSC, this technique can provide values for WAT that are inferior to the real ones (**Campagnolo et al., 2000; Kadir and Ismail, 1997**).

**Taraneh, et al. (2008)** studied the inhibition of the crystallization and the point of melting of the Iranian raw oil using the rheological properties with the average scale of API gravity (American Petroleum

Institute) and determined that the improvement of the flow depends on the molecular weight and the amount of asphaltene in the sample.

**Lucas et al. (2004)** studied a new pour point reducing additive. The method used to assess the cloud point of the oil samples was adapted from **ASTM Method D97/93 (1993)** procedure which consists in the determination of WAT when oil flow is not only under gravity action. **Kané et al. (2004)** evaluated the amount of crystalline materials as a function of temperature by using the DSC method. Additionally, steady viscosities were measured under various shear rates and at constant temperatures, aiming to understand the rheological behavior. Rheological modifications were attributed to changes in morphology of small paraffin crystallites in agreement with transmission electron microscopy observations.

**Jiang et al. (2001)** evaluated the benefits of the use of a temperature modulated differential scanning calorimetry (TMDSC). According to these authors, in a conventional DSC experiment the sample is subjected to a linear heating or cooling temperature rate, whereas in TMDSC a periodic (usually sinusoidal) temperature modulation is superimposed on a constant underlying heating or cooling rate. They showed that the changes in the ADSC signals exhibit excellent correlations with WATs measured using conventional differential scanning calorimetry. **Elsharkawya et al. (2000)** compared the values of WAT obtained by viscometry and DSC method. They concluded that the viscometry method underestimates the WAT value.

In this work it is made a comparison of WAT values obtained by photoelectric signal and viscometry, using paraffin/solvent systems. The photoelectric signal uses a relatively simple methodology and makes possible to visualize the temperature at which the first wax crystals are formed (**Santana, 2005**).

## 2. Materials and methods

### 2.1 Materials

In the experimental procedure was used raw paraffin (RLAM 140/145-1) dissolved in the following solvents: turpentine, diesel, N-paraffin, naphtha-petrochemical, hexane, and LCO (light cycle oil), all kindly supplied by RLAM (Landulpho Alves Refinery – PETROBRAS – Bahia-Brazil).

The standard cloud-point test method (D-2500-98) developed by ASTM is the most routinely used to determine the WAT temperature. According to this test, 40 mL of the fuel is placed in a test jar that is cooled in an isothermal bath. The temperature of paraffin appearance is determined by direct visualization of crystals formed in the liquid phase. The temperature at which wax formation is initially observed is the cloud point.

### 2.2 Photoelectric Signal Method

The experiments to determine WAT were accomplished using the following paraffin:solvent ratios: 1:99, 5:95, 10:90, 15:85, 20:80, 30:70, 40:60, 50:50, and 60:40 (wt.%).

For the obtaining of WAT curves, using the variation of photoelectric signal (PS), it was used a DL50 Mettler Toledo Phototrode (error 0.5%). The equipment has an spectrum that transforms the energy emitted into the experimental solution in a photoelectric signal which presents modifications according to changes occurring in the bulk solution, during sample cooling (wax crystal formation). The heating and cooling system (thermostatic bath) was connected to the phototrode, with reactor agitation speed settled in 950 rpm during all experiments.

The photoelectric signal and temperature readings were carried out during sample cooling, from 60 to 5°C (0.1°C/min), until voltage stabilization. Before each experimental run, the equipment was calibrated with distilled water at room temperature (26 °C) to obtain 100% of light passing through the sensor. Using the experimental data, plots of the ratio of photoelectric signal and its maximal value ( $PS/PS_{max}$ ) versus temperature (T) can be obtained. The maximal PS value corresponds to the readings at 60 °C, assuring that all paraffin present in the system is solubilized. The WAT value was determined as shown in Figure 1.

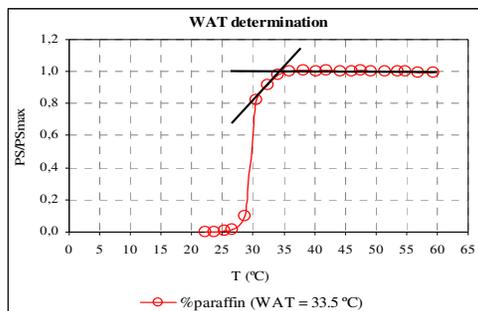


Figure 1. Determination of the WAT value by photoelectric signal method.

### 2.3 Rheological method

The rheological study was made using a Brookfield Rheometer (RS 2000), connected to a thermostatic bath. Readings of viscosity were accomplished at each decrease of 2°C, from 60 to 15°C, with 0.1° C/min cooling rate. In these experiments the temperature was not decreased until 5°C, as in the photoelectric signal study, due to limitations of the used equipment to make readings at low temperatures and high viscosities. The paraffin concentrations evaluated were: 1, 5 and 10 wt.%. Values higher than 10 wt.% were not evaluated due to the high viscosity. The deviation observed in the plots of viscosity versus temperature, caused by the precipitation of solid material, was used to define the WAT value (Giordani, 1993). The WAT value was determined as shown in Figure 2.

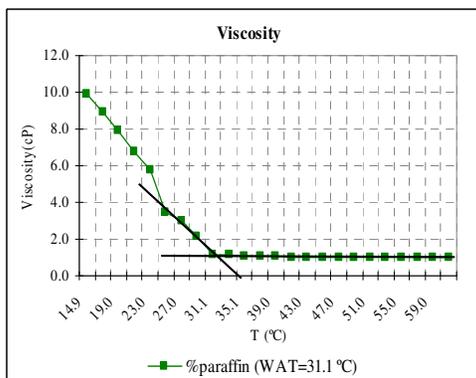
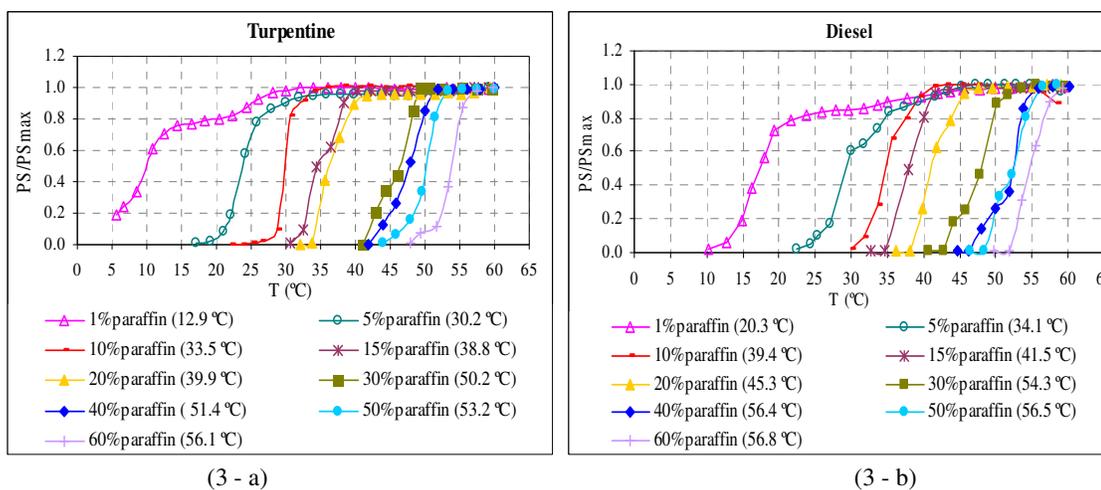


Figure 2. Determination of the WAT value by viscometry.

## 3. Results and discussion

### 3.1 WAT determination by using the photoelectric method

Figure 3 (a - f) presents the plots of the ratio of photoelectric signal and its maximal value ( $PS/PS_{max}$ ) versus temperature (T), from which can be obtained the WAT values. The determination of WAT is made in the nucleation, the first phase of paraffin crystallization, where the first crystals appear when the paraffin:solvent system is cooled (Figure 1).



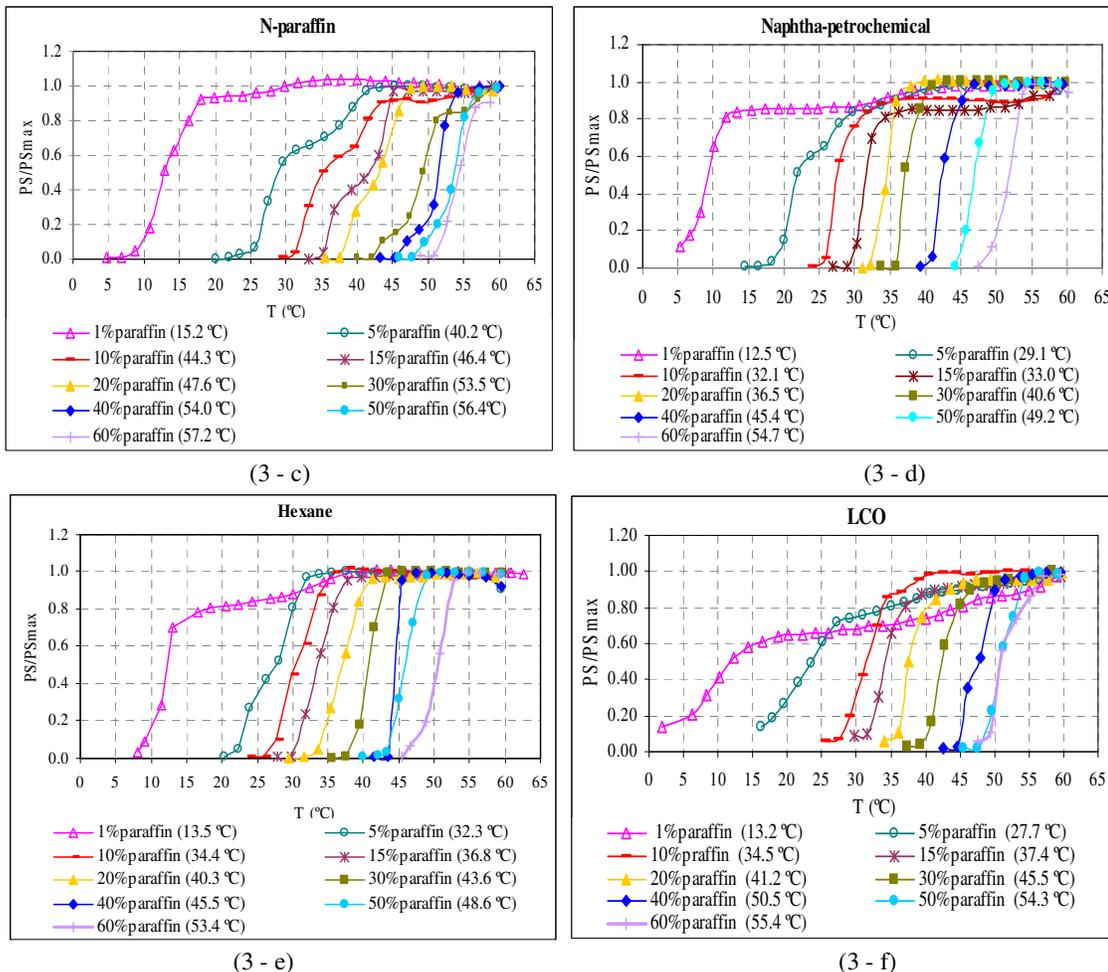


Figure 3. Determination of WAT by photoelectric signal for the used solvents (turpentine (a), diesel (b), N-paraffin (c), naphtha-petrochemical (d), hexane (e) and LCO (f), respectively). Values of WAT placed within brackets.

From analyses of Figure 3 (a - f) it can be observed that the photoelectric signal increases with increasing temperature. This behavior occurs because above the temperature where the paraffin crystals appear the environment shows transparency and the light pass through the material. When the WAT value is reached, the system becomes biphasic (solid-liquid), showing a translucent or even cloudy aspect and the photoelectric signal decreases significantly. It was observed during the experimental procedure that the photoelectric signal intensity was greater for hexane, n-paraffin, naphtha-petrochemical, and turpentine solvents, when compared with diesel and the LCO ones. The dark color of the two last solvents affects the passage of the photoelectric signal, thus diminishing its intensity. However this fact does not modify the interpretation of the obtained data, because the equipment is calibrated for each solvent, according to the conditions to be evaluated, being the formation of wax crystals readily identified.

From Figure 3 (a - f) it can also be observed that with increasing paraffin concentration the variation of the photoelectric signal occurs at highest temperatures, showing that the amount of paraffin present in the system has direct influence in the temperature where the paraffin crystals start to form. This phenomenon can be explained by the solid-liquid equilibrium equation, Equation 1 (Won, 1986):

$$K_{SL} = \frac{s_i}{x_i} = \exp \left[ \frac{\Delta H^f}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_f} \right) + \frac{\Delta H^T}{RT} \left( 1 - \frac{T}{T_r} \right) \right] \quad (1)$$

Where:

- $K_{SL}$  – Solid-Liquid equilibrium constant, dimensionless;
- $s_i$  - mole fraction of component i (paraffin) in solid phase, dimensionless;
- $x_i$  - mole fraction of component i (paraffin) in liquid phase, dimensionless;

T – Equilibrium temperature - (WAT), K;  
 $T_f$  - Fusion temperature of paraffin, K;  
 $T_T$  – Temperature of phase transition, K;  
 $\Delta H_f$  – Enthalpy of fusion, cal.mole<sup>-1</sup>;  
 $\Delta H_T$  - Enthalpy of phase's transition, cal.mole<sup>-1</sup>.

For systems where the solid is solvent free ( $s_i = 1$ ) it can be observed that  $x_i$  is proportional to T, then the WAT temperature increases with increasing concentration of paraffin in the system.

For all studied systems, hexane is the only solvent that is pure. All of the others are a mixture of many hydrocarbons in different proportions. When systems with 1 wt.% paraffin were cooled, the values obtained by photoelectric signal represents the crystallization of bigger carbon chains, it means, the turbidity temperature of the solvent itself. For hexane, the WAT value obtained is representative because the turbidity temperature is - 94 °C.

Figure 4 shows the WAT values obtained by photoelectric signal versus paraffin concentration (%) for each studied solvent. It can be observed that the smallest values for WAT were obtained with petrochemical naphtha and turpentine, probably due to the affinity and interaction of paraffin with the predominant linear hydrocarbon chains of these solvents. For hexane, due to its high vapor pressure, the obtaining of the experimental data turns difficult due to its high volatility. The other studied solvents showed similar WAT values, however, due to the technical viability and easy availability, turpentine was recommended as solvent for paraffin precipitation control in field application.

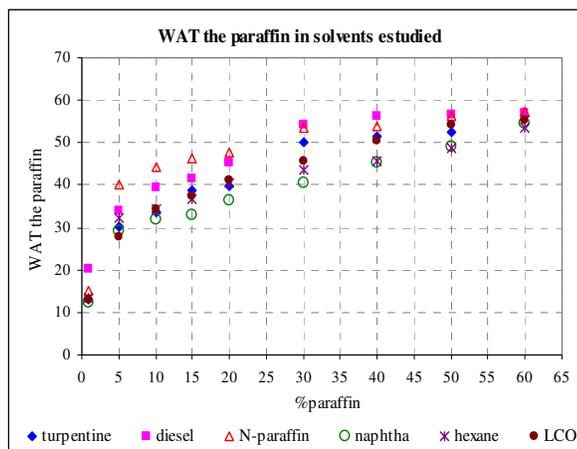
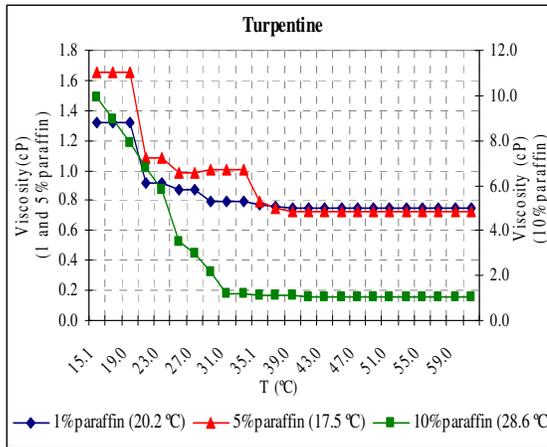


Figure 4: Curves of WAT of paraffin with the studied solvents obtained by photoelectric signal.

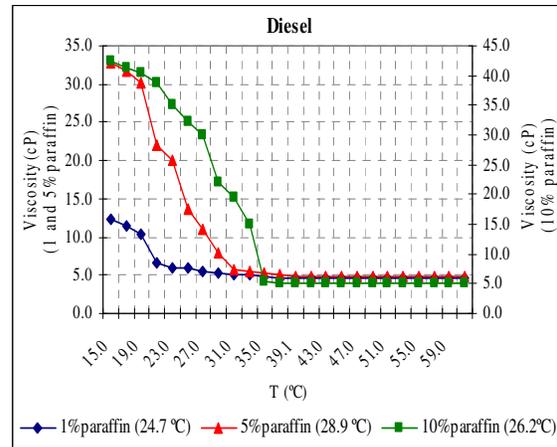
### 3.2 Determination of WAT by viscometry

To determine the WAT values by viscometry, the same solvents were used. As explained in the experimental section, paraffin concentration was varied in 1, 5 and 10 wt.%. Therefore, these paraffin concentrations will be used to compare the WAT values obtained by viscometry and photoelectric signal.

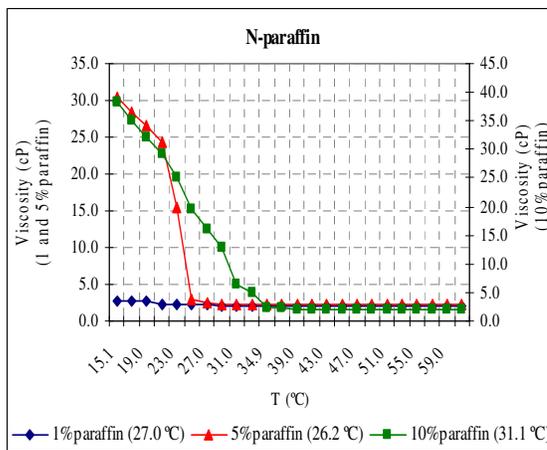
The plots of viscosity versus temperature for the systems paraffin/solvent are shown in Figure 5. The WAT values were determined graphically, corresponding to the inflection point of each curve.



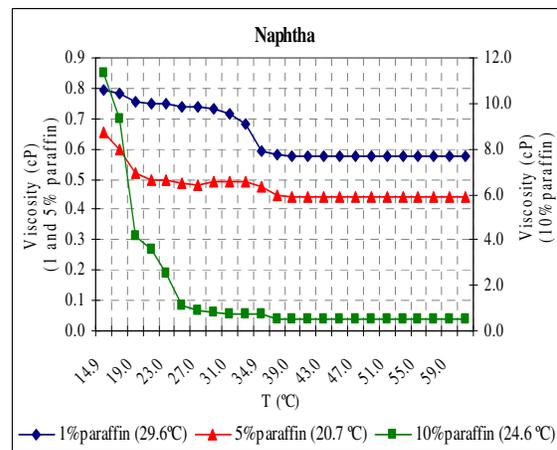
(5 - a)



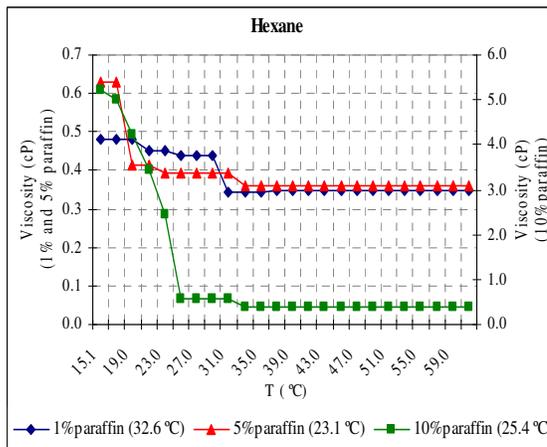
(5 - b)



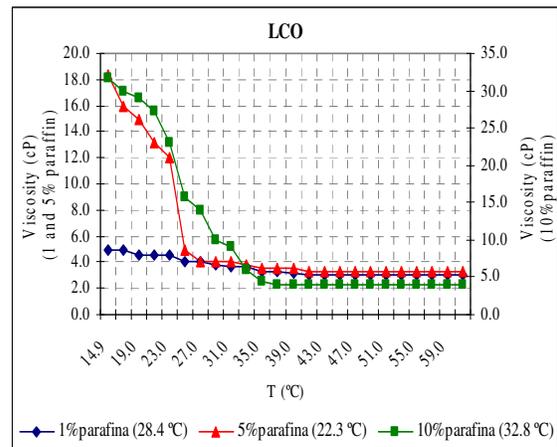
(5 - c)



(5- d)



(5 - e)



(5 - f)

Figure 5. Plots of viscosity versus temperature for systems with 1, 5, and 10 wt.% paraffin in the solvents: turpentine (a), diesel (b), N-paraffin (c), naphtha-petrochemical (d), hexane (e) and LCO (f), respectively.

Viscosity values were quantified through shear tension measurements (0 - 4100 s<sup>-1</sup> shear rate). In cases where viscosity values were not proportional to shear rate, more adequate models were applied to obtain the quantification of the viscosity. The models used in this research were: Ostwald de Waale (Power), Bingham model or Ideal plastic and the Herschell-Buckley model (Machado, 2002).

As observed for photoelectric signal, the WAT value increases with increasing paraffin concentration. Table 1 shows the WAT values obtained by viscometry and photoelectric signal. As can be noticed, the highest

standard deviation values were obtained with low paraffin concentrations, indicating a greater sensitivity of photoelectric signal method to determine WAT values.

Table 1. WAT of the studied systems by photoelectric signal (PS) and viscometry methods.

% paraffin	WAT (°C) Turpentine			WAT (°C) Diesel			WAT (°C) N-paraffin		
	PS	Viscosity	SD	PS	Viscosity	SD	PS	Viscosity	SD
1	12.9	20.2	5.2	20.3	24.7	3.1	15.2	27.0	8.3
5	30.2	17.5	9.0	34.1	28.9	3.7	43.5	26.2	12.2
10	33.5	28.6	3.5	40.6	38.7	1.3	44.3	31.1	9.3
% paraffin	WAT (°C) Naphtha			WAT (°C) Hexane			WAT (°C) LCO		
	PS	Viscosity	SD	PS	Viscosity	SD	PS	Viscosity	SD
1	12.5	29.6	12.0	13.5	32.6	13.5	13.2	28.4	10.7
5	29.1	20.7	6.0	32.3	23.1	6.5	27.7	22.3	3.8
10	32.1	24.6	5.3	35.3	25.4	7.0	34.5	32.8	1.2

\* Standard deviation

It is important to point out that the WAT by viscometry is identified only when the amount of wax crystals formed in the system is enough to modify viscosity whereas by photoelectric signal it is identified as soon as the crystals are formed, thus justifying the variation in WAT values obtained by the evaluated methods.

Determination of WAT by viscometry, when was used 1 wt.% paraffin, was not representative because the variation obtained in viscosity is very low, interfering directly in the interpretation of the data used to obtain WAT value.

#### 4. Conclusions

The results presented in this paper indicate that the use of viscometry to determine WAT values has a very low sensibility, showing values that are lower than the real ones. In the case of photoelectric signal method, the WAT values are greater because this method is able to identify the solid phase as soon as it is formed, representing better the solid-liquid presence in solvent/paraffin systems.

#### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to FINEP/CTPETRO through the Human Resources Program of the National Petroleum Agency (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - PRH-ANP 14) for the financial support given to this research and also to PETROBRAS (CENPES) and the Postgraduate Program in Chemical Engineering of UFRN (PPGEQ).

#### 5. References

- ASTM D97-93. Standart Test Method for Pour Point of Petroleum Products, 1993.  
 ASTM D97-96. Annual book of ASTM Standart. vol.05.01.1998.  
 BELLO, O. O.; ADEMEDI, B. T.; AKINYEMI, P. O. Xylene Based Inhibitor Solves Crude Oil Wax Problems in Niger Delta Pipeline. **Oil & Gas Journal**. v. 14, p. 56-59, March 2005.  
 BRÜNING, I. M. R., "Estudo do Abaixamento do Ponto de Fluidez de Óleos Baianos Altamente Parafínicos", Comunicação Técnica – CENPES/ PETROBRAS – 674S – p.12801, 1990.  
 CAMPAGNOLO, E. A.; SANTOS, R. W. F.; BRANCO, V. A. M. Method and apparatus for determining the wax appearance temperature off paraffinic petroleum oils. **PETRÓLEO BRASILEIRO SA – PETROBRAS**. Rio de Janeiro – RJ - Brazil. C.I. BR n. DI 6035706. Jan., 1994 WO9520153 WO 14 Mar., 2000. Patent Storm, 14 March 2000.  
 COTO, B.; MATOS, C.; PENA, J. L.; ESPADA, J. J.; MARÍA, R. D. A new method for the determination of wax precipitation from non-diluted crude oil by fractional precipitation. **Fuel**, Madrid, v. 87, p. 2090-2094, 15 jan. 2008.  
 ELSHARKAWY, A. M.; AL-SAHAF, T. A. and FAHIM, M. A. Wax deposition from Middle East crudes. **Fuel**, Kuwait, v. 79, p. 1047-1055, 2000.  
 GIORDANI, D. S. **Estudo do equilíbrio de fases sólido-líquido em sistemas modelo de hidrocarbonetos de alto peso molecular**. 1993. 134 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, Brazil 1993 (In Portuguese).

- JIANG, Z., IMRIE, C.T., HUTCHINSON, J.M. Measurement of the wax appearance temperatures of crude oils by temperature modulated differential scanning calorimetry. **Fuel**, Scotland, v. 80, p. 367-371, 22 May 2001.
- KANÉ, M.; DJABOUROV, M.; VOLLE, J-L. Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions. **Fuel**, Paris, v. 83, p. 1591-1605, February 2004.
- KADIR, A. A. A. and ISMAIL, I. In: REGIONAL SYMPOSIUM ON CHEMICAL ENGINEERING. 1997, Johore Bahru. **Determination of crystallization of waxy crude and the influence of diluents**. Johore Bahru: Universiti Teknologi Malaysia, 1997.
- KOK, M. V.; LÉTOFFÉ, J-M.; CLAUDY, P.; MARTIN, D.; GARCIN, M. and VOLLET, J-L. Comparison of wax appearance temperature of crude oils by differential scanning calorimetry, thermosmicroscopy and viscometry. **Fuel**, Villeurbanne, v.75, n.7, p. 787-790, 1996.
- LUCAS, E. F.; SILVA, C. X. and ÁLVARES D. R. S. New Additives for the Pour Point Reduction of Petroleum Middle Distillates. **Energy & Fuels**, Rio de Janeiro, v.18, n.3, p.599-604, May/Jun 2004.
- MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos: ênfase na indústria de petróleo. Interciência: Petrobrás, 2002.
- OLIVEIRA, R. C. G; CARVALHO, C. H. M.; OLIVEIRA, M. C. K. Como aumentar a capacidade de transferência de petróleos em oleodutos. Bol. téc. Petrobras, Rio de Janeiro, 43 (2): 92-99, abr./jun. 2000.
- OLIVEIRA, R. C. G. and CARVALHO, C. H. M. Influência do tipo de emulsão sobre o escoamento e o processo de deposição orgânica de petróleos. Boletim técnico. Petrobrás. Rio de Janeiro, v. 41, n.3/4, p. 153-159, jul./dez. 1998.
- SANTANA, E. A. **Avaliação da temperatura de cristalização da parafina em sistemas: parafina, solvente e tensoativo**. 118p. 2005. Dissertação (Mestrado). Curso de Engenharia Química, DEQ/PPGEQ. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Brazil, 2005 (In Portuguese).
- TARANEH, J. B.; RAHMATOLLAH, G.; HASSAN, A. and ALIREZA, D. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. **Fuel processing technology**. Tehran, v. 89, p.973 – 977, 14 March 2008.
- WON, K.W. Thermodynamics for Solid-liquid-Vapor Equilibrium: Wax Phase Formation from Heavy Hydrocarbon Mixture, **Fluid Phase Equilibrium**, v. 30, p 265-279, 1986.