

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
POLÍMEROS

FILIPE GIUDICE D'AVILA

**INFLUÊNCIA DO ESTADO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS SOBRE A
CRISTALIZAÇÃO DAS PARAFINAS E SOBRE A EFICIÊNCIA DO
POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) COMO MODIFICADOR DA
CRISTALIZAÇÃO**

Rio de Janeiro
2019

FILIPE GIUDICE D'AVILA

**INFLUÊNCIA DO ESTADO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS SOBRE A
CRISTALIZAÇÃO DAS PARAFINAS E SOBRE A EFICIÊNCIA DO POLI(ETILENO-
CO-ACETATO DE VINILA) COMO MODIFICADOR DA CRISTALIZAÇÃO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Orientadora: Prof^a Elizabete Fernandes Lucas

Coorientadora: D.Sc. Carla Michele Frota da Silva

Rio de Janeiro

2019

CIP - Catalogação na Publicação

D259i D'Avila, Filipe Giudice
Influência do Estado de Agregação dos Asfaltenos
sobre a Cristalização das Parafinas e sobre a
Eficiência do Poli(Etileno-co-Acetato de Vinila)
como Modificador da Cristalização / Filipe Giudice
D'Avila. -- Rio de Janeiro, 2019.
114 f.

Orientadora: Elizabete Fernandes Lucas.
Coorientadora: Carla Michele Frota da Silva.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2019.

1. TIAC. 2. Aditivo Polimérico. 3. Asfaltenos.
4. EVA10. I. Lucas, Elizabete Fernandes, orient.
II. da Silva, Carla Michele Frota, coorient. III.
Título.

FILIPPE GIUDICE D'AVILA

**INFLUÊNCIA DO ESTADO DE AGREGAÇÃO DOS ASFALTENOS SOBRE A
CRISTALIZAÇÃO DAS PARAFINAS E SOBRE A EFICIÊNCIA DO
POLI(ETILENO-CO-ACETATO DE VINILA) COMO MODIFICADOR DA
CRISTALIZAÇÃO**

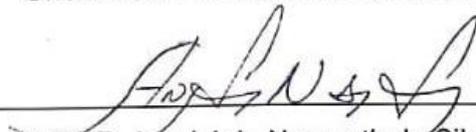
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros.

Aprovada em: 07/08/2019

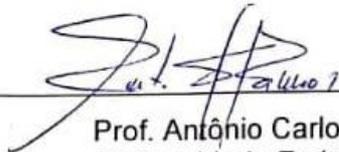
BANCA EXAMINADORA



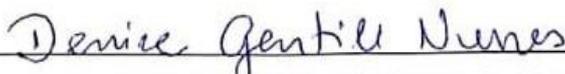
Prof.ª Elizabete Fernandes Lucas, D. Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador/Presidente da Banca Examinadora



Prof.ª Ana Lúcia Nazareth da Silva, D. Sc.
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ



Prof. Antônio Carlos da Silva Ramos, D. Sc.
Universidade Federal de Pelotas – UFPel.



Prof.ª Denise Gentili Nunes, D. Sc.
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca – CEFET/RJ

Dedico este trabalho a toda minha família, pelo carinho, pelo apoio incondicional e pela compreensão.

AGRADECIMENTOS

À minha família, pelo apoio incondicional, em especial a minha mãe pelos ensinamentos, ao meu irmão pelas palavras de incentivo, e a minha namorada por todo o apoio, carinho e companheirismo durante todo o período.

As minhas orientadoras Prof. Dr^a. Elizabete F. Lucas e D.Sc. Carla Michele Frota da Silva pela paciência e tempo dedicados a mim. Além de todo o apoio e comprometimento mantido nas etapas finais de concretização deste trabalho.

Aos integrantes do laboratório LMCP: Suzanny Paiva, Rita Nunes, Tatiana Loureiro, Luiz Palermo, Assis Koppe, Fernando Sabino, Izabel dos Santos, Jarlene Silva, Leonardo Ferreira e Pedro Danenhauer pelos momentos de descontração e pelo apoio. Agradeço, em especial, aos colegas Paulo Cristiano da Rocha, Maximiliano Martins, Leidiane Guimarães e Letícia Steckel, pela força, paciência e atenção dada durante toda a fase experimental deste trabalho e pelas palavras de incentivo.

Aos meus amigos Raphael Khaled, Raphael Freire, Mateus Corrêa e Lucas Trentin, que mesmo distantes mantiveram o apoio nos momentos mais necessários.

Aos meus familiares e amigos, Fernando Mega, Nicolas Mega, Jeanete Marzullo e Jorge Júnior, que me receberam e que facilitaram esse período de adaptação ao Rio de Janeiro.

A CAPES pelo apoio financeiro durante o curso de pós-graduação. À Universidade Federal do Rio de Janeiro, em especial ao Instituto de Macromoléculas e ao Laboratório de Moléculas e Coloides do Petróleo, pela oportunidade.

A todos os professores da graduação e pós-graduação, que muito contribuíram para aquisição de conhecimento que me levaram ao desenvolvimento e crescimento pessoal e profissional. Muito obrigado a todos!

“Nada importa além da sua vontade de ser bem-sucedido. Não importa sua raça, história ou status social.”

(William McRaven)

RESUMO

O petróleo, durante o escoamento do reservatório até a unidade de produção, está sujeito a grandes variações nas condições de pressão e temperatura. Essas variações podem propiciar a formação de depósitos parafínicos, porém, o que pode ser observado, comumente, é a deposição de misturas contendo parafinas, asfaltenos e, em alguns casos, areias nos dutos e em equipamentos de produção. A indústria tem recorrido a métodos corretivos, preditivos ou preventivos como meio de controlar essa problemática. Dentre os métodos preventivos destaca-se a utilização de aditivos inibidores da formação de depósitos parafínicos, onde podem ser incluídos os aditivos poliméricos. No entanto, existem poucos estudos relacionados à influência dos asfaltenos e do estado de agregação destes sobre o processo de cristalização das parafinas e sobre o desempenho dos aditivos poliméricos. O objetivo do presente trabalho é avaliar a influência do estado de agregação dos asfaltenos na cristalização das parafinas e na eficiência de polímeros à base de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) como redutores da deposição de parafinas. Os estudos foram conduzidos sob diferentes condições de pressão, utilizando sistemas-modelo e as técnicas de microcalorimetria e reologia. Os sistemas-modelo utilizados tiveram variações quanto a: (i) concentração de asfaltenos (variando de 0,05% a 5%), (ii) concentração de aditivos (variando de 0,05 % m/v a 0,1 % m/v) e (iii) quanto aos solventes (tolueno e n-heptano) e suas proporções. Os resultados dos ensaios reológicos mostram que os asfaltenos atuam na redução da viscosidade dos sistemas, abaixo da TIAC, independente de seu estado de agregação, quando comparado ao comportamento do respectivo sistema sem a presença de asfaltenos. Observa-se, por meio da microcalorimetria, que a TIAC não variou para o sistema preparado somente com tolueno (estado disperso), sugerindo que a presença de asfaltenos nesse estado não afeta a TIAC das parafinas. Os ensaios com os asfaltenos, nos estágios de agregação estudados, provocam uma redução da TIAC de aproximadamente 3 °C quando comparados aos mesmos sistemas sem asfaltenos. Quanto à influência dos asfaltenos sobre o desempenho do aditivo EVA10, foi possível verificar um efeito sinérgico, tanto com os asfaltenos no estado disperso (em tolueno), quanto com os asfaltenos em estados de agregação.

Palavras-chave: TIAC. Aditivo Polimérico. Asfaltenos. EVA10.

ABSTRACT

The oil, during the flow from the reservoir to the production unit, is subject to large variations in pressure and temperature conditions. These variations may lead to the formation of paraffin deposits, but it can be commonly observed the deposition of mixtures containing paraffins, asphaltenes and, in some cases, sand in the ducts and production equipment. The Industry has resorted to corrective, predictive or preventive methods as alternatives to control this problem. Considering the preventive methods, the use of additives that inhibit the formation of paraffin deposits are very common, where polymeric additives are included. However, there are few studies related to the influence of asphaltenes and their aggregation state on the paraffin crystallization process and about the performance of polymeric additives. The purpose of this Master's Dissertation is to evaluate the influence of asphaltenes aggregation state on paraffin crystallization and on the efficiency of poly (ethylene-vinyl acetate) (EVA) - based polymers as paraffin deposition reducers. Studies were conducted under different pressure conditions using model systems and microcalorimetry and rheology techniques. The model systems used had variations in: (i) asphaltenes concentration (ranging from 0.05% to 5%), (ii) additives concentration (ranging from 0.05% m / v and 0.1% m / (iii) solvents (toluene and n-heptane) and their proportions. The results of rheological tests show that asphaltenes act to reduce the system viscosity below TIAC, regardless of their aggregation state, when compared to the behavior of the system without asphaltenes. It is observed by microcalorimetry that the WAT did not change for the system prepared with toluene only (dispersed state), suggesting that the presence of asphaltenes in this state does not affect the paraffin TIAC. In the tests with asphaltene regarding the aggregation stages, cause a WAT reduction of ~ 3 °C when compared to the same systems without asphaltenes. About the influence of asphaltenes on the performance of the additive EVA10, it was possible to verify an effect synergistic, both with dispersed asphaltenes (in toluene) and with aggregated asphaltenes.

Keywords: WAT. Polymer Additive. Asphaltenes. EVA10.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Esquema formação e organização de núcleos de parafina.....	23
Figura 2 – Viscosidade em função da temperatura: a) Sistema-modelo (30% de parafina dissolvida em decano e 20% de asfalteno dissolvido em 1-metilnaftaleno); b) Petróleo bruto.....	25
Figura 3 – Curva de microcalorimetria (μ DSC).....	26
Figura 4 – Diagrama do empacotamento e estrutura molecular do ciclohexenona pentaeritritol cetil.....	27
Figura 5 – Microscopia de amostra de hidrocarboneto saturado (esquerda) e de amostra tratada com ciclohexenona pentaeritritol cetil (direita).	28
Figura 6 – Estrutura química de copolímeros do tipo pente. (a) MAC, (b) AMAC, (c) NMAC.....	29
Figura 7 – Estrutura molecular do poli(oleato de hexila-co-maleimida hexadecila-co-oleato de n-alquila).....	30
Figura 8 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) de cristais de parafinas – a) após 30 min – b) após 240 min – c) com EVA após 30 min – d) com EVA após 240 min.....	30
Figura 9 - Curvas de DSC para amostras sem aditivos, com 100 ppm de POA e com 100 ppm de partículas híbridas.	31
Figura 10 – Processo de obtenção da poliaminoamida.....	32
Figura 11 – Imagens de microscopia óptica, lado esquerdo sistema-modelo sem adição de aditivo e lado direito sistema-modelo em presença do aditivo.....	33
Figura 12 – Variação na TIAC para diferentes concentrações de EVA25.....	33
Figura 13 – Microscopia óptica dos sistema-modelo: (a) puro e (b) com 0,25% de asfaltenos.....	34
Figura 14 – Micrografias do asfalteno (pontos pretos) a 40 °C em uma mistura de petróleos submetidos a agitação durante diferentes períodos (1h, 12h, 24h e 48h).	35
Figura 15 – Variação da temperatura de gelificação para misturas de petróleo bruto em diferentes tempos de duração: (a) com o asfalteno agregado removido; (b) com o asfalteno agregado.....	35
Figura 16 – Taxa média de deposição de parafinas em 48h versus a concentração de asfalteno utilizando dedo frio nas temperaturas iguais a 35 °C e a 33,5 °C com velocidade de agitação de 300 rpm.....	36

Figura 17 – (a) Curvas de solubilidade das parafinas no petróleo com diferentes concentrações de asfalto medidas por DSC; (b) concentração de parafinas dissolvida a 35 ° C no petróleo.....	37
Figura 18 – Resumo do fluxo de preparo de uma solução mãe.....	42
Figura 19 – Exemplo de preparo de solução.....	42
Figura 20 – Representação de uma célula padrão.....	44
Figura 21 – Célula para análises em alta pressão e o conjunto de tampas para vedação no equipamento.....	44
Figura 22 – Representação de uma curva de μ DSC.....	45
Figura 23 – Exemplo meramente ilustrativo para determinação da TIAC por reologia.....	46
Figura 24 – Espectro de absorção de infravermelho da amostra de asfaltenos C71.	47
Figura 25 – Curva de absorbância em função do volume de n-heptano adicionado ao sistema-modelo. Os símbolos utilizados identificam pontos específicos da curva com diferentes proporções de tolueno e n-heptano (T/H).....	48
Figura 26 – Variação nos valores de entalpia de cristalização e de TIAC em função do tempo de preparo do sistema-modelo de parafina 56-58, sob pressão atmosférica.	49
Figura 27 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a: (a) 5% m/v e (b) 10% m/v.	50
Figura 28 – Viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v em tolueno, na pressão atmosférica.	51
Figura 29 – Viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v em proporções variadas de tolueno/n-heptano, na pressão atmosférica.....	53
Figura 30 – Micrografia do sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v em proporções variadas de tolueno/n-heptano, a 0 °C: (a) 100T/0H; (b) 45T/55H; (c) 30T/70H; e (d) 0T/100H.....	54
Figura 31 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em tolueno, contendo 0,00, 0,05 e 0,5 % m/v de asfaltenos C71, na pressão atmosférica.	55
Figura 32 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em diferentes proporções de tolueno e n-heptano, contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na pressão atmosférica.	57
Figura 33 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, com e sem a presença de 0,5 % m/v de asfaltenos, na	

pressão atmosférica, em diferentes proporções de tolueno/n-heptano (T/H): (a) 100T/0H; (b) 45T/55H; (c) 40T/60H; e (d) 30T/70H.....57

Figura 34 – Micrografia do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em diferentes proporções de tolueno e n-heptano, a 5°C: (a)(b) 100T/0H; (c)(d) 45T/55H; (e)(f) 30T/70H, a direita os sistemas contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na pressão atmosférica.....59

Figura 35 – Micrografia do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos em diferentes proporções de tolueno e n-heptano, a 5°C: (a)(b) 45T/55H; (c)(d) 30T/70H, a esquerda micrografias de campo claro e a esquerda em campo escuro.....60

Figura 36 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v: (a) puro e (b) adicionados 0,05 % m/v EVA10.61

Figura 37 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em tolueno, com e sem a adição de de 0,05 e 0,1 %m/v de EVA10, na pressão atmosférica.62

Figura 38 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em diferentes proporções de tolueno e n-heptano, contendo 0,05 % m/v de EVA10, na pressão atmosférica.....63

Figura 39 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em tolueno puro, na pressão atmosférica: (i) sem adição de outras moléculas, (ii) com adição de 0,05 %m/v de EVA10, (iii) com adição de 0,5 %m/v de asfaltenos e (iv) com adição de 0,05 %m/v de EVA10 e 0,5 %m/v de asfaltenos.....64

Figura 40 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v na pressão atmosférica, em diferentes proporções de tolueno/n-heptano (T/H): (i) sem adição de outras moléculas, (ii) com adição de 0,05 %m/v de de asfaltenos, em diferentes proporções de tolueno/n-heptano (T/H): (a) 45T/55H e (b) 30T/70H.....65

Figura 41 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para o sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v em tolueno, a 150 bar pressurizado com N₂.66

Figura 42 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno, pressurizado com CH₄ a: (a) 50 bar e (b) 150 bar.....67

Figura 43 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o parafina 53-57 em óleo mineral, a 5% m/v na pressão atmosférica, utilizando sensor de pressão (PZ37) nas taxas de cisalhamento: 10 s⁻¹, 50 s⁻¹ e 100 s⁻¹.71

Figura 44 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v com duplicata.83

Figura 45 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 10% m/v com duplicata.	84
Figura 46 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v na proporção de 45/55 (tolueno/n-heptano).	85
Figura 47 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v na proporção de 40/60 (tolueno/n-heptano) com duplicata	86
Figura 48 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, na proporção de 30/70 (tolueno/n-heptano) com duplicata.	87
Figura 49 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, com duplicata	88
Figura 50 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	89
Figura 51 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 40/60 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	90
Figura 52 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	91
Figura 53 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,05 %m/v de EVA10 com duplicata.....	92
Figura 54 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	93
Figura 55 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 40/60 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	94
Figura 56 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	95
Figura 57 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	96

Figura 58 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	97
Figura 59 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno, pressurizado com 150 bar de N ₂ , com duplicata.	98
Figura 60 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em n-heptano, pressurizado com 150 bar de N ₂ , com duplicata.	99
Figura 61 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno e com 0,5 %m/v de asfalteno, pressurizado com 150 bar de N ₂ , com duplicata.	100
Figura 62 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno e com 0,05 %m/v de EVA10, pressurizado com 150 bar de N ₂ , com duplicata.	101
Figura 63 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno, com 0,5 %m/v de asfalteno e com 0,05 %m/v de EVA10, pressurizado com 150 bar de N ₂ , com duplicata.	102
Figura 64 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno, pressurizado com 150 bar de CH ₄ , com duplicata.	103
Figura 65 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, na proporção de 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	104
Figura 66 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, na proporção de 40/60 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	105
Figura 67 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, na proporção de 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	106
Figura 68 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, em n-heptano, com duplicata.	107
Figura 69 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, com duplicata.	108
Figura 70 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,05 % m/v de EVA10, com duplicata.	109

Figura 71 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 %m/v de EVA10, com duplicata	110
Figura 72 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.....	111
Figura 73 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.....	112
Figura 74 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 % m/v de EVA10, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	113
Figura 75 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH ₄ , para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 % m/v de EVA10, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.	114
Figura 76 – Distribuição de tamanho da parafina com ponto de fusão na faixa de 53 - 57°C por GC.....	116
Figura 77 – Distribuição de tamanho da parafina com ponto de fusão na faixa de 56 - 58°C por GC.....	116

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Proporções de aluminato de sódio e éster fosfórico utilizado.....	32
Tabela 2 – Resultados da análise de DSC para sistema sem aditivo e com adição de 200 ppm de aditivos.	32
Tabela 3 – Resultados de TIAC e ponto de fluidez para sistema-modelo (10% m/v de parafina em mistura de solvente) e na presença de asfaltenos em diferente concentrações	34
Tabela 4 – Proporção das misturas de solventes utilizadas no preparo dos sistemas-modelo.....	41
Tabela 5 – Valores de TIAC e ΔH_c , por μ DSC, dos sistemas-modelo de parafinas 53-57 a 5% m/v em diferentes proporções de tolueno/n-heptano, na pressão atmosférica.	52
Tabela 6 – TIAC e ΔH do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, em diferentes proporções de tolueno e n-heptano como solvente, na presença de 0,5 %m/v de asfaltenos, na pressão atmosférica.....	56
Tabela 7 – TIAC e ΔH do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, em diferentes proporções de tolueno e n-heptano como solvente, na presença de 0,05 %m/v EVA10, na pressão atmosférica.	63
Tabela 8 – TIAC e ΔH do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, em diferentes proporções de tolueno e n-heptano como solvente, na presença de 0,5 %m/v de asfaltenos e de 0,05 %m/v EVA10, na pressão atmosférica.	64
Tabela 9 – TIAC e entalpia de cristalização obtidas para os sistemas-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, sem e com pressão (150 bar com N ₂ ou CH ₄), com e sem adição de outros componentes (asfaltenos e/ou EVA10).....	68
Tabela 10 – Teor de n-parafinas e UCM por tamanho de cadeia.....	115

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	19
2.	FRAÇÕES PESADAS	20
2.1	ASFALTENOS E RESINAS	21
2.2	PARAFINAS	21
2.3	SOLUBILIDADE DE PARAFINAS	22
3.	TEMPERATURA DE APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC) E INIBIÇÃO DE FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS	23
4.	OBJETIVO	37
4.1	OBJETIVO GERAL	37
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	38
5.	MATERIAS E MÉTODOS	38
5.1	MATERIAIS E EQUIPAMENTOS	38
5.1.1	Materiais	38
5.1.2	Equipamentos e vidrarias específicas	39
5.2	METODOLOGIA	40
5.2.1	Extração dos asfaltenos	40
5.2.2	Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	40
5.2.3	Preparo dos sistemas-modelo	41
5.2.4	Determinação do início da precipitação de asfaltenos por espectrometria de infravermelho próximo (NIR)	43
5.2.5	Determinação de temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) utilizando HPμDSC	43
5.2.6	Reologia	45
5.2.7	Microscopia óptica	46
6.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
6.1	CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS	47
6.2	AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO	49
6.3	SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM TOLUENO NA PRESSÃO ATMOSFÉRICA	49
6.4	SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM MISTURAS DE SOLVENTES TOLUENO E N-HEPTANO, SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA	51
6.5	SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM SOLVENTE ADICIONADO DE ASFALTENOS, SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA	54

6.6	SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM SOLVENTE ADICIONADO DE EVA10, SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA.....	60
6.7	SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM SOLVENTE CONTENDO EVA10 E ASFALTENOS, SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA	63
6.8	SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM TOLUENO SOB PRESSÃO	66
7.	CONCLUSÕES	72
8.	SUGESTÕES	73
	REFERÊNCIAS	75
	APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS CURVAS μDSC SEM PRESSURIZAÇÃO	83
	APÊNDICE B – GRÁFICO DAS CURVAS DE μDSC SOB PRESSÃO	98
	ANEXO – CROMATOGRAMA DAS PARAFINAS	115

1. INTRODUÇÃO

A matriz energética mundial, com o advento de novas fontes energéticas, vem sofrendo grandes transformações. No entanto, a economia mundial ainda apresenta grande dependência da produção de petróleo. Tal dependência, tem fomentado o desenvolvimento tecnológico da indústria de óleo e gás visando a prospecção de petróleo em regiões ainda não exploradas e a redução do custo operacional nos chamados campos maduros. (TRINA; JOHANSEN, 2015).

A prospecção de petróleo, em especial *offshore*, exige que diversos desafios sejam estudados e superados pela indústria de E&P. Dentre esses desafios, a garantia de escoamento é uma das áreas de maior interesse da indústria de petróleo. Tal atenção pela área é influenciada, principalmente, devido à produção e ao transporte de petróleo em regiões com condições extremas de temperatura e pressão, realidade presente em grande parte dos campos *offshore* do Brasil.

Para a compreensão dos estudos de garantia de escoamento, deve-se ressaltar que o petróleo é uma mistura multicomponente. Nessa mistura encontram-se, geralmente compostos concentrados na faixa de 1 a 60 átomos de carbono, ou seja, desde frações leves, compostas por gases e hidrocarbonetos de baixa massa molar, até as frações pesadas que apresentam diferentes compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos. (GOEL et al., 2017). O petróleo, durante sua produção, é submetido a grandes variações de pressão e temperatura. Essas variações de condições podem afetar o equilíbrio termodinâmico da mistura e, desta forma, propiciar condições para que os componentes mais voláteis saiam de solução, enquanto alguns componentes, como as parafinas, sofram cristalização. (LIU et al., 2017).

A formação dos depósitos de parafina ao longo das linhas de transporte e escoamento é iniciada pelo processo de cristalização das parafinas. A formação desses depósitos, por sua vez, provoca o aumento da perda de carga e redução de vazão, levando a uma perda de produção ou até mesmo ao bloqueio total do escoamento. A grande maioria dos métodos para a remoção de sólidos são muito caros e podem necessitar da parada completa de produção. (FADAIRO et al., 2010; CHALA et al., 2018).

Existem formas de prevenir, de combater e de remediar esses tipos de depósitos parafínicos. Tais métodos podem ser classificados como:

- a. Preditivos: simuladores numéricos que buscam identificar condições que poderão provocar a precipitação de parafinas. (DUAN et al., 2017).
- b. Preventivos: isolamento das linhas, aquecimento das linhas, tanto eletricamente quanto via circulação de fluido em linhas multicamadas, utilização de aditivos químicos e aplicação de campos magnéticos. (SOUZA, 2014).
- c. Corretivos: podem ser subdivididos em remoção mecânica (utilizando *pigs*, raspadores ou facas) ou químicos como o método de limpeza SGN (sistema de geração de nitrogênio), o qual, por ação termoquímica, provoca a fusão da parafina. (VIEIRA, 2008; LASHKARBOLOOKI et al., 2011).

Dentre os métodos preventivos pode-se destacar a utilização de aditivos poliméricos. Este grupo de aditivos químicos pode atuar modificando a morfologia dos cristais e impedindo a aglomeração dos cristais já formados. (WEI, 2015). Dentre os polímeros empregados, o poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) e os copolímeros de metacrilatos de cadeia hidrocarbônica são propostos na literatura como inibidores de deposição de parafinas. No entanto, mesmo com os diferentes inibidores disponíveis, ainda se nota determinada especificidade em relação ao desempenho do aditivo em diferentes petróleos, uma vez que a ação dos inibidores pode ser afetada por características do petróleo como a presença de asfaltenos e de ácidos naftênicos. (OLIVEIRA et al., 2007; YANG et al., 2015).

Com base na problemática operacional e, conseqüentemente, econômica originada da deposição de parafinas, torna-se evidente a necessidade de compreender de forma mais clara a influência da composição do petróleo sobre o desempenho dos aditivos. Desta forma, a utilização de sistemas-modelo de parafinas, com diferentes composições, propicia condições para avaliar, de forma isolada, a influência da presença de frações presentes no petróleo sobre o fenômeno de cristalização das parafinas e sobre a atuação de poli(etileno-co-acetato de vinila) como redutor da TIAC.

2. FRAÇÕES PESADAS

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, sendo que algumas frações podem apresentar heteroátomos, como enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais como vanádio, níquel e ferro. Dessa forma, o conhecimento das características do óleo bruto é fundamental, visto que essas propriedades determinam seu valor no mercado e podem indicar a complexidade que será necessária na fase de refino. Tais

características são influenciadas, em parte, pela proporção de frações pesadas que estão contidas no óleo. Dentre essas frações destacam-se as parafinas e os asfaltenos. (GOEL et al., 2017).

2.1 ASFALTENOS E RESINAS

O asfalteno é a fração mais pesada, mais polar e não volátil do petróleo. Essa fração pesada contém aromáticos condensados, compostos heteroaromáticos, moléculas polifuncionais, tais como cetonas, amidas, fenóis e ácidos carboxílicos e metais, tais como níquel e vanádio. (LUCAS et al., 2009; ALLEN et al., 2014). As resinas, por sua vez, apesar de apresentarem estruturas muito semelhantes às encontradas nos asfaltenos, apresentam menores valores de polaridade e de massa molar. (MANSOORI, 2009).

Como meio de classificar e melhor diferenciar asfaltenos e resinas recorre-se à diferença de solubilidade, uma vez que asfaltenos são insolúveis em n-alcanos de baixa massa molar. Sendo definido, como a fração que pode sofrer precipitação em n-alcanos leves (por exemplo, n-pentano, n-hexano e n-heptano), mas é solúvel em solventes aromáticos, do tipo benzeno e tolueno. (IP 143/84 1989).

Mesmo tendo conhecimento dos principais componentes presentes na fração asfáltica sua estrutura exata não pode ser determinada, bem como o modo que essas moléculas se encontram no petróleo. (HONSE et al., 2012).

De forma geral, os estudos que envolvem problemas relacionados aos asfaltenos tratam de sua influência na floculação (formação de suspensão com finas partículas) e precipitação de aglomerados dessa fração. Tais eventos, normalmente, estão associados a variações nas condições de temperatura, de pressão e de composição. Esses eventos, quando ocorrem na etapa de produção, podem ocasionar bloqueio dos poros no reservatório e redução do diâmetro das linhas de produção, impactando significativamente a viabilidade econômica da operação. (MIRZAYI et al., 2008).

2.2 PARAFINAS

As parafinas são uma das frações presentes no petróleo compostas de hidrocarbonetos saturados com cadeias que podem ter seu comprimento variando de C_1 ao C_{60} , logo, podem apresentar ampla variação composicional. (DEWANGAN; YADAV, 2017). As parafinas podem ser classificadas quanto ao tipo de cadeia:

acíclicas ou lineares (n-parafinas), ramificadas (iso-parafinas) e naftênicas (cicloparafinas). (MANSOORI, 2009). Ademais, podem, ainda, ser divididas em: macrocristalinas e microcristalinas. O primeiro grupo, das macrocristalinas, é constituído, principalmente, de parafinas de cadeia normal (n-alcanos) com número de átomos de carbono entre 18 e 30 e apresentam ponto de fusão entre 40 e 60°C. O segundo, por sua vez, contém alta concentração de parafinas ramificadas e cíclicas, com cadeias de número de átomos de carbono variando entre 30 e 60 e apresentam ponto de fusão maior que 60°C. (BACON et al., 2010; VIEIRA et al., 2010).

Mesmo podendo apresentar diferentes estruturas de cadeia, as parafinas são compostas, principalmente, de hidrocarbonetos de cadeia linear (C₂₀ – C₃₀) com 80–90% do conteúdo de n-parafinas, enquanto o restante é composto de iso-parafinas e cicloparafinas. (REHAN et al., 2016). Esses compostos, que apresentam mais de dezessete átomos de carbono, encontram-se na forma sólida nas condições padrão de temperatura e pressão, enquanto alcanos contendo até quatro átomos de carbono encontram-se na forma gasosa e os compostos contendo de cinco até dezessete carbonos são líquidos. (CHOI et al., 2010).

Embora o número de átomos de carbono influencie diretamente a massa molar e, por conseguinte a formação de depósitos parafínicos, o processo de cristalização de parafina pode ser influenciado por diversos fatores, tais como teor de parafina, distribuição de massa molar, taxa de resfriamento, pressão e presença de impurezas. Eventualmente, depósitos orgânicos podem ser compostos por parafinas e asfaltenos. (SENRA et al., 2008).

2.3 SOLUBILIDADE DE PARAFINAS

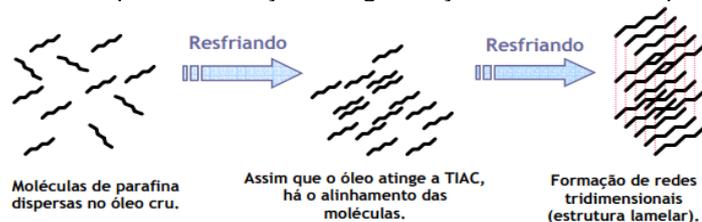
As parafinas de alta massa molar ainda na rocha reservatório encontram-se, tipicamente, solubilizadas no óleo. No entanto, a solubilidade pode ser afetada por inúmeros fatores, tais como: pressão, temperatura e presença de gases em solução. (KHAN et al., 2008).

Nas condições estáticas de reservatório, componentes como metano, etano e dióxido de carbono podem contribuir para solubilização das parafinas, retardando, assim, sua precipitação. No entanto, a perfuração e, posteriormente, a produção submetem o petróleo a um gradiente de pressão e temperatura que atuam de formas distintas. A redução na pressão poderá diminuir a solubilidade das frações leves no óleo,

impedindo que as frações mais pesadas permaneçam solúveis. Por outro lado, o petróleo estará sujeito a um significativo gradiente térmico quando o escoamento do reservatório, que se encontra a temperaturas entre 70 a 120 °C, passando através dos dutos no fundo do oceano, com temperaturas de aproximadamente 4°C, até a unidade de produção. Assim, com o resfriamento, as parafinas, que antes estavam solubilizadas, agora tendem a se aglutinar através de processos físico-químicos, e precipitar nas superfícies sólidas próximas. (HUANG et al., 2011)

O processo de deposição de parafinas presentes no petróleo é decorrente dos eventos de cristalização. Esses eventos são favorecidos pela redução da energia interna do óleo que permite a maior aproximação das moléculas. Com a aproximação molecular, as forças de dispersão de London atuarão com mais intensidade promovendo, assim, a agregação das moléculas e favorecendo um arranjo mais ordenado e a formação de redes tridimensionais (Figura 1). (SARACENO, 2007).

Figura 1 – Esquema formação e organização de núcleos de parafina.



Fonte: SARACENO (2007).

3. TEMPERATURA DE APARECIMENTO DE CRISTAIS (TIAC) E INIBIÇÃO DE FORMAÇÃO DE DEPÓSITOS PARAFÍNICOS

Para definir estratégias preditivas, preventivas ou corretivas, é fundamental identificar o início do processo de cristalização das parafinas. Um dos fatores é a temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafinas (TIAC), do inglês *wax appearance temperature* (WAT), pode ser definida como a temperatura na qual os primeiros cristais de parafina precipitam na solução, devido à diminuição da solubilidade dos compostos parafínicos. (KASUMU et al., 2013; PAIVA et al., 2017).

Tarantino et al. (2016) descreveram os eventos de cristalização das parafinas em três fases: a nucleação, o crescimento e a aglomeração.

- Nucleação: surgem os núcleos homogêneos de cristalização;
- Crescimento: ocorre o transporte de massa da solução para os núcleos;

- Aglomeração: ocorre a aglomeração das partículas em crescimento, originando cristais de dimensões maiores.

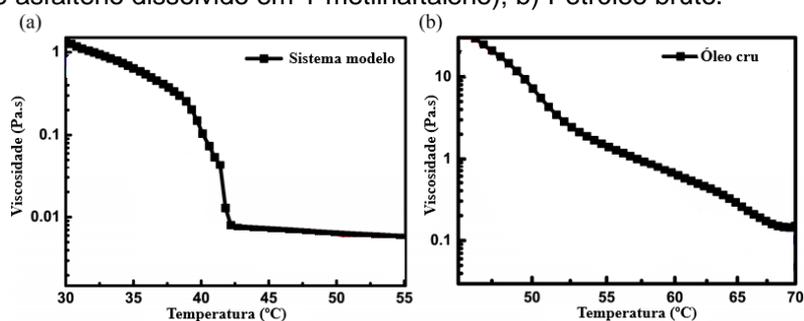
Na indústria de petróleo esses fenômenos podem ser observados durante a etapa de produção do petróleo. Nessa etapa, o petróleo é submetido a um diferencial de pressão e a trocas térmicas com o ambiente ao longo de toda a coluna de produção. Em ambientes com baixas pressões, as frações leves tendem a sair de solução contribuindo, juntamente com a diminuição de temperatura, para a redução da solubilidade das frações pesadas.

Encontram-se, na literatura, diferentes técnicas experimentais para a determinação da TIAC. Essas técnicas podem se diferenciar em razão da acurácia e da escala de medição de suas análises. Os métodos de determinação relatados com mais frequência nos estudos são: microscopia, calorimetria diferencial de varredura e viscosimetria.

A microscopia é uma técnica visual de determinação da TIAC. Nesta técnica, utiliza-se microscópio óptico ou eletrônico que permite identificar o aparecimento das primeiras formações de cristal. Os ensaios para este tipo de análise dependem grandes períodos de tempo, nos quais a temperatura e taxa de resfriamento são controladas por um banho termostático. (CABANILLAS, 2006).

É possível, também, identificar a TIAC por meio de medidas de variação da viscosidade. Essas variações são causadas por mudanças nas propriedades reológicas do óleo, durante a precipitação das parafinas. (ALCAZAR; BUENROSTRO, 2011). Essa alteração no perfil reológico do fluido pode ser observada por meio da correlação da viscosidade em função da temperatura. Após o óleo atingir a TIAC, ele deixa de apresentar um comportamento newtoniano e ocorre o aumento substancial da viscosidade. Esse comportamento pode ser observado na comparação entre um sistema-modelo e uma amostra de petróleo apresentados na Figura 2. (XU et al., 2015).

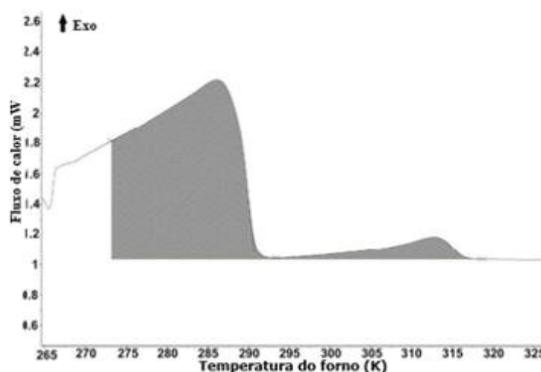
Figura 2 – Viscosidade em função da temperatura: a) Sistema-modelo (30% de parafina dissolvida em decano e 20% de asfalto dissolvido em 1-metilnaftaleno); b) Petróleo bruto.



Fonte: Adaptado de Xu et al. (2015).

Sendo a viscosimetria uma técnica fundamentada na detecção de variações na viscosidade, pode-se presumir que, antes da percepção da variação, alguns cristais poderão já ter sido formados. Desta forma, conclui-se que a temperatura encontrada por meio da viscosimetria tende a ser menor que a TIAC. (TAHERI et al., 2018).

Outra técnica amplamente utilizada na determinação da TIAC é a técnica termoanalítica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). Esta técnica mede a variação de energia entre a amostra e a referência, quando ambas são submetidas ao aquecimento ou ao resfriamento de forma controlada. (BRAGA; REZENDE; COSTA, 2011). Por meio dessa técnica podem-se observar transições de primeira ordem, identificadas pela variação na entalpia, e transições de segunda ordem identificadas pela alteração da linha base. Sendo a cristalização das parafinas um evento de primeira ordem, o processo é observado na forma de um pico, no gráfico de fluxo de calor em função da redução da temperatura. (PAIVA et al., 2017). No DSC, em geral, observa-se um único pico discreto de cristalização. Uma observação mais minuciosa do processo de cristalização de parafinas pode ser alcançada com o uso de um microcalorímetro (μ DSC), o qual é mais sensível que o DSC convencional. Tarantino et al. (2016) realizaram um estudo sobre o comportamento do escoamento do petróleo bruto sob variação da temperatura do ambiente externo do escoamento, da vazão volumétrica do óleo e do teor de água emulsionada do óleo. Na Figura 3 é possível observar dois eventos exotérmicos de cristalização das parafinas obtidos pelos autores, na análise de microcalorimetria.

Figura 3 – Curva de microcalorimetria (μ DSC).

Fonte: Adaptado de Tarantino et al. (2016).

As técnicas de microscopia óptica, viscosimetria e calorimetria diferencial de varredura são amplamente empregadas no estudo de cristalização de parafinas em óleo cru. A maioria dessas técnicas de identificação da TIAC são empregadas na para avaliar o óleo morto, ou seja, em condições diferentes das encontradas no reservatório. Normalmente, em condições de reservatório, o petróleo está submetido a altas temperaturas (70–150 °C) e altas pressões (50–100 MPa), logo, as parafinas encontram-se dissolvidas formando o óleo vivo. (VENKATESAN et al., 2005).

Assim, ao serem desconsiderados os efeitos da pressão e da quantidade de gás dissolvido que, normalmente, estão presentes no escoamento, os valores obtidos para a temperatura de aparecimento de cristais de parafina podem não representar o que realmente ocorre no reservatório, uma vez que componentes mais leves, nas condições do reservatório, são capazes de dissolver uma quantidade significativa de moléculas de parafina. Desta forma, em reservatório que apresenta alta razão gás/óleo (GOR), o efeito da pressão sobre a precipitação de parafinas tende a ser mais elevado. (JUYAL et al., 2011).

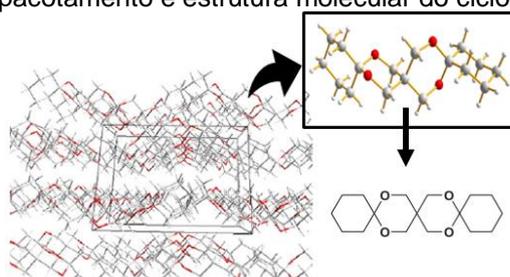
Tanto o trabalho de Vieira, Buchuid e Lucas (2010), quanto o de Hosseinipour et al. (2014) utilizaram, em seus estudos, resultados de microcalorimetria diferencial de varredura de alta pressão (HP μ DSC). Esse equipamento permite avaliar o impacto da pressão e/ou recombinação de gases com a amostra sobre os eventos de cristalização. Enquanto o primeiro grupo, estudou o efeito da pressão sobre a cristalização de parafinas no petróleo bruto, o segundo grupo estudou o impacto, sobre amostras de óleos da Malásia e do Sudão, a composição de óleos crus sobre a precipitação de parafinas.

Sansot et al. (2005) no estudo de modelagem de formação de depósitos parafínicos em fluidos de petróleo de alta pressão, afirmaram que investigações sobre precipitação de parafina devem considerar o efeito de pressão. Segundo os autores, pode ocorrer um aumento de cerca de 2 K, na TIAC, para cada 10 MPa de acréscimo na pressão.

Juyal et al. (2011) realizaram um estudo sobre precipitação de parafinas, no qual utilizaram um sistema de óleo modelo e um petróleo bruto. Foram comparadas, os resultados do HP- μ DSC com os resultados de DSC, microscopia e reologia. Os autores concluíram, então, que o HP- μ DSC provê medidas, com mais precisão, da TIAC tanto para óleos mortos, quanto para óleos vivos. Para o sistema composto por óleo vivo, os resultados foram comparados a resultados de modelagem. Os efeitos da pressão de saturação e o tempo de equilíbrio na TIAC também foram enunciados. Os autores concluíram, com esses resultados, que à medida que o tempo de equilíbrio aumenta, um volume maior de gás se difunde para o óleo morto provocando, assim, maior dissolução das parafinas e, conseqüentemente, redução na TIAC.

Existem diferentes tipos de inibidores químicos utilizados como métodos preventivos para formação de depósitos parafínicos. Alguns estudos, como de Chen et al. (2015), propõem a utilização de um aditivo de baixa massa molar. Neste estudo os autores avaliaram o efeito da ciclohexenona pentaeritritol cetal, apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Diagrama do empacotamento e estrutura molecular do ciclohexenona pentaeritritol cetal.

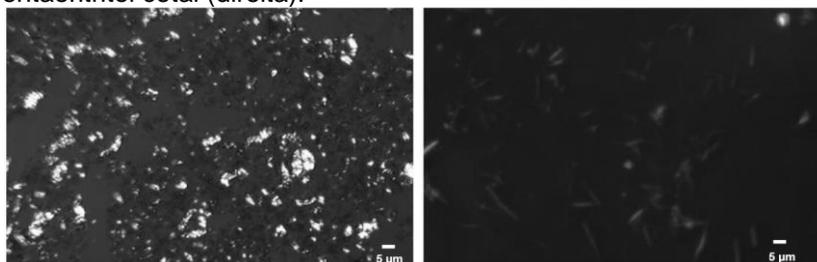


Fonte: Adaptado de Chen et al. (2015).

Por meio da análise das imagens de microscopia de luz polarizada (Figura 5), Chen et al. (2015) verificaram que os cristais de parafina, sem tratamento, exibiram estruturas que podem formar redes cristalinas, enquanto que, após o tratamento, os cristais foram menores e mais delgados. Os autores afirmaram que, no caso apresentado, o ciclohexenona pentaeritritol cetal atuou como modificador de cristal de parafina e também reduziu as forças coesivas entre os cristais, reduzindo assim o risco de formar redes tridimensionais, responsáveis por elevar a viscosidade e o ponto

de fluidez. Desta forma, o aditivo atuou, basicamente, introduzindo uma “falha” no cristal, alterando sua forma, tamanho e crescimento e, conseqüentemente, inibindo a formação de estruturas interligadas.

Figura 5 – Microscopia de amostra de hidrocarboneto saturado (esquerda) e de amostra tratada com ciclohexenona pentaeritritol cetil (direita).



Fonte: Adaptado de Chen et al. (2015).

Outros tipos de inibidores amplamente estudados e utilizados na indústria de petróleo como aditivos para inibir a formação de depósitos parafínicos são os aditivos poliméricos. Apesar de o mecanismo de aditivos modificadores de cristal de parafina não ser claramente entendido, existem diferentes modelos que buscam explicar essa atuação. Em alguns desses modelos, os aditivos poliméricos, de caráter anfifílico, atuam evitando o crescimento ou aglutinação dos cristais e reduzindo a taxa de deposição. (PALERMO, 2014).

O caráter anfifílico desses modificadores de cristal garante compatibilidade com as cadeias de hidrocarbonetos (parafina) e geram uma região polar no cristal. Assim, esses compostos podem cocrystalizar ou coprecipitar com as parafinas. O aditivo atuará na rede cristalina, promovendo a interferência no crescimento e aglutinação dos cristais devido ao desenvolvimento de irregularidade tridimensional nos cristais. (PASO, FOGLER, 2004; WEI, 2015).

Dentre os polímeros utilizados como modificadores de cristal, o copolímero de etileno e acetato de vinila (EVA) está entre os mais difundidos. Este aditivo polimérico é formado por uma cadeia linear de comprimento variável constituída de polietileno e com concentrações de acetato de vinila variando de 3% a 50%, em massa. Essa distinção garantirá que a parte apolar interaja com as parafinas e a parte polar (acetato de vinila) iniba a aproximação de outras cadeias evitando a formação de redes cristalinas. (PALERMO, 2014).

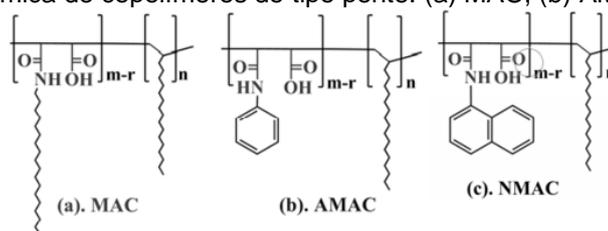
Em estudos realizados em 2001 Machado, Lucas e González (2001) avaliaram influência do teor de acetato de vinila nos copolímeros de EVA, verificando a eficiência destes na estabilização de parafinas contidas em uma amostra de petróleo. Os teores,

em massa, de acetato de vinila utilizados na composição do copolímero foram 20, 30, 40 e 80%. Dentre essas composições avaliadas, os autores verificaram, que o EVA 30 apresentou maior eficiência em inibir a formação de depósitos de parafinas. Os autores observaram, também, que o aditivo atuou inibindo o crescimento das estruturas cristalinas, uma vez que o aditivo só apresentou forte influência sobre a viscosidade da amostra em temperaturas abaixo da TIAC.

A influência do teor de acetato de vinila sobre a eficácia do EVA como aditivo inibidor está diretamente relacionada à necessidade de impedir que as moléculas de parafinas se aproximem. Desta forma, enquanto os sítios apolares garantem a “compatibilidade” do inibidor com as moléculas parafínicas, a parte polar impede que as diferentes moléculas aglutinem. Portanto, é compreensível a existência de uma razão ótima entre a quantidade de cada comonômero na estrutura. (LUCAS et al., 2009)

Xu et al. (2015) realizaram uma pesquisa sobre o efeito de copolímeros do tipo pente de anidrido maleico- α -octadeceno e seus derivados com grupos pendentes de octadecil (MAC), fenil (AMAC) ou naftaleno (NMAC) em óleos pesados (Figura 6). Os autores observaram, após ensaios de DSC, reologia e microscopia, que o copolímero com grupo AMAC apresentou melhores resultados, enquanto o copolímero com grupo NMAC apresentou os piores resultados. Esse baixo desempenho, é justificado, pelos autores, pelo fato do NMAC elevar muito o impedimento estérico.

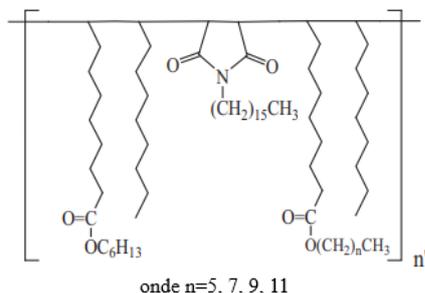
Figura 6 – Estrutura química de copolímeros do tipo pente. (a) MAC, (b) AMAC, (c) NMAC.



Fonte: Adaptado de Xu et al. (2015).

Em um estudo com petróleo bruto, no estado de Gujarat na Índia, realizado por Patel, Chitte e Bharambe (2017) buscaram avaliar o poli(oleato de hexila – co – maleimida hexadecila – co – oleato de n-alkila) (Figura 7) como redutor do ponto de fluidez e modificador de reologia. Os autores observaram que a eficiência dos aditivos para diminuir a viscosidade aumentou com um aumento no comprimento da cadeia alquílica. Os autores concluíram que, com o aumento no comprimento da cadeia de aditivo, a parte apolar do aditivo cocristalizou com as parafinas, enquanto a parte polar bloqueou o crescimento da rede levando à redução da viscosidade.

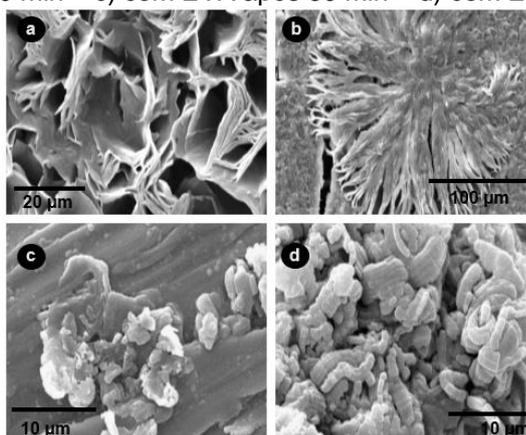
Figura 7 – Estrutura molecular do poli(oleato de hexila-co-maleimida hexadecila-co-oleato de n-alkila).



Fonte: Adaptado de Patel, Chitte e Bharambe (2017).

Utilizando, também, a microscopia eletrônica de varredura Ansaroudi et al. (2013) avaliaram o impacto da presença do copolímero de EVA sobre a morfologia dos cristais de parafina. Neste estudo, os autores perceberam que os depósitos de parafinas, na ausência de polímero formaram, inicialmente, cristais do tipo placa. Com o decorrer do tempo foram observados, nesses depósitos, estruturas cristalinas do tipo esferulitos (crescimento lateral de cristais em torno de um núcleo) ou semiesferulitos. No entanto, adicionando-se pequenas quantidades de EVA, foram observadas alterações na morfologia dos cristais que passaram a apresentar malformações, corroborando, assim, a atuação do polímero EVA em modificar a capacidade dos cristais de se interconectarem e formarem redes. Na Figura 8 pode ser observada a comparação entre as amostras tratadas e não tratadas.

Figura 8 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (SEM) de cristais de parafinas – a) após 30 min – b) após 240 min – c) com EVA após 30 min – d) com EVA após 240 min.



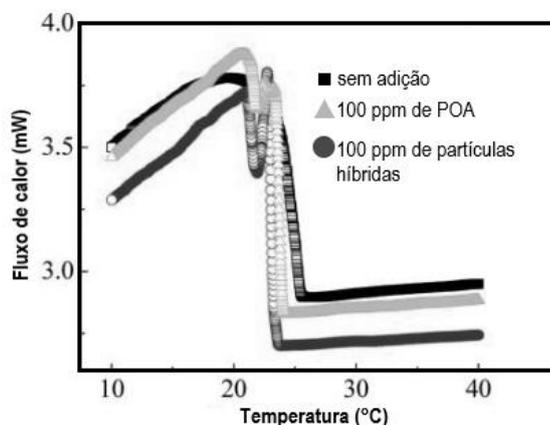
Fonte: Adaptado de Ansaroudi et al. (2013).

Autores como Lei et al. (2014) e García e Carbognani (2001) relataram, em seus estudos, que a presença dos asfaltenos floculados no petróleo interferem no processo de cristalização de parafinas. Segundo os autores, os asfaltenos atuam como centros de nucleação para as parafinas e, assim, aceleraram o crescimento do cristal e deslocaram a TIAC para temperaturas mais elevadas. Devido à problemática da

formação de depósitos de asfaltenos e de parafinas, Palermo (2014) desenvolveu formulações multifuncionais para atuar na prevenção da deposição orgânica causada por asfaltenos e por parafinas. Enquanto as formulações preparadas para inibição de asfaltenos eram compostas de ácido dodecilbenzeno sulfônico (DBSA), cardanol ou dois produtos comerciais, para inibição de deposição de parafinas foi empregado o poli(etileno-co-acetato de vinila), contendo 33% em massa de acetato de vinila (EVA33). O autor concluiu que a formulação cardanol e EVA33 apresentou o melhor desempenho na inibição da deposição de asfaltenos e parafinas. Na formulação com 1000 ppm de cardanol e 100 ppm de EVA33, o autor conseguiu identificar uma redução de aproximadamente 3 °C para o óleo utilizado.

Tendo em vista que o óleo bruto é uma mistura complexa de componentes e que algumas frações, que não são objetivos do estudo, podem influenciar no comportamento do aditivo, Yang, Paso e colaboradores (2015) realizaram um estudo utilizando um sistema-modelo de parafina e dodecano. Os autores avaliaram o desempenho do poli(acrilato de octadecila) (POA) e partículas híbridas POA/nanossílica como aditivos inibidores de deposição de parafinas. Por meio dos resultados de DSC pode-se confirmar tanto a influência das moléculas de POA em aumentar a solubilidade das parafinas na fase contínua, conforme observado na Figura 9, quanto observar que, no sistema híbrido, apenas o conteúdo de polímero governa o aumento efetivo na solubilidade. Os autores concluíram, ainda, que o híbrido com nanopartículas, mesmo em baixas dosagens, apresentaram resultados melhores para controle do ponto de fluidez que o aditivo exclusivamente polimérico.

Figura 9 - Curvas de DSC para amostras sem aditivos, com 100 ppm de POA e com 100 ppm de partículas híbridas.



Fonte: Adaptado Yang et al. (2015).

Utilizando um sistema-modelo de parafina de petróleo dissolvida em solvente parafínico Gentili, Khalil e Lucas (2004) avaliaram a ação de um aditivo polimérico com diferentes concentrações de éster fosfórico e aluminato do sódio (tabela 1).

Tabela 1 – Proporções de aluminato de sódio e éster fosfórico utilizado.

Produto	Proporção em massa de aluminato de sódio: éster fosfórico
DG 1	1:10,5
DG 2	1:8,7
DG 3	1:7,5

Fonte: Adaptado de Gentili, Khalil e Lucas (2004).

Os autores indicaram que o aditivo apenas modificou a superfície do cristal e não permitiu a aglomeração entre cristais de parafinas, pois os cristais modificados foram formados na mesma temperatura daqueles não-modificados e apresentaram a mesma entalpia de fusão, conforme pode ser observado nos resultados de DSC (TABELA 2).

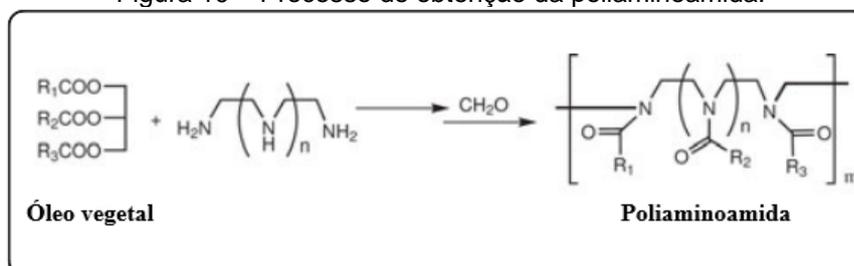
Tabela 2 – Resultados da análise de DSC para sistema sem aditivo e com adição de 200 ppm de aditivos.

Sistema-modelo aditivado	TIAC (± 1 °C)	ΔH_c (1 J/g)
Puro	34,3	16,9
DG 1	34,9	16,2
DG 2	34,9	16,6
DG 3	35,0	16,9

Fonte: Adaptado de Gentili, Khalil e Lucas (2004).

Chen, Tang e Zhang (2011) avaliaram o desempenho de aditivos de poliaminoamida (PAA) como inibidores de deposição de parafinas em um sistema-modelo. Os aditivos foram obtidos por aminólise e policondensação usando óleo de soja e óleo de canola como matéria-prima (Figura 10), enquanto que, para o sistema-modelo, utilizou-se uma mistura de n-parafina e querosene.

Figura 10 – Processo de obtenção da poliaminoamida.

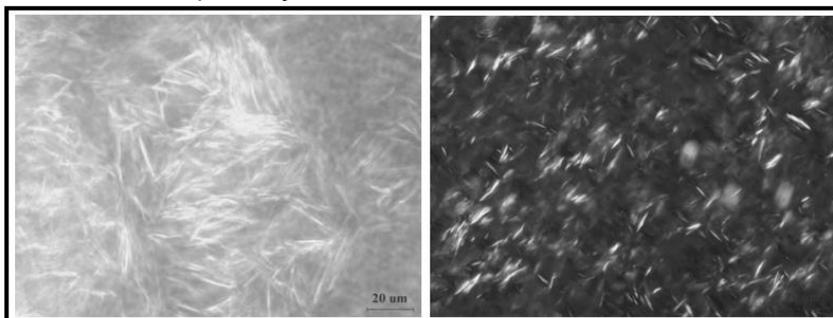


Fonte: Adaptado de Chen, Tang e Zhang (2011).

O aditivo obtido do óleo de canola, após 12 horas de aminólise, apresentou os melhores resultados como inibidor. Os autores concluíram, por meio de análises de microscopia, que o aditivo atuou modificando a tendência de aglomeração dos cristais,

uma vez que os cristais formados na amostra tratada são muito menores que os encontrados na amostra sem tratamento (Figura 11).

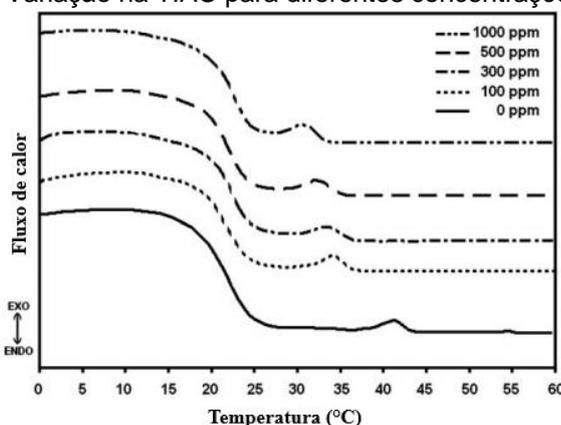
Figura 11 – Imagens de microscopia óptica, lado esquerdo sistema-modelo sem adição de aditivo e lado direito sistema-modelo em presença do aditivo.



Fonte: Adaptado de Chen, Tang e Zhang (2011).

Vieira, Buchuid e Lucas (2012) avaliaram o efeito de três amostras de poli(etileno-co-acetato de vinila) sobre a TIAC e a entalpia de cristalização em amostras de petróleo, levando-se em conta o teor de acetato, o aumento da pressão e os tipos de gases de saturação utilizados na microcalorimetria de alta pressão (HP μ DSC). Percebe-se, no resultado obtido pelos autores (Figura 12), a variação provocada na TIAC para diferentes concentrações do copolímero contendo 25% de acetato de vinila.

Figura 12 – Variação na TIAC para diferentes concentrações de EVA25.



Fonte: Adaptado de Vieira, Buchuid e Lucas (2012).

Os resultados indicam que o comportamento dos óleos mortos e dos óleos saturados com gases são muito semelhantes. No entanto, não foram observadas modificações, nas amostras analisadas, nos comportamentos dos aditivos devido a acréscimos de pressão. Deste modo, os aditivos permaneceram com o mesmo caráter de influência, tanto nas análises em pressão atmosféricas, quanto em análises sujeitas a pressurização. Os autores ressaltaram, ainda, que a microcalorimetria de alta pressão

permite maior especificidade na escolha do inibidor para cada óleo e possibilita quantificar inibição conforme as condições de pressão e temperatura.

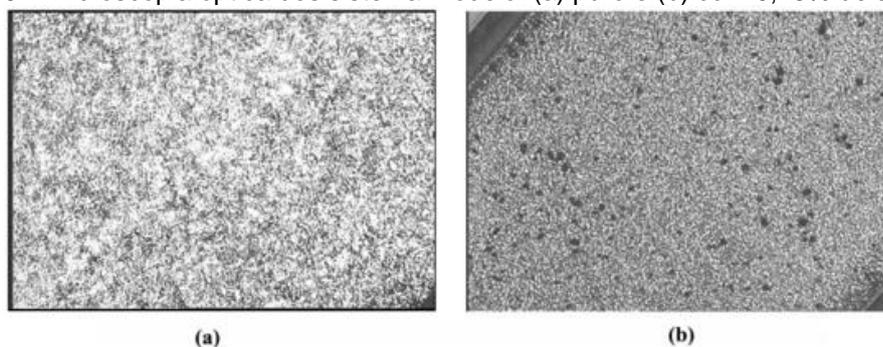
Oliveira et al. (2007) utilizaram soluções de uma amostra comercial de parafina dissolvida em uma mistura de solventes para avaliar a influência de asfaltenos e de ácidos naftênicos na temperatura inicial de aparecimentos de cristais de parafinas (TIAC), na morfologia dos cristais e no ponto de fluidez. Os autores observaram, pelos resultados das análises de ponto de fluidez (Tabela 3), que a presença de asfaltenos no sistema-modelo reduz o ponto de fluidez e este efeito intensifica-se quando eleva-se a concentração de asfaltenos. Para os pesquisadores isto pode indicar que os asfaltenos interagem com as parafinas para formar partículas com um perfil de interação diferente. Por meio de microscopia óptica (Figura 13), os autores, observaram que, na ausência de asfaltenos, as partículas de parafina formam uma massa homogênea, uniformemente distribuída pela amostra, possuindo uma estrutura plana lamelar que favorece a agregação. No entanto, puderam observar que, quando os asfaltenos são incorporados, os cristais eram menores e menos definidos.

Tabela 3 – Resultados de TIAC e ponto de fluidez para sistema-modelo (10% m/v de parafina em mistura de solvente) e na presença de asfaltenos em diferentes concentrações

Amostra	Composição do sistema-modelo (%m/v) Asfaltenos	Ponto de Fluidez (°C)	TIAC (°C ± 1)
10% de parafina em solução	-	24	32
	0,05	-	31
	0,25	14	30
	0,5	<-30	-

Adaptado de: (OLIVEIRA et al., 2007)

Figura 13 – Microscopia óptica dos sistema-modelo: (a) puro e (b) com 0,25% de asfaltenos.

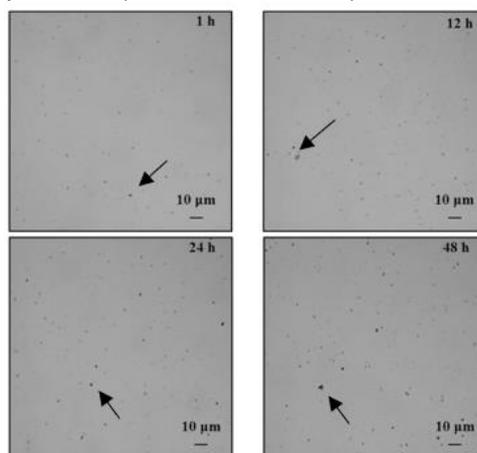


Adaptado de: (OLIVEIRA et al., 2007)

Lei et al. (2014) realizaram estudo sobre a influência da dispersão e da agregação de asfaltenos sobre o processo de cristalização de parafinas em amostras de petróleo. No estudo, os autores, obtiveram a variação nos estados de agregação por meio da

mistura de dois petróleos distintos que ficou submetida a diferentes tempos de agitação (Figura 14).

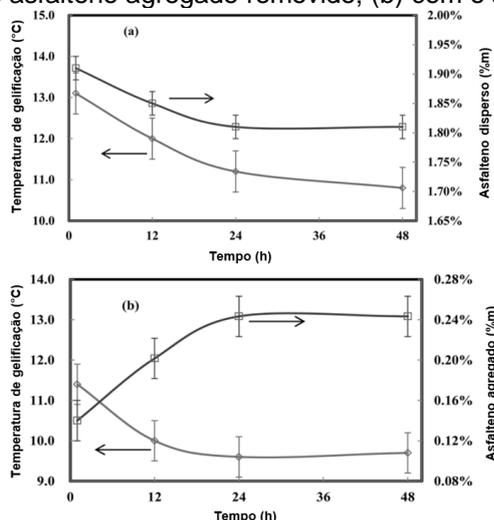
Figura 14 – Micrografias do asfalto (pontos pretos) a 40 °C em uma mistura de petróleos submetidos a agitação durante diferentes períodos (1h, 12h, 24h e 48h).



Fonte: (LEI et al., 2014)

Os autores concluíram que o asfalto agregado pode servir como um núcleo para cristalização das parafinas. Ao cristalizar sobre o asfalto agregado a parafina produziria uma estrutura desorganizada, em vez de uma rede cristalina. Por outro lado, para os autores, o asfalto disperso podem conectar cristais de parafinas menores, ajudando a formar uma rede de parafinas capaz de ocupar um maior volume. Tanto a menor quantidade de asfaltos dispersos, quanto o aumento do número de asfaltos agregados podem enfraquecer a resistência da rede cristalina de parafinas, reduzindo a temperatura de gelificação e o módulo de armazenamento do gel do petróleo bruto (Figura 15).

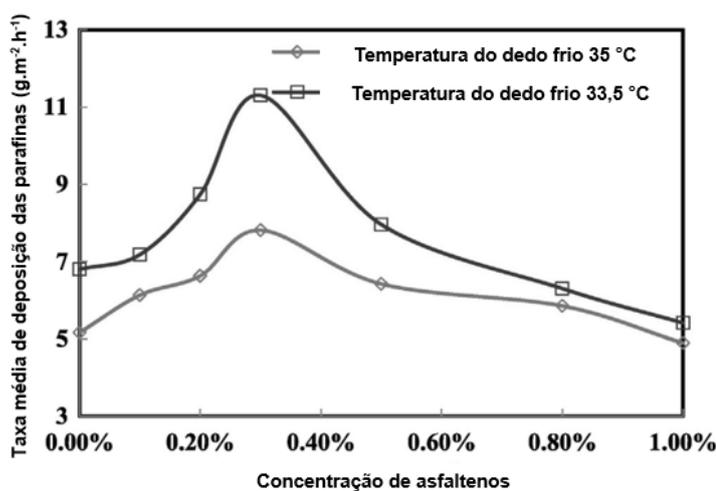
Figura 15 – Variação da temperatura de gelificação para misturas de petróleo bruto em diferentes tempos de duração: (a) com o asfalto agregado removido; (b) com o asfalto agregado.



Adaptado de: (LEI et al., 2014)

Com o objetivo de avaliar a influência do grau de dispersão do asfalto na cristalização de parafinas em petróleo sob condições estáticas, Lei, Han e Zhang (2016) adicionaram asfaltos, obtidos de resíduos asfáltico, ao petróleo em diferentes concentrações. Por meio do experimento de dedo frio, os autores, verificaram que dentro de um período de 48 horas, a taxa média de deposição das parafinas aumenta praticamente de forma linear com o aumento da concentração de asfaltos. Observaram, também, que após a concentração atingir aproximadamente 0,30% em massa a taxa de deposição decresce com o acréscimo adicional na concentração de asfaltos (Figura 16). Assim, os autores, constataram que existia uma concentração crítica de asfalto igual a 0,30% em massa. Por meio de observações em microscopia óptica os autores verificaram que abaixo da concentração crítica (0,30% em massa), mais de 95% dos asfaltos das amostras eram detectados com tamanhos inferiores a 2 μm . À medida que a concentração de asfalto ultrapassava o valor crítico, os asfaltos com tamanhos menores que 2 μm diminuíam significativamente, mas os asfaltos com tamanhos maiores que 2 μm aumentavam significativamente. Com base nessa observação, os autores, trataram asfaltos com tamanhos inferiores a 2 μm como dispersos, enquanto o asfalto agregado seriam os que apresentaram tamanhos superiores a 2 μm .

Figura 16 – Taxa média de deposição de parafinas em 48h versus a concentração de asfalto utilizando dedo frio nas temperaturas iguais a 35 ° C e a 33,5 ° C com velocidade de agitação de 300 rpm.

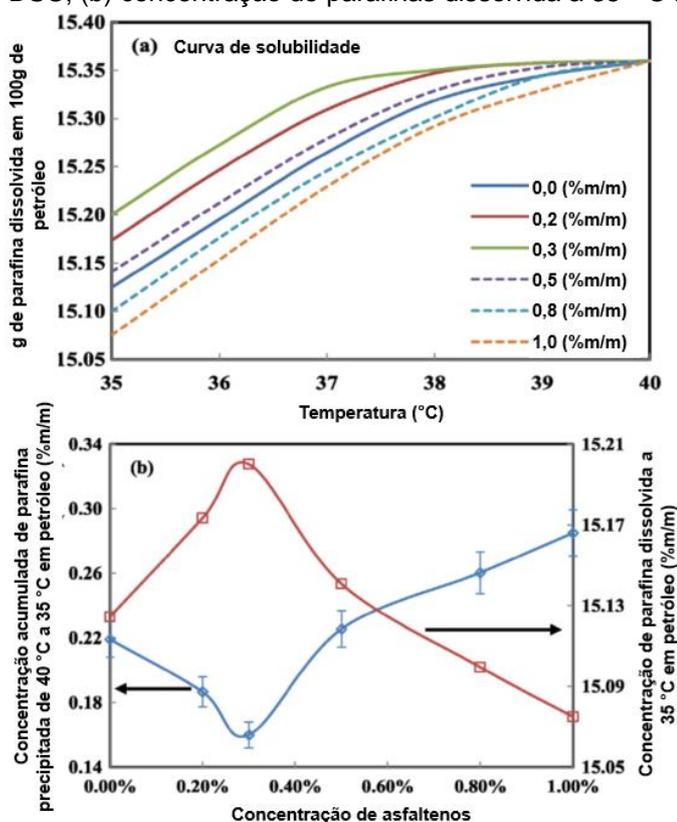


Adaptado de: (LEI et al., 2016)

Tendo conhecimento do grau de dispersão dos asfaltos e com a curva de solubilidade das parafinas no petróleo, os autores, verificaram que os asfaltos dispersos podem inibir a precipitação das parafinas. Os asfaltos permitiriam que as

parafinas ocorrem em um estado supersaturado aumentando, assim, o gradiente de concentração das parafina entre a amostra e a interface de deposição, resultando em um certo aumento na taxa média de deposição das parafinas. Por outro lado, os asfaltenos agregados atuam como núcleo de cristalização para as parafinas, o que diminuiria a concentração de parafina dissolvida no petróleo. Portanto, o gradiente de concentração das parafinas entre a amostra e a interface de deposição diminui, levando a taxas de deposição de menores (Figura 17).

Figura 17 – (a) Curvas de solubilidade das parafinas no petróleo com diferentes concentrações de asfalteno medidas por DSC; (b) concentração de parafinas dissolvida a 35 ° C no petróleo.



Adaptado de: (LEI et al., 2016)

4. OBJETIVO

4.1 OBJETIVO GERAL

Esta dissertação tem como foco principal avaliar a influência do estado de agregação dos asfaltenos na cristalização das parafinas e na eficiência de polímeros à base de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) como redutores da deposição de parafinas, utilizando sistemas-modelo e as técnicas de microcalorimetria e reologia.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Utilizando sistema-modelo de parafina em solvente e determinando-se a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) e o comportamento reológico desses sistemas, pretende-se avaliar:

- (1) A influência da concentração e do estado de agregação dos asfaltenos;
- (2) A influência da ação do poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA10);
- (3) O efeito conjunto de asfaltenos e EVA10;
- (4) O efeito da pressão sobre todos comportamentos observados na pressão atmosférica.

5. MATERIAS E MÉTODOS

Este capítulo será dividido em duas seções. Na primeira seção serão descritos os materiais e equipamentos utilizados ao longo do estudo. A segunda seção, por sua vez, apresentará as metodologias empregadas ao longo do trabalho.

5.1 MATERIAIS E EQUIPAMENTOS

Este capítulo apresenta os materiais e equipamentos utilizados ao longo do trabalho.

5.1.1 Materiais

Os materiais utilizados para a realização desta Dissertação estão descritos a seguir:

- Metano: fornecido pela White Martins Gases Industriais Ltda, apresentando grau de pureza de 99,5 % mol/Mol, pressão de 168 Kgf/cm² e volume de 10 m³.
- n-Heptano; Procedência: Isofar; Grau de pureza \geq 99,5 %. Utilizado como recebido;
- Nitrogênio 4,6: fornecido pela White Martins Gases Industriais Ltda, apresentando grau de pureza de 99,998 % mol/Mol, pressão de 168 Kgf/cm², volume de 10 m³ e teor de O₂ menor que 5 ppm
- Parafina com ponto de fusão na faixa de 53 - 57°C; Sigma-Aldrich; Grau de pureza: comercial; n-parafinas de tamanhos na faixa de C19 a 44 com teor predominante em C26 (cromatograma na Figura 76 do ANEXO.). Usada como recebida.
- Parafina com ponto de fusão na faixa de 56 - 58°C; procedência: Vetec Química Fina Ltda; grau de pureza: comercial; n-parafinas de tamanhos na faixa de C16

a C44, com teor predominante em C27 (cromatograma na Figura 77 do ANEXO). Usada como recebida.

- Poli (etileno-co-acetato de vinila) EVA HM728; procedência: Brasken Ltda; Teor de acetato de vinila de 10 %, em mol, e massas molares $\bar{M}_n = 48.100$ g/mol e $\bar{M}_w = 176.420$ g/mol, (OLIVEIRA et al., 2016) denominado nesta dissertação de EVA 10. Usado como recebido;
- Resíduo asfáltico de petróleo - RASF (REDUC/Petrobras);
- Tolueno comercial. Procedência: Vetec Química fina; Grau de pureza: 99 %. Usado como recebido.
- Undecano; Procedência: TCI; Grau de pureza: 99 %. Usado como recebido.

5.1.2 Equipamentos e vidrarias específicas

Os equipamentos utilizados para a realização desta Dissertação estão descritos a seguir:

- Banho de ultrassom modelo 1400A, fabricado pela Unique[®]
- Balança analítica digital, com capacidade máxima de 200g e 0,0001 g de precisão, Bel Engineering[®].
- Bomba cromatográfica modelo SFC PU-2085, fabricada pela Jasco[®];
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), da marca PerkinElmer[®].
- Espectrômetro de infravermelho próximo (NIR) MATRIX-F, da marca Bruker[®], equipado com sistema de acoplamento de sonda externa. Acessórios de sonda externa de 2, 5 e 10 mm de caminho óptico.
- Microcalorímetro modelo HP μ DSC VII – D3830 de alta pressão, fabricado pela Setaram[®], com células para análise com e sem pressurização.
- Microscópio Óptico, marca Zeiss[®], modelo Axio imager A2m; com câmera AxioCam MRc5 e *software* AxioVision Rel 4.8 ^(a);
- Placa de aquecimento e agitação magnética modelo RCT Basic, fabricada pela IKA[®].
- Reômetro modelo Haake Mars III – fabricado pela Thermo Scientific[®], com os acessório cone-placa (C60) e célula de pressão (PZ37)
- Sistema de extração de asfalto: extrator de *soxhlet*, cartucho de extração, papel de filtro qualitativo - 3 μ m, balão de fundo redondo de 2000 mL de capacidade;

(a) Laboratório de Ensino de Engenharia Química (Ladeq), Escola de Química/UFRJ

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Extração dos asfaltenos

Para obtenção dos asfaltenos a serem utilizados neste trabalho foi realizada a extração a partir de resíduo asfáltico (RASf) de petróleo. O procedimento foi adaptado da norma IP-143/84 (1989).

Um recipiente plástico contendo, aproximadamente 15,0 g de RASf, foi imerso em nitrogênio líquido para garantir a solidificação do conteúdo e facilitar a transferência do RASf para uma garrafa contendo um litro de floculante (n-heptano). O sistema, RASf/floculante, foi mantido sob agitação durante 72 horas e, posteriormente, o conteúdo da garrafa foi vertido em um funil com papel de filtro de porosidade igual a 3 μm .

O filtro contendo o material da etapa anterior foi colocado em um cartucho de extração e, posteriormente, inserido no extrator *soxhlet*. O extrator foi conectado a um balão de fundo redondo de 2 L, ao qual foi adicionado 1 L do mesmo floculante da etapa anterior. Desta forma, foi realizada a purificação dos asfaltenos, uma vez que o floculante atua removendo quaisquer resquícios de resina remanescentes da etapa anterior.

Manteve-se o sistema sob temperatura de, aproximadamente, 98 °C até que o solvente permanecesse límpido no extrator. Posteriormente, o papel de filtro contendo os asfaltenos foi transferido para um novo cartucho, o qual foi inserido dentro do extrator *soxhlet*. No balão de fundo redondo de 2 L foi adicionado 1 L de tolueno seco (solvente para os asfaltenos). Nesta etapa de extração a temperatura foi mantida em 110 °C até que o solvente permanecesse límpido no extrator. O conteúdo do balão foi, então, colocado para evaporação em um recipiente aberto e mantido em uma capela de exaustão para recuperação dos asfaltenos.

5.2.2 Espectroscopia de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos no intervalo de número de onda entre 4000 e 400 cm^{-1} e realizados no espectrômetro Frontier FT-IR/FIR do

software PerkinElmer Spectrum Version 10.4.2. O espectro foi realizado com 60 varreduras com resolução de 4 em pastilha de brometo de potássio.

5.2.3 Preparo dos sistemas-modelo

Os sistemas-modelo utilizados nesta dissertação tiveram variações quanto a: (i) concentração de asfaltenos (variando de 0,05% a 5%), (ii) concentração de aditivos (variando de 0,05 % m/v a 0,1 % m/v), (iii) tipo de parafina (de ponto de fusão na faixa de 53 – 57 °C e 56 – 58 °C) e (iv) quanto aos sistemas solventes e suas proporções. Os tipos de solventes utilizados foram tolueno (solvente para os asfaltenos) e n-heptano (não-solvente para os asfaltenos), sendo as proporções utilizadas apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 – Proporção das misturas de solventes utilizadas no preparo dos sistemas-modelo

Solvente	Proporções (%)				
Tolueno	100	45	40	30	0
n-Heptano	0	55	60	70	100

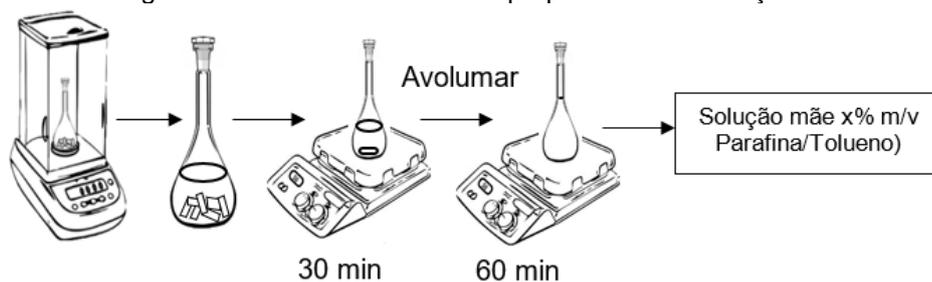
Foram criadas basicamente quatro formulações de sistemas-modelos, sendo elas:

- Parafina + Solvente
- Parafina + Solvente + Aditivo
- Parafina + Solvente + Asfalteno
- Parafina + Solvente + Aditivo + Asfalteno

O preparo das formulações foi baseado em diluições. A seguir está descrito, o procedimento para formulação usando apenas tolueno como solvente:

(1) Preparo de uma solução mãe parafina/tolueno: a parafina utilizada foi pesada em um balão volumétrico e, posteriormente, adicionada ao balão com um volume de tolueno que permitiu a solubilização da parafina. A próxima etapa consistiu em colocar o recipiente sobre uma placa de agitação, mantendo a temperatura em 50 °C por 30 min. Após esse período o balão foi avolumado e mantido sob o período de 1 hora a 50 °C. Na Figura 18 é apresentado um fluxo resumido do preparo de uma solução mãe.

Figura 18 – Resumo do fluxo de preparo de uma solução mãe

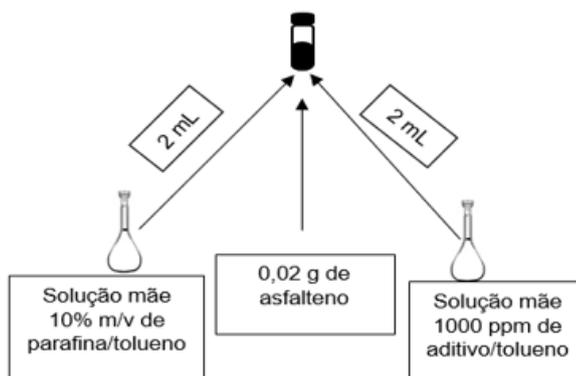


Fonte: própria autoria.

- (2) Preparo do sistema-modelo (branco): um volume da solução mãe de parafina foi pipetada, com pipeta volumétrica, para um balão volumétrico e diluída com tolueno de forma a obter a concentração final desejada.
- (3) Preparo da solução mãe aditivo/tolueno: o preparo da solução mãe de aditivo seguiu um procedimento similar ao descrito para preparo da solução mãe de parafina (item 1). A concentração de aditivo da solução deve ser superior a que será utilizada nas formulações desejadas, de forma a possibilitar a diluição.
- (4) Preparo do sistema-modelo com asfalteno: o procedimento do item 2 foi repetido, entretanto, antes de avolumar para a concentração desejada, foi adicionada uma massa conhecida de asfalteno, considerado o agente dopante do sistema.
- (5) Preparo do sistema-modelo aditivado (dopado ou não com asfalteno): ao concluir as etapas 1 e 3, terão sido obtidas duas soluções mãe (parafina/tolueno e aditivo/tolueno). Com pipeta volumétrica, foram pipetados os volumes necessários das duas soluções mãe para obter a proporção desejada na formulação final. Caso a formulação desejada seja de um sistema dopado com asfalteno, basta adicionar ao recipiente a porcentagem em massa de asfalteno desejada.

Na Figura 19 é apresentado um esquema para exemplificar o preparo de uma solução de 4 mL de solução 5% m/v de parafina, 0,05 % m/v de aditivo e 0,5% m/v de asfalteno.

Figura 19 – Exemplo de preparo de solução



(6) Preparo do sistema-modelo nas proporções tolueno/n-heptano para as quatro formulações citadas anteriormente (exceto sistema-modelo com asfaltenos em 100% n-heptano): para estas formulações seguiu-se, basicamente, os procedimentos citados anteriormente, ou seja, solubilizando os materiais em tolueno e, posteriormente, adicionando o volume de n-heptano para obtenção da proporção final de solvente desejada.

Todos os sistemas que apresentavam asfaltenos em sua composição foram mantidos por aproximadamente 40 min em banho de ultrassom.

5.2.4 Determinação do início da precipitação de asfaltenos por espectrometria de infravermelho próximo (NIR)

Utilizou-se um espectrômetro de varredura na faixa do infravermelho próximo (NIR) para determinar a proporção Tolueno/Heptano que provoca o início da precipitação de asfaltenos. Para realização da análise é utilizada uma associação de equipamentos: (i) recipiente específico para comportar a amostra, (ii) placa agitadora em conjunto com agitador magnético, (iii) bomba de deslocamento positivo, (iv) espectrômetro NIR e (v) computador.

Para iniciar a análise a sonda do equipamento é imersa no titulante puro (ex. n-heptano), zerando, assim, o equipamento. Posteriormente, a sonda é imersa na amostra e, após a segunda varredura de dados, é ligada a bomba com o titulante. A titulação de n-heptano ocorre ao longo de 8 horas de análise com vazão de bombeio de 0,1 mL/min.

Tendo conhecimento da vazão de bombeio e da duração total de análise é possível determinar o volume total titulado até o ponto de *onset*, isto é, o ponto no qual a absorção de radiação é mínima tomada a 1600 cm^{-1} . Deste modo, foi possível verificar a proporção volume de tolueno e volume de n-heptano no qual ocorreu o início da precipitação dos asfaltenos.

5.2.5 Determinação de temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) utilizando HP μ DSC

Na análise de μ DSC é possível utilizar dois tipos de porta-amostra, um identificado como célula padrão (para análises sob pressão atmosférica) e outro como célula de pressão (para análise sob pressão). Tanto as análises com célula padrão (Figura 20),

quanto as análises com célula de pressão (Figura 21) utilizam duas células, uma para a amostra propriamente dita e outra como referência.

Figura 20 – Representação de uma célula padrão



Fonte: Jennings e Newberry (2008)

Figura 21 – Célula para análises em alta pressão e o conjunto de tampas para vedação no equipamento



Fonte: Jennings e Newberry (2008)

Enquanto as amostras são submetidas a aquecimento o equipamento realiza a medição do fluxo de calor (dh/dt), sendo este proporcional à diferença entre a quantidade de energia absorvida pela amostra e pela referência, os valores obtidos são registrados em função da temperatura média entre as duas células. Por meio do termograma obtido podem ser observados fenômenos endotérmicos (fusão, evaporação, etc.) e exotérmicos (cristalização, gelificação, etc.), como exemplificado na Figura 3.

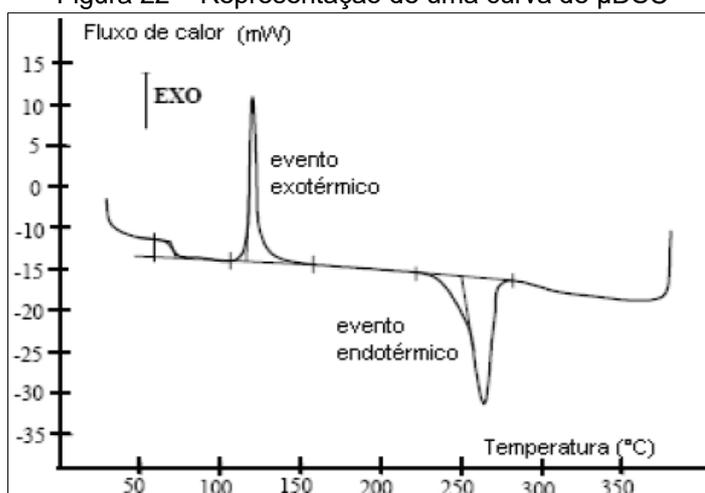
Na célula de referência deve ser utilizada uma substância inerte nas condições de temperatura que se pretende analisar a amostra e com a mesma massa utilizada na célula do material a ser analisado. A escolha do undecano é favorável, uma vez que esta substância é estável em temperaturas de -30°C a 90°C e possui um calor

específico semelhante ao da amostra. O processo de aquecimento e resfriamento é realizado da seguinte forma:

- Aquecimento da amostra até 80 °C a 1 °C/min.
- Isotherma por 10 minutos para a completa solubilização das parafinas.
- Resfriamento da amostra até -20 °C a 1 °C/min.
- Isotherma de 15 minutos.
- Aquecimento até a temperatura ambiente a 1 °C/min.

A temperatura identificada pela intersecção entre a linha base e a linha tangente no ponto de inflexão do pico exotérmico é determinada como temperatura “onset”. Por meio da integração da área compreendida entre o sinal e a linha base obtém-se o valor de entalpia de cristalização. Utilizou-se, como padrão, a representação dos picos exotérmicos voltados para cima.

Figura 22 – Representação de uma curva de μ DSC



Fonte: Vieira (2008)

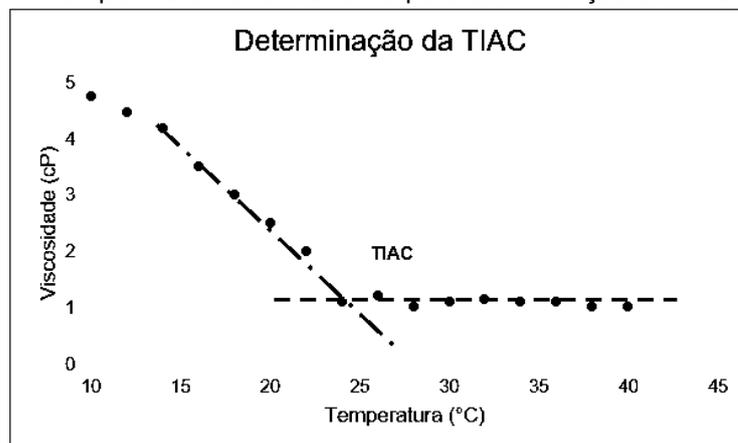
5.2.6 Reologia

A caracterização, quanto às propriedades reológicas, dos sistemas-modelo foi realizada em diferentes temperaturas (de 45 a -10 °C), empregando-se o reômetro Haake Mars III, acoplado a um banho termostático. O sistema cone-placa (diâmetro do cone 60mm e ângulo de 1°) foi utilizado para as análises em condições de pressão atmosférica e a célula de pressão com rotor PZ37 foi utilizada para experimentos em condições com pressão.

A viscosidade foi aferida durante 3 minutos após uma isoterma de 5 minutos. Esse procedimento foi repetido a cada redução de 2 °C na temperatura do sistema.

A identificação da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) por reologia foi estimada por meio da relação de viscosidade em função da temperatura. A Figura 23 exemplifica a tomada da TIAC no cruzamento dos prolongamentos das linhas de tendência.

Figura 23 – Exemplo meramente ilustrativo para determinação da TIAC por reologia



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.7 Microscopia óptica

Com o intuito de analisar a morfologia das parafinas e possíveis modificações devido à presença de asfaltenos e/ou do EVA10, foram realizadas análises dos sistemas-modelo tanto em campo claro, quanto em campo escuro no Microscópio Óptico.

A configuração das análises foi realizada pelo *software AxioVision Rel 4.8* sendo programadas rampas de aquecimento e resfriamento. Na primeira rampa foi feito o resfriamento na taxa de 4 °C/min permitindo o ajuste do foco ao observar os cristais. Na segunda etapa a amostra foi aquecida a uma taxa de 4 °C/min até 35 °C. A amostra foi mantida nesta temperatura durante 2 minutos a fim de garantir a solubilização de todos os cristais da amostra. Na última etapa a amostra foi resfriada até 0 °C na taxa de 1 °C/min e mantida por 2 minutos nessa temperatura. Foram registradas fotos das amostras na temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) e nas temperaturas de 20, 10, 5 e 0 °C.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

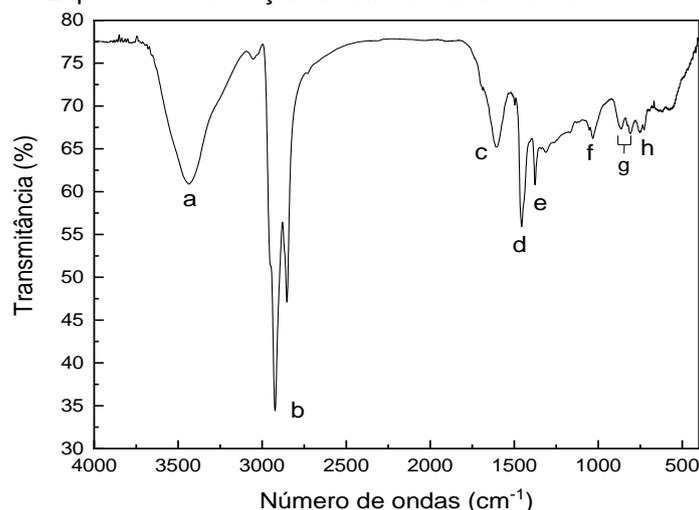
Neste capítulo estão apresentados os resultados e discussões com relação à caracterização dos asfaltenos e avaliação dos sistemas-modelo de parafinas em solvente. As análises realizadas foram de microcalorimetria e de reologia em função

da redução da temperatura com o objetivo de observar a formação dos cristais de parafina. A influência do estado de agregação dos asfaltenos sobre o sistema-modelo e sobre a ação de um aditivo inibidor de deposição de parafinas também foi investigada. Em alguns casos, foi possível avaliar a influência da pressão sobre os resultados obtidos.

6.1 CARACTERIZAÇÃO DOS ASFALTENOS

Os asfaltenos utilizados no estudo desta dissertação foram extraídos de um resíduo asfáltico com n-heptano e, assim, denominado asfaltenos C7I. Esta fração foi caracterizada por FTIR a Figura 24 mostra as bandas características, confirmando a eficiência do processo de extração.

Figura 24 – Espectro de absorção de infravermelho da amostra de asfaltenos C7I.



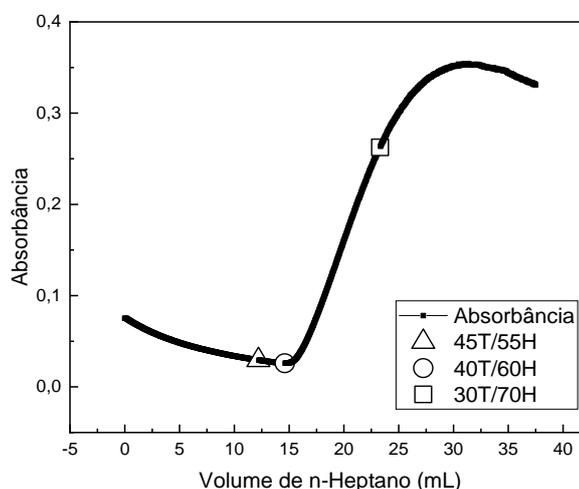
Fonte: Elaborado pelo autor.

As seguintes ligações podem ser identificadas por correlação as bandas observadas na Figura 24: a banda larga (a) em 3436 cm^{-1} é característica dos estiramentos N-H; dois picos seguidos (dublete) (b) em 2923 e 2853 cm^{-1} , relacionados à deformação axial do CH_2 e CH_3 ; uma banda (c) em 1604 cm^{-1} , correspondente às deformações conjugadas das ligações $\text{C}=\text{O}$ e $\text{C}=\text{C}$; as bandas (d) e (e) observadas, respectivamente, em 1456 e 1376 cm^{-1} , relativas às deformações axiais simétricas e assimétricas do CH_3 , respectivamente; a banda (f) observada em 1032 cm^{-1} , característica do grupamento sulfóxido ($\text{C}_2\text{S}=\text{O}$); a banda (g) observada próximo a 870 e 800 cm^{-1} , que corresponde à deformação fora do plano do anel da ligação CH ; e a banda (h) em 752 cm^{-1} , característica da vibração dos quatro hidrogênios adjacentes

ao anel aromático. (LOUREIRO, 2013; SILVERSTEIN et al. 2014; NASCIMENTO, 2016).

A caracterização dos asfaltenos C7I em relação a seu comportamento de fases foi avaliado com um sistema-modelo de 0,5 %m/v de asfaltenos em tolueno, titulando n-heptano e monitorando com espectrometria de infravermelho próximo. A Figura 25 mostra a curva de intensidade de absorção e função do volume de n-heptano. Observa-se a redução da intensidade de absorção com a diluição do sistema pelo n-heptano. Quando os agregados de asfaltenos começam a se formar, pela ação flocculante do n-heptano, ocorre uma competição entre o efeito da diluição (redução da intensidade de absorção) e o efeito da presença de agregados (aumento da intensidade de absorção). Quando o efeito da presença de agregados se sobrepõe ao efeito da diluição, a intensidade de absorção aumenta. (GARRETO, 2011). Para este método de análise, convencionou-se identificar o início da precipitação no ponto de menor valor da intensidade de absorção, neste caso, na proporção em volume tolueno/heptano de 40/60, identificado na curva da Figura 25 pelo círculo. Dois outros pontos foram identificados na curva, os quais serão utilizados posteriormente no estudo desta Dissertação: proporção tolueno/n-heptano de 45/55 (45T/55H), identificado pelo triângulo, e 30/70 (30T/70H), identificado pelo quadrado, que correspondem, respectivamente, a situações nas quais os asfaltenos devem efetivamente ter iniciado a agregação e encontram-se em estágio avançado de agregação.

Figura 25 – Curva de absorbância em função do volume de n-heptano adicionado ao sistema-modelo. Os símbolos utilizados identificam pontos específicos da curva com diferentes proporções de tolueno e n-heptano (T/H).

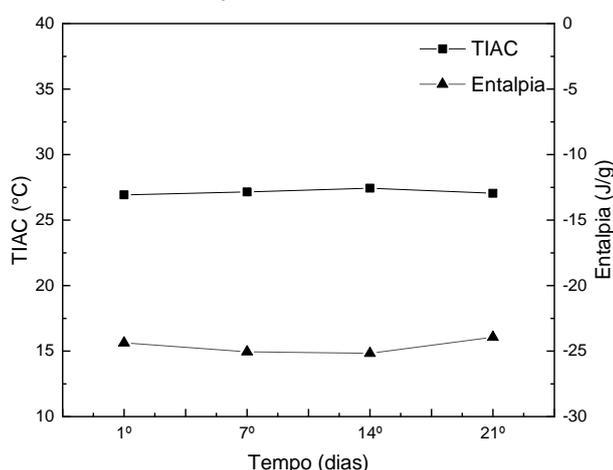


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.2 AVALIAÇÃO DA ESTABILIDADE DO SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO

A fim de avaliar a influência do tempo de preparo dos sistemas-modelo sobre os resultados obtidos, um sistema-modelo constituído de 5% de parafina 56-58 em tolueno puro foi preparado e avaliado em μ DSC imediatamente após o preparo e 7, 14 e 21 dias após o preparo. A Figura 26 mostra os resultados obtidos de TIAC e entalpia de cristalização obtidos ao longo do tempo de preparo. Observa-se que não houve qualquer variação nos valores de TIAC em função do tempo de preparo do sistema-modelo, o que permitiu uma maior flexibilidade na realização do trabalho com relação ao tempo entre o preparo das amostras e suas análises propriamente ditas.

Figura 26 – Variação nos valores de entalpia de cristalização e de TIAC em função do tempo de preparo do sistema-modelo de parafina 56-58, sob pressão atmosférica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

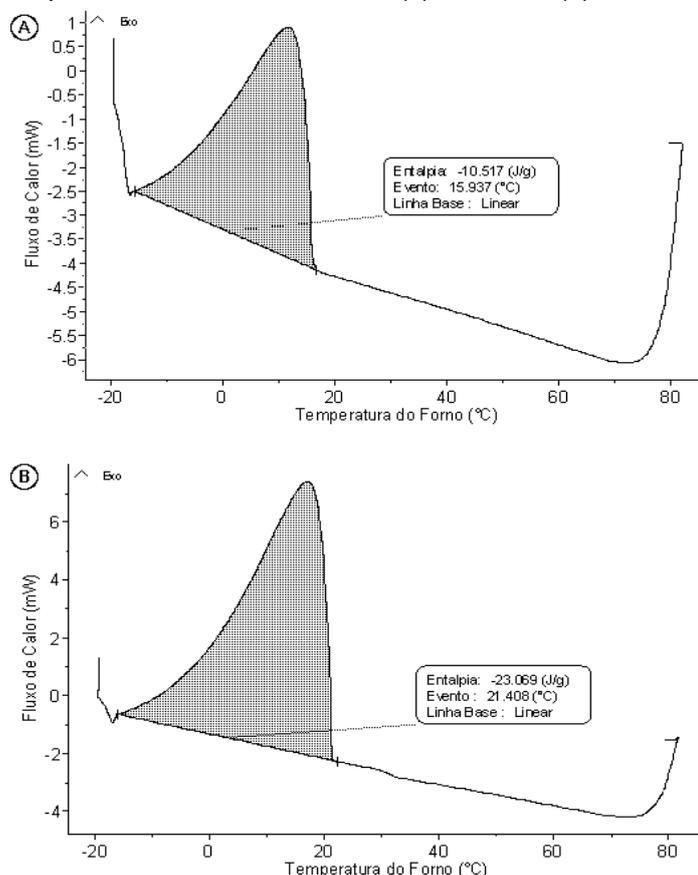
6.3 SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM TOLUENO NA PRESSÃO ATMOSFÉRICA

Primeiramente, foram realizadas análises do sistema-modelo contendo somente parafina e tolueno. Para todos os estudos, foi selecionada a parafina 53-57, com base em trabalho anterior (OLIVEIRA et al., 2016), onde verificou-se que a parafina 44-46 sofre ação de agentes externos com certa facilidade, enquanto que a parafina 56-58 apresenta maior resistência a modificações pela ação dos mesmos agentes. Como mencionado anteriormente, essas identificações das parafinas dizem respeito a suas faixas de ponto de fusão, os quais estão relacionados aos comprimentos de cadeia das moléculas. Deste modo, decidiu-se trabalhar com uma parafina de comprimentos de cadeias intermediários, aqui identificada por 53-57.

As Figura 27a e Figura 27b apresentam os resultados de μ DSC para os sistemas-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5 e 10 % m/v, respectivamente. Os resultados confirmam que uma maior concentração de parafinas leva a um valor de TIAC mais elevado ($\sim 16^\circ\text{C}$ e $\sim 21^\circ\text{C}$ para os sistemas contendo 5 e 10% de parafinas 53-57, respectivamente), devido a maior aproximação das moléculas, no sistema mais concentrado, para a formação dos cristais. A partir destes resultados, decidiu-se trabalhar com a concentração de 5% em todo o estudo uma vez que a variação de sistemas com TIAC mais baixas é de mais fácil observação. (OLIVEIRA et al., 2016).

Os valores de entalpia de cristalização por unidade de massa nos dois sistemas devem ser muito semelhantes por se tratarem de cristais formados pelos mesmos tipos de moléculas. As diferenças acentuadas observadas nos resultados apresentados nas Figura 27a e Figura 27b (~ 10 e ~ 23 J/g, respectivamente, para 5 e 10% de parafina) deve-se ao fato de um sistema que apresentar maior concentração de parafina, naturalmente, irá apresentar o maior valor de calor envolvido no processo de cristalização.

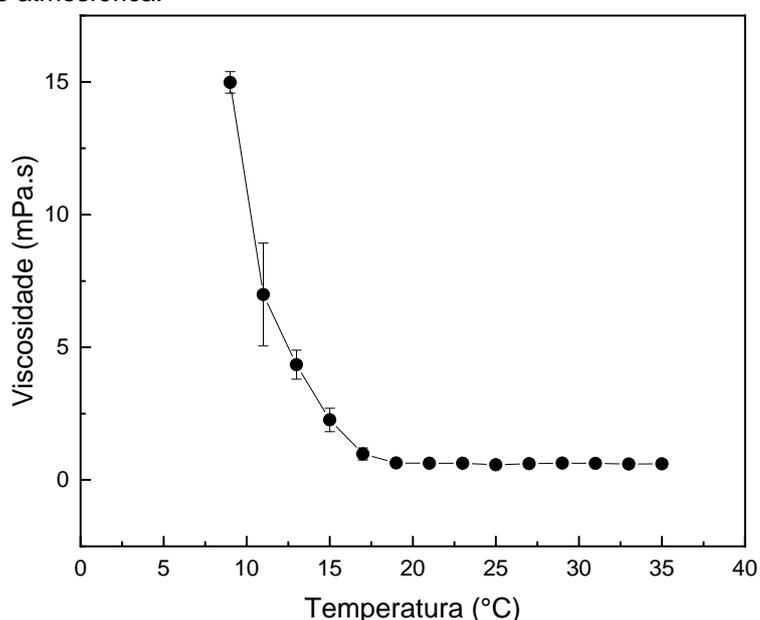
Figura 27 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a: (a) 5% m/v e (b) 10% m/v.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de avaliar o comportamento do sistema-modelo abaixo da TIAC, foi realizada análise utilizando reômetro para monitorar a viscosidade em função da redução da temperatura. Na Figura 28 constam os resultados obtidos para parafina 53-57 a 5% em tolueno. Como esperado, o sistema apresenta baixa viscosidade, e praticamente constante, em temperaturas mais elevadas. Com a redução da temperatura, ocorre o aumento da viscosidade. A temperatura na qual a viscosidade começa a aumentar é identificada como a TIAC do sistema, pois o aumento da viscosidade está relacionado com a cristalização das parafinas. Este ensaio foi realizado em duplicata e o valor da TIAC assim identificado foi de $\sim 17^{\circ}\text{C}$. Este valor está muito coerente com aquele obtido por μDSC , que foi de $\sim 16^{\circ}\text{C}$. Esta pequena diferença pode estar associada à sensibilidade da técnica e à diferença nas taxas de redução da temperatura aplicadas nos dois experimentos. O ensaio de reologia permitiu observar o aumento acentuado na viscosidade a partir da TIAC, passando de $\sim 0,7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (a 19°C) para $\sim 15 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (a 9°C).

Figura 28 – Viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v em tolueno, na pressão atmosférica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

6.4 SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM MISTURAS DE SOLVENTES TOLUENO E N-HEPTANO, SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA

A fim de avaliar a influência do estado de agregação dos asfaltenos sobre a TIAC e a reologia dos sistemas-modelo, foram utilizadas misturas com proporções distintas de tolueno/n-heptano no preparo dos sistemas. Essas variações foram realizadas devido

à presença do n-heptano induzir a precipitação dos asfaltenos. As proporções utilizadas desses solventes foram determinadas a partir da curva de *onset* de precipitação apresentada na Figura 25: proporções de tolueno/n-heptano 100/0, 45/55, 40/60 e 30/70, as quais correspondem a estado “disperso”, dois estados de início da agregação e estado de agregação em estágio avançado dos asfaltenos. Deste modo, foi necessário realizar primeiramente o estudo do comportamento da parafina pura nestas misturas de solventes. A Tabela 5 mostra os resultados de TIAC e entalpia de cristalização (ΔH_c) dos sistemas-modelo de parafina 53-57 em função da composição do solvente. As curvas de fluxo de calor em função da temperatura encontram-se no Apêndice . Observa-se, como relatado por Alves (2019), que a adição de n-heptano ao tolueno reduz a TIAC das parafinas. Entretanto, não foi observada variação significativa da influência da proporção de n-heptano na mistura de solvente, nos sistemas avaliados: na faixa de 55 a 70 % de n-heptano na mistura, o valor da TIAC ficou em ~ 11 °C. De modo semelhante, a entalpia sofreu uma pequena redução com a presença de n-heptano, mas manteve constante para as três proporções tolueno/n-heptano utilizadas.

Tabela 5 – Valores de TIAC e ΔH_c , por μ DSC, dos sistemas-modelo de parafinas 53-57 a 5% m/v em diferentes proporções de tolueno/n-heptano, na pressão atmosférica.

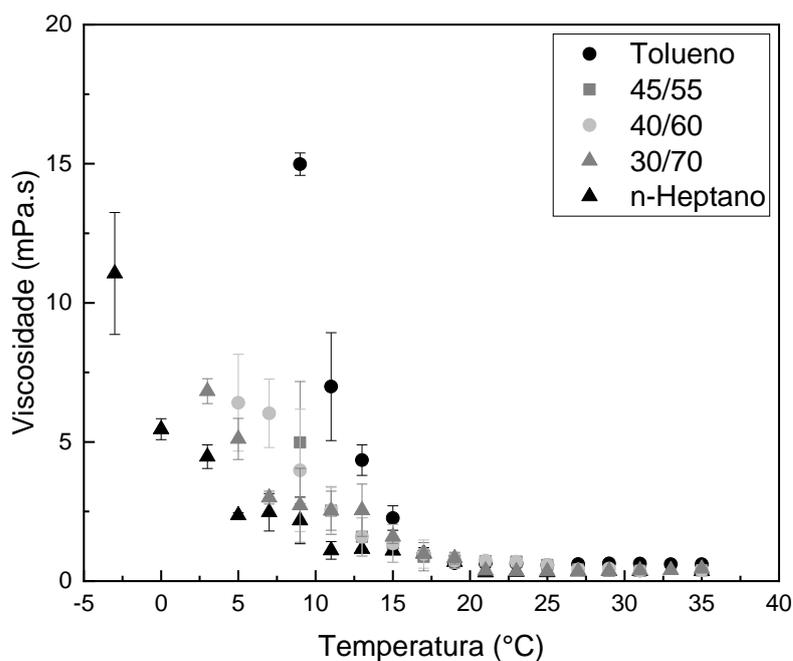
	Solvente do sistema-modelo			
	Proporção Tolueno/n-Heptano (%T/%H)			
	100/0	45/55	40/60	30/70
TIAC (± 1 °C)	15,9	11,2	11,8	11,7
ΔH_c (J/g)	-10,5	-9,2	-9,2	-9,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Do mesmo modo, o comportamento da viscosidade do sistema-modelo contendo somente parafina preparado em misturas de solventes também foi avaliado. A Figura 29 apresenta as curvas de viscosidade em função da redução da temperatura. Como esperado pela própria sensibilidade do método, as diferenças nos valores de TIAC não são muito perceptíveis, entretanto, observa-se uma nítida variação de comportamento, abaixo da TIAC, compatível com a solubilidade das parafinas nos sistemas solventes utilizados: em tolueno as viscosidades são mais elevadas do que em n-heptano. Com relação aos sistemas contendo mistura tolueno/n-heptano, as viscosidades foram intermediárias àquelas dos sistemas contendo solvente puro,

entretanto, as variações encontram-se dentro do erro experimental. Estes resultados estão coerentes com aqueles obtidos por μ DSC, os quais mostraram que não houve variação de TIAC para os sistemas constituídos de misturas de solvente tolueno/n-heptano nas diferentes proporções estudadas.

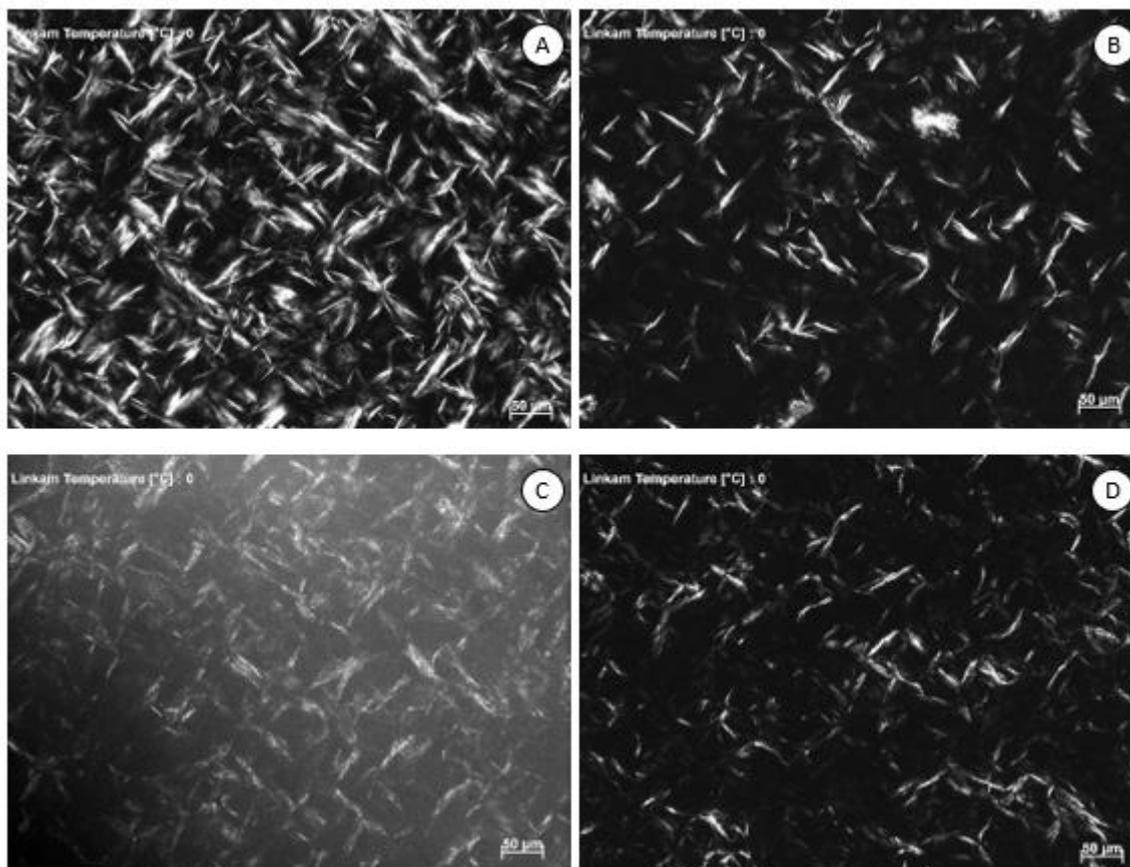
Figura 29 – Viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v em proporções variadas de tolueno/n-heptano, na pressão atmosférica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o intuito de avaliar a morfologia e a quantidade de cristais formados, foi realizada a análise de microscopia óptica com luz polarizada para as amostras do sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v nas seguintes proporções de tolueno/n-heptano: (a) 100T/0H; (b) 45T/55H; (c) 30T/70H; e (d) 0T/100H. A Figura 30 apresenta as micrografias dos sistemas analisados na temperatura de 0 °C. Observa-se que a adição de n-heptano ao tolueno reduz e modifica, ligeiramente, a quantidade e a morfologia dos cristais de parafina formados, justificando, assim, a redução na entalpia de cristalização medida por μ DSC. Essas ligeiras reduções de quantidade e morfologia podem, também, justificar as tendências observadas na reologia, uma vez que a redução na quantidade de cristais formados pode dificultar a formação das redes cristalinas tridimensionais e, conseqüentemente, reduzir a viscosidade do sistema. (PALERMO, 2014).

Figura 30 – Micrografia do sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v em proporções variadas de tolueno/n-heptano, a 0 °C: (a) 100T/0H; (b) 45T/55H; (c) 30T/70H; e (d) 0T/100H.



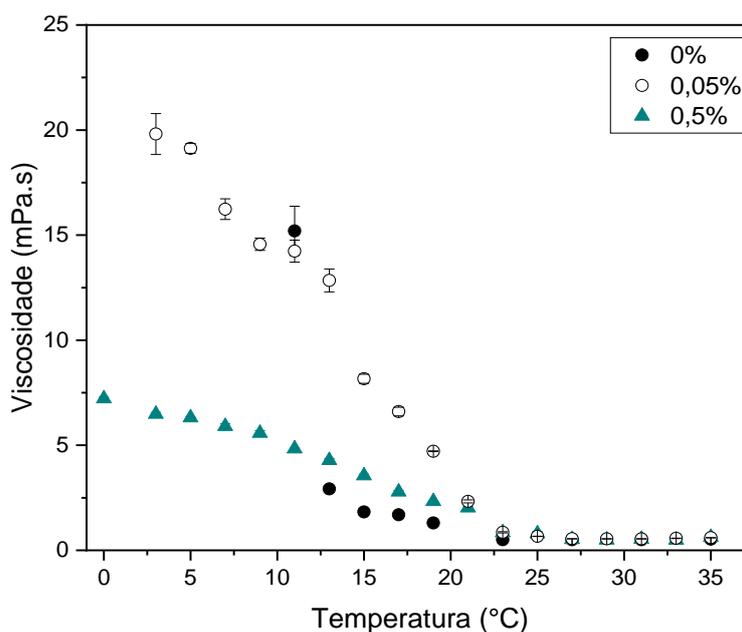
Fonte: Elaborado pelo autor.

6.5 SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM SOLVENTE ADICIONADO DE ASFALTENOS, SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA

A influência da concentração dos asfaltenos foi primeiramente avaliada por reologia de modo a definir a concentração que seria utilizada para os estudos subsequentes. A Figura 31 apresenta as curvas de viscosidade em função da redução da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em tolueno, contendo 0,05 e 0,5 % m/v de asfaltenos C7I. A curva do mesmo sistema sem a presença de asfaltenos foi também incluída para fins de comparação (Figura 29 em tolueno). Observa-se que a presença de asfaltenos, nas duas concentrações utilizadas, leva a um ligeiro aumento da viscosidade em torno de 20 °C. Entretanto, para temperaturas mais baixas, a presença de asfaltenos faz com que o sistema permaneça mais fluido e esta variação mostra-se função da concentração dos asfaltenos: a 11 °C a viscosidade diminui de cerca de 15 mPa.s, para o sistema sem adição de asfaltenos, para ~14 e ~5 mPa.s, respectivamente, para os sistemas contendo 0,05 e 0,5 %m/v de

asfaltenos. Além disso, os sistemas contendo asfaltenos mantêm-se fluidos para temperaturas ainda mais baixas do que 11 °C, o que não ocorre com o sistema contendo somente parafina. As curvas da Figura 31 mostram clara dependência do comportamento reológico em função da concentração de asfaltenos. Devido à influência mais perceptível dos asfaltenos na concentração de 0,5 %m/v, os demais estudos foram realizados nesta concentração.

Figura 31 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em tolueno, contendo 0,00, 0,05 e 0,5 % m/v de asfaltenos C7I, na pressão atmosférica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, foi avaliada a influência do estado de agregação dos asfaltenos sobre a TIAC e a reologia, na pressão atmosférica. A Tabela 6 mostra dos resultados de TIAC e ΔH_c do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, em diferentes proporções de tolueno e n-heptano como solvente, na presença de 0,5 %m/v de asfaltenos, na pressão atmosférica. Observa-se que a TIAC não variou para o sistema preparado somente com tolueno, sugerindo que a presença de asfaltenos no estado disperso não afeta o TIAC das parafinas. Entretanto, a presença dos asfaltenos no estado agregado, independente do estágio de agregação, provoca uma redução da TIAC de ~15 para ~8 °C (Tabela 6). Esta redução é discreta, mas realmente efetiva, uma vez que os sistemas de parafina pura nas mesmas proporções de tolueno/n-heptano apresentaram TIAC ~11 °C (Tabela 5), o que corresponde a uma redução real de ~3 °C.

Tabela 6 – TIAC e ΔH do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, em diferentes proporções de tolueno e n-heptano como solvente, na presença de 0,5 %m/v de asfaltenos, na pressão atmosférica.

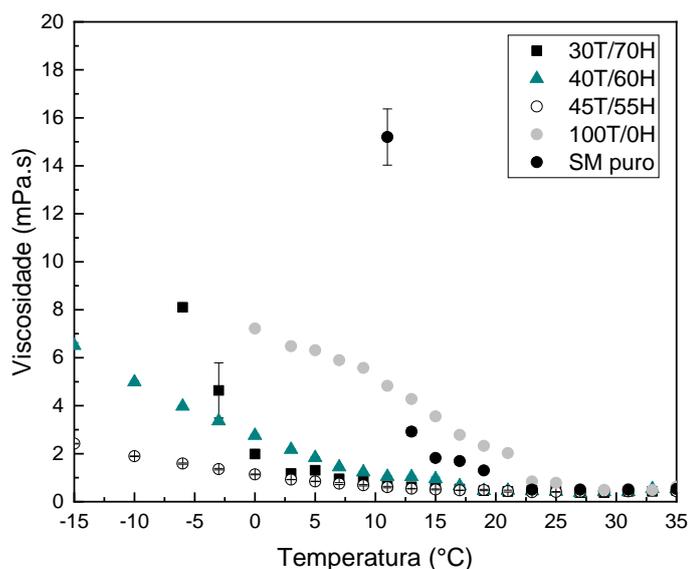
Solvente do sistema-modelo				
Proporção Tolueno/n-Heptano (%T/%H)				
	100/0	45/55	40/60	30/70
TIAC (± 1 °C)	15,2	8,5	8,5	8,7
ΔH_c (J/g)	-16,0	-9,4	-9,5	-9,9

Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de avaliar a influência dos asfaltenos abaixo da TIAC, foram realizados ensaios reológicos. A Figura 32 apresenta as curvas de viscosidade em função da redução da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em diferentes proporções de tolueno e n-heptano, contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na pressão atmosférica. Para fins de comparação a curva do sistema-modelo com tolueno puro, já apresentada na Figura 28, foi também incluída. A análise direta dessa Figura mostra que: (i) o sistema-modelo em tolueno puro é o que apresenta as viscosidades mais elevadas abaixo da TIAC; (ii) a presença de n-heptano reduz as viscosidades abaixo da TIAC; (iii) o aumento de n-heptano na mistura de solventes torna a viscosidade mais elevada. Estas observações sugerem que deve haver um estado de agregação ideal para a redução da viscosidade do sistema-modelo abaixo da TIAC. Entretanto, foi observado anteriormente (Figura 29) que a viscosidade abaixo da TIAC também varia em função da proporção de tolueno/n-heptano. Deste modo, os resultados foram dispostos na Figura 33 agrupando as curvas referentes a cada proporção tolueno/n-heptano, com e sem a presença dos asfaltenos, de modo a verificar somente a influência dos asfaltenos em cada sistema. O comportamento observado na Figura 33a foi previamente discutido. Nas Figura 33b, 33c e 33d, observa-se, claramente, que a presença de asfaltenos provoca a redução da viscosidade do sistema, abaixo da TIAC, independente de seu estado de agregação, quando comparado ao comportamento do respectivo sistema sem a presença de asfaltenos. Comparando-se os valores de viscosidade dos sistemas contendo asfaltenos em diferentes estágios de agregação, são observadas viscosidades mais baixas para os estados agregados (Figura 33b, 33c e 33d) em relação ao estado disperso dos asfaltenos (Figura 33a). Entretanto, a viscosidade aumenta com o aumento do estado de agregação: 45T/55H (Figura 32b) < 40T/60H (Figura 33c) < 30T/70H (Figura 33d). Este resultado sugere que os asfaltenos no estado agregado são mais efetivos na modificação dos cristais

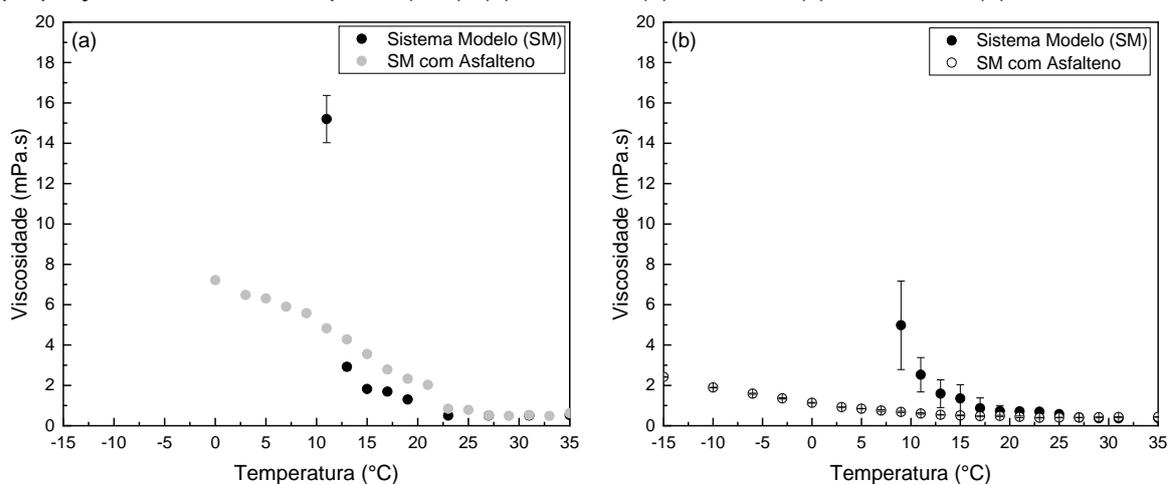
de parafina. Entretanto, conforme a proporção de n-heptano, do meio solvente, aumenta ocorre a redução da solubilidade da fração de asfaltenos, as moléculas mais polares saem de solução (deixando de interagir com as parafinas) e a concentração de moléculas capazes de interagir com as parafinas vai se tornando menor, reduzindo o efeito sobre a viscosidade do sistema.

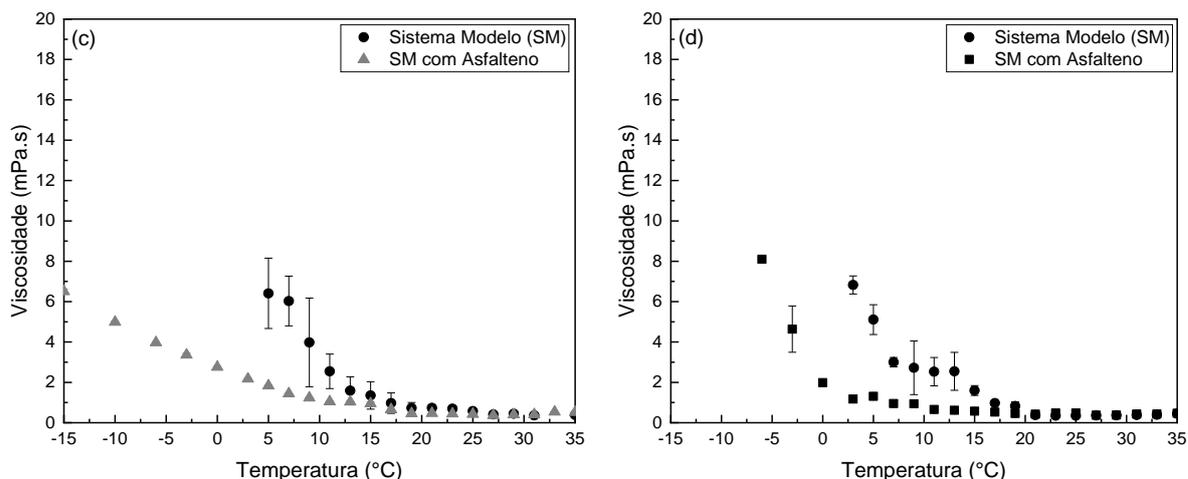
Figura 32 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em diferentes proporções de tolueno e n-heptano, contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na pressão atmosférica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

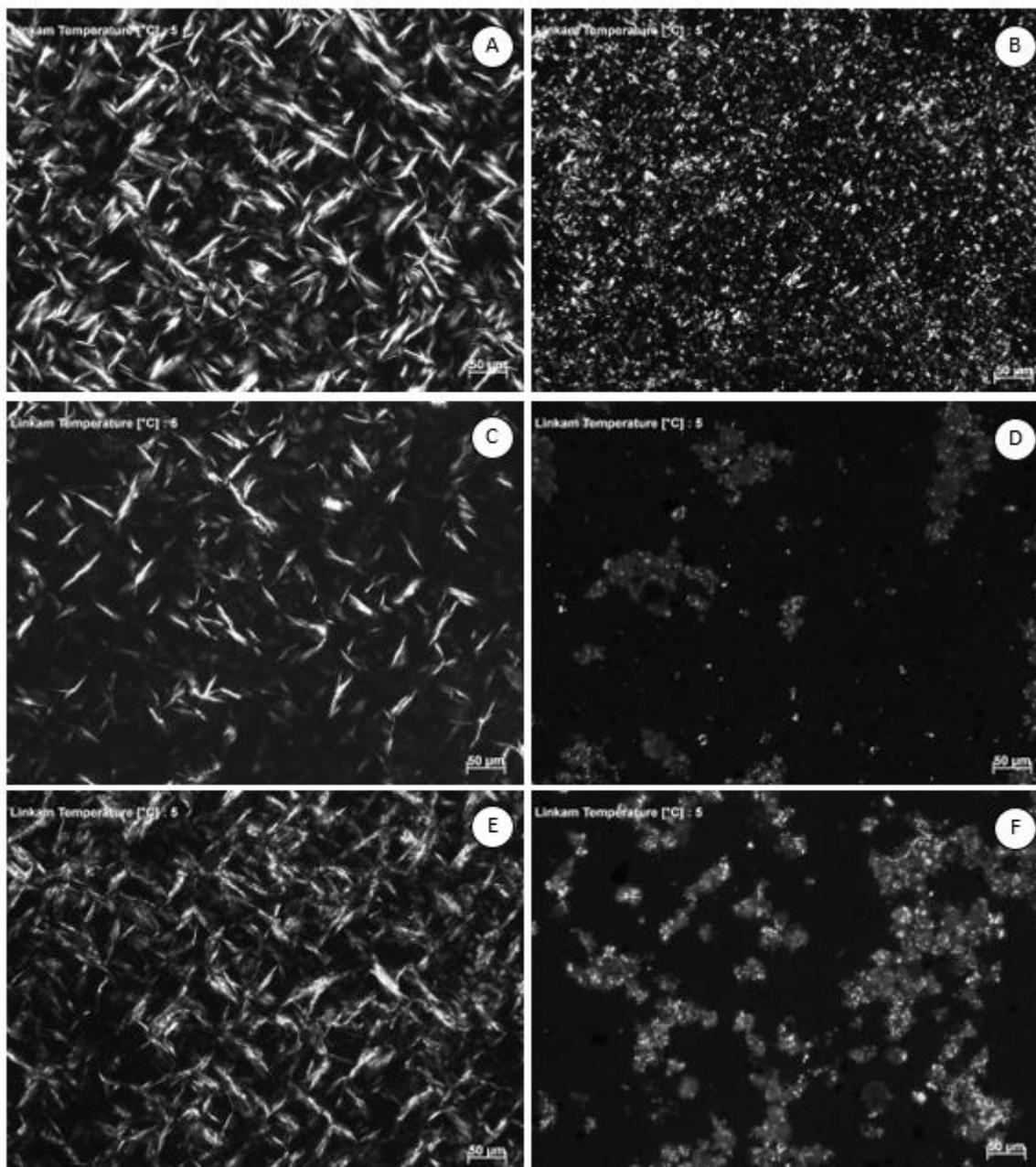
Figura 33 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, com e sem a presença de 0,5 % m/v de asfaltenos, na pressão atmosférica, em diferentes proporções de tolueno/n-heptano (T/H): (a) 100T/0H; (b) 45T/55H; (c) 40T/60H; e (d) 30T/70H.





Para analisar alterações na estrutura cristalina das parafinas provocadas pela variação do estado de agregação dos asfaltenos, foram realizadas análises de microscopia óptica de luz polarizada. Selecionou-se três amostras com presença de asfaltenos nas seguintes proporções de tolueno/n-heptano: 100T/0H, 45T/55H e 30T/70H. Na Figura 34 foram dispostas, para efeito de comparação, ao lado esquerdo as micrografias dos sistemas-modelo sem asfaltenos (Figura 34a, 34c e 34e) e ao lado direito com a presença de asfaltenos (Figura 34b, 34d e 34f), todas a 5 °C. Conforme apresentado no trabalho de Oliveira et al. (2007), a presença de asfaltenos em um sistema-modelo com tolueno, provoca a modificação na estrutura dos cristais de parafina, os quais deixam de apresentar estruturas lamelares bem definida e passam a apresentar estruturas malformadas - Figura 34a e Figura 34b, respectivamente. Em contrapartida, os sistemas-modelo contendo asfaltenos em diferentes proporções tolueno e n-heptano parecem não só apresentar parafinas com estruturas malformadas, mas também redução na quantidade de cristais formados.

Figura 34 – Micrografia do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em diferentes proporções de tolueno e n-heptano, a 5°C: (a)(b) 100T/0H; (c)(d) 45T/55H; (e)(f) 30T/70H, a direita os sistemas contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na pressão atmosférica.

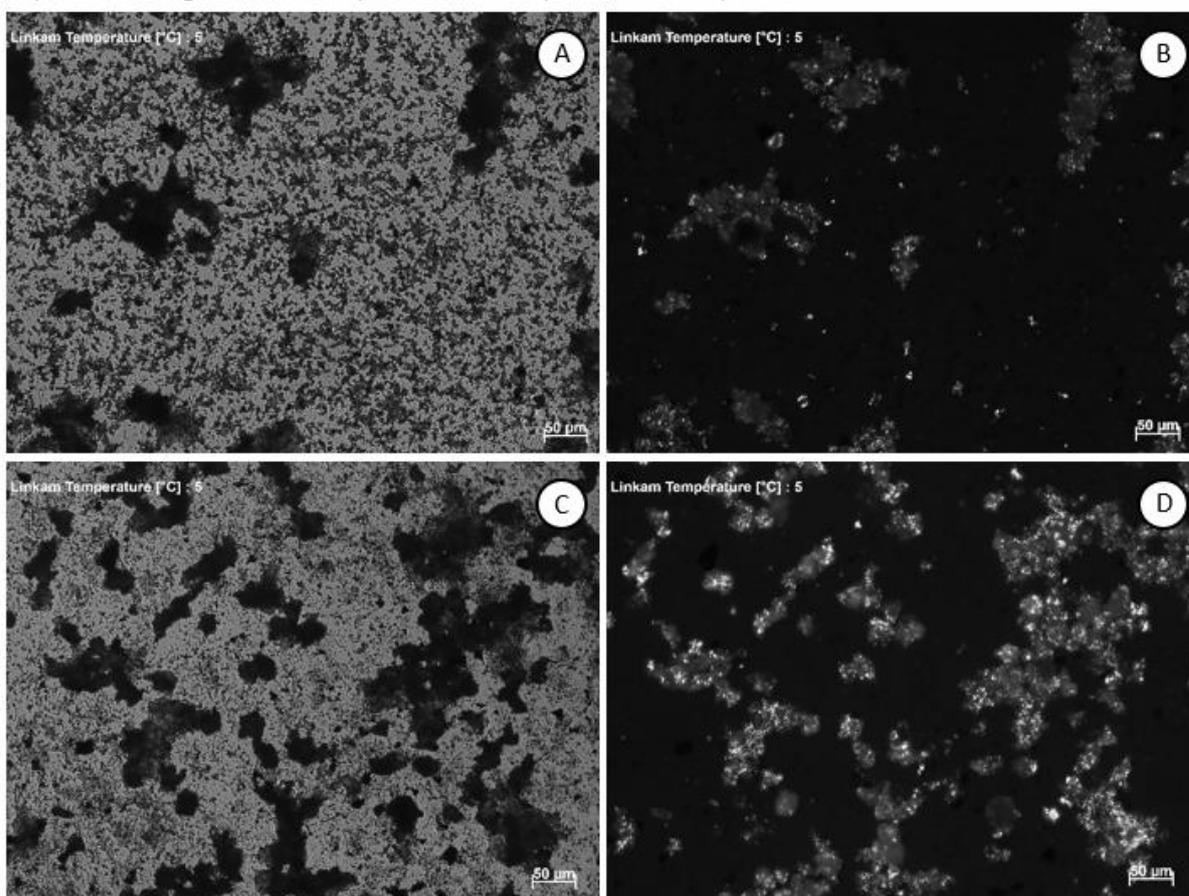


Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 35 são apresentadas as micrografias para os sistema-modelo com asfaltenos em campo claro (lado esquerdo) e campo escuro (lado direito), nas seguintes proporções de tolueno/n-heptano: 45T/55H e 30T/70H. Tanto na Figura 35a, quanto na Figura 35b observam-se regiões com presença de agregados maiores de asfaltenos, identificadas como regiões escuras (em campo claro). Comparando-se as micrografias de campo claro e de campo escuro, é possível notar a ocorrência de dois mecanismos de atuação dos asfaltenos. Os asfaltenos agregados propiciam um

núcleo para cristalização das parafinas, enquanto os asfaltenos ainda dispersos no meio (ou em agregados menores) continuam afetando a estrutura dos cristais dificultando a formação das redes cristalinas. Tais observações corroboram os resultados obtidos na reologia, visto que a quantidade de cristais formados, observados por micrografia, crescem no mesmo sentido do aumento de viscosidade observado na reologia.

Figura 35 – Micrografia do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos em diferentes proporções de tolueno e n-heptano, a 5°C: (a)(b) 45T/55H; (c)(d) 30T/70H, a esquerda micrografias de campo claro e a esquerda em campo escuro.

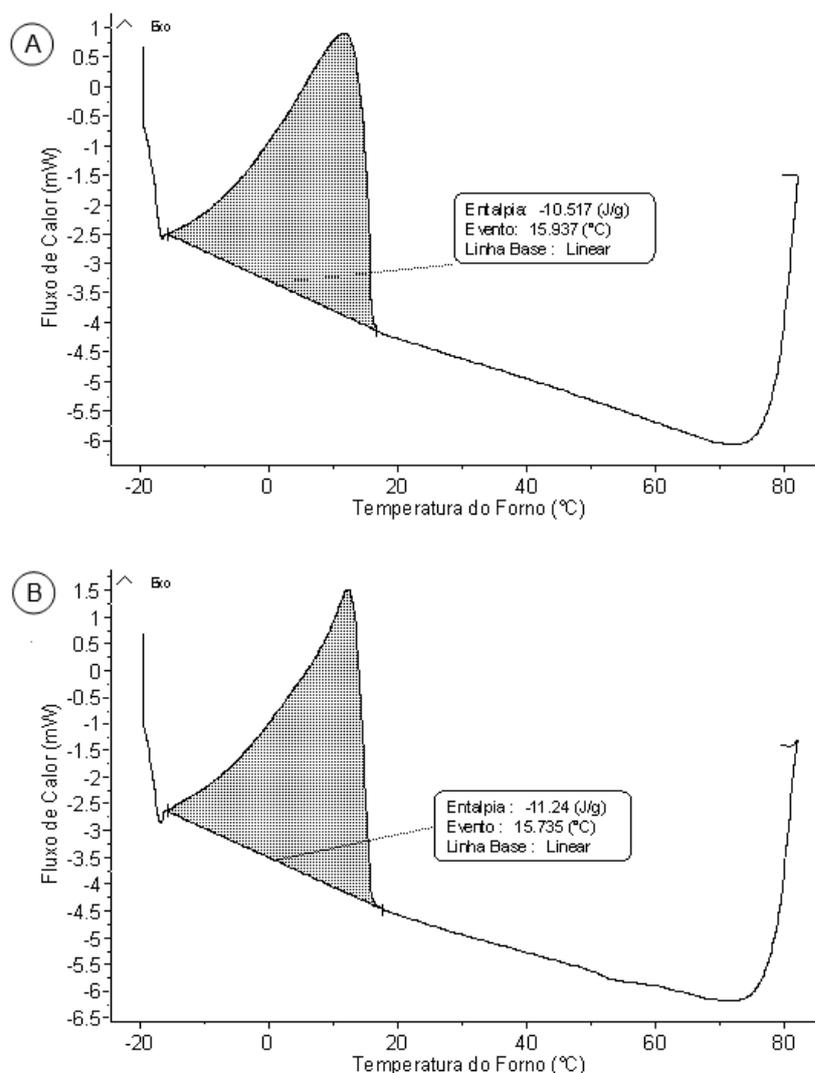


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.6 SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM SOLVENTE ADICIONADO DE EVA10, SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA

A avaliação por microcalorimetria do sistema-modelo contendo aditivo, mostrou que o EVA a 0,05 %m/v não atua sobre a TIAC, permanecendo em aproximadamente ~15 °C. No entanto, observa-se que o polímero atua sobre o ΔH_c o que pode estar relacionado com a variação na morfologia provocada por este nos cristais de parafina. (ANSAROUDI et al., 2013).

Figura 36 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v: (a) puro e (b) adicionados 0,05 % m/v EVA10.



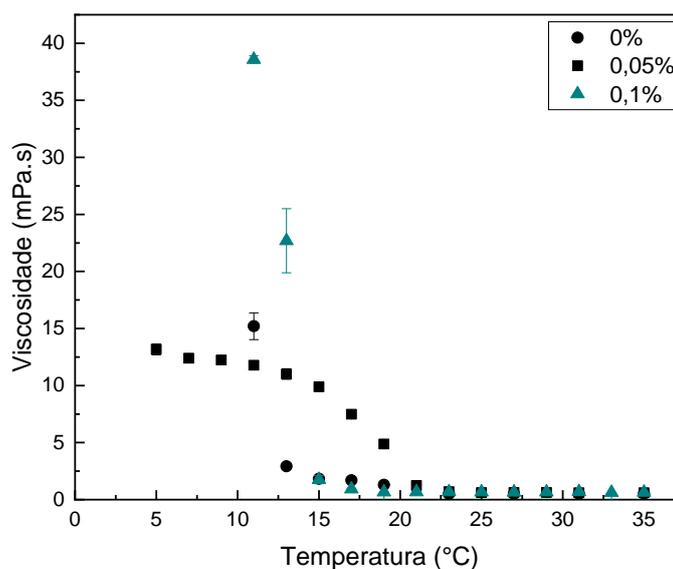
Fonte: Elaborado pelo autor.

Entretanto, como esperado, o EVA10, nas concentrações de 0,05 e 0,1 %m/v, alterou a viscosidade do sistema-modelo abaixo da TIAC

Figura 37). A presença do EVA10 a 0,1 %m/v não apresentou influência significativa sobre a reologia do sistema. Entretanto, na concentração de 0,05 %m/v, a viscosidade do sistema aumentou nas temperaturas imediatamente abaixo da TIAC, quando comparado ao sistema sem aditivo, mas manteve-se em valores que podem ser medidos pelo equipamento até temperaturas mais baixas: para o sistema sem EVA10, a leitura foi interrompida em 11 °C, indicando um elevado valor de viscosidade nessa temperatura. Com a presença do EVA10 a 0,05 %m/v, foram realizadas leituras dos

valores de viscosidade em temperaturas mais baixas, indicando a maior fluidez do sistema. O melhor desempenho do EVA10 a 0,05 %m/v em relação a 0,1 %m/v indica a ocorrência de uma concentração ótima para o desempenho do aditivo, o que já foi relatado na literatura por outros autores como Machado (1999). A partir destes resultados, decidiu realizar os estudos utilizando somente 0,05 %m/v de EVA10.

Figura 37 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em tolueno, com e sem a adição de de 0,05 e 0,1 %m/v de EVA10, na pressão atmosférica.



Fonte: Elaborado pelo autor.

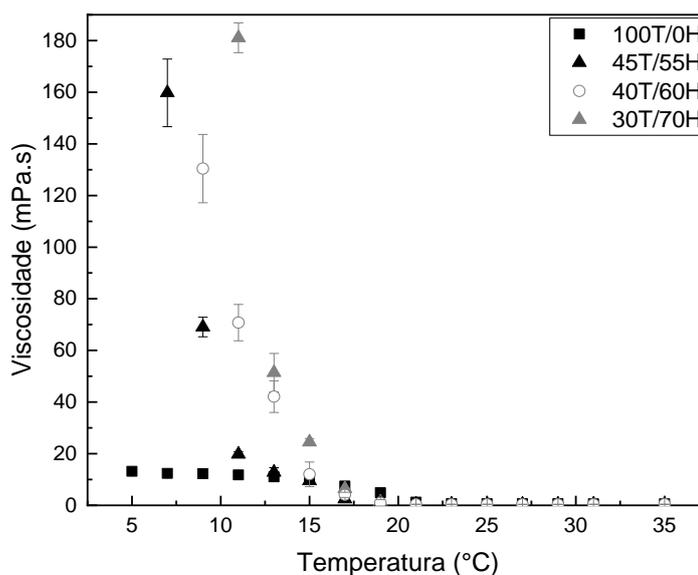
Posteriormente, foi avaliada a influência da variação do meio solvente sobre o desempenho do EVA10. Assim, desenvolveu-se sistemas-modelo contendo 0,05 %m/v EVA10 nas seguintes proporções de tolueno/n-heptano: 45/55, 40/60 e 30/70. A Tabela 7 apresenta os resultados de TIAC e ΔH_c dos sistemas-modelo analisados em pressão atmosférica. Observa-se, comparando os resultados dos sistemas-modelo puro (Tabela 5) com os resultados após adição do polímero (Tabela 7), que não há variação, significativa na TIAC. Contudo, a variação no meio solvente provoca alterações no comportamento das curvas de viscosidade em função da redução da temperatura para sistema-modelo contendo 0,05 % m/v de EVA10 (Figura 38). A análise direta dessa figura mostra que: o sistema-modelo com EVA10 na proporção de solvente 100T/0H (apenas tolueno) apresenta os menores valores de viscosidade, enquanto que para sistemas com maior proporções de n-heptano na mistura solvente são observadas viscosidades mais elevadas. Essa tendência de aumento da viscosidade com o aumento do teor de n-heptano na mistura deve-se à variação do

parâmetro de solubilidade do meio solvente sobre o desempenho do aditivo. Estima-se que o parâmetro de solubilidade do copolímero EVA10 esteja na faixa de 8,0 e 9,4 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$, logo, existe maior interação polímero/solvente nos sistema em tolueno $(8,9 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$ do que em n-heptano $(7,5 (\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2})$. (ALVES, 2019).

Tabela 7 – TIAC e ΔH_c do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, em diferentes proporções de tolueno e n-heptano como solvente, na presença de 0,05 %m/v EVA10, na pressão atmosférica.

Solvente do sistema-modelo				
Proporção Tolueno/n-Heptano (%T/%H)				
	100/0	45/55	40/60	30/70
TIAC (± 1 °C)	15,7	10,8	10,9	12,0
ΔH_c (J/g)	-11,2	-9,5	-9,8	-10,0

Figura 38 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em diferentes proporções de tolueno e n-heptano, contendo 0,05 % m/v de EVA10, na pressão atmosférica.



6.7 SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM SOLVENTE CONTENDO EVA10 E ASFALTENOS, SOB PRESSÃO ATMOSFÉRICA

A influência da presença e do estado de agregação dos asfaltenos sobre a eficiência do copolímero EVA10 foi, primeiramente, avaliada por μDSC . A Tabela 8 apresenta os resultados de TIAC e ΔH_c dos sistemas-modelo de parafina 53-57, com asfaltenos e parafinas, em função da composição do solvente. As curvas de fluxo de calor em função da temperatura encontram-se no Apêndice A. Verifica-se que, como observado anteriormente, há a redução na TIAC pela presença do n-heptano no sistema

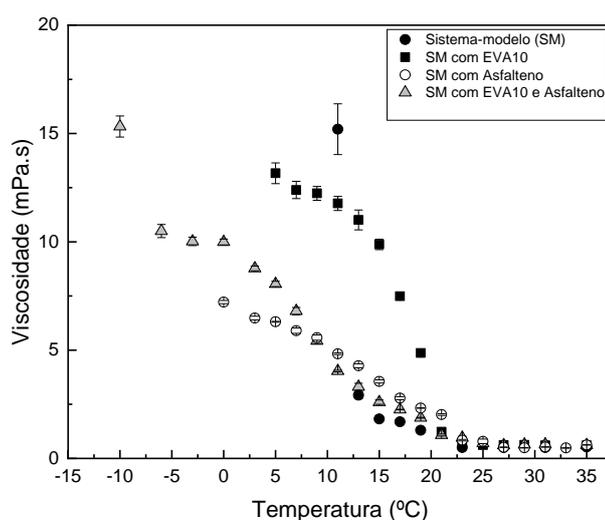
solvente. No entanto, quando compara-se o sistema-modelo em tolueno, somente com asfalto e o sistema-modelo somente com aditivo (ambos com TIAC ~ 15 °C) ao sistema-modelo com a presença simultânea de asfalto/aditivo houve uma redução da TIAC para ~ 12 °C. É possível observar, também, que a presença do EVA10 atua reduzindo o ΔH_c

Tabela 8 – TIAC e ΔH do sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, em diferentes proporções de tolueno e n-heptano como solvente, na presença de 0,5 %m/v de asfaltos e de 0,05 %m/v EVA10, na pressão atmosférica.

	Solvente do sistema-modelo		
	Proporção Tolueno/n-Heptano (%T/%H)		
	100/0	45/55	30/70
TIAC (± 1 °C)	12,2	7,3	7,3
ΔH_c (J/g)	-10,07	-9,7	-9,5

A Figura 39 apresenta as curvas de viscosidade em função da redução da temperatura para o sistema-modelo: (i) de parafina pura; (ii) de parafina contendo 0,05 %m/v de EVA10; (iii) de parafina contendo 0,5% m/v de asfaltos; e (iv) de parafina contendo 0,05 %m/v de EVA10 e 0.5 %m/v de asfaltos, utilizando em todos os casos tolueno como solvente, na pressão atmosférica.

Figura 39 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v em tolueno puro, na pressão atmosférica: (i) sem adição de outras moléculas, (ii) com adição de 0,05 %m/v de EVA10, (iii) com adição de 0,5 %m/v de asfaltos e (iv) com adição de 0,05 %m/v de EVA10 e 0.5 %m/v de asfaltos.



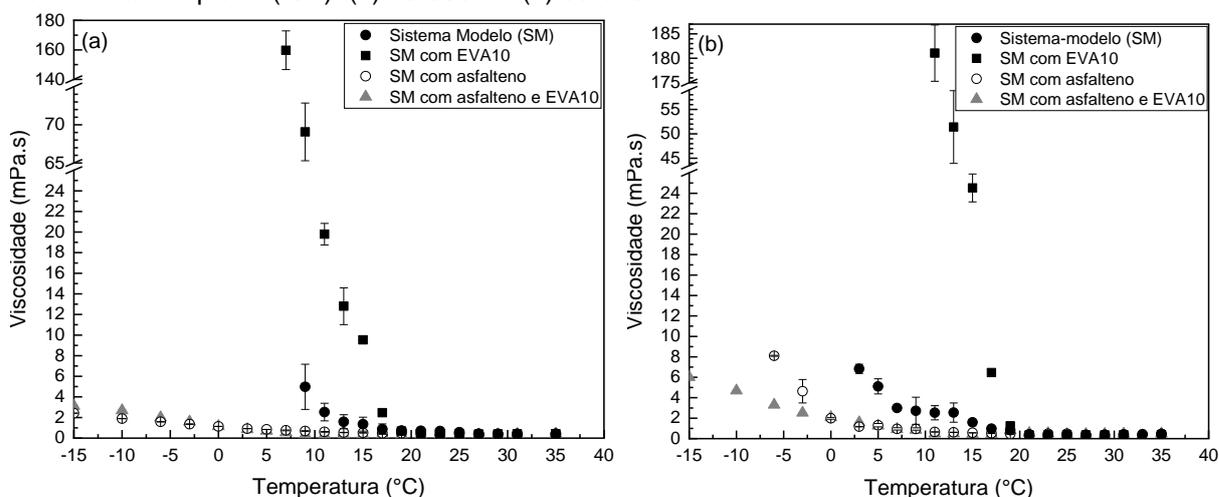
Fonte: Elaborado pelo autor.

Por meio dos resultados de viscosidade é possível observar que, apesar dos asfaltos estarem no estado disperso (em tolueno), ocorre uma sinergia no

desempenho do sistema com a presença do aditivo EVA10: a curva do sistema contendo asfaltenos + EVA10 foi a que chegou a valores mais baixos de temperatura (-10 °C), ainda com leitura confiável.

As Figura 40a e 40b mostram o comportamento dos sistemas parafínicos contendo somente asfaltenos, somente EVA10 e a mistura de asfaltenos e EVA10, em sistema-modelo com tolueno/n-heptano nas proporções 45/55 e 30/70. Inicialmente, no sistema contendo todos os componentes, na proporção 45T/55H (tolueno/n-heptano) (Figura 40a), observou-se uma redução da viscosidade em comparação com o sistema contendo somente EVA, alcançando valores muito similares ao sistema contendo somente asfaltano. Pode-se sugerir que o efeito sinérgico entre o asfaltano e o EVA, esteja atuando de modo a manter a solubilidade do EVA10 no meio e, conseqüentemente, reduzindo a viscosidade e a fluidez do sistema. Em contrapartida, na proporção 30T/70H (tolueno/n-heptano) (Figura 40b), o sistema-modelo contendo todos os componentes apresentou melhor desempenho. Observou-se tanto a redução da viscosidade abaixo da TIAC, quanto a maior fluidez na comparação com os sistemas contendo os componentes em separado. É possível inferir, então, que a interação com o EVA10 esteja mantendo o asfaltano em solução, visto que nessa proporção de tolueno/n-heptano o asfaltano estaria mais agregado e menos disponível para atuar sobre a cristalização das parafinas.

Figura 40 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o sistema-modelo de parafina 53-57, a 5%*m/v* na pressão atmosférica, em diferentes proporções de tolueno/n-heptano (T/H): (i) sem adição de outras moléculas, (ii) com adição de 0,05 %*m/v* de de asfaltenos, em diferentes proporções de tolueno/n-heptano (T/H): (a) 45T/55H e (b) 30T/70H.

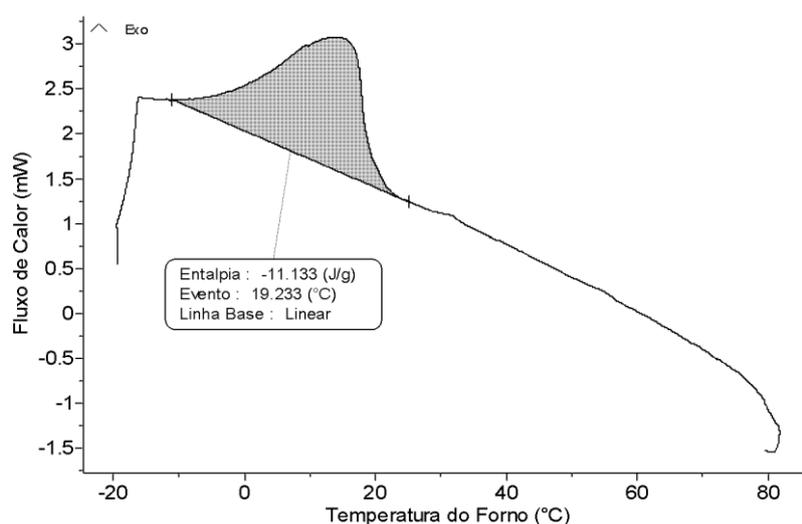


Fonte: Elaborado pelo autor.

6.8 SISTEMA-MODELO DE PARAFINA EM TOLUENO SOB PRESSÃO

A fim de avaliar o efeito da pressão sobre os sistemas em estudo, primeiramente, foi avaliado o sistema-modelo de parafina em tolueno, usando a microcalorimetria sob pressão. A Figura 41 mostra a curva de fluxo de calor em função da temperatura a 150 bar usando N₂ como gás de pressurização. Em relação à mesma análise realizada sob pressão atmosférica (Figura 27a), observa-se o deslocamento da TIAC para valores mais elevados na pressão de 150 bar (~19°C), indicando que a pressão contribui para a indução da cristalização das parafinas.

Figura 41 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para o sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v em tolueno, a 150 bar pressurizado com N₂.

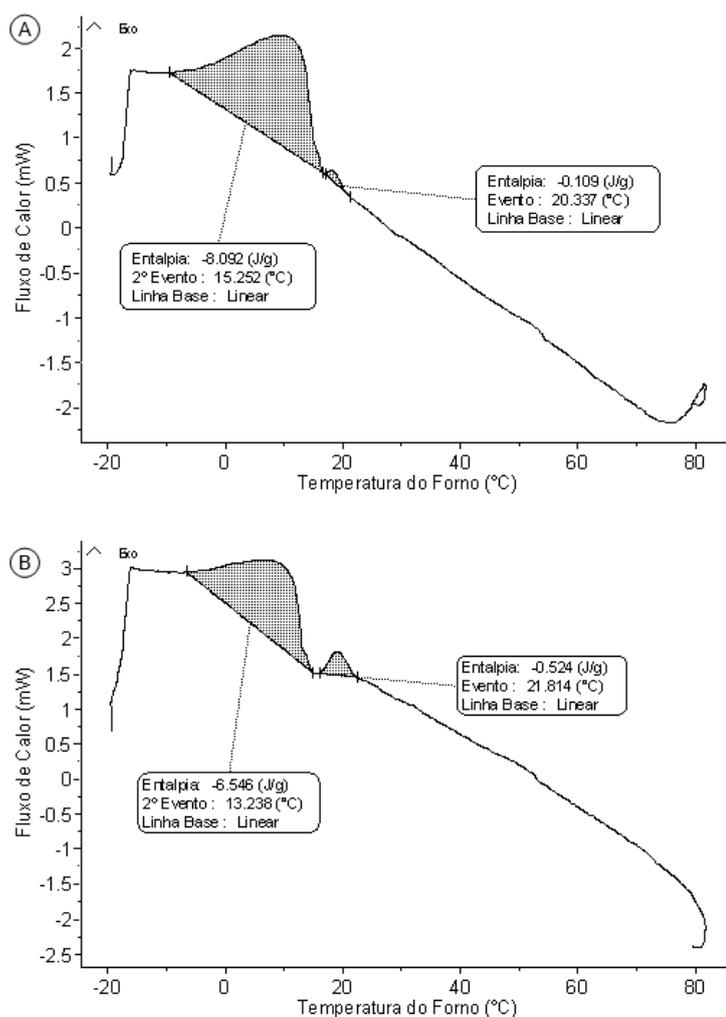


Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o sistema é pressurizado com metano, e não com N₂, são observadas algumas diferenças, como mostrado na Figura 42a e 42b para 50 bar e 150 bar, respectivamente. Neste caso, dois picos exotérmicos são observados, sendo este comportamento mais evidenciado quanto maior for a pressão: na Figura 42a, a 50 bar, os dois picos encontram-se em continuidade um em relação ao outro e o 1º evento pode ser considerado bem discreto, representando apenas 1,3 % da área total dos picos exotérmicos; já na Figura 42b, a 150 bar, os picos apresentam-se nitidamente separados e o 1º evento é um pouco mais significativo, representando 7,4% da área total dos picos exotérmicos. Com relação aos valores de temperatura de início de cristalização, pode-se dizer que o efeito da pressão realmente aumenta a TIAC, pois os primeiros eventos de cristalização da Figura 42 foram observados em ~21°C. Entretanto, somente um grupo de moléculas cristaliza nessa temperatura, pois a

maioria das moléculas cristalizam em temperaturas mais baixas que aquelas observadas para o sistema pressurizado com N_2 . E, comparando-se com o sistema sem pressão, os principais eventos de cristalização apresentam valores de TIAC menores com o aumento da pressão por metano: $\sim 16^\circ\text{C}$, $\sim 15^\circ\text{C}$ e $\sim 13^\circ\text{C}$ para sem pressão, 50 bar CH_4 e 150 bar CH_4 , respectivamente. Pode-se interpretar, como base na literatura (VIEIRA, 2008), que existem dois efeitos que atuam de forma opostas: (i) a pressão atua no sentido de induzir o evento de cristalização; (ii) o gás metano atua no sentido de solubilizar as parafinas e retardar o evento de cristalização. Desta forma, fica evidente, que o metano apresenta maior influência sobre as parafinas lineares (macrocrystalinas) do que sobre as parafinas formadas de cadeias ramificadas (microcrystalinas).

Figura 42 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno, pressurizado com CH_4 a: (a) 50 bar e (b) 150 bar.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A fim de comparar todos os dados obtidos por microcalorimetria, os resultados obtidos sob pressão foram compilados na Tabela 9, onde também foram incluídos os resultados na pressão atmosférica para fins de comparação. Todas as curvas de μ DSC sem pressurização e com pressurização estão apresentadas no Apêndice A e no Apêndice B, respectivamente.

Tabela 9 – TIAC e entalpia de cristalização obtidas para os sistemas-modelo de parafina 53-57, a 5% m/v, sem e com pressão (150 bar com N₂ ou CH₄), com e sem adição de outros componentes (asfaltenos e/ou EVA10).

Sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 %mv	Gás	1° Evento		2° Evento	
		TIAC ($\pm 1^\circ\text{C}$)	Entalpia (J/g)	TIAC ($\pm 1^\circ\text{C}$)	Entalpia (J/g)
TOL	N ₂	19,2	-11,13	-	-
	-	15,9	-10,50	-	-
HEP	N ₂	49,5	-0,60	20,9	-10,62
	-	17,1	-11,9	-	-
TOL 0,5% asfalteno	N ₂	20,0	-0,38	15,0	-6,78
	-	15,2	-16,00	-	-
TOL 0,05% EVA10	N ₂	17,0	-9,52	-	-
	-	15,7	-11,20	-	-
TOL 0,5% asfalteno 0,05% EVA10	N ₂	22,3	-0,54	13,2	-7,97
	-	12,2	-10,07	-	-
TOL	CH ₄	21,9	-0,52	13,2	-6,55
	-	15,9	-10,5	-	-
45TOL/55HEP	CH ₄	21,1	-0,46	10,1	-4,31
	-	11,2	-9,20	-	-
40TOL/60HEP	CH ₄	21,6	-0,52	14,9	-13,06
	-	11,8	-9,20	-	-
30TOL/70HEP	CH ₄	38,6	-0,37	18,6	-13,80
	-	11,7	-9,20	-	-
HEP	CH ₄	54,2	-0,76	20,3	-10,01
	-	17,1	-11,9	-	-
TOL 0,5% asfalteno	CH ₄	21,9	-0,51	9,4	-6,30
	-	15,2	-16,00	-	-
TOL 0,05% EVA10	CH ₄	21,9	-0,64	12,5	-6,77
	-	15,7	-11,20	-	-
TOL 0,5% asfalteno 0,05% EVA10	CH ₄	21,3	-0,34	9,5	-7,5
	-	12,2	-10,07	-	-
45TOL/55HEP 0,5% asfalteno	CH ₄	21,8	-0,54	11,7	-12,08
	-	8,5	-9,40	-	-
30TOL/70HEP 0,5% asfalteno	CH ₄	21,9	-0,59	11,6	-10,44
	-	8,7	-9,90	-	-
45TOL/55HEP 0,5% asfalteno 0,05% EVA10	CH ₄	21,7	-0,50	9,5	-8,68
	-	7,3	-9,7	-	-
30TOL/70HEP 0,5% asfalteno 0,05% EVA10	CH ₄	21,9	-0,62	11,0	-10,79
	-	7,3	-9,5	-	-

Os eventos mais significativos em cada uma das análises encontram-se destacados

Analisando-se primeiramente os dados obtidos para os sistemas de parafina pura em solventes distintos, observa-se, para o sistema pressurizado com N_2 , um comportamento diferente daquele observado na pressão atmosférica. Embora na pressão atmosférica a TIAC também tenha mantido a tendência de reduzir com a presença de n-heptano em relação ao tolueno puro, sob pressão de 150 bar ocorreu uma separação em dois picos, semelhante àquela separação observada para tolueno puro com CH_4 . O primeiro evento ocorrendo na temperatura de 49,5 °C e o segundo, e principal, evento ocorrendo em uma temperatura semelhante à TIAC do sistema contendo tolueno puro, na mesma pressão. Comportamento semelhante foi observado quando o sistema foi pressurizado com CH_4 : dois eventos de cristalização foram registrados e ambos os eventos foram deslocados para temperaturas mais elevadas com o aumento do teor de n-heptano na mistura com tolueno.

Analisando-se a influência da presença de asfaltenos no sistema-modelo de parafinas, não foi observada qualquer variação na TIAC para as análises sem pressão. Quando o ensaio foi realizado com pressão, o processo de cristalização foi desmembrado em dois eventos. O primeiro evento, mais discreto, ocorreu em temperatura praticamente igual a do sistema sem asfaltenos, tanto para N_2 (19,2 e 20,0 °C, respectivamente, sem e com asfaltenos) quanto para CH_4 (21,9 e 21,9 °C, respectivamente, sem e com asfaltenos), apresentando comportamento semelhante ao do sistema sem pressão. Já o segundo evento, mais significativo, foi deslocado para valores de TIAC mais baixos (15,0 e 9,4 °C, respectivamente, em N_2 e CH_4). Esta redução da TIAC pode estar associada a um efeito do gás no estado de agregação dos asfaltenos, tornando-os mais efetivos na modificação dos macrocristais.

Com o intuito de verificar a influência do estado de agregação dos asfaltenos quando pressurizados com CH_4 , foram realizadas análises com os sistemas contendo tolueno e n-heptano nas proporções 45/55 e 30/70. Comparando-se os resultados desses sistemas entre si, verifica-se que a variação nas proporções dos solventes não provoca alterações na TIAC, tendência também observada, anteriormente, para o sistema em pressão atmosférica.

Ao avaliar a influência da presença do EVA10 no sistema-modelo, verificou-se que este não causou variação na TIAC do sistema em tolueno e pressão atmosférica. O ensaio pressurizado com N_2 apresentou comportamento muito semelhante porque foi observado somente um evento de cristalização com uma diferença de somente 2 °C,

que pode ser considerado estar dentro do erro. Por outro lado, quando a amostra foi pressurizada com CH₄, o processo de cristalização foi desmembrado em dois eventos: o primeiro evento, menos significativo, ocorreu na mesma temperatura que o sistema sem EVA 10 (21,9 °C); o segundo evento, mais significativo, também não exibiu variação de temperatura porque os valores obtidos encontram-se dentro do erro da análise (13,2 e 12,5 °C, respectivamente, sem e com EVA10). Esses resultados mostram que a pressão não exerceu qualquer influência sobre o desempenho do polímero nas parafinas.

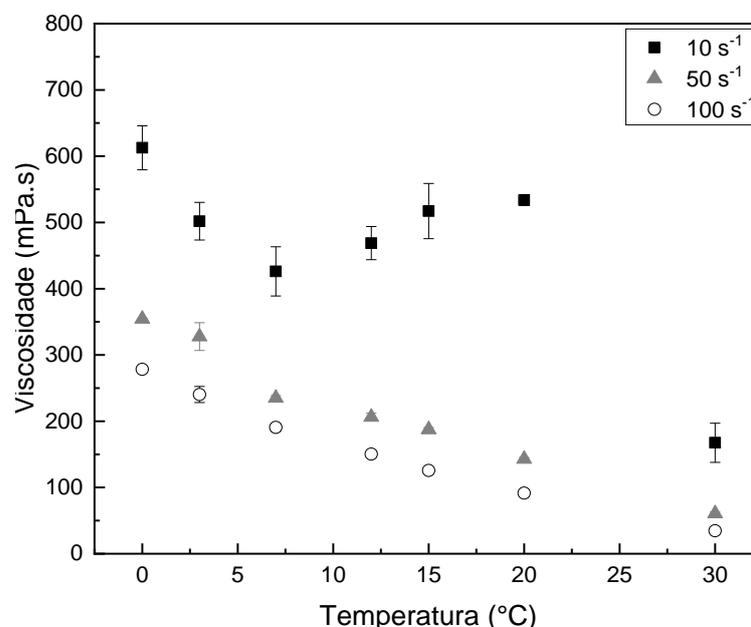
Comparando-se, primeiramente, os resultados obtidos para o sistema-modelo contendo asfaltenos e para o sistema-modelo com presença, simultânea, de asfaltenos e EVA10, nota-se, quando pressurizado com N₂, comportamento diferente do observado na pressão atmosférica. Quando pressurizado com N₂ ocorre a segregação em dois eventos distintos: no primeiro evento, a presença, simultânea, de asfaltenos e do EVA10 desloca o evento para temperaturas mais altas (de 20,0 para 22,3 °C, respectivamente, com asfaltenos e com asfaltenos e EVA10); no segundo evento, mais significativo, ocorre o processo inverso, ou seja, existe a redução da TIAC (de 15,0 para 13,2 °C, respectivamente, com asfaltenos e com asfaltenos e EVA10). Em contrapartida ambos os sistemas, quando pressurizados com CH₄, não apresentaram variações significativas em quaisquer eventos, mantendo-se em aproximadamente 21,0 e 9,5 °C, respectivamente primeiro e segundo evento.

Avaliando-se os resultados das análises contendo EVA10 e asfaltenos em diferentes estados de agregação quando pressurizados com metano, não foi possível determinar variações, significativas na TIAC. Sendo o primeiro evento observado em aproximadamente 22°C, tanto para o sistema-modelo contendo a proporção de tolueno/n-heptano igual 45/55, quanto para o sistema-modelo contendo proporção 30/70. O segundo evento, mais significativo, também não exibiu variação na TIAC visto que os valores obtidos encontram-se dentro do erro da análise (9,5 e 11 °C, respectivamente, na proporção 45/55 e na proporção 30/70).

Infelizmente, não foi possível realizar análises de viscosidade em função da temperatura do sistema-modelo com tolueno, devido à baixa sensibilidade do equipamento nas análises com pressão. Deste modo, decidiu-se utilizar óleo mineral na composição do sistema-modelo a fim de que as viscosidades pudessem ser medidas. As primeiras análises foram realizadas para parafina 53-57 a 5 %m/v em

óleo mineral, utilizando o sensor de pressão (Pz37), sem aplicar pressão. A Figura 41 mostra os resultados obtidos para as taxas de cisalhamento de 10, 50 e 100 s^{-1} . Observa-se que o melhor perfil de curva foi obtido na taxa de 100 s^{-1} .

Figura 43 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para o parafina 53-57 em óleo mineral, a 5%*m/v* na pressão atmosférica, utilizando sensor de pressão (PZ37) nas taxas de cisalhamento: 10 s^{-1} , 50 s^{-1} e 100 s^{-1} .



Fonte: Elaborado pelo autor.

A etapa seguinte consistiu na avaliação da solubilidade do asfalteno, o qual foi insolúvel no óleo mineral puro. Entretanto, foi possível obter sua solubilização na mistura de tolueno e óleo mineral na proporção de 10/90. Deste modo, foram selecionadas as misturas tolueno/óleo mineral de 10/90 e 50/50, a fim de comparar a influência dos diferentes estágios de agregação dos asfaltenos sobre o comportamento dos sistemas. Essas diferentes proporções foram avaliadas na célula de pressão, sem ainda aplicar pressão, tendo sido verificado que o equipamento era capaz de fazer leitura. Apesar de não ser possível fazer comparação dos sistemas nessas duas proporções de meios solventes distintos, uma vez que uma maior quantidade de óleo mineral vai levar a uma maior viscosidade, será possível comparar a influência dos asfaltenos, do EVA 10 e da mistura de ambos, para uma mesma proporção tolueno/óleo mineral.

7. CONCLUSÕES

- i. Observou-se, por microcalorimetria, que a TIAC não variou para o sistema preparado somente com tolueno, sugerindo que a presença de asfaltenos no estado disperso não afeta TIAC das parafinas. Entretanto, a presença dos asfaltenos no estado agregado, independente do estágio de agregação, provoca uma redução da TIAC de ~ 3 °C, quando comparado aos sistemas sem asfaltenos nas mesmas proporções de tolueno/n-heptano.
- ii. As análises de reologia possibilitaram verificar a influência dos asfaltenos na cristalização das parafinas mostrando, claramente, a dependência do comportamento reológico em função da concentração de asfaltenos. Foi possível observar, para as concentrações estudadas nos sistemas-modelo em tolueno, que o aumento da concentração de asfaltenos provoca a redução da viscosidade do sistema.
- iii. As análises para verificação da influência da presença de asfaltenos em diferentes estados de agregação sobre viscosidade do sistema mostraram que abaixo da TIAC, independente de seu estado de agregação os asfaltenos provocam a redução da viscosidade.
- iv. Os asfaltenos, em diferentes níveis de agregação, foram mais efetivos na redução da viscosidade do sistema do que quando estavam presentes no estado disperso. Sendo a proporção de tolueno/n-heptano igual a 45/55 a que propiciou a formação do estado de agregação ideal para atuação dos asfaltenos.
- v. Por meio das micrografias e com base nos resultados de microcalorimetria e reologia foi possível observar que os asfaltenos, quando agregados, parecem não só modificar as estruturas das parafinas, como também reduzir a quantidade de cristais formados quando comparado ao sistema com asfaltenos dispersos.
- vi. A variação do sistema solvente não influencia nos resultados de TIAC e de ΔH_c dos sistemas modelo com a presença EVA10. No entanto, foi verificado, por reologia, uma elevação na viscosidade do sistema com o aumento do teor de n-heptano no meio solvente. Essa tendência está relacionada à variação do parâmetro de solubilidade do meio solvente.

- vii. As análises de reologia e microcalorimetria para os sistemas-modelo contendo, simultaneamente, asfaltenos e EVA10 sugerem a existência de um efeito sinérgico entre os dois componentes. Sendo observado pela alteração na TIAC, pela redução da viscosidade abaixo da TIAC, e pela maior fluidez na comparação com os sistemas contendo os componentes em separado.
- viii. A eficiência de polímeros à base de poli(etileno-co-acetato de vinila) (EVA) permitiu verificar, pela primeira vez, que o estado de agregação dos asfaltenos influencia significativamente o desempenho do EVA10 como aditivo. Desta forma, é possível inferir que a escolha do aditivo mais eficiente para cada petróleo deve passar por caracterização do estado de agregação dos asfalteno e da solubilização do aditivo no petróleo.
- ix. No que diz respeito ao efeito da pressão sob a cristalização das parafinas, foi verificado que a pressão contribui para a indução da cristalização das parafinas. Nos sistemas com presença de asfalteno em tolueno e pressurizado com CH₄, houve uma redução da TIAC que pode estar associada ao efeito do gás no estado de agregação dos asfaltenos, tornando-os mais efetivos na modificação dos macrocristais. Comparando, entre si, os sistemas com asfaltenos em diferentes estados de agregação não foi observada mudança significativa na TIAC. No entanto, foi observado que, assim como nas análises sem pressurização, o sistema contendo EVA10 e asfaltenos na proporção tolueno/n-heptano (45/55) apresentou os melhores resultados na redução da TIAC.

8. SUGESTÕES

- Realizar análises de reologia com outras proporções de tolueno/n-heptano para obter uma condição mais ideal para os sistemas contendo asfalteno e EVA.
- Realizar análises de reologia sob pressão, a fim de obter dados sobre a influência de diferentes gases na viscosidade dos sistemas.
- Estudo através de microscopia óptica de luz polarizada com sistemas contendo EVA e asfalteno para melhor compreensão da atuação dos polímeros na cristalização das parafinas.

- Estudo do tamanho de partículas do asfalto puro variando o meio solvente em presença de EVA. Para determinar, por microscopia, se o EVA está influenciando no estado de agregação dos asfaltenos.
- Estudo de interação entre os grupamentos polares presentes no asfalto e no polímero por ressonância magnética nuclear, com o intuito de entender o mecanismo de sinergia entre essas moléculas.
- Sintetizar copolímeros à base de EVA com graus de hidrólise e de esterificação diferentes, a fim de verificar o desempenho destes na redução de viscosidade.
- Realizar as análises com diferentes tipos de parafinas, a fim de confirmar a relação entre o estado de agregação dos asfaltenos e o desempenho do polímero verificada nesta Dissertação.

REFERÊNCIAS

ALCAZAR, V. L. A.; BUENROSTRO, G. E. Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils. **Fuel Processing Technology**, [S.l.], v. 92, n. 12, p. 2366–2374, 2011. DOI: 10.1016/j.fuproc.2011.08.012. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382011003067?via%3Dihub>>. Acesso em: 22 dez. 2018.

ALLEN, R. G.; LITTLE, D. N.; BHASIN, Amit; GLOVER, C. J. The effects of chemical composition on asphalt microstructure and their association to pavement performance. **International Journal of Pavement Engineering**, [S.l.], v. 15, n. 1, p. 9-22, 2014. DOI: 10.1080/10298436.2013.836192. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10298436.2013.836192>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

ALVES, B. F. **Influência da Composição do Sistema-Modelo sobre o Desempenho de Polímeros à Base de EVA como Modificadores do Ponto de Fluidez**. 2019. 110 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

ANSAROUDI, H. R. J; VAFAIE-SEFTI, M.; MASOUDI, Sh.; BEHBAHANI, T. J.; JAFARI, H. Study of the Morphology of Wax Crystals in the Presence of Ethylene-co-vinyl Acetate Copolymer. **Petroleum Science and Technology**, [S.l.], v. 31, n. 6, p. 643–651, 2013. DOI: 10.1080/10916466.2011.632800. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10298436.2013.836192>>. Acesso em: 01 dez. 2018.

BACON, M. M.; ROMERO-ZERÓN, L. B.; CHONG, K. K. Determining Wax Type: Paraffin or Naphthene?. **SPE Journal**, [S.l.], v. 15, n. 04, p. 969-974, 2010. <https://doi.org/10.2118/124799-PA>. DOI: 10.2118/124799-PA. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-124799-PA>>. Acesso em: 01 dez. 2018

BRAGA, C. I.; REZENDE, M. C.; COSTA, M. L. Methodology for DSC calibration in high heating rates. **Journal of Aerospace Technology and Management**, [S.l.], v. 3, n. 2, p. 179-192, 2011. DOI: 10.5028/jatm.2011.03021911. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S2175-91462011000200179&script=sci_abstract>. Acesso em: 11 Jan. 2018.

CABANILLAS, J. L. P. **Deposição de Parafina em Escoamento Laminar na Presença de Cristais em Suspensão**. 2006. 128f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2006. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=8715@1>> Acesso em: 27 ago. 2018.

CHALA, G. T.; SULAIMAN, S. A.; JAPPER-JAAFAR, A. Flow start-up and transportation of waxy crude oil in pipelines - A review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, [S.I.], v. 251, [SL], p. 69-87, 2018. DOI: 10.1016/j.jnnfm.2017.11.008. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0377025717300903>>. Acesso em: 13 dez. 2018.

CHEN, G.; LI, Y.; ZHAO, W.; QU, K.; NING, Y.; ZHANG, J. Investigation of cyclohexanone pentaerythritol ketal as a clean flow. **Fuel Processing Technology**, [S.I.], v. 133, [S.I.], p. 64-68, 2015. DOI: 10.1016/j.fuproc.2014.12.029. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382014005499>>. Acesso em: 12 dez. 2018.

CHEN, G.; TANG, Y.; ZHANG, J. Synthesis and application of polyaminoamide as new paraffin inhibitor from vegetable oil. **Chemistry Central Journal**, [S.I.], v. 5, n. 1, p. 82-85, 2011. DOI: 10.1186/1752-153X-5-82. Disponível em: <<https://bmccchem.biomedcentral.com/articles/10.1186/1752-153X-5-82>>. Acesso em: 01 dez. 2018.

CHOI, D.; WANG, D.; BAE, I.; XIAO, J.; NIE, Z.; WANG, W.; VISWANATHAN, V. V.; LEE, Y. J.; ZHANG, J.; GRAFF, G. L.; YANG, Z.; LIU, J. LiMnPO₄ Nanoplate Grown via Solid-State Reaction in Molten Hydrocarbon for Li-Ion Battery Cathode. **Nano Letters**, [S.I.], v. 10, n. 8, p. 2799-2805, 2010. DOI: 10.1021/nl1007085. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/nl1007085>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

DEWANGAN, A.; YADAV, A. K. Wax deposition during production of waxy crude. **Petroleum Science and Technology**, [S.I.], v. 35, n. 18, p. 1831-1838, 2017. DOI: 10.1080/10916466.2017.1363776. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916466.2017.1363776>>. Acesso em: 10 nov. 2018.

DUAN, J.; LIU, H.; JIANG, J.; XUE, S.; WU, J.; GONG, J. Numerical prediction of wax deposition in oil-gas stratified pipe flow. **International Journal of Heat and Mass Transfer**, [SL], v. 105, [S.I.], p. 279-289, 2017. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2016.09.082. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S001793101531526X>>. Acesso em: 11 nov. 2018.

FADAIRO, A. A.; AMELOKO, A. A.; AKO, C.; DUYILEMI, O. Modeling of wax deposition during oil production using a two-phase flash calculation. **Petroleum and Coal**, [S.I.], v. 52, n. 3, p. 193-202, 2010. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/47394506_Modeling_of_wax_deposition_during_oil_production_using_a_two-phase_flash_calculation>. Acesso em: 10 nov. 2018

GARCÍA, M. D. C.; CARBOGNANI, L. Asphaltene–Paraffin Structural Interactions. Effect on Crude Oil Stability. **Energy & Fuels**, [S.I.] v. 15, n. 5, p. 1021–1027, 2001. DOI: 10.1021/ef0100303. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef0100303>>. Acesso em: 09 ago. 2018.

GARRETO, M. D. S. E. **Influência do Parâmetro de Solubilidade Sobre a Estabilidade de Asfaltenos no Petróleo**. 2011. 259 f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019.

GENTILI, D. O.; KHALIL, C. N.; LUCAS, E. F. Evaluation of polymeric phosphoric ester-based additives as modifiers of paraffin crystallization. **Polímeros**, São Carlos, v. 14, n. 4, p. 283-288, 2004. DOI: 10.1590/S0104-14282004000400016. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282004000400016>. Acesso em: 22 ago. 2018.

GOEL, P.; SAURABH, K.; PATIL-SHINDE, V.; TAMBE, S. S. Prediction of °API Values of Crude Oils by Use of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes Analysis: Computational-Intelligence-Based Models. **SPE Journal**, [S.I.], v. 22, n. 03, p. 1-37, 2017. DOI: 10.2118/184391-PA. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-184391-PA>>. Acesso em: 22 ago. 2018

HONSE, S. O.; FERREIRA, S. R.; MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F. Separation and characterization of asphaltenic subfractions. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 10, p. 1991-1994, 2012. DOI: 10.1590/S0100-40422012001000019. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012001000019>. Acesso em: 11 nov. 2018.

HOSSEINIPOUR, A.; SABIL, K. M.; EKAPUTRA, A. A.; JAPPER, A. B.; ISMAIL, L. B. The Impact of the Composition of the Crude Oils on the Wax Crystallization. **Applied Mechanics and Materials**, [S.I.], v. 625, [S.I.] p. 196-200, 2014. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.625.196. Disponível em: <<https://www.scientific.net/AMM.625.196>>. Acesso em: 10 dez. 2018.

HUANG, Z.; LU, Y.; HOFFMANN, R.; AMUNDSEN, L.; FOGLER, H. S. The Effect of Operating Temperatures on Wax Deposition. **Energy & Fuels**, [S.I.], v. 25, n. 11, p. 5180–5188, 2011. DOI: 10.1021/ef201048w. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef201048w>>. Acesso em: 22 ago. 2018.

INSTITUTE OF PETROLEUM OF LONDON, **IP-143/84**: Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products. London, 1989.

JUYAL, P.; CAO, T.; YEN, A.; VENKATESAN, R. et al. Study of Live Oil Wax Precipitation with High-Pressure Micro-Differential Scanning Calorimetry. **Energy & Fuels**, [S.I.], v. 25, n. 2, p. 568–572, 2011. DOI: 10.1021/ef101213x. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef101213x>>. Acesso em: 01 dez 2018.

KASUMU, A. S.; ARUMUGAM, S.; MEHROTRA, A. K. Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of “waxy” mixtures. **Fuel**, [S.I.], v. 103, [S.I.], p. 1144–1147, 2013. DOI: 10.1016/j.fuel.2012.09.036. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112007491?via%3Dihub>>. Acesso em: 21 dez. 2018.

KHAN, A. R.; MAHTO, V.; FAZAL, S. A.; LAIK, S. Studies of Wax Deposition Onset. **Petroleum Science and Technology**, [S.I.], v. 26, n. 14, p. 1706-1715, 2008. DOI: 10.1080/10916460701287805. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916460701287805>>. Acesso em: 03 dez. 2018.

LASHKARBOLOOKI, M.; ESMAEILZADEH, F.; MOWLA, D. Mitigation of Wax Deposition by Wax-Crystal Modifier. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [S.I.], v. 32, n. 7, p. 975-985, 2011. DOI: 10.1080/01932691.2010.488514. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932691.2010.488514>>. Acesso em: 18 dez 2018.

LEI, Y.; HAN, S.; ZHANG, J.; BAO, Y.; YAO, Z.; XU, Y. Study on the Effect of Dispersed and Aggregated Asphaltene on Wax Crystallization, Gelation, and Flow Behavior of Crude Oil. **Energy & Fuels**, [S.I.], v. 28, n. 4, p. 2314-2321, 2014. DOI: 10.1021/ef4022619. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932691.2010.488514>>. Acesso em: 15 dez 2018.

LEI, Y.; HAN, S.; ZHANG, J. Effect of the dispersion degree of asphaltene on wax deposition in crude oil under static conditions. **Fuel Processing Technology**, [S.I.], v. 146, [S.I.], p. 20-28, 2016. DOI: 10.1016/j.fuproc.2016.02.005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382016300480>>. Acesso em: 03 mar. 2019.

LIU, Y. et al. Wax deposition rate model for heat and mass coupling of piped waxy crude oil based on non-equilibrium thermodynamics. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [S.I.], v. 39, n. 2, p. 259-269, 2017. DOI: 10.1080/01932691.2017.1312432. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932691.2017.1312432>>. Acesso em: 01 jan 2019.

LOUREIRO, T. S. **Precipitação de Asfaltenos Induzida por Dióxido de Carbono Gasoso**. 2013. 126 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

LUCAS, E. F. et al. Polymer science applied to petroleum production. **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, n. 3, p. 473-494, Março 2009. ISSN DOI: 10.1351/PAC-CON-08-07-21. Disponível em: <<https://www.degruyter.com/view/j/pac.2009.81.issue-3/pac-con-08-07-21/pac-con-08-07-21.xml>>. Acesso em: 07 jan. 2019.

MACHADO, A. L. C.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G. Poly(ethylene-co-vinyl acetate) (EVA) as wax inhibitor of a Brazilian crude oil: Oil viscosity, pour point and phase behavior of organic solutions. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 2-4, p. 159–165, Dezembro 2001. DOI: 10.1016/S0920-4105(01)00158-9. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410501001589>>. Acesso em: 05 dez. 2018.

MACHADO, A. L. D. C. **Estudo da Influência de Copolímeros de EVA sobre Propriedades de Escoamento de Petróleo e na Deposição de Parafinas**. 1999. [S.I.]. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

MANSOORI, G. A. A unified perspective on the phase behaviour of. **International Journal of Oil Gas and Coal Technology**, [S.I.], v. 2, n. 2, p. 141-167, 2009. DOI: 10.1504/IJOGCT.2009.024884. Disponível em: <<https://www.inderscience.com/info/inarticle.php?artid=24884>>. Acesso em: 02 nov. 2018.

MIRZAYI, B.; VAFAIE-SEFTI, M.; MOUSAVI-DEHGHANI, S. A.; FASIH, M.; MANSOORI, G. A. The Effects of Asphaltene Deposition on Unconsolidated Porous Media Properties during Miscible Natural Gas Flooding. **Petroleum Science and Technology**, [S.I.], v. 26, n. 2, p. 231-243, 2008. DOI: 10.1080/10916460600806143. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916460600806143>>. Acesso em: 02 nov. 2018.

NASCIMENTO, P. T. H. D. **Estudo do Fracionamento de Asfaltenos por Adsorção em Partículas de Sílica**. 2016. 115 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2016.

OLIVEIRA, G. E.; MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F.; GONZÁLEZ, G.; SOUZA, Wladimir F. The Effect of Asphaltenes, Naphthenic Acids, and Polymeric Inhibitors on the Pour Point of Paraffins Solutions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, [S.I.], v. 28, n. 3, p. 349-356, 2007. DOI: 10.1080/01932690601107526. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/01932690601107526>>. Acesso em: 15 ago. 2018.

PAIVA, F. L.; MARCHESINI, F. H.; CALADO, V. M. A.; GALLIEZ, A. P. Wax Precipitation Temperature Measurements Revisited: the Role of the Degree of Sample Confinement. **Energy & Fuels**, [S.l.], v. 31, n. 7, p. 6862-6875, 2017. DOI: 10.1021/acs.energyfuels.7b00812. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.energyfuels.7b00812>>. Acesso em: 29 nov. 2018.

PALERMO, L. C. M. **Desenvolvimento de polímeros e formulações multifuncionais para garantia de escoamento na produção de petróleo**. 2014. 172 f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

PASO, K. G.; FOGLER, H. S. Bulk Stabilization in Wax Deposition Systems. **Energy & Fuels**, [S.l.], v. 18, n. 4, p. 1005–1013, 2004. DOI: 10.1021/ef034105+. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef034105%2B>>. Acesso em: 28 nov. 2018.

PATEL, M. R.; CHITTE, P. S.; BHARAMBE, D. P. Oleic acid based polymeric flow improvers for Langhnaj (North Gujarat, India) crude oil. **Egyptian Journal of Petroleum**, [S.l.], v. 26, n. 4, p. 895-903, 2017. DOI: 10.1016/j.ejpe.2015.04.006. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1110062114200390>>. Acesso em: 28 nov. 2018.

REHAN, M.; NIZAMI, A.; TAYLAN, O.; AL-SASI, B. O. Determination of wax content in crude oil. **Petroleum Science and Technology**, [S.l.], v. 34, n. 9, p. 799-804, 2016. DOI: 10.1080/10916466.2016.1169287. Disponível em: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916466.2016.1169287?journalCode=lpet20>>. Acesso em: 01 jan. 2019

SANSOT, J.; PAULY, J.; DARIDON, J.; COUTINHO, J. A. P. Modeling high-pressure wax formation in petroleum fluids. **AIChE Journal**, [S.l.], v. 15, n. 7, p. 2089-2097, 2005. DOI: 10.1002/aic.10434. Disponível em: <<https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/aic.10434>>. Acesso em: 05 ago. 2018.

SARACENO, A. D. S. P. **Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru**. 2007. 79 f. Dissertação (Mestrado) Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais. Corpo Docente do Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

SENRA, M.; PANACHAROENSAWAD, E.; KRAIWATTANAWONG, K.; SINGH, P.; FOGLER, H. S. Role of n-Alkane Polydispersity on the Crystallization of n-Alkanes from Solution. **Energy & Fuels**, [S.l.], v. 22, n. 1, p. 545-555, 2008. DOI: 10.1021/ef700490k. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef700490k>>. Acesso em: 11 ago. 2018.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 8^a. ed. Nova Jersey: Wiley, 2014.

SOUZA, L. B. **Deposição de parafina em linhas de petróleo: Estudo numérico e experimental**. 2014. 220 f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-graduação em Engenharia Mecânica. Departamento de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014. Disponível em: <<https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/colecao.php?strSecao=resultado&nrSeq=24627@1>>. Acesso em: 08 ago. 2018.

TAHERI, S. J.; RAJABI, K. M.; KAZEMZADEH, E.; NADERI, H.; SHEKARIFARD, A. A comprehensive study of the impact of wax compositions on the wax appearance temperature (WAT) of some Iranian crude oils: an experimental investigation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.I.], v. 165, [S.I.], p. 67-80, 2018. DOI: 10.1016/j.petrol.2018.02.002. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0920410518300974>>. Acesso em: 02 ago. 2018

TARANTINO, G. B.; VIEIRA, L. C.; PINHEIRO, S. B.; MATTEDI, S.; SANTOS, L. C. L.; PIRES, C. A. M.; GÓIS, L. M. N.; SANTOS, P. C. S.. Characterization and evaluation of waxy crude oil flow. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, [S.I.], v. 33, n. 4, p. 1063-1071, 2016. DOI: 10.1590/0104-6632.20160334s20150103. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_abstract&pid=S0104-66322016000401063&lng=es&nrm=iso&tlng=en>. Acesso em: 03 nov. 2018.

TRINA, S.; JOHANSEN, T. An Integrated Horizontal- and Vertical-Flow Simulation With Application to Wax Precipitation. **SPE Journal**, [S.I.], v. 20, n. 06, p. 1185-1199, 2015. DOI: 10.2118/156555-PA. Disponível em: <<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-156555-PA>>. Acesso em: 28 ago. 2018.

VENKATESAN, R.; NAGARAJAN, N. R.; PASO, K.; YI, Y. B.; SASTRY, A. M.; Fogler, H. S. The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions. **Chemical Engineering Science**, [S.I.] v. 60, n. 13, p. 3587-3598, 2005. DOI: 10.1016/j.ces.2005.02.045. Disponível em: <<https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.elsevier-03bd3407-43df-37cd-b022-530b41e7aad0>>. Acesso em: 10 set. 2018.

VIEIRA, L. C. **Estudo do Efeito da Pressão sobre o fenômeno de cristalização de parafinas de petróleos**. 2008. 210 f. Tese (Doutorado) Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

VIEIRA, L. C.; BUCHUID, M. B.; LUCAS, E. F. Effect of Pressure on the Crystallization of Crude Oil Waxes. II. Evaluation of Crude Oils and Condensate. **Energy & Fuels**, [S.I.], v. 24, n. 4, p. 2213–2220, 2010. DOI: 10.1021/ef900761t. Disponível em: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef900761t>>. Acesso em: 22 set. 2018.

VIEIRA, L. C.; BUCHUID, M. B.; LUCAS, E. F. Effect of Pressure on the Performance of Poly(ethylene-vinyl acetate) as Wax Deposition Inhibitors by Calorimetric Method. **Journal of Applied Polymer Science**, [S.l.], v. 126, n. 1, p. 143-149, 2012. DOI: 10.1002/app.35050. Disponível em:

<<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.35050>>. Acesso em: 12 set. 2018.

WEI, B. Recent advances on mitigating wax problem using polymeric wax crystal modifier. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, [S.l.], v. 5, n. 4, p. 391–401, 2015. DOI: 10.1007/s13202-014-0146-6. Disponível em:

<<https://link.springer.com/article/10.1007/s13202-014-0146-6>>. Acesso em: 12 set. 2018.

XU, J.; JIANG, H.; LI, T.; WEI, X.; WANG, T.; HUANG, J.; WANG, W.; SMITH, A. L.; WANG, J.; ZHANG, R.; XU, Y.; LI, L.; PRUD'HOMME, R. K.; GUO, X. Effect of Comb-type Copolymers with Various Pendants on Flow Ability of Heavy Crude Oil. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.], v. 54, n. 19, p. 5204-5212, 2015. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00674. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.iecr.5b00674>>. Acesso em: 11 dez. 2018.

YANG, F.; PASO, K.; NORRMAN, J.; LI, C.; OSCHMANN, H.; SJÖ, J. Hydrophilic Nanoparticles Facilitate Wax Inhibition. **Energy & Fuels**, [S.l.], v. 29, n. 3, p. 1368–1374, 2015. DOI: 10.1021/ef502392g. Disponível em:

<<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ef502392g>>. Acesso em: 20 set. 2018.

APÊNDICE A – GRÁFICOS DAS CURVAS μ DSC SEM PRESSURIZAÇÃO

Neste item serão apresentadas as curvas de μ DSC de todas as amostras, com suas duplicatas, para sistemas em pressão atmosférica.

Figura 44 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v com duplicata.

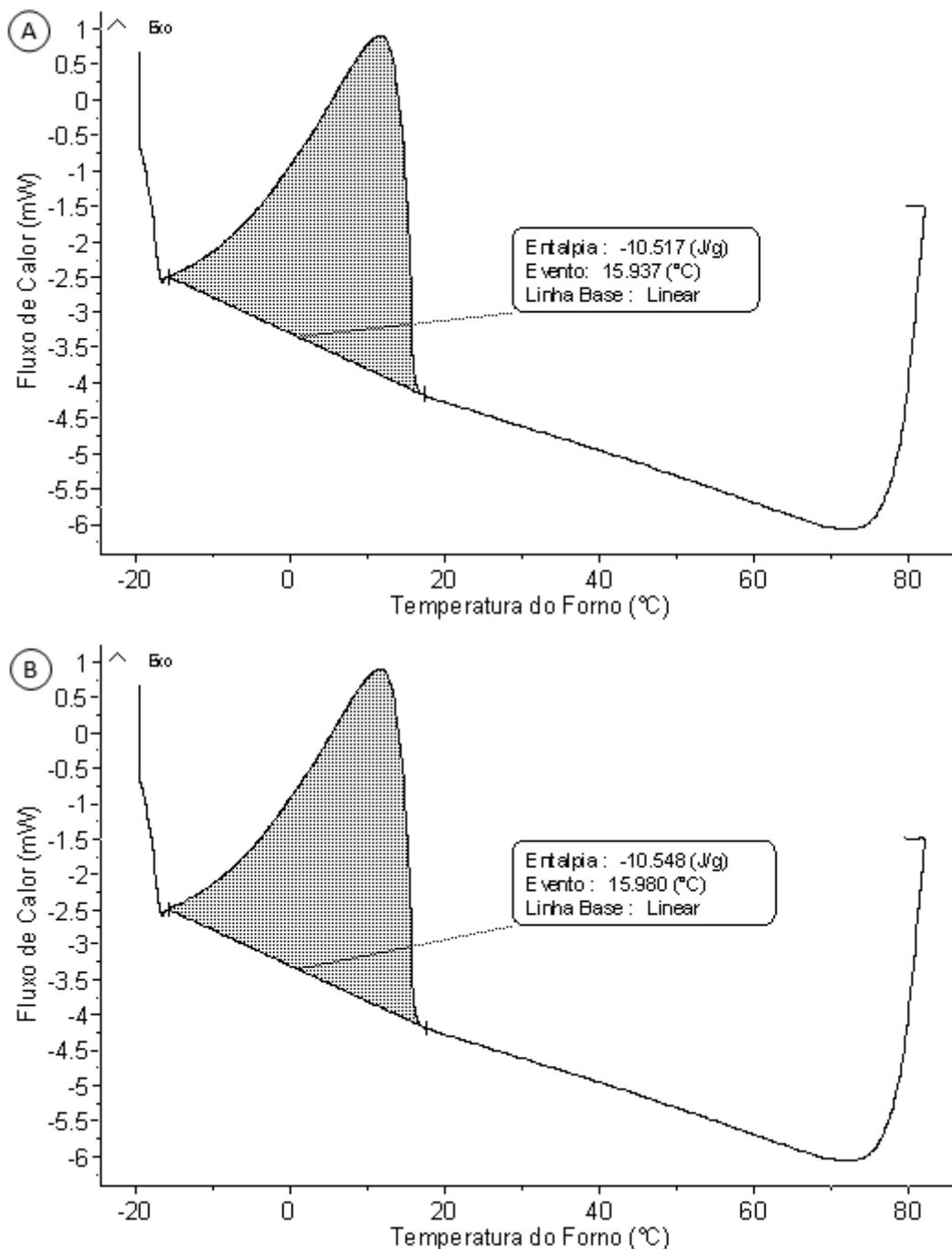


Figura 45 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 10% m/v com duplicata.

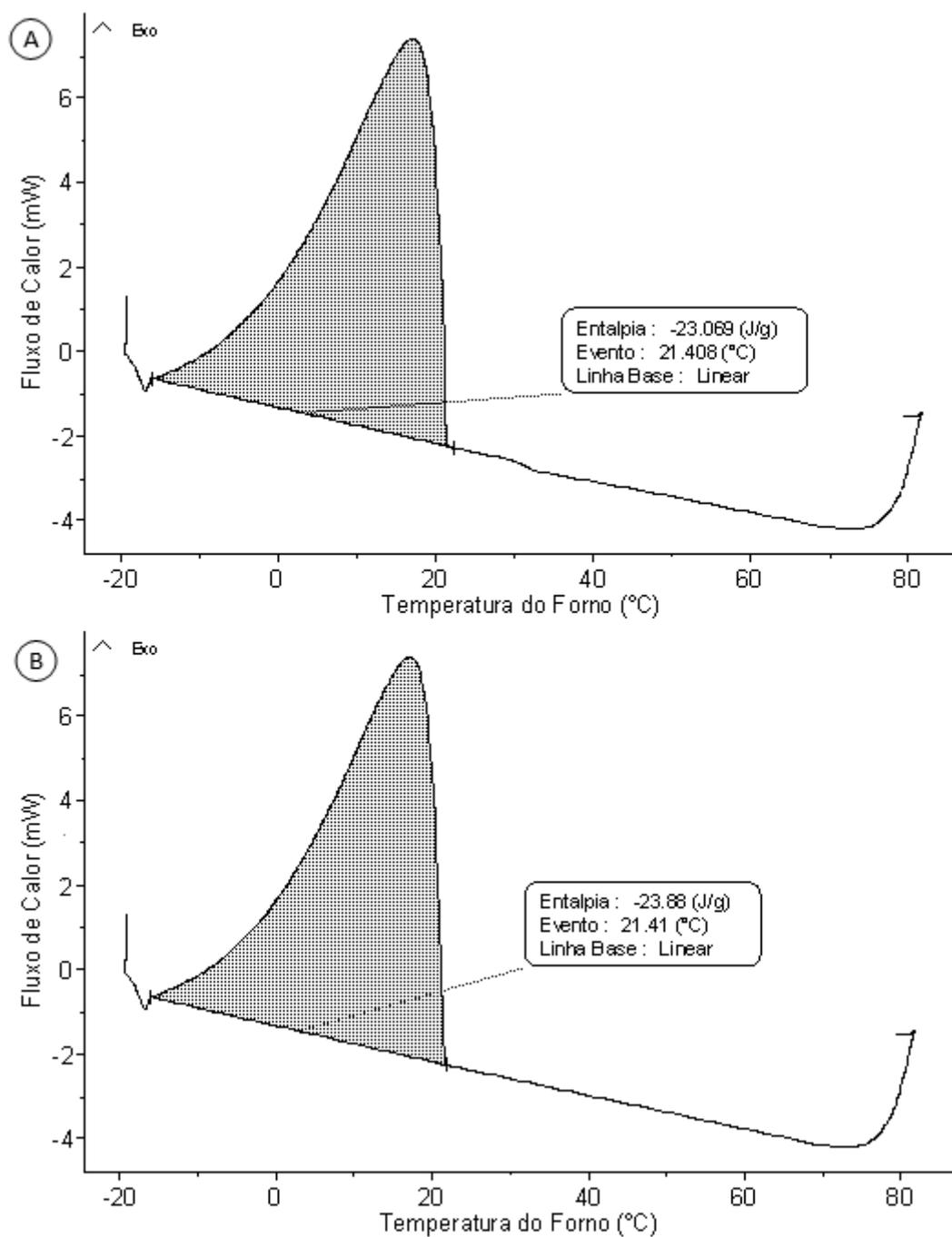


Figura 46 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v na proporção de 45/55 (tolueno/n-heptano).

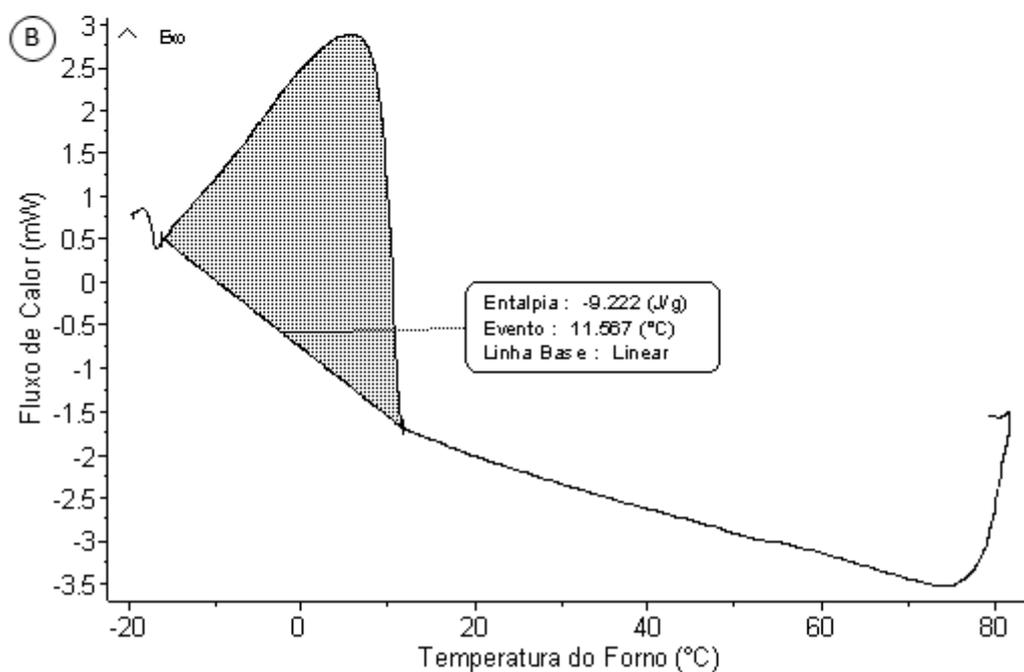
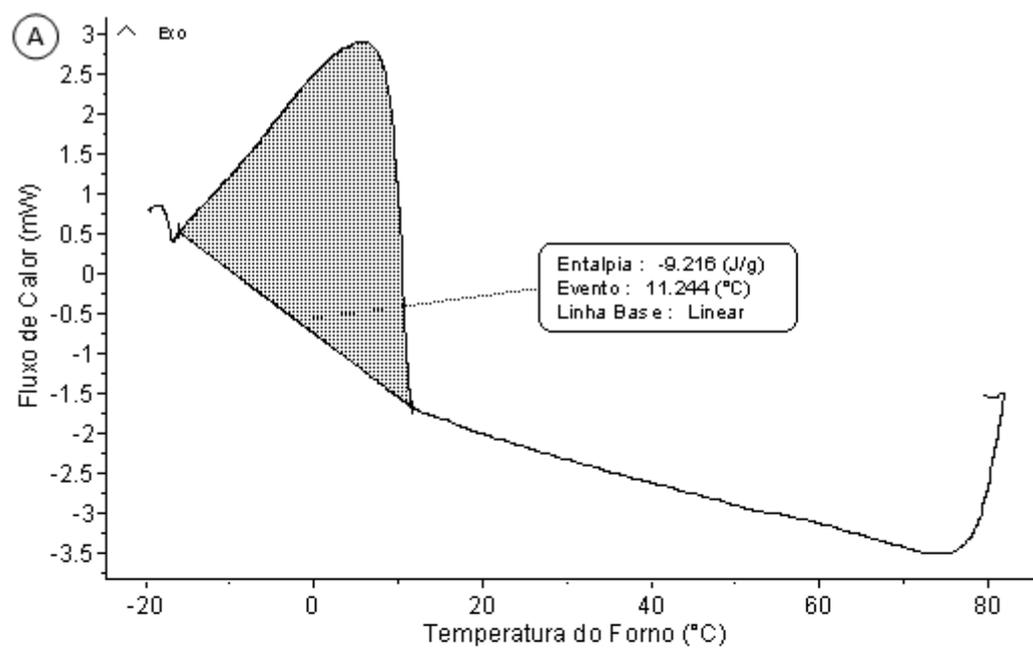


Figura 47 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v na proporção de 40/60 (tolueno/n-heptano) com duplicata

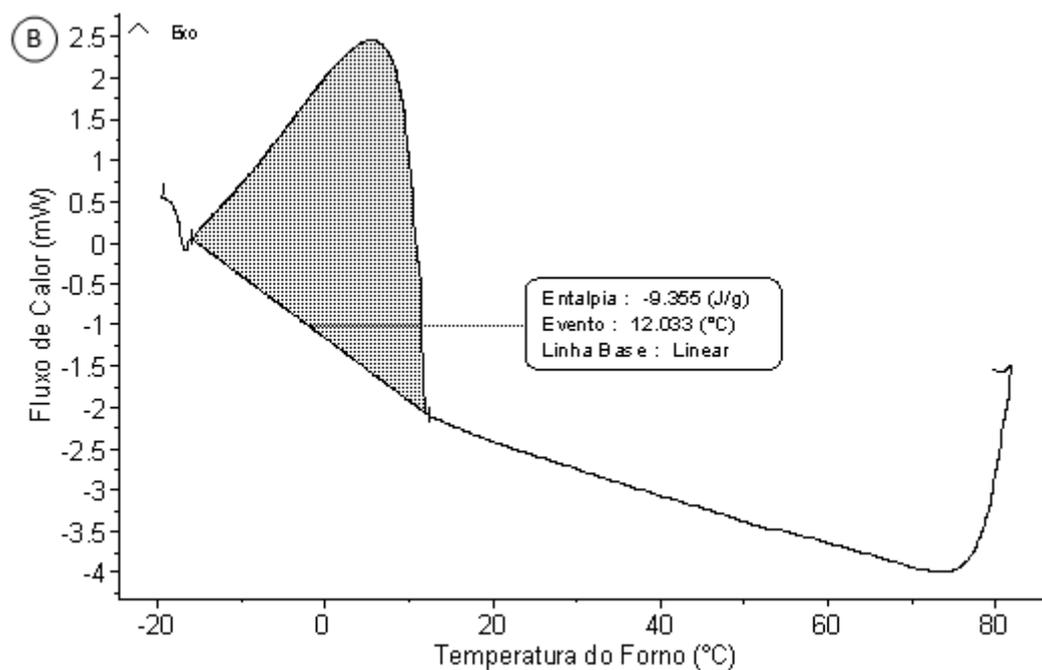
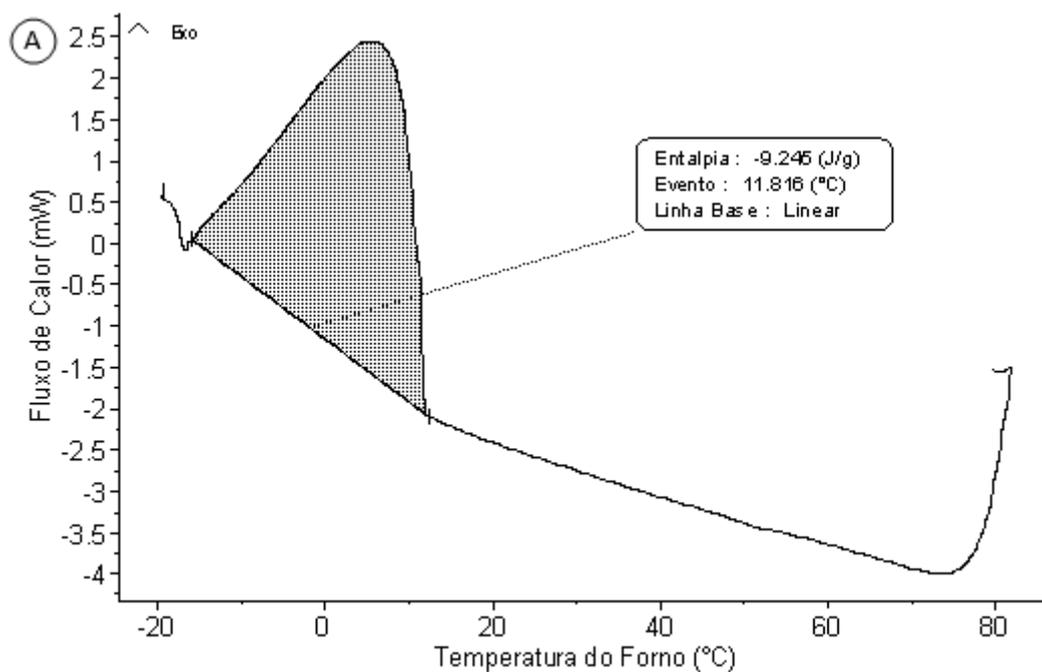


Figura 48 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, na proporção de 30/70 (tolueno/n-heptano) com duplicata.

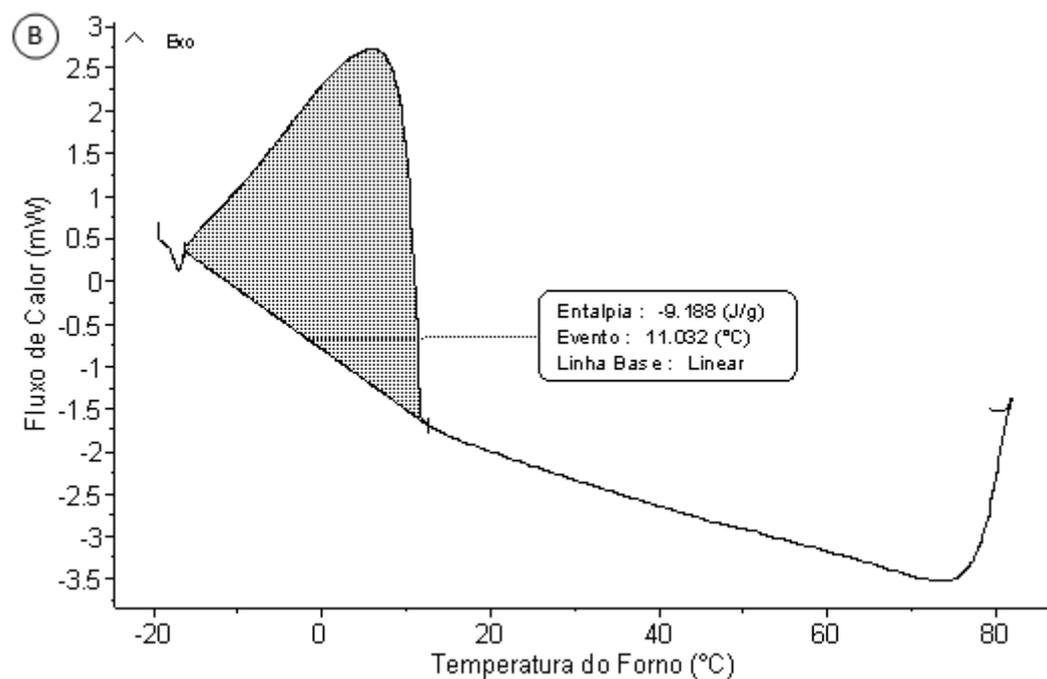
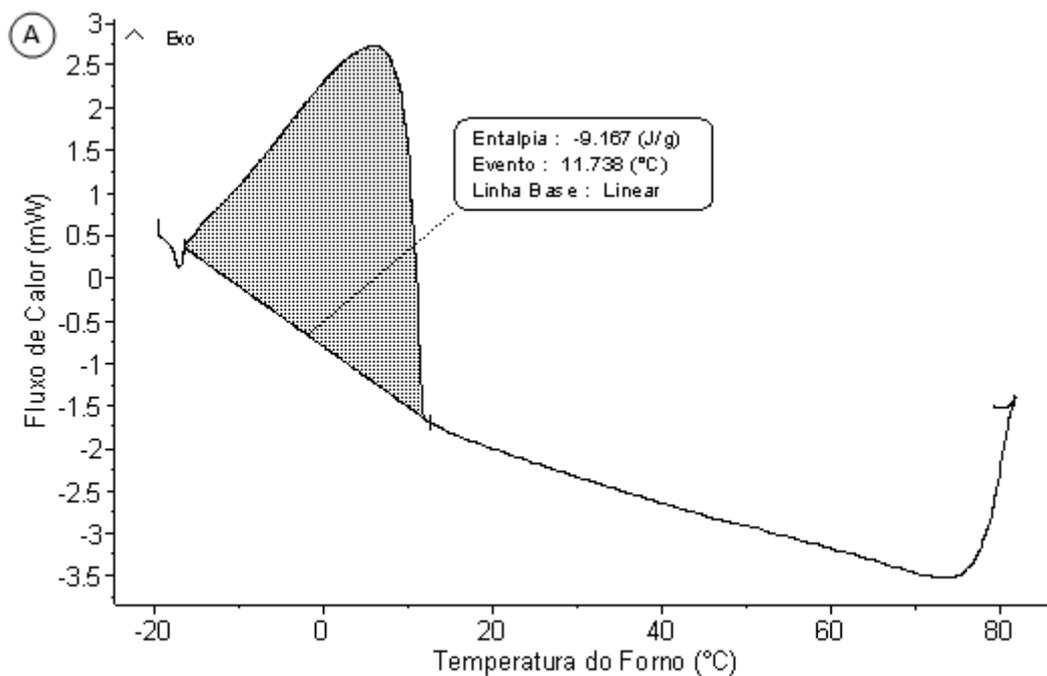


Figura 49 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, com duplicata

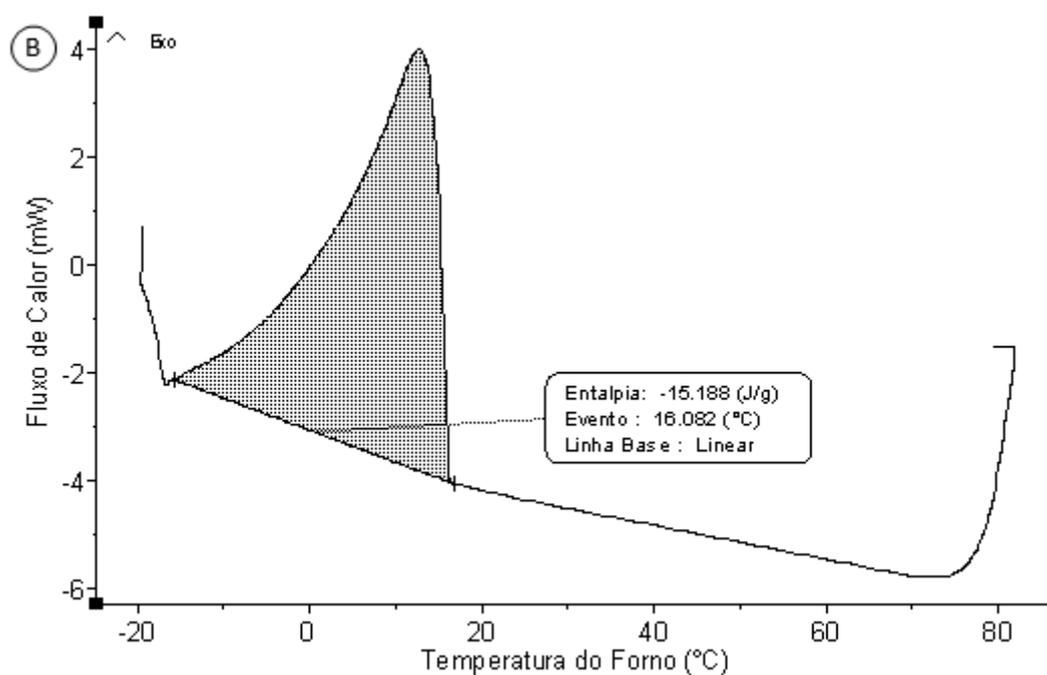
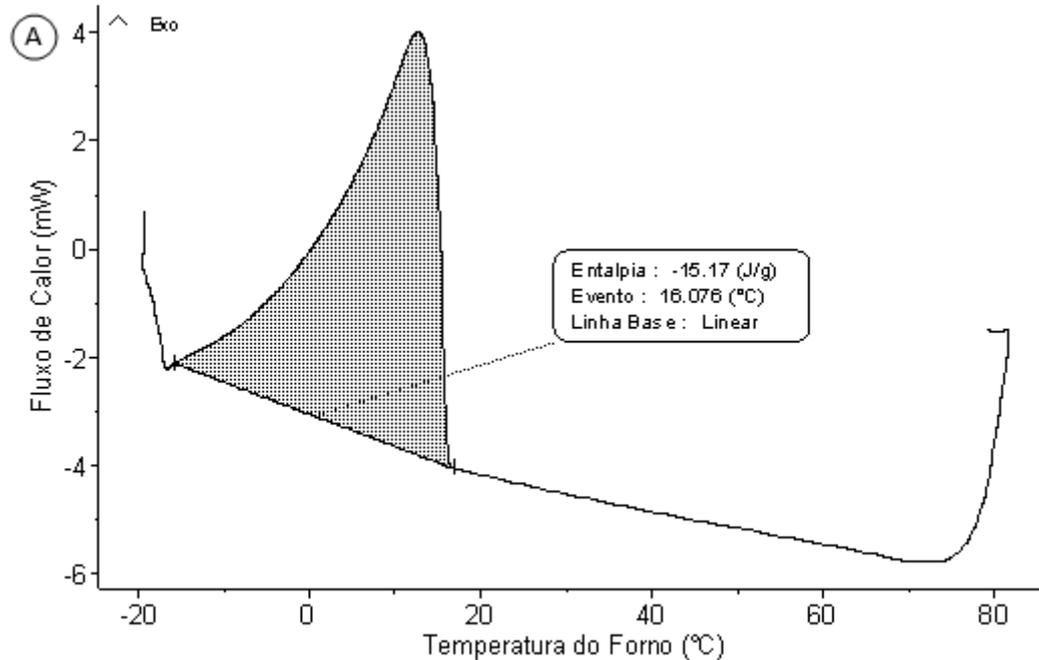


Figura 50 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

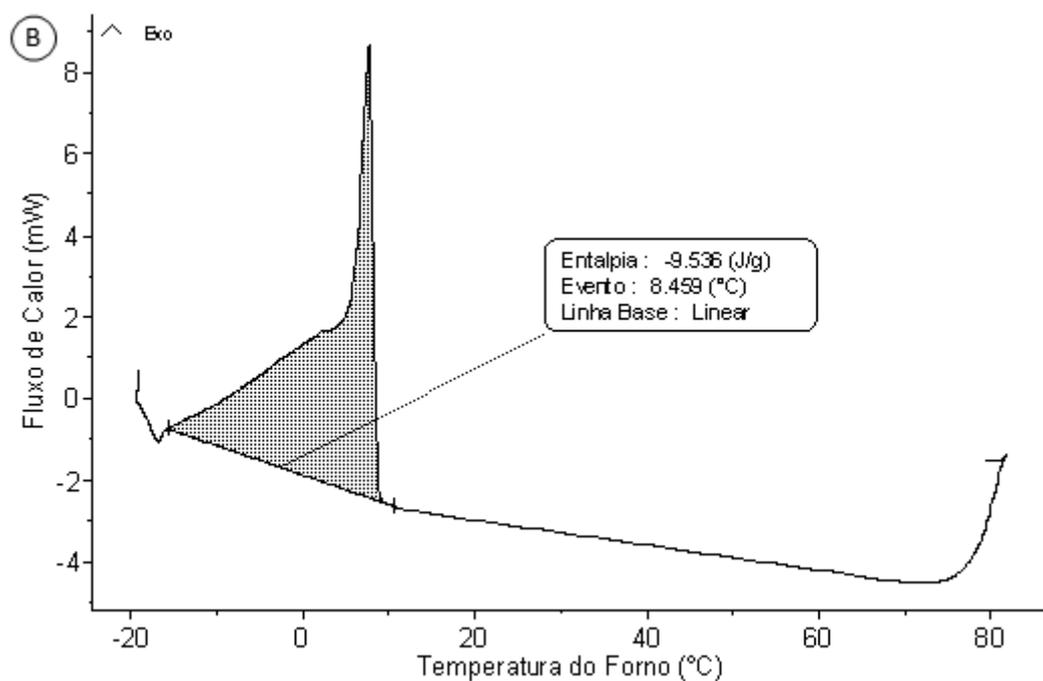
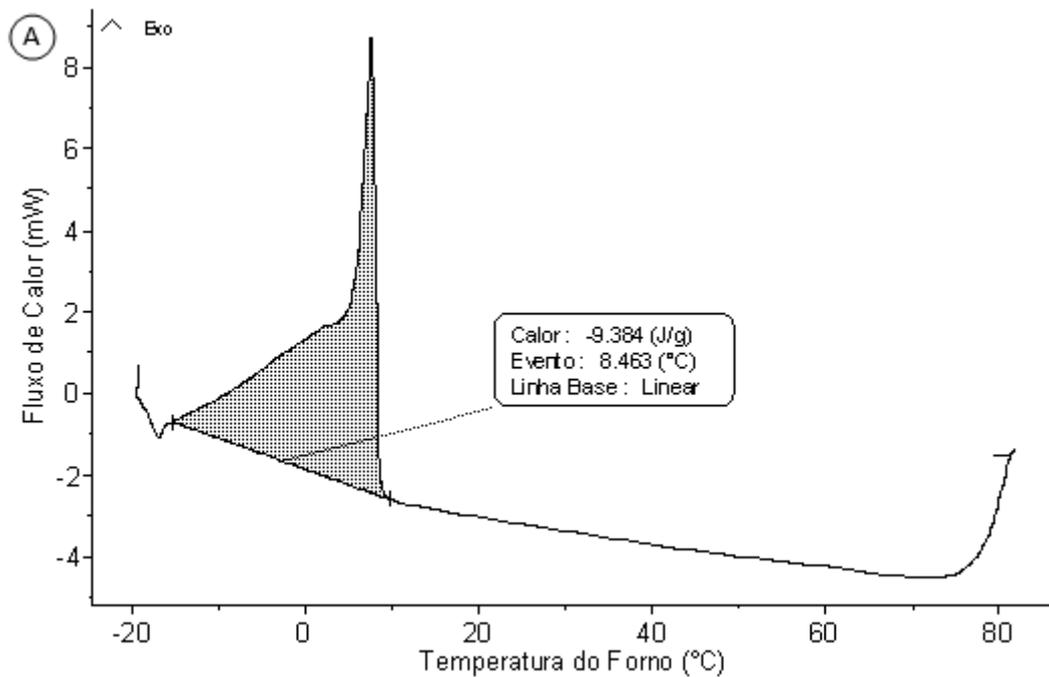


Figura 51 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 40/60 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

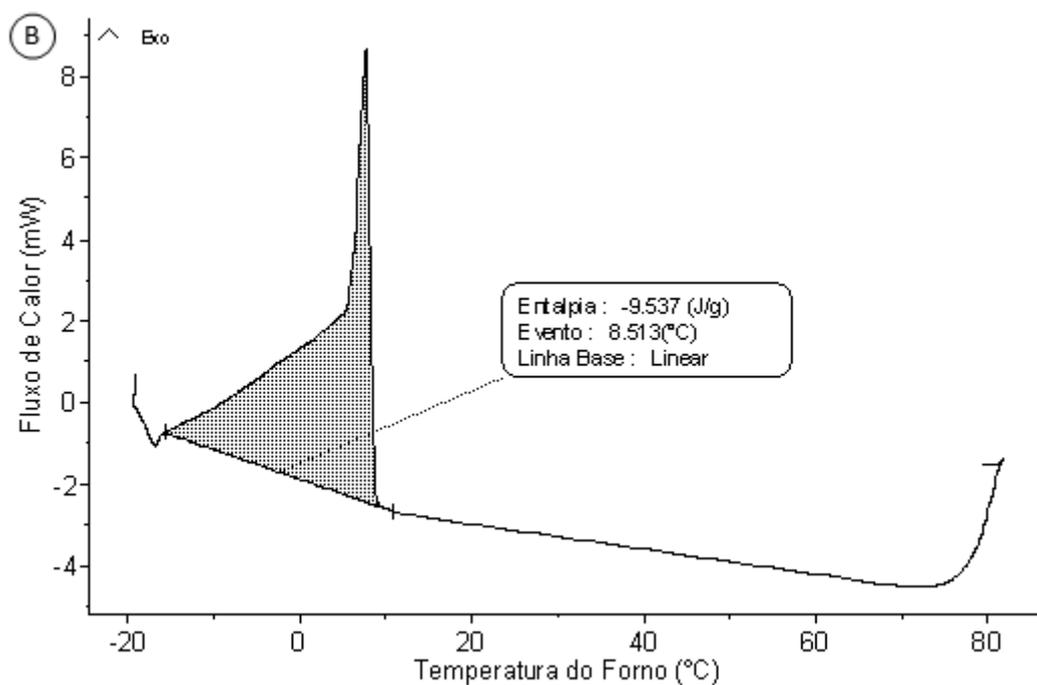
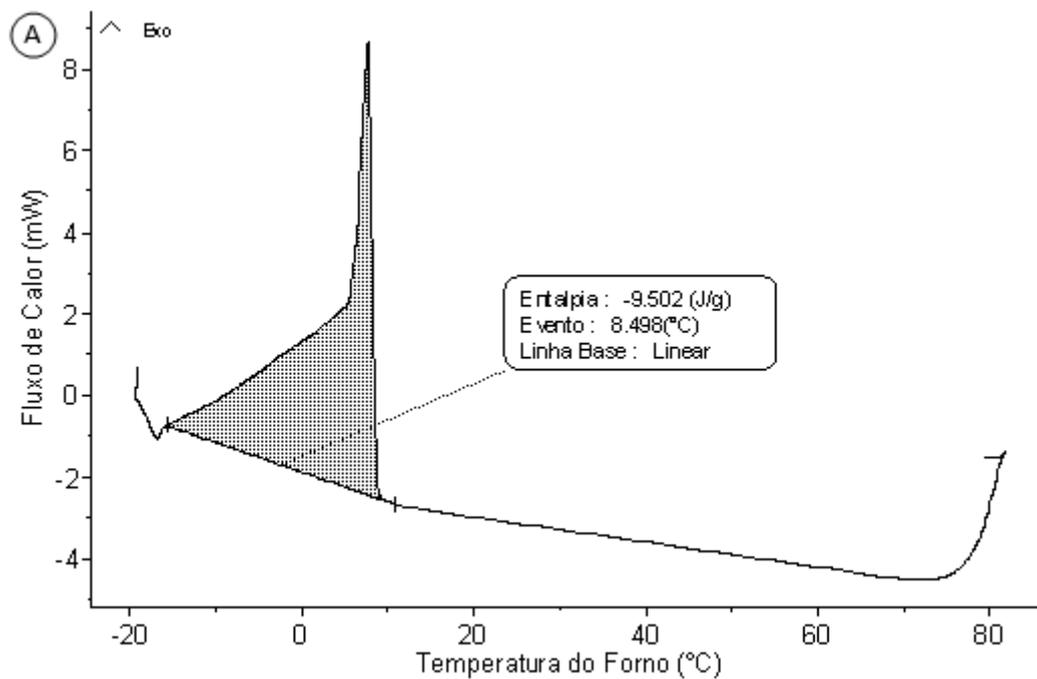


Figura 52 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

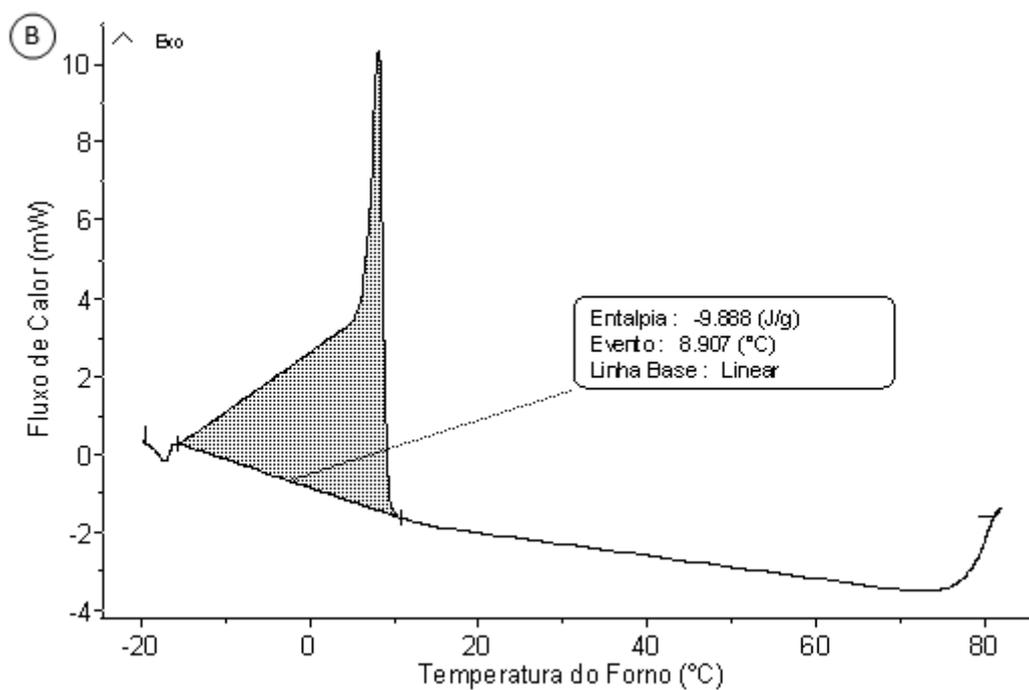
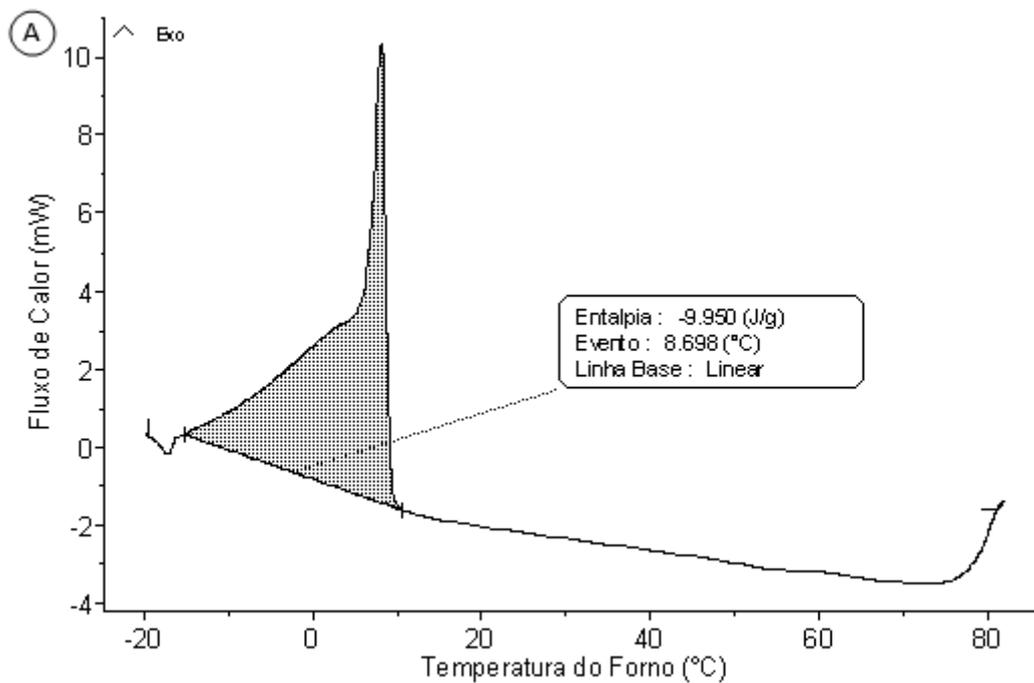


Figura 53 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,05 %m/v de EVA10 com duplicata.

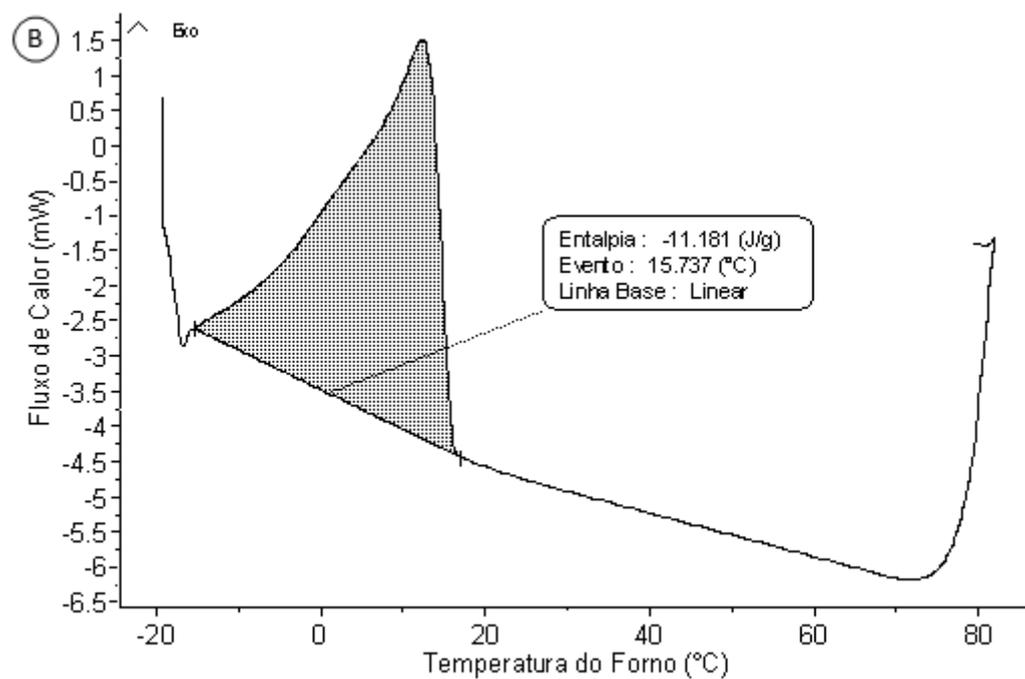
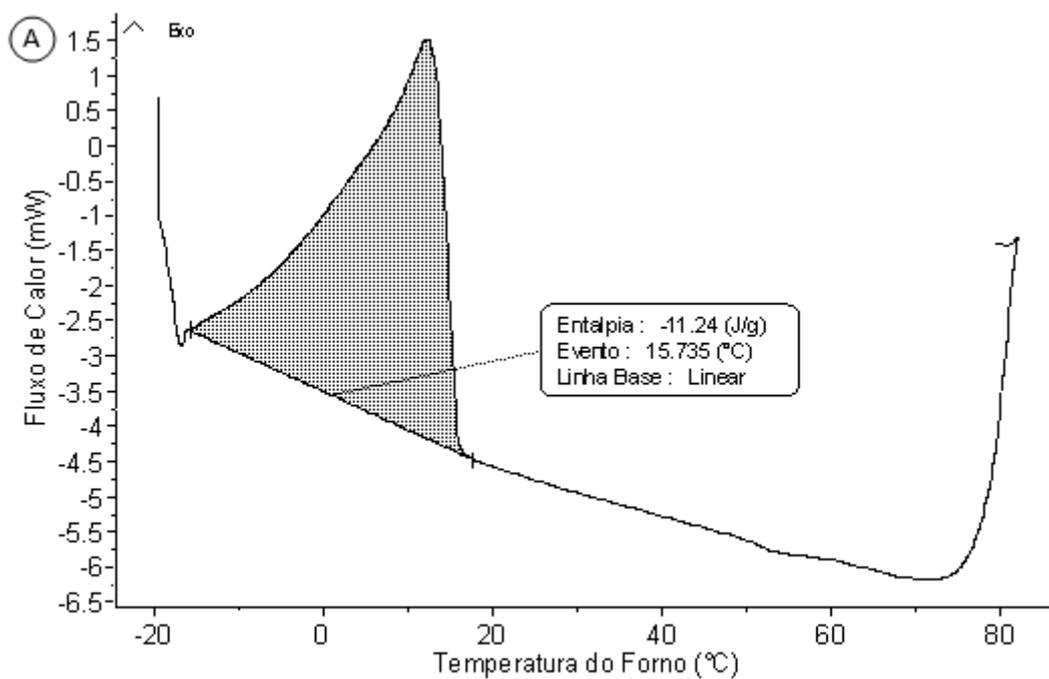


Figura 54 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

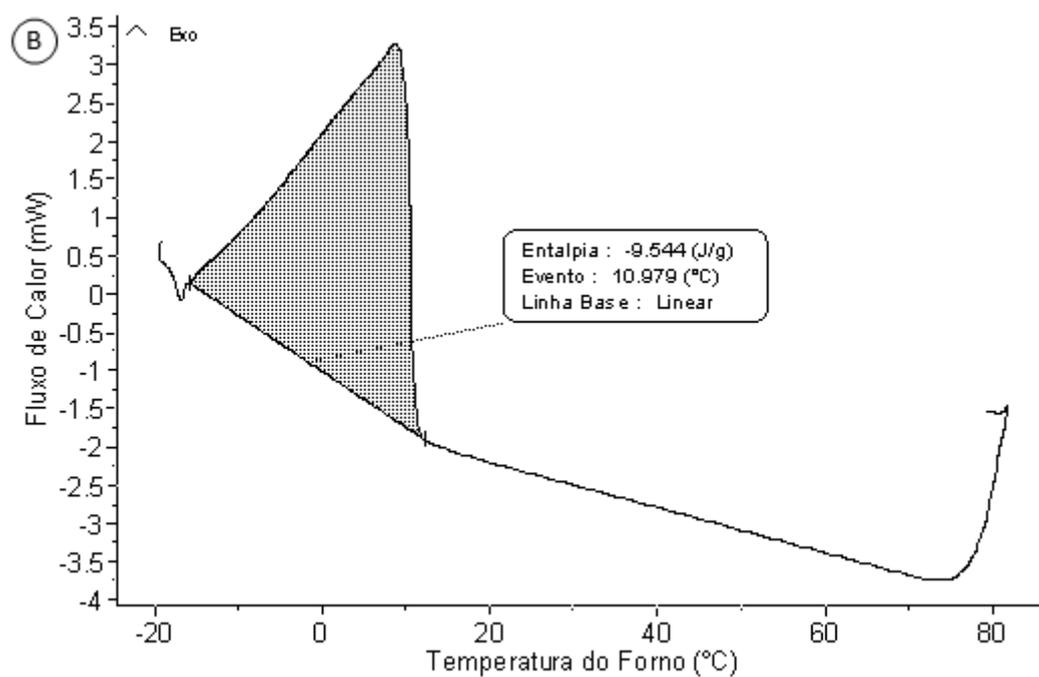
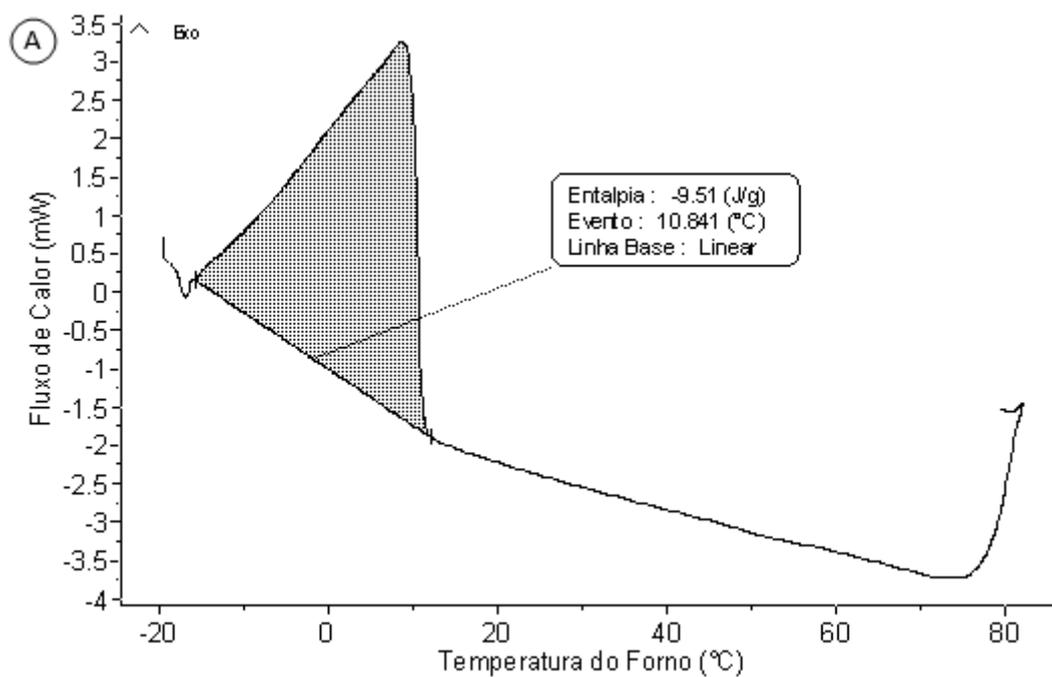


Figura 55 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 40/60 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

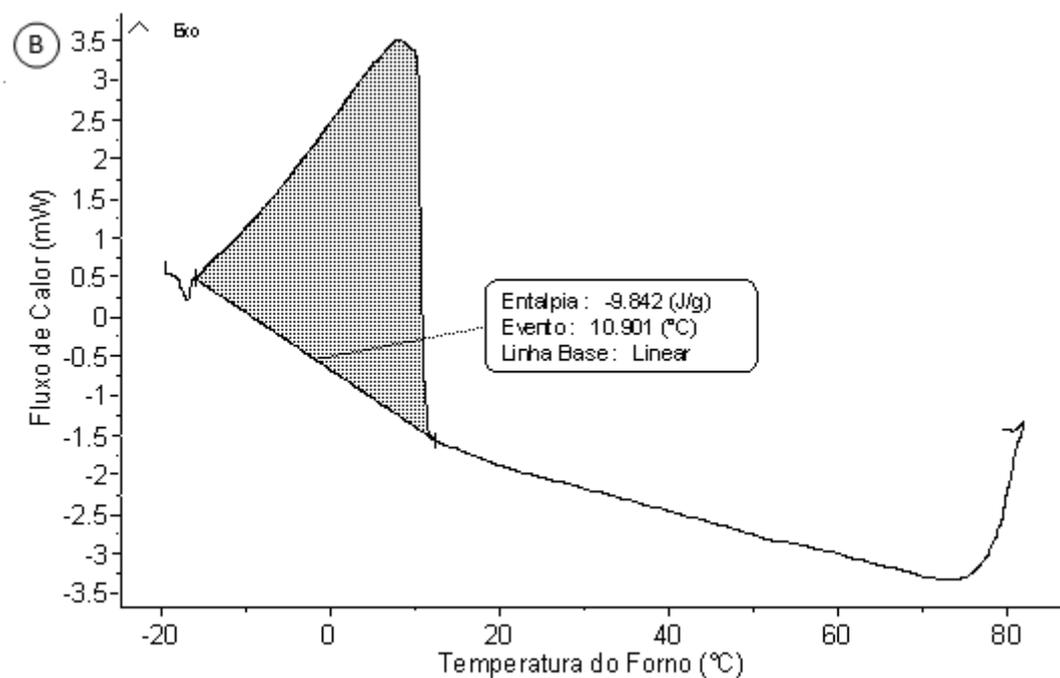
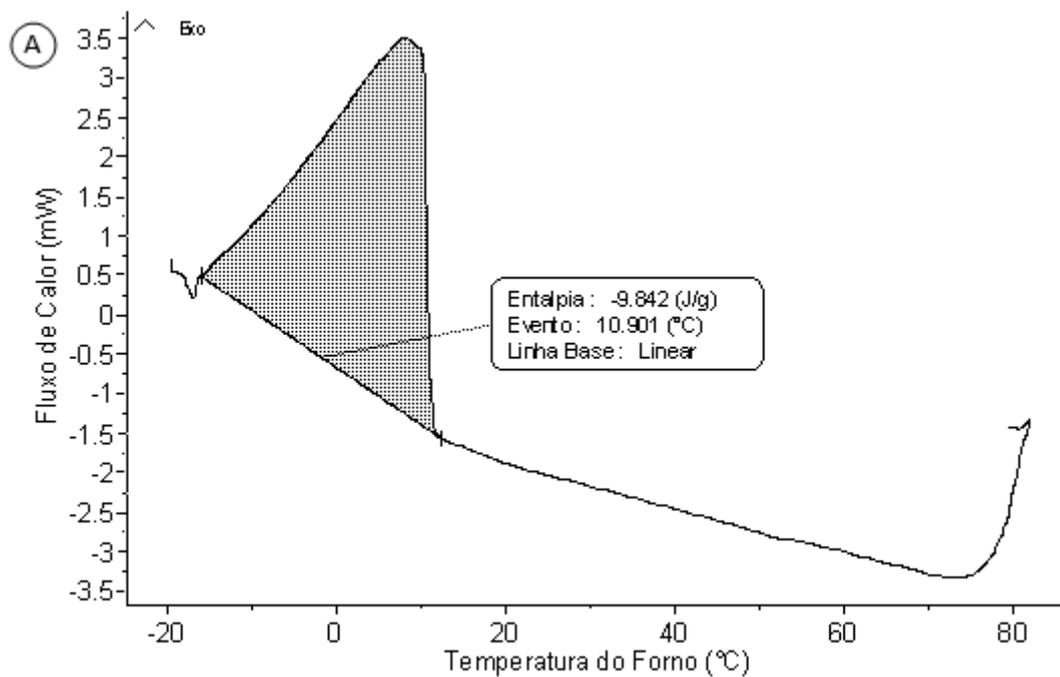


Figura 56 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

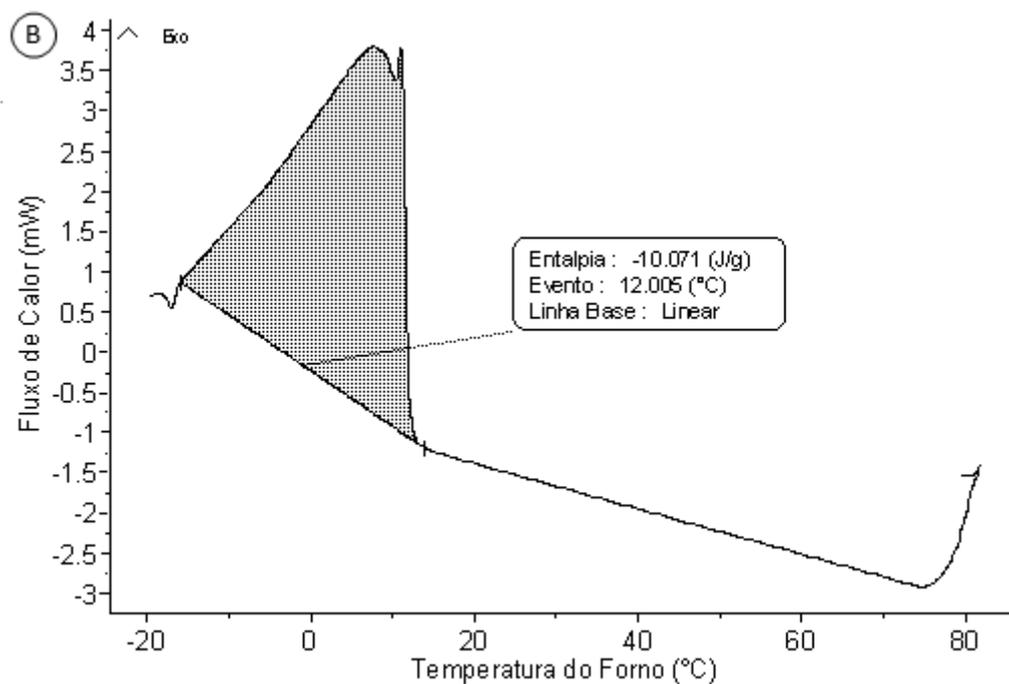
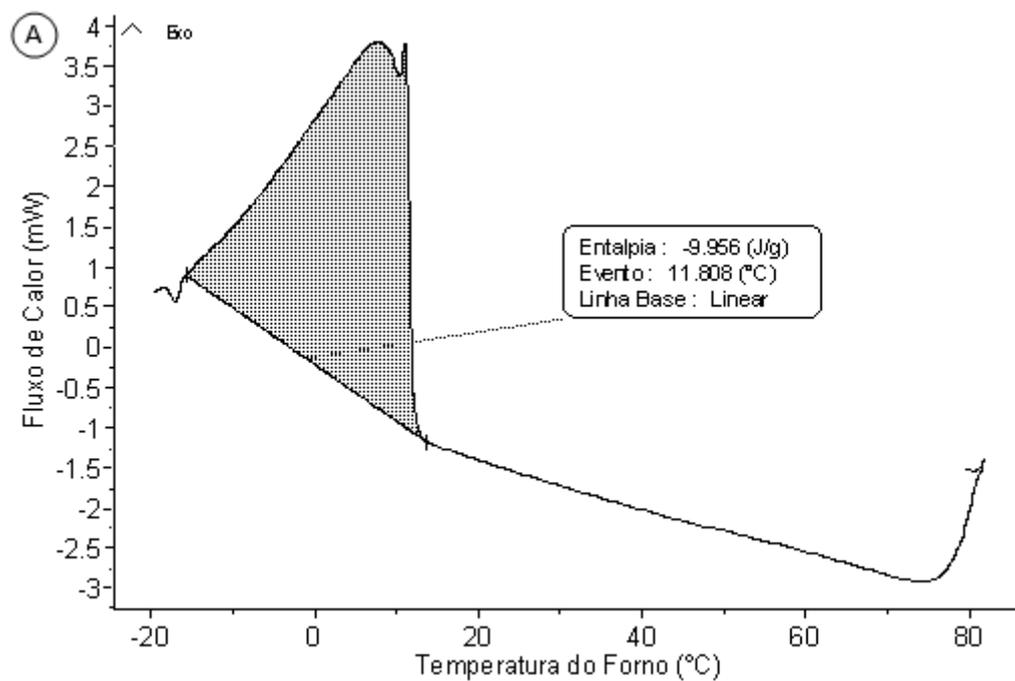


Figura 57 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

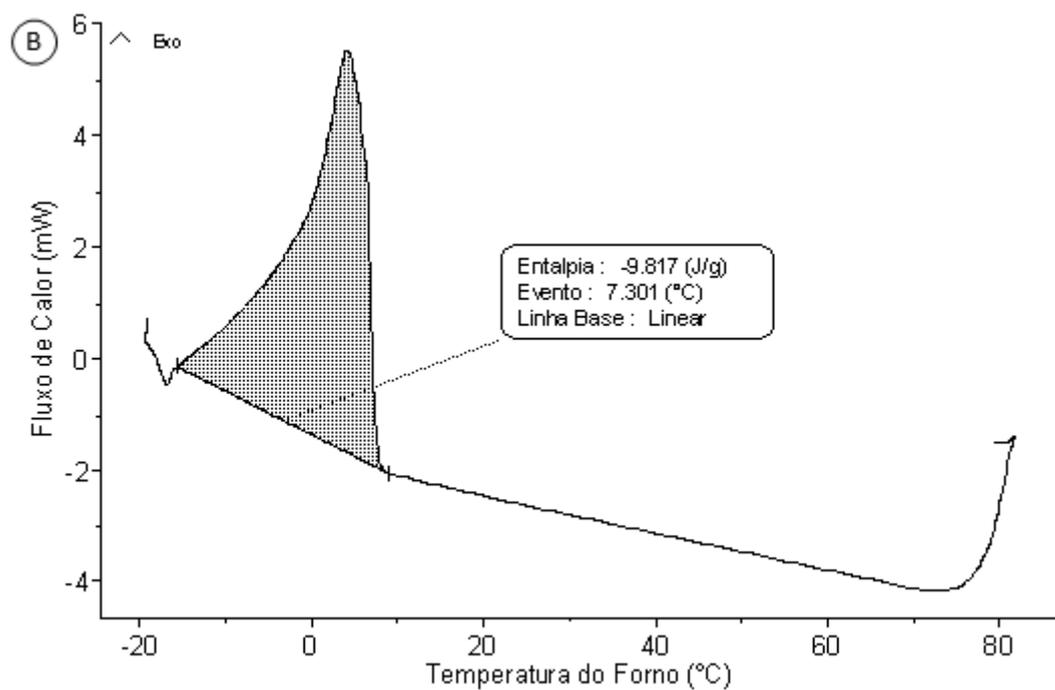
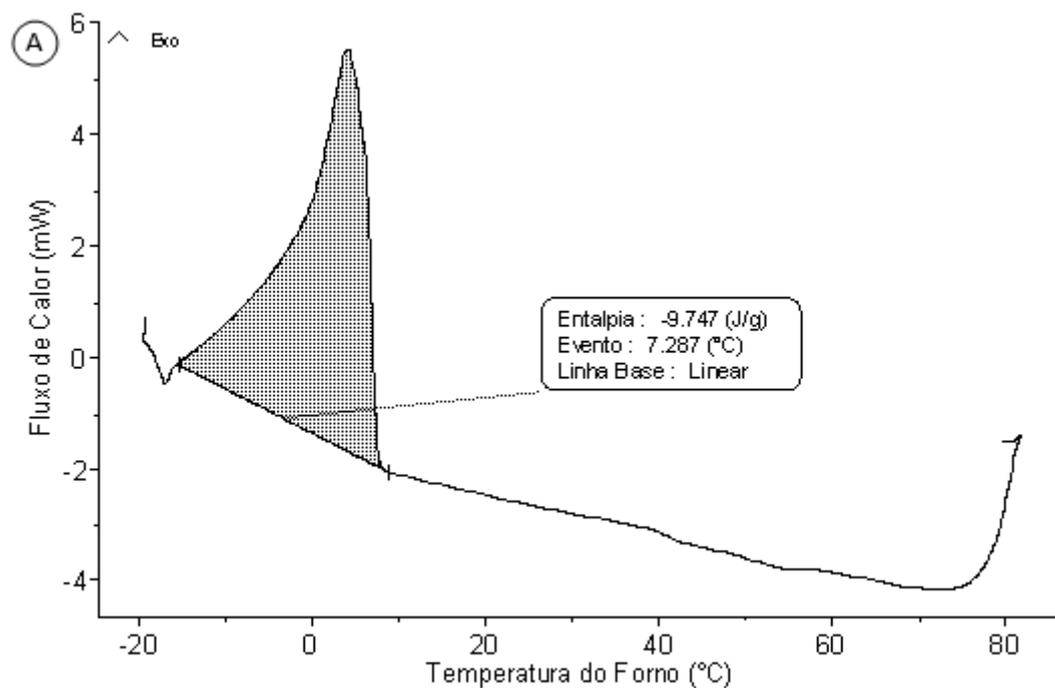
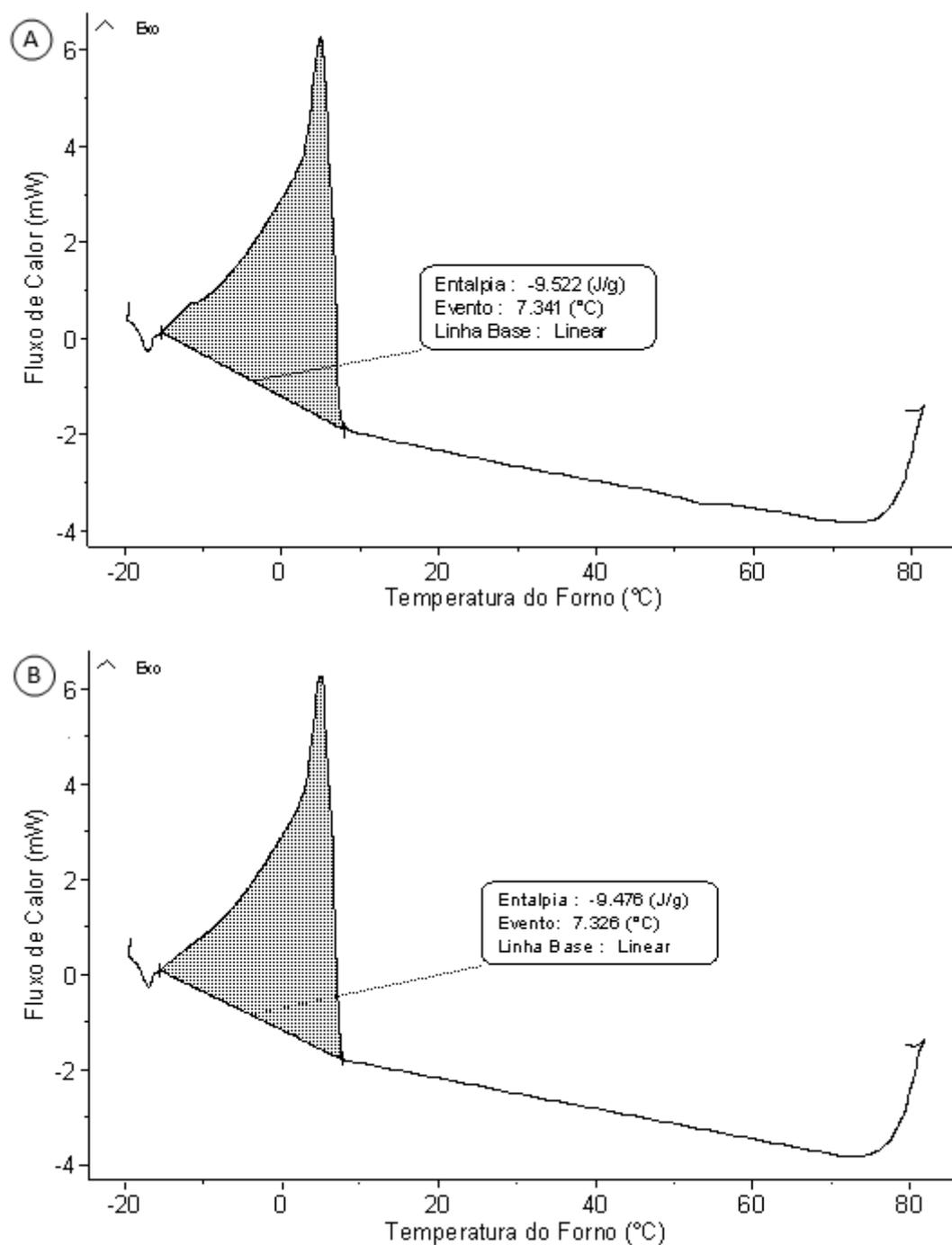


Figura 58 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, na pressão atmosférica, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 %m/v de EVA10, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.



APÊNDICE B – GRÁFICO DAS CURVAS DE μ DSC SOB PRESSÃO

Neste item serão apresentadas as curvas de μ DSC de todas as amostras com pressurização, com suas duplicatas, para sistemas sob pressão.

Figura 59 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno, pressurizado com 150 bar de N_2 , com duplicata.

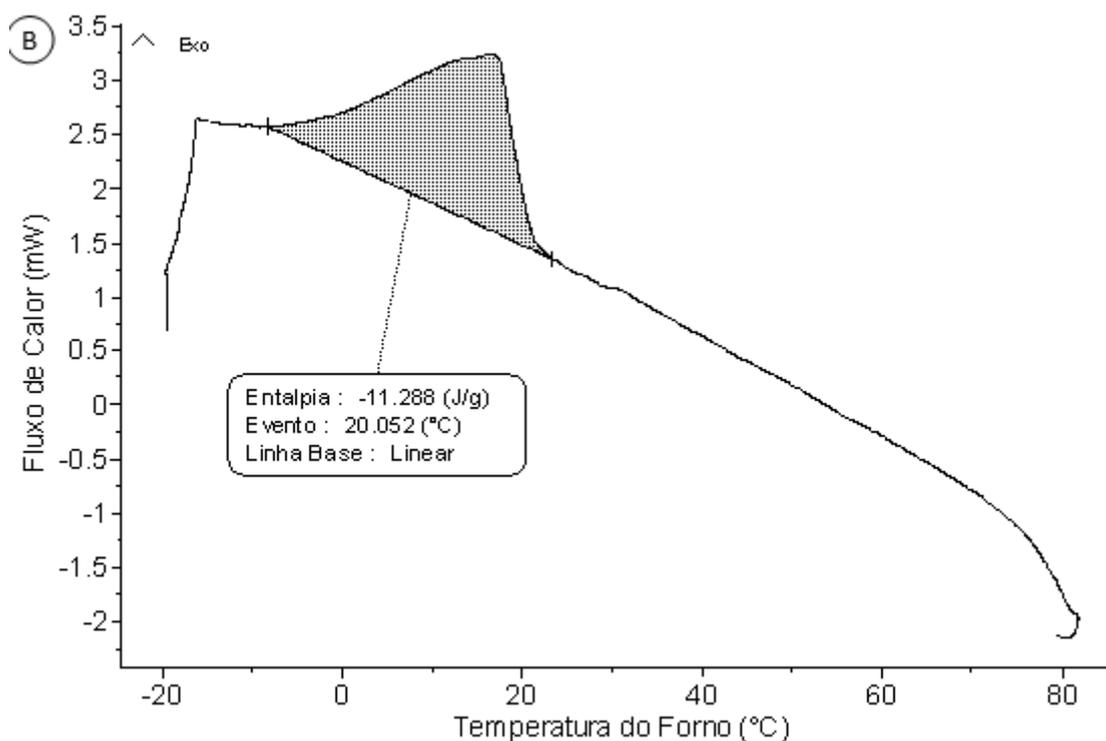
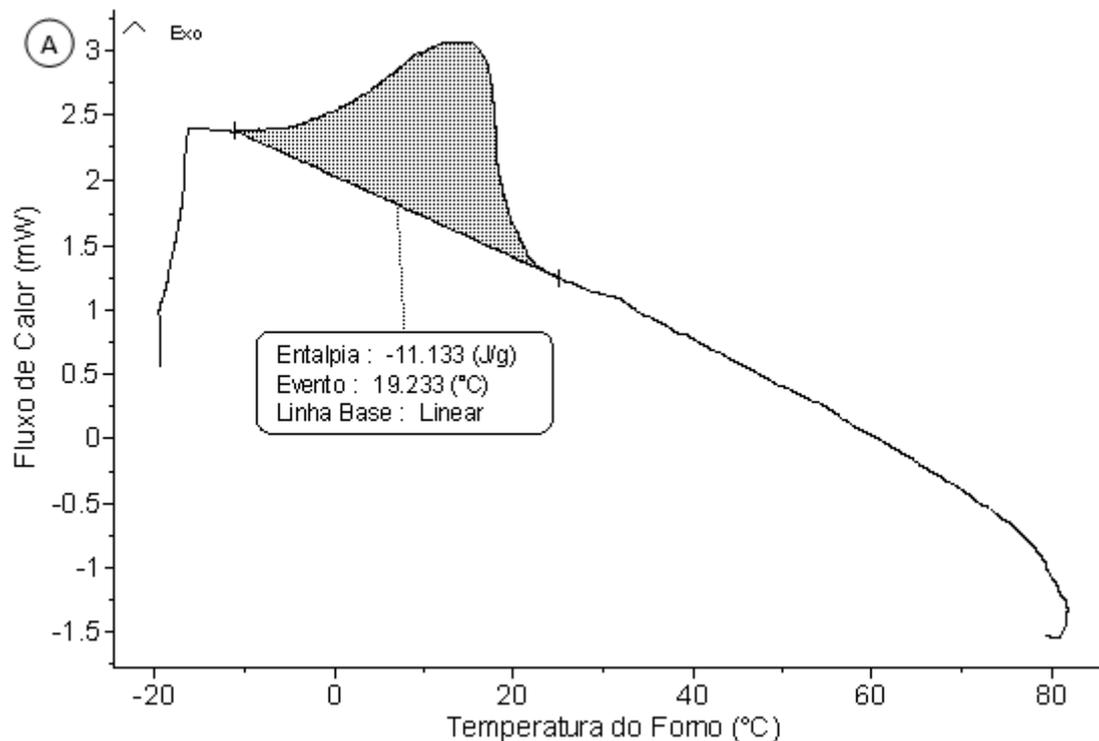


Figura 60 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em n-heptano, pressurizado com 150 bar de N₂, com duplicata.

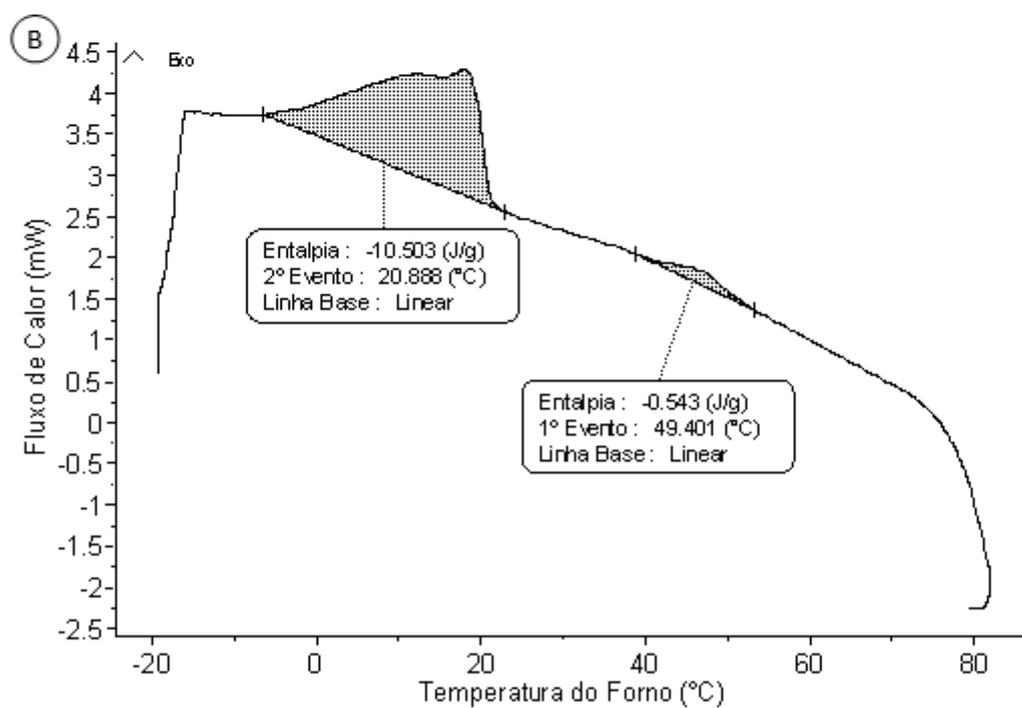
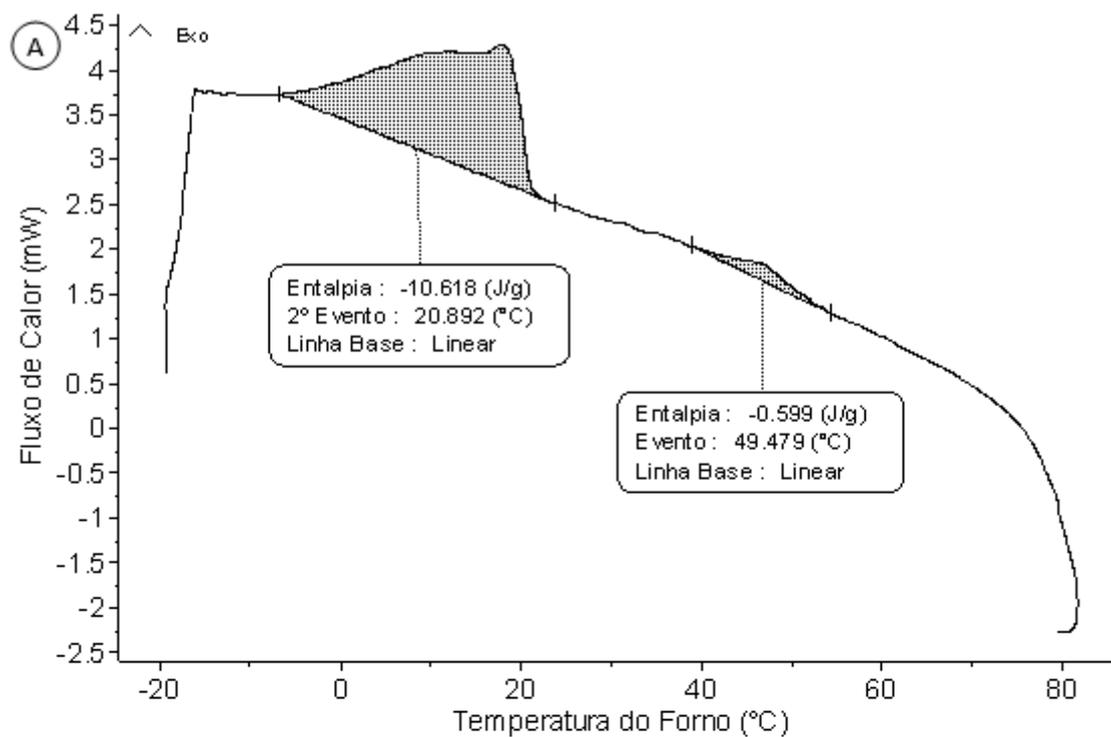


Figura 61 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno e com 0,5 %m/v de asfalteno, pressurizado com 150 bar de N₂, com duplicata.

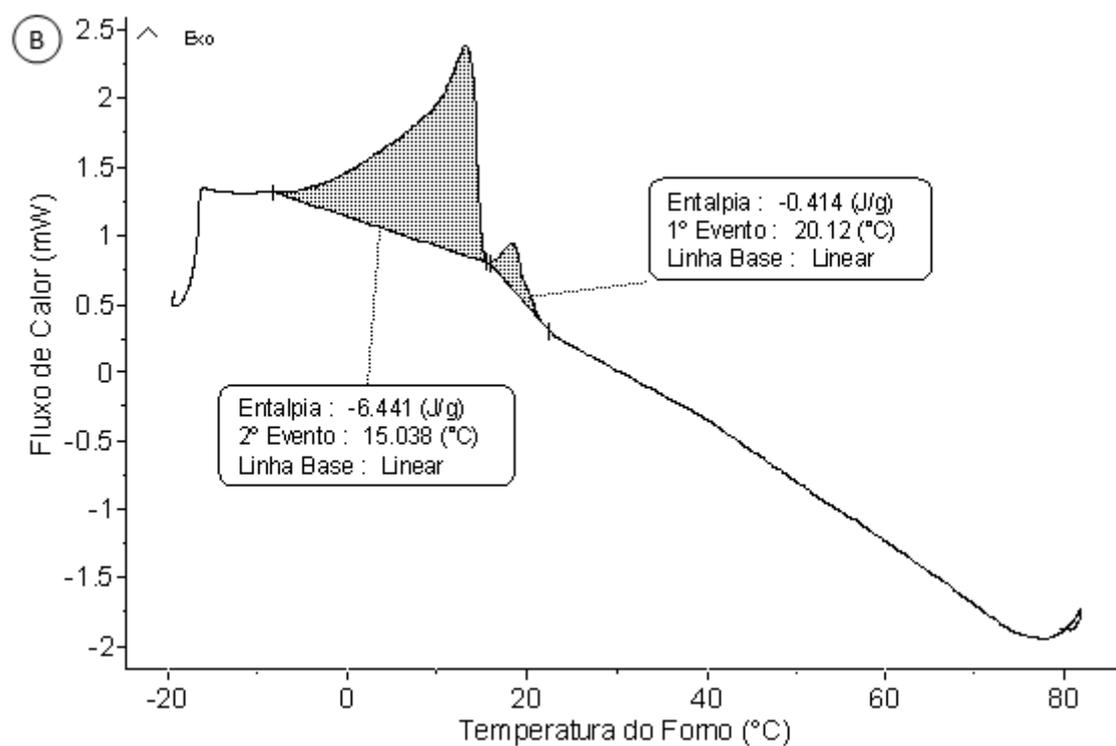
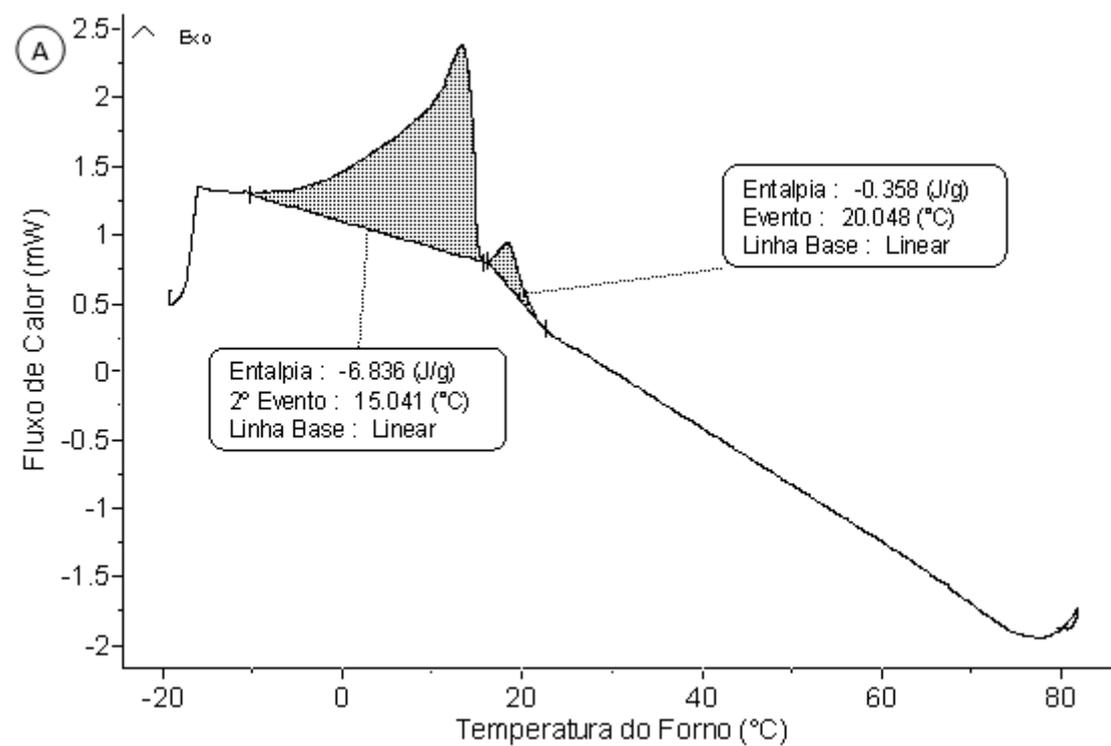


Figura 62 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno e com 0,05 %m/v de EVA10, pressurizado com 150 bar de N₂, com duplicata.

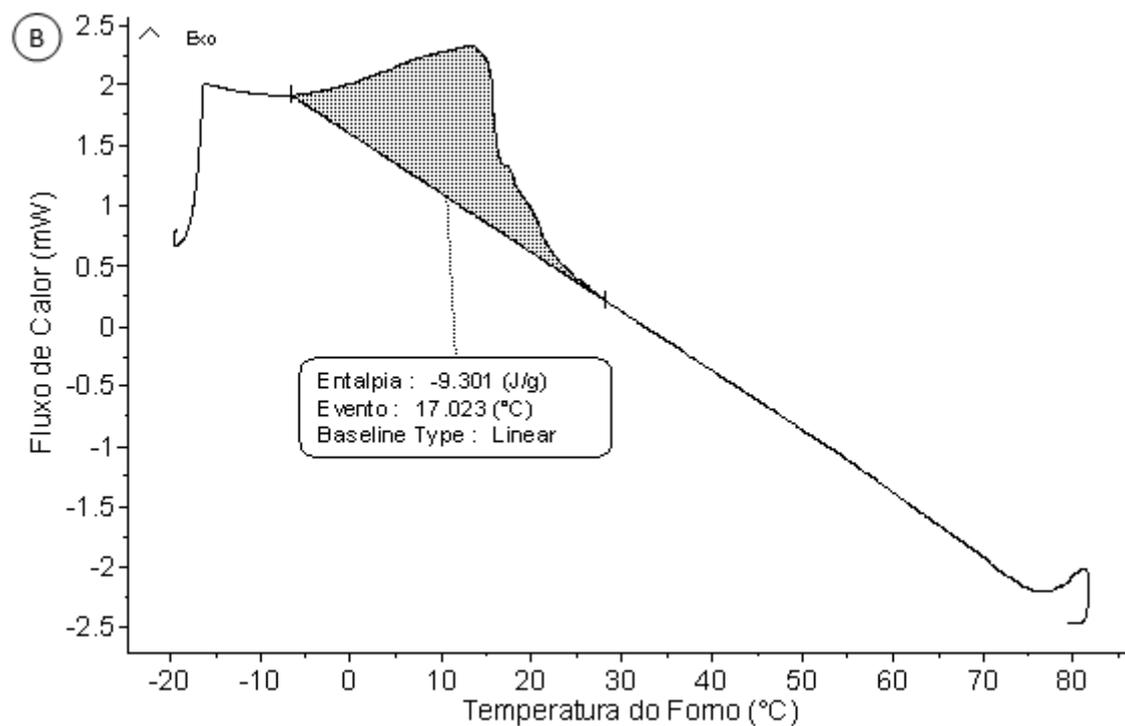
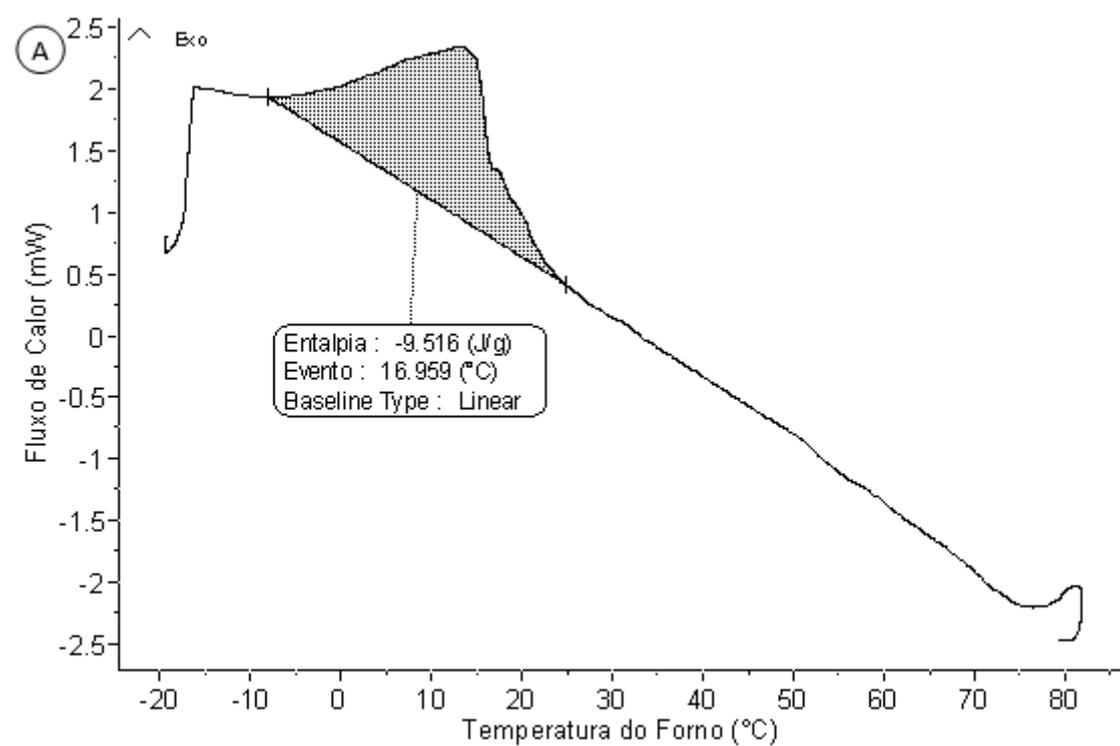


Figura 63 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno, com 0,5 %m/v de asfalteno e com 0,05 %m/v de EVA10, pressurizado com 150 bar de N₂, com duplicata.

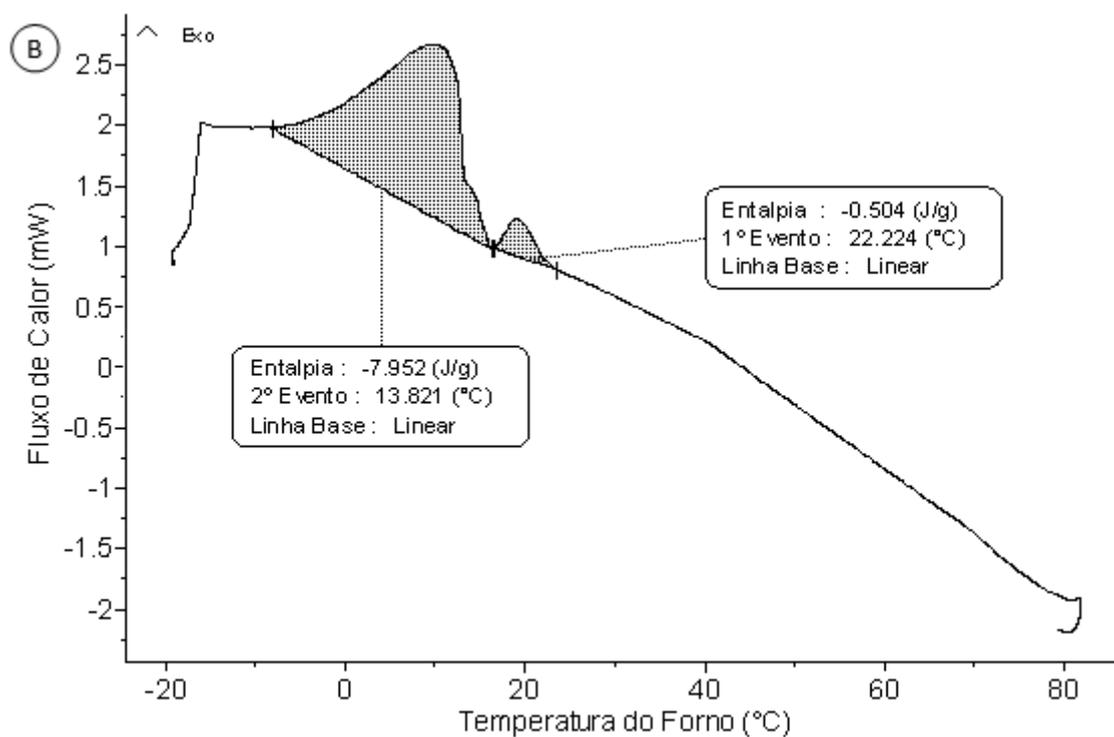
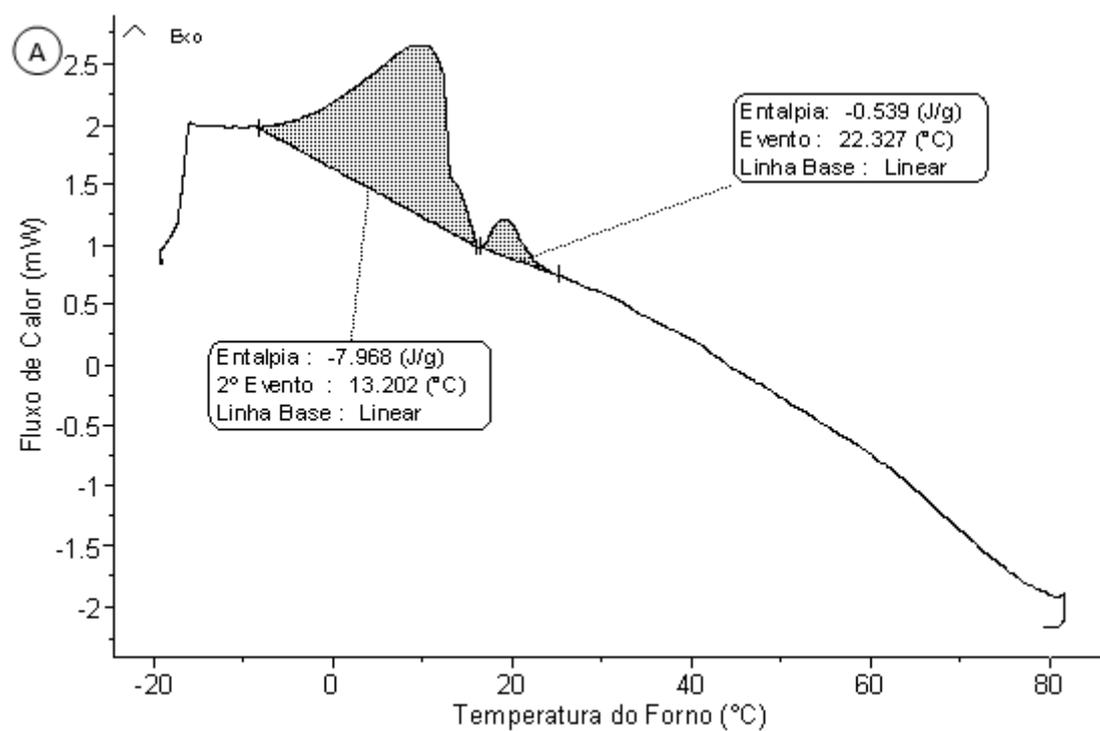


Figura 64 – Curva de fluxo de calor em função da redução da temperatura, para sistema-modelo de parafina 53-57, a 5 %m/v em tolueno, pressurizado com 150 bar de CH₄, com duplicata.

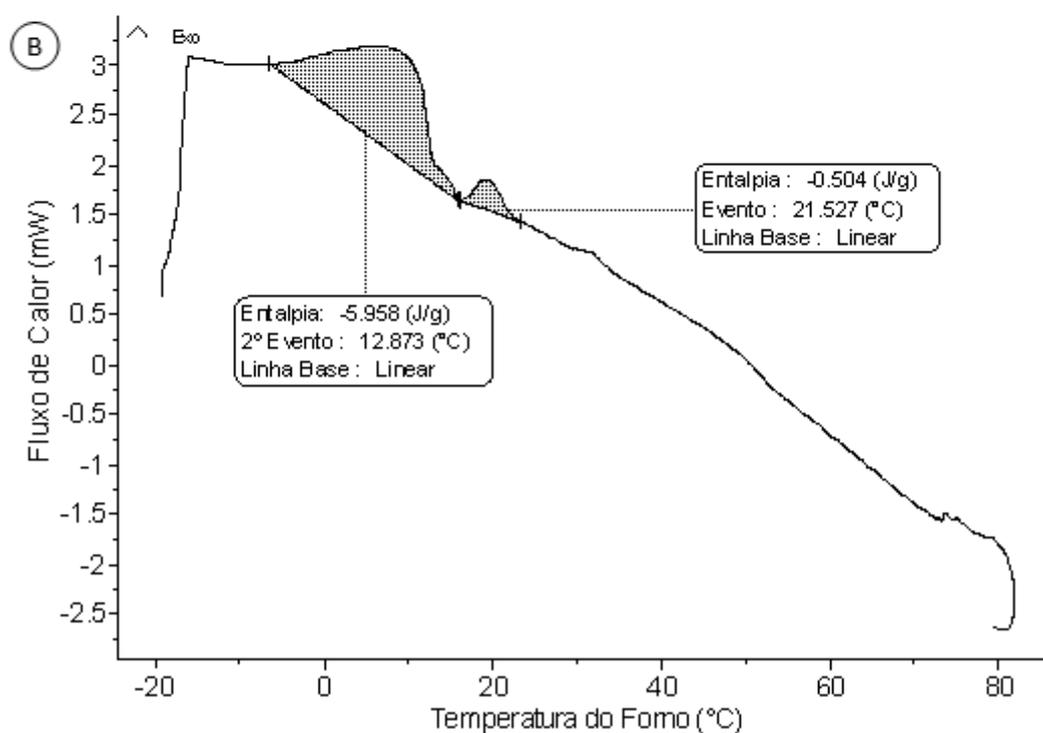
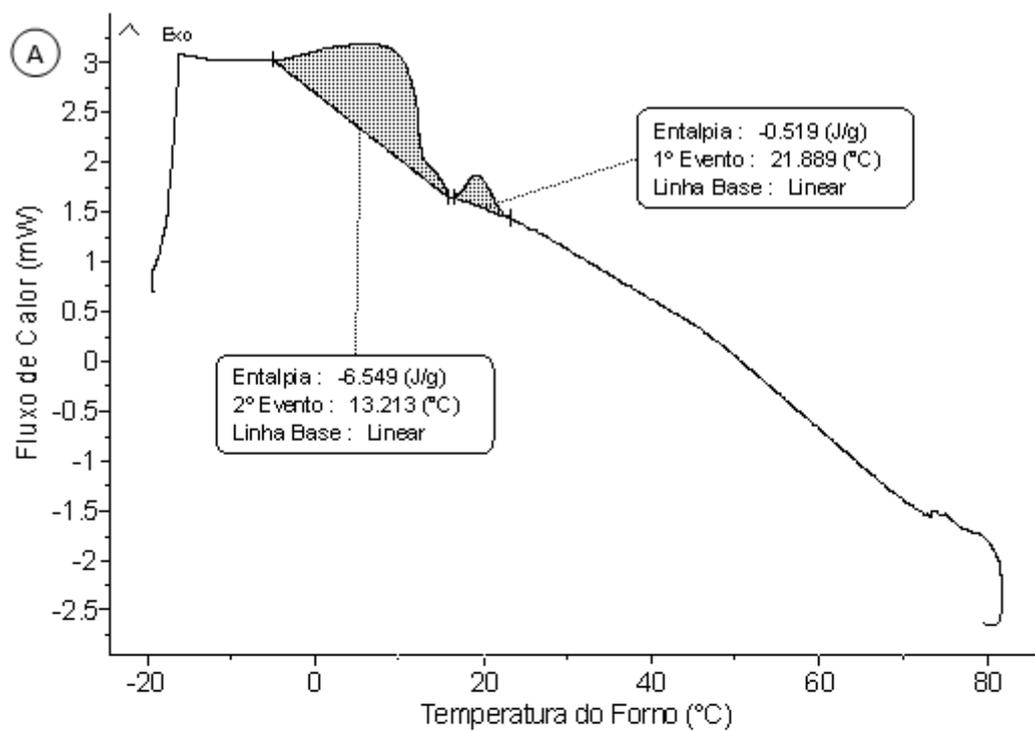


Figura 65 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, na proporção de 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

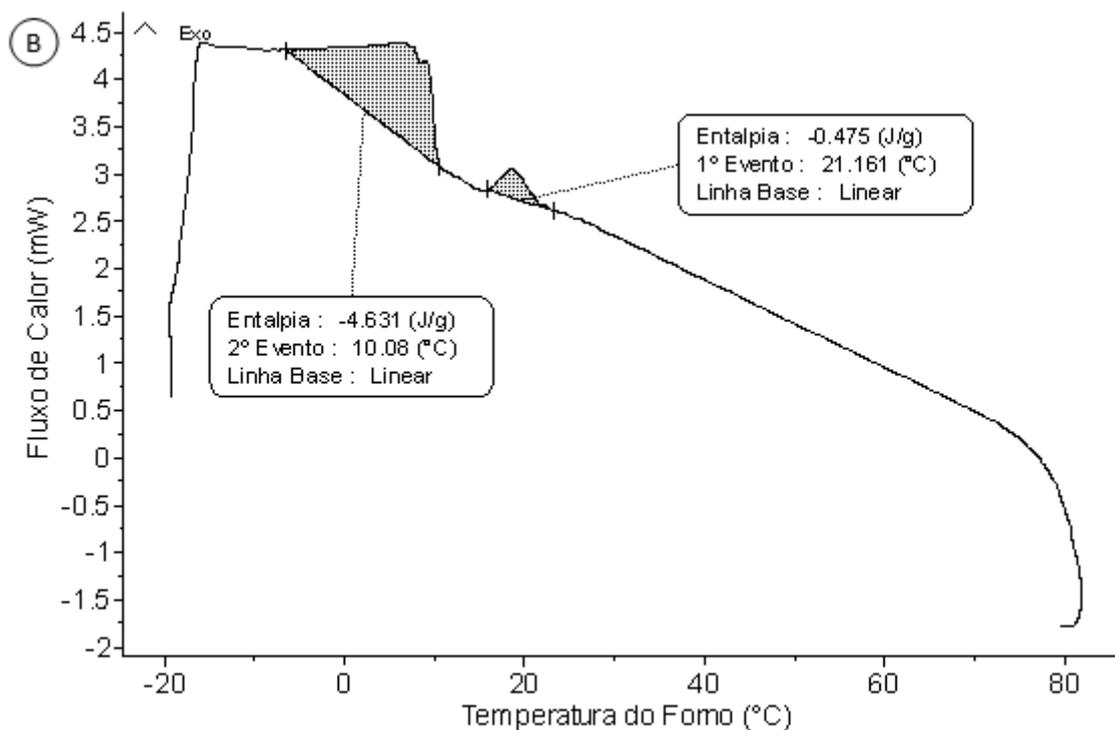
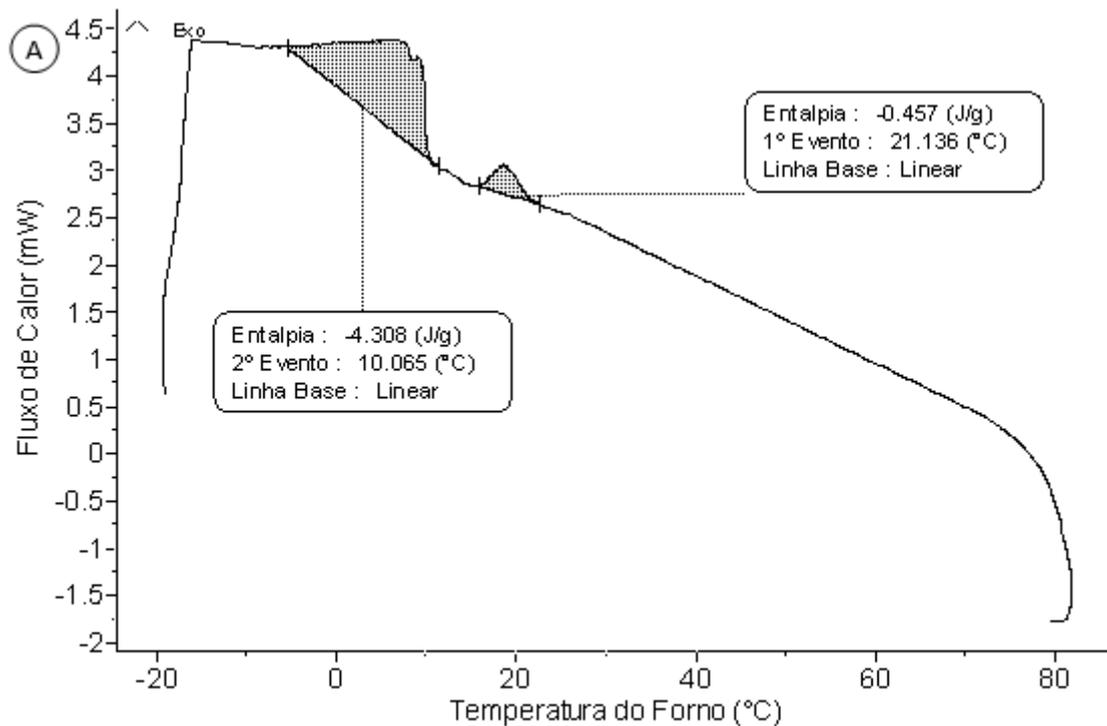


Figura 66 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, na proporção de 40/60 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

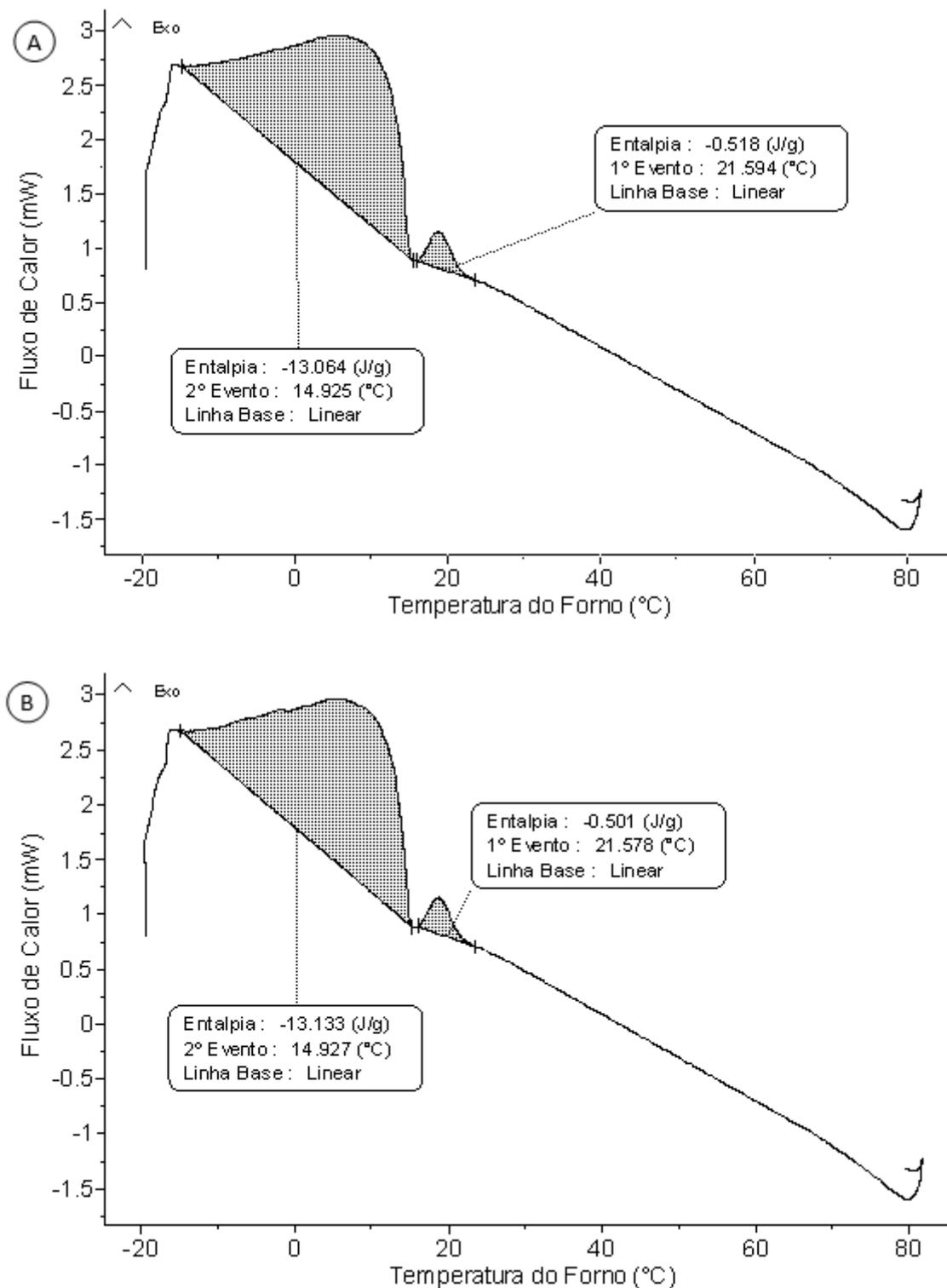


Figura 67 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, na proporção de 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

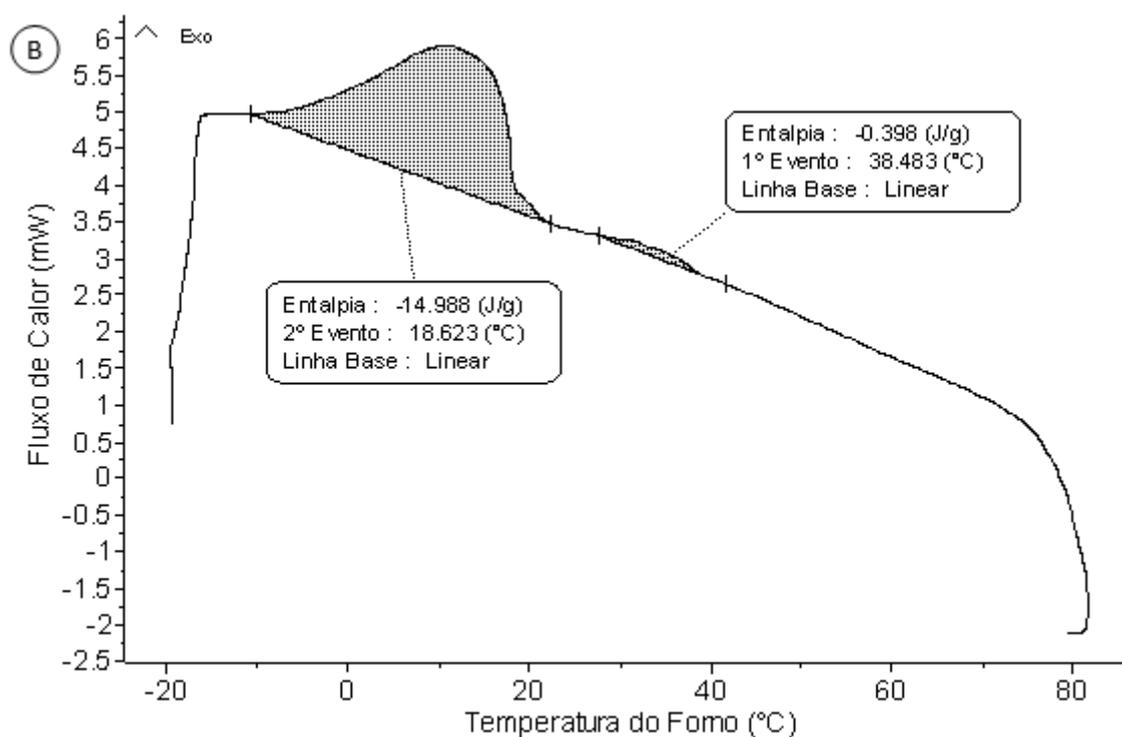
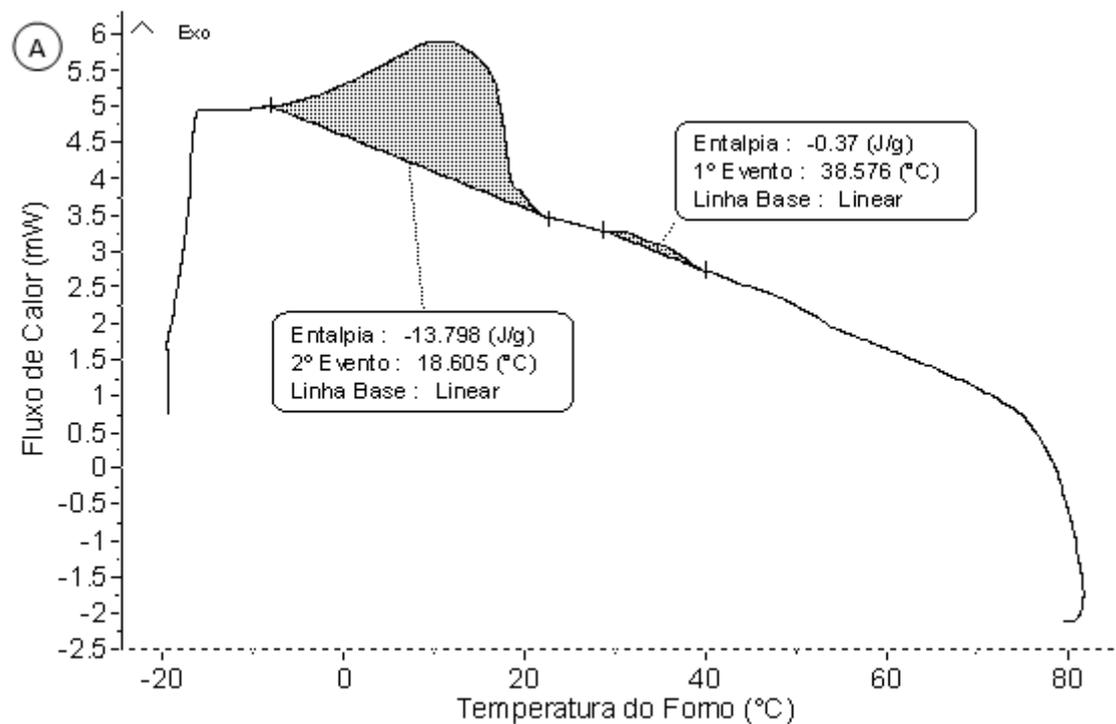


Figura 68 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5 m/v, em n-heptano, com duplicata.

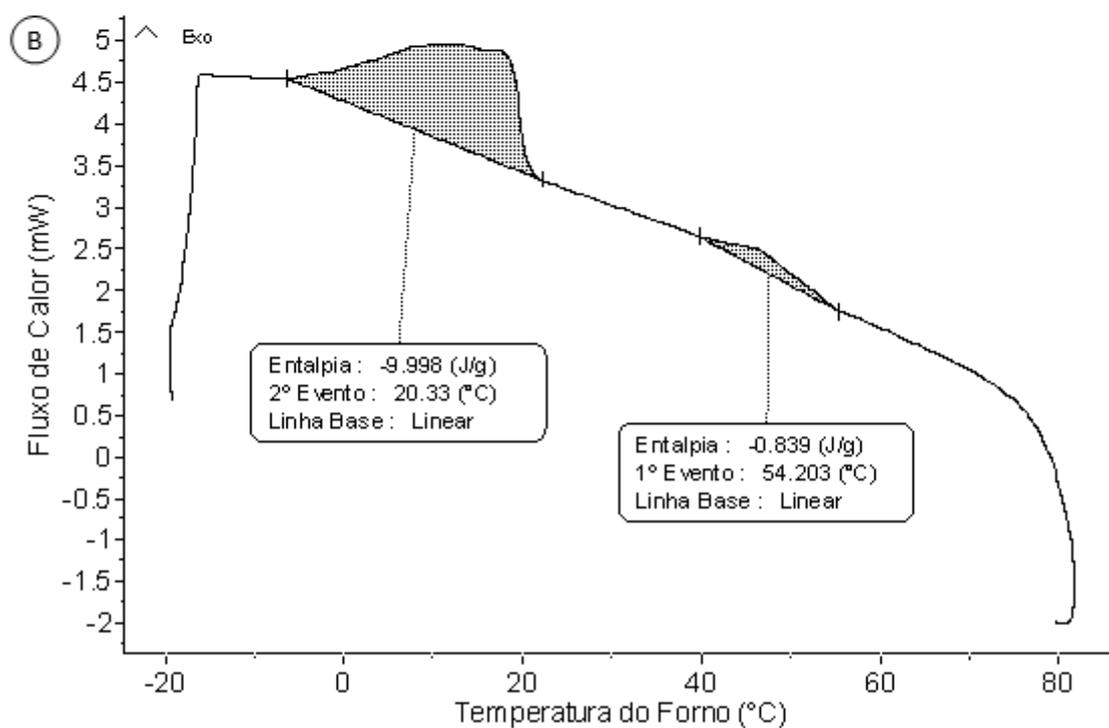
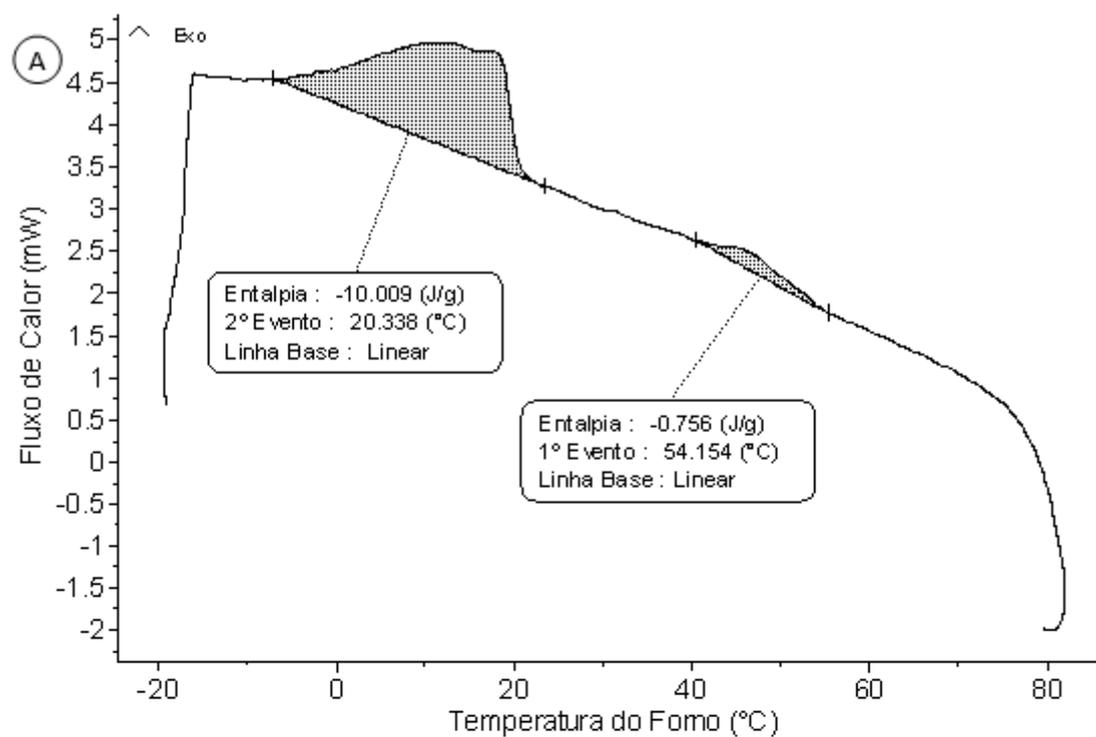


Figura 69 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, com duplicata

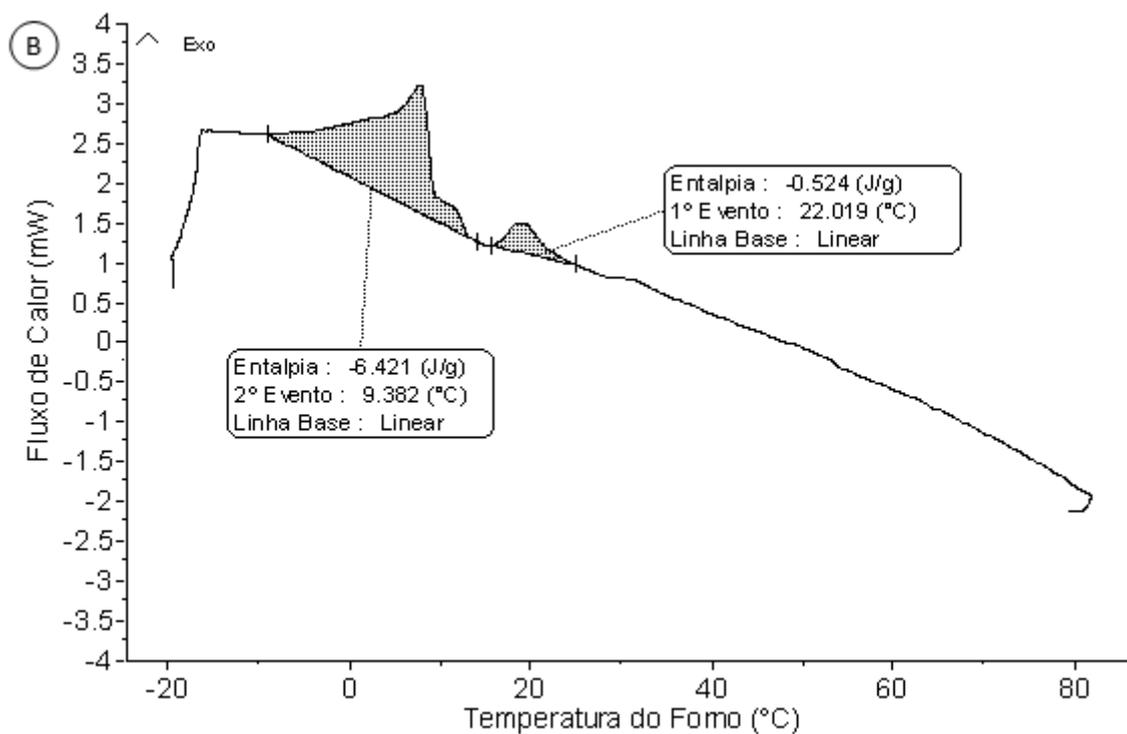
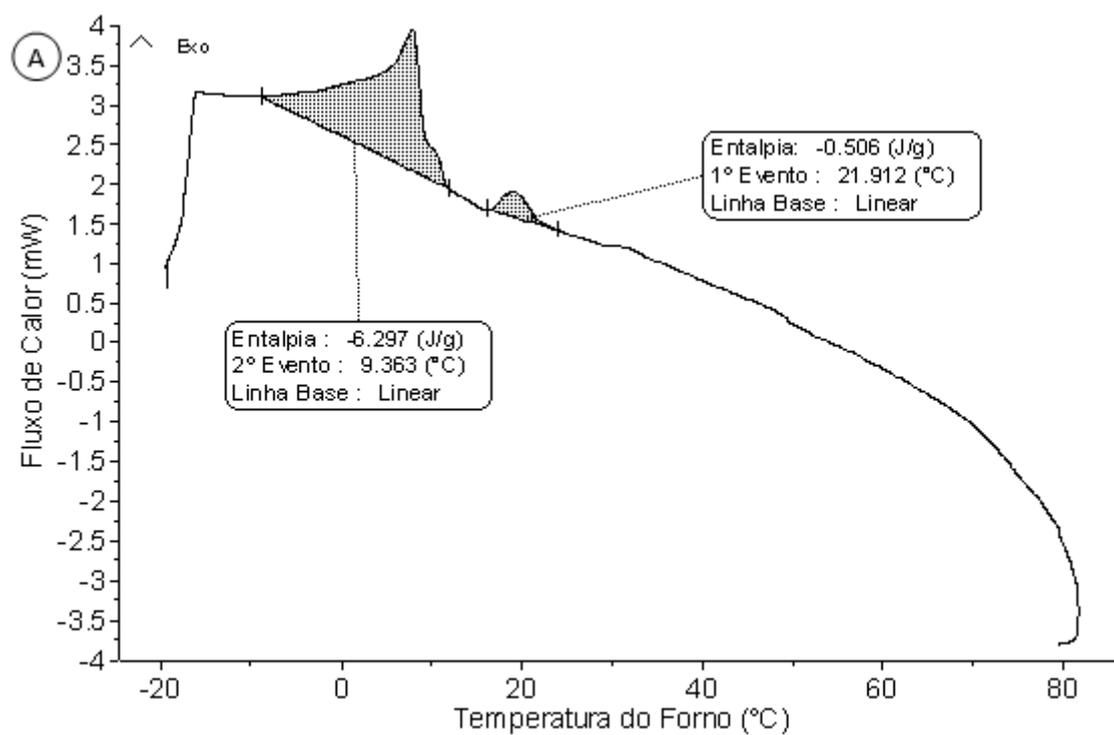


Figura 70 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,05 % m/v de EVA10, com duplicata

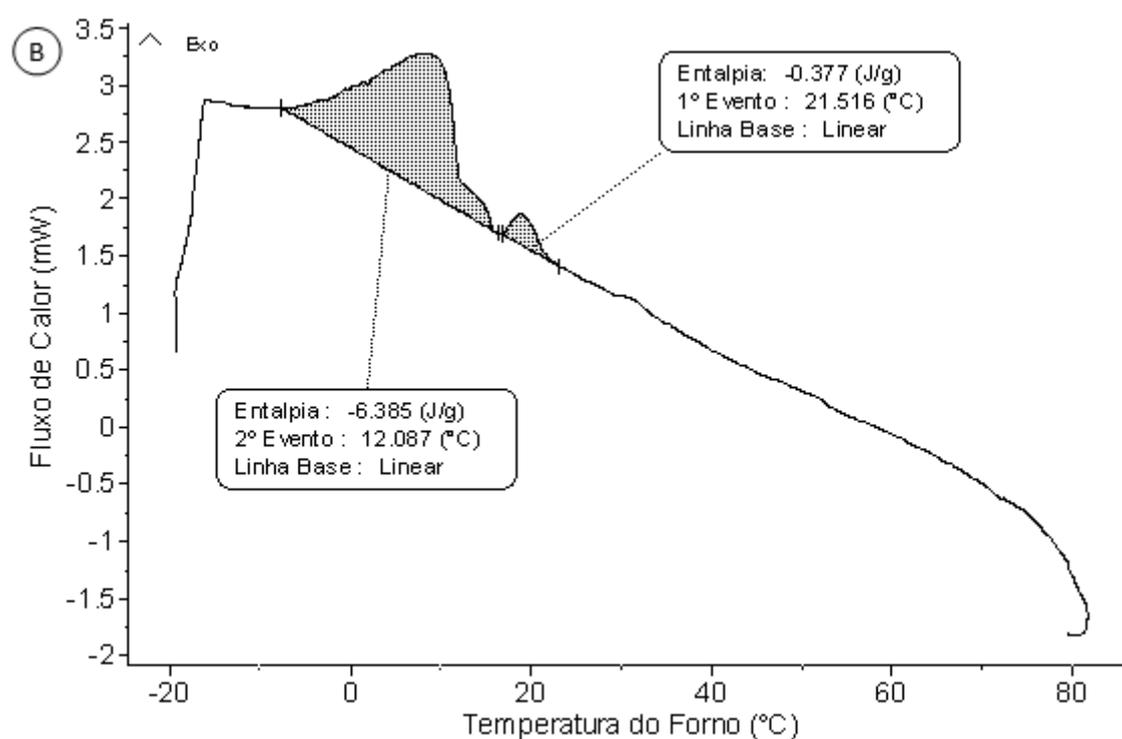
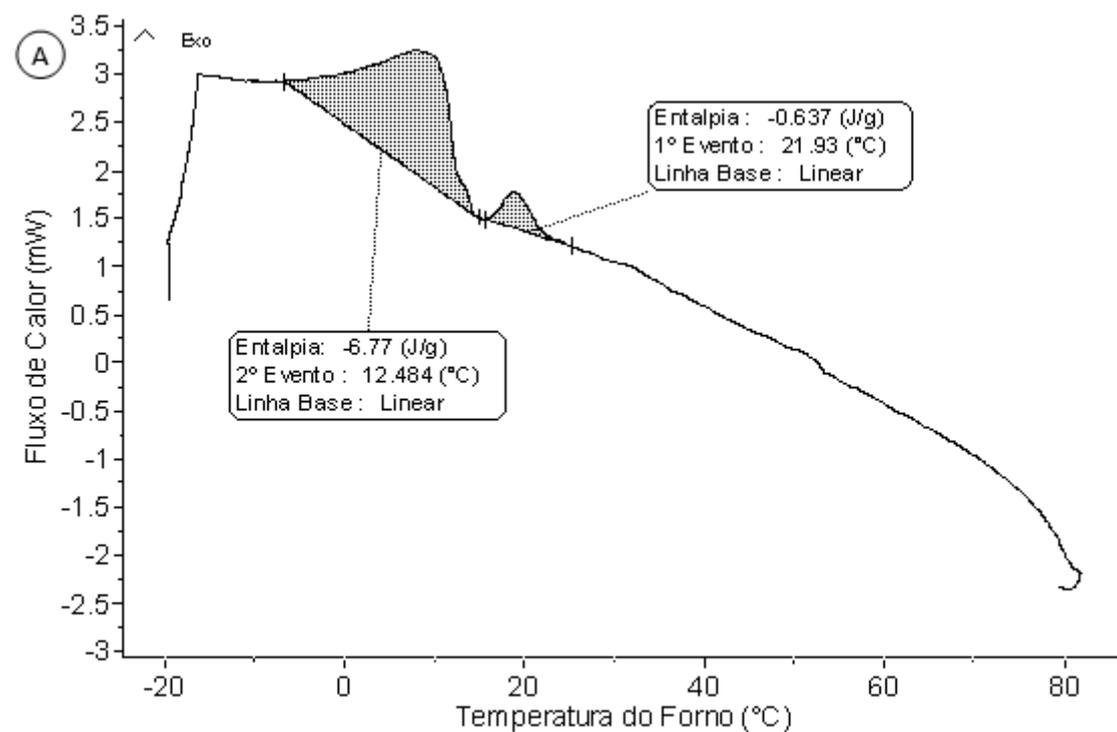


Figura 71 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 em tolueno a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 %m/v de EVA10, com duplicata

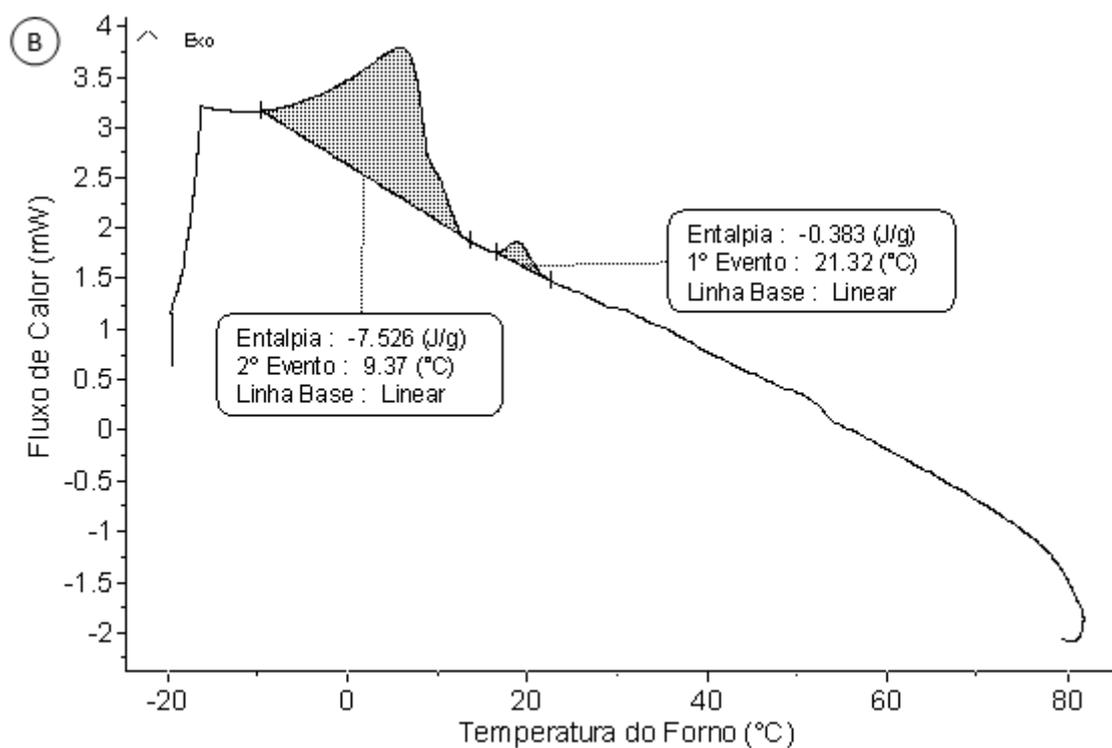
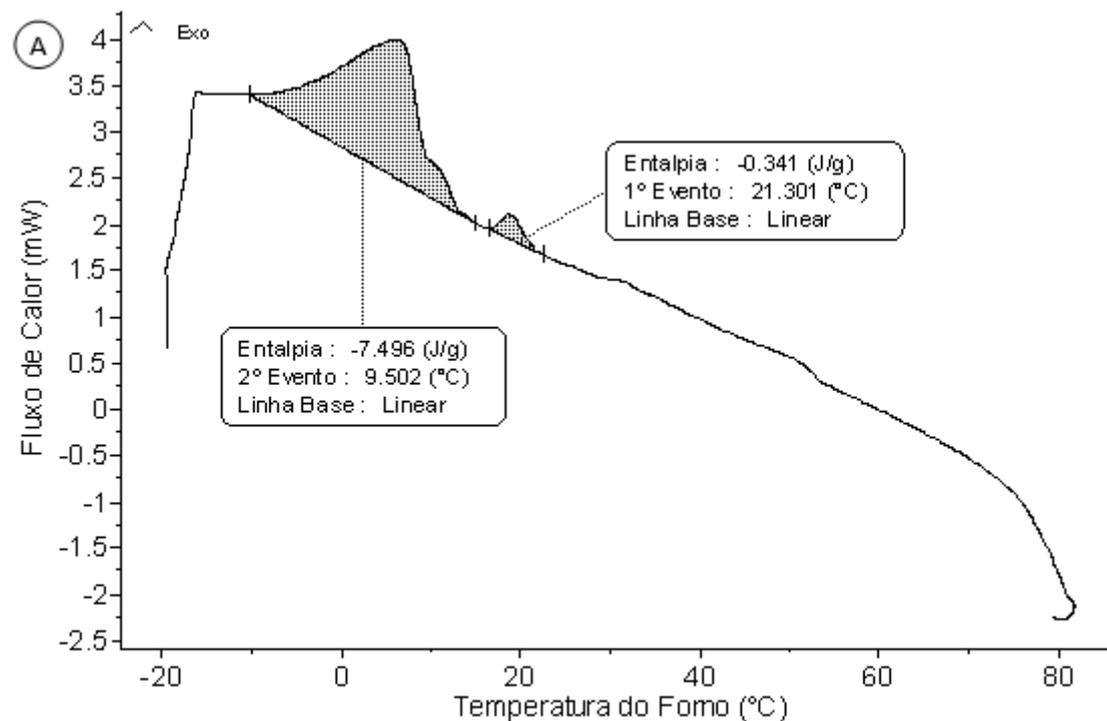


Figura 72 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

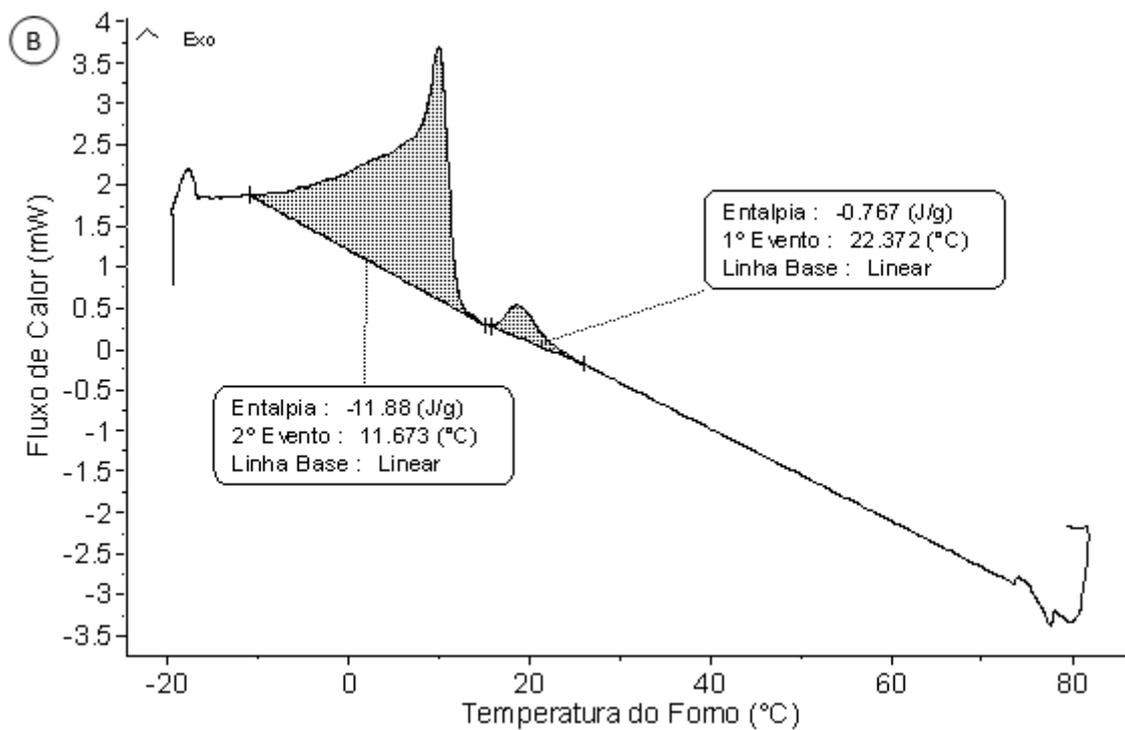
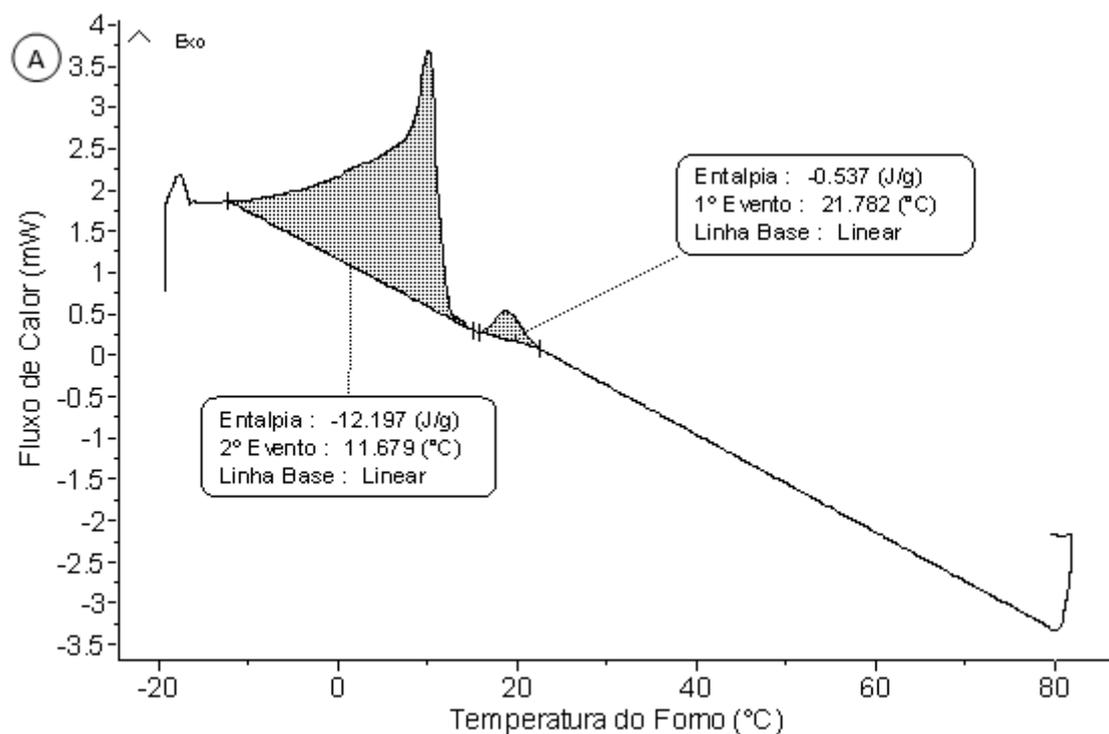


Figura 73 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

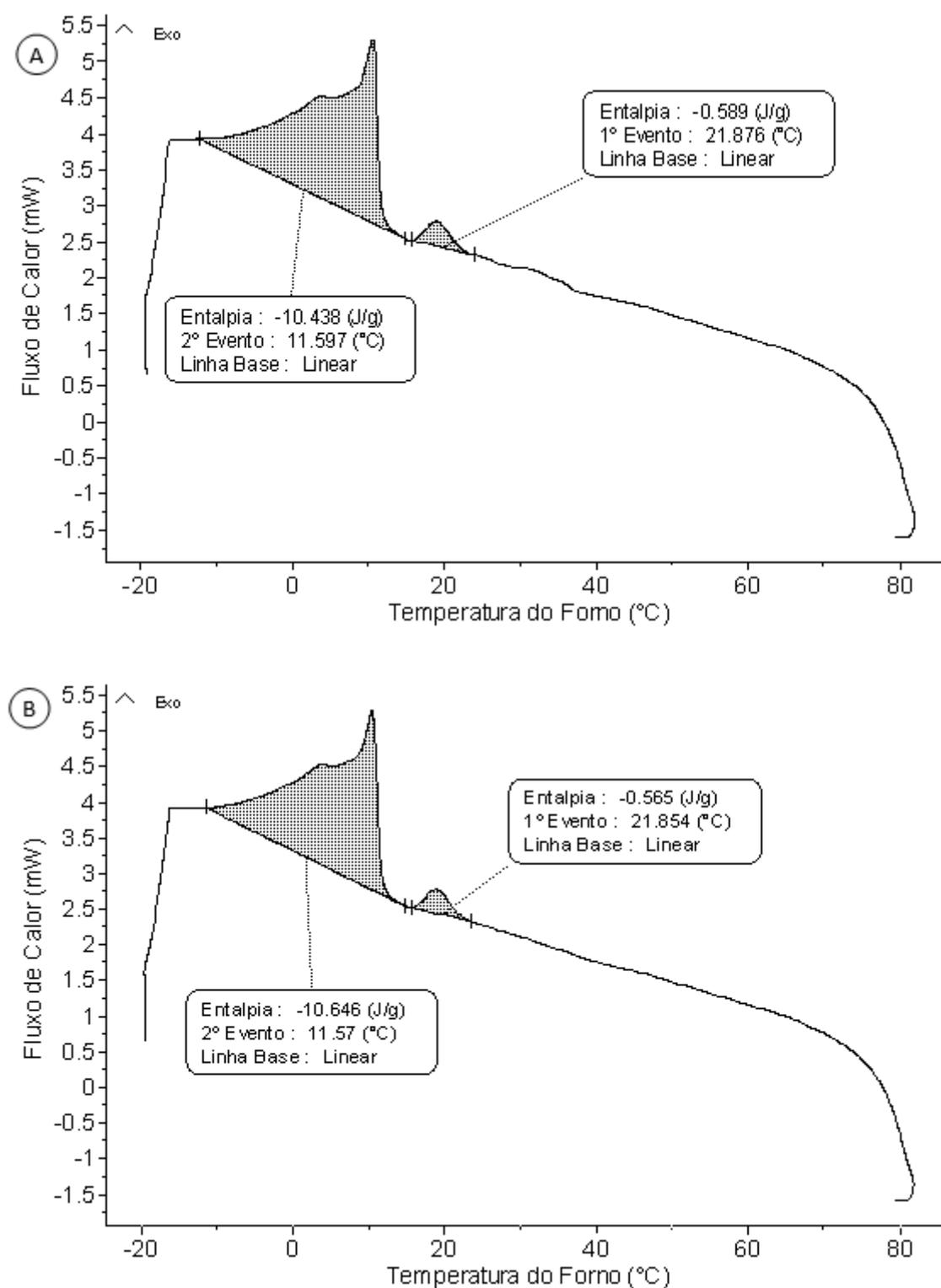


Figura 74 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 % m/v de EVA10, na proporção 45/55 (tolueno/n-heptano), com duplicata.

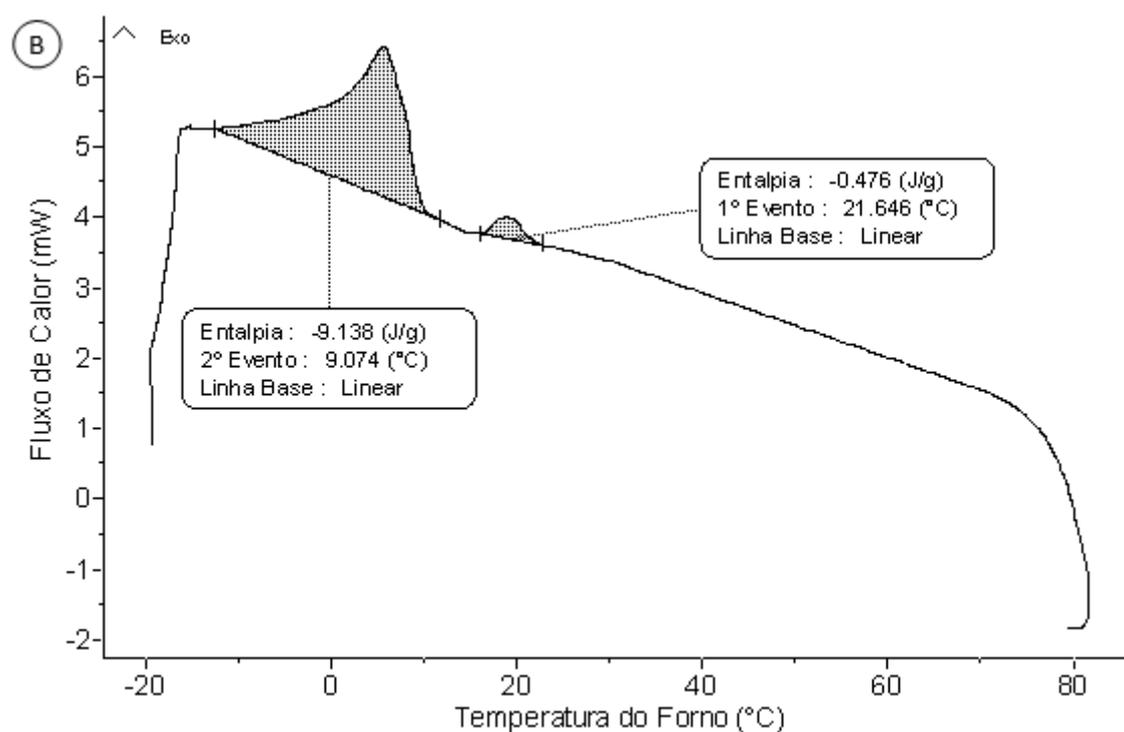
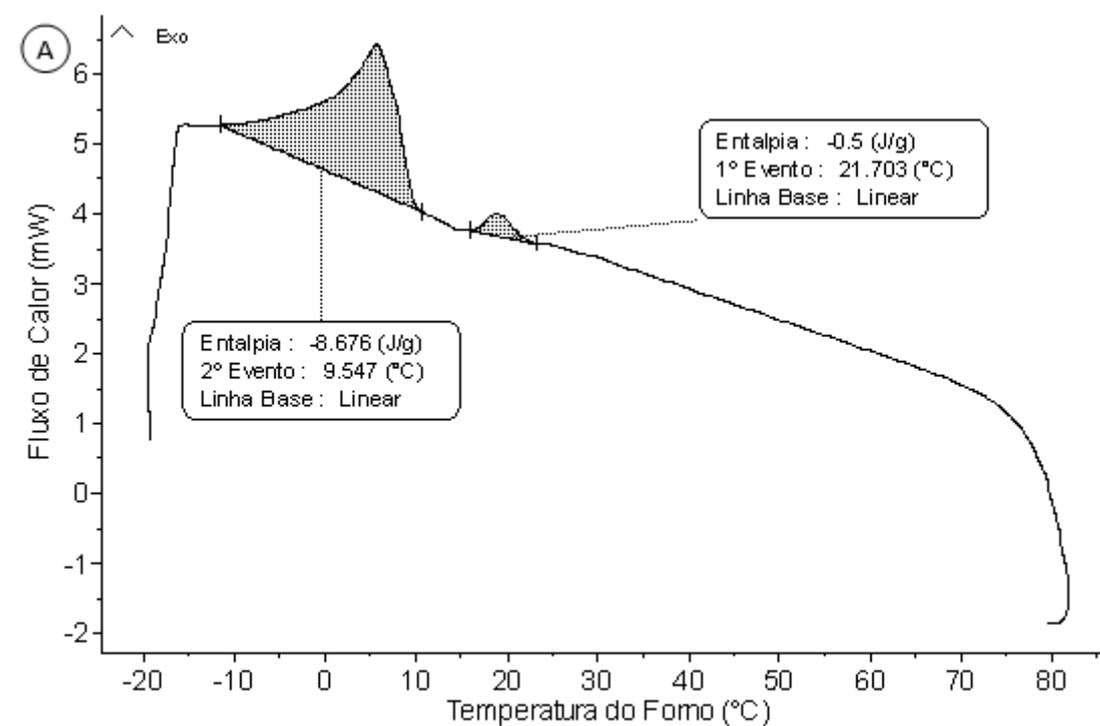
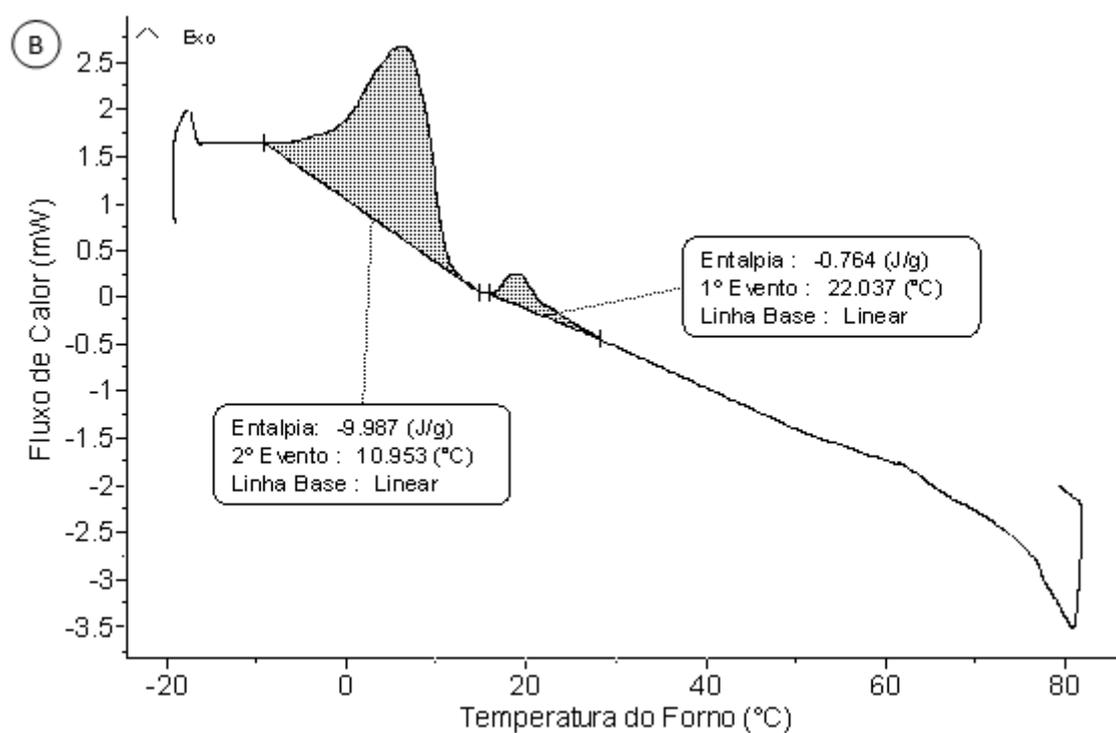
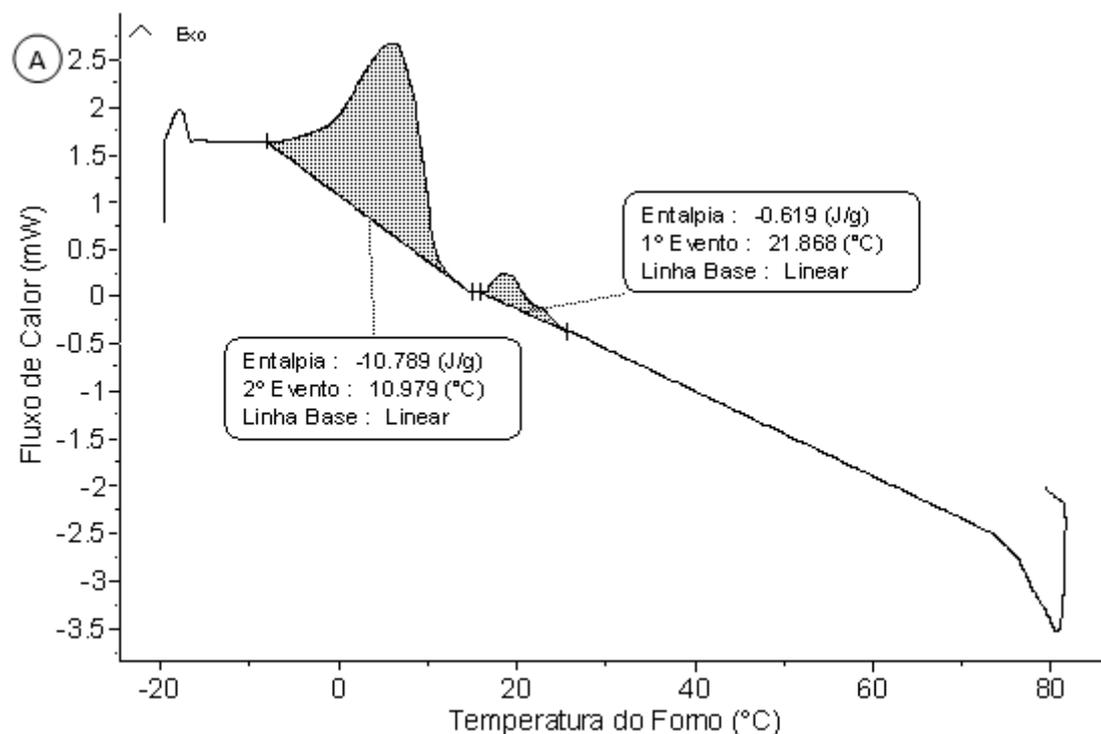


Figura 75 – Curvas de fluxo de calor em função da redução da temperatura, sob pressão de 150 bar de CH₄, para sistema-modelo de parafina 53-57 a 5% m/v contendo 0,5 % m/v de asfaltenos e 0,05 % m/v de EVA10, na proporção 30/70 (tolueno/n-heptano), com duplicata.



ANEXO – CROMATOGRAMA DAS PARAFINAS

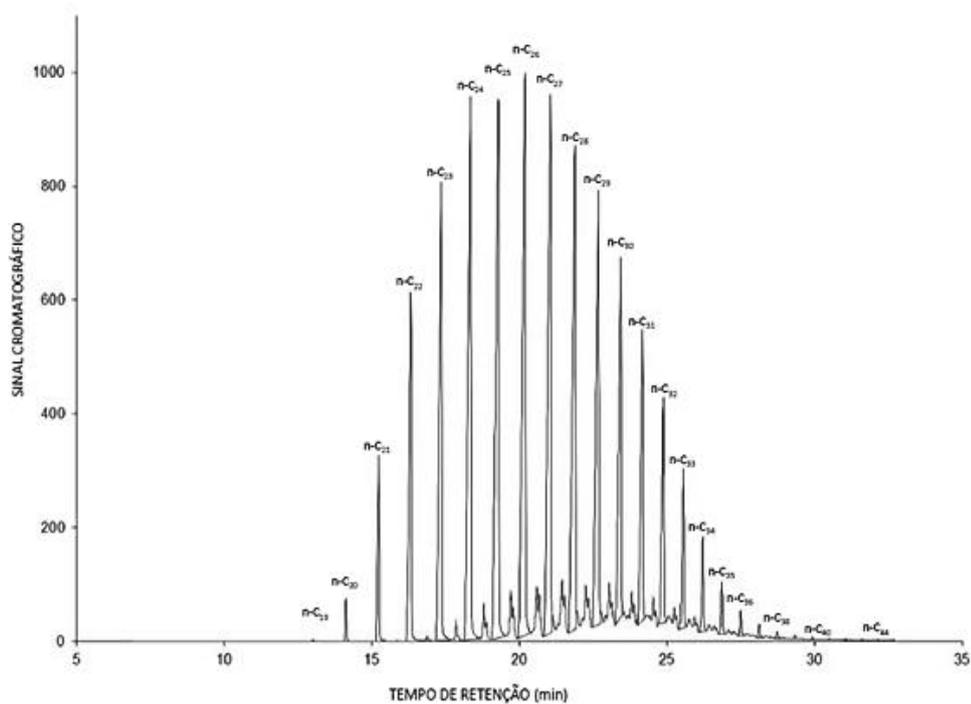
Neste anexo serão apresentados os cromatogramas e a tabela com percentual das amostras analisadas por cromatografia gasosa (GC) das parafinas com ponto de fusão na faixa de 53 - 57°C e na na faixa de 56 - 58°C.

Tabela 10 – Teor de n-parafinas e UCM por tamanho de cadeia.

C	%MM			
	Ponto de fusão na faixa de 53 - 57°C		Ponto de fusão na faixa de 56 - 58°C	
	n-parafina	UCM	n-parafina	UCM
15	0	0	0	0,01
16	0	0	0,01	0,02
17	0	0	0,01	0,03
18	0	0	0,03	0,05
19	0,02	0,01	0,09	0,08
20	0,32	0,02	0,3	0,011
21	1,62	0,03	0,89	0,011
22	4,02	0,06	2	0,015
23	6,33	0,16	3,41	0,24
24	8,29	0,42	5	0,36
25	8,91	0,82	6,27	0,51
26	9,67	1,35	7,28	0,82
27	8,81	1,6	8,31	1,16
28	7,68	2,36	7,97	1,53
29	6,38	2,72	7,96	1,86
30	4,73	2,93	6,04	1,91
31	3,353	2,56	5,23	2,3
32	2,41	2,36	3,5	2,5
33	1,56	1,85	2,67	2,29
34	0,89	1,38	1,87	2,11
35	0,45	0,99	1,42	1,84
36	0,22	0,65	1	1,64
37	0,12	0,47	0,62	1,3
38	0,06	0,32	0,39	1,18
39	0,03	0,22	0,28	0,9
40	0,02	0,18	0,17	0,66
41	0,01	0,15	0,11	0,49
42	0,01	0,12	0,06	0,37
43	0,01	0,1	0,04	0,28
44	0,01	0,08	0,02	0,23
Soma	76,1	23,9	72,95	27,05

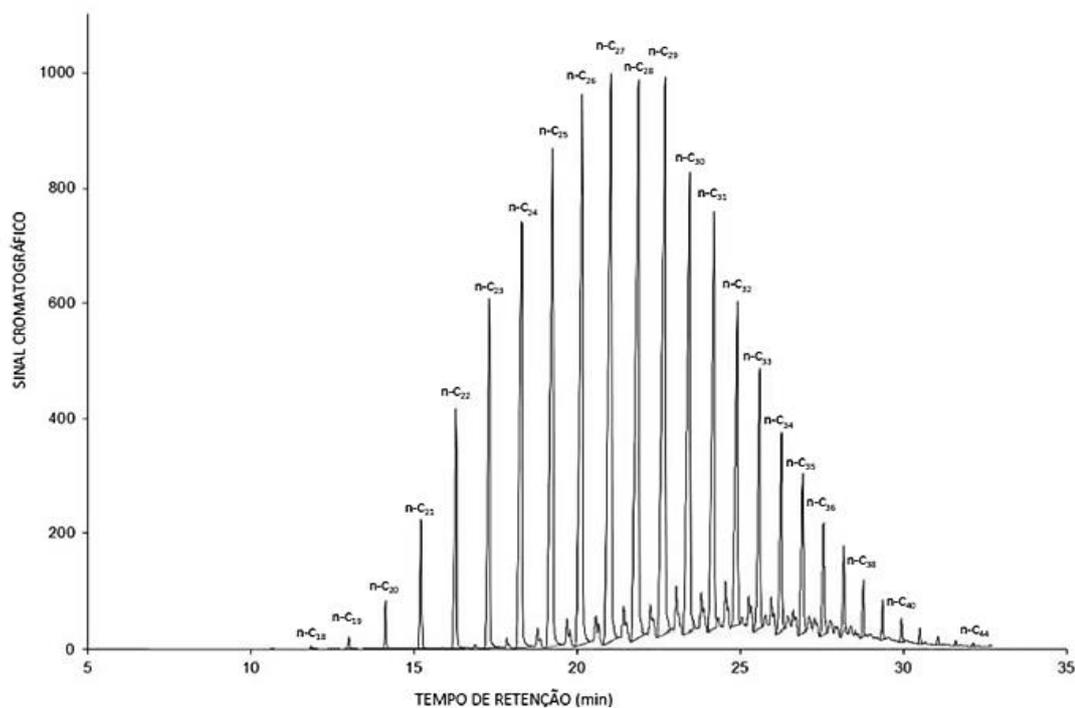
Fonte: Adaptado de Oliveira (2016).

Figura 76 – Distribuição de tamanho da parafina com ponto de fusão na faixa de 53 - 57°C por GC.



Fonte: Oliveira (2016).

Figura 77 – Distribuição de tamanho da parafina com ponto de fusão na faixa de 56 - 58°C por GC



Fonte: Oliveira (2016).