

EFEITO DAS CADEIAS PARAFÍNICAS SOBRE A GELIFICAÇÃO E
ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO

Gizele Batalha Freitas

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós - graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientador(es): Márcio Nele de Souza

José Carlos Costa da Silva Pinto

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2019

EFEITO DAS CADEIAS PARAFÍNICAS SOBRE A GELIFICAÇÃO E
ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO

Gizele Batalha Freitas

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Márcio Nele de Souza, Ph.D.

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, Ph.D.

Prof^a. Helen Conceição Ferraz, Ph.D.

Dra. Márcia Cristina Khalil de Oliveira, D.Sc.

Prof. Fernando Gomes de Souza Júnior, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2019

Freitas, Gizele Batalha

Efeito das Cadeias Parafínicas sobre a Gelificação e Estabilidade de Emulsões Água em Óleo / Gizele Batalha Freitas. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXI, 186 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Márcio Nele de Souza

José Carlos Costa da Silva Pinto

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 177-185.

1. Parafina. 2. Gelificação de parafina. 3. Estabilidade de emulsão A/O. I. Souza, Márcio Nele de *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

AGRADECIMENTOS

Hoje me sinto ainda mais forte e capaz para enfrentar a vida acadêmica e suas surpresas. Entrei para a estatística: mais uma negra na pós-graduação. Mais uma etapa concluída.

Agradeço aos meus orientadores Márcio Nele e José Carlos pela confiança, amizade, apoio e orientação. Agradeço por cada conversa e ajuda durante todo desenvolvimento desta tese.

Agradeço à CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro para o desenvolvimento desta tese.

Agradeço ainda ao Instituto de Macromoléculas (IMA - UFRJ), pelas análises de RMN, DSC e DRX;

ao CENPES pelas análises de CG;

ao Instituto de Física da USP (IFUSP), especialmente ao grupo de Fluidos Complexos, pelas análises e discussões sobre as técnicas de SAXS/WAXS.

A todos os colegas do Ladeq, aos colegas da turma 2014–I pelo apoio e amizade.

E a todos os funcionários do PEQ/COPPE que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço especialmente a minha família e aos meus amigos pelo apoio e compreensão durante esta etapa.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

EFEITO DAS CADEIAS PARAFÍNICAS SOBRE A GELIFICAÇÃO E ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO

Gizele Batalha Freitas

Fevereiro/2019

Orientadores: Márcio Nele de Souza

José Carlos Costa da Silva Pinto.

Programa: Engenharia Química

Nas condições de reservatório, os componentes existentes no petróleo encontram-se em equilíbrio. No entanto, durante a produção do petróleo, mudanças de comportamento do fluido podem ser observadas, de forma que o óleo passa a apresentar um comportamento não - Newtoniano. Ainda na etapa de produção do petróleo, existe também a possibilidade de que emulsões estáveis sejam formadas, sendo comumente mais notadas as emulsões do tipo água - em - óleo (A/O). A parafina é um dos principais componentes responsáveis pela alteração no comportamento desses sistemas. Por este motivo, o presente trabalho estuda a influência das diferentes cadeias de parafina sobre o processo de gelificação no óleo modelo e nas propriedades de emulsão modelo A/O. Parafinas macrocristalinas (MA) e microcristalinas (MI) foram selecionadas e utilizadas para a formulação dos sistemas. Caracterizações térmicas e estruturais das parafinas foram realizadas. A formulação das emulsões foi elaborada variando-se as frações de água, tipo de parafina e tensoativo. As principais técnicas utilizadas para a caracterização dos óleos e das emulsões foram a reologia, microscopia óptica e análises de espalhamento de raios-X (SAXS/WAXS).

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EFFECT OF PARAFFINIC CHAINS ON GELIFICATION AND STABILITY OF
WATER-IN-OIL EMULSION

Gizele Batalha Freitas

February/2019

Advisors: Márcio Nele de Souza

José Carlos Costa da Silva Pinto

Department: Chemical Engineering

In the reservoir conditions, the components in the oil are in equilibrium. However, during the production of oil, fluid behavior changes can be observed, so that the oil starts to present a non - Newtonian behavior. Still, in the oil production stage, there is also the possibility that stable emulsions are formed, with water - in - oil (W/O) emulsions being most commonly noted. Wax is one of the main components responsible for altering the behavior of these systems. For this reason, the present work studies the influence of the different waxes chains on the gelation process in the model oil and the properties model emulsion W/O. Macrocrystalline (MA) and microcrystalline (MI) waxes were selected and used for the formulation of the systems. Thermal and structural characterizations of waxes were performed. The formulation of the emulsions was elaborated by varying the fractions of water, wax type, and surfactant. The main techniques used for the characterization of oils and emulsions were rheology, optical microscopy, and X-ray scattering analyzes (SAXS/WAXS).

SÚMARIO

1. Capítulo I.....	1
1.1. Introdução.....	1
1.2. Estrutura da Tese.....	3
1.3. Objetivo da Tese.....	4
1.3.1. Objetivo Geral.....	4
1.3.2. Objetivos Específicos.....	4
1.4. Informações da Tese.....	5
2. Capítulo II.....	6
2.1. Origem e Características das Parafinas.....	6
2.2. A Problemática que Desafia a Indústria de Petróleo: Petróleo Parafínico.....	8
2.3. Estudo da Formação de Géis Parafínicos e Caracterização de suas Propriedades a partir de Óleo Modelo.....	10
2.4. Comentários Finais.....	18
3. Capítulo III.....	19
3.1. Estudo de caso sobre gelificação de Óleo Modelo.....	19
3.1.1. Materiais.....	19
3.2. Metodologia.....	20
3.2.1. Caracterização das parafinas.....	20
3.2.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ¹³ C e ¹ H.....	20
3.2.1.2. Cromatografia Gasosa - CG.....	20
3.2.1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC.....	20
3.2.1.4. Difração de raios-X - DRX.....	21
3.2.1.5. Teste de Inchamento das Parafinas.....	21
3.2.2. Preparação do Óleo Modelo.....	22
3.2.3. Caracterização do Óleo Modelo.....	23
3.2.3.1. Reologia.....	23
3.2.3.1.1. Escolha da Geometria e Determinação dos Parâmetros de Análise Reológica.....	23
3.2.3.1.2. Acompanhamento da Formação do Gel Parafínico e Determinação da Tensão de Escoamento.....	25

3.2.4.	Determinação da TIAC dos Óleos por Espectroscopia de Infravermelho Próximo - NIR.....	26
3.2.5.	Microscopia Óptica.....	26
3.3.	Resultados e Discussão.....	27
3.3.1.	Caracterização das Parafinas.....	27
3.3.2.	Avaliação das Geometrias e dos Parâmetros de Análise Reológica.....	35
3.3.2.1.	Determinação da Geometria.....	35
3.3.2.2.	Determinação do Parâmetros Reológicos.....	37
3.3.2.3.	Formação do Gel Parafínico e Determinação da Tensão de Escoamento.....	40
3.3.3.	Determinação da TIAC por NIR.....	49
3.4.	Comentários Finais.....	51
4.	Capítulo IV.....	53
4.1.	Emulsão: Definição e Classificação.....	53
4.2.	Emulsão de Petróleo.....	54
4.3.	Estabilidade de Emulsão de Petróleo.....	57
4.4.	Estabilidade de Emulsão em Função da Presença de Cristais.....	59
4.5.	Comentários Finais.....	67
5.	Capítulo V.....	68
5.1.	Estabilização de Emulsão Modelo A/O por Cristais de Parafina.....	68
5.1.1.	Materiais.....	68
5.2.	Seção 1: Seleção de Tensoativo e Avaliação da Estabilidade de Emulsões A/O.....	69
5.2.1.	Seleção do Tensoativo.....	69
5.3.	Preparo da Emulsão Modelo A/O.....	69
5.4.	Acompanhamento da Estabilidade da Emulsão A/O por Reologia.....	70
5.5.	Difração de raios-X.....	71
5.6.	Caracterização térmica do PE-b-PEG.....	71
5.7.	Microscopia Óptica.....	71
5.8.	Resultados.....	72
5.8.1.	Estabilidade das Emulsões A/O.....	72
5.8.2.	Caracterização do PE-b-PEG.....	76
5.9.	Seção 2: Influência da Parafina nas Propriedades Reológicas e na Estabilidade de Emulsões A/O.....	79

5.10. Preparação da Emulsão A/O.....	79
5.11. Comportamento Reológico das Emulsões A/O preparadas com PE-b-PEG.....	80
5.12. Determinação da TIAC das Emulsões A/O.....	81
5.13. Estabilidade das Emulsões A/O.....	82
5.14. Microscopia Óptica.....	82
5.15. Resultados e Discussão.....	84
5.15.1. Determinação da TIAC por NanoDSC.....	84
5.15.2. Propriedades Reológicas das Emulsões A/O como função da Presença de Parafina.....	87
5.15.3. Influência da Fração de Água nas Propriedades das Emulsões A/O contendo Parafina.....	90
5.15.4. Estabilidade das Emulsões.....	98
5.16. Seção 3: Influência do Tipo de Tensoativo e da Parafina na Estabilidade e Gelificação de Emulsão A/O.....	103
5.17. Preparo das Emulsões A/O com GMO.....	104
5.18. Caracterização das Emulsões A/O.....	105
5.19. Resultados e Discussão.....	107
5.19.1. Comportamento Térmico das Emulsões A/O.....	107
5.19.2. Comportamento Reológico das Emulsões A/O.....	109
5.19.3. Estabilidade das Emulsões A/O com GMO.....	116
5.20. Comentários Finais.....	121
6. Capítulo VI.....	125
6.1. Fundamentos Teóricos de Espalhamento de raios-X.....	125
6.2. Aplicação das Técnicas de Espalhamento de raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) e Alto Ângulo (WAXS).....	128
6.3. Comentários Finais.....	133
6.4. Estudo sobre a Influência de Diferentes Estruturas Parafínicas no Processo de Gelificação por Espalhamento de Raios-X.....	134
6.4.1. Materiais e Métodos.....	134
6.4.2. Preparo do Óleo Modelo.....	135
6.4.3. Preparo da Emulsão Modelo A/O com PE-b-PEG.....	136
6.4.4. Medidas de Espalhamento de Raios-X em Alto (WAXS) e Baixo Ângulo (SAXS).....	138

6.4.5. Modelo.....	140
6.5. Resultados e Discussão.....	149
6.5.1. Acompanhamento da Evolução Estrutural sob Condições de Resfriamento dos Óleos e Emulsões A/O Modelo Parafínicos por Experimento Simultâneo de SAXS/WAXS.....	149
6.6. Comentários Finais.....	171
7. Capítulo VII.....	173
7.1. Conclusões.....	173
7.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	176
8. Referências Bibliográficas.....	177
9. ANEXO.....	186

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplos de algumas parafinas lineares e ramificadas presentes no petróleo (Pimentel, 2012).	6
Figura 2: Esquema ilustrativo da cristalização e formação do gel parafínico.	9
Figura 3: Espectros de NIR de óleo modelo do tipo gás condensado, no intervalo de temperaturas entre 45,7 °C e 32,7 °C (Paso <i>et al.</i> , 2009).	12
Figura 4: Resultados da TIAC e do PF de misturas de parafina e C ₁₂ e de parafina e C ₁₆ por diferentes técnicas (Tiwary e Mehrotra, 2004).	12
Figura 5: Ponto de Fluidez (PF) de óleos modelo preparados com C ₈ , C ₁₂ , C ₁₆ e parafina (Tiwary e Mehrotra, 2004).	13
Figura 6: Ensaio reológico do sistema contendo 0,5% (em massa) de n-C36 em 15-Coray (Paso <i>et al.</i> , 2005).	14
Figura 7: Ensaio reológico do sistema contendo 0,5% (em massa) de parafina polidispersa em 15-Coray (Paso <i>et al.</i> , 2005).	14
Figura 8: Imagens de SEM para observação dos cristais de parafina nos sistemas nC32/nC14 (a) e nC32/TnC (b). A razão de parafina e solvente foi de 1:1 (Imai <i>et al.</i> , 2001).	16
Figura 9: Micrografia óptica e difratogramas de raios-X de amostras de cristais de C36, C32 e C28 na ausência e presença de 0,1% (em massa) PEB 10 e 0,1% (em massa) PEB 7.5 (Li <i>et al.</i> , 2011).	18
Figura 10: Espectros de RMN de ¹³ C das parafinas MA (linha preta) e MI (linha laranja).	29
Figura 11: Espectros de RMN de ¹ H das parafinas MA (linha preta) e MI (linha vermelha).	29
Figura 12: Estruturas propostas para as parafinas MA e MI e interpretação dos espectros de RMN.	30
Figura 13: Cromatogramas de CG das parafinas MA e MI.	31
Figura 14: Curvas de cristalização das parafinas MA e MI obtidas por ensaios de DSC.	32
Figura 15: Difratograma de raios-X de amostras das parafinas MA e MI.	33
Figura 16: Perfis de inchamento da parafina MA nos diferentes solventes estudados.	34
Figura 17: Perfis de inchamento da parafina MI nos diferentes solventes estudados.	35

Figura 18: Determinação da tensão de escoamento a 4 °C como função da geometria e geometrias testadas.	36
Figura 19: Evolução de G' e G'' para óleo modelo contendo diferentes concentrações de parafina MI (1%, 3% e 5% (em massa)) em óleo <i>Spindle</i> na etapa de resfriamento.	38
Figura 20: Evolução dos módulos G' e G'' para óleos modelo com diferentes concentrações de parafina MI (1%, 3% e 5% (em massa)) em óleo <i>Spindle</i> como função da variação da frequência a 4°C.	38
Figura 21: Determinação da tensão de escoamento do óleo modelo contendo 5% (em massa) de parafina MI em diferentes condições: experimento 1: $f= 0,1$ Hz e $\sigma= 0,01$ Pa e experimento 2: $f=0,5$ Hz e $\sigma= 0,5$ Pa.	4040
Figura 22: Evolução de G' e G'' do óleo modelo contendo 3% (em massa) de parafina MA em óleo <i>Spindle</i> como função da variação da temperatura.	41
Figura 23: Micrografias da gelificação do óleo modelo contendo 3% (m/m) de parafina MA em óleo <i>Spindle</i> em temperaturas distintas: (a) 80 °C, (b) 20 °C, (c) 15 °C, (d) 8°C e (e) 4 °C.	43
Figura 24: Efeito do envelhecimento sobre os óleos modelo contendo 5% (em massa) de parafina MA em todos os solventes utilizados (octano, óleo <i>Spindle</i> e tolueno).	44
Figura 25: Resultados dos ensaios reológicos durante o processo de gelificação dos óleos modelo contendo 5% (em massa) das parafinas MA. Micrografias e tamanho médio do cristal dos sistemas: octano (a), óleo <i>Spindle</i> (b) e tolueno (c) a 25 °C.	46
Figura 26: Resultados dos ensaios reológicos durante o processo de gelificação dos óleos modelo contendo 5% (em massa) das parafinas MI. Micrografias e tamanho médio do cristal dos sistemas: octano (a), óleo <i>Spindle</i> (b) e tolueno (c) a 25 °C.	47
Figura 27: Espectros de NIR para o óleo modelo preparado com a parafina MI solubilizada em óleo <i>Spindle</i> no intervalo de temperatura de 60 °C a 46 °C.	51
Figura 28: Tipos de emulsões.	54
Figura 29: Determinação da TIAC do petróleo bruto e de uma emulsão (Piroozian et al., 2016).	56
Figura 30: Mecanismos de desestabilização de emulsões. Note que processos diferentes podem ocorrer simultaneamente (Adaptada de GOODWIN, 2004; e Lombardo, 2014).	59
Figura 31: Micrografia de emulsões preparadas a 25°C com diferentes concentrações em mássica de parafina: 0% (a), 1% (b), 2% (c), 3% (d), 5% (e) e 8% (f) (Li et. al., 2009).	60

Figura 32: Termograma de resfriamento da emulsão de hexadecano em água estabilizada com 1g/L de Synperonic F127 (Avendaño-Gómez et al., 2012).....	61
Figura 33: Mecanismos de formação das duas populações de gotas observadas nas emulsões estabilizadas com Synperonic F127 (Avendaño-Gómez et al., 2012).....	62
Figura 34: Micrografias de emulsões do tipo A/O estabilizadas por Pickering (A), pela formação de uma rede (B) e pela combinação de Pickering e formação de rede (C) (Ghosh e Rousseau, 2011).....	63
Figura 35: Relação entre a viscosidade, envelhecimento e teor de água das emulsões estabilizadas com parafina e submetida a uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} (Hajshafiei <i>et al.</i> , 2013).....	65
Figura 36: Micrografias das emulsões estabilizadas com parafina a $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$, usando diferentes protocolos de resfriamento (Ghosh <i>et al.</i> , 2015).....	67
Figura 37: Módulo elástico e viscos das emulsões A/O preparadas com diferentes concentrações de PE-b-PEG a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.....	73
Figura 38: Micrografias das emulsões preparadas com 1 % em peso de PE-b-PEG na ausência de parafina. LP: A- $78 \text{ }^{\circ}\text{C}$, B- $72 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e C- $58 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e CC: D- $75 \text{ }^{\circ}\text{C}$, E- $70 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e F- $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$	74
Figura 39: Emulsões A/O com diferentes concentrações de PE-b-PEG com 5% de parafina MA a $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$ em função do tempo.....	75
Figura 40: Micrografias das emulsões com 0,5% em peso de PE-b-PEG e 5% em peso de parafina MA a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. A - LP e B - CC.....	75
Figura 41: Curvas de TGA (A), DSC (B) e DRX (C) do PE-b-PEG.....	77
Figura 42: Micrografias dos cristais de PE-b-PEG formados em vaselina. (A) $110 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (B) $60 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (C) $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e (D) $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$	78
Figura 43: Micrografias da cinética de cristalização do PE-b-PEG+Parafina solubilizado na fase oleosa. MA - (A) $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (B) $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$, (C) $4 \text{ }^{\circ}\text{C}$ e MI - (D) $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$,.....	79
Figura 44: Imagem ilustrativa do forno do NanoDSC.....	81
Figura 45: Fluxograma esquemático que descreve o preparo e caracterização das emulsões A/O preparadas com PE-b-PEG.....	83
Figura 46: Termograma de NanoDSC dos óleos modelos: óleo 1(contendo parafina MA), óleo 2 (contendo parafina MI) e óleo 3 (contendo PE-b-PEG).....	85
Figura 47: Termograma de NanoDSC das emulsões preparadas com a parafina MA com diferentes frações de água.....	86

Figura 48: Termograma de NanoDSC das emulsões preparadas com a parafina MI com diferentes frações de água.....	86
Figura 49: G' e G'' de emulsões contendo 0,5% em peso de PE-b-PEG e 20% em peso de água na presença e ausência das parafinas MA e MI, como função da temperatura.	88
Figura 50: Micrografias (CC) da emulsão branco submetida a resfriamento com agitação de 600 rpm: A) 80 ° C; B) 40 ° C e C) 25 ° C.....	89
Figura 51: Micrografias (CC) das emulsões contendo 3% em peso de parafinas MA (A) e MI (B) a 25 ° C com 20% em peso de água submetidas a resfriamento sob agitação de 600 rpm.....	900
Figura 52: G' das emulsões preparadas com as parafinas MA (A) e MI (B) contendo 3% em peso de parafina com diferentes frações de água e submetida ao protocolo de pré-resfriamento estático.....	92
Figura 53: Módulo elástico das emulsões preparadas com 3% em peso de	93
Figura 54: G' das emulsões preparadas com as parafinas MA (A) e MI (B) por meio do protocolo de pré-resfriamento dinâmico.....	96
Figura 55: Módulo elástico das emulsões preparadas sob pré-resfriamento dinâmico em função da variação da água. (A) parafinas MA e MI a 25 ° C e (B) parafinas MA e MI a 5 ° C.....	97
Figura 56: Micrografias feita com LP a 4 ° C das emulsões contendo 10 % em peso de água. (A) Emulsão contendo parafina MA submetida ao pré-resfriamento estático e (B) emulsão contendo parafina MI submetida ao pré-resfriamento dinâmico.	98
Figura 57: Comportamento de sedimentação de emulsões após 8 dias a 25 ° C.....	99
Figura 58: BS (%) como função da altura da cubeta para as emulsões contendo 3% em peso de parafina e 10 e 50% em peso de água, submetidas ao pré-resfriamento dinâmico. (A e C) Parafina MA e (B e D) Parafina MI.	101
Figura 59: Emulsão contendo 3% de parafina MA e 50 % de água em peso, submetida ao pré-resfriamento estático e envelhecida. (A) recém preparados; (B) 1 dia; (C) 3 dias e (D) 8 dias de envelhecimento a 25 ° C.	102
Figura 60: Micrografias (LP) das emulsões preparadas com a parafina MI com 20% em peso de água - (A) e (B) recém preparada e 8 dias envelhecida; e com 50 % em peso de água - (C) e (D) 8 recém preparada e 8 dias envelhecida.....	102
Figura 61: Micrografias (LP) de emulsões preparadas com 3% de parafina MI para diferentes frações de água. (A) e (B) recém preparada e 8 dias envelhecida com 10% em	

peso de água. (C) e (D) recém preparada e 8 dias envelhecida com 50 % em peso de água.....	103
Figura 62: Fluxograma esquemático das etapas de preparo e caracterização das emulsões A/O preparadas com GMO.....	106
Figura 63: Termograma das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e com as parafinas MA e MI em diferentes frações de água.....	108
Figura 64: Comportamento viscoelástico médio das emulsões preparadas com 0,1% em peso de GMO com 10 % em peso de água na ausência e presença das parafinas MA e MI como função da temperatura.....	109
Figura 65: Micrografias de emulsões contendo 0,1 % em peso de GMO e 10 % de água a 25 °C - A - branco, B - 3% em peso de parafina MA e C - 3% em peso de parafina MI. Micrografias da emulsão contendo 0,5 % em peso de PE-b-PEG e 20 % de água a 25 °C - D - branco, E - 3% em peso de parafina MA e C - 3% em peso de parafina MI.....	111
Figura 66: Micrografias LP e CC a 25 °C de emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e 10 % em peso de água na presença de parafina. A e B - 3 % em peso de parafina MA e C e D - 3 % em peso de parafina MI.....	112
Figura 67: Comportamento elástico médio das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e 3 % em peso de parafina MA.	113
Figura 68: Comportamento elástico médio das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e 3 % em peso de parafina MI.	113
Figura 69: Micrografias da cinética de gelificação de 25 a 4 °C das emulsões preparadas com 50 % em peso de água e com as parafinas MA(A-25 °C, B-20 °C, C- 14 °C e D-4 °C) em diferentes temperaturas.	115
Figura 70: Micrografias da cinética de gelificação de 25 a 4 °C das emulsões preparadas com 50 % em peso de água e com as parafinas MI (E-25 °C, F-20 °C,G-14 °C e H-4 °C) em diferentes temperaturas.....	116
Figura 71: Mudança do %BS durante o armazenamento das emulsões estabilizadas com 0,1 % em peso de GMO e 3 % em peso de parafina MA a 25 °C. (A) 10 %, (B) 20 %, (C) 30 % e (D) 50 % em peso de água.	117
Figura 72: Mudança do %BS durante o armazenamento das emulsões estabilizadas com 0,1 % em peso de GMO e 3 % em peso de parafina MI a 25 °C. (A) 10 %, (B) 20 %, (C) 30 % e (D) 50 % em peso de água.....	117
Figura 73: Comportamento de sedimentação das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e diferentes frações de água após 8 dias a 25 °C.	118

Figura 74: Cinética de desestabilização em função do tempo e da fração de água das emulsões com a parafina MA.	119
Figura 75: Cinética de desestabilização em função do tempo e da fração de água das emulsões com a parafina MI.....	120
Figura 76: Micrografias de emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO, 3 % em peso de parafina MI em diferentes frações de água, recém preparadas e envelhecidas por 8 dias.....	121
Figura 77: Representação esquemática do processo de espalhamento de uma partícula fixa (Adaptada de Oliveira, 2011).	125
Figura 78: Intensidade espalhada e função $p(r)$ para algumas formas geométricas padronizadas (Adaptada de Filho, 2013).....	127
Figura 79: Fator forma e estrutura para diferentes tipos de sistemas (Adaptada de Filho, 2013).....	128
Figura 80: Evolução das curvas de SAXS (A) e WAXS (B) durante a cristalização de PCL a 42 °C por 35 minutos. O espaçamento entre as primeiras cinco curvas foi de 1 minuto e o restante de 5 minutos (Plivelic <i>et al.</i> , 2005).	129
Figura 81: Curvas de SAXS dos organogéis produzidos em diferentes concentrações de CA a temperatura ambiente Artur J. Martins et al. (2016).	130
Figura 82: Intensidade de espalhamento e curvas de SAXS em diferentes taxas de cisalhamento (Akkal <i>et al.</i> , 2013).....	132
Figura 83: Curvas de SAXS do derivado parafínico extraído do Alg-634 em diferentes temperaturas (Puskgtis <i>et al.</i> , 1996).	133
Figura 84: Aparato experimental utilizado para o preparo das emulsões A/O utilizadas nos ensaios de espalhamento de raios-X.	137
Figura 85: Materiais e acessórios utilizados para o preparo do suporte utilizados nos ensaios de espalhamento de raios-X: capilares de vidro (A); equipamento para cura da resina (B); resina e acessórios utilizados no preparo dos capilares (C).....	137
Figura 86: Sistema de SAXS/WAXS Xeuss (A) e representação esquemática de experimento simultâneo de SAXS/WAXS (B).	139
Figura 87: A- porta amostra de capilares. B - câmara a vácuo do equipamento.	140
Figura 88: Curvas de SAXS obtidas experimentalmente (pontos pretos) e ajuste (em vermelho para o óleo preparado com a parafina MA solubilizada em octano em diferentes temperaturas.....	144

Figura 89: Curvas de SAXS obtidas experimentalmente (pontos pretos) para as emulsões com 20 % de água e com a parafina MA. (A) 80 °C, (B) 70 °C e (C) 60 °C. O ajuste em vermelho, feito com o modelo de polímeros e micelas com Cadeia gaussiana.	145
Figura 90: Micela esférica (Kohlbrecher, 2010).	146
Figura 91: Curvas de SAXS obtidas experimentalmente (pontos pretos) para as emulsões com 20 % de água e com a parafina MA. (A) 20 °C e (B) 10 °C. O ajuste em vermelho, feito com o modelo de polímeros e micelas com Cadeia gaussiana.....	149
Figura 92: Curvas de SAXS para os óleos modelos preparados com as parafina MA e parafina MI solubilizadas em octano a diferentes temperaturas.....	150
Figura 93: Micrografia dos óleos preparados com a parafina MA solubilizada em octano (A) e óleo Spindle (B) a 10 °C.	152
Figura 94: Curvas de SAXS para os óleos modelos preparados com as parafina MA e parafina MI solubilizadas em Óleo Spindle.	153
Figura 95: Curvas de SAXS para os óleos modelos preparados com as parafina MA e parafina MI solubilizadas em Tolueno.	154
Figura 96: Micrografia dos óleos preparados com a parafina MA solubilizada em tolueno em 25 °C (A) e 4 ° C (B).	155
Figura 97: Curvas de WAXS para os óleos modelos preparados com parafina MA e parafina MI e octano.....	160
Figura 98: Curvas de WAXS para os óleos modelos preparados com parafina MA e parafina MI e óleo Spindle.	161
Figura 99: Curvas de WAXS para os óleos modelos preparados com parafina MA e parafina MI e tolueno.	162
Figura 100: Curvas de SAXS para as emulsões com 10 % de água e com a parafina MA em diferentes temperaturas.....	164
Figura 101: Curvas de SAXS para as emulsões com 10 % de água e com a parafina MA em diferentes temperaturas.....	165
Figura 102: Curvas de WAXS para as emulsões A/O preparadas com a parafina MA com 10 % e 20 % em peso de água.	167
Figura 103: Curvas de WAXS para as emulsões A/O preparadas com a parafina MA com 30 % e 50 % em peso de água.	168
Figura 104: Curvas de WAXS para as emulsões A/O preparadas com a parafina MI com 10 % e 20 % em peso de água.	169

Figura 105: Curvas de WAXS para as emulsões A/O preparadas com a parafina MI com 30 % e 50 % em peso de água. 170

Lista de Tabelas

Tabela 1: Características físicas de alguns alcanos presentes no petróleo (adaptada de Vieira, 2008).....	7
Tabela 2: Parafinas, solventes e permissividade relativa de cada componente (Imai <i>et al.</i> , 2001).....	16
Tabela 3: Composições dos óleos modelo preparados na primeira etapa do trabalho. ...	22
Tabela 4: Estrutura molecular do PE e respectivos deslocamentos químicos (adaptada de Brandolini e Hills, 2000).	28
Tabela 5: Dados obtidos no ensaio reológico com taxa de deformação fixa.	39
Tabela 6: Dados de Temperatura de gelificação (T_g) e tensão de escoamento (σ) para os óleos preparados com as parafinas MA e MI.	44
Tabela 7: Valores médios da T_{gel} e da tensão de escoamento para as misturas parafínicas.....	48
Tabela 8: Valores de TIACs obtidos para todos os óleos modelos.	50
Tabela 9: Tamanho de gota e ponto de fluidez para as emulsões A/O contendo parafina (adaptada de Zaki <i>et al.</i> , 2000).	58
Tabela 10: Composições das emulsões A/O utilizadas no estudo de Samira Haj-shafiei <i>et al.</i> (2013).	65
Tabela 11: Composições das emulsões A/O preparadas com PE-b-PEG.	70
Tabela 12: Composições das emulsões preparadas com parafina MA e MI para o estudo de estabilidade.	80
Tabela 13: TIACs das emulsões e temperatura de cristalização do tensoativo medidas por NanoDSC.	87
Tabela 14: Valores de σ e E_c para as emulsões preparadas com 3% em peso de parafinas MA e MI com diferentes frações de água.....	95
Tabela 15: Tamanhos médios das gotas das emulsões frescas e envelhecidas preparadas com 3% de parafina e diferentes frações de água.....	99
Tabela 16: Composição das emulsões preparadas com parafina MA e MI e GMO. ...	105
Tabela 17: Valores de TIAC das emulsões preparadas com GMO.....	108
Tabela 18: Valores médios da tensão de escoamento das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO, com 3 % em peso de parafina e diferentes frações de água, determinadas a 4 °C (Valores em duplicata).	114

Tabela 19: Tamanho médio de gota das emulsões preparadas com GMO e PE-b-PEG.	120
Tabela 20: Composição dos óleos modelo preparados neste estudo.	135
Tabela 21: Valores validos para R e Q para avaliar o ajuste dos modelos de fora e de estrutura (Kohlbrecher, 2010).	142
Tabela 22: Parâmetros estruturais obtidos pela aproximação de Guinier.	143
Tabela 23: Valores dos parâmetros das curvas dos dados experimentais.	148
Tabela 24: Valores de Tg e σ para os óleos modelo preparados com as parafinas MA e MI em diferentes solventes.	156
Tabela 25: Tamanho médio do cristalito (D_p) dos óleos determinado por medidas de WAXS.	159
Tabela 26: Tamanho médio do cristalito (D_p) das emulsões A/O determinado por medidas de WAXS.	166

Lista de Equações

Equação 1	15
Equação 2	21
Equação 3	95
Equação 4	126
Equação 5	126
Equação 6	126
Equação 7	126
Equação 8	127
Equação 9	141
Equação 10	141
Equação 11	146
Equação 12	146
Equação 13	146
Equação 14	146
Equação 15	147
Equação 16	147
Equação 17	147
Equação 18	147
Equação 19	158

Capítulo I

1.1. Introdução

As emulsões são denominadas como dispersões coloidais, onde um líquido é disperso numa outra fase líquida de composição diferente. Costuma-se intitular a fase dispersa como fase interna e a fase contínua como fase externa. Na maioria das emulsões um dos componentes é a água e o outro é um hidrocarboneto (denominado de óleo) (Schramm, 2014). Por serem termodinamicamente instáveis, o preparo de emulsões requer o fornecimento de energia, que ocorre geralmente por meio de um processo mecânico. Esse processo é usualmente denominado de emulsificação (Calderon *et al.*, 2007).

As emulsões podem ser classificadas como óleo em água (O/A), quando a fase interna é o óleo; ou emulsão água em óleo (A/O), quando a fase contínua é formada pelo óleo (Filho, 2010; Almeida, 2014). Em situações práticas, os sistemas podem ser encontrados em forma de emulsões múltiplas, isto é, os sistemas podem ser formados por A/O/A ou O/A/O (Schramm, 2014).

Diversos materiais se apresentam na forma de emulsões, incluindo produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos, inseticidas e petróleo bruto. Nos alimentos, as emulsões abrangem sistemas em que há a presença de sólidos (manteiga, margarina, etc), gases ou cristais líquidos (massas de bolo, sorvete, etc) (Rousseau, 2005). Por serem instáveis, a estabilização dessas emulsões geralmente é alcançada pela adição de moléculas de tensoativo, por exemplo, polissorbitos, fosfolipídios, proteínas ou agentes espessantes (Dickinson e Woskett, 1989).

Na indústria de petróleo, devido ao aumento da quantidade de água produzida, emulsões são formadas durante a etapa de produção. Inicialmente o petróleo e a água podem se encontrar em fases macroscopicamente distintas, no entanto, por causa da turbulência e da mistura resultante da agitação nas válvulas e linhas de produção, as emulsões podem ser formadas (Fingas *et al.*, 1993). As emulsões formadas nesta etapa são predominantemente emulsões A/O (Farah *et al.*, 2005).

A estabilidade de emulsões consiste num problema relevante na indústria de petróleo. As emulsões de petróleo apresentam grande resistência à coalescência; como consequência, apresentam alta estabilidade, podendo permanecer emulsificadas por muitos anos. A presença de um filme interfacial rígido entre as gotas dispersas e a fase contínua depende da quantidade e tipo de emulsificante encontrado na interface água/óleo (A/O). Este filme atua como uma barreira física, impedindo a ocorrência da floculação e da coalescência das gotas, mantendo-as estabilizadas na fase dispersa (Britto, 2013).

No petróleo, a estabilidade da emulsão pode ser afetada pela associação das resinas e asfaltenos, componentes naturais do óleo bruto. Estudos indicam que a presença de ácidos naftênicos também podem favorecer a estabilidade destas emulsões. A estabilidade de emulsões de petróleo também pode ser afetada pela presença de parafina (Plasencia *et al.*, 2013).

As parafinas são as principais responsáveis pela gelificação do petróleo (Kané *et al.*, 2002). Em temperaturas inferiores à temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), as parafinas cristalizam e podem interagir com a interface água/óleo, aumentando a estabilidade da emulsão (Plasencia *et al.*, 2013). A cristalização neste sistema pode ocorrer tanto por nucleação homogênea quanto por nucleação heterogênea (Piroozian *et al.*, 2016).

Uma forma de estabilização de emulsões a partir de sólidos dispersos ocorre por meio da formação de uma rede parafínica, gerada a partir de várias etapas complexas de cristalização. A investigação sobre este mecanismo de estabilização em emulsões do tipo A/O foi iniciada por Lucassen-Reynders em 1962, juntamente com Van den Tempel (1963), com base em observações realizadas com emulsões alimentares (Hodge e Rousseau, 2003).

A formação da estrutura reticulada ocorre por meio da agregação de cristais, via interações inter e intra moleculares não covalentes, resultando em cristais com diferentes morfologias. O tamanho e a morfologia dos cristais formados podem ser influenciados por impurezas encontradas no meio durante a etapa de nucleação e crescimento dos cristais. A concentração e tamanho dos cristais também afetam a formação da rede; sendo necessária uma concentração crítica de cristais para que se observe o mecanismo de estabilização (Ghosh e Rousseau, 2011).

No que se diz respeito à compreensão do mecanismo que rege a formação do gel parafínico, um grande desafio é imposto diariamente à indústria de petróleo, já que as

características do óleo variam com o reservatório. As propriedades da rede cristalina dependem principalmente do tipo de estrutura e da concentração de cristais no sistema, tornando o conhecimento sobre a estrutura da parafina um parâmetro de grande importância prática para as operações de produção de óleo.

A literatura relata diversas pesquisas na área de gelificação de petróleo e a respeito de estabilidade de emulsões A/O. Entretanto, ainda é necessário obter dados sobre a influência que diferentes cadeias parafínicas exercem sobre esses processos, e principalmente sobre os mecanismos de estabilização das emulsões. Neste contexto, o tema principal do presente trabalho está associado à obtenção de dados experimentais que permitam investigar a influência que diferentes cadeias parafínicas exercem sobre o processo de gelificação de óleo e sobre a estabilidade de emulsões A/O. Para isso, propõe-se a formulação de diferentes óleos e emulsões, sendo estes sistemas caracterizados e analisados em função da composição, método de preparo e condições de resfriamento impostas. A utilização de técnicas de espalhamento de raios-X a baixo e alto ângulos, associada a ensaios de reologia, permitiram uma investigação mais detalhada sobre a formação do gel parafínico nestes sistemas.

1.2. Estrutura da Tese

A tese está estruturada em sete capítulos, incluindo esta breve introdução, um anexo e as referências bibliográficas. No Capítulo I são apresentadas uma breve introdução sobre o problema que motiva o estudo, os objetivos do trabalho e informações gerais sobre a tese. No Capítulo II é apresentada uma revisão relacionada à etapa inicial do estudo, que contempla os fenômenos de cristalização e gelificação de parafinas, bem como os principais parâmetros que afetam o comportamento desses processos. O Capítulo III traz uma descrição detalhada sobre os materiais e métodos empregados na etapa inicial da tese. São apresentados, em detalhes, a metodologia adotada para o preparo dos sistemas, as técnicas de caracterizações dos óleos modelos e os resultados obtidos.

O Capítulo IV apresenta uma revisão bibliográfica mais específica sobre emulsões A/O e sobre a estabilidade destes sistemas por formação de cristais de parafina. É importante ressaltar que, embora esta revisão tenha como foco o acompanhamento da estabilidade de emulsão A/O por cristais parafínicos, a revisão apresentada no Capítulo II é mais abrangente, sendo fundamental para a compreensão

da segunda etapa da tese. No Capítulo V são apresentados os materiais e métodos referentes à segunda parte do trabalho, sendo em seguida apresentado os resultados e discussões.

O Capítulo VI faz uma revisão detalhada sobre o princípio da técnica de espalhamento de raios-X. Também são apresentados os materiais e métodos referentes à terceira etapa desta tese, bem como os resultados e discussão, associados aos resultados de técnicas de espalhamento de raios-X para a caracterização do processo de gelificação.

Por fim, o Capítulo VII apresenta as principais conclusões do trabalho e algumas sugestões para trabalhos futuros. Posteriormente, são apresentadas as referências bibliográficas utilizadas para o embasamento teórico desta tese e um anexo importante para a compreensão e registro de etapa relevantes do trabalho. A divisão da tese em três blocos distintos foi realizada com o intuito de facilitar a compreensão do leitor. No entanto, enfatiza-se que as três partes da tese estão interconectadas e inter-relacionadas, estando associada a um mesmo objetivo em comum.

1.3. Objetivo da Tese

1.3.1. Objetivo Geral

O presente trabalho teve como objetivo principal investigar a influência das diferentes cadeias de parafina sobre o processo de gelificação do óleo e as propriedades das emulsões A/O formadas, buscando contribuir com a elucidação dos mecanismos de estabilização de emulsões A/O por meio da formação de cristais parafínicos.

1.3.2. Objetivos Específicos

O presente trabalho visou, mais especificamente, a aprofundar o conhecimento sobre o processo de gelificação das parafinas, como função dos diferentes tipos de cadeia e de diferentes solventes. Para isto, duas parafinas comerciais (Parafina Macrocrystalina e Parafina Microcrystalina) e três solventes apolares (Octano, Óleo *Spindle* e Tolueno) foram selecionadas. Para uma melhor compreensão estrutural das parafinas, foram feitas caracterizações estruturais via análise de cromatografia gasosa (CG), de espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^{13}C e ^1H (RMN de ^{13}C e

¹H) e de difração de raios-X (DRX). As parafinas também foram submetidas à análise térmica com auxílio de técnicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Com o intuito de facilitar a investigação preliminar dos efeitos causados pelas diferentes cadeias parafínicas sobre a gelificação do óleo, testes de inchamento das parafinas nos solventes apolares foram realizados. Posteriormente, foram preparados diferentes óleos modelos. Nesta etapa, buscou-se avaliar de que forma a composição do óleo modelo afetava o processo de gelificação. Para tal, foi feito o acompanhamento das propriedades estruturais dos cristais parafínicos por técnica de espalhamento de raios-X a baixo e alto ângulos (SAXS e WAXS), das propriedades reológicas e morfológicas. A determinação da TIAC dos óleos foi realizada por meio de técnicas de espectroscopia de infravermelho próximo (NIR).

Procurou-se ainda averiguar a influência das diferentes cadeias parafínicas sobre a estabilidade de emulsão A/O. Para este fim, emulsões A/O com composições variadas foram preparadas e a caracterização das propriedades estruturais foi conduzida por SAXS e WAXS, ensaios reológicos e microscopia óptica. O comportamento térmico das emulsões foi estudado por análise de NanoDSC e DSC. Os mecanismos de estabilização das emulsões em função da presença dos cristais de parafina e do tempo de envelhecimento foram acompanhados por meio de análises de espalhamento de luz e microscopia óptica.

1.4. Informações da Tese

A presente tese foi desenvolvida no (Laboratório de Engenharia de Colóides) e no Engepol (Laboratório de Engenharia de Polímeros) vinculados à Escola de Química/UFRJ e ao programa de Engenharia Química da COPPE/UFRJ. Nestes locais foram realizados praticamente todos os experimentos e todas as análises de caracterização dos óleos e das emulsões modelo. As análises de CG apresentadas no Capítulo III foram realizadas Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras (CENPES). As análises de RMN, também apresentadas no Capítulo III foram realizadas no Laboratório de RMN do Instituto de Macromoléculas (IMA/UFRJ). As análises de SAXS e WAXS foram realizadas no Laboratório de Fluidos Complexos do Instituto de Física da USP (IFUSP), São Paulo.

Capítulo II

2.1. Origem e Características das Parafinas

A palavra petróleo deriva do latim, *petra e oleum*, que significam pedra e óleo, respectivamente. No estado líquido, o petróleo é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, apresentando coloração variante entre negro e castanho claro e odor característico. Compostos orgânicos e inorgânicos (sulfurados, nitrogenados, oxigenados, metal) podem ser encontrados no petróleo bruto, embora a precedência seja dos compostos orgânicos (Thomas, 2001).

O petróleo e seus derivados computam um grande número de componentes parafínicos. Dependendo da fonte e da origem do óleo, as quantidades de parafina podem variar, sendo encontrados na mistura alcanos de cadeias lineares e ramificadas (iso-parafinas), naftenos (cicloparafinas) e compostos aromáticos (Thomas, 2001). Na **Tabela 1** podem ser visualizados alguns alcanos normalmente presentes no petróleo, bem como algumas de suas propriedades físicas (Vieira, 2008). Uma representação esquemática das cadeias de parafinas é apresentada na **Figura 1**.

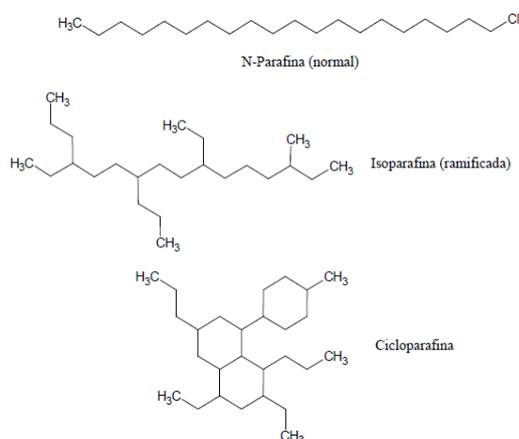


Figura 1: Exemplos de algumas parafinas lineares e ramificadas presentes no petróleo (Pimentel, 2012).

As parafinas são compostos estáveis para a maior parte das reações químicas e seu estado físico está ligado diretamente à massa molar. Dependendo das condições de temperatura e pressão, o gás natural é constituído principalmente por parafinas de baixa massa molar; por sua vez, parafinas com altas massas molares são predominantemente

sólidas. Por serem substâncias apolares, as parafinas são também insolúveis em água e apresentam densidades menores que 1,0 g/mL (Badin, 2012; Turner, 1971).

As parafinas podem ser classificadas usualmente em dois grupos: macrocristalinas e microcristalinas (Vieira, 2008). Todas as parafinas são cristalinas e o tamanho dos cristais diminui com o aumento da faixa do ponto de ebulição. O tipo de parafinas pode variar de acordo com a origem do petróleo e é influenciada pela condição de alinhamento das cadeias predominantes. As diferenças entre as parafinas macrocristalinas e microcristalinas está baseada no ponto de fusão, viscosidade cinemática a 100 °C, penetração a 25 °C, ponto de ruptura (Fraass) e teor de óleo (ASTM) (Freund, 1982).

As parafinas macrocristalinas são obtidas a partir das frações destiladas de petróleo leve, sendo constituídas principalmente por n-alcenos que apresentam número de átomos de carbono na cadeia entre 20-50, com ponto de fusão entre 40-60 °C (Tiwary e Mehrotra, 2004). Os macrocristais apresentam o formato típico de agulha e são responsáveis pelos problemas de gelificação e deposição durante a produção do petróleo (Gomes, 2009).

Parafinas microcristalinas, também conhecidas como parafinas amorfas, são constituídas principalmente por alcanos ramificados e naftenos, podendo apresentar uma distribuição de átomos de carbono na cadeia na faixa de 30 a 60 e ponto de fusão >60-90 °C. Os microcristais podem apresentar quantidades apreciáveis de parafinas de cadeias longas e aromáticas em sua constituição, contribuindo para a formação de lamas no fundo dos tanques de armazenamento (Tiwary e Mehrotra, 2004; Misra *et al.*, 1995). As parafinas microcristalinas apresentam massas moleculares, densidades e índices de refração maiores do que as parafinas macrocristalinas (M. Freund, 1982).

Tabela 1: Características físicas de alguns alcanos presentes no petróleo (adaptada de Vieira, 2008).

Composto	Fórmula	Massa Molar (g/mol)	Ponto de Fusão (K)	Entalpia de Fusão (J/g)
<i>Metano</i>	CH ₄	16	90,7	58,6
<i>n-Pentano</i>	C ₅ H ₁₂	72	143,4	116,5
<i>n-Hexano</i>	C ₆ H ₁₄	86	177,8	152,3
<i>n-Tetradecano</i>	C ₁₄ H ₃₀	198	279,0	227,0
<i>n-Icosano</i>	C ₂₀ H ₄₂	282	309,5	246,8

2.2. A Problemática que Desafia a Indústria de Petróleo: Petróleo Parafínico

Nas condições de reservatório (temperatura entre 70-150 °C e pressão entre 8.000-15.000 psi) e devido à presença dos componentes leves, as parafinas encontram-se normalmente solubilizadas no meio e o petróleo apresenta um comportamento Newtoniano (Xu *et. al.*, 2013). Todavia, durante a produção do petróleo em campos marítimos pode ocorrer variação da temperatura (devido à troca térmica do sistema com o meio) e da pressão (ocasionada pelo escoamento, com vaporização de frações de hidrocarbonetos leves), acarretando a formação de cristais estáveis no fluido e à consequente gelificação (ou deposição de parafinas), que reduz, o fluxo do petróleo na linha e pode até bloquear a tubulação.

O petróleo parafínico é aquele que apresenta quantidade considerável de parafina (cerca de 10 a 20% em peso) dissolvida no petróleo (Kané *et al.*, 2003). Quando o petróleo escoar do fundo do poço até a superfície, uma mudança de comportamento pode ser observada: o petróleo que inicialmente encontrava-se no estado líquido e com comportamento Newtoniano, passa a apresentar um comportamento não-Newtoniano devido à precipitação das parafinas no meio e a formação do gel (Vieira, 2008).

A precipitação das parafinas pode ocorrer durante a produção e o transporte do petróleo. A formação de cristais das parafinas pode ser afetada pelas condições impostas durante a cristalização e pela presença de "impurezas" (tais como asfaltenos e resinas) no petróleo (Gomes, 2009). Em condições favoráveis à cristalização (como, por exemplo, no caso da redução da temperatura), as parafinas formam uma estrutura ortorrômbica; entretanto, quando há mudanças nestas condições, uma mistura de estruturas ortorrômbicas e hexagonais pode ser observada (Fernandez e Rodriguez, 1984).

O gel parafínico é formado a partir da cristalização de uma solução supersaturada de parafina, sendo que os cristais parafínicos precipitam e interagem entre si, podendo depositar-se sobre a superfície fria do duto, devido à baixa solubilidade do petróleo a baixas temperaturas (Parthasarathi e Mehrotra, 2005). O esquema de cristalização e formação de gel é apresentado na **Figura 2**. Em condições de paradas, esta estrutura gelificada pode causar bloqueio nas linhas de produção e até mesmo danificar os equipamentos de processo. O aumento da queda da pressão da linha é normalmente registrado durante a formação desta estrutura; geralmente, a destruição de

fase gel é obtida por meio do aumento da pressão de bombeamento (Peerapornlerd *et al.*, 2015).

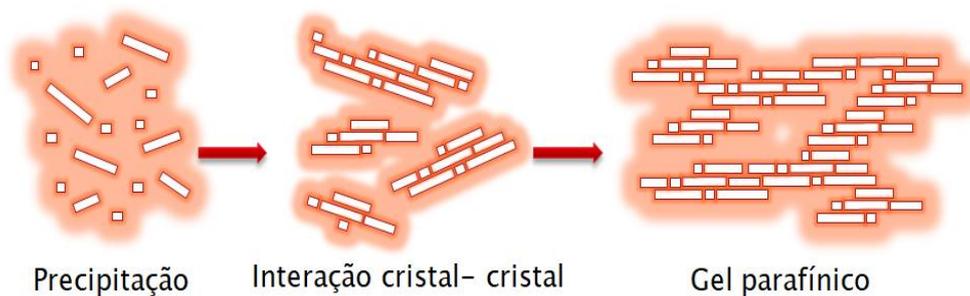


Figura 2: Esquema ilustrativo da cristalização e formação do gel parafínico.

A formação do gel é um processo complexo e suas características são dependentes principalmente da morfologia dos cristais, da taxa de resfriamento, da concentração de parafina e do histórico de cisalhamento (Badin, 2012). A gelificação das parafinas, bem como a deposição, ocorre com base em ao menos três mecanismos: (i) o mecanismo termodinâmico, responsável pela precipitação das parafinas, ocasionada pela redução da temperatura e da pressão do meio; (ii) o mecanismo estrutural, associado a agregação dos cristais parafínicos, facilitada pela linearidade da cadeia e as altas massa molares; (iii) e o mecanismo dinâmico, já que o regime turbulento, que provoca dispersão cisalhante e favorece a troca térmica e a perturbação do sistema, enquanto o regime lamina permite o alinhamento dos cristais e favorece a deposição da parafina nas paredes do duto (Gomes, 2009).

A temperatura em que surgem os primeiros cristais de parafina é chamada de Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristais (TIAC). Esta temperatura é de fundamental importância para o desenvolvimento do gel. À medida que a temperatura é reduzida, há um aumento na concentração dos cristais (Gomes, 2009; Saraceno, 2007; Vieira, 2008).

O aumento do número e tamanho dos cristais de parafina no fluido geralmente ocorre na faixa de temperatura entre 10 e 15 °C, abaixo da TIAC. O aumento na densidade dos cristais favorece a diminuição da fluidez do sistema, devido à formação de uma rede tridimensional que origina o gel e dificulta o escoamento nos dutos. A temperatura em que se nota a ausência de escoamento do fluido é denominada de Ponto de Fluidez (PF). O PF pode ser comparado ao Ponto de Gelificação (P_{gel}), quando a exposição à baixa temperatura é feita sem qualquer tipo de cisalhamento (Saraceno, 2007).

A medição da TIAC em petróleo e fluidos modelos pode ser obtida por diferentes técnicas, que incluem viscosimetria, microscopia de luz polarizada (MO), calorimetria diferencial de varredura (DSC), técnicas de espectroscopia (como infravermelho com transformada de Fourier, FT-IR, e infravermelho próximo - NIR) e métodos visuais (Norma Padrão ASTM - D2500-09). Este último conjunto técnica é utilizada apenas para produtos derivados do petróleo que são transparentes e que apresentam TIAC abaixo de 49 °C (Kasumu *et al.*, 2013).

2.3. Estudo da Formação de Géis Parafínicos e Caracterização de suas Propriedades a partir de Óleo Modelo

O processo de gelificação de petróleos parafínicos nos dutos é um problema que apresenta alto grau complexidade, além de riscos e custos potenciais para a indústria de petróleo. Com a finalidade de simplificar o sistema de estudo e compreender melhor o processo de gelificação, é necessário primeiramente fazer uso de um óleo modelo (Singh *et al.*, 2000; Paso *et al.*, 2009). Os óleos modelo apresentam composição bem definida, o que facilita o controle das variáveis do processo. Quando os fenômenos observados nestes óleos simples são compreendidos, óleos mais complexos (como por exemplo, óleo reais) podem ser utilizados (Singh *et al.*, 2000).

Os mecanismos que regem a cinética de gelificação e deposição de parafina vêm sendo estudados ao longo dos anos. Informações sobre a influência do número de carbonos do alcano (Visintin *et al.*, 2006), a solubilidade da parafina em solventes com polaridades diferentes (Abdallah e Weiss, 1999), a influência do histórico térmico e do cisalhamento (Li *et al.*, 2009), o efeito do tempo de envelhecimento em baixas temperaturas (Singh *et al.*, 2000) e formação de estruturas de géis parafínicos em óleos e emulsões (Badin, 2012; Farah *et al.*, 2005) podem ser encontrados na literatura. Contudo, ainda não há consenso sobre o efeito cinético predominante durante a fase de formação dos géis. O caminho que parece mais natural para enfrentar esta problemática é, primeiramente, ser capaz de prever a ocorrência da gelificação, com auxílio de modelos matemáticos e termodinâmicos, de análises químicas e de testes em laboratório. Até o momento, a Termodinâmica tem sido a base para as discussões sobre estes fenômenos. Uma das principais dificuldades durante a modelagem destes processos é prever o comportamento das parafinas em condições reais (Merino-Garcia *et al.*, 2007)

Dalirsefat e Feyzi (2007) desenvolveram um modelo termodinâmico baseado na Teoria de Sólidos Multifásicos como tentativa para prever a TIAC, bem como a quantidade de parafina precipitada em misturas de petróleo. O vapor e a fugacidade da fase líquida foram calculados a partir das equações de estado de Peng Robinson modificadas (MPR). As fugacidades dos componentes da fase sólida foram avaliadas de forma indireta, por meio de equações de estado. Os resultados previstos pelo modelo apresentaram boa concordância com os dados experimentais.

Com o objetivo de prever a temperatura de aparecimento de cristais parafínicos em óleos modelo em condições estáticas, Paso *et al.* (2009) apresentaram um protocolo de medida de TIAC baseado em espectroscopia de infravermelho próximo. A **Figura 3** apresenta os resultados de NIR para um óleo modelo do tipo gás condensado. Os espectros foram registrados em intervalos sequenciais de aproximadamente 2 °C numa faixa de temperatura entre 45,7 °C a 32,7 °C. Nenhuma mudança significativa nos perfis das curvas foi notada na faixa de temperaturas entre 45,7 °C e 43,9 °C, sugerindo que a capacidade de absorção e índice de refração do óleo modelo era praticamente independente da temperatura. No entanto, o primeiro indício de precipitação de parafina foi observado a 42,1 °C, quando uma mudança na linha base foi registrada. Os autores concluíram que a técnica de NIR é um método rápido e eficaz para determinação da TIAC de parafinas. Além disso, a técnica de NIR se mostrou eficiente para medir o tempo necessário para observar a fusão das parafinas em temperaturas elevadas e sob condições de perturbação do sistema.

Tiwary e Mehrotra (2004) investigaram o comportamento reológico e a transformação de fases de misturas parafínicas com diferentes solventes. De acordo com os autores, a TIAC e o PF são ótimos indicadores para observar o comportamento reológico do fluido. A determinação da TIAC foi feita por meio de ensaios de microscopia de luz polarizada cruzada (CPM), DSC, viscosimetria e por método visual. A **Figura 4** apresenta os resultados de TIAC e de PF de misturas de parafina e C₁₂ e de parafina e C₁₆. Como pode ser visto, para ambos os sistemas a TIAC apresentou valores diferentes, sendo o valor de TIAC mais alto determinado por DSC e o mais baixo por viscosimetria. As TIACs determinadas por CPM não apresentaram valores muito diferentes das obtidas por outras técnicas. Sendo assim, é importante relatar sempre a técnica utilizada para a medição da TIAC, uma vez que os valores podem variar um pouco devido a sensibilidade apresentada por cada técnica.

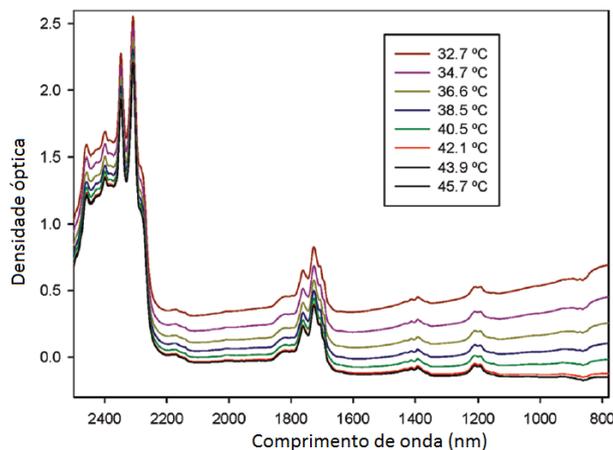


Figura 3: Espectros de NIR de óleo modelo do tipo gás condensado, no intervalo de temperaturas entre 45,7 °C e 32,7 °C (Paso *et al.*, 2009).

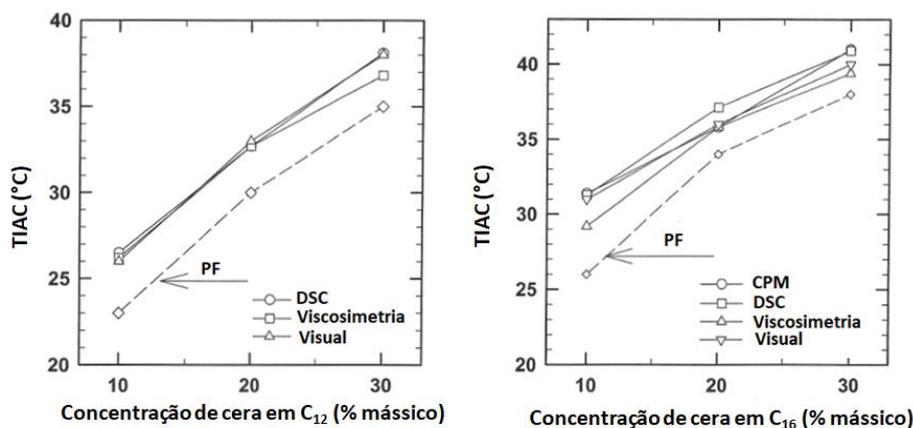


Figura 4: Resultados da TIAC e do PF de misturas de parafina e C_{12} e de parafina e C_{16} por diferentes técnicas (Tiwary e Mehrotra, 2004).

O PF apresentou uma diferença de 3 a 4 °C em relação aos valores da TIAC. Os valores de PF para misturas com três solventes diferentes são comparados na **Figura 5**. Como pode ser visto, em altas concentrações de cera (maior que 15% em massa), as curvas são quase lineares em todos os sistemas. Todavia, em baixas concentrações de parafina há uma diferença no comportamento dos sistemas. Os solventes analisados apresentam ponto de fusão muito diferentes: 16 °C para C_{16} , -12 °C para C_{12} e -58 °C para C_8 . A diferença dos valores de PF com a concentração das parafinas (5 a 30 % em massa) foi inferior a 5 °C, sugerindo que, à medida que a temperatura é reduzida, a solubilidade da parafina é diminuída, mas não é significativamente afetada pelo solvente utilizado. Os autores concluíram que o PF está relacionado principalmente com a concentração de parafinas; ou seja, uma maior concentração de parafinas resulta em maiores valores de PF e vice-versa. Esse resultado parece bastante coerente, já que o

aumento do teor de parafina tende a provocar aumento das quantidades precipitadas e maiores problemas para a manutenção do escoamento.

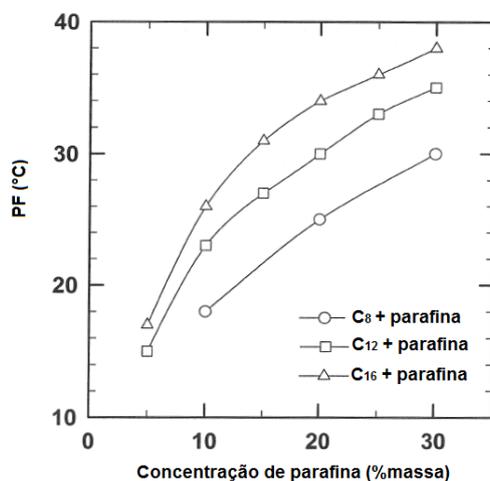


Figura 5: Ponto de Fluidez (PF) de óleos modelo preparados com C₈, C₁₂, C₁₆ e parafina (Tiwary e Mehrotra, 2004).

A cristalização de parafinas pode levar à formação de géis com complexidade morfológica muito grande. Como tentativa de compreender o processo de envelhecimento dos géis de petróleo parafínicos, Singh *et al.* (2000) concretizaram estudos com óleo modelo, composto por uma parafina (Mobil M140) e um solvente derivado do petróleo (mistura de 3:1 de óleo mineral e querosene). Análises de cromatografia em fase gasosa de alta temperatura (HTGC) foram utilizadas para avaliar a distribuição de carbono da parafina. Uma série de experimentos de escoamento foi realizada para monitorar o processo de envelhecimento do gel. O envelhecimento do gel foi afetado pela temperatura, bem como pelo conteúdo de parafina depositada.

Estudos sobre a cinética de formação de géis parafínicos foram também desenvolvidos por Paso *et al.* (2005). Óleos modelo foram preparados a partir de parafina monodispersa (n-C₃₅, com ponto de fusão de 74 °C, n-C₃₆, com ponto de fusão de 75 °C) e parafina polidispersa (com ponto de fusão de 65 °C) em óleo mineral Coray-15 e óleo mineral pesado, com concentrações variando de 0,5% a 8% (em massa). Informações sobre a morfologia, taxa de cristalização e propriedades mecânicas foram obtidas nesta investigação. A gelificação dos sistemas foi acompanhada por análises reológicas em regime oscilatório e os resultados são apresentados nas **Figuras 6 e 7**.

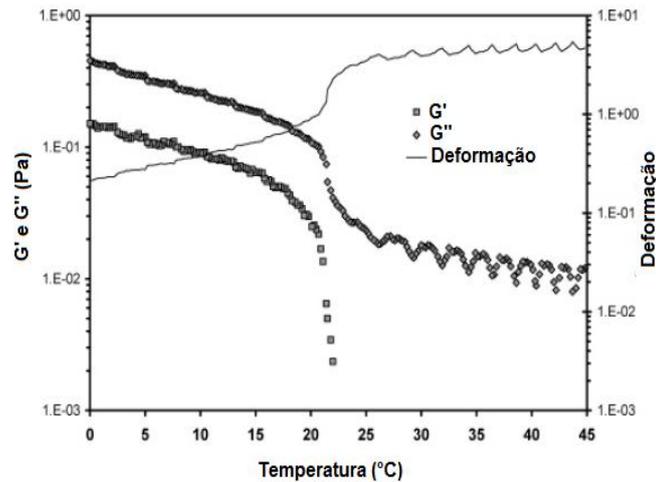


Figura 6: Ensaio reológico do sistema contendo 0,5% (em massa) de n-C36 em 15-Coray (Paso *et al.*, 2005).

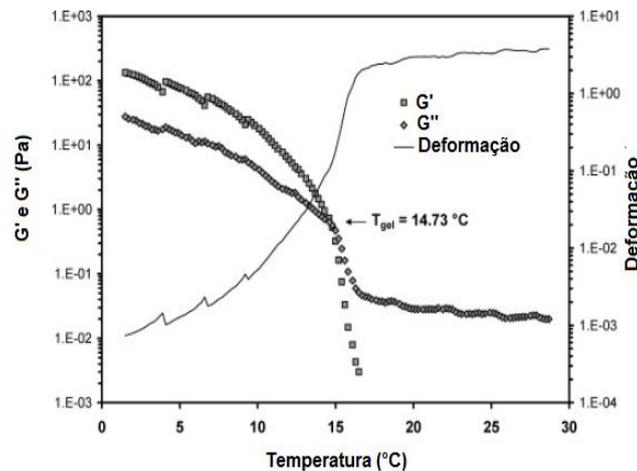


Figura 7: Ensaio reológico do sistema contendo 0,5% (em massa) de parafina polidispersa em 15-Coray (Paso *et al.*, 2005).

Como pode ser visto em ambas as Figuras, os comportamentos elásticos e viscosos foram alterados em função da redução da temperatura. Na **Figura 6**, pode-se observar que o comportamento viscoso prevalece sobre o comportamento elástico, à medida que a temperatura decai, indicando a ausência de uma rede cristalina no sistema. A obtenção de uma estrutura reticulada pode ser visualizada na **Figura 7**, em que é possível observar a evolução do comportamento elástico com a redução da temperatura. A temperatura de gelificação obtida para este óleo modelo foi de 14,7 °C. Portanto, fica claro que o comportamento reológico do gel parafínico é dependente das condições de operação e da composição da fase oleosa.

Senra *et al.* (2015) analisaram como os efeitos de co-cristalização e polidispersão podem ser influenciados pelo tipo de solvente. Como solventes, foram

utilizados alcanos de cadeia curta (heptano, decano, dodecano e hexadecano). Os solutos usados foram alcanos de cadeia longa (C₃₆, C₃₂ e C₂₈). Os parâmetros avaliados neste estudo foram o ponto de turvação, o ponto de fluidez e o ponto gel. Os autores concluíram que os óleos modelo obedeceram a Teoria da Solução Ideal e podem ser modelados por meio da Equação de van't Hoff (Equação 1), já que as parafinas apresentam baixa massa molar. A partir da fração molar de n-alcano presente em cada sistema, foi possível prever o ponto de fluidez dos óleos modelo.

$$\ln\left(\frac{1}{x_{sol}}\right) = \frac{\Delta H_{Dissolução}}{RT} - \frac{\Delta S_{Dissolução}}{R}$$

Equação 1

onde x_{sol} é a fração molar de parafina solúvel, $\Delta H_{Dissolução}$ é a entalpia de dissolução (kJ/mol) e $\Delta S_{Dissolução}$ é a entropia de dissolução (kJ/mol/K). Os efeitos de co-cristalização nos alcanos foram relacionados à redução do ponto gel e do ponto de fluidez do óleo. Mesmo que em pequenas quantidades, a formação de co-cristais defeituosos inibem a formação do gel. Um efeito semelhante também foi observado quando o solvente foi variado. Solventes com cadeias curtas favorecem a redução tanto do ponto de fluidez quanto do ponto gel do óleo. Para solventes com cadeias maiores, os efeitos observados foram contrários aos apresentados pelos solventes de cadeia curta.

Imai *et al.* (2001) avaliaram a resistência (dureza) de géis parafínicos em solventes com polaridades diferentes. A estrutura e a permissividade relativa (polaridade) dos componentes utilizados no preparo do gel é apresentado na **Tabela 2**. Foi observado que a resistência do gel foi afetada significativamente pela polaridade do solvente; isto é, solventes mais polares resultaram em géis mais resistentes. A **Figura 8** apresenta imagens dos cristais obtidos. Foi notado que a polaridade do solvente pode alterar a morfologia dos cristais. Os cristais que apresentaram uma superfície mais rugosa promoveram a formação de géis mais resistentes. Esta rugosidade nos cristais foi atribuída ao desdobramento da estrutural lamelar apresentada por cada sistema. Portanto, fica claro que a composição do meio pode implicar tanto as quantidades como o aspecto morfológico das parafinas precipitadas, afetando o processo de gelificação.

Tabela 2: Parafinas, solventes e permissividade relativa de cada componente (Imai *et al.*, 2001).

<i>Amostra</i>	<i>Fórmula estrutural</i>	<i>Permissividade relativa</i>
<i>Parafina</i>		
N - octacosano (nC28)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{26}\text{CH}_3$	2,1 (70°C)
N - triacontano (nC30)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{38}\text{CH}_3$	2,1 (70°C)
N - dotriacontano (nC32)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{30}\text{CH}_3$	2,1 (70°C)
<i>Solvente</i>		
N - tetradecano (nC14)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_3$	2,0 (25°C)
Miristato de n - butil	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	3,2 (25°C)
Tr i - n - caprylin (TnC)	$\begin{array}{l} \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{OCH}_3 \\ \\ \text{CH}_2(\text{CH}_2)\text{OCH}_3 \end{array}$	4,0 (25°C)

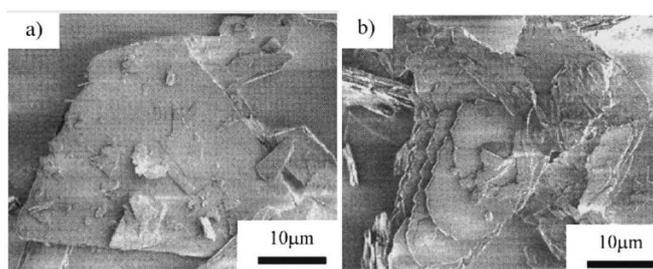


Figura 8: Imagens de SEM para observação dos cristais de parafina nos sistemas nC32/nC14 (a) e nC32/TnC (b). A razão de parafina e solvente foi de 1:1 (Imai *et al.*, 2001).

A fim de compreender os parâmetros que regem a formação de géis parafínicos, Visintin *et al.* (2006) analisaram uma série de óleos modelo com diferentes formulações. Como esperado, à medida que a temperatura foi reduzida, o módulo de armazenamento aumentava significativamente, devido ao aumento da fração sólida. Segundo os autores, a fração sólida pode ser constituída por flocos com uma estrutura fractal. Com o desenvolvimento dessas estruturas, a redução na distância média entre os cristais parafínicos formados foi notada, o que promove a formação mais intensa dos agregados parafínicos. A morfologia dos cristais, bem como a interação entre eles, está relacionada ainda com a composição do óleo. A co-precipitação das parafinas e iso-

parafinas interfere na regularidade dos cristais formados, de maneira que a mistura de duas classes de parafinas afeta de forma significativa a formação das estruturas internas e conduz a diferentes comportamentos macroscópicos. Foi verificado ainda que a interação inter-flocos é mais fraca do que a interação entre os cristais. A redução das propriedades elásticas dos géis foi verificada quando uma deformação crítica foi aplicada aos sistemas.

Para melhor compreensão das propriedades estruturais do petróleo gelificado do campo de Daquin (maior campo petrolífero da China), Li *et al.* (2009) desenvolveram um estudo sistemático com auxílio de ensaios reológicos (nos modos oscilatório e dinâmico). Parâmetros como temperatura, frequência de oscilação e tensão de cisalhamento foram avaliados. Os autores observaram que, em baixas temperaturas, o petróleo apresenta características viscoelásticas típicas de um sólido. Os valores de frequência utilizados não afetaram de forma significativa o processo de gelificação do petróleo. Também foi notado que, quando a tensão de escoamento era obtida, um comportamento diferente do comportamento observado na região de viscoelasticidade linear era registrado, indicando a destruição da rede parafínica.

Alcazar-Vara *et al.* (2012) estudaram a influência de moléculas de asfalto nos processos de precipitação e cristalização de parafinas utilizando óleo modelo. A caracterização estrutural dos asfaltos foi realizada por ressonância magnética nuclear de ^{13}C , com o intuito de compreender melhor o mecanismo de interação existente entre as parafinas e os asfaltos. Os autores advertiram que o equilíbrio de fases do sistema modelo foi afetado de forma significativa pela presença dos asfaltos. Também foi relatado que os asfaltos que apresentavam maiores teores de radicais alifáticos proporcionavam melhor interação com as parafinas, favorecendo dessa maneira a incorporação do asfalto na rede parafínica. A inibição no crescimento dos cristais foi verificada, quando os asfaltos apresentavam um teor de aromático mais elevado, resultando em um gel mais fraco.

O mecanismo de interação entre parafinas de cadeias longas (C_{28} , C_{32} e C_{36}) com polímeros (poli -etileno-buteno (PEB) e poli -anidrido maleico-co-amida -R-olefina (MAC)) em decano foi investigada por Li *et al.* (2011). Na **Figura 9** podem ser visualizados os difratogramas de raio-X e micrografias ópticas dos cristais formados na ausência e presença de 0,1% PEB 10 e 0,1% PEB 7.5 com as parafinas C_{36} , C_{32} e C_{28} preparadas a partir de soluções de decano, a uma taxa de resfriamento de $1^\circ \text{C} / \text{min}$. Devido ao espaçamento lamelar das cadeias parafínicas, os cristais formados

apresentaram boa resolução nos ensaios de difração de raios-X. O espaçamento lamelar entre as cadeias de C_{36} e C_{32} foi reduzido. O duplete presente na região do espaçamento lamelar para C_{28} foi atribuído à presença de policristalinos monoclinicos. A adição do polímero à parafina provocou o deslocamento dos picos para regiões com ângulos maiores. A morfologia dos cristais das parafinas isoladas apresentou um formato de placa. A adição do polímero nos sistemas provocou alterações tanto na morfologia quanto no tamanho dos cristais parafínicos (**Figura 9**). Vê-se portanto, uma vez mais que a composição do meio afeta significativamente tanto a morfologia como as quantidades de cristais precipitados, o que pode ser eventualmente explorado com o objetivo de colaborar no processo de gelificação.

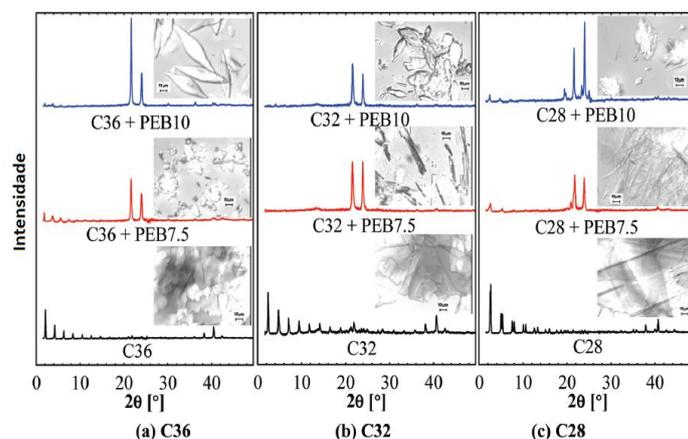


Figura 9: Micrografia óptica e difratogramas de raios-X de amostras de cristais de C_{36} , C_{32} e C_{28} na ausência e presença de 0,1% (em massa) PEB 10 e 0,1% (em massa) PEB 7.5 (Li *et al.*, 2011).

2.4. Comentários Finais

A observação da cinética de gelificação das parafinas é claramente um pré-requisito para a compreensão do comportamento do petróleo parafínico. Em temperaturas abaixo da temperatura de aparência dos cristais, as parafinas precipitam formando um gel. A formação do gel é muito complexa e suas características dependem da composição do meio, da morfologia dos cristais e das condições impostas durante o processo de gelificação. Apesar do grande número de artigos publicados, ainda não foi obtido um resultado unânime sobre o impacto do tipo de parafinas nas propriedades estruturais e reológicas dos óleos parafínicos. Neste sentido, este bloco visa entender melhor o efeito da natureza das parafinas e a variação do solvente nas propriedades estruturais e reológicas do óleo modelo sob condições de gelificação.

Capítulo III

3.1. Estudo de Caso sobre Gelificação de Óleo Modelo

Neste capítulo é feita a descrição dos materiais e os procedimentos experimentais empregados na primeira etapa do trabalho, bem como dos resultados obtidos.

3.1.1. Materiais

Os principais reagentes e solventes utilizados nesta etapa do trabalho são apresentados a seguir.

- Tolueno, com grau de pureza PA (Sigma Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil). O reagente foi utilizado como recebido.

- Óleo mineral *Spindle*, fornecido pela Petrobras S.A., Rio de Janeiro, Brasil. A caracterização deste óleo foi realizada por meio de análises de DSC, FT-IR e densidade. O óleo *Spindle* apresenta densidade de 0,84 g/cm³ a 20 °C e é composto de hidrocarbonetos saturados. O espectro de FT-IR apresenta um pico bem pronunciado pouco abaixo de 3000 cm⁻¹, que é característico de ligações C-H, sem a presença de anéis, e não apresenta qualquer alteração térmica no intervalo de 80 °C a 4 °C. Os resultados da caracterização do óleo *Spindle* podem ser encontrados no **ANEXO A**.

- Octano, com grau de pureza PA. (Sigma Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil). O reagente foi utilizado como recebido.

- Parafina macrocristalina SASOL WAX 5405 de cadeia normal e ramificada, com ponto de fusão na faixa entre 53-55 °C, cedida pela empresa Sasol do Brasil CPQI Ltda. Para facilitar a compreensão, este reagente será nomeado como parafina MA. O reagente foi utilizado como recebido.

- Parafina microcristalina SASOL WAX 3971 de cadeia normal e ramificada, com ponto de fusão na faixa entre 78-84°C, cedida pela empresa Sasol do Brasil CPQI Ltda. Para facilitar a compreensão, este reagente será nomeado como parafina MI. O reagente foi utilizado como recebido.

- Clorofórmio deuterado, com grau de pureza PA (Sigma Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil). O reagente foi utilizado como recebido.

3.2. Metodologia

3.2.1. Caracterização das parafinas

3.2.1.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^1H

As parafinas foram analisadas por Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear de ^{13}C e ^1H (RMN de ^{13}C e ^1H) em um espectrômetro Varian modelo Mercury 300. Os espectros ^{13}C foram obtidos numa frequência de 75 MHz e os espectros de ^1H a uma frequência de 300 MHz, usando tubos de 5 mm e clorofórmio deuterado como solvente. A temperatura de análise foi de 40 °C. Uma amostra contendo 45 mg de parafina dissolvida em 0,8 mL de solvente foi preparada para a análise. Esta técnica foi escolhida para avaliar a estrutura e a presença de ramificações nas parafinas.

3.2.1.2. Cromatografia Gasosa - CG

Com o intuito de determinar a distribuição de átomos de carbono nas cadeias parafínicas e os teores de cadeias lineares e não lineares, análises de cromatografia gasosa (CG) foram realizadas. Um cromatógrafo modelo 6890N da Agilent Technologies, equipado com sistema de injeção automático e detector do tipo FID (detector por ionização de chamas), foi utilizado. Para tal, uma coluna capilar de sílica fundida foi utilizada, usando como fase estacionária um composto à base de metil silicone. O procedimento experimental usado é baseado na norma ASTM D5442 (Teste Padrão para Análise de Petróleo Parafínico por Cromatografia Gasosa).

3.2.1.3. Calorimetria Diferencial de Varredura - DSC

Com o objetivo de caracterizar o ponto de fusão e cristalização das parafinas adquiridas, análises de DSC foram realizadas. Para tal, foi utilizado um equipamento de DSC 8500 de Perkin – Elmer, operando sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). O método de preparo de amostra consistiu em pesar 15 mg de amostra em uma panela de

alumínio (50 µL), que posteriormente foi lacrada com auxílio de uma prensa mecânica. As condições experimentais adotadas neste ensaio são apresentadas na abaixo.

- **Etapa 1:** Aquecimento de 25 a 100 °C (10 °C/min).
- **Etapa 2:** Isotherma em 100 °C por 10 minutos.
- **Etapa 3:** Resfriamento de 100 °C a 0 °C (1 °C/min).

3.2.1.4. Difração de raios-X - DRX

Os diagramas de difracção de raios-X foram registrados usando um difractômetro Rigaku MiniFlex, empregando a radiação Cu K α com um comprimento de onda de 1,54 ° A e operado a 30 kV. Os diratogramas de raios-X foram registrados na temperatura ambiente, com 2 θ variando de 5 a 70 ° e usando um tamanho de passo de 0,05 a cada 1 s.

3.2.1.5. Teste de Inchamento das Parafinas

Os testes de inchamento das parafinas MA e MI foram conduzidos em óleo *Spindle*, octano e tolueno em temperatura ambiente. Amostras de 1 g de parafina foram pesadas e em seguida foram imersas em volumes fixo de 20 mL dos solventes. De tempos em tempos (em intervalos de 30, 60, 90 e 120 min) as amostras eram retiradas do solvente, secas em papel filtro para remover o excesso de solvente da superfície, pesadas e então recolocadas no solvente. Este procedimento foi repetido por 120 minutos. Após 2 horas de teste foi observado que a parafina encontrava-se praticamente solubilizada no solvente, isto é, não foi observado mais variação no inchamento da parafina. O porcentual de grau de inchamento (α), foi calculado usando a seguinte equação:

$$\alpha = \frac{M_t - M_0}{M_0}$$

Equação 2

em que M_t é o peso final da amostra inchada e M_0 é o peso inicial da amostra seca.

3.2.2. Preparação do Óleo Modelo

Os óleos modelo preparados neste etapa do trabalho tiveram como objetivo principal simular as frações parafínicas encontradas normalmente em óleos parafínicos e observar o processo de gelificação. A escolha deste tipo de sistema foi influenciada pela facilidade de manipular a composição e de observar os efeitos causados exclusivamente pelo tipo e quantidade de parafinas, bem como pelo solvente utilizado.

A solução denominada de óleo modelo é uma solução que contém diferentes proporções mássicas de parafinas comerciais (macro - MA e microcristalina - MI), dissolvidas em diferentes solventes (óleo *Spindle*, octano e tolueno). A **Tabela 3** apresenta as composições dos óleos modelo preparados. A primeira parte da tabela apresenta um plano fatorial a 3 níveis para o solvente, 2 níveis para a parafina e 2 níveis para a composição, resultando em 12 amostras. Na segunda parte da **Tabela 3** pode ser visto um plano fatorial de 3 níveis para o solvente e para a composição total de parafina, resultando em 9 amostras.

Um dos parâmetros que pode afetar significativamente a observação do processo de gelificação da parafina é o histórico térmico da amostra (Misra *et. al.*, 1995). Por isso, os sistemas foram preparados imediatamente antes de cada ensaio. Diferentes soluções das parafinas foram preparadas em um béquer encamisado de 500 mL, aquecido previamente até a temperatura de 80 °C com auxílio do banho térmico *Haaker Phoenix II*. O sistema permaneceu por 5 min sob aquecimento e agitação mecânica constante na velocidade 500 rpm, garantindo assim a homogeneidade da solução. Para garantir a reprodutibilidade, os ensaios foram realizados em triplicata.

Tabela 3: Composições dos óleos modelo preparados na primeira etapa do trabalho.

<i>Composição</i>	<i>Solvente</i>	<i>[Parafina]</i>	
		<i>MA (% m/m)</i>	<i>MI (% m/m)</i>
Óleo 1	Octano	3	
Óleo 2		5	
Óleo 3			3
Óleo 4			5
Óleo 5	Óleo <i>Spindle</i>	3	
Óleo 6		5	
Óleo 7			3
Óleo 8			5

Continuação da Tabela 3: Composições dos óleos modelo preparados na primeira etapa do trabalho.

Óleo 9		3	
Óleo 10	Tolueno	5	
Óleo 11			3
Óleo 12			5
[Parafina]			
Composição	Solvente	[Parafina]	
		50MA/50MI (% m/m)	70MA/30MI (% m/m)
Óleo 13		3	3
Óleo 14	Octano	5	5
Óleo 15		7	7
Óleo 16		3	3
Óleo 17	Óleo <i>Spindle</i>	5	5
Óleo 18		7	7
Óleo 19		3	3
Óleo 20	Tolueno	5	5
Óleo 21		7	7

3.2.3. Caracterização do Óleo Modelo

3.2.3.1. Reologia

A fim de determinar os parâmetros de análise e acompanhar as mudanças nas propriedades reológicas dos óleos modelo, ensaios reológicos foram realizados em um reômetro Híbrido Discovery HR-3 TA Instrument , acoplado em uma bomba Thermo CUBE.

3.2.3.1.1. Escolha da Geometria e Determinação dos Parâmetros de Análise Reológica

O primeiro ensaio reológico foi realizado para a escolher a geometria a ser utilizada durante os ensaios. Três geometrias foram testadas: placa-placa ranhurada (60 mm), cilindros coaxiais lisos e cilindros coaxiais ranhurado. Para a realização deste teste, um sistema contendo 3% de parafina MI em óleo *Spindle* foi utilizado. O ensaio foi conduzido logo após o preparo da amostra, com o intuito de evitar problemas associados ao histórico térmico da amostra.

Os ensaios reológicos foram realizados no modo oscilatório, sendo segmentado em quatro etapas, descritas abaixo.

- **Etapa 1:** Condicionamento por 300 segundos a 80 °C.
- **Etapa 2:** Resfriamento de 80 a 4 °C com uma taxa de resfriamento de 1 °C/min. A tensão (σ) e a frequência (f) utilizada durante esta etapa foram iguais a 0,5 Pa e 0,5 Hz, respectivamente.
- **Etapa 3:** Envelhecimento a 4 °C por 20 minutos. A σ e a f utilizada durante esta etapa foram iguais a 0,5 Pa e 0,5 Hz, respectivamente.
- **Etapa 4:** Determinação da tensão de escoamento a 4 °C. A tensão de escoamento foi observado no intervalo de 0,1 a 100 Pa e a f foi igual a 0,5 Hz.

A etapa de condicionamento é necessária para garantir que a amostra atinja o equilíbrio, e garantir que a parafina contida no óleo esteja solubilizada no início da análise. A temperatura utilizada para o condicionamento da amostra foi de 80 °C por 300 segundos. Posteriormente, uma rampa de temperatura foi imposta. A temperatura foi variada de 80 °C a 4 °C a uma taxa de resfriamento de 1 °C/min. Os valores de tensão e frequência utilizados foram de 0,5 Pa e 0,5 Hz, respectivamente. Estes valores foram escolhidos de acordo a literatura.

Uma etapa de envelhecimento é necessária para garantir que a tensão de escoamento não induza a obtenção de medida errônea. Esta etapa garante que toda a parafina precipite e não afete a determinação da tensão de escoamento do sistema. Para a determinação da tensão de escoamento foi feita uma varredura de tensão de 0,1 Pa a 100 Pa a uma frequência de 0,5 Hz. Após a determinação da tensão de escoamento, o sistema teve a temperatura elevada até 25°C.

Os parâmetros de análise, tensão (σ), frequência (f) e deformação (γ), podem afetar a formação da microestrutura inicial. Para evitar este problema, os menores valores possíveis devem ser utilizados durante os ensaios reológicos. Sendo assim, após a escolha da geometria, novos ensaios reológicos foram realizados com o intuito de avaliar a influência dos parâmetros de análise nos ensaios. A influência desses foi observada por meio do módulo elástico (G'), do módulo viscoso (G'') e da tensão de escoamento.

O primeiro ensaio reológico foi realizado para avaliar a influência da frequência nos valores de G' e G'' das amostras. Este teste foi realizado no modo oscilatório e

segmentado em duas etapas. A primeira etapa consistiu em uma rampa de resfriamento, em que se variou a temperatura de 80 °C até 4 °C a uma taxa de resfriamento de 1 °C/min. A segunda etapa incluiu a varredura de frequências de 0,05 a 1 Hz a 4 °C. Para a realização deste teste, diferentes óleos com concentrações variadas de parafina MI (1, 3 e 5% em massa) solubilizada em óleo *Spindle* foram preparados.

Após a observação da frequência nos valores de G' e G'' , novos testes foram realizados seguindo as quatro etapas descritas anteriormente (condicionamento - resfriamento - envelhecimento - determinação da tensão de escoamento). Duas condições experimentais foram testadas, sendo esta apresentada no **Quadro 1**. Nesse ensaio, apenas a amostra contendo 5% em massa de parafina MI solubilizada em óleo *Spindle* foi utilizada.

Quadro 1: Condições experimentais da análise

Condições experimentais
Sistema 1: $f= 0,1$ Hz e $\sigma= 0,01$ Pa
Sistema 2: $f= 0,5$ Hz e $\sigma= 0,5$ Pa

3.2.3.1.2. Acompanhamento da Formação de Gel Parafínico e Determinação da Tensão de Escoamento

Depois da escolha da geometria e da determinação dos parâmetros de análise, novos ensaios foram realizados para acompanhar a formação do gel e avaliar suas propriedades mecânicas. Óleos modelos foram então preparadas de acordo com a **Tabela 3**. Os ensaios foram realizados seguindo a metodologia apresentada no item 3.2.3.1.1 (condicionamento - resfriamento - envelhecimento - determinação da tensão de escoamento). Contudo, para que não ocorresse variação da concentração da mistura durante as análises, em virtude da evaporação do solvente, a temperatura inicial de cada teste foi selecionada de acordo com o ponto de ebulição do solvente utilizado. Para o óleo *Spindle* e octano, a temperatura inicial de análise foi de 80 °C, enquanto que para o tolueno utilizou-se uma temperatura de 60 °C

Nesta etapa a geometria utilizada para os ensaios de reologia foi a de cilindros ranhurado. Alíquotas de 21 mL de amostras recém preparadas foram utilizadas nos

ensaios. O valor de frequência escolhido foi de 0,1 Hz. Optou-se por trocar o parâmetro de tensão por deformação, para garantir que o sistema fosse perturbado o mínimo possível; sendo adotado o valor de deformação utilizado foi de 0,1 %.

3.2.4. Determinação da TIAC dos Óleos por Espectroscopia de Infravermelho Próximo - NIR

Os espectros do infravermelho próximo foram registrados usando um Espectrômetro modelo FTLA2000 equipado com uma sonda de transreflectância por fibra óptica. O comprimento óptico total na sonda foi de 2 mm. A configuração do espectrômetro usada foi a mesma para todos os óleos modelos. Foi feita varredura de comprimento de onda de 780 - 2500 nm, com uma resolução espectral de 0,3 nm. Foram medidos trinta e dois espectros para cada amostra (do solvente puro e do óleo modelo contendo parafina) e os resultados foram apresentados registrados como média desses valores.

Após o preparo de cada amostra, 50 mL do óleo modelo foram transferidos para um béquer encamisado de 500 mL, aquecido previamente até a temperatura de 60 ou 80°C (de acordo com o solvente) com auxílio do banho térmico *Haaker Phoenix II*. A composição dos óleos pode ser vista na **Tabela 3**. Durante o experimento a sonda de medição do espectrômetro de NIR permaneceu imersa no béquer. A determinação da TIAC foi realizada posteriormente ao condicionamento da amostra por 10 minutos na temperatura inicial de análise. Esta etapa foi inserida para garantir que toda a parafina estivesse solubilizada no início da análise. Posteriormente ao condicionamento, a amostra foi resfriada, até que uma mudança de linha de base fosse registrada (devido ao aumento da densidade óptica do sistema), podendo, assim, ser determinada a TIAC. Os espectros de NIR foram medidos em intervalos de temperatura de 2 °C . Esta metodologia foi baseada no trabalho de Paso *et al.* (2009).

3.2.5. Microscopia Óptica

A morfologia dos cristais parafínicos foi acompanhada com auxílio de um microscópio AxioImager.A2m (Carl Zeiss) equipado com câmera AxioCam MRc5 de 1,4 megapixels, com controle de temperatura. A aquisição das imagens e a construção das escalas foram feitas com o software Axiovision (Carl Zeiss). A técnica de luz

polarizada transmitida foi utilizada para obter as micrografias. A formação de cristais foi acompanhada por meio de uma rampa de temperatura, iniciada em 80 °C para o óleo *Spindle* e octano e em 60 °C para o tolueno, até 4 °C a uma taxa de resfriamento de 1 °C/min para o óleo *Spindle* e 10 °C/min para o octano e tolueno, para minimizar a perda de solvente durante o experimento.

3.3. Resultados e Discussão

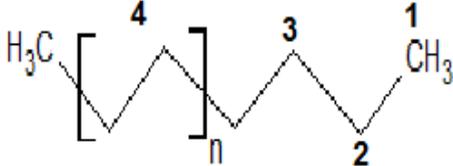
3.3.1. Caracterização das Parafinas

A técnica de RMN é comumente empregada para a determinação estrutural de espécies orgânicas e bioquímicas, pois oferece informações sobre grupos químicos presentes na molécula (Caminade *et al.*, 2005). Neste trabalho, a técnica de RMN foi utilizada para caracterizar a estrutura molecular das parafinas. Em virtude da semelhança existente entre o "esqueleto" de uma parafina e o de um polímero à base de polietileno, espectros de PE linear e ramificado foram utilizados como base para interpretação dos resultados obtidos para as parafinas macrocristalinas e microcristalinas. Os espectros de RMN (^{13}C e ^1H) do polímero de polietileno (PE) podem ser encontrados facilmente na literatura.

De acordo com Brandolini e Hills (2000), os átomos que compõem a espinha dorsal do PE são representados pelas primeiras ressonâncias do espectro, enquanto os picos secundários estão relacionados aos grupos terminais saturados. A estrutura química, bem como os principais deslocamentos químicos presentes no espectro de ^{13}C e ^1H do PE linear obtidos a partir de uma mistura de solventes orto- diclorobenzeno e triclorobenzeno na proporção 3:1, a 130 °C e na frequência de 100 MHz (Brandolini e Hills, 2000), são apresentados na **Tabela 4**.

Embora as condições de análise, bem como o solvente utilizado para a obtenção dos espectros da parafina MA e MI, sejam diferentes da aplicada no experimento com o PE, pode ser observada forte concordância entre os espectros obtidos. Os espectros de RMN ^{13}C e de ^1H das parafinas macro (MA) e microcristalina (MI) são mostrados nas **Figura 10** e **Figura 11**, respectivamente. A **Figura 12** mostra as estruturas propostas para cada parafina, para fins de interpretação dos espectros de RMN.

Tabela 4: Estrutura molecular do PE e respectivos deslocamentos químicos (adaptada de Brandolini e Hills, 2000).

	^{13}C			
	1	2	3	4
	14,1	22,9	32,2	30,0
^1H				
	1	2, 3,4 e 5		
	0,84	1,27		

Para a parafina MA (**Figura 10 - linha preta**), o singlete posicionado em 13,95 ppm é referente ao grupo metila terminal. Os picos posicionados em 22,60 ppm e 31,86 ppm são referentes aos grupos metileno. A repetição do grupo metileno no esqueleto da parafina é representada pelo pico localizado em 29,63 ppm. O pico a 37,08 ppm indica a presença de um grupo metileno ligado ao grupo -CH. Finalmente, os picos posicionados em 19,64 ppm e 27,04 ppm representam, respectivamente, o grupo metila ramificado e o grupo -CH ligado à ramificação (Brandolini e Hills, 2000; Pavia *et al.*, 2001; Silverstein *et al.*, 2006). Deve ser observado que o pico da metila da ramificação tem uma área muito pequena, sugerindo que a parafina MA apresenta baixo conteúdo de ramificação.

Foi obtido um espectro mais complexo para a parafina MI (**Figura 10 - linha laranja**). O singlete posicionado em 16,56 ppm refere-se ao deslocamento químico da metila terminal da cadeia principal, enquanto o singlete posicionado em 22,25 ppm é atribuído ao deslocamento químico do grupo metila da ramificação. Esta diferença no valor do sinal está relacionada à blindagem dos átomos durante a análise; isto é, o grupo metila da ramificação provavelmente é mais influenciado pelo campo magnético do que a metila terminal da cadeia. O pico localizado em 32,23 ppm identifica a cadeia principal de parafina. Os picos em 25,20 ppm, 29,63 ppm, 34,46 ppm, 35,34 ppm e 36,38 ppm referem-se aos grupos metileno. O pico a 39,67 ppm identifica o grupo -CH (Brandolini e Hills, 2000; Pavia *et al.*, 2001; Silverstein *et al.*, 2006).

A presença da metila terminal na parafina MA é confirmada pela presença dos sinais em 0,90-0,92 ppm. Os picos posicionados em 1,28 ppm e 1,49 ppm indicam a presença dos prótons presentes ao grupamento CH_2 (**Figura 11 - linha preta**). O espectro de ^1H (**Figura 11 - linha laranja**) confirma a presença do grupo metila, portanto a presença dos sinais localizados em 0,85-0,93 ppm e dos picos localizados em

1,12 ppm e 1,76 ppm, que indicam a presença dos prótons presentes nos grupamento CH_2 e CH da estrutura da parafina MI.

Uma previsão do comprimento médio da cadeia principal e uma estimativa da quantidade de cadeias ramificadas foi feito com o auxílio das razões CH_2/CH_3 e CH/CH_2 (Musser e Kilpatrick, 1999). A parafina MA apresentou um comprimento médio de cadeia igual a 32, sendo 0,81% destas cadeias ramificadas. Devido ao maior grau de complexidade do espectro de RMN da parafina MI, não foi possível estimar o comprimento de cadeia pela técnica de RMN ^{13}C .

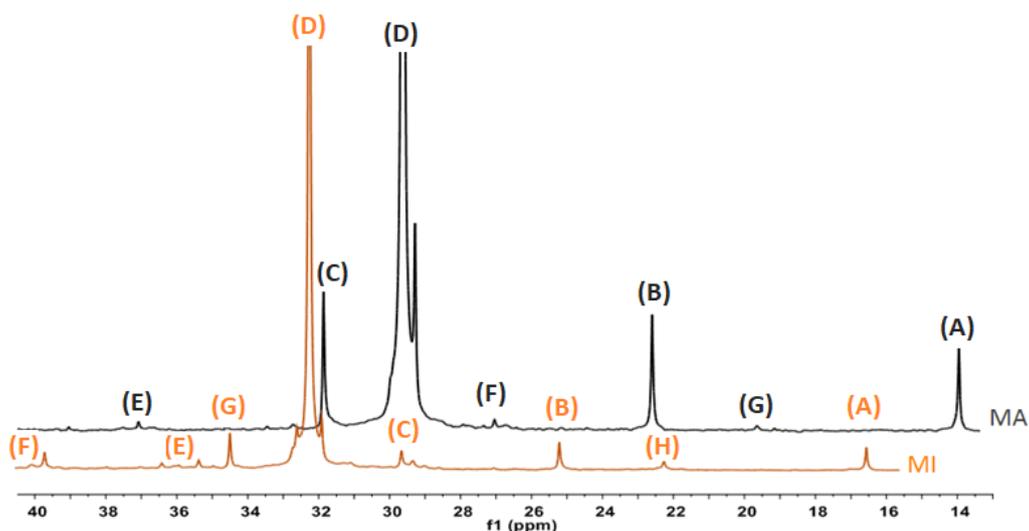


Figura 10: Espectros de RMN de ^{13}C das parafinas MA (linha preta) e MI (linha laranja).

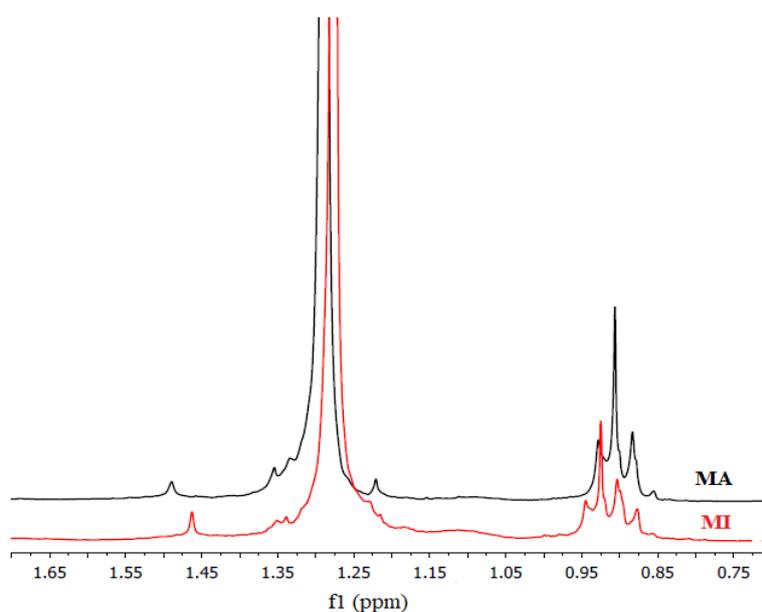


Figura 11: Espectros de RMN de ^1H das parafinas MA (linha preta) e MI (linha vermelha).

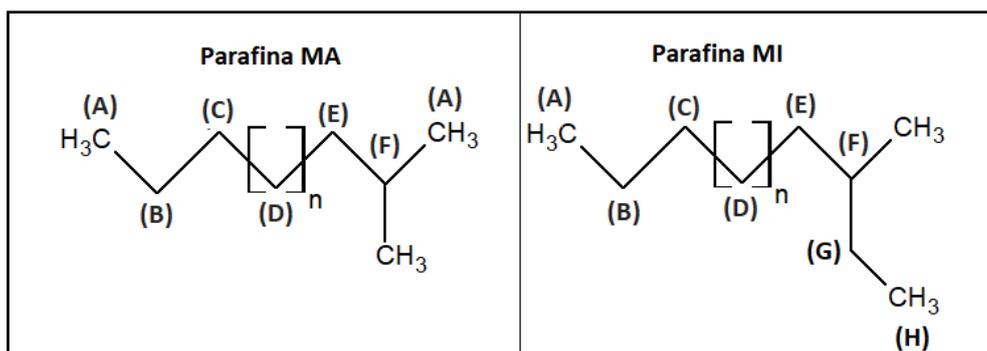


Figura 12: Estruturas propostas para as parafinas MA e MI e interpretação dos espectros de RMN.

Com o intuito de conhecer a distribuição de átomos de carbono e o teor de alcanos lineares e não lineares nas parafinas MA e MI, análises de cromatografia gasosa foram realizadas seguindo a norma ASTM 5442. A **Figuras 13** mostra os cromatogramas referente às parafinas MA e MI.

O cromatograma da parafina MA (**Figura 13a**) apresenta uma distribuição mais homogênea, tendo cadeias carbônicas distribuídas principalmente entre C₁₈-C₅₁. O comprimento médio da cadeia carbônica obtido por GC foi igual a 34,5 átomos de carbono por cadeia, sendo este resultado próximo ao valor estimado de 32 pela análise de RMN de ¹³C. Foi obtido ainda um teor de 77,8% em massa de hidrocarbonetos lineares e 22% em massa para hidrocarbonetos não lineares. Resultado semelhante foi obtido por Paso *et al.*, 2009.

A distribuição de átomos de carbonos observada para a parafina MI foi mais larga (**Figura 13b**), tendo carbonos distribuídos entre C₁₈-C₆₅. O número médio de carbonos por cadeia foi de aproximadamente 41,5 carbonos. Não foi possível realizar a quantificação de hidrocarbonetos lineares e não lineares para a parafina MI devido à dificuldade de integração dos picos entre as isoparafinas e as parafinas normais. Acredita-se que esta dificuldade esteja relacionada aos diferentes tipos e tamanhos das ramificações que compõem a parafina MI. De qualquer forma, pode-se dizer que a parafina MI é muito ramificada.

A **Figura 14** mostra as curvas de cristalização das parafinas MA e MI obtidas por DSC. A cristalização é exotérmica e o calor latente aparece como um pico na curva de resfriamento. Portanto, os valores iniciais da etapa de cristalização foram definidos como o ponto de interseção entre a tangente do pico e a curva de linha de base. Duas etapas de aquecimento foram realizados para ambas as parafinas. A primeira etapa (eliminação do histórico térmico) utilizou uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Com

o aumento da temperatura, o sistema alcançava um nível de energia suficiente para superar as forças intermoleculares secundárias presentes entre as cadeias da fase cristalina da parafina, destruindo, dessa maneira, a estrutura ordenada. Estas transições físicas são características de eventos de primeira ordem e podem afetar variáveis como o volume específico e a entalpia do sistema (Canevarolo, 2002). A segunda etapa, de cristalização, utilizou uma taxa de resfriamento igual a 1°C/min.

Para a parafina MA, foram obtidos dois picos estreitos e bem definidos, indicando a presença de populações de parafina com temperaturas de fusão distintas, cujo primeiro evento acontece a cerca de 53 °C e segundo evento acontece a cerca de 34 °C. Um maior intervalo de fusão foi observado para a parafina de MI. A TIAC considerada como a primeira mudança de linha de base, foi observada em torno de 78 °C. Este fato pode estar relacionado ao conteúdo e ao tipo de ramificações, evidenciando que a parafina apresenta uma estrutura microcristalina. Estes resultados para MA e MI estão de acordo com a literatura (Zaky e Mohamed, 2010; Freund *et al.*, 1982; Sanjay *et al.*, 1995; Vieira, 2008; Bai e Zhang, 2013; Tiwary e Mehrotra, 2004).

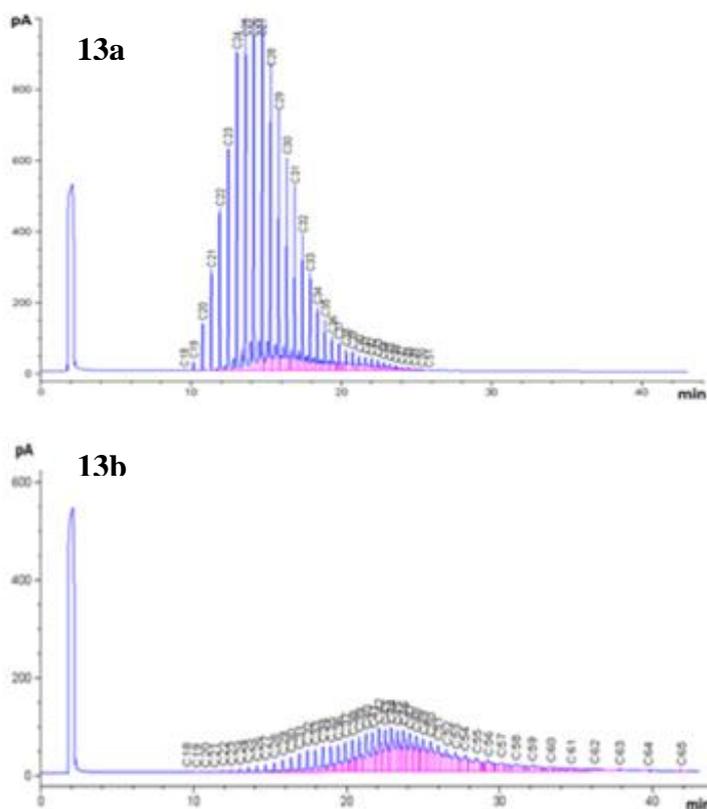


Figura 13: Cromatogramas de CG das parafinas MA e MI.

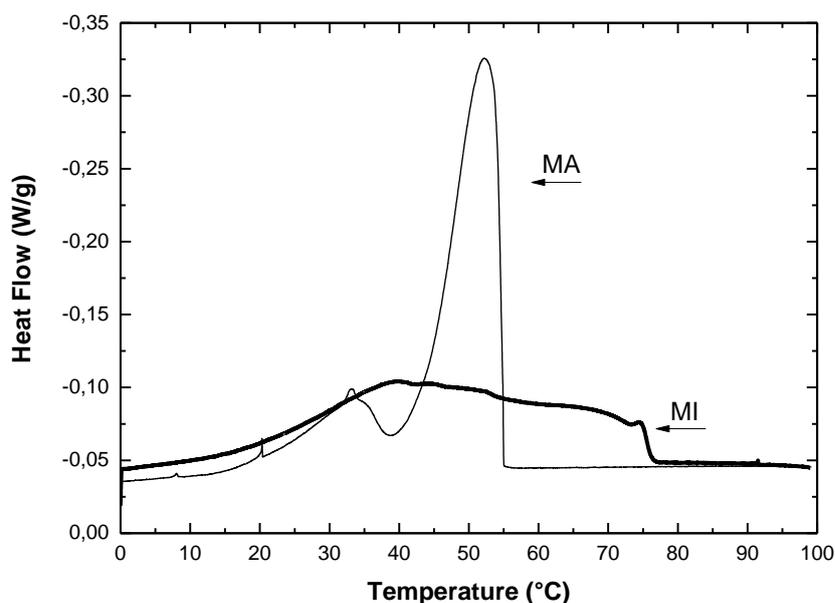


Figura 14: Curvas de cristalização das parafinas MA e MI obtidas por ensaios de DSC.

Na **Figura 15** podem ser vistos os difratogramas de raios- X das parafinas MA e MI. A presença de picos em baixos ângulos com espaçamentos (d) iguais a 34,4 Å, 18,0 Å e 12,3 Å caracterizam a estrutura cristalina da parafina como de organização lamelar (Puskfis *et al.*, 1996; Chevallier *et al.*, 1999). Na região de 2 ° a aproximadamente 7 ° é observado um único pico bem discreto em 4,4 ° ($d = 12,96$ Å) para a parafina MI. Todavia, há claramente para a parafina MA, na mesma região, a presença de três picos bem definidos com valores de d iguais a 26,30 Å (2,3 °), 13,02 Å (4,4 °) e 8,78 Å (6,5 °), respectivamente. A presença de picos no difratograma da parafina MA sugere que sua estrutura cristalina está organizada em camadas formadas por distâncias maiores e estruturas morfológicas mais longas, quando comparada com a parafina MI.

Na faixa de 17 ° a 25 ° podem ser vistos dois picos para ambas as parafinas. Para a parafina MA, os picos são mais bem definidos e com intensidades maiores, indicando melhores formações dos cristais. De acordo com Shanpeng Han *et al.* (2016), a presença de picos nesta região indica a presença de uma única fase sólida de parafina. Esta região é característica da estrutura cristalina da parafina, sendo observada a forma ortorrômbica para os cristais parafínicos (Puskfis *et al.*, 1996; Anne - Julie Briard *et al.*, 2004). Portanto, todos os resultados apresentados até o momento parecem indicar a formação de cristais bem mais definidos para a parafina MA, como esperado.

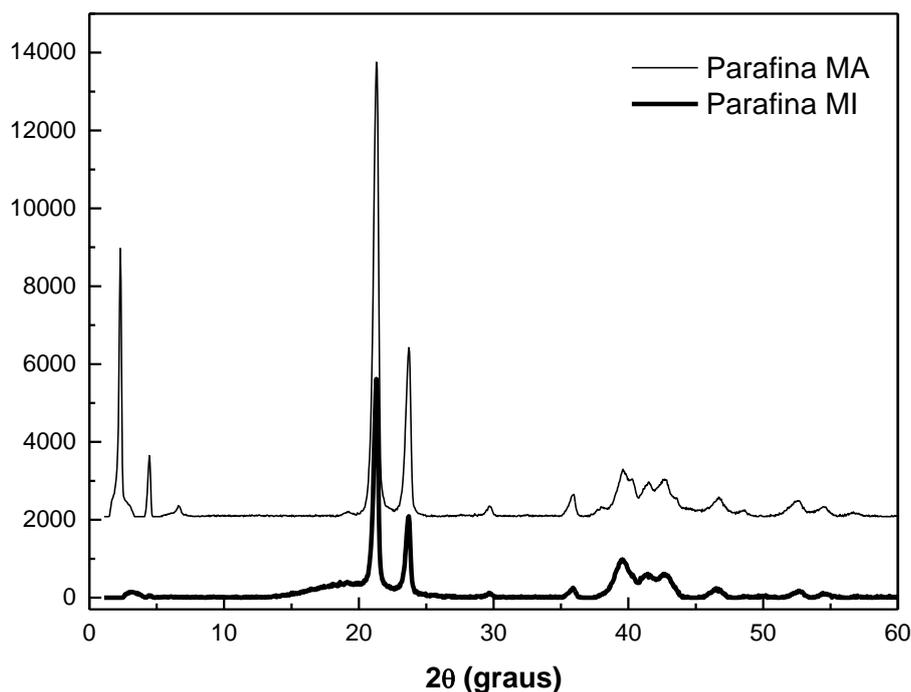


Figura 15: Difratoograma de raios-X de amostras das parafinas MA e MI.

O inchamento de um soluto por solvente é um fenômeno físico, reversível e sem alteração química da estrutura molecular. Quando o soluto é imerso no solvente, ele tende a inchar devido à difusão molecular do solvente para o interior do soluto, formando, assim, um gel inchado. Para que este inchamento ocorra, deve existir afinidade química entre as estruturas do solvente e do soluto (Canevarolo, 2002). As **Figuras 16 e 17** mostram os perfis de inchamento para as parafinas MA e MI nos solventes estudados (óleo *Spindle*, octano e tolueno) na temperatura ambiente.

Como dito anteriormente, a parafina MA é formada predominantemente por cadeias lineares, o que favorece o alinhamento das cadeias. Como pode ser visto na **Figura 16**, a maior afinidade do par parafina/solvente foi observada com o solvente octano. Acredita-se que esta elevada afinidade esteja relacionada com a linearidade, polaridade e principalmente com o tamanho da cadeia do solvente. O octano é um alcano linear de cadeia curta, o que facilita a penetração nos cristais parafínicos. Ao contrário, foi observado com o óleo *Spindle* o menor grau de inchamento para o par parafina/solvente. O óleo *Spindle* é um óleo mineral composto por alcanos normais, ramificados e cíclicos, com distribuição de tamanho de cadeia variada (Marinho, 2015).

A caracterização do óleo *Spindle* pode ser vista no **ANEXO A**. Provavelmente, os longos tamanhos de cadeia do solvente dificultam o processo de inchamento. Um comportamento intermediário ao observado para os solventes octano e óleo *Spindle* foi observado com o tolueno. Apesar de terem tamanhos menores, as moléculas de tolueno têm características de polaridade que reduzem a afinidade química com a parafina.

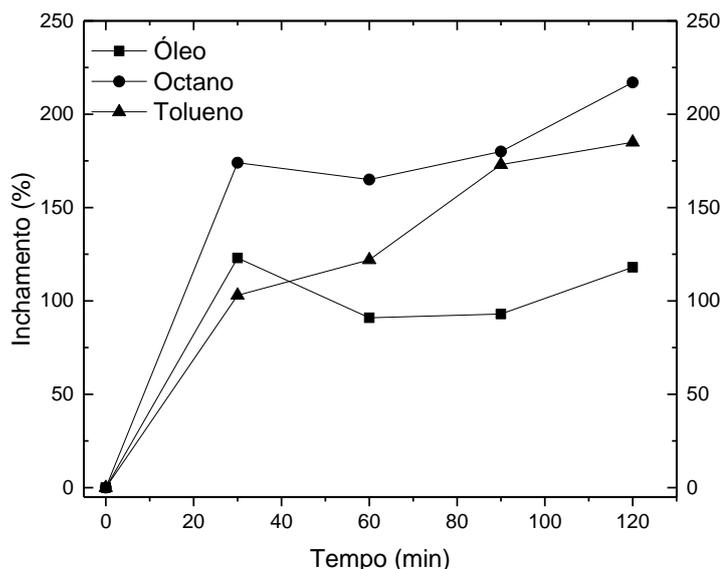


Figura 16: Perfis de inchamento da parafina MA nos diferentes solventes estudados a temperatura ambiente.

A parafina MI apresenta número médio de átomos de carbono por cadeia igual a 41, tendo sido possível quantificar o teor de alcanos lineares e não lineares por CG. Contudo, de acordo com a caracterização realizada por Paso *et al.* (2009), para a mesma parafina, sabe-se que a parafina microcristalina (SASOL WAX 3971) fornecida pela empresa SASOL apresenta um teor de alcanos lineares de 16% e de alcanos não lineares de 84%. As análises de RMN de ^{13}C realizadas neste trabalho mostraram um aumento relativo na área do pico referente ao grupo CH, indicando o maior teor de ramificações desta parafina, quando comparada com a parafina MA.

Analisando as **Figuras 16 e 17**, pode ser observada uma diferença nos perfis de grau de inchamento em relação à natureza da parafina. Acredita-se que esta mudança de perfil de grau de inchamento esteja relacionada com o alto teor de ramificação na parafina MI. A presença de ramificações provoca o aumento do volume livre (vazios) entre as cadeias; o que favorece o aumento do grau de inchamento por cadeias dos

solventes no interior da estrutura da parafina. Nesse caso, a natureza química do solvente parece exercer o papel predominante no inchamento, já que o óleo *Spindle* tem estrutura molecular semelhante à da parafina MI, seguida pelo octano.

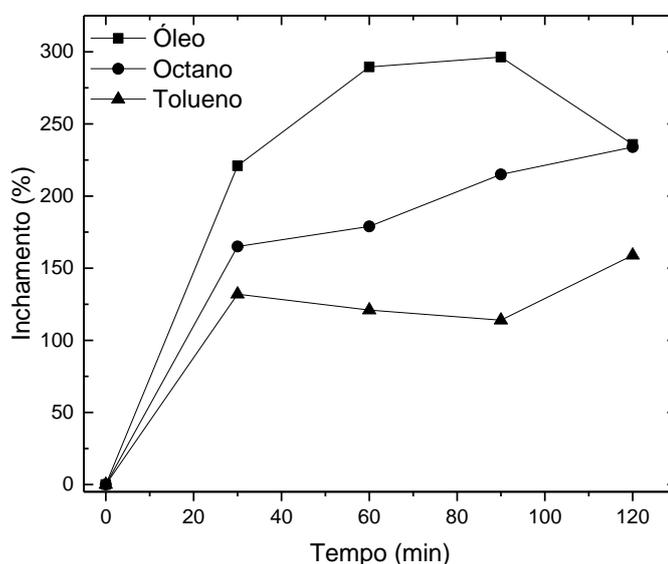


Figura 17: Perfis de inchamento da parafina MI nos diferentes solventes estudados a temperatura ambiente.

3.3.2. Avaliação das Geometrias e dos Parâmetros de Análise Reológica

3.3.2.1. Determinação da Geometria

A geometria e os parâmetros de análise podem afetar a reprodutibilidade dos experimentos. Dessa forma, os primeiros ensaios reológicos realizados tiveram como principal objetivo determinar a geometria e os parâmetros de análise mais adequados para a condução dos ensaios. Três geometrias foram testadas: cilindros coaxiais liso (CCL), cilindros coaxiais ranhurado ($D = 60$ mm) (CCR) e placa-placa ranhurada (PPR). Para a realização destes experimentos, um óleo modelo contendo 3% em massa de parafina MI em óleo *Spindle* foi utilizado e a taxa de resfriamento foi igual a 1 °C/min. A **Figura 18** apresenta as fotos de cada geometria testada, bem como os valores de tensão de escoamento obtidos.

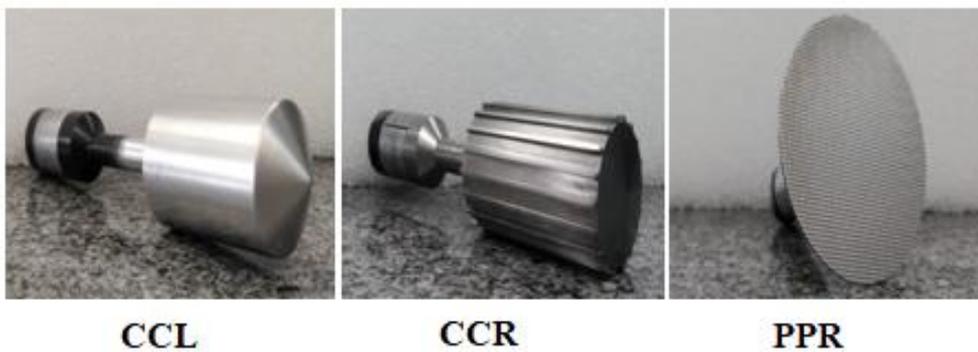
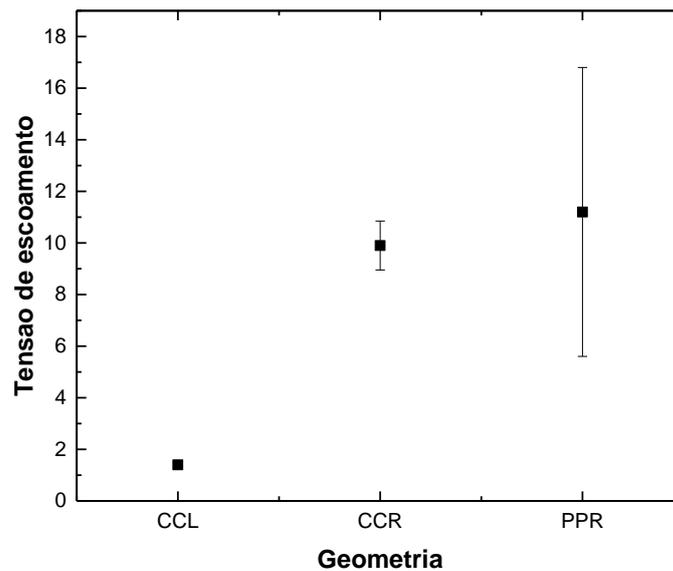


Figura 18: Tensão de escoamento a 4 °C como função da geometria e geometrias testadas.

A geometria CCL foi a que apresentou o menor valor para a tensão de escoamento. Este fato foi atribuído à aderência do óleo modelo sobre a superfície da geometria. Durante a medição da tensão de escoamento, o cilindro interno encontra-se em movimento. Este movimento faz com que a geometria deslize sob a amostra aderida na superfície. Neste caso, a velocidade de toda a camada amostra aderida é essencialmente igual a zero, fazendo com que os resultados obtidos durante o teste sejam insignificantes.

Os valores de tensão de escoamento mais altos foram obtidos com as geometrias CCR e PPR. Embora estatisticamente os valores de tensão de escoamento sejam semelhantes nestas geometrias, a geometria PPR foi descartada por causa da dificuldade de preencher a geometria com a amostra, o que explica o espalhamento maior das medidas. Inicialmente, a amostra é um fluido com baixa viscosidade (devido à alta

temperatura inicial de ensaio, de 80 °C), o que dificulta o preenchimento uniforme da geometria, resultando em dados duvidosos. Assim, a geometria escolhida para a realização de todos os ensaios reológicos desta tese foi a geometria CCR.

3.3.2.2. Determinação do Parâmetros Reológicos

A temperatura em que ocorre o cruzamento entre os módulos elástico (G') e de perda (G'') é denominada de temperatura de gelificação (T_{gel}) (Senra *et al.*, 2015). A T_{gel} é determinada na etapa de resfriamento dos ensaios e indica a transição estrutural do estado gel. De acordo com Visintin *et al.* (2005), o cruzamento entre os módulos elástico e de perda é afetado pela taxa de resfriamento e pelos parâmetros de análise (frequência, deformação ou tensão oscilatória). Quanto menor for a taxa de resfriamento e os valores dos parâmetros de análise utilizados, maior será o deslocamento da T_{gel} para temperaturas maiores. Este deslocamento indica o aumento no número de cristais formados e a agregação.

Para a escolha dos parâmetros de análise, foram utilizados óleos contendo 1%, 3% e 5% (em massa) da parafina MI em óleo *Spindle*. Os valores de frequência e tensão oscilatória adotados inicialmente foram de 1 Hz e 0,5 Pa, respectivamente. A **Figura 19** apresenta a evolução dos módulos elástico e de perda para óleo modelo com diferentes concentrações de parafina MI na etapa de resfriamento. Não foi possível registrar a temperatura de gelificação dos óleos contendo 1% e 3% (em massa) da parafina. A ausência do gel para estes sistemas deve-se à baixa concentração de parafina e as condições de análise na etapa de resfriamento. Como esperado, o cruzamento de G' e G'' é observado quando o conteúdo de parafina é aumentado no sistema. O ponto gel do sistema contendo 5% (em massa) de parafina MI foi observado a 23 °C.

Após o resfriamento, o sistema foi mantido a 4 °C e os módulos G' e G'' foram avaliados como função da frequência (**Figura 20**). Observou-se um suave aumento nos valores de G' e G'' para os sistemas contendo 1% e 3% de parafina MI, indicando que o processo de precipitação ainda estava ocorrendo. Entretanto, ao final do ensaio não foi notada a inversão dos módulos G' e G'' , indicando, mais uma vez, que nenhuma estrutura reticulada foi formada nestes óleos. Para o óleo com 5% de parafina MI, foi observado o aumento nos valores de ambos os módulos, sendo este aumento atribuído à cinética de precipitação e ao desenvolvimento da estrutura do gel.

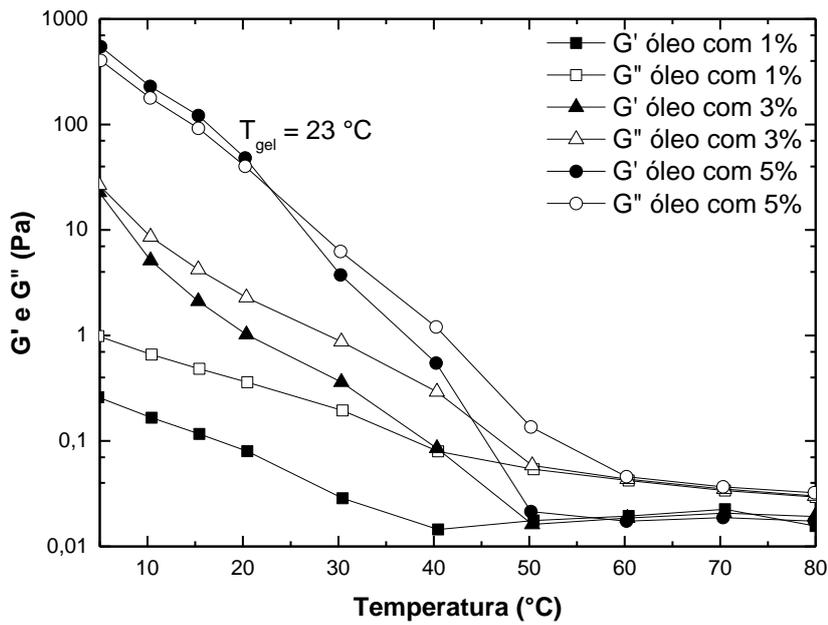


Figura 19: Evolução de G' e G'' para óleo modelo contendo diferentes concentrações de parafina MI (1%, 3% e 5% (em massa) em óleo *Spindle* na etapa de resfriamento.

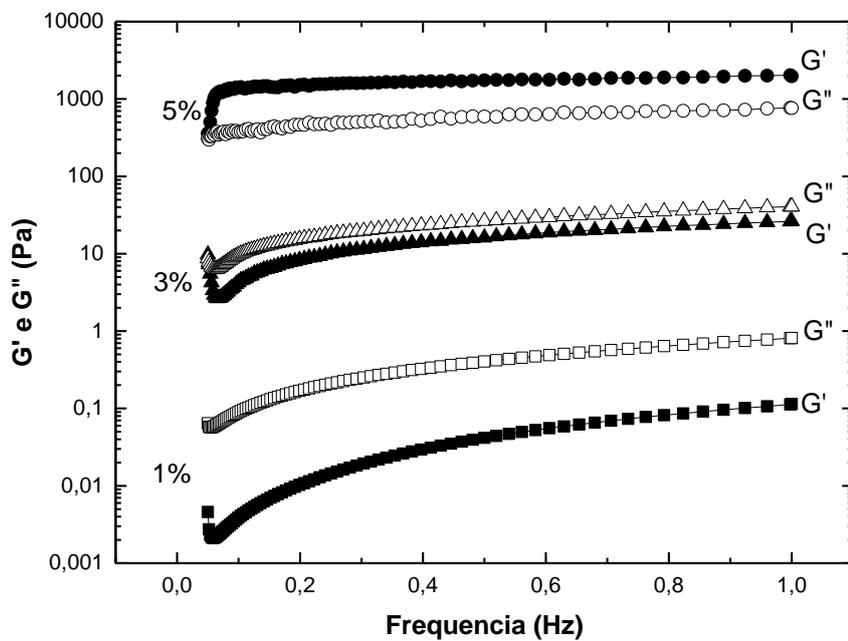


Figura 20: Evolução dos módulos G' e G'' para óleos modelo com diferentes concentrações de parafina MI (1%, 3% e 5% em massa) em óleo *Spindle* como função da variação da frequência a 4°C.

Com base nestes resultados (**Figuras 19 e 20**), foram realizados dois novos experimentos utilizando óleo modelo contendo 5 % em massa de parafina MI em óleo *Spindle*. A taxa de resfriamento foi mantida constante (1 °C / min), variando-se os valores de frequência e tensão na etapa de resfriamento. Posteriormente, a tensão de escoamento foi determinada. Os valores de frequência e tensão são apresentados no **Quadro 1** apresentado na página 25.

Na **Figura 21** pode-se observar a importância dos parâmetros de frequência e tensão durante a formação da microestrutura, bem como no processo de formação e desenvolvimento da rede. No experimento 1, como foram utilizadas condições mais brandas na etapa de resfriamento, notou-se que o gel formado resistiu por mais tempo, à medida que os valores de tensão de cisalhamento aumentavam, indicando a formação de um gel mais resistente. A tensão de escoamento obtida a partir do experimento 1 foi igual a 42 Pa. O experimento 2 apresentou tensão de escoamento igual a 7 Pa, indicando a obtenção de um gel mais fraco.

Segundo Li *et al.* (2009), uma forma de controlar melhor os parâmetros durante o processo de formação do gel é utilizar a deformação no lugar da tensão na etapa de resfriamento. Assim, novos ensaios reológicos fixando a taxa de deformação (γ) foram realizados e parte dos pontos obtidos são apresentados na **Tabela 5**. Pode-se observar que alguns valores de G' e G'' estão negativos; este resultado indica a ausência de uma estrutura gel neste intervalo. Os dados também mostram que a tensão de escoamento do gel é dependente do histórico do processo de gelificação e dos parâmetros adotados nessa etapa.

Tabela 5: Dados obtidos no ensaio reológico com taxa de deformação fixa.

G' (Pa)	G'' (Pa)	F (Hz)	σ (Pa)	Temperatura (°C)	γ (%)
-0,140	0,005	0,1	$1,59e^{-05}$	79	0,01
0,086	-0,045	0,1	$8,26e^{-06}$	79	0,01
-0,022	-0,042	0,1	$5,67e^{-06}$	60	0,01
0,052	0,065	0,1	$7,47e^{-06}$	60	0,01
-0,028	0,015	0,1	$4,53e^{-06}$	33	0,01
0,036	-0,072	0,1	$7,51e^{-06}$	33	0,01

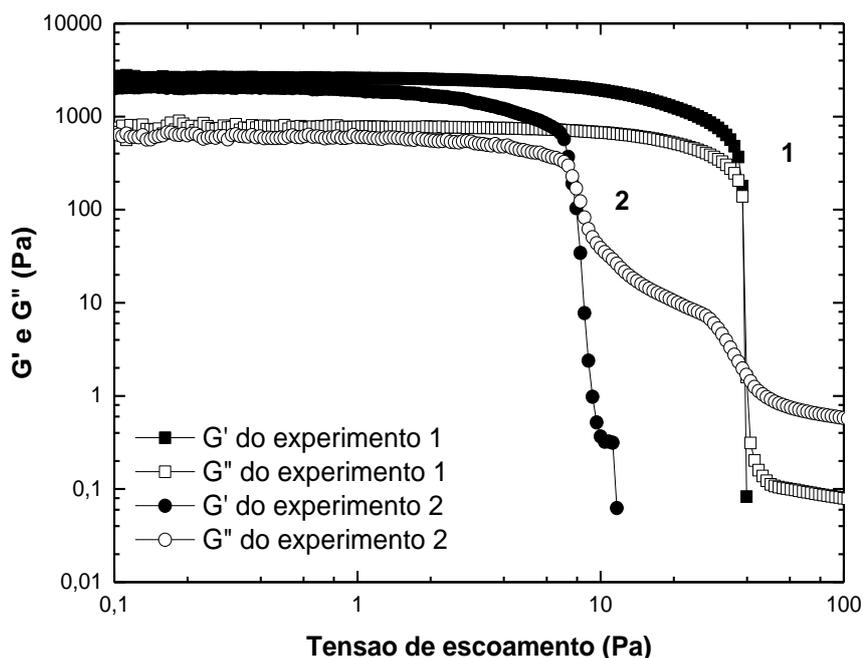


Figura 21: Determinação da tensão de escoamento a 4 °C do óleo modelo contendo 5% (em massa) de parafina MI em diferentes condições: experimento 1: $f=0,1$ Hz e $\sigma=0,01$ Pa e experimento 2: $f=0,5$ Hz e $\sigma=0,5$ Pa.

3.3.2.3. Formação do Gel Parafínico e Determinação da Tensão de Escoamento

Como objetivo de acompanhar a cinética de gelificação sob condições de resfriamento e determinar a tensão de escoamento do sistema, ensaios reológicos no modo oscilatório foram realizados a uma frequência (f) de 0,1 Hz e deformação (γ) igual a 0,1 %. Os óleos modelos foram preparados (**Tabela 3**) e o protocolo experimental utilizado é mostrado na página 24.

Em todos os óleos modelos preparados, não foi observado em temperaturas mais altas (entre 80 a aproximadamente 50 °C) qualquer comportamento elástico, indicando que estruturas reticuladas não foram formadas, havendo apenas a precipitação de cristais parafínicos neste intervalo. A formação da rede parafínica foi notada em temperaturas abaixo de 45 °C, dependendo da concentração de parafina utilizada. Resultados semelhantes a este foram relatados por Visitin *et al.* (2005) e Paso *et al.* (2005).

Na **Figura 22** pode ser visto o ponto de cruzamento dos módulos de armazenamento e perda para o óleo modelo contendo 3 % (em massa) de parafina MA

em óleo *Spindle*, caracterizando a determinação da temperatura de gelificação (T_{gel}) do sistema. Resultados similares a este foram obtidos para todos os óleos modelo preparados com ambas as parafinas em todos os solventes.

A **Figura 23** mostra a cinética de gelificação do óleo modelo contendo 3 % (em massa) de parafina MA em óleo *Spindle* acompanhada por microscopia óptica. Como pode ser visto na micrografia da **Figura 23a**, as parafinas encontram-se completamente solubilizadas a 80 °C. À medida que a temperatura foi reduzida, foi observada a precipitação dos cristais, resultando na formação de mais cristais (**Figura 23b**). O aumento no teor e tamanho de cristais foi registrado em temperaturas inferiores a 20 °C, como pode ser visto nas **Figuras 23c, d e e**. A completa transição estrutural, isto é, a formação do gel, pode ser vista quando a temperatura de 4 °C foi alcançada, onde pode ser observado uma alta concentração de cristais.

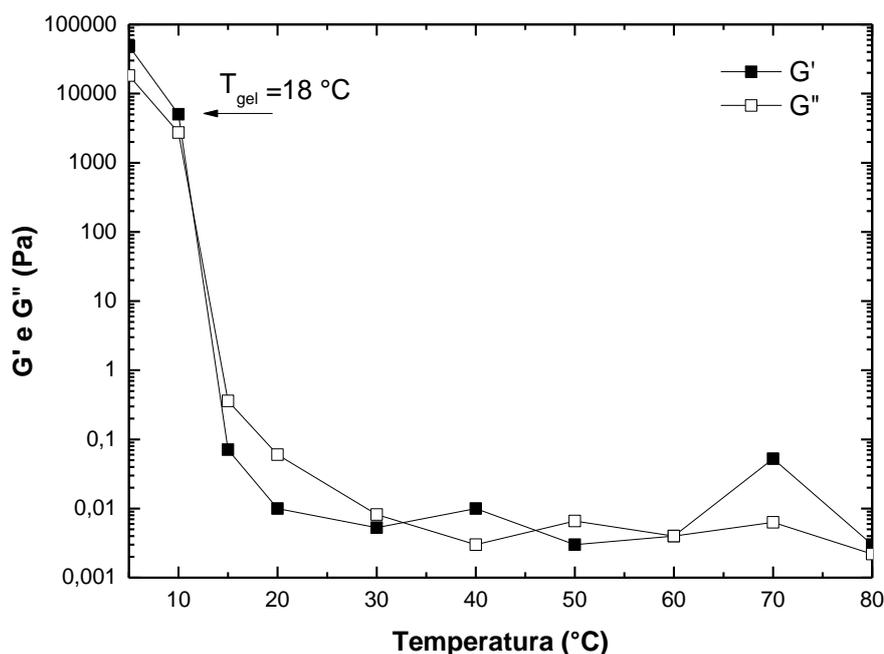


Figura 22: Evolução de G' e G'' do óleo modelo contendo 3% (em massa) de parafina MA em óleo *Spindle* como função da variação da temperatura.

O efeito do envelhecimento como função da temperatura para os óleos com 5 % (em massa) de parafina MA nos três solventes utilizados (octano, óleo *Spindle* e

tolueno) pode ser visto na **Figura 24**. Uma leve inclinação no início da curva pode ser observada para todos os sistemas considerados. Acredita-se que a taxa de resfriamento de 1 °C/min utilizada não proporcionou a completa cristalização das parafinas. Contudo, à medida que o sistema foi mantido na temperatura de 4 °C, foi observada a estabilização das curvas, indicando que o processo de precipitação foi finalizado. De acordo com Venkatesan *et al.* (2005), a tensão de escoamento do sistema está diretamente ligada à velocidade de resfriamento e à cinética de precipitação. Quando altas taxas de resfriamento são utilizadas, o sistema não possui o tempo necessário para que os cristais precipitem e se organizem.

É possível observar o aumento nos valores dos módulos G' e G'' em função do solvente utilizado. Os maiores valores de G' e G'' foram observados para os sistemas preparados com o óleo *Spindle*, devido maior viscosidade apresentada pelo mesmo quando comparado com os outros dois solventes. Comportamento semelhante a este foi observado com ambas as parafinas. Alguns estudos sobre solubilidade de parafinas em diferentes solventes podem ser encontrados na literatura (Gudmundsson e Bott, 1977; Al-Ahmad *et al.*, 1989; Cordoba e Schall, 2001).

O processo de gelificação e a tensão de escoamento do óleo podem ser afetados pela natureza (macro ou microcristalina) e concentração da parafina, assim como pelo solvente utilizado. Os valores de T_{gel} e tensão de escoamento determinados para os óleos preparados com as parafinas MA e MI podem ser vistos na **Tabela 6**. As **Figuras 25** e **26** mostram o comportamento reológico durante a gelificação, as micrografias e o tamanho médio do cristal (R) dos óleos modelo contendo 5 % (em massa) das parafinas MA e MI, separadamente, em todos os solventes.

Como esperado, um aumento na elasticidade dos óleos (com ambas as parafinas) foi observado quando se elevou a concentração de 3 % para 5 % o óleo (**Tabela 6**). Observou-se que os óleos modelo preparados com a parafina MA proporcionaram a formação de géis com comportamento elástico mais intenso do que os preparados com a parafina MI (**Figuras 25** e **26**). Acredita-se que este fato esteja relacionado com o tipo de cadeia presente na estrutura da parafina MA, formada predominantemente por cadeias lineares, facilitando a cristalização e intensificando o comportamento sólido elástico do sistema.

A cristalização de materiais é principalmente favorecida pela estrutura química e pelas condições de cristalização. Cadeias lineares tendem a facilitar o processo de cristalização, pois promovem o empacotamento mais eficiente das cadeias durante o

processo, favorecendo o aumento das propriedades mecânicas, físicas e termodinâmicas características dos materiais sólidos. Quando há a presença de ramificações ou grupos laterais, a capacidade de cristalização é reduzida, pois o volume livre é maior entre as cadeias, havendo redução no entrelaçamento das cadeias e favorecendo a mobilidade (Canevarolo, 2002).

Foi observado que a parafina MI promoveu a formação dos géis em temperaturas mais elevadas do que nos géis obtidos por meio da parafina MA. Este fato pode ser atribuído à diferença nos tamanhos médios de cadeia, que foi uma diferença de 6,5 átomos de carbonos; bem como, ao teor de ramificação presente nas parafinas.

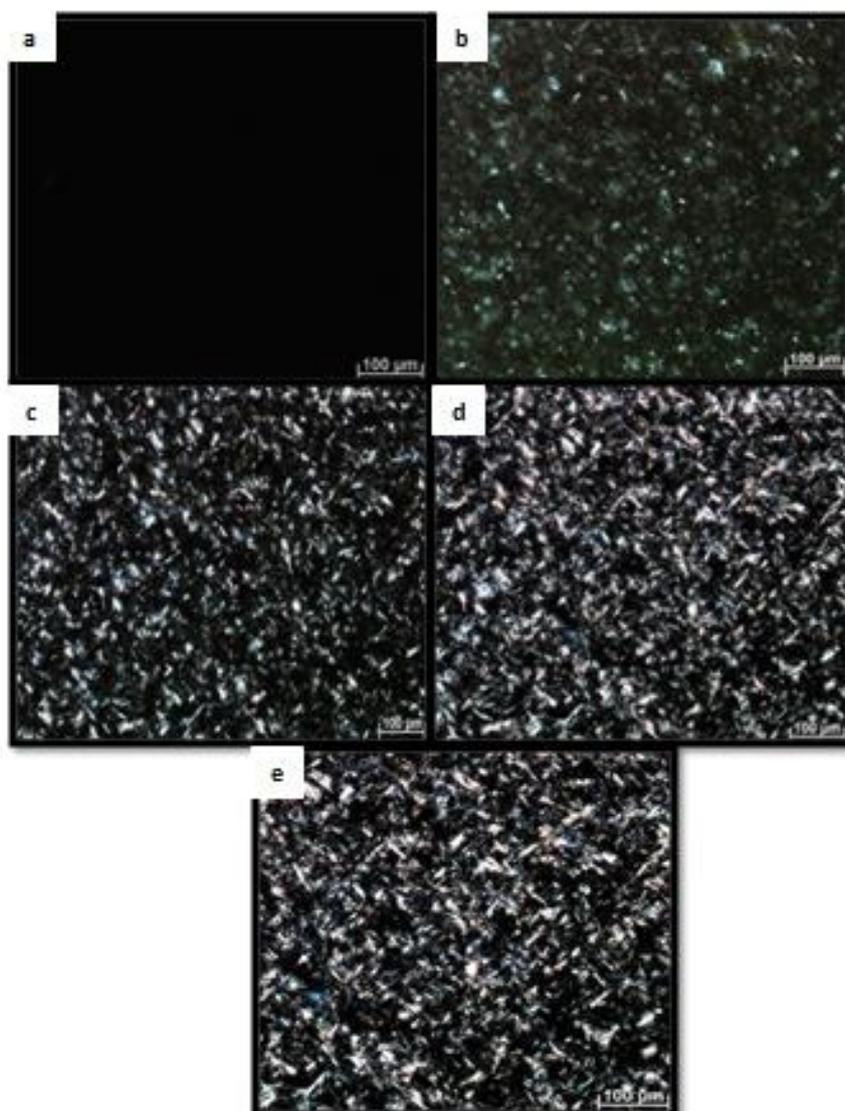


Figura 23: Micrografias da gelificação do óleo modelo contendo 3 % (m/m) de parafina MA em óleo *Spindle* em temperaturas distintas: (a) 80 °C, (b) 20 °C, (c) 15 °C, (d) 8 °C e (e) 4 °C.

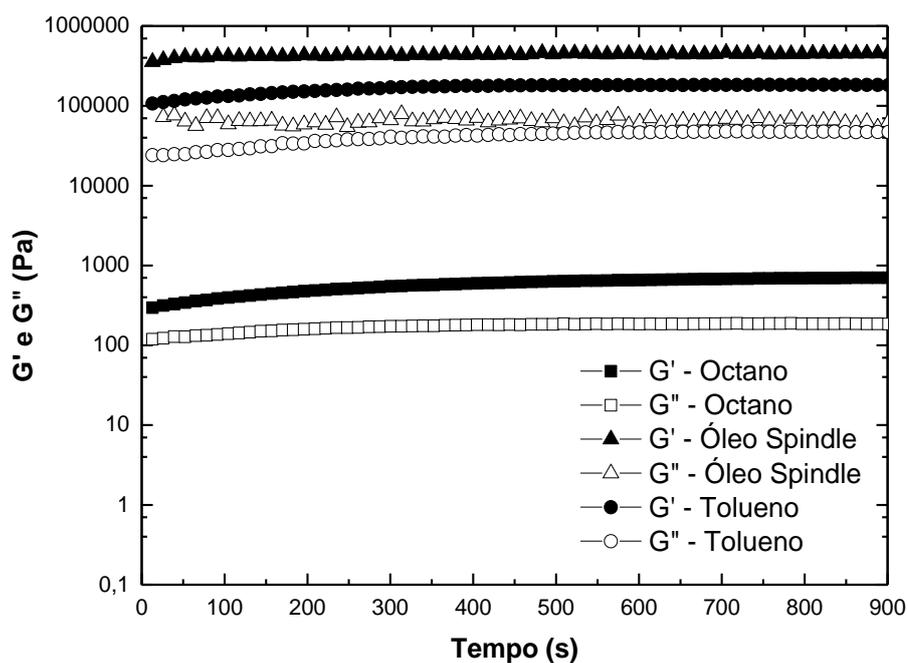


Figura 24: Efeito do envelhecimento sobre os óleos modelo contendo 5 % (em massa) de parafina MA a 4 °C em todos os solventes utilizados (octano, óleo *Spindle* e tolueno).

Tabela 6: Dados de Temperatura de gelificação (T_{gel}) e tensão de escoamento (σ) para os óleos preparados com as parafinas MA e MI.

Composição	Solvente	Parafina				
		Concentração de parafina	MA		MI	
			T_{gel} (°C)	σ (Pa)	T_{gel} (°C)	σ (Pa)
Óleo 1	Octano	3%	12,1	1,2		
Óleo 2		5%	18,4	15,1		
Óleo 3		3%			31,4	0,2
Óleo 4		5%			41,6	2,2
Óleo 5	Óleo <i>Spindle</i>	3%	12,3	>100		
Óleo 6		5%	18,2	>100		
Óleo 7		3%			36,4	9,8
Óleo 8		5%			44,7	42,3
Óleo 9	Tolueno	3%	11,3	58,3		
Óleo 10		5%	12,3	**		
Óleo 11		3%			30,9	0,4
Óleo 12		5%			35,7	1,4

**Fora dos limites de detecção

O solvente apresenta um papel muito importante na gelificação das parafinas, pois sua estrutura química pode afetar a velocidade de cristalização. Solventes com cadeias lineares favorecem a formação de cristais maiores, enquanto que solventes aromáticos é observado uma redução no tamanho do cristal (Senra *et al.*, 2015).

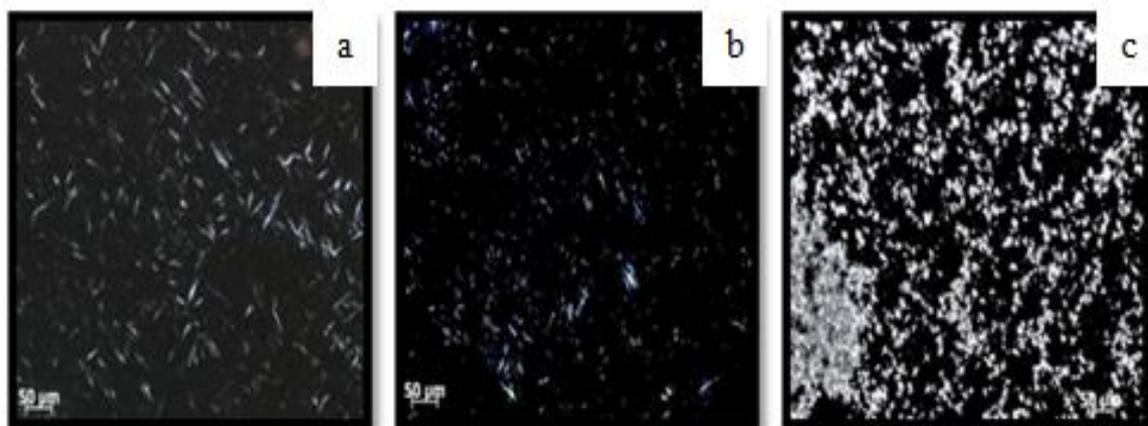
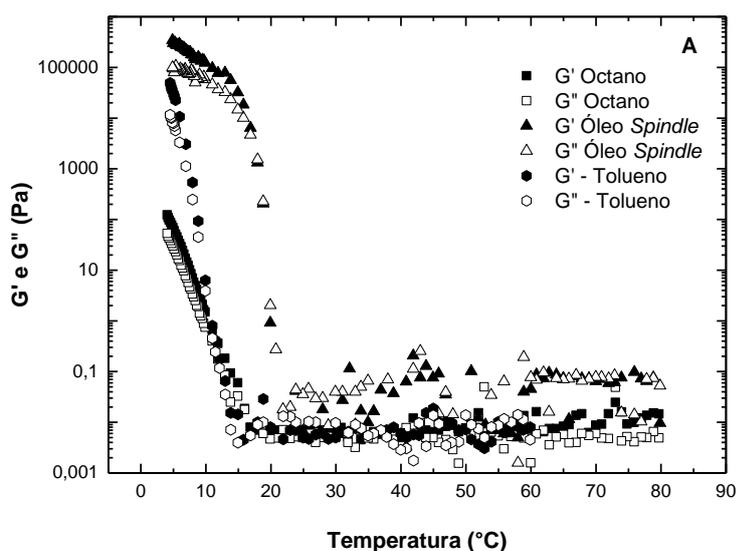
Os géis formados com as parafinas MA e MI com octano e óleo *Spindle* apresentaram valores de T_{gel} similares. Provavelmente este fato esteja ligado a semelhança química e estrutural entre o solvente e as parafinas. Foi observado que os valores de T_{gel} obtidas para o sistema contendo tolueno e a parafina (MA e MI) foi inferior aos obtidos com os outros solventes estudados (**Tabela 6**). Esta redução pode está relacionada com a diferença de polaridade entre as parafinas e o solvente e com grupo CH_3 presente no tolueno que pode não ter sido bem acomodado durante a formação do gel.

Todos os sistemas preparados neste estudo apresentaram valores de tensão de escoamento diferentes. Géis com tensão de escoamento menores foram obtidos com o octano. Acredita-se que esta redução nos valores de G' e G'' estejam relacionadas com a solubilização da parafina neste solvente. Entretanto, os sistemas preparados com óleo *Spindle* apresentaram módulo elástico muito elevado (**Figuras 25 e 26**), devido à ampla distribuição no tamanho das cadeias apresentada tanto pelo o óleo *Spindle* quanto pela parafinas. Para os óleos preparados com tolueno, foram registrados os menores valores de σ para as parafinas Apesar de ter sido observado uma grande quantidade de parafina precipitada (**Figuras 25 e 26**), o tamanho dos cristais eram pequenos, desfavorecendo a formação de uma rede resistente a deformação.

Como esperado, a parafina MI formou cristais menores, devido ao alto teor de ramificações presente na estrutura. Os sistemas formados com tolueno apresentam cristais menores para ambas as parafinas. Os maiores cristais foram obtidos nos sistemas preparados com octano. A taxa de resfriamento foi mesma para todos os sistemas em estudo, igual a $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, provavelmente este fato está relacionado com a capacidade de solubilização das parafinas nesse solvente associada a taxa de cristalização.

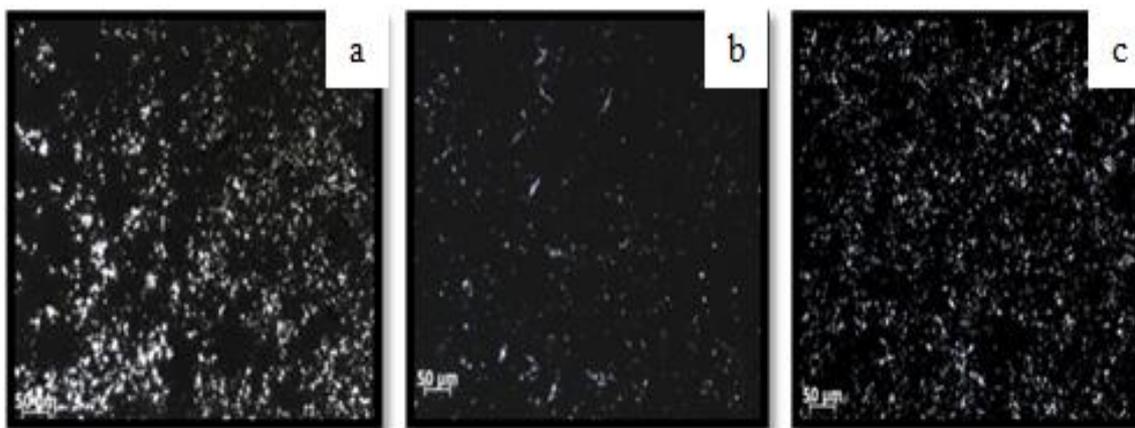
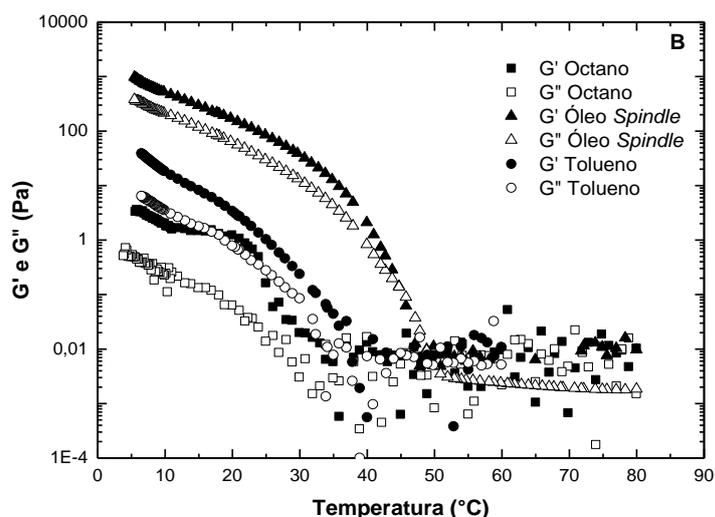
A variação na composição e teor de parafina presente no petróleo é um dos parâmetros que dificultam o entendimento do processo de gelificação das parafinas. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo são classificados genericamente em três classes: saturados (parafinas), insaturados (olefinas) e aromáticos. Cada tipo de hidrocarboneto, isoladamente, pode ser considerado como uma substância simples e apresenta um

comportamento característico. No entanto, quando ocorre a mistura desses hidrocarbonetos, um comportamento diferente pode ser observado. Para compreender melhor influência de misturas de parafinas na tensão de escoamento, óleos modelo foram preparados a partir da mistura com diferentes composições das parafinas MA e MI nos três solventes. A **Tabela 7** apresenta os valores médios da T_{gel} e da tensão de escoamento para as misturas 50/50 (MA/MI) e 70/30 (MA/MI) nos diferentes solventes.



Solvente	Octano	Óleo Spindle	Tolueno
R_{MA} (μm)	22,25	16,20	14,54

Figura 25: Resultados dos ensaios reológicos durante o processo de gelificação dos óleos modelo contendo 5 % (em massa) das parafinas MA. Micrografias e tamanho médio do cristal dos sistemas: octano (a), óleo Spindle (b) e tolueno (c) a 25 °C.



Solvente	Octano	Óleo Spindle	Tolueno
R_{MI} (μm)	12,25	11,76	5,12

Figura 26: Resultados dos ensaios reológicos durante o processo de gelificação dos óleos modelo contendo 5% (em massa) das parafinas MI. Micrografias e tamanho médio do cristal dos sistemas: octano (a), óleo *Spindle* (b) e tolueno (c) a 25 °C.

Como observado para os óleos preparados a partir das parafinas isoladas, independentemente do solvente utilizado, à medida que se aumentou a concentração de parafina no sistema, um aumento na T_{gel} e na tensão de escoamento foi registrado. Na maioria dos óleos o aumento de MI na proporção da mistura parafínica provocou o aumento na T_{gel} . A presença de ramificações na parafina MI favorece a formação do gel em temperaturas mais elevadas, porém reduz sua resistência (tensão de escoamento). Quando a porcentagem da parafina MI foi reduzida na mistura, observou-se a redução nos valores da T_{gel} e o aumento no comportamento elástico. Como discutido anteriormente, a parafina MA apresenta um teor de alcanos lineares de 77,89 %, o que

facilita a cristalização do óleo, garantindo, assim, um aumento na elasticidade do sistema.

O tipo de solvente usado foi mais impactante na determinação da tensão de escoamento das misturas. Os óleos modelo preparados com óleo *Spindle*, em ambas as proporções de misturas parafínicas estudadas, apresentaram os maiores valores de tensão de escoamento. Possivelmente este fato está relacionado a semelhança química e estrutural destes sistemas. Os óleos preparados com octano e tolueno apresentaram valores de tensão de escoamento próximos. O aumento da parafina MA nesses sistemas não influenciou significativamente na tensão de escoamento. Provavelmente, isto esteja relacionado ao poder de inchamento da parafina MA nestes solventes. As **Figuras 16 e 17**, páginas 34 e 35, respectivamente, mostram que a parafina MA apresentou melhor solubilidade em octano e tolueno. Possivelmente estes sistemas apresentam uma taxa de cristalização baixa, impedindo o crescimento dos cristais e a formação de agregados; isto é, o sistema não atingiu o estado de saturação, resultando em valores de tensão de escoamento mais baixos.

Tabela 7: Valores médios da T_{gel} e da tensão de escoamento para as misturas parafínicas.

Solvente	Razão MA/MI	[Parafina] (m/m)	T_{gel} (°C)	σ (Pa)
<i>Octano</i>	50/50	3%	19	0,2
		5%	32	2
		7%	38	10
	70/30	3%	25	0,4
		5%	29	3
		7%	31	10
<i>Óleo Spindle</i>	50/50	3%	30	13
		5%	32	75
		7%	38	349
	70/30	3%	16	15
		5%	27	171
		7%	33	**
<i>Tolueno</i>	50/50	3%	26	1
		5%	34	10
		7%	33	23
	70/30	3%	24	0,9
		5%	29	11
		7%	30	16

**Fora dos limites de detecção

3.3.3. Determinação da TIAC por NIR

Na **Figura 27** podem ser vistos os espectros de NIR para o óleo modelo contendo 5 % em peso da parafina MI solubilizada em óleo *Spindle* obtidos entre 60 °C a 46 °C. Os espectros são apresentados como gráficos de absorvância versus comprimento de onda (na região de 2500 a 1000 nm) e foram gerados em intervalos decrescentes de temperatura (a cada 2 °C). A temperatura inicial de análise foi pré-determinada de acordo com o ponto de ebulição de cada solvente, sendo estabelecido 60 °C para os óleos preparados com octano e tolueno e 80 °C para os preparados com óleo *Spindle*.

Por NIR a TIAC é determinada pela mudança de linha de base, isto é, à medida que os cristais parafínicos precipitam há uma alteração na linha de base para valores de absorvância maiores. Para fins ilustrativos, a região de comprimento de onda entre 1600 a 1000 nm foi selecionado para uma melhor visualização da determinação da TIAC. Nenhuma alteração da linha de base foi observada no intervalo entre 80 °C a 58°C, mostrando a ausência de cristais precipitados no meio. A primeira evidência de precipitação de parafina no óleo foi observada a 56 °C, quando se notou uma suave elevação de toda a região espectral do NIR. Um maior deslocamento da linha de base foi notado com o decaimento da temperatura, sugerindo o aumento da concentração de parafina precipitada no sistema. De acordo com Paso *et al.* (2009), o processo de cristalização é provavelmente homogêneo, pois não há impurezas no sistema, levando à nucleação lenta.

Na **Tabela 8** são encontrados todos os valores de TIACs determinados para todos os óleos preparados neste estudo. Como esperado, foi observado um aumento nos valores da TIAC para óleos preparados em maiores concentrações de ambas as parafina. Todavia, notou-se que para uma mesma concentração de parafina, os óleos preparados com a parafina MI apresentaram valores de TIAC superiores aos óleos preparados com a parafina MA. Como vem sendo discutido ao longo deste capítulo, a parafina MI favorece a formação de cristais em temperaturas mais elevadas devido ao teor de ramificação em sua estrutura.

Em relação ao solvente, foi notado que os óleos preparados com o óleo *Spindle* foram os que apresentaram os maiores valores de TIAC. Acredita-se que estes sistemas se formaram rapidamente e a nucleação tenha sido espontânea. Os valores de TIAC da parafina MA com octano e tolueno foram inferiores aos obtidos como óleo *Spindle*.

Como mencionado anteriormente, a parafina MA apresentou uma maior solubilidade nestes solventes, o que dificultou o crescimento dos cristais.

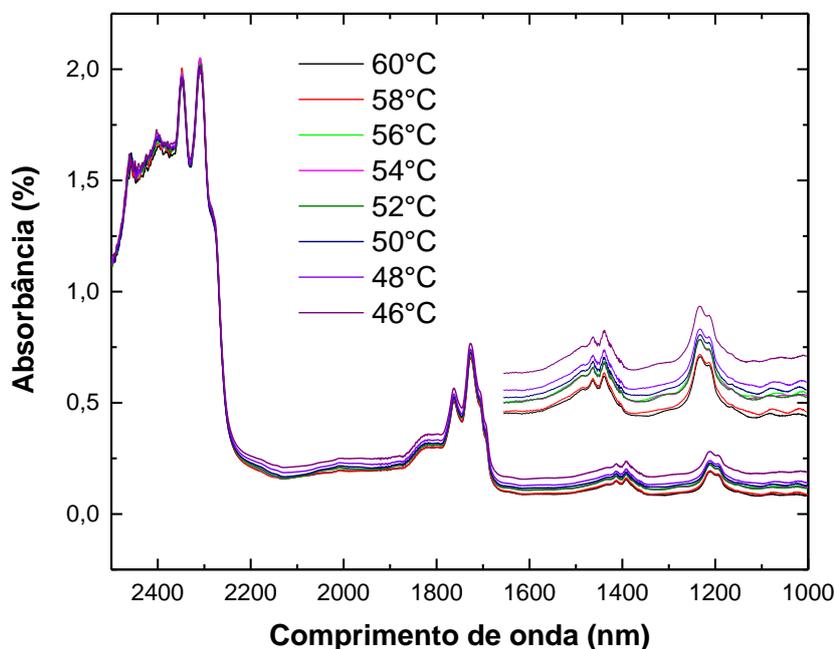


Figura 27: Espectros de NIR para o óleo modelo preparado com a parafina MI solubilizada em óleo *Spindle* no intervalo de temperatura de 60 °C a 46 °C.

Tabela 8: Valores de TIACs obtidos para todos os óleos modelos.

Composição	Solvente	Parafinas		TIAC (°C)
		MA (% m/m)	MI (% m/m)	
Óleo 1	Octano	3		27
Óleo 2		5		35
Óleo 3			3	46
Óleo 4			5	48
Óleo 5	Óleo <i>Spindle</i>	3		45
Óleo 6		5		50
Óleo 7			3	53
Óleo 8			5	56
Óleo 9	Tolueno	3		27
Óleo 10		5		--*
Óleo 11			3	38
Óleo 12			5	38

*Não foi possível determinar a TIAC deste óleo.

3.4. Comentário Finais

O principal objetivo da primeira etapa do trabalho foi determinar as diferenças estruturais e caracterizar o processo de gelificação que envolve as parafinas macro e microcristalinas. Com base nesse estudo, pode-se avaliar e entender como a estrutura da parafina afeta a cinética de gelificação e as propriedades de óleos modelo preparados em diferentes solventes. As técnicas de RMN ^{13}C e ^1H , DSC, DRX, CG foram de fundamental importância para caracterização apropriada das parafinas.

As parafinas MA e MI apresentaram distribuições de tamanho de cadeias e teores de ramificação diferentes, afetando tanto o comportamento térmico quanto a cristalinidade. A parafina MA apresentou distribuição de cadeias e faixa de fusão mais estreita que as observadas para a parafina MI. Estes resultados confirmaram que a parafina MA é uma parafina macrocristalina e a parafina MI é microcristalina. A solubilidade das parafinas foi acompanhada por testes de inchamento em diferentes solventes; sendo possível avaliar a afinidade das parafinas por cada solvente. A melhor interação entre o par parafina/solvente foi observada com o solvente octano; além da afinidade química, o octano possui cadeias lineares e curtas, o que facilita sua penetração entre as cadeias parafínicas. O óleo *Spindle* e o tolueno também apresentam boa interação com as parafinas.

A principal técnica utilizada para se acompanhar e determinar as propriedades de géis foi a reologia. A elaboração do protocolo experimental, a determinação de parâmetros de análise e a geometria são pontos de extrema importância para ponderar as transições que ocorrem no meio com a alteração da temperatura.

Todos os óleos preparados formaram gel, e isto foi comprovado pela observação da temperatura de gelificação. A temperatura de gelificação está diretamente ligada à concentração de parafina, tipo de parafina (macrocristalina e microcristalina) e ao solvente utilizado; sendo esta afetada principalmente pela concentração e tipo de parafina. Os géis preparados com a parafina MI apresentaram as maiores temperaturas de gelificação. Este fato foi atribuído ao comportamento térmico apresentado pela parafina; a parafina MI apresentou valores de temperatura de cristalização mais elevados, formando géis em temperaturas mais elevadas.

Foi observado que todos os géis formados com a parafina MA apresentaram valores de G' (módulo elástico) e tensão de escoamento superiores aos observados para

os géis obtidos com a parafina MI. Estes valores estão associados ao formato, quantidade e tamanho dos cristais presentes no sistema. Tensões de escoamento mais elevadas foram obtidas com os géis preparados com óleo *Spindle* ; este fato está ligado à distribuição de cadeia apresentada pelo solvente. Os géis formados com octano apresentaram tensão de escoamento com valores mais baixos. Este comportamento foi atribuído a alta solubilidade das moléculas de parafina pelo octano.

A morfologia dos cristais foi observada por microscopia óptica por meio da técnica de luz polarizada. Como esperado, a parafina MA apresentou cristais em formato de agulha e a MI em forma de placa. Estes resultados estão de acordo com os dados apresentados na literatura.

A técnica de NIR se mostrou eficiente na determinação da TIAC dos óleos modelos. Para que os valores de TIAC sejam obtidos é necessário que um banho de refrigeração seja acoplado a um béquer e a sonda de medição do NIR seja imersa no mesmo. A determinação da TIAC por NIR está associada ao deslocamento da linha de base para valores de absorbância maiores à medida que a temperatura é reduzida. A TIAC foi principalmente afetada pelo tipo de parafina. Todos os óleos preparados com a parafina MI apresentaram valores de TIAC mais elevados. Em todos os sistemas preparados foi observado que o aumento da concentração de parafina deslocava a linha de base para valores de absorbância mais elevados em temperaturas mais altas. Este resultado já era esperado, uma vez que o aumento da concentração de parafina altera o valor da TIAC. O solvente apresentou um papel secundário; foi observado que o óleo *Spindle* promoveu a formação de cristais em temperaturas mais elevadas com ambas as parafinas. Acredita-se que este fato está diretamente ligado a distribuição de carbono apresentada pelo solvente.

Capítulo IV

4.1 Emulsão: Definição e Classificação

Quando dois líquidos imiscíveis são colocados em contato, há uma tendência para que estes se dispersem um no outro na forma de gotículas. Esta dispersão coloidal é chamada de emulsão (Calderon *et al.*, 2007; Schramm, 2014). O processo responsável pela formação de emulsão é denominado de emulsificação. O trabalho gerado pode ser definido como o produto entre a área interfacial formada e a tensão interfacial (Wong *et al.*, 2015). Por serem termodinamicamente instáveis, as emulsões tendem a retornar ao estado inicial para minimização da energia livre de Gibbs associada à da área interfacial, favorecendo à coalescência das gotas (Calderon *et al.*, 2007).

As emulsões podem ser utilizadas em diferentes aplicações e, por este motivo, são estudadas em diferentes áreas, como: na indústria de alimentos, na indústria farmacêutica e clínica, na indústria de cosméticos e na indústria de petróleo (Garti, 1997, Okochi e Nakano, 2000, Lee *et al.*, 2004, Schramm, 1992; Rousseau e Hodge, 2005). As emulsões podem ser classificadas em função da polaridade da fase contínua (fase externa) e da fase dispersa (fase interna). Assim, as emulsões podem ser classificadas como emulsões de óleo em água (O/A), quando a fase interna é o óleo; ou emulsões água em óleo (A/O), quando a fase interna é a água (Filho, 2010; Almeida, 2014). As emulsões múltiplas consistem em gotículas suspensas em gotas maiores que, por sua vez, estão suspensas numa terceira fase. Estes sistemas podem ser do tipo água em óleo em água (A/O/A) ou óleo em água em óleo (O/A/O) (Britto, 2013; Wong *et al.*, 2015). A formação de emulsões múltiplas pode estar ligada à intensidade da agitação aplicada; ou seja, quanto maior é a perturbação aplicada a um sistema, maior é a probabilidade de que se forme uma emulsão múltipla, a partir de emulsões do tipo A/O ou O/A. Por serem emulsões mais estáveis, as emulsões múltiplas são mais difíceis de separar (Britto, 2013). A **Figura 28** apresenta de forma esquemática os tipos de emulsões mencionados.

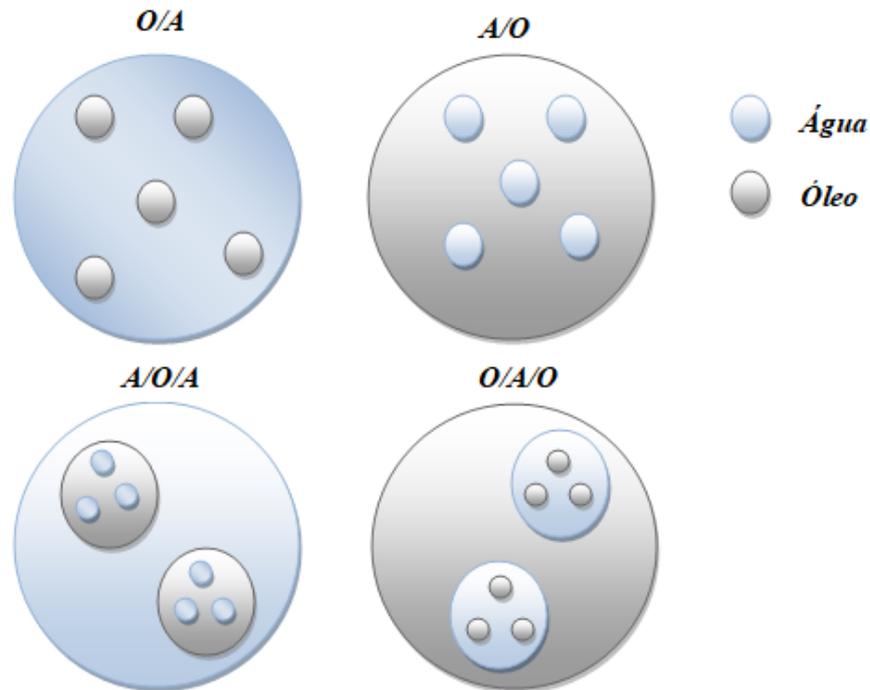


Figura 28: Tipos de emulsões.

4.2 Emulsão de Petróleo

Uma grande quantidade de água pode ser produzida durante a extração do petróleo. Devido ao alto cisalhamento, emulsões estáveis do tipo água-em-óleo (A/O) podem ser formadas durante a etapa de produção (Farah *et al.*, 2005). O tipo de emulsão formada é determinada, principalmente, pelas forças de interação polar existentes entre as fases e as moléculas e pela estrutura molecular dos constituintes. As forças de interação polar dependem da natureza das moléculas polares presentes no petróleo, que interagem com a água (fase polar). A estrutura molecular está relacionada com a configuração dos grupos apolares presentes nas moléculas, como no caso de moléculas que apresentam grupos alquilas ramificados ou estruturas com anéis (Piroozian *et al.*, 2016).

A compreensão do processo de formação de emulsões vem sendo aprimorada ao longo dos anos. Diversos estudos foram e têm sido direcionados a entender os mecanismos de formação de emulsões correlacionado à composição do óleo (presença de asfalto, resina, ácidos naftênicos e parafina), do teor de água e da temperatura.

Os asfaltos representam a fração mais polar do petróleo e possuem massas moleculares elevadas. São formados por anéis aromáticos policondensados, ligados a

cadeias ou anéis alifáticos, podendo conter grupos funcionais ácidos e básicos e elementos como enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais, como vanádio e níquel (Britto, 2013). Quanto à solubilidade, os asfaltenos são insolúveis em solventes alifáticos (tais como pentano, hexano e heptano) e muito solúveis em solventes aromáticos, tais como benzeno, tolueno e xileno (Thomas, 2001; Jarque, 2012).

Asfaltenos e resinas são considerados emulsificantes naturais presentes no petróleo. De acordo com Canevari (1982), estes componentes depositam-se na superfície das gotas e formam um filme rígido na interface A/O, dificultando a coalescência. Fingas (2014) relatou que os asfaltenos são os principais responsáveis pela estabilização de emulsões A/O e que as resinas são responsáveis pela solvatação dos asfaltenos. Alguns estudos relataram que os agregados de asfaltenos apresentam um efeito de estabilização muito maior do que o efeito de estabilização observado com moléculas isoladas de asfaltenos presente no petróleo bruto (Britto, 2013).

Alguns pesquisadores mostraram que o principal parâmetro que controla a formação de emulsão é o aumento da turbulência ou a intensidade da adição de energia no meio. A turbulência desempenha um papel relevante na distribuição e mistura das fases no sistema A/O, afetando tanto a coalescência quanto a quebra das emulsões (Wong *et al.*, 2015).

Jonnsen e Ronningsen (2003) realizaram um estudo sobre a viscosidade de emulsões A/O sob condições de fluxo pressurizado (1-100 bar) e a temperaturas controladas, usando sete petróleos (variando entre petróleo leves a pesados) do Mar do Norte. Os testes foram realizados variando a temperatura de 50 a 70 °C, a velocidade de escoamento variou de 0,7 m/s a 3 m/s, o teor de água de 0 a 90% em massa e a pressão de produção de 12 a 100 bar. O método é mostrado como uma maneira útil de obter estimativas da viscosidade da emulsão para sistemas de óleo vivo em um aparelho de escala relativamente pequena. Os resultados indicaram que, embora a viscosidade dos petróleos fossem bastante diferentes, as mudanças na viscosidade das emulsões A/O eram pequenas para teores de até 70% de água.

As propriedades das emulsões A/O, tais como densidade, condutividade térmica, ponto de fluidez e viscosidade, são diferentes das propriedades do petróleo e da água, quando consideradas de formas isoladas. Em particular, a viscosidade da emulsão pode ser alterada de acordo com o teor de água e a modificação da temperatura (Farah *et al.*, 2005; Piroozian *et al.*, 2016).

Farah *et al.* (2005) avaliaram as correlações existentes entre a viscosidade, a fração de água e a temperatura em emulsões do tipo A/O preparadas a partir de petróleos distintos com diferentes taxas de cisalhamento. Tanto para o petróleo quanto para as emulsões, observou-se um comportamento Newtoniano em temperaturas superiores à TIAC. O aumento da capacidade de deformação das emulsões foi verificado, à medida que o volume da fração de água foi aumentado. Para temperaturas abaixo da TIAC, um comportamento de fluido de Bingham foi registrado, tanto para o petróleo quanto para as emulsões.

Piroozian *et al.* (2016) investigaram a influência da fração de água na TIAC de emulsões do tipo A/O. A **Figura 29** apresenta um termograma do petróleo bruto e de uma emulsão contendo 50% de água. Como pode ser visto, há uma mudança brusca no perfil das curvas usadas para caracterização da TIAC da emulsão e do petróleo. A variação da linha base está relacionada com a presença das gotas de água. Também foi observado que a emulsão apresentou cristais maiores e uma taxa de cristalização mais lenta. Os autores relacionaram este fato à presença das gotas de água no sistema. As gotas podem atuar como núcleos, favorecendo a uma cristalização heterogênea, formando cristais maiores e imperfeitos.

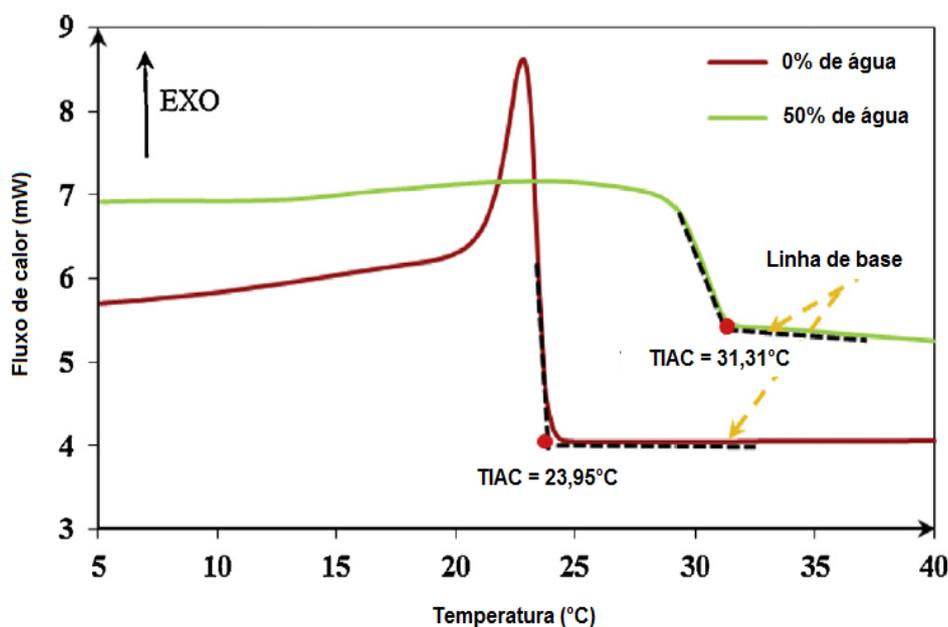


Figura 29: Determinação da TIAC do petróleo bruto e de uma emulsão (Piroozian *et al.*, 2016).

4.3 Estabilidade de emulsão de Petróleo

Entender as características de formação e estabilidade das emulsões formadas durante a produção do petróleo constitui um problema relevante para a indústria petrolífera. O conhecimento prévio sobre a estabilidade das emulsões auxilia a formulação de estratégias de garantia de escoamento para problemas associados à separação de água e à formação de hidrato de gás. Durante a etapa da produção, os fluidos produzidos podem transitar por diferentes condições de fluxo (como através de bombas, reduções e expansões e perfurações), afetando tanto a formação como a estabilidade das emulsões (Aichele *et al.*, 2014).

A estabilidade das emulsões pode ser definida como a resistência que as gotas de água oferecem ao fenômeno de coalescência (Wong *et al.*, 2015; Britto, 2013). As emulsões de petróleo apresentam alta estabilidade, podendo permanecer emulsificadas por muitos anos. A presença de um filme interfacial rígido entre a gota da água e a fase contínua depende do percentual mássico de emulsificante naturais, do percentual mássico de componentes aromáticos, dos módulos elástico e viscoso e do tempo de envelhecimento da emulsão (Wong *et al.*, 2015; Britto, 2013).

A estabilidade da emulsão pode ser afetada pela associação das resinas com os asfaltenos. Zaki *et al.* (2000) avaliaram o efeito da presença de asfaltenos e resinas na estabilidade de emulsão A/O parafínica a partir de um óleo modelo contendo 20% em massa de parafina solubilizada em decalina. Os autores observaram que o tamanho da gota de água estava correlacionado à concentração de asfalteno. Também foi relatado que as resinas, de forma isolada, não apresentaram capacidade para estabilizar a emulsão. Entretanto, as resinas se mostraram eficientes na alteração das características dos cristais parafínicos. Em particular foi observada uma mudança no ponto de fluidez do óleo modelo na presença das resinas. Os autores acreditam que a capacidade de modificar os cristais esteja relacionada com o tamanho das cadeias das resinas, que são inferiores às cadeias dos asfaltenos. A **Tabela 9** apresenta os dados de medida de tamanho de gota e ponto de fluidez obtidos no trabalho.

Ortega *et al.* (2010), utilizou ensaios de microreologia e relataram que as moléculas de asfalteno e resina encontravam-se na interface da gota, o que garantia a estabilidade da emulsão. Também mostraram que as resinas isoladas não apresentaram capacidade de formar uma emulsão estável. Em 1993, Nghiem *et al.*, por meio de

modelos matemáticos, propuseram que o filme formado na interface A/O é devido a presença de agregados de asfaltenos e resinas na superfície das gotas.

Tabela 9: Tamanho de gota e ponto de fluidez para as emulsões A/O contendo parafina (adaptada de Zaki et al., 2000).

Medidas do tamanho de gota como função da concentração de asfaleno			
<i>Emulsão</i>	<i>[asfaleno] (% mássico)</i>	<i>[resina]</i>	<i>Tamanho da gota (μm)</i>
A	1	----	2,754
B	0,5	----	3,066
C	0,25	----	13,750
Medida do PF em função da presença de resina			
<i>Emulsão</i>	<i>[asfaleno] (% mássico)</i>	<i>[resina] (% mássico)</i>	<i>PF ($^{\circ}\text{C}$)</i>
D	----	----	24
E	1	----	24
F	----	1	18
G	1	1	21
H	0,5	1	18

Maia *et al.* (2012), avaliaram a relação entre as propriedades viscoelásticas de uma emulsão A/O com o envelhecimento. Testes no modo oscilatório foram realizados com as emulsões frescas e durante 60 dias, com intervalos de 15 dias. Os autores correlacionaram a estabilidade com o comportamento elástico das emulsões. As emulsões mais estáveis foram as que continham um maior teor de asfaleno, resultando em um módulo elástico elevado. Por serem moléculas anfifílicas, devido a presença de cadeias hidrocarbônicas variadas e grupamentos carboxila, a presença de ácidos naftênicos também pode favorecer a estabilidade das emulsões (Clemente *et al.*, 2003).

Outra forma de analisar a estabilidade de emulsões de petróleo é quanto à presença de parafina. A temperaturas inferiores à TIAC, as parafinas precipitam e podem interagir com a interface água/óleo, fazendo com que a emulsão se torne estável e não se quebre facilmente (Plasencia *et al.*, 2013; Zaki *et al.*, 2000). Os mecanismos de estabilização relacionados à interação parafina/resina/asfaleno em emulsão A/O ainda não são claramente conhecidos.

Os métodos utilizados para acompanhar a estabilidade das emulsões podem ser visuais (“*Bottle Test*”) e não visuais (tamanho de gota, reologia, medidas de campo elétrico crítico e análise de RMN). Geralmente, os métodos visuais necessitam de um longo intervalo de tempo para que os resultados sejam avaliados. Dessa forma, meios

externos, resultantes da aplicação de campo centrífugo e elétrico, são geralmente utilizados para acelerar o processo (Charin, 2012).

Atualmente, os principais métodos para desestabilização de emulsões do tipo A/O são tratamento químico, métodos mecânicos, separação gravitacional, centrifugação, ajuste de pH, tratamento eletrostático, filtração, tratamento térmico, separação por membrana e radiação por micro-ondas (Maia, 2010). A quebra de emulsões pode ser realizada por diferentes mecanismos, como, cremação, sedimentação, floculação e coalescência, como ilustrados na **Figura 30** (Almeida, 2014).

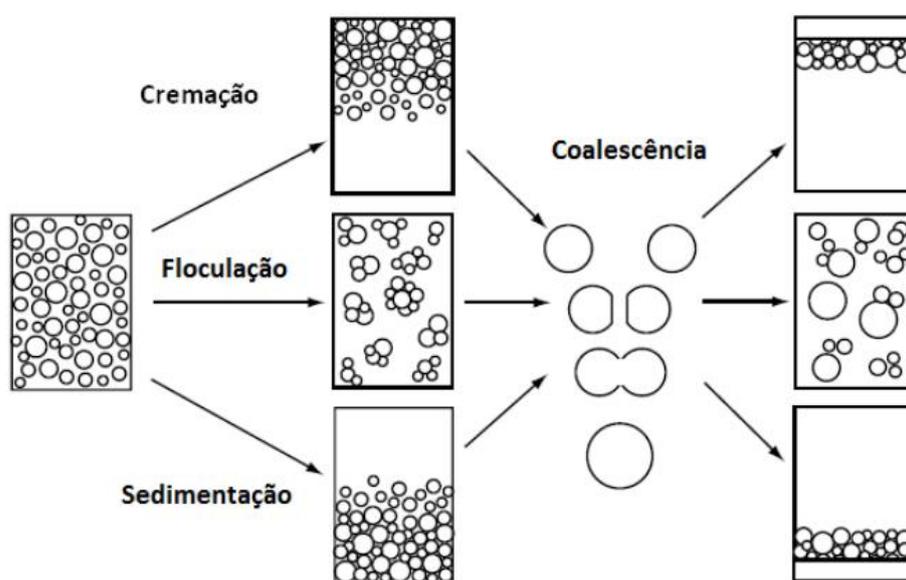


Figura 30: Mecanismos de desestabilização de emulsões. Note que processos diferentes podem ocorrer simultaneamente (Adaptada de GOODWIN, 2004; e Lombardo, 2014).

4.4 Estabilidade de Emulsão em Função da Presença de Cristais

A utilização de partículas sólidas, tensoativos convencionais e polímeros como agentes estabilizantes de emulsões vem sendo aprimorada ao longo dos anos. Esses agentes devem garantir a formação de um filme ou barreira física sobre a superfície das gotas, favorecendo a estabilização da emulsão (Rousseau e Hodge, 2005). O conhecimento sobre o mecanismo de estabilização de emulsões por partículas sólidas foi abordado inicialmente por Pickering em 1907, têm sido demonstrado que partículas de sulfato de bário podiam atuar como agentes emulsificantes. Posteriormente,

diferentes investigações sobre a estabilidade de emulsões do tipo O/A e A/O foram realizadas (Rousseau e Hodge, 2005; Li *et. al.*, 2009).

Li *et al.* (2009) estudaram a estabilização de emulsões com partículas de argila (Laponita hidrofílica) e cristais de parafina. A estabilidade das emulsões e o mecanismo de estabilização foram avaliados como função da temperatura e da razão óleo/água. Devido a suas propriedades intrínsecas, como tamanho reduzido, estrutura lamelar e facilidade para formar agregados e estruturas reticuladas, a argila atua como um excelente estabilizante. A **Figura 31** mostra a redução no tamanho da gota e o aumento na estabilidade da emulsão como função do aumento da concentração de parafina. Os cristais parafínicos apresentaram morfologia em forma de placas e agulhas, com tamanho entre 10-50 μm . Os autores relataram que o aumento da concentração de parafina não alterou a viscosidade nem a tensão interfacial da emulsão. Entretanto, a estabilidade da emulsão foi afetada pela redução da temperatura. Esta observação levou os pesquisadores a acreditarem que, em temperaturas mais elevadas, as parafinas permanecem líquidas e não penetram nas gotas recém-formadas. No entanto, quando a emulsão é resfriada, a parafina inicia o processo de cristalização ao redor da gota, dificultando a coalescência

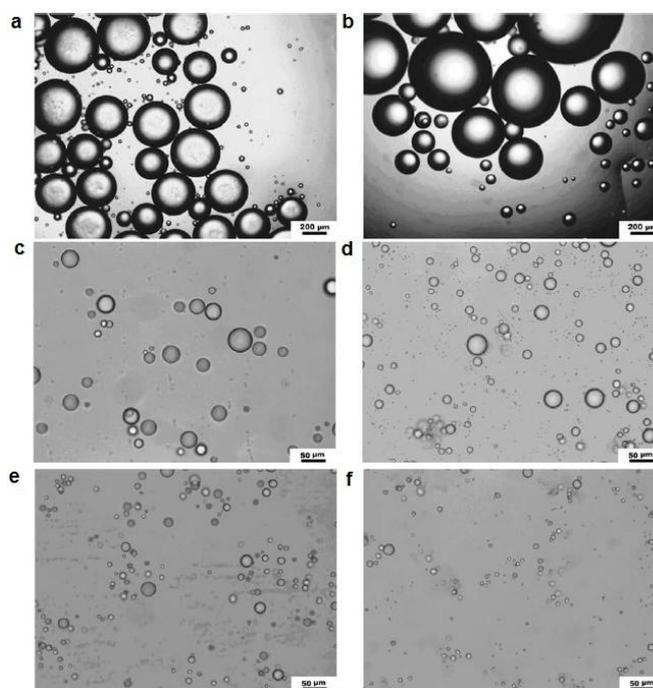


Figura 31: Micrografia de emulsões preparadas a 25°C com diferentes concentrações em mássica de parafina: 0% (a), 1% (b), 2% (c), 3% (d), 5% (e) e 8% (f) (Li *et. al.*, 2009).

A utilização do copolímero tribloco Synperonic F127 e de Tween 20 como agentes estabilizantes de emulsão A/O foi investigada por Avendaño-Gómez *et al.* (2012). As emulsões foram preparadas a partir de tetradecano e hexadecano dispersos em água. Nas emulsões preparadas com Tween 20, uma única curva com perfil gaussiano foi verificada durante o resfriamento, sugerindo que a cristalização da fase contínua ocorreu de forma separada e em diferentes temperaturas na fase dispersa. No entanto, um comportamento de cristalização seqüencial fracionado foi observado para as emulsões preparadas com Synperonic F127 (**Figura 32**). Este comportamento de cristalização levou os autores a proporem dois mecanismos de estabilização para estas emulsões, como apresentado na **Figura 33**. A primeira proposta de mecanismo (**Figura 33A**) revela que, devido à elevada tensão de cisalhamento, pode ocorrer a quebra da gota, ao passo que um mecanismo dinâmico de adsorção – dessorção do segmento PPO presente no Synperonic F127 é observado. Neste caso, o efeito de dessorção domina sobre o efeito da adsorção, pois a temperatura da solução micelar é de 4°C, favorecendo a formação de uma nova população de gotas. A segunda rota (**Figura 33B**) sugere que não ocorre a quebra das gotas, mas sim a ruptura da estrutura do Synperonic F127. Com o aumento da temperatura e durante a agitação da emulsão podem ser formadas regiões em que coexistem frações de surfactante vivo e óleo, favorecendo o encapsulamento do óleo nos domínios de surfactante.

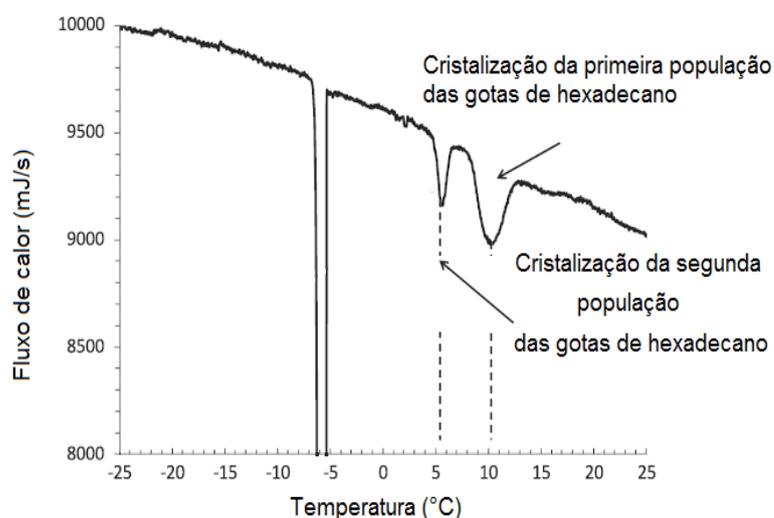


Figura 32: Termograma de resfriamento da emulsão de hexadecano em água estabilizada com 1g/L de Synperonic F127 (Avendaño-Gómez *et al.*, 2012).

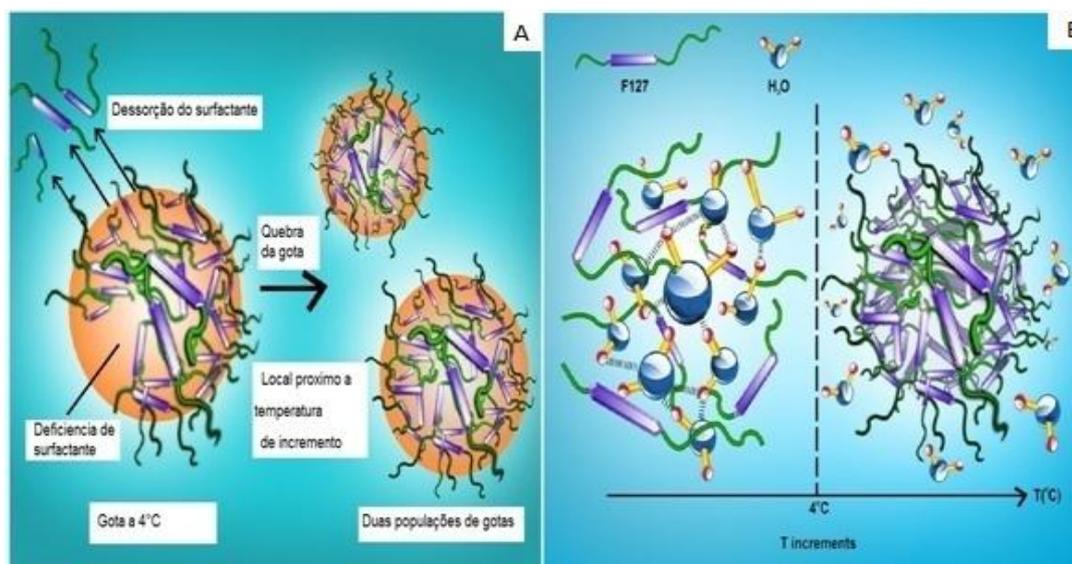


Figura 33: Mecanismos de formação das duas populações de gotas observadas nas emulsões estabilizadas com Synperonic F127 (Avendaño-Gómez *et al.*, 2012).

Atualmente, sabe-se que a estabilidade de emulsões também está relacionada com a molhabilidade do sólido (Hunter *et al.*, 2008). A relação entre a molhabilidade da partícula e a estabilidade da emulsão ocorre em função da preferência da partícula por um dos líquidos; isto é, da capacidade de adsorção da partícula na interface água/óleo. Devido ao caráter ativo da superfície, as partículas promovem a formação de uma camada sólida na interface, favorecendo o fenômeno de adsorção na interface e impedindo a coalescência (Rousseau e Hodge, 2005; Lucassen-Reyndres e Van DenTempel, 1962).

O ângulo de contato também pode influenciar o tipo de emulsão formada. Considerando que as medidas sejam realizadas com uma solução aquosa, para ângulo de contato inferior a 90°, a partícula tende a interagir preferencialmente com a fase aquosa do sistema, resultando em uma emulsão do tipo O/A. Ângulos de contato superiores a 90° indicam a interação preferencial da partícula com a fase oleosa e a formação de uma emulsão A/O. Para ângulo igual a 90°, diz-se que a partícula tem afinidade por ambas as fases; ou seja, é medido um possível ponto de inversão da emulsão. Para que uma emulsão seja considerada estável, é necessário que as partículas se organizem de forma a proteger a gota. Contudo, o tamanho, as propriedades e a concentração das partículas também são importantes para estabelecer o mecanismo de estabilização (Hunter *et al.*, 2008).

Outra fenômeno que influencia a estabilidade de emulsões a partir é a formação de uma rede cristalina (obtida possivelmente a partir de várias etapas altamente

complexas de cristalização). De acordo com Rousseau (2000), as emulsões O/A são tipicamente fluidas, enquanto as emulsões A/O apresentam características de sólido, já que maiores frações de material cristalino podem estar presente. Por serem sistemas instáveis, para que a estabilização seja alcançada faz-se necessário o uso de tensoativos.

A presença de cristais pode estabilizar ou desestabilizar uma emulsão, dependendo da localização dos cristais, se estão na fase contínua ou dentro das gotas. Quando presentes na fase contínua da emulsão, os cristais podem interagir com a interface, recobrando a superfície da gota, garantindo a estabilização. Cristais também podem se originar a partir da solidificação do tensoativo na interface, potencializando a estabilidade da emulsão (Lucassen-Reynders & van den Tempel, 1963).

Investigações sobre os mecanismos de estabilização em emulsões por partícula sólida foram desenvolvidos originalmente por Ramsden (1903) e por Pickering (1907); Lucassen-Reynders em 1962, juntamente com Van denTempel (1963) iniciaram os estudos sobre estabilização em emulsões A/O de alimentos por partículas sólidas (Ghosh e Rousseau, 2011; Hodge e Rousseau, 2003).

De acordo com Ghosh e Rousseau (2011), os mecanismos de estabilização de emulsões por partículas sólidas podem ser de três tipos básicos, como mostra a **Figura 34**: Pickering (**Figura 34A**), por formação de uma rede (**Figura 34B**) e pela combinação dos dois mecanismos (**Figura 34C**).

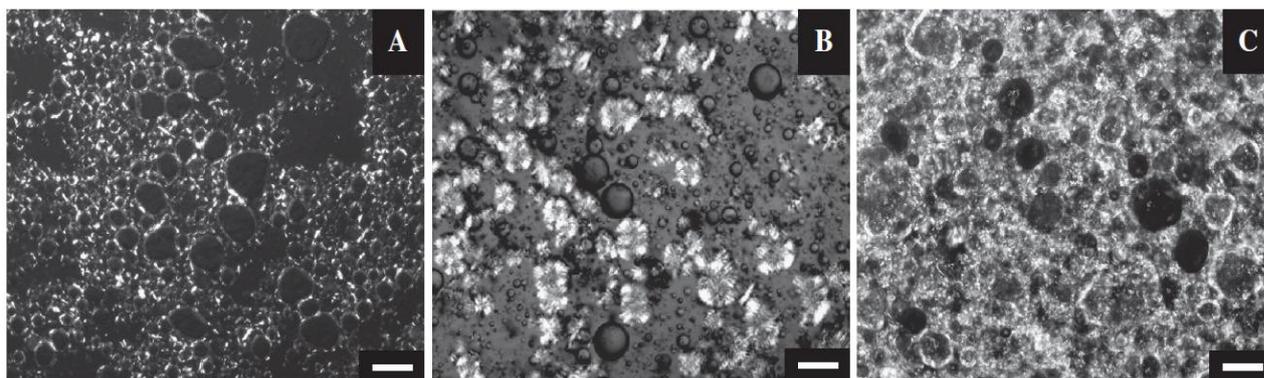


Figura 34: Micrografias de emulsões do tipo A/O estabilizadas por Pickering (A), pela formação de uma rede (B) e pela combinação de Pickering e formação de rede (C) (Ghosh e Rousseau, 2011).

Para que a estabilização da emulsão ocorra pelo mecanismo básico de Pickering (**Figura 34A**), as partículas sólidas devem apresentar um tamanho pelo menos 10 vezes menor que o tamanho da gota suspensa. A concentração, a molhabilidade e a morfologia das partículas também influenciam o mecanismo de estabilização (Ghosh e Rousseau, 2011; Robert Aveyard *et al.*, 2002). A formação da estrutura reticulada ocorre por meio da agregação de cristais via interações inter e intra-moleculares não covalentes, resultando em cristais com diferentes morfologias (**Figura 34B**). O tamanho e a morfologia dos cristais formados podem ser influenciados por impurezas presentes no meio durante a etapa de nucleação e crescimento dos cristais. A formação desta rede também pode ser afetada pela concentração e tamanho dos cristais, sendo necessária uma concentração crítica de cristais para que se observe o mecanismo de estabilização (Ghosh e Rousseau, 2011).

Por meio de estudos de estabilização realizados tanto por partícula sólida quanto por formação de rede em emulsões de alimentos, obtiveram-se avanços significativos na compreensão sobre o papel de cristais parafínicos na estabilização de emulsões em petróleo bruto (Rousseau e Hodge, 2005). Muitos estudos sobre o comportamento de petróleo parafínico podem ser encontrados na literatura; contudo, a compreensão entre a estabilidade da emulsão e a natureza da parafina ainda não estão bem esclarecidos.

A cinética de estabilização de emulsões A/O por cristais parafínicos com diferentes teores de água foi estudada por Haj-Shafiei *et al.*, (2013). Diferentes emulsões foram preparadas a partir de uma solução salina (3,5 % em peso). A fase oleosa era composta por um óleo mineral leve (O-121), parafina (IGI-1242 - p.f. 57 - 59 °C) e o tensoativo monoleato de glicerol (GMO); a composição das emulsões é apresentada na **Tabela 10**.

O tamanho da gota e a microestrutura das emulsões foram avaliados por um período de um mês com auxílio de análises de RMN e microscopia de luz polarizada. Notou-se que no primeiro dia o tamanho médio inicial das gotas foi semelhante para todas as emulsões. Contudo, com o decorrer de 28 dias, alterações significativas nos tamanhos das gotas foram observadas (variações de tamanho de 5 a 11 μm). A floculação de cristais parafínicos foi constatada em todas as emulsões, tanto na fase contínua quanto na interface água e óleo, confirmando assim a formação de uma rede e a estabilização por Pickering nas emulsões. O tamanho do cristal parafínico foi influenciado pelo teor de água e pela concentração de parafina presente no sistema

Tabela 10: Composições das emulsões A/O utilizadas no estudo de Haj-shafiei *et al.* (2013).

ϕ	Massa de óleo	Massa de parafina (5% em massa da fase oleosa)	Concentração em massa de tensoativo e massa da fase oleosa (mg)	
10	90	4,5	0,025	22,5
20	80	4,0	0,050	40,0
30	70	3,5	0,075	52,5
40	60	3,0	0,100	60,0
50	50	2,5	0,125	62,5

ϕ Fração de água

Os autores relataram ainda que a viscosidade das emulsões foi diretamente influenciada pela taxa de cisalhamento e o teor de água utilizada. Na **Figura 35** é possível observar a correlação existente entre a viscosidade da emulsão, o teor de água e o tempo de armazenamento. Nota-se o aumento da viscosidade com a taxa de cisalhamento, independente do teor de água e do tempo de armazenamento, sendo o maior valor de viscosidade foi observada nas emulsões envelhecidas e contendo 50 % de água. O aumento da viscosidade também está ligado com o crescimento do cristal parafínico, já que foi observado uma sinergia entre o crescimento do cristal por Pickering e as gotículas dispersas em emulsões com elevados teores de água.

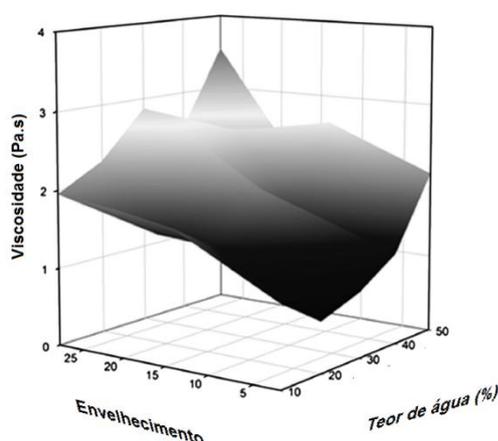


Figura 35: Relação entre a viscosidade, envelhecimento e teor de água das emulsões estabilizadas com parafina e submetida a uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} (Haj-shafiei *et al.*, 2013).

Szumala e Luty (2016) avaliaram a estabilidade de emulsões por cristais parafínicos sem a utilização de tensoativos. Diferentes parafinas comerciais sólidas (mineral e vegetal) e uma parafina líquida foram selecionadas. A concentração de parafina foi variada em 5, 10, 15, 20, 25 e 30 % em massa da fase oleosa. A fração de água variou entre 10 - 60 % em massa. O tipo de emulsão formada variou de acordo com a parafina utilizada. Observou-se que a formação de emulsões A/O foi favorecida pela utilização da parafina mineral e que a formação de emulsões múltiplas (do tipo O/A/O) foi promovida pela utilização da parafina vegetal. Os autores descreveram que todas as emulsões preparadas, com ambas as parafinas, foram estáveis e que a estabilização da emulsão foi favorecida pela interação direta entre o cristal parafínico e a superfície da gota, potencializada pela formação de uma rede cristalina entre as gotas. Entretanto, a efetiva estabilização da emulsão foi afetada pelas quantidades de parafina e de água utilizada.

Ghosh *et al.* (2015) analisaram as propriedades a longo prazo de emulsões A/O estabilizadas com parafina. Todas as emulsões consistiam de 20 % em massa de fase aquosa, 3,5 % em massa de NaCl e 80 % em massa da fase oleosa (contendo 5 % em massa de parafina e 0,05 % em massa do surfactante GMO, Dimodan MO 90, solubilizados em um óleo mineral leve). As propriedades foram medidas na presença e ausência de agitação e usando diferentes protocolos de resfriamento. A **Figura 36** mostra micrografias de luz polarizada das emulsões mantidas a 4 °C por 78 semanas, quando submetidas a diferentes protocolos de resfriamento.

Os sistemas que permaneceram sob agitação permitiram uma melhor dispersão das gotas, sendo observado o fenômeno de coalescência ao longo do tempo. Entretanto, nos sistemas estáticos foi observada a redução no número de gotas logo após o preparo das emulsões. A adesão de cristais parafínicos na interface A/O foi notada para os sistemas que permaneceram sob agitação, indicando que a presença do GMO favoreceu a cristalização superficial. O mesmo protocolo experimental foi realizado para a temperatura de 25 °C. Os autores registraram a presença de cristais parafínicos apenas nas emulsões tratada por resfriamento estático.

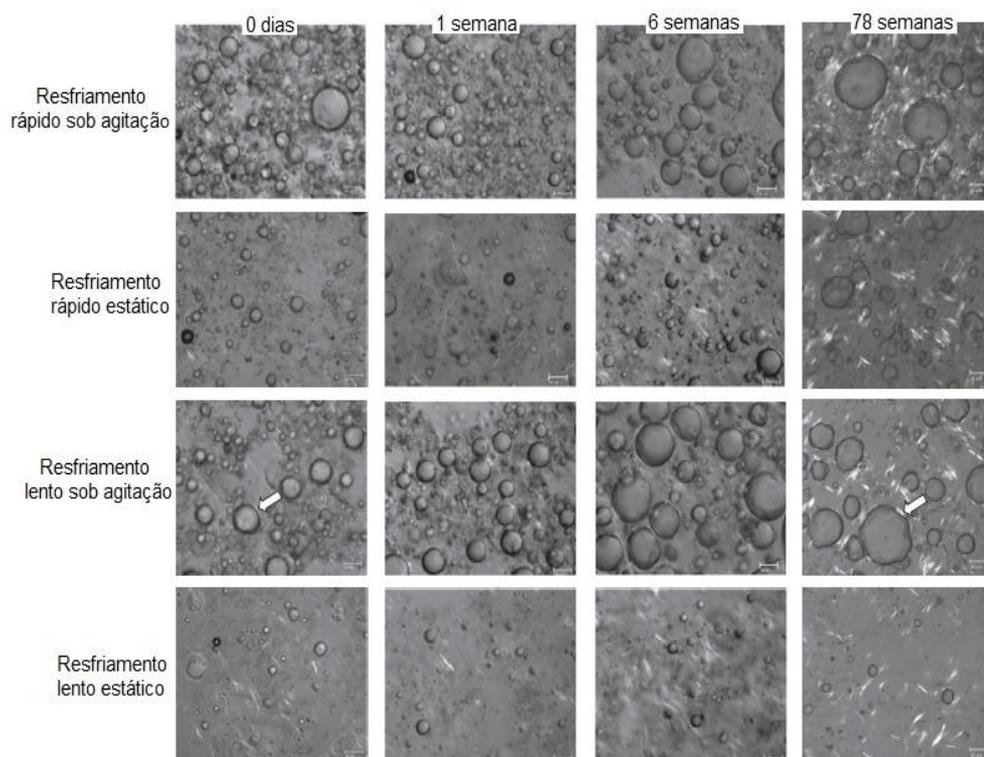


Figura 36: Micrografias das emulsões estabilizadas com parafina a 4 °C, usando diferentes protocolos de resfriamento (Ghosh *et al.*, 2015).

4.5 Comentários Finais

Emulsões de petróleo demonstram grande resistência à coalescência de gota e como consequência, esses sistemas têm alta estabilidade e podem permanecer emulsionados por muitos anos. A presença de uma película interfacial rígida entre a gota e a fase contínua depende da quantidade e tipo de emulsificante presente na interface água/óleo. Em temperaturas abaixo da TIAC, as parafinas precipitam e podem interagir com a interface água/óleo, favorecendo a estabilidade da emulsão. Assim como no processo de gelificação de parafina no petróleo bruto, a formação da estrutura reticulada em emulsão A/O ocorre através de interações covalentes inter e intra-moleculares dos cristais parafínicos. A natureza da parafina pode ser usada como uma ferramenta para ajudar a longo prazo previsão da estabilidade da emulsões A/O; no entanto, a influência da natureza da parafina sobre a estabilidade das emulsões não está bem estabelecida. Neste contexto, este bloco procura fornecer uma melhor compreensão do efeito da presença de parafina macro (MA) e microcristalinas (MI) na estabilidade e reologia da emulsão A/O.

Capítulo V

5.1. Estabilização de Emulsão Modelo A/O por Cristais de Parafina

Este capítulo estuda a formulação de emulsões A/O com diferentes tensoativos e parafinas macro (MA) e microcristalina (MI) e com diferentes frações de água, apresentando os materiais, os procedimentos experimentais e os resultados obtidos. Para facilitar a leitura, o capítulo será dividido em três seções, nomeadas de Seção 1, Seção 2 e Seção 3. Na Seção 1 são avaliados os efeitos da concentração de tensoativo e de parafina sobre a estabilidade das emulsões. A Seção 2 discorre sobre a estabilidade de emulsões preparadas com PE-b-PEG e com as parafinas MA e MI. Por fim, na Seção 3 é feita uma comparação entre as propriedades das emulsões preparadas com PE-b-PEG e GMO e com as parafinas MA e MI, para diferentes frações de água.

5.1.1. Materiais

- Parafina macrocristalina SASOL WAX 5405 de cadeia normal e ramificada, com ponto de fusão na faixa entre 53-55 °C, cedida pela empresa Sasol do Brasil CPQI Ltda. Para facilitar a compreensão, este reagente será nomeado como parafina MA. O reagente foi utilizado como recebido.
- Parafina microcristalina SASOL WAX 3971 de cadeia normal e ramificada, com ponto de fusão na faixa entre 78-84°C, cedida pela empresa Sasol do Brasil CPQI Ltda. Para facilitar a compreensão, este reagente será nomeado como parafina MI. O reagente foi utilizado como recebido.
- Óleo mineral Vaselina - grau de pureza PA (Vetec / Sigma-Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil) com viscosidade entre 150-230 mPa.s (20 °C) e densidade relativa de 0,8560 a 20 °C e de 0,8780 a 4 °C. O reagente foi utilizado como recebido.
- Tensoativo: copolímero em bloco poli(etileno-co-etilenoglicol) (PE-co-PEG), Mn= 875 g/mol, grau de pureza PA (Sigma Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil). O reagente foi utilizado como recebido.
- Tensoativo: monooleato de glicerol (GMO), com grau de pureza PA (Sigma Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil). O reagente foi utilizado como recebido.
- Água deionizada produzida localmente.

5.2. Seção 1: Seleção de Tensoativo e Avaliação da Estabilidade de Emulsões A/O

5.2.1. Seleção do Tensoativo

A estabilidade das emulsões depende intrinsecamente da interação entre o tensoativo e as fases imiscíveis (água e óleo). A escolha do tensoativo e a proporção a ser utilizada no preparo da emulsão podem ser presumidas por meio da investigação dos valores de balanço hidrofílico - lipofílico (HLB, sigla em inglês) dos componentes envolvidos. Os valores de HLB permitem predizer o tipo de emulsão esperada. Para que emulsões A/O sejam formadas, o valor do HLB tem que variar entre 3 e 6. Foram inicialmente selecionados 4 tensoativos: copolímero em bloco de poli(etileno-co-etilenoglicol (PE-b-PEG), com Mn de 575 e 875 g/mol (ambos com HLB=4); monooleato de sorbitano (Span 60), com HLB=4,7; e monooleato de glicerol (GMO), com HLB=3,8. Após a seleção dos tensoativos, emulsões contendo 20% em massa de água foram preparadas. Testes visuais foram utilizados para avaliar a estabilidade das emulsões A/O como função do tempo. Como observado experimentalmente, os tensoativos PE-b-PEG (Mn=575) e o Span60 não estabilizava as emulsões A/O preparadas. Os tensoativos PE-b-PEG (Mn=875) e o GMO formaram emulsões A/O estáveis no intervalo de tempo proposto neste estudo. Por este motivo, apenas o PE-b-PEG (Mn=875 g/mol) e GMO foram utilizados para o preparo das emulsões A/O.

5.3. Preparo da Emulsões Modelo A/O

As primeiras emulsões foram preparadas utilizando o tensoativo PE-b-PEG (Mn=875 g/mol). Com a finalidade de estabelecer uma concentração adequada do tensoativo, diferentes concentrações de PE-b-PEG (0,1 %, 0,5 %, 1,0 %, 1,5 % e 2,0 % em peso) foram testadas. As emulsões foram preparadas tanto na ausência (emulsão branco) quanto na presença de parafina MA (5% em peso). O teor de tensoativo foi baseado no peso total da emulsão; o teor de parafina foi baseado apenas no peso da fase oleosa. A fração de água foi mantida constante nesta etapa, sendo utilizado o teor de água de 20 % em massa. A **Tabela 11** mostra as composições das emulsões preparadas.

Antes da preparação das emulsões, o histórico térmico (TH) do tensoativo e da parafina (quando utilizada) foram removidos. O TH das amostras é um parâmetro que deve ser controlado, uma vez que a variação da temperatura pode mudar drasticamente

o sistema em estudo (Pedersen e Rønningsen, 2000; Li e Zhang, 2003). Logo, o tensoativo e a parafina foram solubilizados na fase oleosa (Vaselina) antes do preparo da emulsão. O procedimento de preparo das emulsões é apresentado abaixo. Os ensaios foram feitos em triplicata.

- Solubilização do tensoativo e da parafina MA na fase oleosa a 120 °C
- Transferência da fase de óleo para um béquer encamisado aquecido a 80 °C
- Aquecimento da fração de água num frasco de vidro vedado a 80 ° C durante 10 minutos na estufa
- Adição lenta da fração de água aquecida para o béquer encamisado
- Homogeneização com Polytron PT 6100 (8000 rpm) por 3 minutos a 80 °C

Tabela 11: Composições das emulsões A/O preparadas com PE-b-PEG.

<i>Emulsão</i>	<i>[Tensoativo] (% em massa)</i>	<i>[Parafina MA] (% em massa)</i>	<i>Fração de água (% em massa)</i>
<i>Emulsão 1</i>	0,1		
<i>Emulsão 2</i>	0,5		
<i>Emulsão 3</i>	1,0	0	
<i>Emulsão 4</i>	1,5		
<i>Emulsão 5</i>	2,0		
<i>Emulsão 6</i>	0,1		20
<i>Emulsão 7</i>	0,5		
<i>Emulsão 8</i>	1,0	5	
<i>Emulsão 9</i>	1,5		
<i>Emulsão 10</i>	2,0		

5.4. Acompanhamento da Estabilidade da Emulsão A/O por Reologia

A estabilidade das emulsões A/O foi acompanhada com auxílio de um reômetro Híbrido Discovery HR-3 TA Instrument. Neste ensaio, devido a viscosidade da amostra, foi escolhida, inicialmente, a geometria placa-placa lisa (60 mm). A temperatura inicial da análise foi de 80 °C e os parâmetros de análise foram os mesmos utilizados nos

ensaios reológicos para os óleos modelo, sendo a deformação de 0,1% e a frequência de 0,1 Hz. A amostra foi cuidadosamente colocada sob a placa inferior do equipamento e a placa superior foi ajustada para prover um *gap* de 1000 μm . Antes do início do ensaio, uma etapa de condicionamento foi realizada. Esta etapa de condicionamento foi necessária para garantir que a amostra alcançasse o equilíbrio térmico. Em seguida, o módulo de perda (G'') e módulo elástico (G') foram avaliados por 20 minutos a 80 °C.

5.5. Difração de Raios-X

A cristalinidade do PE-b-PEG foi analisada por meio de ensaios de difração de raios-X. Os ensaios foram realizados com um difratômetro Rigaku MiniFlex, empregando a radiação Cu $K\alpha$ com um comprimento de onda de 1,54 Å e operado a 30 Kv. Os diagramas de difração foram registrados na temperatura ambiente e os valores de 2θ foram variados de 5° a 60° usando um passo de 0,05 a cada 1 s.

5.6. Caracterização Térmica do PE-b-PEG

A análise de TGA utilizou um equipamento modelo STA 6000 da Perkin – Elmer. Foram pesados 8 mg de amostra e colocados em uma panela de alumina. A faixa de análise foi de 25 °C a 200 °C a uma taxa de 10 °C/min.

A análise de DSC foi realizada em um equipamento de DSC 8500 de Perkin – Elmer, operando sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). O método de preparo de amostra consiste em pesar 15 mg de amostra em uma panela de alumínio (50 μL), que posteriormente foi lacrada com auxílio de uma prensa mecânica. O procedimento envolveu três etapas: [1] Aquecimento de 25 °C a 200 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min; [2] Isoterma em 200 °C por 10 min; [3] Resfriamento de 200 °C a 25 °C a uma taxa de resfriamento de 10 °C/min.

5.7. Microscopia Óptica

A microscopia óptica foi utilizada com a finalidade de avaliar a distribuição das gotas na emulsão, bem como para acompanhar a formação de cristais e da rede parafínica. As técnicas de campo claro (CC) e de luz polarizada (LP) foram utilizadas em um microscópio Axio Imager A2 (Carl Zeiss) equipado com MRc5 AxioCam e

controlador de temperatura (controlador de temperatura Stage - LTS120 com LinkPad Option). Uma alíquota da amostra foi depositada sobre uma lamínula de vidro; posteriormente a amostra foi espalhada com auxílio de outra lamínula. Uma rampa de resfriamento de 80 °C a 4 °C (1°C/min) foi programada. Três objetivas foram utilizadas (10, 20 e 50x). A microscopia óptica também foi utilizada para avaliar a morfologia do PE-b-PEG formados em vaselina na presença e não ausência de parafina. As micrografias foram obtidas ao longo de uma rampa de temperatura (120 °C a 4 °C) com uma taxa de resfriamento de 15 °C/min utilizando uma ampliação de 20x. Todas as imagens foram processadas e analisadas com o software Axio Vision 4.8.

5.8. Resultados

5.8.1. Estabilidade das Emulsões A/O

A **Figura 37** mostra o comportamento viscoelástico da emulsão A/O na ausência de parafina com diferentes concentrações de tensoativo a 80 °C, como função do tempo de envelhecimento. De acordo com Filho *et al.* (2012), para que a emulsão seja considerada estável, o comportamento elástico deve prevalecer sobre o comportamento viscoso, sendo estes independentes da frequência aplicada. Deve-se ressaltar que a presença de moléculas tensoativas potencializa a interação intermolecular na interface água/óleo, fazendo com que haja o aumento da elasticidade e a estabilização da emulsão.

Com exceção da emulsão contendo 0,1 % em peso de PE-b-PEG, todas as emulsões permaneceram estáveis a 80 °C durante todo o período de análise, apresentando valores de G' superiores aos valores medidos para G'' . O comportamento elástico das emulsões aumentou monotonicamente com a quantidade de tensoativo utilizada; ou seja, à medida que se aumentou a porcentagem de tensoativo, maior foi o valor de G' .

A **Figura 38** mostra micrografias de emulsões contendo 1 % em peso de tensoativo submetidas a um resfriamento utilizando as técnicas de luz polarizada (LP) e campo claro (CC). Em temperaturas próximas de 80 °C, observa-se a presença de aglomerados de gotas (**Figura 38 A e D**). Quando a temperatura é reduzida, nota-se a presença de um material cristalino e a redução no número de gotas do sistema (**Figura 38 B e E**). A birrefringência foi atribuída à cristalização tensoativo, uma vez que o PE-

b-PEG é um tensoativo polimérico segmentado em cadeias de polietileno (PE) e polietileno glicol (PEG). O desaparecimento das gotas pode ser visto em temperaturas inferiores a 50 °C (**Figura 38 C e F**). Acredita-se que a água possa ter evaporado durante a análise, visto que a quantidade de amostra utilizada no preparo das lamínulas é mínima. O mesmo comportamento foi observado para todas as concentrações de tensoativo utilizadas.

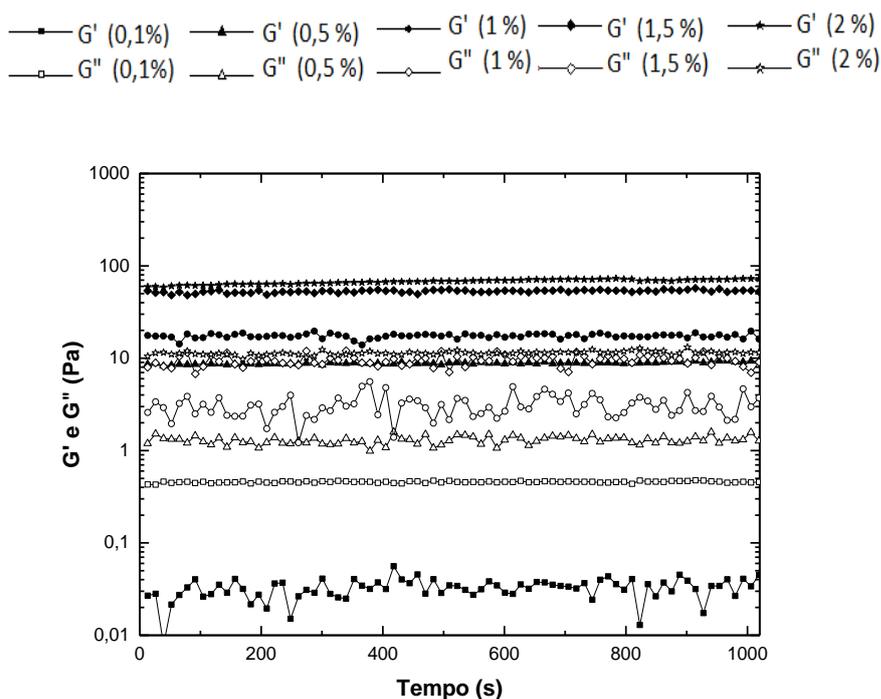


Figura 37: Módulo elástico e viscos das emulsões A/O preparadas com diferentes concentrações de PE-b-PEG a 80 °C em função do tempo.

A influência da parafina MA na estabilidade das emulsões A/O a 80 °C como função do tempo é apresentada a **Figura 39**. Por ser instável a 80 °C, a emulsão com 0,1 % em peso do tensoativo foi descartada. As emulsões apresentaram um comportamento similar ao observado na **Figura 37**, isto é, os valores de G' foram superiores aos valores de G'' . O aumento na elasticidade da emulsão foi observado quando a concentração do tensoativo foi elevada. As emulsões contendo 1,5 e 2 % em peso do tensoativo apresentaram um comportamento semelhante. Observou-se um comportamento intrigante para a emulsão preparadas com 1% de tensoativo, já que um decaimento no comportamento elástico foi registrado durante a análise. A razão para este decaimento não é clara. Pelo fato da análise ser realizada a 80 °C nenhuma influência da parafina

MA sobre a estabilidade da emulsão foi observada, uma vez que a mesma encontrava-se solubilizada no meio.

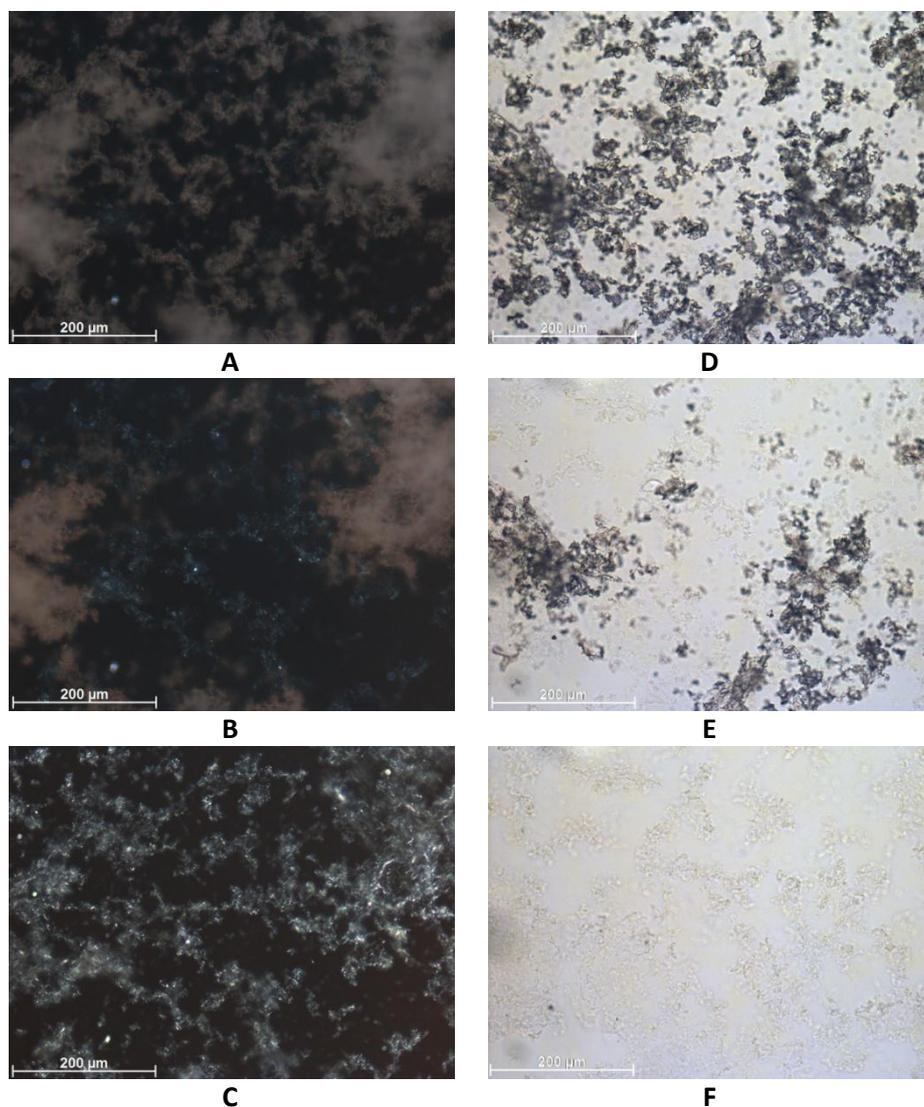


Figura 38: Micrografias das emulsões preparadas com 1 % em peso de PE-b-PEG na ausência de parafina. LP: A-78 °C, B-72 °C e C-58 °C e CC: D-75 °C, E-70 °C e F-50 °C.

A influência da parafina MA na estabilidade das emulsões foi observada quando a temperatura foi reduzida. Na **Figura 40** são mostrados as micrografias LP e CC da emulsão preparada com 0,5 % em peso de PE-b-PEG na presença de parafina a 25 °C. A cristalização da parafina MA pode ser observado na **Figura 40 A**, em que um filme cristalino pode ser observado (em destaque). Diferentemente das emulsões apresentadas na **Figura 38**, a presença de gotas pode ser notada a 25 °C (**Figura 40 B** - pontos

escuro). A presença destas gotas deve-se à presença do filme parafínico, confirmado pelas "ranhuras" destacadas na micrografia.

—■— G' (0,5 %) —▲— G' (1 %) —◆— G' (1,5 %) —●— G' (2 %)
 —□— G'' (0,5 %) —△— G'' (1 %) —◇— G'' (1,5 %) —○— G'' (2 %)

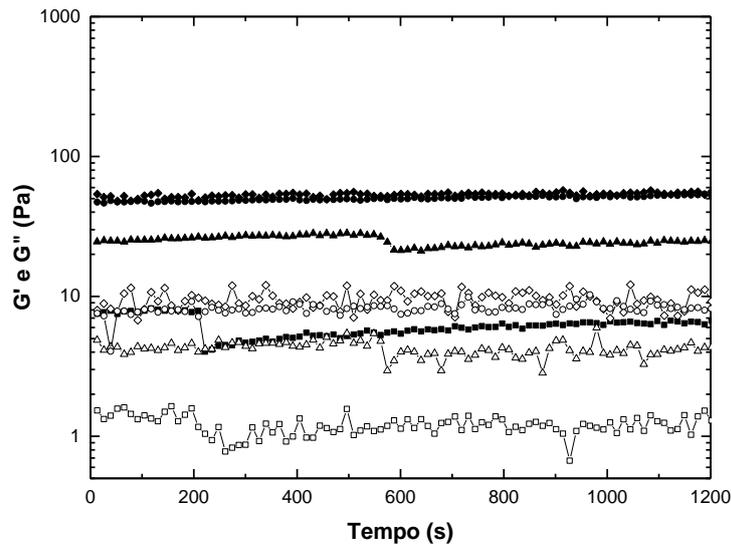


Figura 39: Emulsões A/O com diferentes concentrações de PE-b-PEG com 5% de parafina MA a 80 °C em função do tempo.

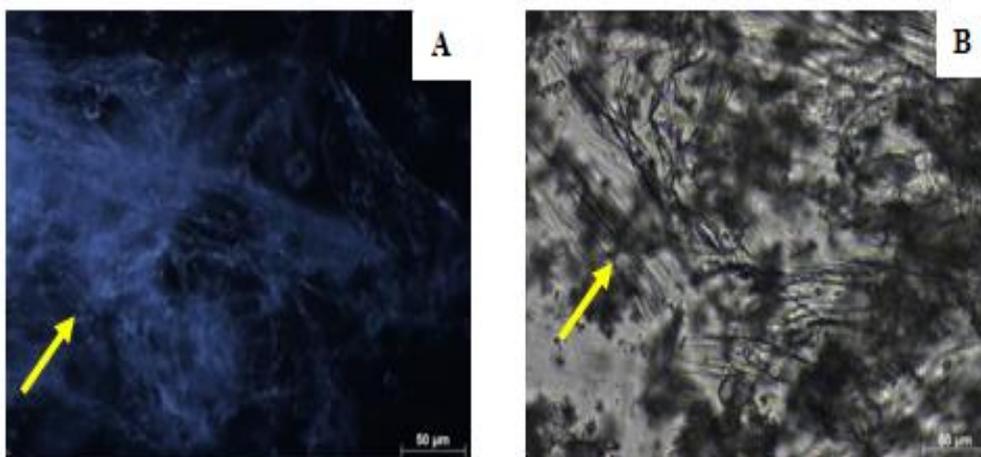


Figura 40: Micrografias das emulsões com 0,5% em peso de PE-b-PEG e 5% em peso de parafina MA a 25 °C. A - LP e B - CC.

5.8.2. Caracterização do PE-b-PEG

O PE-b-PEG é um tensoativo polimérico que promove a formação de emulsões A/O. O polietileno (PE) é um polímero semicristalino e flexível, cujas propriedades estão diretamente ligadas à porcentagem das fases amorfa e cristalina. A fase cristalina é caracterizada pela presença de lamelas que apresentam estruturas planares sendo constituída por cadeias perpendiculares com espaçamento de 5 a 15 nm (Coutinho *et al*, 2003). Devido à semelhança química com as parafinas, elevado peso molecular e cristalinidade, o PE é inerte na maioria dos produtos químicos (Coutinho *et al*, 2003). A porção hidrofílica do tensoativo, o polietileoglicol (PEG), é um polímero que apresenta uma excelente hidrofiliçidade e resistência (C. Zhang *et al.*, 2010).

A **Figura 41** apresenta o comportamento térmico e a morfologia do PE-b-PEG obtidos por DSC, TGA e DRX. A análise de TGA (**Figura 41 A**) foi realizada para detectar se poderia haver alguma degradação do polímero nas condições de análise. Nenhuma degradação do tensoativo foi observada na faixa de análise utilizada (200 °C a 25 °C).

Os diferentes segmentos do tensoativo cristalizam em temperaturas diferentes, sendo que a intensidade e definição dos picos está ligada à proporção de cada mero presente na cadeia. Na **Figura 41 B** podem ser vistas as curvas de aquecimento e resfriamento obtidas por DSC. Na curva de aquecimento é observada a presença de dois picos, em 115 °C e 118 °C. Um único pico em 96 °C foi registrado durante a curva de resfriamento. De acordo com Shi *et al.* (2013), os picos obtidos nas curvas de aquecimento e resfriamento são referentes ao segmento de polietileno (PE). Não foi possível detectar por DSC as transições térmicas referentes ao segmento de PEG, contudo sabe-se que a fusão deste mero se dá na faixa de 53 a 58 °C. Este resultado nos leva a acreditar que a estrutura do tensoativo é composta em sua maior parte por PE.

A **Figura 41 C** apresenta o difratograma de raios-X do tensoativo. Os picos foram registrados numa faixa de 5 a 60 °. De acordo com Shi *et al.* (2013), os picos de separação do PE-b-PEG estão localizados em 19 e 23 ° para o segmento do PEG e 21 e 24 ° para PE. Nota-se a presença de um pico discreto e três picos bem definidos e intensos. O pico localizado em 21 ° foi atribuído ao PEG e os picos posicionados em 22 °, 24 ° e 36 ° referentes ao segmento de PE do tensoativo. A variedade dos picos referentes ao PE pode estar relacionada ao teor de PE na estrutura do tensoativo.

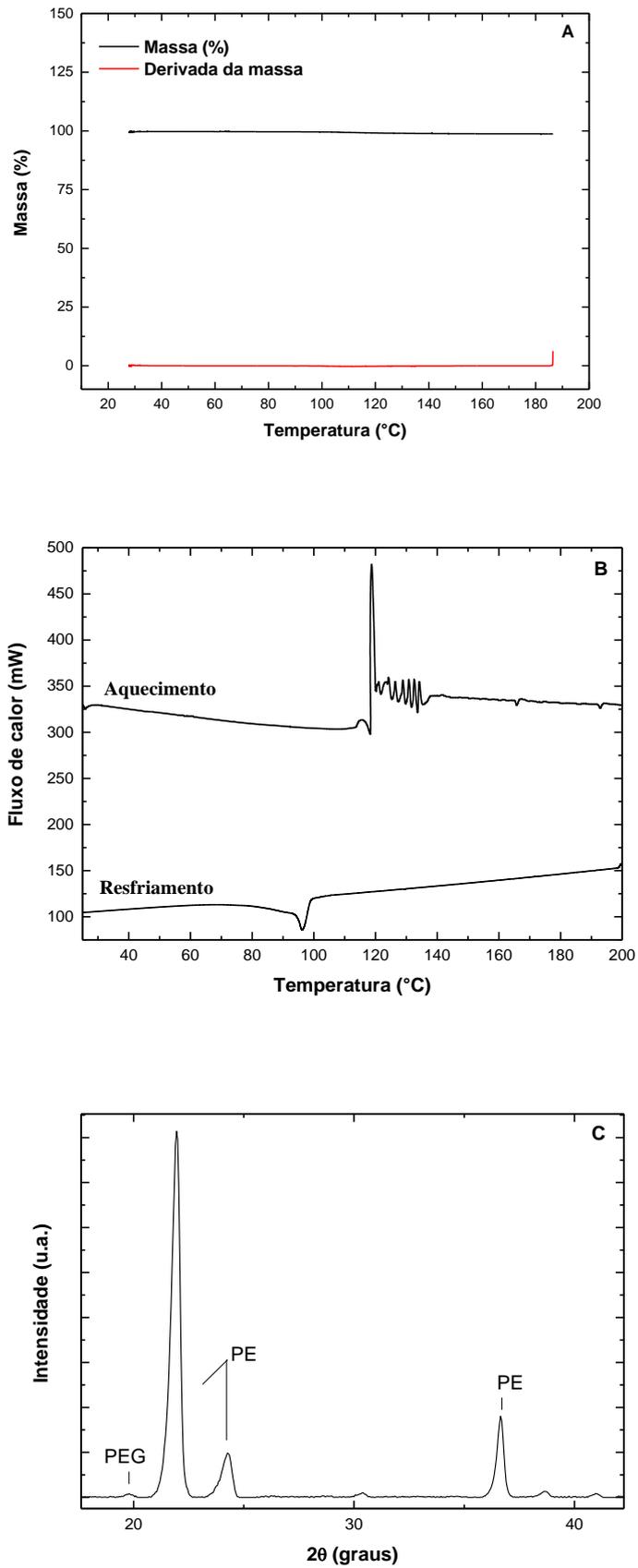


Figura 41: Curvas de TGA (A), DSC (B) e DRX (C) do PE-b-PEG.

A **Figura 42** mostra micrografias que ilustram a cinética de cristalização do PE-b-PEG solubilizado em vaselina. Como pode ser observado, em altas temperaturas o tensoativo encontra-se totalmente solubilizado; entretanto, a 60 °C observa-se a presença de um material cristalino. Os cristais obtidos apresentam um tamanho de aproximadamente 50 μm a 4 °C. Nas **Figuras 43 A e B** podem ser observados os cristais das misturas de parafinas (MA e MI) e PE-b-PEG solubilizadas em vaselina. Foi observado que houve redução no tamanho do cristal do PE-b-PEG quando a parafina foi adicionada ao sistema. Tanto no óleo composto por parafina MA quanto o óleo contendo a parafina MI foi observado que os cristais apresentaram tamanhos de aproximadamente 30 μm a 4 °C. Acredita-se que a redução do tamanho dos cristais esteja relacionada principalmente com a taxa de resfriamento utilizada (15 °C/min) e com a co-cristalização do tensoativo com a parafina. O PE-b-PEG inicia sua cristalização em temperaturas superiores a das parafinas, aproximadamente em 90 °C. Provavelmente, o PE-b-PEG tenha atuado como núcleo de cristalização das parafinas. A partir da co-cristalização, acredita-se que a cristalização das parafinas foi dominante a cristalização do PE-b-PEG.

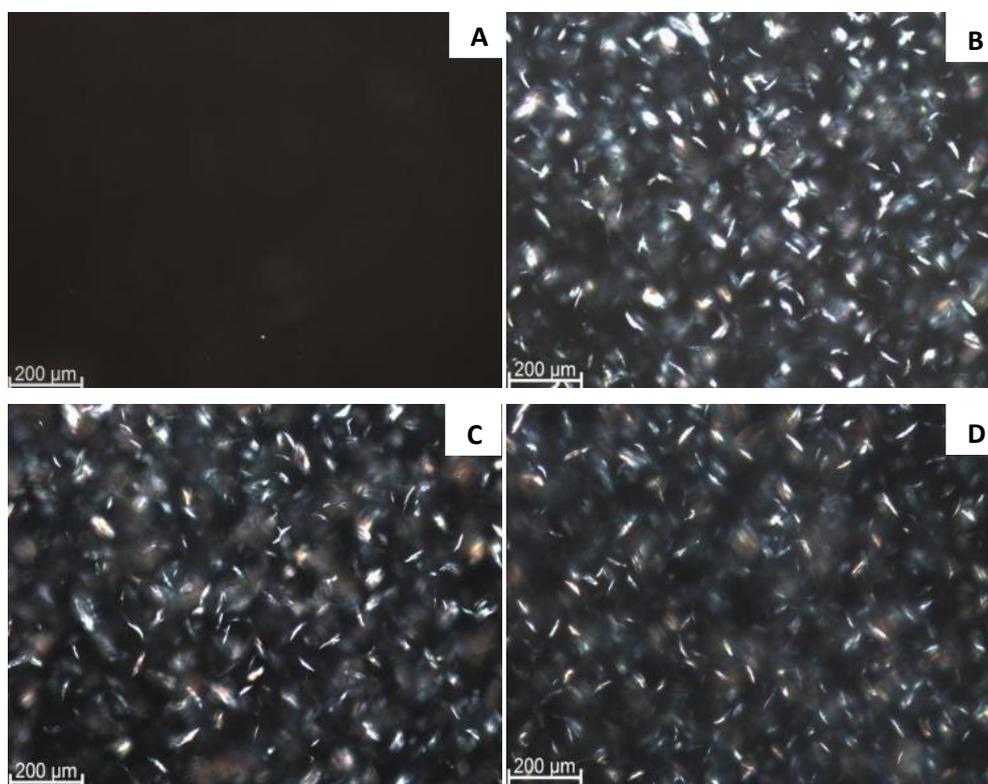


Figura 42: Micrografias dos cristais de PE-b-PEG formados em vaselina. (A) 110 °C, (B) 60 °C, (C) 40 °C e (D) 4 °C.

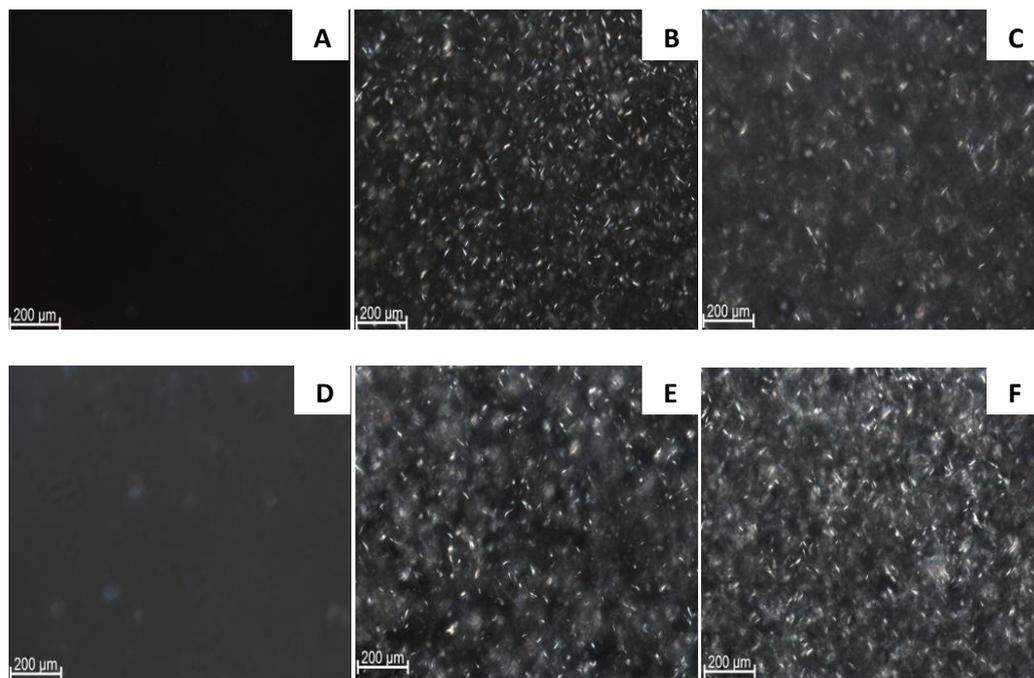


Figura 43: Micrografias da cinética de cristalização do PE-b-PEG+Parafina solubilizado na fase oleosa. MA - (A) 120 °C, (B) 20 °C, (C) 4 °C e MI - (D) 120 °C, (E) 20 °C e (F) 4 °C.

5.9. Seção 2: Influência da Parafina nas Propriedades Reológicas e na Estabilidade de Emulsões A/O

5.10. Preparação da Emulsão A/O

As emulsões foram preparadas utilizando o tensoativo PE-b-PEG ($M_n=875$ g/mol) com uma concentração fixa de 0,5 % em peso, parafinas MA e MI (3 % em peso) e diferentes frações de água deionizada (10, 20, 30 e 50 % em peso), tal como descrito na **Tabela 12**. O conteúdo em tensoativo foi baseado no peso total da emulsão. O teor de parafina foi baseado apenas no peso da fase oleosa. Esta quantidade de tensoativo permitiu a formação de emulsões estáveis por alguns dias na ausência de parafina.

A emulsão foi preparada seguindo as etapas: [1] A fração de água foi adicionada a um balão vedado e aquecida a 80 °C durante 10 minutos em uma estufa. [2] A fase oleosa (tensoativo-parafina-vaselina) foi aquecida a 120°C para permitir a solubilização dos componentes e apagar a história térmica da parafina. [3] A fase oleosa foi transferido para um béquer encamisado a 80 °C. [4] A água foi lentamente adicionada

na fase oleosa e homogeneizada por meio de agitação mecânica (IKA®RW20 Digital) a 600 rpm. A emulsão foi agitada durante 30 minutos a 80 °C.

Após 30 minutos de agitação, a emulsão foi resfriada a 25 °C por um dos dois protocolos de resfriamento: 1) Resfriamento estático: a agitação foi parada e a emulsão foi resfriada em condições estáticas até 25 °C; 2) Resfriamento dinâmico: a emulsão foi resfriada a 25 °C sob agitação mecânica a 600 rpm.

No final do processo de resfriamento, as emulsões foram armazenadas em um béquer de 200 mL. Todas as medições foram realizadas em triplicatas e todas as emulsões foram preparadas antes de cada experimento. A caracterização das parafinas MA e MI foi apresentada no *Capítulo III*. A metodologia de preparo destas emulsões foi baseada nos trabalhos de Piroozian *et al.* (2016); Ghosh *et al.* (2015) e Szumala & Luty (2016).

Tabela 12: Composições das emulsões preparadas com parafina MA e MI para o estudo de estabilidade.

<i>Emulsão</i>	<i>[Tensoativo] (% m/m)</i>	<i>[MA] (% m/m)</i>	<i>[Água] (% m/m)</i>
<i>Emulsão 11</i>			10
<i>Emulsão 12</i>	0,5	3	20
<i>Emulsão 13</i>			30
<i>Emulsão 14</i>			50
<i>Emulsão</i>	<i>[Tensoativo] (% m/m)</i>	<i>[MI] (% m/m)</i>	<i>[Água] (% m/m)</i>
<i>Emulsão 15</i>			10
<i>Emulsão 16</i>	0,5	3	20
<i>Emulsão 17</i>			30
<i>Emulsão 18</i>			50

5.11. Comportamento Reológico das Emulsões A/O preparadas com PE-b-PEG

Os experimentos de reologia foram realizados usando um reômetro Hybrid Discovery HR-3 (TA Instrument) no modo oscilatório. Para evitar o efeito de deslizamento das emulsões, em função da presença dos cristais parafínicos, a geometria placa-placa ranhurada (60 mm) foi utilizada. Os parâmetros de análise utilizados nos

ensaios reológicos para os óleos modelo foram reutilizados nos ensaios de reologia das emulsões A/O, sendo a deformação (γ) e frequência (f), 0.1% e 0.1 Hz, respectivamente. A emulsão foi cuidadosamente colocada sob a placa inferior do equipamento. Em seguida, a placa superior foi cuidadosamente posicionada para formar um gap de 1000 μm . Uma etapa de condicionamento foi realizada no início do ensaio, para garantir o equilíbrio térmico da amostra durante o teste. Posteriormente, o módulo elástico (G') e o módulo de perda (G'') foram acompanhados em 3 etapas: [1] Resfriamento de 25 a 4 °C (1 °C/min, $\gamma=0,1$ % e $f=0,1$ Hz). [2] Envelhecimento a 4 °C por 30 minutos ($\gamma=0,1$ % e $f=0,1$ Hz). [3] Determinação da tensão de escoamento a 4 °C. Faixa de análise: 0,1 Pa a 500 Pa com $f=0,1$ Hz. Os ensaios foram realizados em triplicata

5.12. Determinação da TIAC das Emulsões A/O

A TIAC das emulsões A/O foram determinadas como função do tipo de parafina (MA e MI) e da fração de água, utilizando um nanocalorímetro de varredura diferencial (NanoDSC) da TA Instrument. A vaselina (fase oleosa da emulsão) foi usada como referência para a análise. O equipamento apresenta 4 capilares no forno (**Figura 44**), onde dois foram preenchidos com a referência e dois com a amostra. Para este fim, uma pequena porção de cada amostra, cerca de aproximadamente 300 μL , foi coletada e com a ajuda de uma pipeta foi transferida para o equipamento. Para a realização desta medida duas etapas foram programadas: [1] Aquecimento: 25 °C a 80 °C a uma taxa de 2 °C/min. [2] Resfriamento: 80 °C a 4 °C com uma taxa de resfriamento igual a 0,5 °C/min.



Figura 44: Imagem ilustrativa do forno do NanoDSC.

5.13. Estabilidade das Emulsões A/O

A estabilidade da emulsão foi avaliada usando um equipamento Turbiscan LAB Expert (Dafratec). O equipamento mede a intensidade de luz transmitida e refletida, variáveis que dependem da concentração e tamanho das gotas dispersas na amostra. O Turbiscan LAB Expert possui uma fonte de luz laser que emite um feixe de radiação na região do infravermelho próximo ($\lambda = 880$ nm) em uma cubeta e dois detectores de varredura sincronizados que são responsáveis por medir a radiação que é transmitida e refletida pela amostra na cubeta.

Inicialmente, cerca de 25 mL das emulsões recém preparadas foram transferidas para uma célula de vidro cilíndrica. A amostra foi condicionada no equipamento na temperatura ambiente e digitalizada usando sensores ópticos que detectam a intensidade da luz transmitida pela emulsão. A leitura do *backscattering* (%BS) foi feita com as amostras recém preparadas por 40 minutos e envelhecidas (3, 5 e 8 dias) por 3 minutos - todas a temperatura ambiente. As mudanças de concentração da amostra como função do crescimento de partículas podem ser detectadas pela variação da intensidade de BS. Uma diminuição na intensidade BS total geralmente indica variações no tamanho de gota (originadas da floculação, aglomeração ou coalescência).

5.14. Microscopia Óptica

As amostras recém preparadas foram retiradas do béquer encamisado, colocadas em lamínulas de vidro e colocadas em um microscópio Axio Imager A2 (Carl Zeiss) equipado com MRQ5 Axiocam e controle de temperatura (controlador de temperatura - LTS120, com opção LinkPad). As amostras foram resfriadas de 25 a 4,0 °C a 1,0 °C/min. Todas as imagens foram processadas e analisadas com o software Axio Vision 4.8. As técnicas de campo claro (CC) e luz polarizada (LP) foram utilizadas para acompanhar a distribuição das gotas e a formação do gel parafínico, respectivamente. A **Figura 45** mostra o diagrama completo para preparação da emulsão, procedimentos reológicos, térmicos, de estabilidade e análise de microscopia.

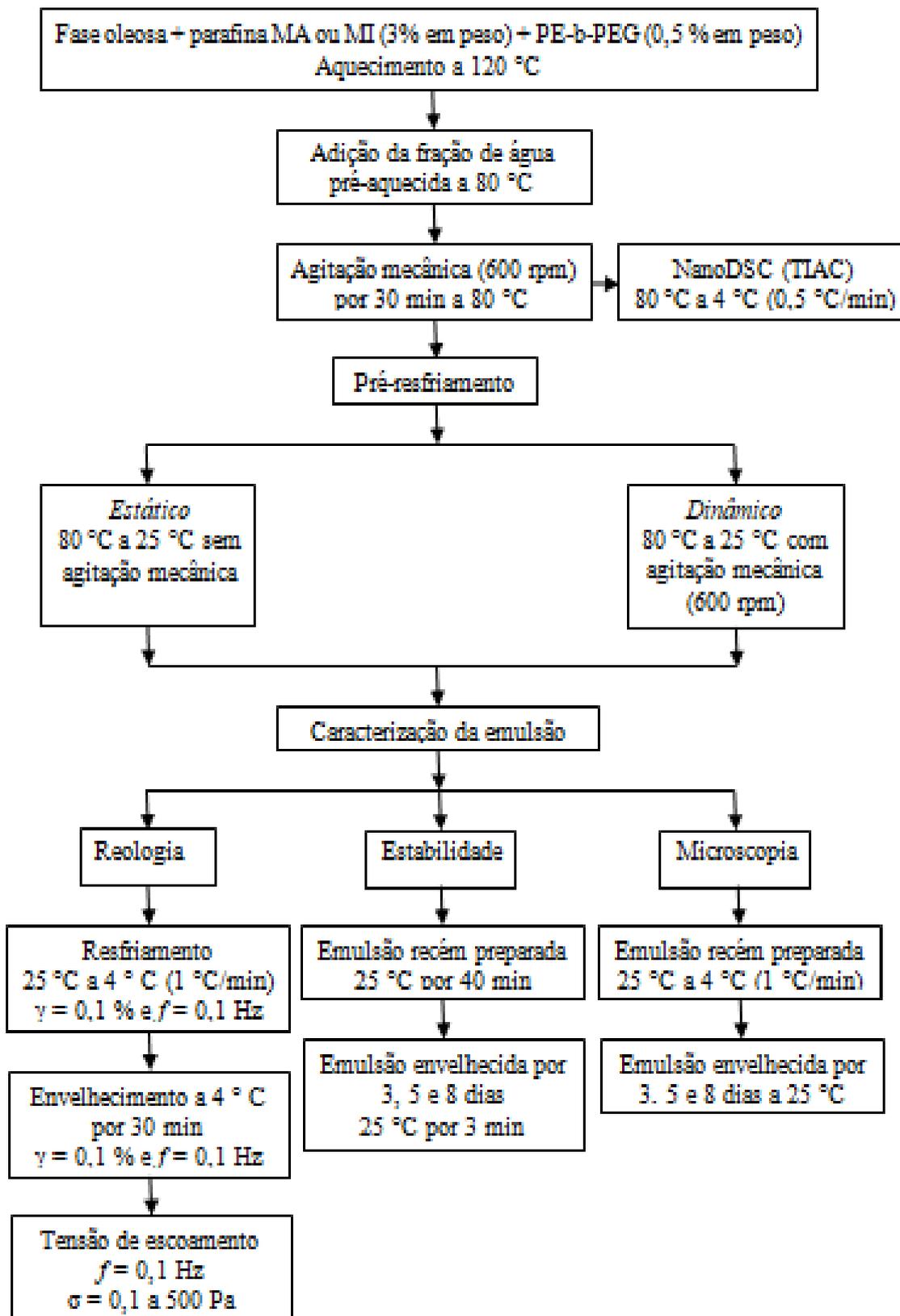


Figura 45: Fluxograma esquemático que descreve o preparo e caracterização das emulsões A/O preparadas com PE-b-PEG.

5.15. Resultados e Discussão

5.15.1. Determinação da TIAC por NanoDSC

As propriedades térmicas desempenham papel importante no comportamento das parafinas solubilizadas em fase oleosa quanto nas emulsões. Para entender esse papel, análises de NanoDSC foram realizadas e o comportamento térmico das emulsões preparadas com o PE-b-PEG foi observado. As curvas de resfriamento das parafinas puras foram inicialmente medidas por DSC (**Figura 14** no *Capítulo III*); entretanto, quando estas foram solubilizadas na fase oleosa, um comportamento diferente foi notado. A **Figura 46** mostra o comportamento térmico do óleo modelo contendo apenas parafinas MA (óleo 1) e MI (óleo 2), ambos com 3 % em peso, e um óleo modelo contendo 0,5 % em peso de PE-b-PEG (óleo 3).

O valor da TIAC para o óleo 1 foi igual a 49,2 °C, enquanto para o óleo 2 foi igual a 57,5 °C. A diferença entre as TIACs torna-se mais significativa quando se analisa os termogramas das parafinas puras, em que uma diferença de 25 °C foi observada. Foi notado, portanto, que a presença de óleo modifica o comportamento térmico da parafina. A parafina MI pura apresentou uma redução no valor da TIAC em aproximadamente 20 °C quando solubilizada no óleo. A parafina MA pura mostrou uma redução de 4 °C quando adicionada ao óleo. Os cristais da parafina MI são pequenos, quando comparado aos cristais formados pela parafina MA que facilita o processo de solvatação. O óleo 3 apresentou dois eventos térmicos. O primeiro pico a 74,2 °C pode ser atribuído ao segmento PE, enquanto que o segundo pico a 59,3 °C pode ser referido ao segmento PEG. Estes valores estão de acordo com a literatura (Zhang *et al.*, 2010; Shi *et al.*, 2013).

Nos sistemas em emulsão, os eventos térmicos foram alterados. As **Figuras 47 e 48** apresentam os termogramas de NanoDSC das emulsões preparadas com diferentes frações de água e com as parafinas MA e MI. A presença de água dispersa influencia o comportamento de cristalização das emulsões, já que as gotículas de água podem atuar como impurezas, impondo mudanças na TIAC, nas taxas de cristalização e nos tamanhos dos cristalitos (Piroozian *et al.*, 2016; WANG *et al.*, 2001). No entanto, em todas as emulsões observou-se que a presença de água reduziu a taxa de cristalização, possivelmente por aumentar a distância média entre as moléculas de parafina na fase líquida, dificultando o desenvolvimento dos cristais de parafina.

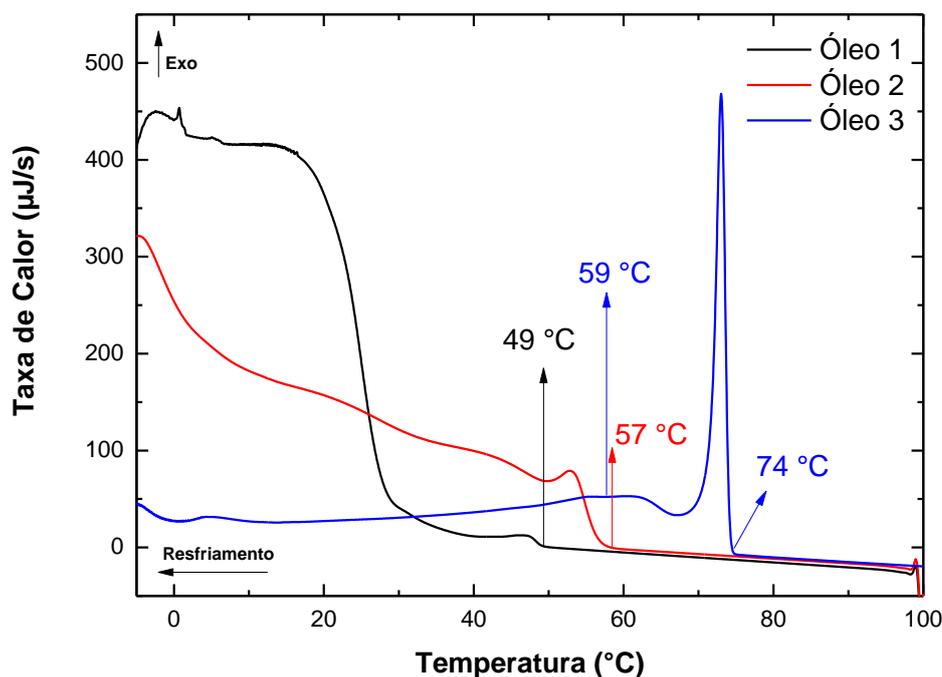


Figura 46: Termograma de NanoDSC dos óleos modelos: óleo 1 (contendo parafina MA), óleo 2 (contendo parafina MI) e óleo 3 (contendo PE-b-PEG).

Na emulsão, a presença de água deslocou o pico de cristalização do surfactante para valores mais baixos, reduzindo a área do pico e a taxa de cristalização. Os valores de TIAC das parafinas e a temperatura de cristalização do tensoativo (T_{ct}) para todas as emulsões são mostrados na **Tabela 13**.

Como pode ser observado nas **Figuras 47 e 48** há uma diferença no calor específico dos óleos e das emulsões. O calor específico das emulsões contendo parafina foi maior que os obtidos para os óleos 1, 2 e 3. De acordo com Piroozian *et al.* (2016), a água tem um calor específico superior a do óleo. A variação da capacidade calorífica pode ser justificada pela lei de propriedade aditiva, que estabelece que a capacidade térmica de uma mistura de dois líquidos imiscíveis pode ser obtida como a média da capacidade térmica dos constituintes, ponderada pelas frações volumétricas correspondentes.

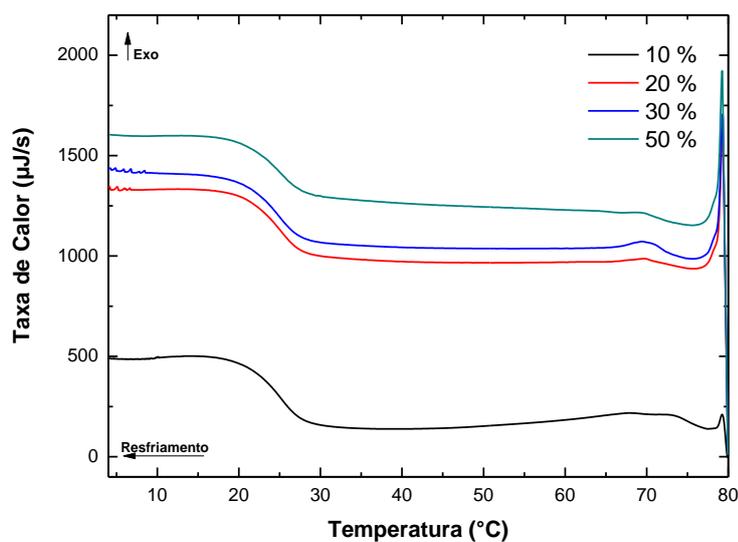


Figura 47: Termograma de NanoDSC das emulsões preparadas com a parafina MA com diferentes frações de água.

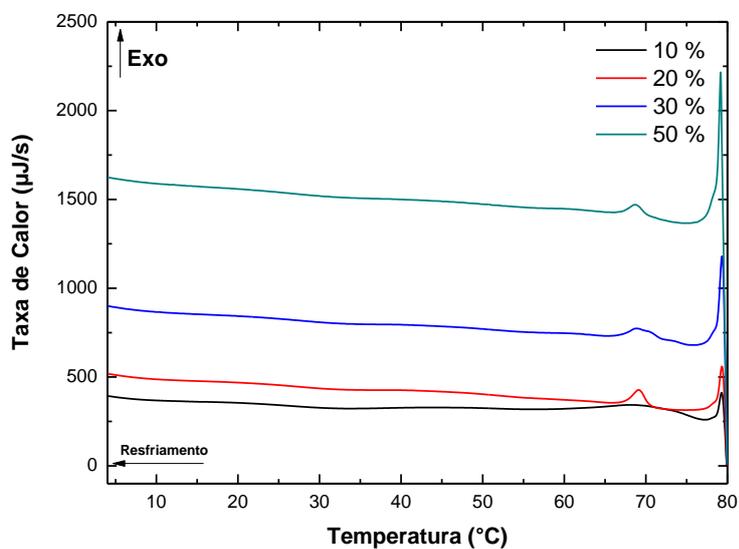


Figura 48: Termograma de NanoDSC das emulsões preparadas com a parafina MI com diferentes frações de água.

Comparando os comportamentos térmicos das emulsões (**Figuras 47 e 48**) e dos óleos 1 e 2 (**Figura 46**), é possível observar que um único pico de cristalização foi observado para a parafina MA na emulsão. É provável que a quantidade de cadeias de

parafina MA responsáveis pelo menor pico seja muito pequena, de forma que o sinal é muito fraco para ser detectado na emulsão. Também é possível especular a ocorrência co-cristalização da parafina MA, em que um pequeno número de grandes cadeias co-precipita com as cadeias curtas, resultando em apenas um pico (em torno de 29 ° C).

O comportamento térmico da parafina MI na emulsão foi caracterizado pela presença de picos fracos e baixa taxa de evolução de calor. Deve-se observar que a parafina MI cristaliza lentamente mesmo em seu estado puro (**Figura 14**). Na emulsão, a taxa de cristalização é ainda mais lenta, devido à menor concentração de parafina e maior tempo de difusão da parafina na fase líquida. Portanto, os efeitos térmicos são difíceis de medir. Este comportamento foi observado para todas as emulsões preparadas com a parafina MI.

Tabela 13: TIACs das emulsões e temperatura de cristalização do tensoativo medidas por NanoDSC.

<i>Fração de água (%)</i>	<i>T_{ct} (°C)</i>		<i>TIAC - Parafinas (°C)</i>		
	<i>MA</i>	<i>MI</i>	<i>MA</i>	<i>MI</i>	
				<i>1.º Evento</i>	<i>2.º Evento</i>
10	76	67	28	54	31
20	74	70	28	55	32
30	74	76	28	54	32
50	73	70	28	55	32

5.15.2. Propriedades Reológicas das Emulsões A/O como função da Presença de Parafina

Com a finalidade de compreender as propriedades reológicas das emulsões A/O, ensaios reológicos no modo oscilatório foram realizados. Como apresentado no **Capítulo III**, tanto a geometria quanto a velocidade de resfriamento podem afetar a reprodutibilidade dos experimentos. A presença de cristais parafínicos também pode favorecer ao efeitos de deslizamento durante a medida de tensão de escoamento. Dessa maneira, na tentativa de minimizar os erros experimentais a geometria utilizada foi a placa-placa (60 mm) ranhurada. A taxa de resfriamento foi mantida constante em todo o ensaio, sendo igual a 1 °C/min.

A **Figura 49** mostra os comportamentos elástico e viscoso como função da temperatura para a emulsão sem parafina (branco) e para as emulsões contendo as

parafinas MA e MI (3% em peso) e com 20% em peso de água. Dois comportamentos podem ser observados. O primeiro é que todos os valores de G' são sempre maiores do que G'' para todas as emulsões preparadas na presença e ausência de parafina. De acordo com a literatura, as emulsões podem ser consideradas estáveis quando o G' prevalece sobre o G'' . Esses dois comportamentos precisam ser independentes da frequência aplicada. Deve-se enfatizar que a presença de moléculas tensoativas potencializam a interação intermolecular na interface A/O, causando o aumento da elasticidade e estabilizando o sistema (Maia Filho *et al.*, 2012).

O segundo é que pode ser observado uma diferença entre as curvas de resfriamento da emulsão branco e das emulsões contendo parafinas. Um crescimento de G' foi observado nas emulsões contendo parafina. Possivelmente este evento está relacionado com a cristalização das parafinas. De acordo com Piroozian *et al.* (2016), 2,0 % em peso de parafina são suficientes para alterar o comportamento reológico do petróleo parafínico quando submetido ao processo de resfriamento. Para o intervalo exposto na **Figura 52**, não foi possível determinar a temperatura de gelificação.

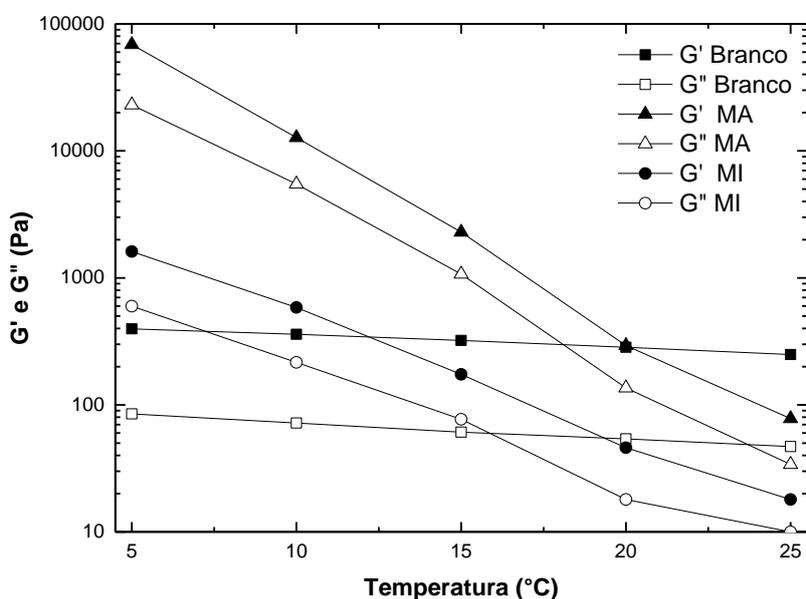


Figura 49: G' e G'' de emulsões contendo 0,5% em peso de PE-b-PEG e 20% em peso de água na presença e ausência das parafinas MA e MI, como função da temperatura.

A emulsão preparada com a parafina MA apresentou maior elasticidade. Acredita-se que essa variação de elasticidade esteja relacionada com o tipo de cadeias

predominante em cada parafina e com a formação de maior quantidade de cristais. De acordo com as análises de GC (discutida no *Capítulo III*), a parafina MA é formada predominantemente por alcanos lineares com um número médio de átomos de carbono 34,5. As cadeias lineares tendem a facilitar a cristalização, uma vez que promovem o empacotamento, favorecendo o aumento das propriedades mecânicas. Quando há ramificações ou grupos laterais, a capacidade de cristalização é reduzida, já que o volume livre é maior entre as cadeias, reduzindo o empacotamento e favorecendo a mobilidade (Canevarolo, 2002).

Na **Figura 50** podem ser vistas as micrografias obtidas por meio da técnica de campo claro (CC) em diferentes temperaturas para a emulsão branco. A **Figura 50 A** mostra o momento da coalescência entre as gotículas (em destaque). Este comportamento é favorecido pelo aumento da temperatura. No entanto, quando a emulsão permanecem sob agitação e a temperatura foi reduzida, observou-se a interrupção do fenômeno de coalescência (**Figura 50 B e C**). Esta redução na desestabilização da emulsão também foi associada ao longo período de agitação.

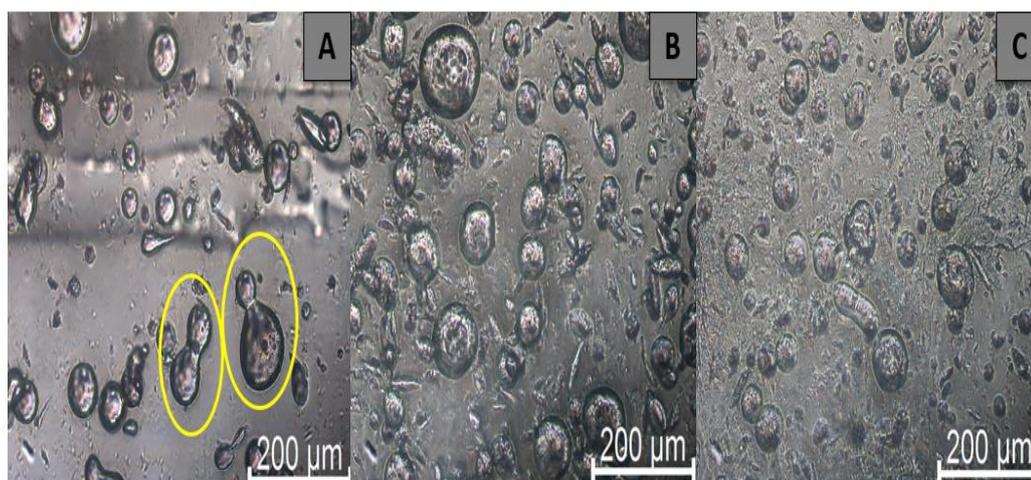


Figura 50: Micrografias (CC) da emulsão branco submetida a resfriamento com agitação de 600 rpm: A) 80 ° C; B) 40 ° C e C) 25 ° C.

A **Figura 51** apresenta micrografias de CC para emulsões contendo as parafinas MA e MI (20% em peso de água) a 25 °C. Como pode ser visto na **Figura 53**, as gotas apresentam um formato esférico; entretanto, na presença de parafina, as gotículas passam a apresentar uma forma mais alongada e deformada (**Figura 52**). Esta mudança na forma das gotículas está relacionada à precipitação de parafina na superfície de gotículas e à co-cristalização da parafina com o tensoativo.

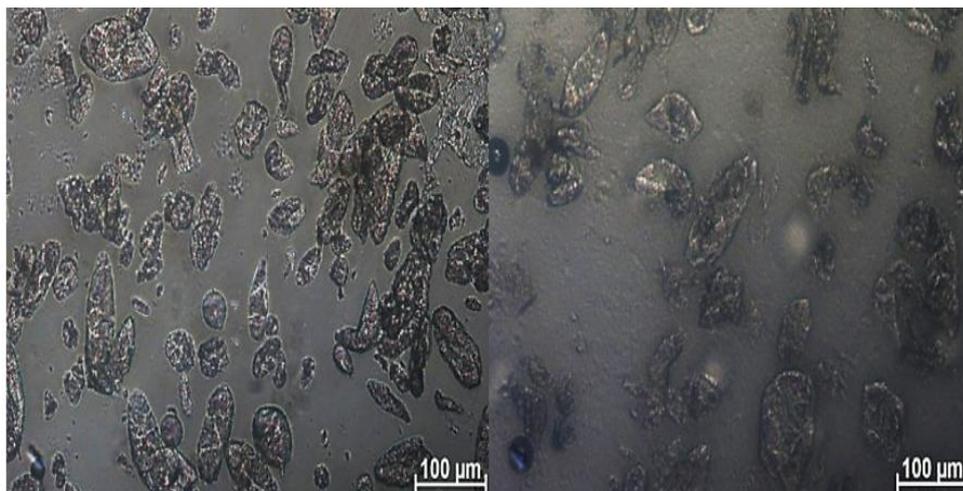


Figura 51: Micrografias (CC) das emulsões contendo 3% em peso de parafinas MA (A) e MI (B) a 25 ° C com 20% em peso de água submetidas a resfriamento sob agitação de 600 rpm.

5.15.3. Influência da Fração de Água nas Propriedades das Emulsões A/O contendo Parafina

O processo de emulsificação exige que as gotas de água estejam dispersas numa fase contínua. Em alguns casos, este processo pode ocorrer juntamente com a gelificação ou cristalização da fase contínua (Ghosh *et al.*, 2015). Estes fenômenos promovem o aumento da estabilidade das emulsões. No entanto, pouco se sabe sobre a influência na estabilidade da emulsão a longo prazo.

Propriedades como a viscosidade, o módulo de elasticidade e a tensão de escoamento em géis parafínicos dependem da temperatura. No entanto, quando a água é adicionada ao meio e combinada com a redução de temperatura, uma mudança nas propriedades mecânicas é usualmente observada (Visintin *et al.*, 2008). Para as emulsões, as propriedades viscoelásticas são fortemente influenciadas pelo aumento da fração de água. A influência da fração de água, do tipo de pré-resfriamento (estático e dinâmico) e do tipo de parafina serão analisados nesta seção.

A **Figuras 52** mostra o comportamento do módulo elástico como função da temperatura para as emulsões preparadas com as parafinas MA e MI e submetidas ao protocolo de pré-resfriamento estático. As **Figuras 54** apresenta o comportamento do módulo elástico para as emulsões submetidas ao pré-resfriamento dinâmico.

Para a emulsão preparada com a parafina MA sob resfriamento estático (**Figura 52 A**), dois comportamentos foram observados. Em temperaturas superiores a 20 °C, G'

aumenta com a fração de água, apresentando um pico com 30% de água. No entanto, em temperaturas abaixo de 20 °C, ocorre uma mudança importante no comportamento da curva e o módulo de elasticidade diminui com a fração da água. Este comportamento é destacado nas **Figura 53 A e B**, onde é possível observar o aumento de G' com a fração de água a 25 °C e a diminuição de G' com a fração de água a 5 °C para as emulsões preparadas com a parafina MA sob condições estáticas.

O número, o tamanho e a morfologia dos cristais de parafina podem ser influenciados por impurezas presentes no meio durante a fase de nucleação e crescimento (Ghosh *et al.*, 2011). É provável que gotículas de água atuem como núcleos de cristalização para a parafina e também inibam o crescimento de cristais, impondo uma barreira física, resultando em cristais menores ou defeituosos e géis com propriedades relativamente mais fracas.

Na **Figura 52 B** é apresentado o comportamento elástico das emulsões preparadas com a parafina MI e submetidas ao pré-resfriamento estático. Como esperado, observa-se que à medida que a fração de água aumenta, os valores de G' também aumentam. Nas **Figuras 53 A e B** é possível ver que a 25 °C o módulo de elasticidade aumenta exponencialmente com a fração de água, enquanto que a 5 °C um modesto aumento linear é observado. Portanto, é possível especular que a 25 °C a interação entre gotículas de água dominem a estrutura da emulsão, enquanto a 5 °C, em que há uma maior quantidade de parafina sólida, essa interação seja de menor importância. É importante lembrar que a quantidade total de parafina na emulsão aumenta à medida que a fração da água diminui, uma vez que a quantidade total de parafina foi baseada na fase oleosa.

A **Figura 57** apresenta os módulos elásticos para emulsões preparadas com as parafinas MA e MI e submetidas a pré-resfriamento dinâmico (resfriamento sob cisalhamento) com diferentes frações de água. Para ambas as parafinas, os módulos elásticos foram menores do que os observados para as emulsões resfriadas sob condições estáticas.

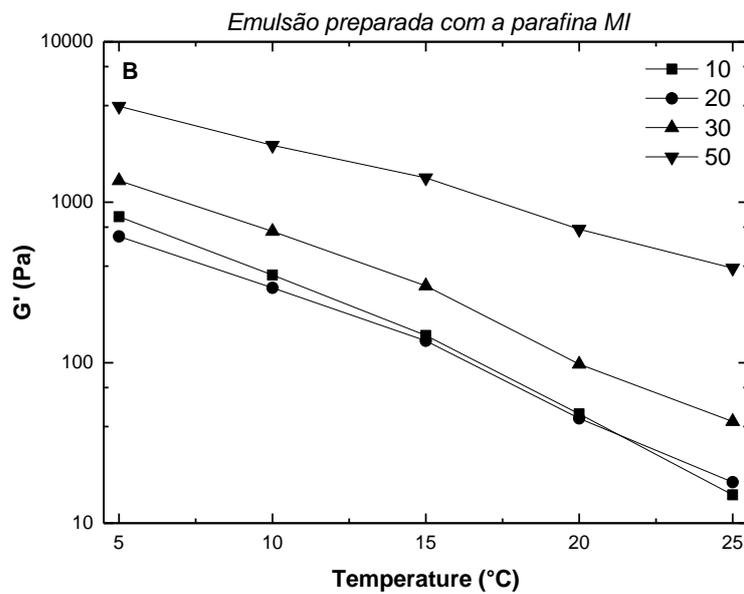
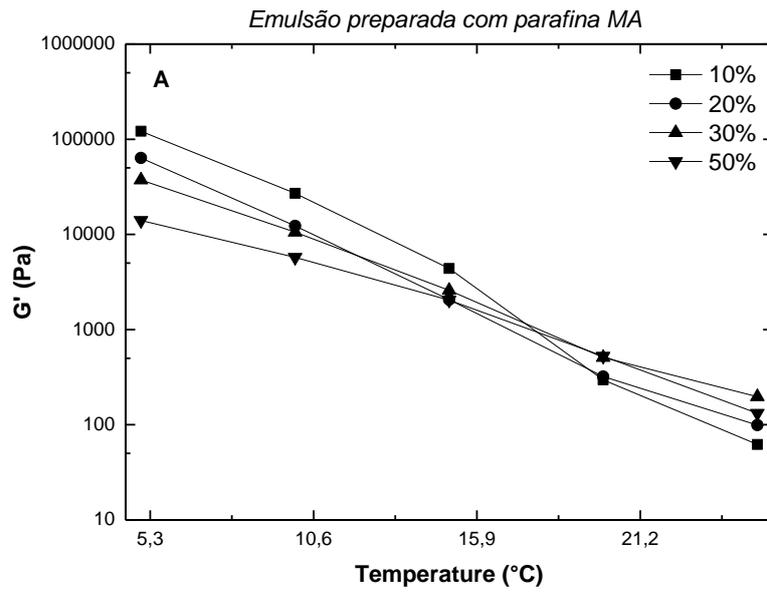


Figura 52: G' das emulsões preparadas com as parafinas MA (A) e MI (B) contendo 3% em peso de parafina com diferentes frações de água e submetida ao protocolo de pré-resfriamento estático.

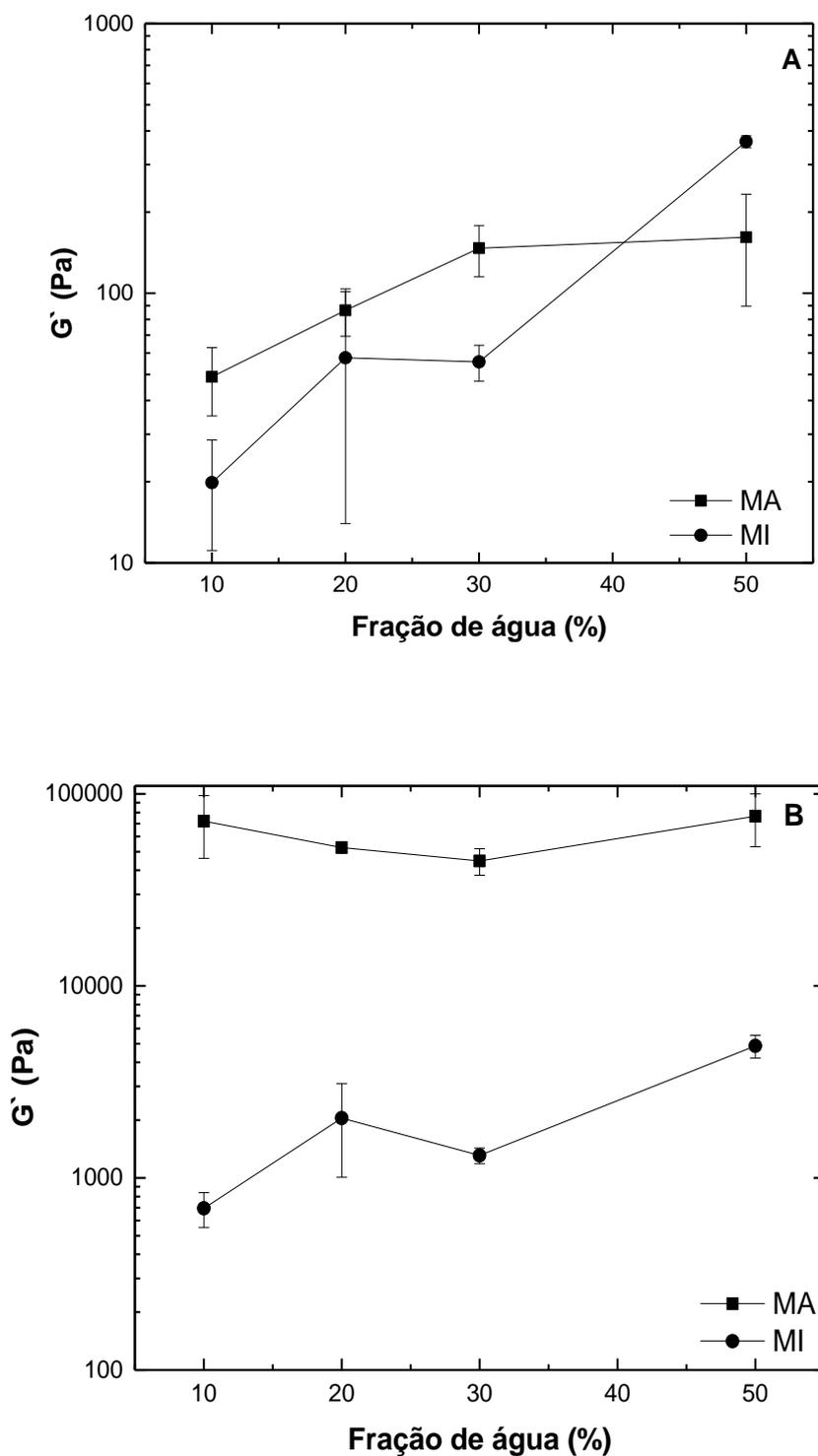


Figura 53: Módulo elástico das emulsões preparadas com 3% em peso de parafina e submetida ao pré-resfriamento estático como função das frações de água. (A) Parafinas MA e MI a 25 °C e (B) parafinas MA e MI a 5 °C.

A **Figura 54 A** mostra os valores de G' das emulsões preparadas com a parafina MA como função da temperatura. É possível observar que os módulos elásticos a temperaturas superiores a 20 °C estão na mesma faixa dos observados para as emulsões resfriadas sob condições estáticas com a mesma parafina (**Figura 52 A** e **Figura 53 A**). Sendo assim, o cisalhamento afetou fracamente os valores de G' nesta faixa de temperatura, pois a quantidade de cristais de parafina ainda era pequena e os tamanhos dos cristais também eram pequenos. Em temperaturas inferiores a 20 °C, tanto a quantidade quanto o número de cristais é maior no meio, de forma que a presença do cisalhamento pode deformar ou destruir os cristais já formados, dificultando a formação da rede do gel (**Figura 55 A e B**), reduzindo os valores de G' . É interessante observar que a emulsão contendo 10% em peso de água foi a mais afetada por esse fenômeno, pois apresentava maior quantidade de parafina dispersa no meio.

A **Figura 54 B** mostra que, para as emulsões preparadas com parafina MI, o módulo de elasticidade era menor do que nas emulsões preparadas com pré-resfriamento estático, com tendência de aumentar o módulo com a fração de água. Comparando as emulsões preparadas com a parafina MI e submetidas a pré-resfriamento dinâmico e estático, é possível observar que a 25 °C as emulsões preparadas sob condições dinâmicas não mostraram aumento exponencial do módulo, apresentando módulos elásticos modestos para toda a faixa avaliada de fração aquosa (**Figura 55 A**). Quando a temperatura era de 5 °C, notou-se o aumento dos valores dos módulos elásticos (**Figura 55 B**), mas o aumento expressivo do módulo também não foi observado. Acredita-se que a presença da parafina MI interrompe a estrutura que geralmente é formada nas emulsões com alto teor de água, reduzindo o módulo elástico e mantendo a tensão de escoamento em um valor baixo e constante (**Tabela 14**).

O tipo de parafina e a fração de água exercem um impacto significativo sobre a tensão de escoamento. Após o resfriamento (**Figuras 52 e 54**), as emulsões preparadas com as parafinas MA e MI foram mantidas durante 30 minutos a 4 °C e as tensões de escoamento foram medidas. Além disso, a energia coesiva da emulsão foi calculada (**Eq. 3**) (Trados, 2010). A **Tabela 13** mostra os valores médios da tensão de escoamento (σ) e a energia coesiva (E_c) para todas as emulsões preparadas.

Os valores de tensão de escoamento seguiram a mesma tendência dos módulos elásticos, sendo mais dependentes do tipo de parafina do que da fração de água. Os maiores valores foram observados para as emulsões preparadas com a parafina MA. A

influência da fração de água foi mais significativa nas emulsões preparadas com a parafina MI submetida a pré-resfriamento estático e nas as emulsões preparadas com a parafina MA no pré-resfriamento dinâmico.

A densidade de energia coesiva (E_c) é um parâmetro importante para observar a força das estruturas formadas. A emulsão preparada com a parafina MI apresentaram valores mais baixos para E_c do que as preparadas com a parafina MA. Observou-se que houve um aumento de E_c nas emulsões preparadas com a parafina MI em ambos os protocolos de resfriamento e nas emulsões com a MA no pré-resfriamento dinâmico.

As micrografias feitas utilizando a técnica de luz polarizada (LP) das emulsões preparadas com as parafinas MA e MI são mostradas na **Figura 56**. A 4,0 °C, todas as emulsões apresentaram gelificadas, independentemente do tipo de parafina e fração de água. Neste caso, as fortes interações cristal-cristal favorecem o aumento da elasticidade da emulsão. Além disso, observou-se a formação de um filme cristalino na superfície das gotas (em destaque).

$$E_c = \frac{1}{2} \sigma G'$$

Equação 3

Tabela 14: Valores de σ e E_c para as emulsões preparadas com 3% em peso de parafinas MA e MI com diferentes frações de água.

Fração de água (%)	<i>Pré- resfriamento Estático</i>			
	<i>MA</i>		<i>MI</i>	
	σ (Pa)	E_c (MJ/m ³)	σ (Pa)	E_c (MJ/m ³)
10	350 ± 56	56	8 ± 2,4	0,012
20	234 ± 74	149	19 ± 8,5	0,234
30	286 ± 47	492	8 ± 5,3	0,079
50	227 ± 26	1240	32 ± 7	0,841
Fração de água (%)	<i>Pré- resfriamento Dinâmico</i>			
	<i>MA</i>		<i>MI</i>	
	σ (Pa)	E_c (MJ/m ³)	σ (Pa)	E_c (MJ/m ³)
10	44 ± 7	4,89	10 ± 2	0,023
20	186 ± 35	42,6	11 ± 2	0,032
30	129 ± 42	17,7	13 ± 8	0,007
50	182 ± 40	84,7	12 ± 3	0,065

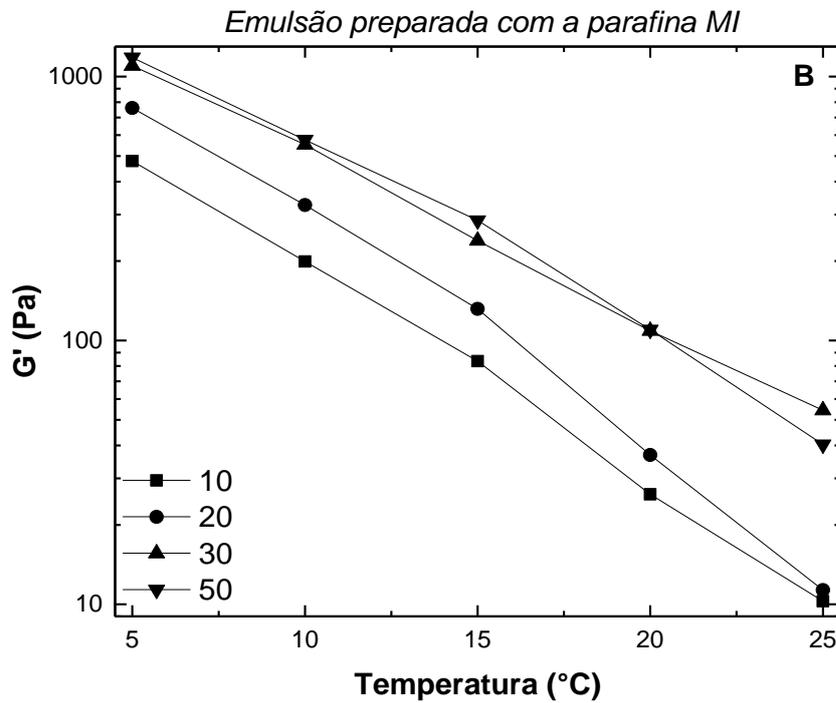
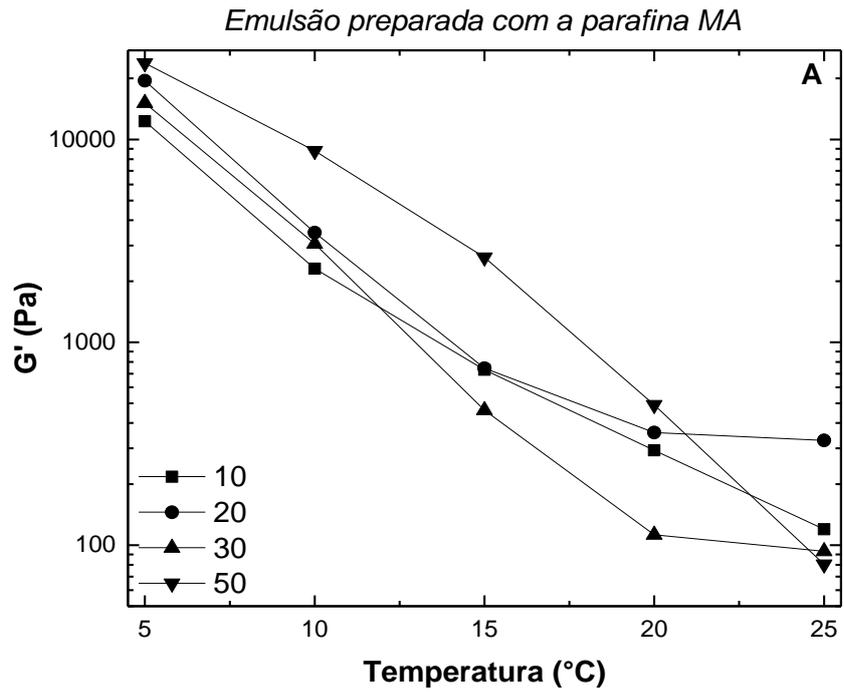


Figura 54: G' das emulsões preparadas com as parafinas MA (A) e MI (B) por meio do protocolo de pré-resfriamento dinâmico.

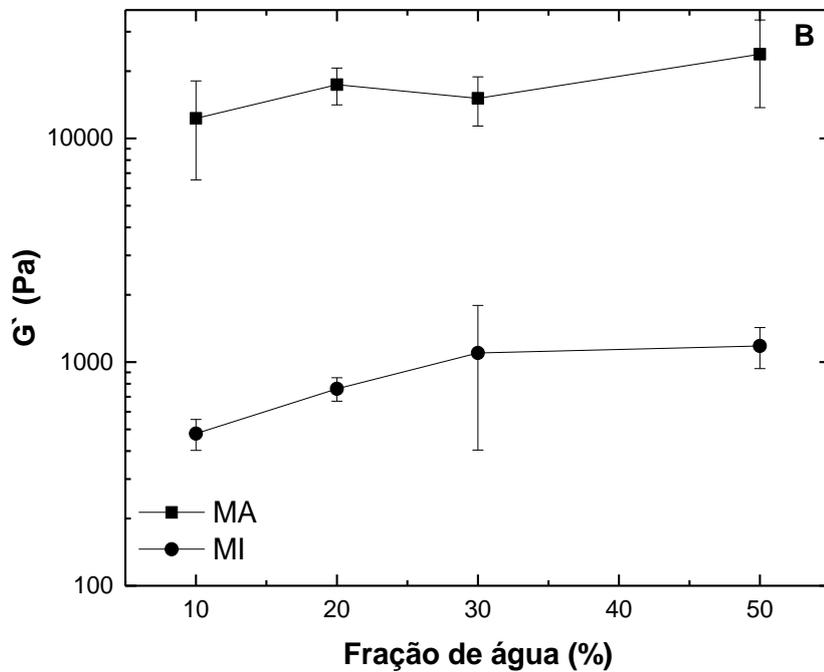
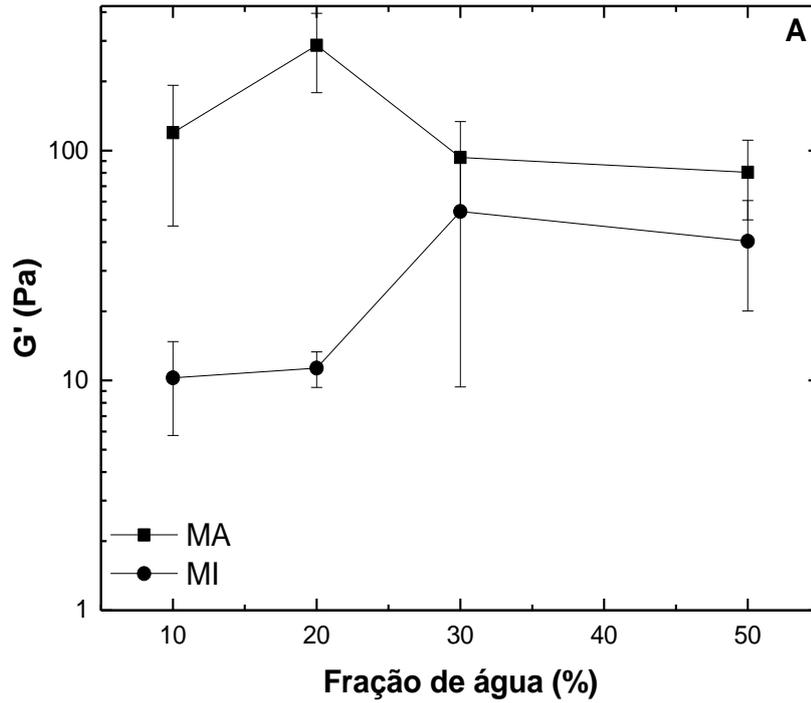


Figura 55: Módulo elástico das emulsões preparadas sob pré-resfriamento dinâmico em função da variação da água. (A) parafinas MA e MI a 25 °C e (B) parafinas MA e MI a 5 °C.

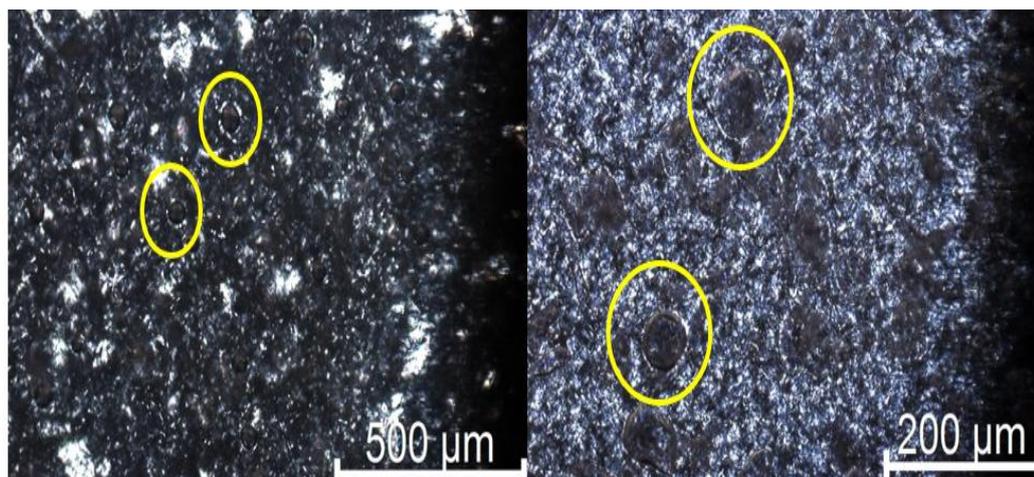


Figura 56: Micrografias feita com LP a 4 °C das emulsões contendo 10 % em peso de água. (A) Emulsão contendo parafina MA submetida ao pré-resfriamento estático e (B) emulsão contendo parafina MI submetida ao pré-resfriamento dinâmico.

5.15.4. Estabilidade das Emulsões

A estabilidade das emulsões foi avaliada a 25 °C como função do tipo de parafina, do protocolo de pré-resfriamento (estático ou dinâmico) e fração de água. A **Tabela 15** mostra o tamanho médio das gotas nas emulsões preparadas e envelhecidas durante 8 dias. O tamanho médio das gotas parece não mudar significativamente durante o envelhecimento da emulsão. Todas as emulsões frescas foram inicialmente estáveis, independentemente do tipo de resfriamento imposto ou da parafina usada.

Observou-se visualmente que as emulsões preparadas com a parafina MI com ambos os protocolos de resfriamento eram mais estáveis que as emulsões preparadas com a parafina MA, sendo estáveis por até três dias. Isto foi surpreendente, dado que as emulsões preparada com a parafina MI mostraram menor módulo de elasticidade, menor tensão de escoamento e menor energia coesiva.

No entanto, observando o comportamento térmico nas **Figuras 46 e 47**, a maior parte da cristalização da parafina MA ocorre nas proximidades da temperatura ambiente, enquanto a cristalização da parafina MI foi iniciada mais cedo. Dessa forma, as emulsões contendo à parafina MI apresentaram mais material precipitado na temperatura ambiente em relação a parafina MA, levando a obtenção de emulsões mais estáveis (Lu *et al.*, 2004). As **Figuras 59 A** e **Figura 60 C** mostram a diferença de quantidade de material precipitado nas emulsões recém preparadas e envelhecidas contendo as parafinas MA e MI e 50% em peso de água, submetidas ao pré-

resfriamento estático. Na **Figura 59 A**, nota-se que há pouco material precipitado na amostra recém preparada. Com o envelhecimento da emulsão, uma quantidade apreciável de cristais foram formados. Na **Figura 60 C**, uma quantidade significativa de cristais pode ser vista logo após o preparo da emulsão; o aumento de cristais é favorecido pelo envelhecimento da emulsão. No entanto, após 8 dias de envelhecimento, todas as emulsões apresentaram alguma separação de fases (**Figura 57**).

Tabela 15: Tamanhos médios das gotas das emulsões frescas e envelhecidas preparadas com 3% de parafina e diferentes frações de água.

Fração de água (%)	Tamanho de gota (μm)							
	Estático				Dinâmico			
	MA		MI		MA		MI	
	0 dia	8 dias	0 dia	8 dias	0 dia	8 dias	0 dia	8 dias
10	192	324	62	201	141	198	130	103
20	131	114	314	251	156	130	109	153
30	162	111	136	224	160	168	130	123
50	97	160	138	202	196	160	150	139

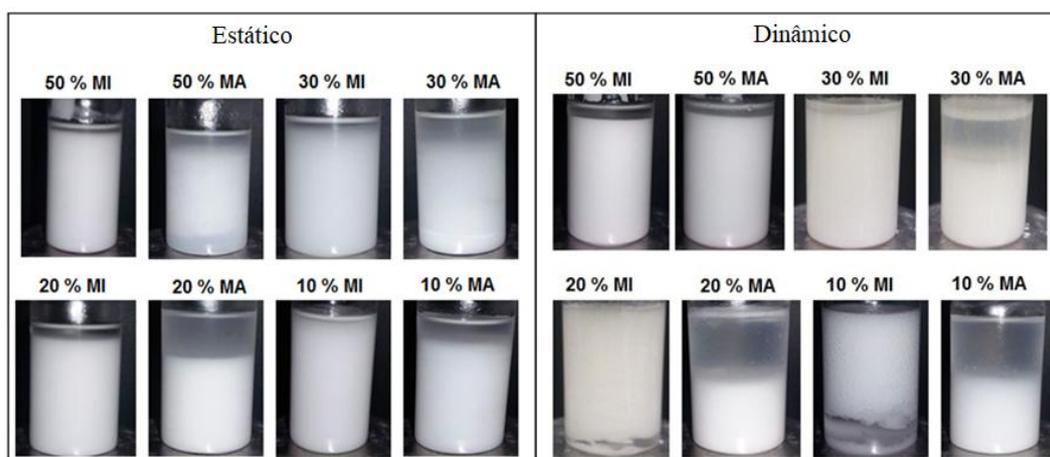


Figura 57: Comportamento de sedimentação de emulsões após 8 dias a 25 ° C.

O aumento na estabilidade das emulsões com na presença de parafinas MA e MI foi observado quando se aumentava a fração de água para ambos os protocolos de pré-resfriamento. A sedimentação foi observada em todas as emulsões; porém, o processo parece ser dependente do tipo de parafina. Nas emulsões preparadas com a parafina MA, a fase contendo parafina migrou sempre para a parte inferior do tubo, particularmente a baixas concentrações de água, provavelmente devido à formação do

gel. Na emulsões preparada com a parafina MI, no entanto, nota-se que a parafina está distribuída ao longo do tubo, de forma que apenas uma pequena parte migra para o fundo ou para o topo do tubo. Neste caso, a distribuição de parafina parece ter sido dominada pela densidade da mistura parafina/óleo, que neste caso formou géis mais fracos.

A **Figura 58** mostra os perfis de luz retroespalhados (% BS) como função da altura para as emulsões contendo as parafinas MA e MI com 10 e 50 % em peso de água e submetidas aos dois pré-resfriamentos dinâmico. Os resultados para a emulsão contendo a parafina MA com 10% em peso de água mostraram a formação rápida de uma fase clara no topo do tubo, indicando um processo de sedimentação (**Figura 58 A**). Um aumento de (% BS) ao longo do tempo pode ser observado na região central dos perfis, devido à sedimentação e à provável cristalização da parafina, uma vez que foi observada coalescência limitada nestas emulsões (**Tabela 15**).

A emulsão contendo 10 % de água e parafina MI também apresentou fenômenos de sedimentação ao longo do tempo; porém, uma fase clara foi observada na parte inferior do tubo, indicando a ocorrência de dois fenômenos de desestabilização - a sedimentação e a coalescência das gotas (**Figura 58 B**). Comportamento semelhante foi observado nos perfis das emulsões preparadas com as parafinas MA e MI com 50 % de água submetidas a condições dinâmicas. A estabilidade das emulsões aumentou quando a fração de água foi aumentada para 50%. % (**Figura 58 C e D**), quando foi observada uma pequena faixa de clarificação. Provavelmente, a formação de uma estrutura densa (gel) foi favorecida pelo aumento do número de gotas, aumentando a estabilidade da emulsão (França *et al.*, 2014).

A **Figura 59** apresenta as micrografias de luz polarizada para a emulsão contendo 3% em peso de parafina MA e com 50% de água, preparada usando pré-resfriamento estático. Como esperado, o desenvolvimento do cristal nas emulsões a 25 °C foi dependente do tempo. Na **Figura 59 A e B**, uma pequena quantidade de cristais foi observada. No entanto, a quantidade de material cristalizado aumentou, à medida que a emulsão envelheceu (**Figura 59 C e D**).

A **Figura 60** mostra as micrografias para as emulsões recém preparadas e envelhecidas por 8 dias com 3% em peso de parafina MI e submetidas ao pré-resfriamento estático, com 20 e 50% de água. É possível notar a formação de cristais na fase contínua, bem como a deposição de cristais na superfície das gotículas, mesmo nas

emulsões recém preparadas. Este depósito torna-se evidente com o aumento do tempo de envelhecimento.

As emulsões contendo a parafina MI foram mais estáveis, devido à maior quantidade de cristais parafínicos precipitados. Também é possível especular que os cristais na superfície da gota aumentam a estabilidade da emulsão. Na **Figura 60 B** é possível ver uma quantidade significativa de cristais parafínicos em torno da gota. A estabilidade destas emulsões, portanto, parece estar diretamente ligada à quantidade de parafina precipitada e deposição na superfície da gota. No entanto, a interação das partículas não é forte, como caracterizado pelo baixo módulo de elasticidade dessas emulsões.

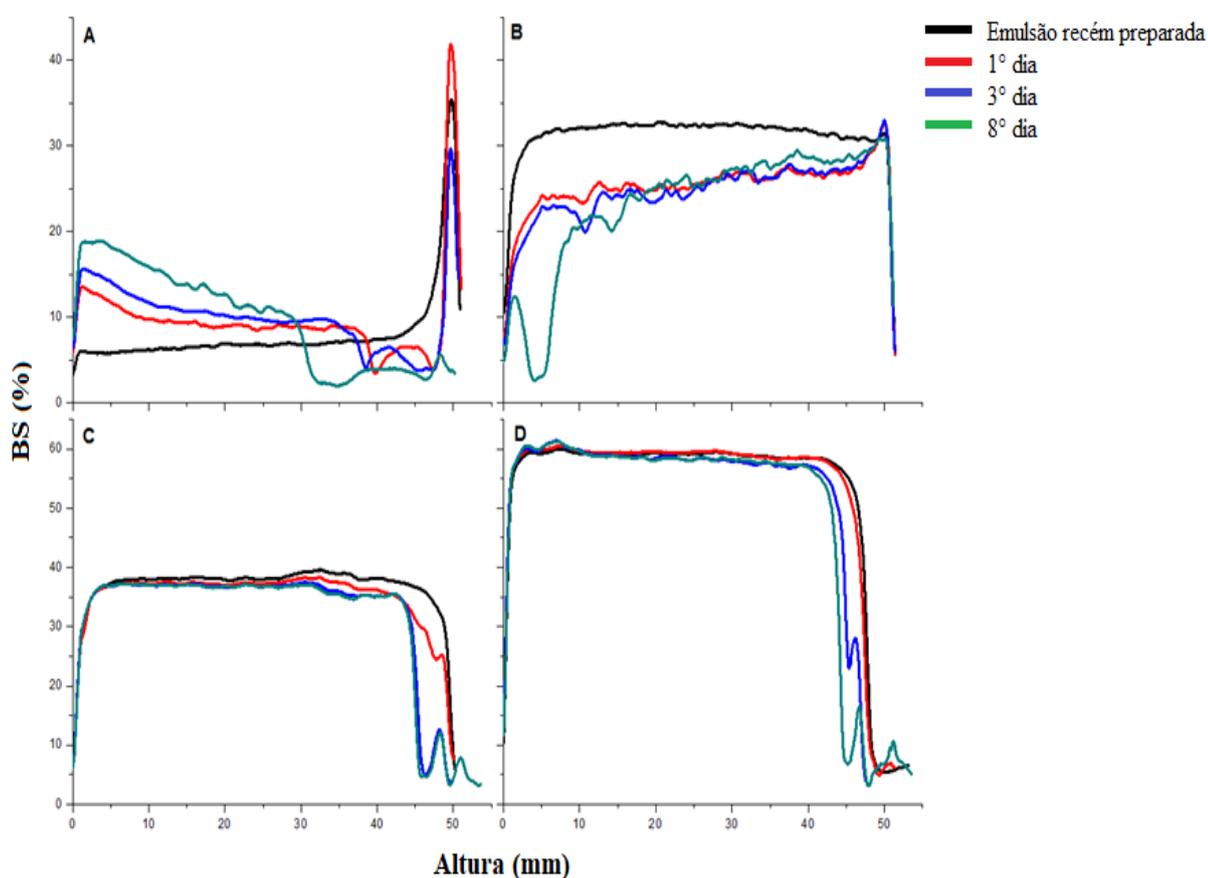


Figura 58: BS (%) como função da altura da cubeta para as emulsões contendo 3% em peso de parafina e 10 e 50% em peso de água, submetidas ao pré-resfriamento dinâmico. (A e C) Parafina MA e (B e D) Parafina MI.

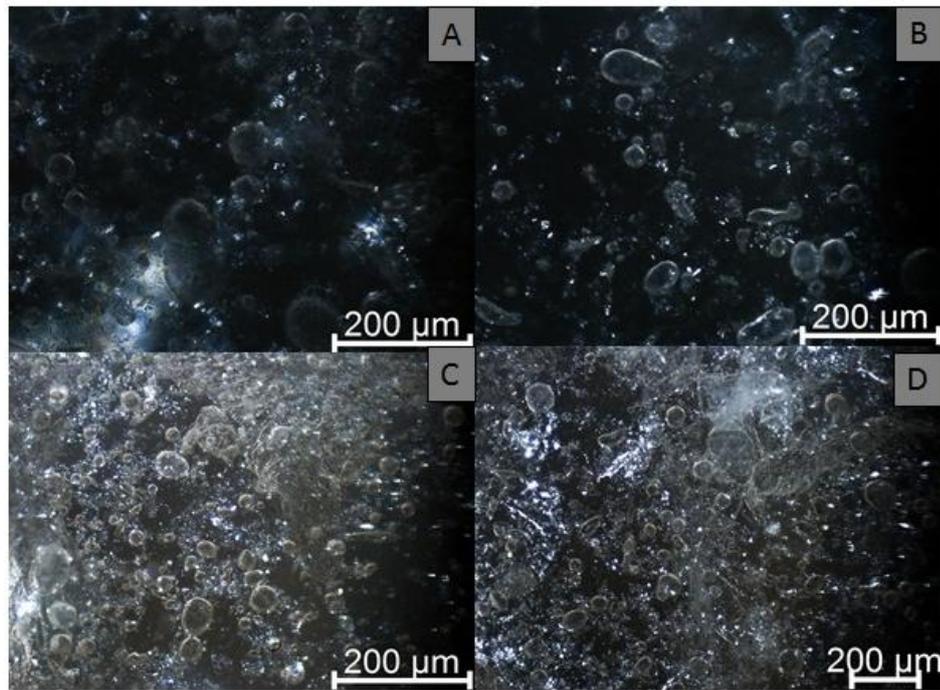


Figura 59: Emulsão contendo 3% de parafina MA e 50 % de água em peso, submetida ao pré-resfriamento estático e envelhecida. (A) recém preparados; (B) 1 dia; (C) 3 dias e (D) 8 dias de envelhecimento a 25 °C.

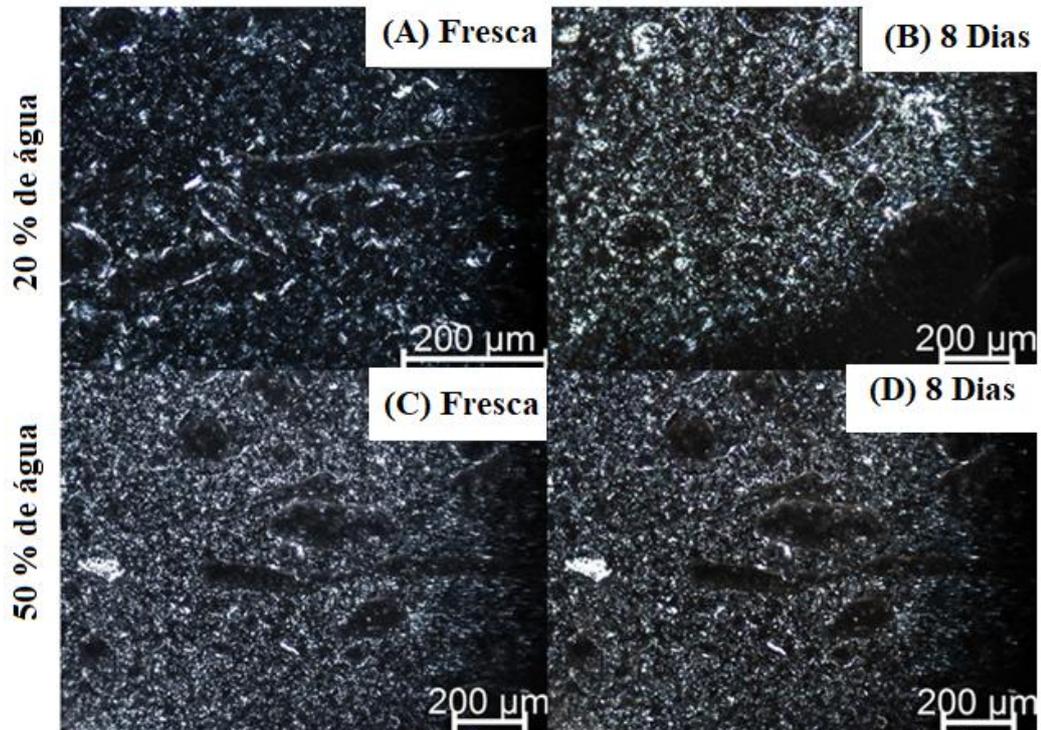


Figura 60: Micrografias (LP) das emulsões preparadas com a parafina MI com 20% em peso de água - (A) e (B) recém preparada e 8 dias envelhecida; e com 50 % em peso de água - (C) e (D) 8 recém preparada e 8 dias envelhecida.

Na **Figura 61** são apresentadas micrografias de emulsões frescas e envelhecidas por 8 dias com a parafina MI preparadas sob pré-resfriamento dinâmico, com 10 e 50% em peso de água. Uma diferença entre os pré-resfriamentos estático e dinâmico pode ser observada (**Figuras 60 e 61**). Para o pré-resfriamento dinâmico, as parafinas não são observadas na superfície da gota. A agitação parece dificultar a migração do cristal e o crescimento na superfície da gota. Neste caso, o cisalhamento favoreceu a interação cristal-cristal na emulsão, alterando as propriedades da emulsão.

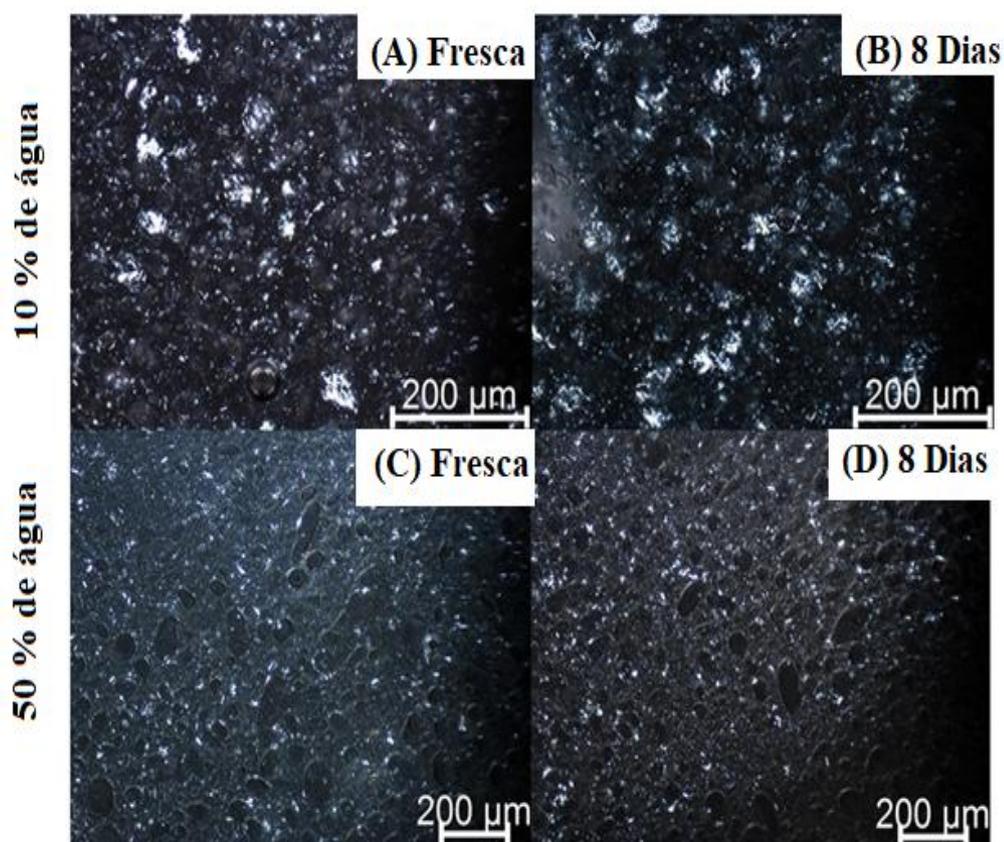


Figura 61: Micrografias (LP) de emulsões preparadas com 3% de parafina MI para diferentes frações de água. (A) e (B) recém preparada e 8 dias envelhecida com 10% em peso de água. (C) e (D) recém preparada e 8 dias envelhecida com 50 % em peso de água.

5.16. Seção 3: Influência do Tipo de Tensoativo e da Parafina na Estabilidade e Gelificação de Emulsão A/O

A fim de avaliar a influência do tensoativo sobre a estabilidade e a gelificação das emulsões, novas emulsões A/O foram preparadas utilizando o monooleato de

glicerol (GMO - $C_{21}H_{44}O_4$) como tensoativo. O GMO é um lipídio polar que apresenta facilidade para formar várias fases líquido-cristalinas na presença de diferentes quantidades de água. Esse tensoativo tem sido habitualmente utilizado como agente emulsificante, aditivo alimentar e molécula de liberação controlada (Lim *et al*, 2014). O GMO foi escolhido neste trabalho por ter um valor de HLB igual a 3,8, favorecendo a formação de emulsão A/O.

5.17. Preparo das Emulsões A/O com GMO

A metodologia de preparo das emulsões foi semelhante à metodologia apresentada na seção anterior. A quantidade de GMO utilizada para o preparo das emulsões foi baseado nos trabalhos de Haj-shafiei *et al*, (2013) e Ghosh *et al*, (2015). A **Tabela 16** apresenta as composições das emulsões preparadas nesta seção. Tanto a parafina quanto o tensoativo foram solubilizados a quente na fase oleosa, para que o histórico térmico fosse eliminado. Como nas emulsões anteriores, o cálculo da quantidade de tensoativo foi baseado na massa total e da parafina foi baseado apenas na fase oleosa da emulsão. Consta na literatura que o GMO promove emulsões instáveis em baixas concentrações e na ausência de parafina. Por este motivo, depois do processo de emulsificação, as emulsões foram submetidas apenas ao protocolo de pré-esfriamento dinâmico. A condição de cisalhamento durante o resfriamento auxilia na estabilidade da emulsão. O teor de parafina foi o mesmo utilizado nas emulsões preparadas com o PE-b-PEG, 3% em peso. O protocolo de preparo das emulsões é apresentado a seguir.

- Solubilidade da parafina e do tensoativo na fase oleosa a 100 °C
- Aquecimento da fração de água em um frasco de vidro vedado a 80 °C por 10 min na estufa
- Transferência da fase oleosa para um béquer encamisado aquecido a 80 °C, seguida da agitação mecânica (600 rpm) com auxílio de um agitador IKA® RW20 Digital
- Adição lenta da fração de água no béquer aquecido, seguido de agitação de 600 rpm por 30 min a 80 °C
- Pré-resfriamento dinâmico: 80 a 25 °C com agitação de 600 rpm

Tabela 16: Composição das emulsões preparadas com parafina MA e MI e GMO.

<i>Emulsão</i>	<i>[Tensoativo] (% m/m)</i>	<i>[MA] (% m/m)</i>	<i>[Água] (% m/m)</i>
<i>Emulsão 19</i>			10
<i>Emulsão 20</i>	0,1	3	20
<i>Emulsão 21</i>			30
<i>Emulsão 22</i>			50

<i>Emulsão</i>	<i>[Tensoativo] (% m/m)</i>	<i>[MI] (% m/m)</i>	<i>[Água] (% m/m)</i>
<i>Emulsão 23</i>			10
<i>Emulsão 24</i>	0,1	3	20
<i>Emulsão 25</i>			30
<i>Emulsão 26</i>			50

5.18. Caracterização das Emulsões A/O

As técnicas de caracterização utilizadas para caracterizar as emulsões preparadas com PE-b-PEG também foram usadas para caracterizar as emulsões preparadas com GMO. Foram realizados ensaios térmicos por meio de um equipamento de DSC Q1000 da TA Instruments, operando sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). O método de preparo de amostra consistiu em pesar cerca de 5 mg de amostra em uma panela de alumínio (50 μ L), que posteriormente foi lacrada com auxílio de uma prensa mecânica. Duas etapas foram programadas para a realização do teste: [1] aquecimento de 25 °C a 80 °C (5 °C/min) e [2] resfriamento de 80 °C a 4 °C (5 °C/min). O procedimento reológico também foi realizado em um reômetro Hybrid Discovery HR-3 (TA Instrument) no modo oscilatório com uma geometria placa-placa ranhurada (60 mm). As etapas do ensaio reológico foram as mesmas apresentadas na seção anterior. A estabilidade das emulsões também foi medida usando um equipamento Turbiscan LAB Expert (Dafratec). As análises foram realizadas a 25 °C com emulsões frescas e envelhecidas por 1, 3 e 8 dias. E a observação da morfologia dos cristais foi feita com o auxílio de um microscópio Axio Imager A2 (Carl Zeiss) equipado com MRc5 Axiocam e controlador de temperatura (controlador de temperatura Stage - LTS120 com LinkPad Option). As amostras recém preparadas foram colocadas em lamínulas de vidro e resfriadas de 25 a 4,0 °C a 1,0 °C/min. As técnicas de luz polarizada e campo claro foram utilizadas. Na **Figura 62** pode ser visto o diagrama completo de preparação e caracterização da emulsão.

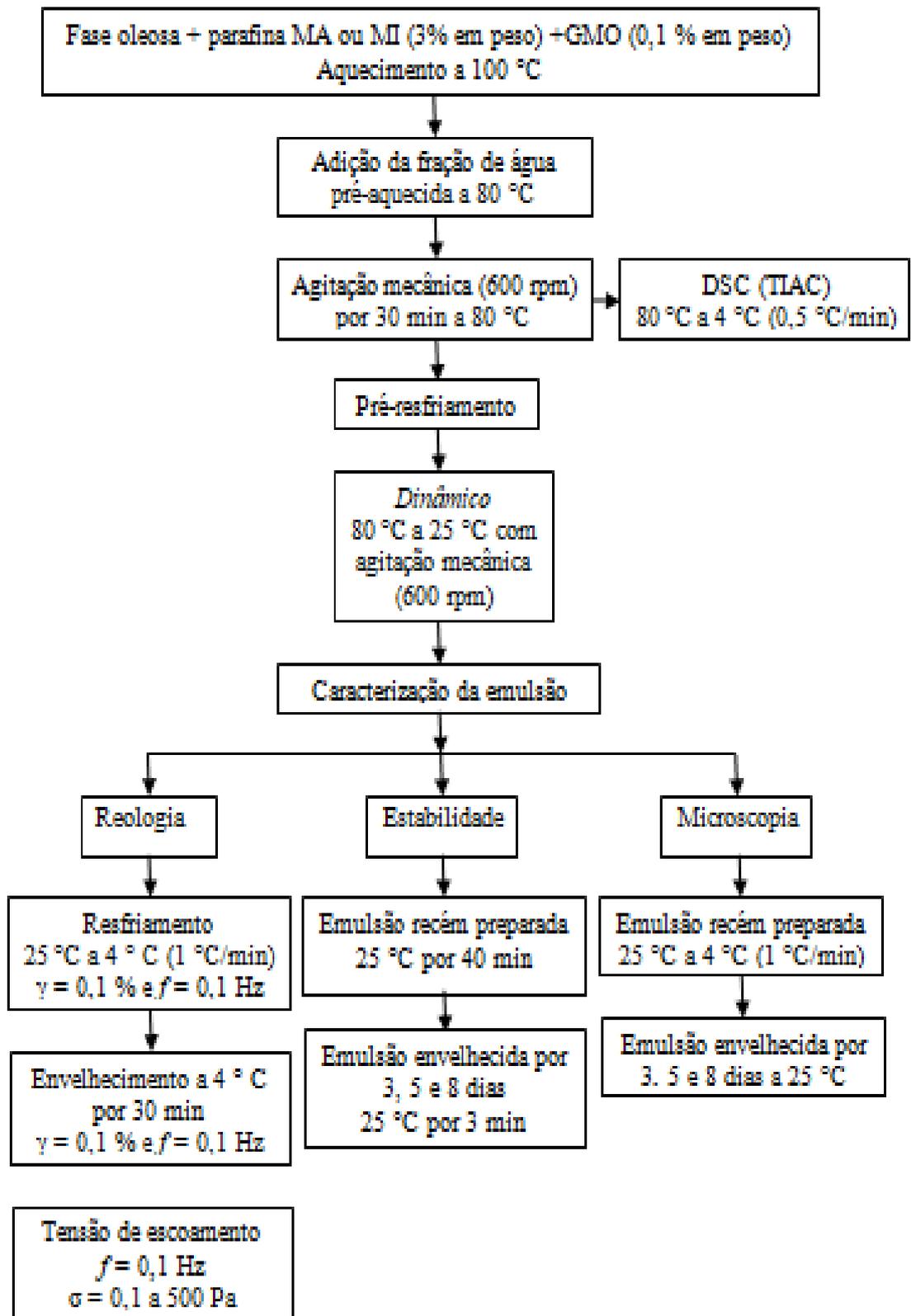


Figura 62: Fluxograma esquemático das etapas de preparo e caracterização das emulsões A/O preparadas com GMO.

5.19. Resultados e Discussão

5.19.1. Comportamento Térmico das Emulsões A/O

A **Figura 63** apresenta as curvas de fluxo de calor versus temperatura para as emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e com as parafinas MA e MI em diferentes frações de água. Assim como observado nas emulsões preparadas com o tensoativo PE-b-PEG, notou-se que a presença da água afetou o comportamento de cristalização das parafinas. Deve-se notar que os resultados de análise térmica são suscetíveis a variação do procedimento de amostragem, do peso da amostra e a mudança de sensibilidade do equipamento.

Como pode ser observado e já foi discutido, o calor específico das emulsões aumenta com o aumento da fração de água. Para todas as emulsões preparadas com a parafina MA observou-se um deslocamento de linha base quando a temperatura era aproximadamente igual a 24 °C. Este deslocamento também foi registrado para as emulsões preparadas com PE-b-PEG e a mesma parafina (28 °C). A intensidade e definição do pico localizado em 24 °C foram influenciadas pelo teor de água, sugerindo que o aumento da fração de água reduziu a taxa de cristalização da parafina. Nas emulsões com 20 e 30 % em peso de água foram observados alguns desvios de linha base durante o experimento. Na emulsão preparada com 30 % de água, um decaimento da curva, em aproximadamente 38 °C, foi observado. Não se sabe a causa exata deste desvio, mas acredita-se que esteja relacionado com a cristalização das parafinas e a distribuição do tamanho de gota.

Nas emulsões preparadas com a parafina MI com 10, 20 e 30 % em peso de água, foi observado a presença de um único pico fraco localizado aproximadamente em 53 °C. A emulsão contendo 50 % em peso de água apresentou um resultado inesperado; quatro picos foram registrados em 59 °C, 54 °C, 49 °C e 17 °C. Assim como observado para as emulsões preparadas com 20 e 30 % de água e com a parafina MA, acredita-se que estes picos estejam relacionado à distribuição do tamanho das gotas; isto é, devido aos diferentes tamanhos das gotas e tendo conhecimento que as gotas podem atuar como impurezas, favorecendo a uma cristalização heterogênea, formando cristais maiores e imperfeitos (Piroozian *et al.*, 2016; Wang *et al.*, 2001; Ghosh e Rousseau, 2011). Portanto, esse comportamento pode indicar diferentes etapas de cristalização. Na

Tabela 17 são apresentados os valores de TIAC obtidos para cada emulsão preparada nesta etapa.

Tabela 17: Valores de TIAC das emulsões preparadas com GMO.

Fração de água (%)	TIAC - Parafinas (°C)	
	MA	MI
10	24	53
20	27	52
30	22 e 38	53
50	23	59, 54, 49 e 17

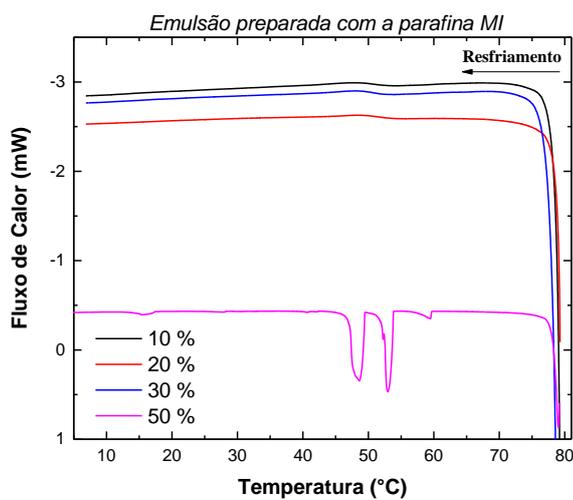
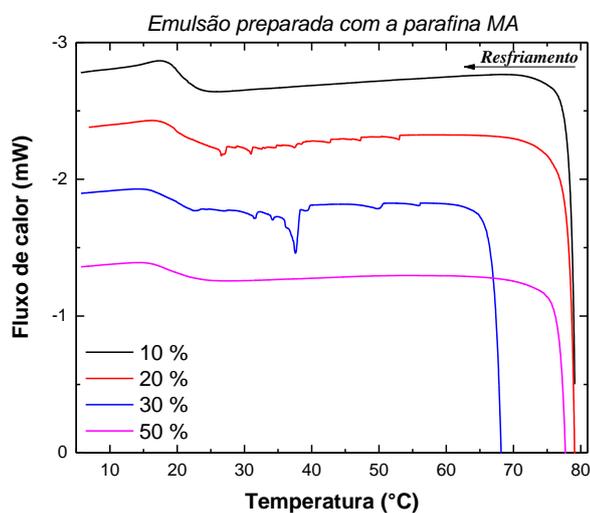


Figura 63: Termograma das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e com as parafinas MA e MI em diferentes frações de água.

5.19.2. Comportamento Reológico das Emulsões A/O

A fim de avaliar os impactos do tipo do surfactante, do tipo de parafina e da fração de água na estabilidade das emulsões A/O, novas emulsões foram preparadas com GMO e caracterizadas. Os resultados obtidos foram comparados com os resultados já reportados para as emulsões preparadas com o PE-b-PEG.

A **Figura 64** apresenta os comportamentos elásticos e viscosos médios das emulsões preparadas com 0,1% em peso de GMO, 10% em peso de água e na ausência e presença das parafinas MA e MI, como função da temperatura. Com o intuito de minimizar o efeito da coalescência durante o pré-resfriamento das emulsões, apenas o pré-resfriamento dinâmico foi utilizado. É relatado na literatura que as emulsões A/O preparadas apenas com o GMO desestabilizam no período de 1 hora (Ghosh *et al*, 2015).

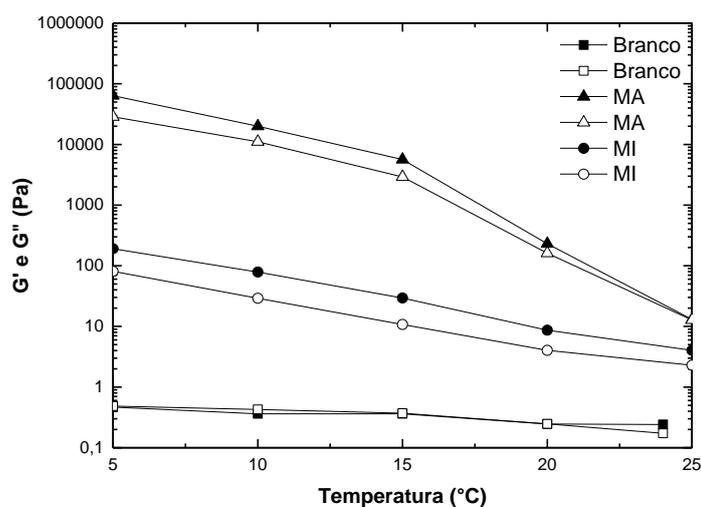


Figura 64: Comportamento viscoelástico médio das emulsões preparadas com 0,1% em peso de GMO com 10 % em peso de água na ausência e presença das parafinas MA e MI como função da temperatura.

Na emulsão contendo apenas 0,1 % em peso de GMO (emulsão branco), os valores de G' e G'' foram similares em todo o intervalo observado. Este comportamento foi distinto do observado com a emulsão branco preparada com PE-b-PEG (**Figura 49**), em que os valores de G' foram superiores aos valores de G'' . Este resultado sugere que as emulsões preparadas com GMO, na ausência de parafina, são menos estáveis que as

emulsões branco preparadas com o PE-b-PEG, quando submetidas a condições similares de operação. Isso mostra, como poderia ser esperado, que diferentes surfactantes afetam de forma distinta à estabilidade das emulsões, permitindo inferir que a composição do óleo afete o desempenho do sistema.

A presença de parafina na emulsão aumenta significativamente os valores dos módulos G' e G'' (**Figura 64**). Assim como nas emulsões preparadas com PE-b-PEG, as emulsões preparadas com GMO não apresentaram temperatura de gelificação, já que o comportamento elástico foi sempre superior ao viscoso durante o resfriamento. Foi observado que a emulsão preparada com GMO e com a parafina MA gerou um gel mais elástico, resultado similar ao observado com as emulsões preparadas com PE-b-PEG e mesma parafina.

A **Figura 65** apresenta micrografias de campo claro das emulsões branco preparadas com ambos os tensoativos, na ausência e presença de parafina. Pode-se observar que as gotas das emulsões preparadas com GMO apresentaram forma esférica mesmo quando a parafina foi inserida na emulsão. Nas emulsões com o PE-b-PEG foi observado formato elipsoidal da gota. Quando a parafina foi adicionada a emulsão foi observado que o formato elipsoidal se tornou mais definido, devido a co-cristalização entre o tensoativo e a parafina.

A **Figura 66** mostra as micrografias de emulsões preparadas com GMO e 10 % em peso de água, contendo as parafinas MA e MI. Em 25 °C foi observado que a emulsão preparada com a parafina MI apresentou teor de cristais superior ao da emulsão contendo a parafina MA (**Figuras A e C**). Como mostrado na **Figura 49**, a emulsão preparada com a parafina MI apresentou comportamento elástico inferior ao observado para a emulsão contendo a parafina MA. Como mencionado anteriormente, a parafina MI apresenta teores de ramificações elevados, o que favorece a formação do gel em temperaturas mais elevadas.

Não foi observada qualquer alteração significativa na morfologia dos cristais parafínicos. A emulsão preparada com a parafina MA apresentou cristais em forma de agulha, enquanto que as emulsões preparadas com a parafina MI, cristais mais arredondados. Vale ressaltar que a 25 °C as emulsões contendo a parafina MI apresentaram as superfícies das gotas recobertas por cristais, aumentando a estabilidade das emulsões (**Figura 66 C** - em destaque).

O impacto da fração de água e do tipo de parafina no comportamento elástico das emulsões preparadas com o GMO podem ser vistos nas **Figuras 67 e 68**. Assim

como nas emulsões preparadas com o tensoativo PE-b-PEG, o cálculo da parafina foi baseado na fase oleosa; isto é, os sistemas que continham as maiores frações de água, apresentavam teores globais de material disperso menores.

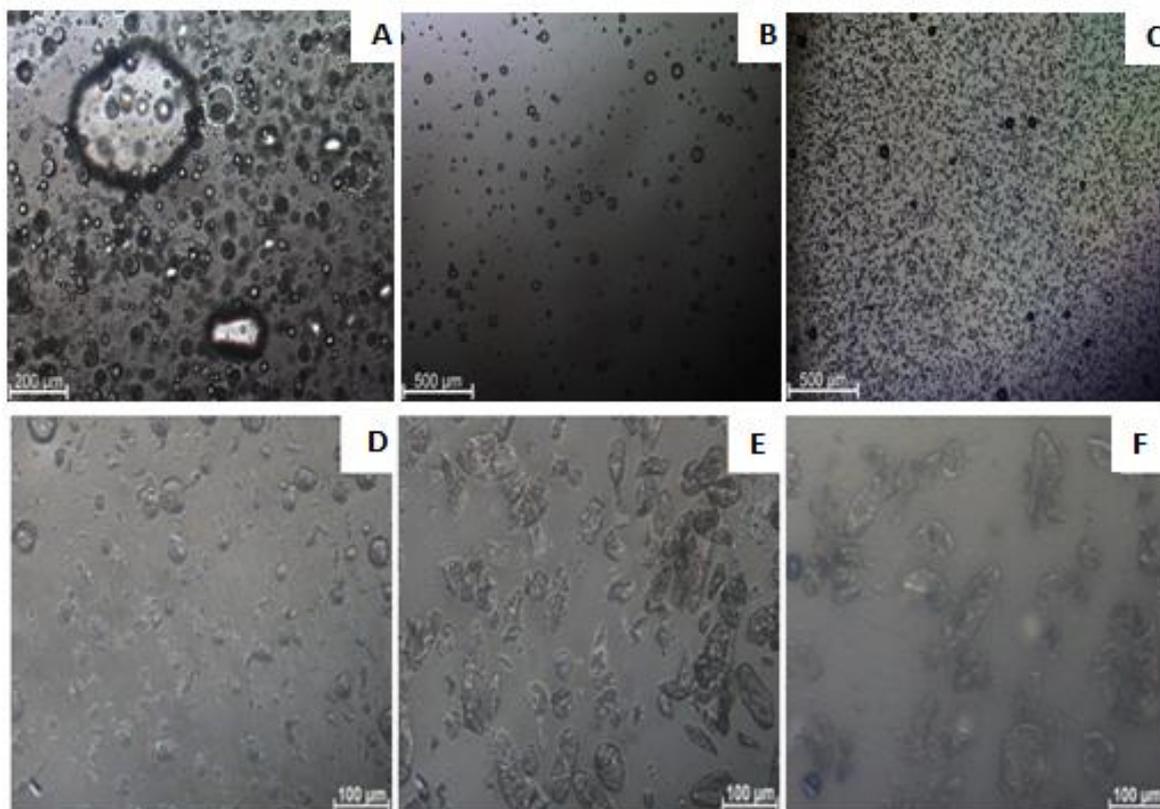


Figura 65: Micrografias de emulsões contendo 0,1 % em peso de GMO e 10 % de água a 25 °C - A - branco, B - 3% em peso de parafina MA e C - 3% em peso de parafina MI. Micrografias da emulsão contendo 0,5 % em peso de PE-b-PEG e 20 % de água a 25 °C - D - branco, E - 3% em peso de parafina MA e C - 3% em peso de parafina MI.

Como pode ser visto na **Figura 67**, a emulsão preparada com 10 % em peso de água a 25 °C apresentou o menor valor de G' , igual a 13 Pa. Entretanto, quando a temperatura foi igual a 5 °C, o valor de G' aumentou para 63624 Pa. Esta emulsão apresentava o maior teor global de parafina na composição. A 25 °C os macrocristais ainda não estão completamente formados, desfavorecendo a formação da estrutura da emulsão. Quando a temperatura foi reduzida, a concentração de material disperso no meio aumentou, aumentando também o valor de G' . As emulsões preparadas com 20, 30 e 50 % em peso de água a 25 °C apresentaram valores de G' superiores aos obtidos com a fração de 10 %, variando entre 61 e 72 Pa. Acredita-se que as gotas de água atuem como núcleos de cristalização aumentando dessa maneira, a taxa de cristalização da parafina na emulsão. Rafanan e Rousseau (2018), relataram o aumento do valor de G'

em emulsões A/O preparadas com GMO. Quando a temperatura foi reduzida, todas as emulsões tiveram os módulos elásticos aumentados. Este resultado já era esperado, já que a redução da temperatura favorece o desenvolvimento dos cristais parafínicos, resultando na formação de um gel.

Na **Figura 68** observa-se que o aumento da fração de água no sistema também afetou a elasticidade das emulsões preparadas com a parafina MI. As emulsões contendo 10 e 20 % em peso de água apresentaram comportamentos similares. De acordo com a literatura, frações de água muito baixas não exercem influência muito significativa no comportamento viscoelástico das emulsões (Rafanan e Rousseau, 2018). No entanto, quando se eleva o teor de água no sistema, o aumento da elasticidade pode ser percebido. Comportamento idêntico foi observado com as emulsões preparadas com PE-b-PEG e a parafina MI. Os comportamentos observados nas **Figuras 67 e 68** foram análogos aos obtidos para as emulsões preparadas com PE-b-PEG e as parafinas MA e MI no pré-resfriamento dinâmico (**Figuras 54 A e B**).

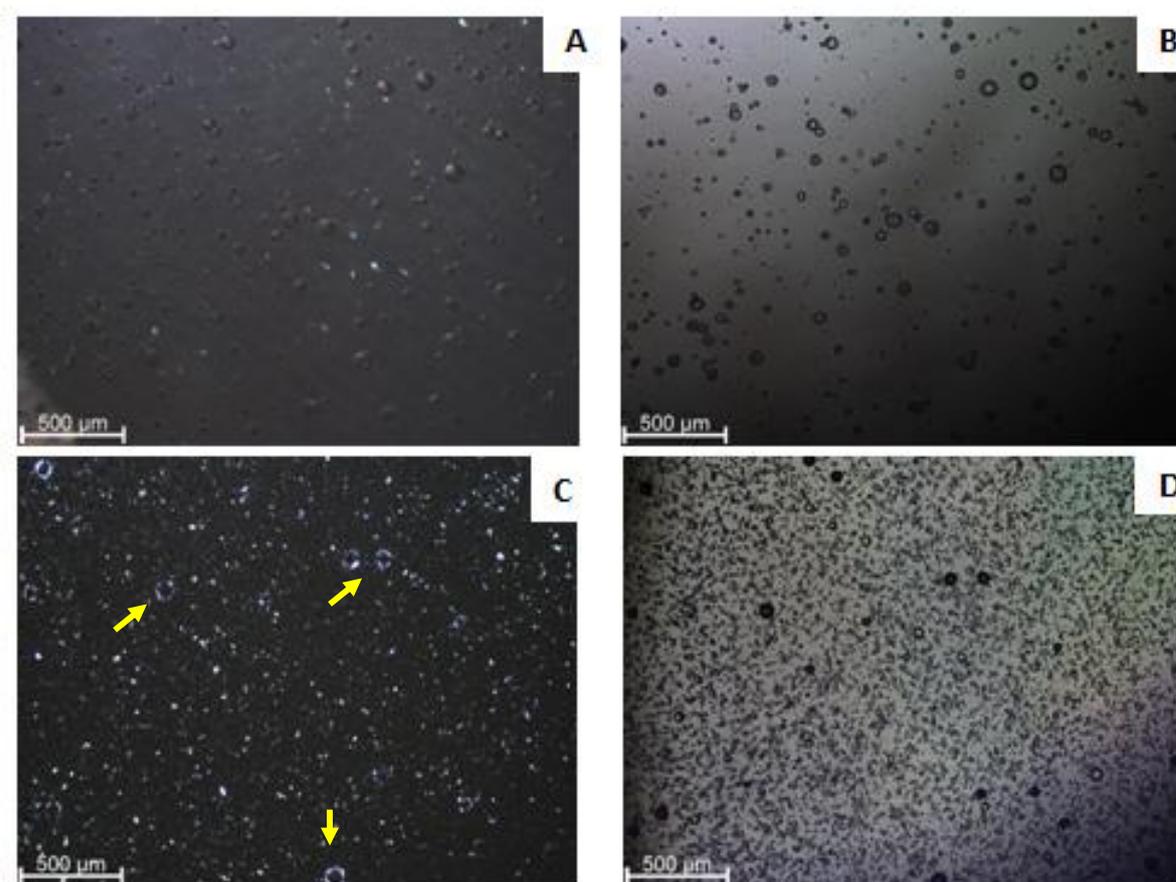


Figura 66: Micrografias LP e CC a 25 °C de emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e 10 % em peso de água na presença de parafina. A e B - 3 % em peso de parafina MA e C e D - 3 % em peso de parafina MI.

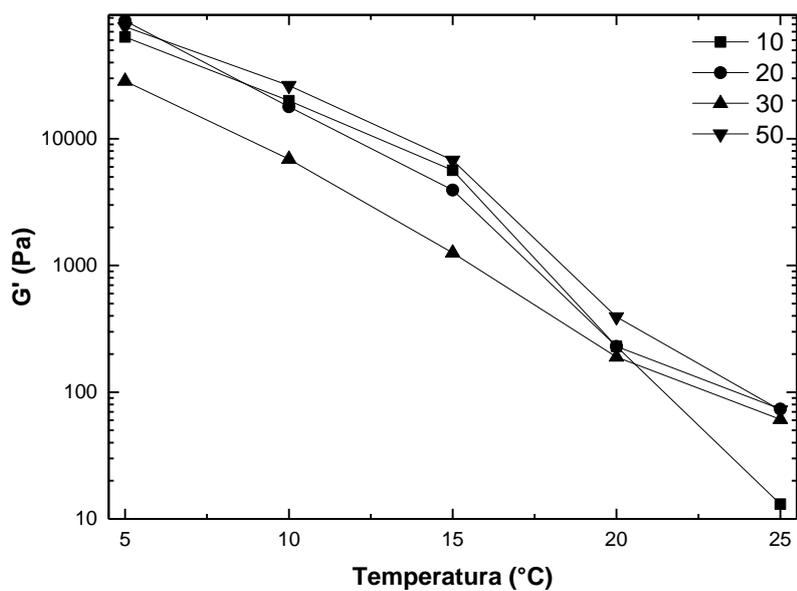


Figura 67: Comportamento elástico médio das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e 3 % em peso de parafina MA.

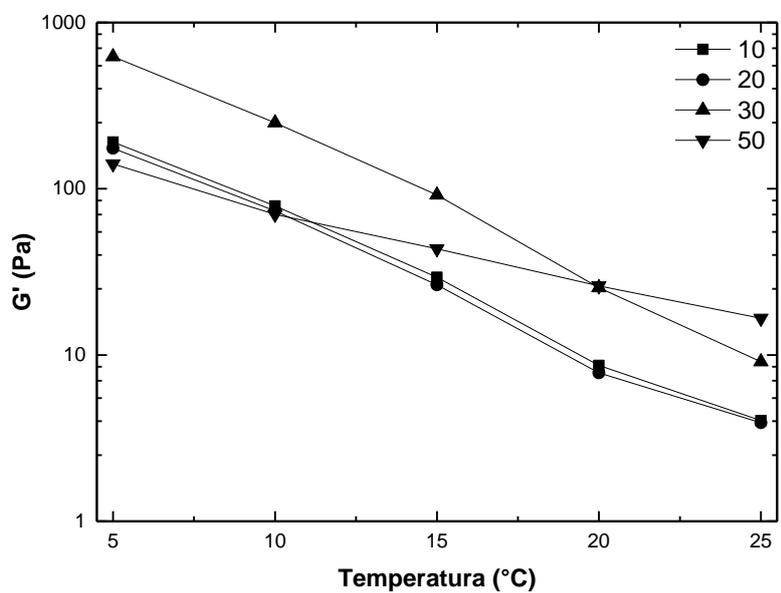


Figura 68: Comportamento elástico médio das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e 3 % em peso de parafina MI.

O acompanhamento de G' como função da temperatura (25 a 4 °C) pode ser visto nas micrografias apresentadas nas **Figuras 69 e 70**, em que é apresentada a cinética de gelificação das emulsões preparadas com 50 % em peso de água com as parafinas MA (**Figura 69 A-D**) e MI (**Figura 70 E-F**). Nas **Figuras 69 A** e **Figura 70 E** (ambas a 25 °C) notou-se que havia pouco material precipitado. Entretanto, quando a temperatura foi reduzida a 4 °C, a concentração de cristais aumentou significativamente (**Figuras 70 G e H**). Este mesmo comportamento foi observado para toda as emulsões com diferentes frações de água.

Posteriormente à etapa de resfriamento, as emulsões foram envelhecidas, permanecendo por 30 minutos a 4 °C. A tensão de escoamento foi determinada após o envelhecimento também a 4 °C. Para todas as emulsões, G' sempre foi superior ao G'' durante o armazenamento das emulsões. A **Tabela 18** apresenta os valores médios de tensão de escoamento (σ - Pa) e de energia coesiva (E_c - MJ/m³) para todas as emulsões preparadas com o GMO.

Tabela 18: Valores médios da tensão de escoamento das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO, com 3 % em peso de parafina e diferentes frações de água, determinadas a 4 °C (Valores em duplicata).

Fração de água (%)	MA		MI	
	σ (Pa)	E_c (MJ/m ³)	σ (Pa)	E_c (MJ/m ³)
10	39 ±11	0,141	4 ±1	1,3 x 10 ⁻⁴
20	89 ±26	0,143	2 ±0,6	8,0 x 10 ⁻⁵
30	169 ±32	0,335	5 ±1,5	3,5 x 10 ⁻⁴
50	54 ±27	0,152	2 ±0,3	6,9 x 10 ⁻⁵

Como esperado, as emulsões preparadas com a parafina MA apresentaram valores de σ e de E_c mais altos que as emulsões preparadas com a parafina MI, por conta da predominância de cadeias lineares na estrutura da parafina MA. Os maiores valores de σ e de E_c foram observados na emulsão contendo 30 % de água em peso, sugerindo que nessa condição ocorreu melhor interação das gotas com os cristais de parafina. Devesse ressaltar que esse resultado já poderia ser esperado, dado que o aumento do teor de água provoca a redução do teor global de parafina no meio, o que explica a ocorrência de um ponto máximo.

No entanto, foi observado que as emulsões preparadas com o tensoativo GMO promoveram a formação de estruturas mais fracas com ambas as parafinas, quando

comparadas com as emulsões preparadas com PE-b-PEG. Os valores de tensão de escoamento e E_c para as emulsões preparadas com o GMO foram inferiores aos obtidos com as emulsões preparadas com o PE-b-PEG (**Tabela 14**).

Acredita-se que a minimização das propriedades mecânicas das emulsões esteja relacionada com a estrutura dos tensoativos, já que o GMO é um tensoativo líquido utilizado para favorecer a nucleação interfacial de cristais na superfície de gotas em emulsões A/O, enquanto que o PE-b-PEG é um surfactante sólido. Tanto a cinética de formação quanto o polimorfismo dos cristais na presença destes tensoativos podem ser influenciadas pela presença de cisalhamento (Ghosh and Rousseau, 2012). Como PE-b-PEG é um tensoativo polimérico sólido com peso molecular elevado, ele favorece a formação de uma "casca" na superfície das gotas, proporcionando maior estabilidade. Pode-se também especular que a co-cristalização do PE-b-PEG com a parafina favorece ainda mais a interação da gota com o cristal parafínico.

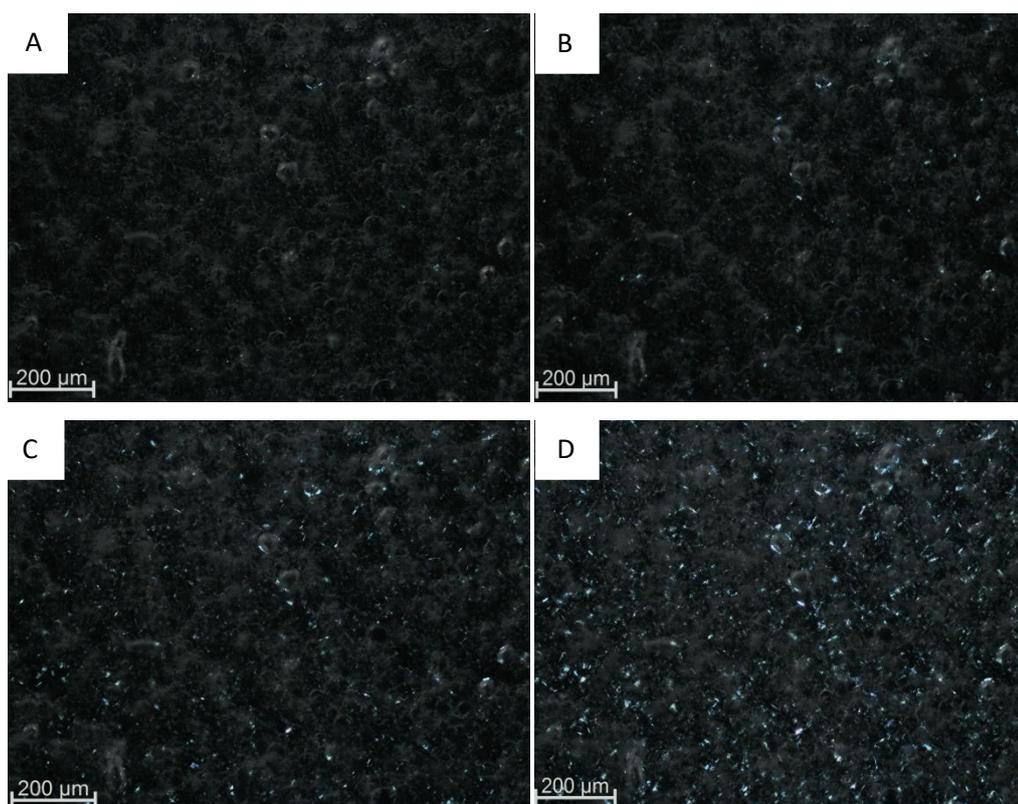


Figura 69: Micrografias da cinética de gelificação de 25 a 4 °C das emulsões preparadas com 50 % em peso de água e com as parafinas MA(A-25 °C, B-20 °C, C- 14 °C e D-4 °C) e MI (E-25 °C, F-20 °C,G-14 °C e H-4 °C) em diferentes temperaturas.

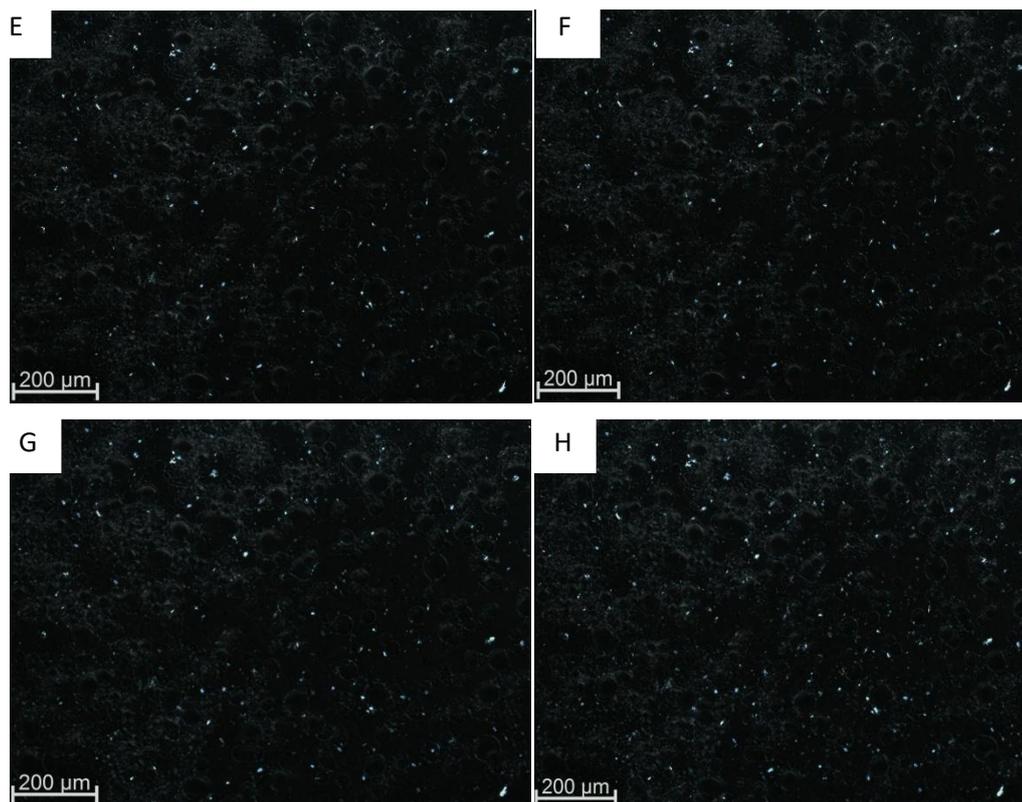


Figura 70: Micrografias da cinética de gelificação de 25 a 4 °C das emulsões preparadas com 50 % em peso de água e com as parafinas MA(A-25 °C, B-20 °C, C- 14 °C e D-4 °C) e MI (E-25 °C, F-20 °C,G-14 °C e H-4 °C) em diferentes temperaturas.

5.19.3. Estabilidade das Emulsões A/O com GMO

As **Figuras 71 e 72** mostram a evolução das emulsões preparadas com GMO e com as parafinas MA e MI, respectivamente, estudadas pelo método de perfil de espalhamento de luz a 25 °C. Em todos os sistemas foi observado que as emulsões recém preparadas foram estáveis; entretanto, a desestabilização das emulsões foi observada com o envelhecimento, como pode ser visto na **Figura 73**.

Foi observado que o aumento da fração de água favoreceu o aumento da estabilidade das emulsões. As emulsões preparadas com a parafina MI apresentaram-se mais estáveis que as emulsões preparadas com a parafina MA. Este comportamento foi semelhante ao observado nas emulsões preparadas com o tensoativo PE-b-PEG e com ambas as parafinas. Os menores valores de %BS foram observados para os menores teores de água dispersa (10 e 20% em peso) em todas as emulsões.

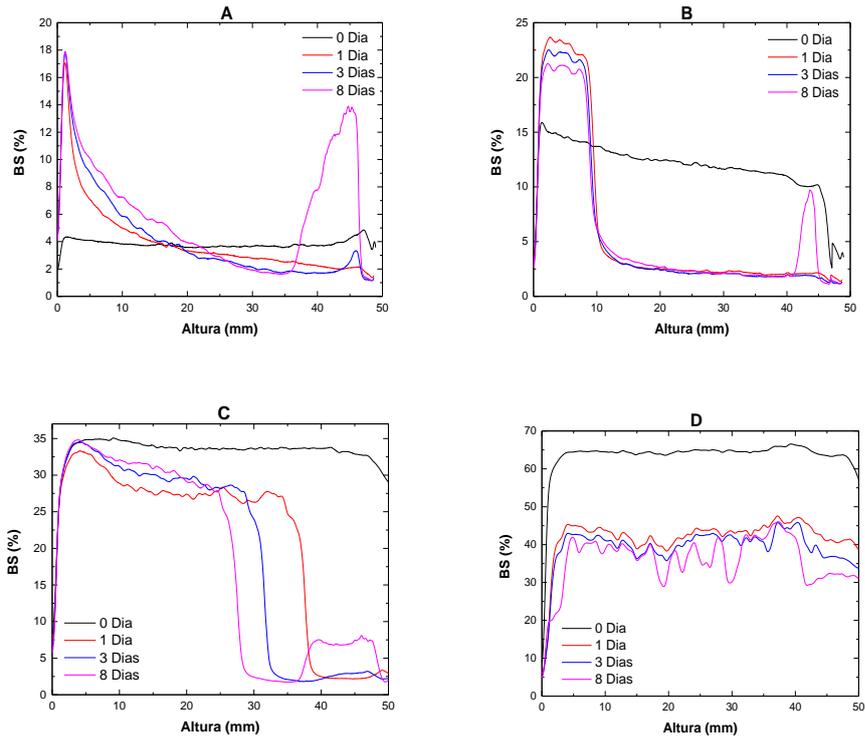


Figura 71: Mudança do %BS durante o armazenamento das emulsões estabilizadas com 0,1 % em peso de GMO e 3 % em peso de parafina MA a 25 °C. (A) 10 %, (B) 20 %, (C) 30 % e (D) 50 % em peso de água.

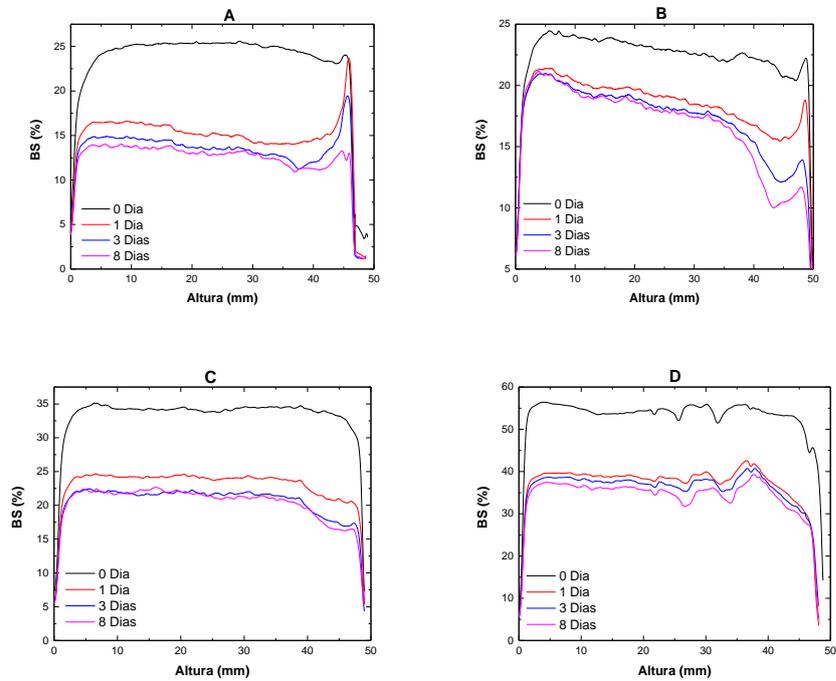


Figura 72: Mudança do %BS durante o armazenamento das emulsões estabilizadas com 0,1 % em peso de GMO e 3 % em peso de parafina MI a 25 °C. (A) 10 %, (B) 20 %, (C) 30 % e (D) 50 % em peso de água.

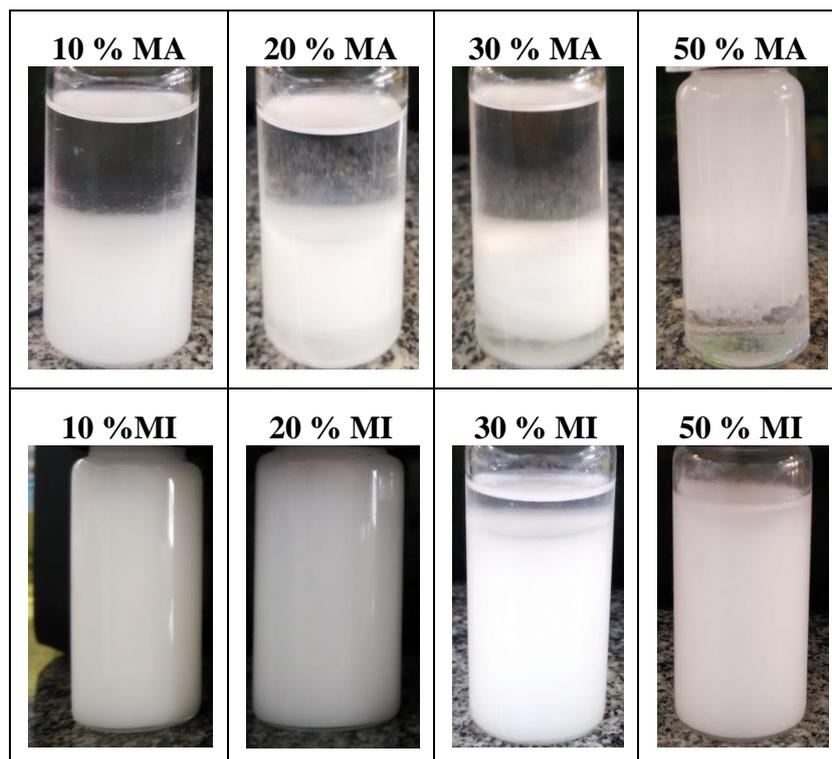


Figura 73: Comportamento de sedimentação das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e diferentes frações de água após 8 dias a 25 °C.

Nas **Figuras 71 A e B** observa-se que os valores de %BS no fundo da cubeta aumentam com o tempo, sugerindo a sedimentação das gotas. Pode-se notar que a sedimentação das gotas aumenta significativamente com o envelhecimento. É observado um aumento da transmitância com o envelhecimento para a emulsão preparada com 10 % de água. Após 3º dia, é possível ver uma fase clara e transparente no topo do tubo, que aumenta com o envelhecimento. Este mesmo comportamento foi visto para as emulsões com 20 e 30 % de água (**Figuras 71 A-C**). Na emulsão preparada com 50 % em peso de água foi notada a redução desta fase clara, sugerindo o aumento da estabilidade da emulsão ou a simples redução do óleo livre no meio, por conta da maior quantidade de água (**Figura 71 D**).

Sabe-se que o aumento do teor de água nas emulsões favorece tanto o aumento da viscosidade e da elasticidade das emulsões quanto da estabilidade. Na **Figura 74** é apresentado a cinética de desestabilização global das emulsões contendo 20, 30 e 50 % em peso de água com a parafina MA, avaliada por 40 minutos após o preparo das emulsões. Pode-se observar que, na emulsão preparada com 20 % de água, a desestabilização apresenta um perfil linear e crescente como função do tempo; todavia, quando a fração de água é aumentada, nota-se uma suave mudança do perfil da curva.

Essa alteração do perfil sugere a redução da velocidade de sedimentação. Embora a velocidade de sedimentação seja reduzida em função da fração de água, ainda pode-se observar na **Figura 71** o aumento da desestabilização das emulsões com o tempo pela redução de (%BS). Embora a estabilidade tenha aumento com a fração de água, foi observado nas emulsões preparadas com 30 e 50 % de água (**Figuras 71 C e D**) que os valores de %BS caem com o aumento do tempo e que uma pequena faixa clara no fundo do cilindro pode ser observada, indicando a ocorrência da sedimentação e da coalescência das gotas com o envelhecimento.

Na **Figura 72** pode-se observar que os valores de %BS reduzem com o envelhecimento. Também foi observado que a desestabilização global destas emulsões foi menos intensa, quando comparada com as emulsões preparadas com a parafina MA (**Figura 75**). Provavelmente, este comportamento está relacionado à menor capacidade de precipitação da parafina MI em temperaturas mais elevadas e à interação dos cristais com o segmento lipofílico do tensoativo.

A **Figura 76** apresenta micrografias de emulsões preparadas com as parafina MI. É possível ver uma quantidade significativa de cristais parafínicos em torno da gota e no seio da emulsão após o envelhecimento. A estabilidade destas emulsões, portanto, parece estar ligada à quantidade de parafina precipitada no seio do óleo e na superfície das gotas. Todavia, a interação das partículas não é forte, apresentando baixo módulo de elasticidade. Este comportamento foi semelhante ao observado com as emulsões preparadas com PE-b-PEG e a parafina MI.

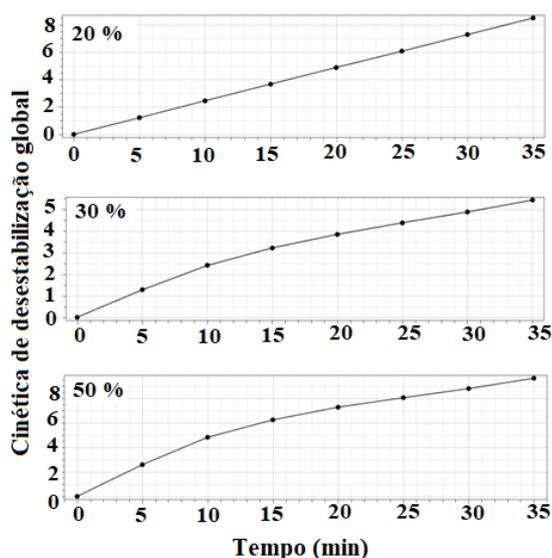


Figura 74: Cinética de desestabilização em função do tempo e da fração de água das emulsões com a parafina MA.

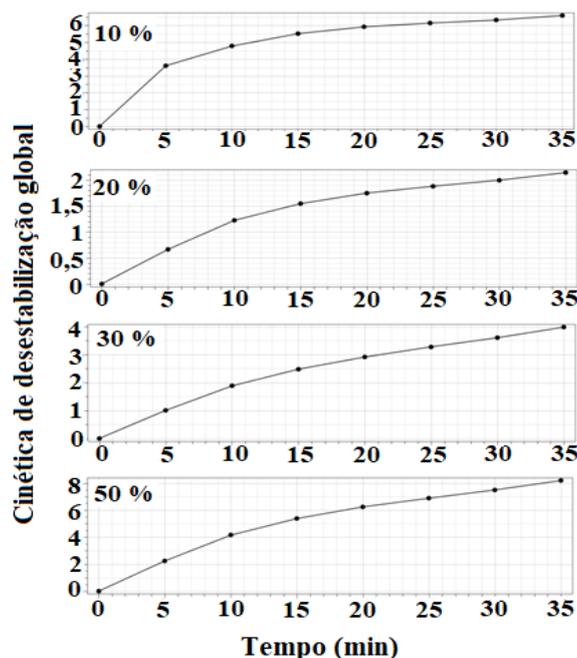


Figura 75: Cinética de desestabilização em função do tempo e da fração de água das emulsões com a parafina MI.

A **Tabela 19** apresenta os tamanhos médios das gotas das emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO e com 0,5 % em peso de PE-b-PEG como função do tempo de envelhecimento. Pode ser observado que as gotas das emulsões recém preparadas com GMO foram menores que as observadas nas emulsões recém preparadas com PE-b-PEG. Um aumento do tamanho das gotas das emulsões preparadas com GMO foi observado após o envelhecimento, sugerindo a desestabilização das emulsões com o tempo. Ghosh e Rousseau (2012) relataram o aumento do tamanho das gotas em emulsões preparadas com GMO após o envelhecimento.

Tabela 19: Tamanho médio de gota das emulsões preparadas com GMO e PE-b-PEG.

Fração de água (m/m)	Tamanho de gota (μm)							
	PE-b-PEG				GMO			
	MA		MI		MA		MI	
	0 dia	8° dia	0 dia	8° dia	0 dia	8° dia	0 dia	8° dia
10	141	198	130	103	89	164	70	115
20	156	130	109	153	104	141	132	163
30	160	168	130	123	131	104	67	145
50	196	160	150	139	46	79	99	163

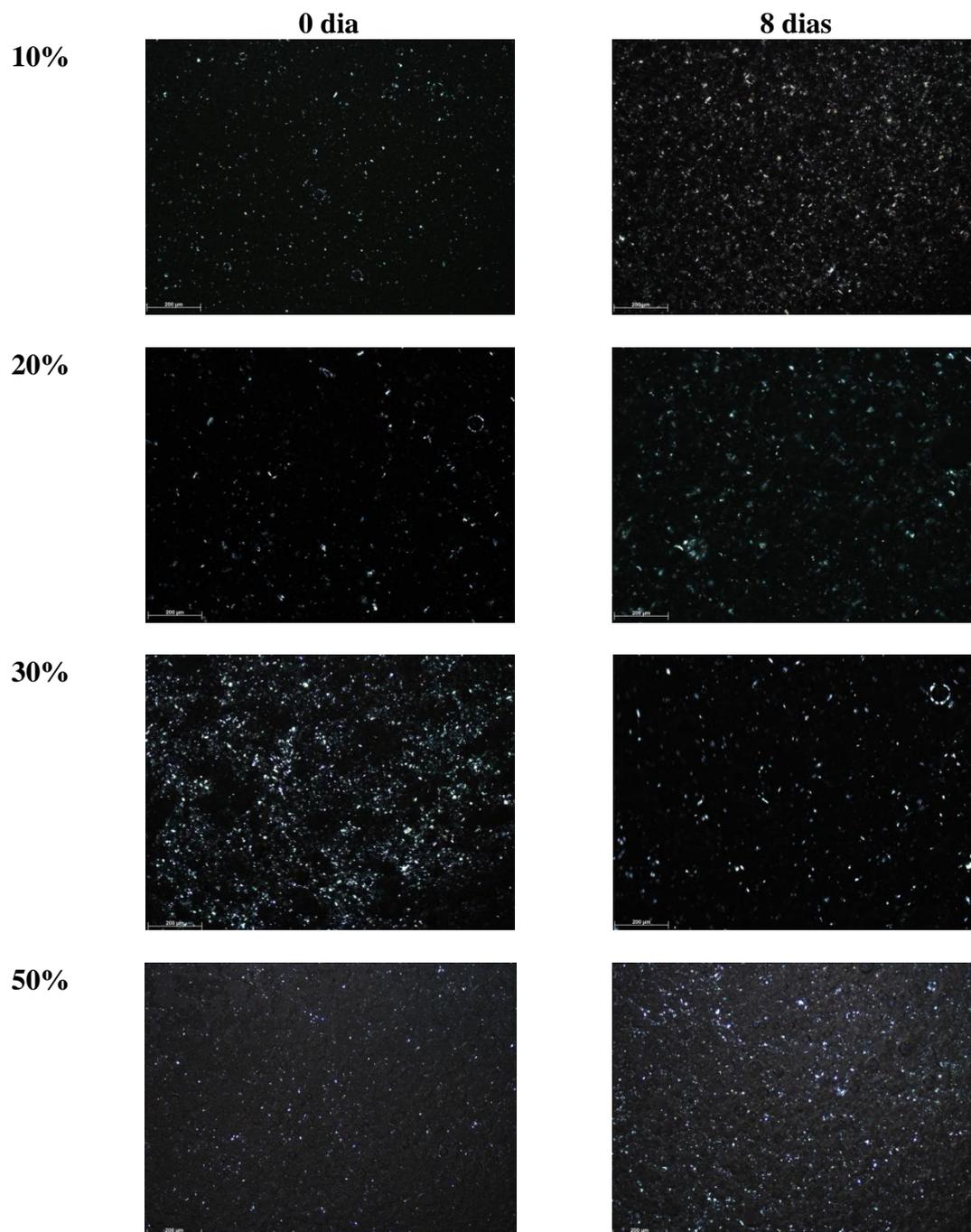


Figura 76: Micrografias de emulsões preparadas com 0,1 % em peso de GMO, 3 % em peso de parafina MI em diferentes frações de água, recém preparadas e envelhecidas por 8 dias a 25 °C.

5.20. Comentários finais

Na literatura científica podem ser encontradas diferentes pesquisas a respeito de estabilização da emulsão por cristais. Nesta etapa do trabalho, ficou clara a importância das parafinas nas propriedades reológicas e na estabilidade de emulsões A/O. A

formulação de emulsão foi um ponto importante para o desenvolvimento deste estudo. Diferentes tensoativos foram testados e a estabilidade das emulsões foi avaliada na presença de PE-b-PEG e o GMO.

A estabilidade das emulsões foi caracterizada, inicialmente, com os valores de G' e G'' como função do tempo de envelhecimento. Todas as emulsões preparadas com PE-b-PEG nas diferentes concentrações se mostraram estáveis a 80 °C, sendo que o aumento da estabilidade esteve relacionado ao aumento da concentração de tensoativo. Foi observado o desaparecimento das gotas e a formação de um material cristalino nas emulsões preparadas com o PE-b-PEG, quando submetidas a um resfriamento de 80 °C a 4 °C. Quando a parafina MA foi adicionada, nenhuma variação significativa do comportamento elástico foi registrado a 80 °C. Este comportamento era esperado, uma vez que a 80 °C a parafina encontra-se completamente solubilizada no óleo. O aumento da estabilidade das emulsões preparadas com 5% em peso de parafina MA foi notado com a redução da temperatura, sendo possível observar a formação de um material parafínico entre as gotas, contribuindo assim com a estabilidade das emulsões.

Devido ao fato do PE-b-PEG cristalizar na faixa de temperaturas utilizada, foi necessário realizar a caracterização térmica do tensoativo. A interação do tensoativo com as parafinas também foi avaliada. Observou-se que houve o aumento no tamanho do cristal parafínico da emulsão devido à interação entre os componentes. Provavelmente este fato está ligado aos altos teores de PE presente no tensoativo.

Os efeitos do tipo de parafina, tipo de resfriamento e fração de água nas propriedades reológicas e na estabilidade das emulsões também foram avaliados. O tipo de estrutura parafínica exercem impacto muito grande nas propriedades reológicas e na estabilidade da emulsão. Observou-se que as emulsões preparadas com a parafina MA apresentaram um comportamento elástico maior que nas emulsões preparadas com a parafina MI. Essa característica foi atribuída à diferença estrutural entre as parafinas. Os dois protocolos de resfriamento (estático e dinâmico) promoveram emulsões estáveis a 25 °C. No entanto, o tipo de resfriamento utilizado influenciou a formação de cristais. A característica de gel foi alcançada quando as emulsões foram resfriadas de 25 °C a 4 °C. A redução da temperatura resultou no aumento da concentração de cristais no meio, resultando no aumento do módulo elástico das emulsões.

Nas emulsões preparadas com a parafina MI nos dois protocolos de resfriamento, observou-se o aumento da elasticidade das emulsões. Comportamento semelhante foi observado para as emulsões preparadas com a parafina MA no

resfriamento dinâmico. As emulsões preparadas com a parafina MA e com o resfriamento estático mostraram maiores módulos de elasticidade. Os valores de tensão de escoamento seguiram a mesma tendência que o comportamento elástico. Para ambos os protocolos de resfriamento utilizados, as emulsões com parafina MA foram mais resistentes. O efeito da fração de água foi mais significativo para as emulsões preparadas com a parafina MI nos dois tipos de resfriamento e para as emulsões preparadas com a parafina MA no resfriamento dinâmico.

Analisando a estabilidade destas emulsões, observou-se que a estabilidade aumentava com o aumento da fração de água. A emulsão preparada com a parafina MA apresentou valores de G' e de tensão de escoamento superiores aos obtidos com a parafina MI. Este comportamento já era esperado, uma vez que os óleos modelo preparados com esta parafina foram os mais resistentes. Por outro lado, as emulsões preparadas com a parafina MI foram mais estáveis, devido à predominância das cadeias ramificadas dessa parafina. Embora a quantidade de material cristalino tenha aumentado ao longo do tempo em todos os casos estudados, um aumento no tamanho das gotas foi observado, indicando desestabilização das emulsões.

A influência do tipo de parafina, do tensoativo e da fração de água sobre a estabilidade das emulsões A/O também foram avaliadas nesta etapa. Nesta etapa apenas o protocolo de preparo de emulsão seguida do pré-resfriamento dinâmico foi utilizado. Foi observado que na ausência da parafina as emulsões preparadas com o GMO apresentaram baixa estabilidade, inferiores às observadas com as emulsões preparadas com o PE-b-PEG. Sabe-se que este tensoativo favorece a formação de materiais líquidos cristalinos e que as emulsões preparadas com esse tensoativo pode apresentar baixa estabilidade.

Quando a parafina foi acrescentada ao sistema, houve aumento tanto nas propriedades reológicas quanto na estabilidade. Assim como nas emulsões preparadas com o PE-b-PEG, foi observado que a parafina MA aumentou tanto o comportamento elástico quanto a tensão de escoamento das emulsões. Entretanto, as propriedades destas emulsões foram inferiores às observadas com a mesma parafina e o tensoativo polimérico.

O aumento da fração de água favoreceu o aumento da estabilidade das emulsões, sendo que as emulsões preparadas com a parafina MI apresentaram-se mais estáveis que as emulsões preparadas com a parafina MA. Este comportamento foi semelhante ao observado nas emulsões preparadas com o tensoativo PE-b-PEG e com ambas as

parafinas. O fenômeno de coalescência foi observado com o tempo de envelhecimento. Pode-se notar que a sedimentação das gotas nestas emulsões aumentou significativamente com o envelhecimento, e que gotas maiores foram observadas, como esperado para as emulsões preparadas com maiores teores de água e envelhecidas por mais tempo.

Capítulo VI

6.1. Fundamentos Teóricos da Técnica de Espalhamento de raios-X

"SAXS" e "WAXS" (siglas em inglês) derivam dos termos *Small Angle X-ray Scattering* e *Wide Angle X-ray Scattering* que traduzindo significa Espalhamento de Raios-X a Baixo e Alto Ângulo, respectivamente. A técnica de espalhamento de raios-X apresenta os mesmos princípios básicos da técnica de cristalografia de raio-X, baseando-se na interação dos raios-X com a matéria. A análise de SAXS fornece informações sobre a heterogeneidade da densidade eletrônica da matéria e do meio químico, sem fornecer qualquer informação sobre a posição atômica (Reis, 2013). A **Figura 77** representa o processo de espalhamento a baixo ângulo para uma partícula fixa no espaço, sendo que a onda incidente de radiação (vetor \vec{k}_0) incide nos pontos O e P (separados por um vetor \vec{r}).

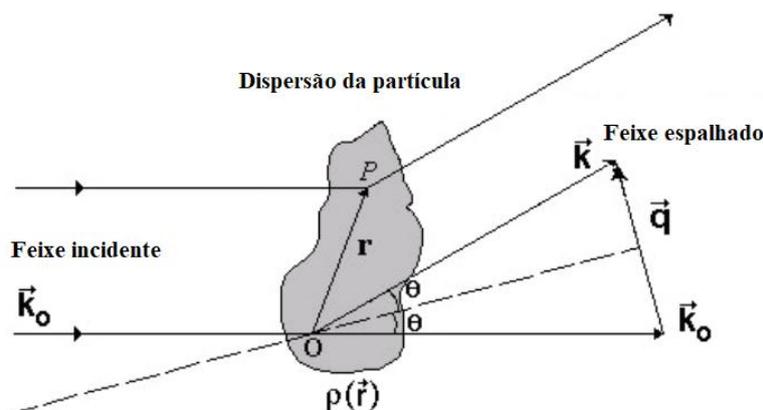


Figura 77: Representação esquemática do processo de espalhamento de uma partícula fixa (Adaptada de Oliveira, 2011).

De acordo com a Teoria de Espalhamento, admitindo um espalhamento como elástico (primeira aproximação de Born), a diferença entre a radiação incidente e a espalhada é dada pela **Equação 4**, em que λ é o comprimento de onda da radiação. O módulo do vetor \vec{q} é $(4\pi/\lambda) \sin\theta$, sendo 2θ o ângulo de espalhamento. Assim, a amplitude do espalhamento pode ser dada pela transformada de Fourier $A(q)$ apresentada na **Equação 5**. A intensidade espalhada, $I(q)$ pode ser definida como o módulo quadrático da amplitude de espalhamento (Oliveira, 2011).

$$q = \frac{2\pi}{\lambda}(k - k_0)$$

Equação 4

$$A(\vec{q}) = \frac{1}{4\pi} \int \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r}$$

Equação 5

Sabe-se que em sistemas reais as partículas não encontram-se fixas no espaço; deste modo, a orientação das partículas em um sistema real pode ser encontrada pela média da intensidade de espalhamento, apresentada na **Equação 6**.

$$I(q) = \langle A(\vec{q}) \cdot A(\vec{q})^* \rangle = 4\pi \int_0^\infty p(r) \operatorname{sen} \frac{qr}{r} dr$$

Equação 6

em que $p(r)$ é a distribuição de pares de distância. Quando a Transformada de Fourier Inversa é aplicada na **Equação 6**, obtemos a **Equação 7**, por meio da qual podem ser obtidas informações sobre a forma das partículas. Na **Figura 78** podem ser vistos padrões de intensidade espalhada por algumas formas geométricas, bem como as funções $p(r)$ correspondentes. As figuras mostradas a direita apresentam um perfil de intensidade e $p(r)$ únicos. Por meio destes padrões podem ser estimadas a forma e o tamanho máximo (r_{\max}) das partículas presentes em um sistema (Filho, 2013).

$$p(r) = \frac{r}{2\pi^2} \int_0^\infty q^2 I(q) \frac{\operatorname{sen} qr}{qr} dq$$

Equação 7

Para um sistema composto por partículas orientadas aleatoriamente, a intensidade espalhada pelo sistema pode ser dada na **Equação 8**, em que $\langle f(\vec{q})^2 \rangle = P(q)$ é denominado fator de forma da partícula e $\langle S(\vec{q}) \rangle = S(q)$ é chamado fator de estrutura.

$$I(q) = P(q) \cdot S(q)$$

Equação 8

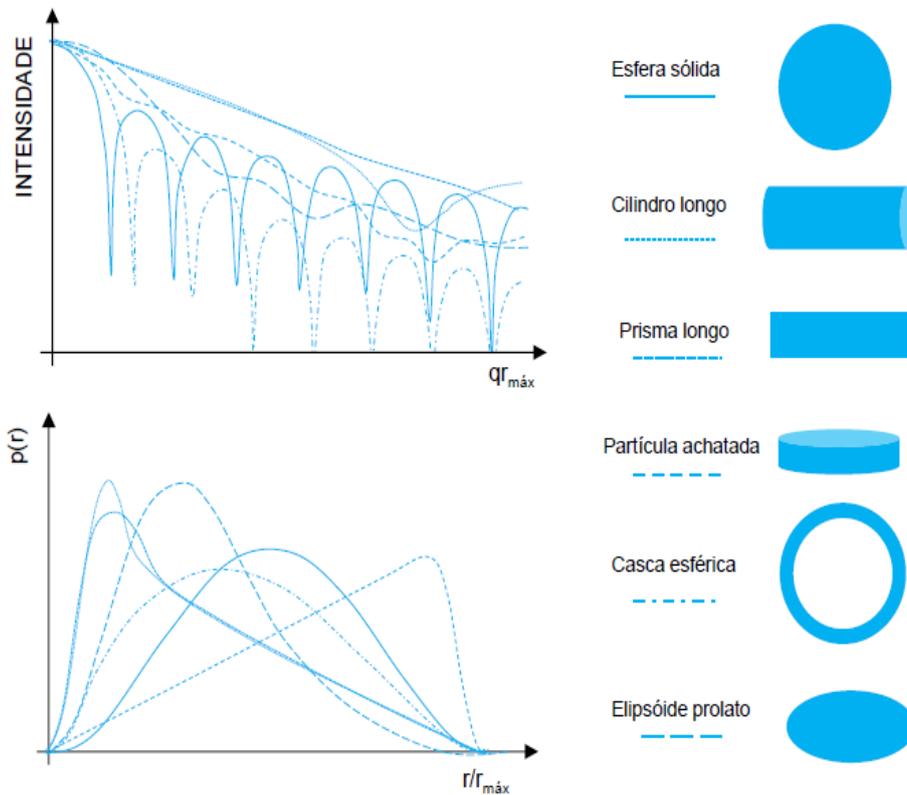


Figura 78: Intensidade espalhada e função $p(r)$ para algumas formas geométricas padronizadas (Adaptada de Filho, 2013).

Por meio do fator de forma, informações sobre o tamanho e a forma das partículas ou heterogeneidade podem ser adquiridas. Para um sistema monodisperso, não há alteração na forma das partículas e $P(q) = I(q)$. Para um sistema polidisperso, a obtenção do fator de forma requer o cálculo da média sobre todas as possíveis formas, tamanhos e densidades eletrônicas das partículas. O fator de estrutura dá informações sobre as interações e a correlação espacial entre as partículas, estado de oligomerização e agregação. Em um sistema diluído, quando $S(q) \rightarrow 1$, a intensidade espalhada depende apenas do fator de forma. Para sistemas concentrados, a intensidade espalhada deve ser bem compreendida, pois pode haver interferência das ondas espalhadas pelas partículas presentes no meio. A **Figura 79** ilustra o fator de forma (linha azul) e o fator de estrutura (linha preta) para sistemas diluídos (gás, por exemplo) e concentrados (sólido) (Filho, 2013; Oliveira, 2011).

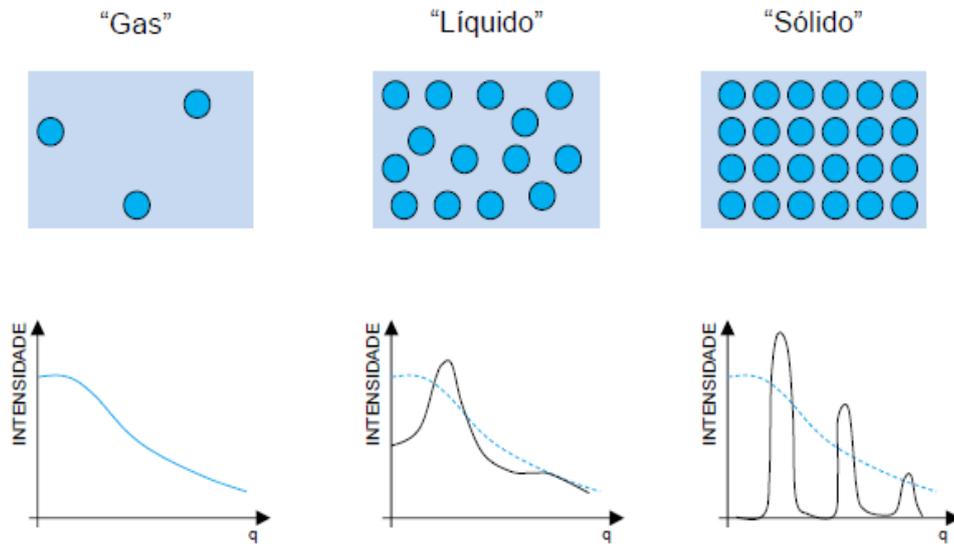


Figura 79: Fator de forma e estrutura para diferentes tipos de sistemas (adaptada de Filho, 2013).

6.2. Aplicação das Técnicas de Espalhamento de raios-X a Baixo Ângulo (SAXS) e Alto Ângulo (WAXS)

As técnicas de espalhamento de raios-X (SAXS e WAXS) têm sido usada com bastante versatilidade e sucesso para o desenvolvimento de estudos em diferentes áreas. Dentre elas, podem ser encontrados estudos sobre estruturas de macromoléculas biológicas e poliméricas, géis e emulsões. A utilização destas técnicas vem se popularizando devido à melhoria constante no *hardware*, bem como no *software*, permitindo coleta de dados automatizada e uma análise mais aprofundada dos sinais obtidos.

Plivelic *et al.* (2005) montaram uma nova instrumentação para a realização de experimentos simultâneos de SAXS/WAXS/DSC com radiação síncrotron. O aparato experimental foi montado e testado para a caracterização de blendas de policaprolactona (PCL) com polietileno clorado (PCL/ PECL) em isotermas e condições dinâmicas de aquecimento. Nenhuma alteração no comportamento térmico da amostra foi observada entre as medidas realizadas nos equipamentos convencionais de DSC e na célula de DSC modificada, indicando desempenho apropriado e análogo e boa reprodutibilidade das análises. A combinação WAXS/DSC permitiu observar a influências das cadeias de PECL tanto na velocidade de cristalização, quanto na taxa de nucleação da blenda. A

partir das análises de SAXS/WAXS foi possível acompanhar em tempo real a formação dos cristais de PCL e a periodicidade da estrutura lamelar formada (**Figura 80**). Os autores compararam as medidas de SAXS e de DSC e observaram que, durante a cristalização primária, o período longo e a espessura lamelar diminuía com o tempo de tratamento térmico; contudo, ao final da cristalização, se mantiveram constante. Por fim, os autores destacaram a relevância deste aparato experimental para o desenvolvimento de estudos na formação de géis e colóides, no acompanhamento de transições de ordem e desordem e no processo de transesterificação.

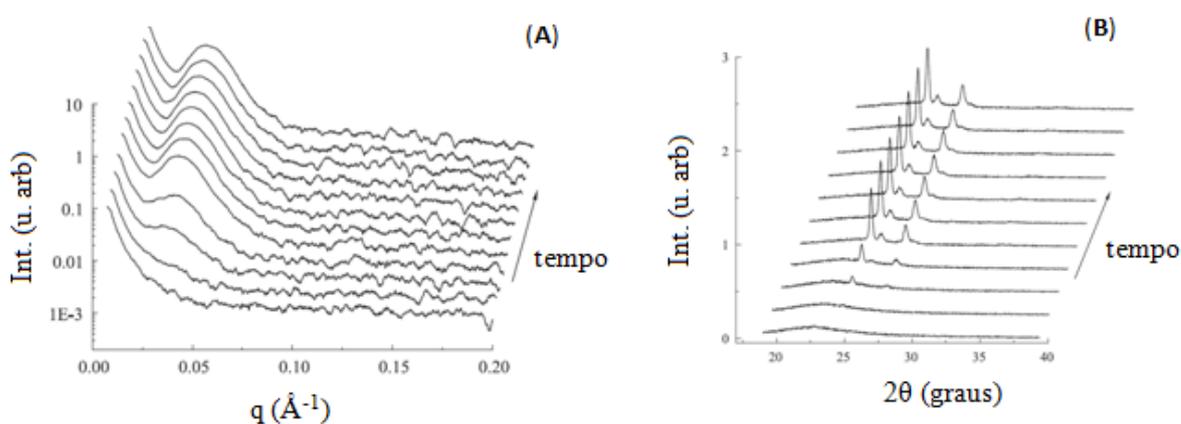


Figura 80: Evolução das curvas de SAXS (A) e WAXS (B) durante a cristalização de PCL a 42 °C por 35 minutos. O espaçamento entre as primeiras cinco curvas foi de 1 minuto e o restante de 5 minutos (Plivelic *et al.*, 2005).

Martins *et al.* (2016) estudaram a influência de diferentes fases oleosas e da concentração de cera de abelha (CA) nas propriedades térmicas, reológicas e morfológicas de organogéis. Os organogéis foram sintetizados a partir de duas fases oleosas: TCM, triglicérides de cadeia média, e TCL, triglicérides de cadeia longa, em diferentes temperaturas. As informações obtidas sobre os cristais e o mecanismo de gelificação dos organogéis sintetizados com TCM e TCL em diferentes concentrações de CA podem ser vistos na **Figura 81**.

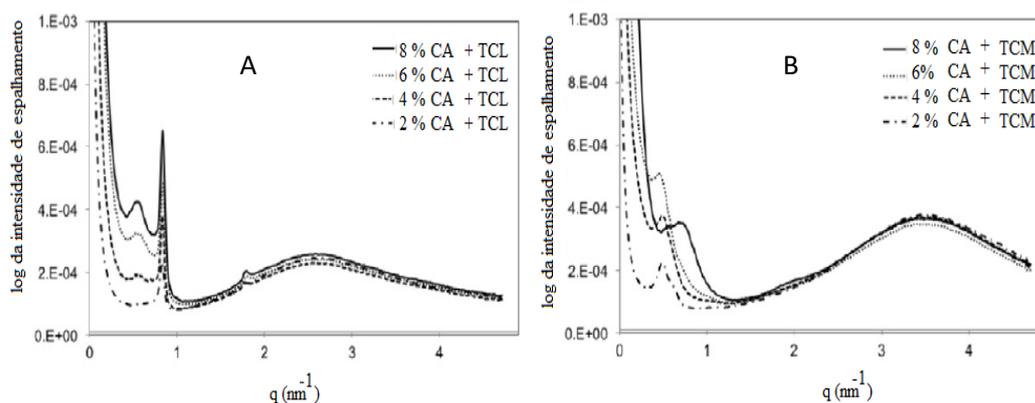


Figura 81: Curvas de SAXS dos organogéis produzidos em diferentes concentrações de CA a temperatura ambiente Martins *et al.* (2016).

Observou-se que a intensidade dos picos presentes nas curvas de SAXS foi aumentada, à medida que se elevou a quantidade de CA nos organogéis com ambas as fases oleosas. Os organogéis sintetizados com TCL apresentaram dois picos com um pico menor, seguido de um pico bem definido. Para o organogel contendo 2 % em peso de CA em TCL, o primeiro pico foi quase imperceptível; para todas as outras concentrações de CA nos organogéis baseados em TCL, o segundo pico ocorreu em $q = 0,93 \text{ nm}^{-1}$. O espaçamento das estruturas cristalinas também foi alterado pelo aumento de CA nos organogéis à base de TCL, sendo de aproximadamente 67 \AA para o sistema contendo 2 % em peso de CA e 93 \AA para os demais organogéis (**Figura 81 A**). Acima da concentração crítica de gelificação (4 % em peso de CA) foi observada a presença de três picos.

Para os organogéis produzidos com TCM, um único pico posicionado em $q = 0,60 \text{ nm}^{-1}$ foi observado. O espaçamento de lamelas igual a 106 \AA foi obtido para os organogéis com uma concentração de CA de até 6% em peso. Um deslocamento de pico foi registrado para o organogel preparados com 8% de CA, sugerindo a formação de diferentes estruturas cristalinas (**Figura 81 B**).

Os autores ainda associaram as propriedades do gel com a diferença dos valores de espaçamento D e raio de giração R_g . Os valores de R_g para os organogéis à base de TCL variaram entre $29,10$ a $33,50 \text{ \AA}$. Valores de R_g na faixa de $6,33$ a $19,70 \text{ \AA}$ foram obtidos para os organogéis baseados em TCM. De acordo com os autores, em baixas concentrações de CA, tantos os organogéis baseados em TCL quanto os a base de TCM apresentaram as mesmas estruturas lamelares. Entretanto, quando se elevou a

concentração de CA no sistema, os organogéis à base de TCL apresentaram uma estrutura mais complexa, devido à deposição de cristais maiores. Os autores relataram que a obtenção de cristais maiores favoreceu o aumento dos valores de G' e G'' determinado pelas análises reológicas. O aumento da intensidade do segundo pico foi relacionado com a formação de estruturas tridimensionais.

Informações sobre as superfícies de cristais podem ser obtidas por análises de SAXS na região de Porod. A suavidade da superfície cristalina está relacionada com a inclinação presente entre $I(q)$ versus q : quanto mais próximo de -4 for essa inclinação, mais suave é a superfície do cristal. Imai *et al.* (2001), utilizando medidas de SAXS e analisando a região de Porod, obteve informações sobre a superfície dos cristais parafínicos em géis de $nC32/nC14$ e $nC32/TnC$ (Tri- n - caprylin). De acordo com os autores, os géis apresentaram inclinações nas curvas de $I(q)$ versus q iguais a -3,5 e -3,1, respectivamente. Estes valores sugerem que a superfície dos cristais parafínicos foram menos ordenadas em escalas nanométricas; isto é, os cristais apresentaram uma superfície rugosa (**Figura 8**).

Akkal *et al.* (2013), por meio de medidas simultâneas de SAXS e viscosidade (Reo-SAXS), avaliaram a influência do tipo de argila (VG69, Bentone e Geltone) na estabilidade de emulsões A/O. Diferentes emulsões A/O foram preparadas com dodecano e diferentes taxas de cisalhamento foram utilizadas (0,1 - 1000 s^{-1}). De acordo com os autores, a estabilização da emulsão está relacionada com a concentração da argila e do tensoativo. A **Figura 82** mostra a intensidade do espalhamento e as curvas de SAXS como função da taxa de cisalhamento das emulsões contendo a argila VG69.

A viscosidade das emulsões foi medida com uma taxa de cisalhamento igual a 2000 s^{-1} para evitar a sedimentação das partículas durante a medição. Os autores observaram que a taxa de cisalhamento reduziu a intensidade de dispersão da amostra (**Figura 82**). Esta redução na intensidade de dispersão foi relacionada com a redução do número de partículas de argila durante a medição. O alinhamento preferido das plaquetas de argila foi observado nos padrões de SAXS; à medida que aumentou a taxa de cisalhamento, notou um achatamento na direção equatorial e um alongamento ao longo da direção vertical.

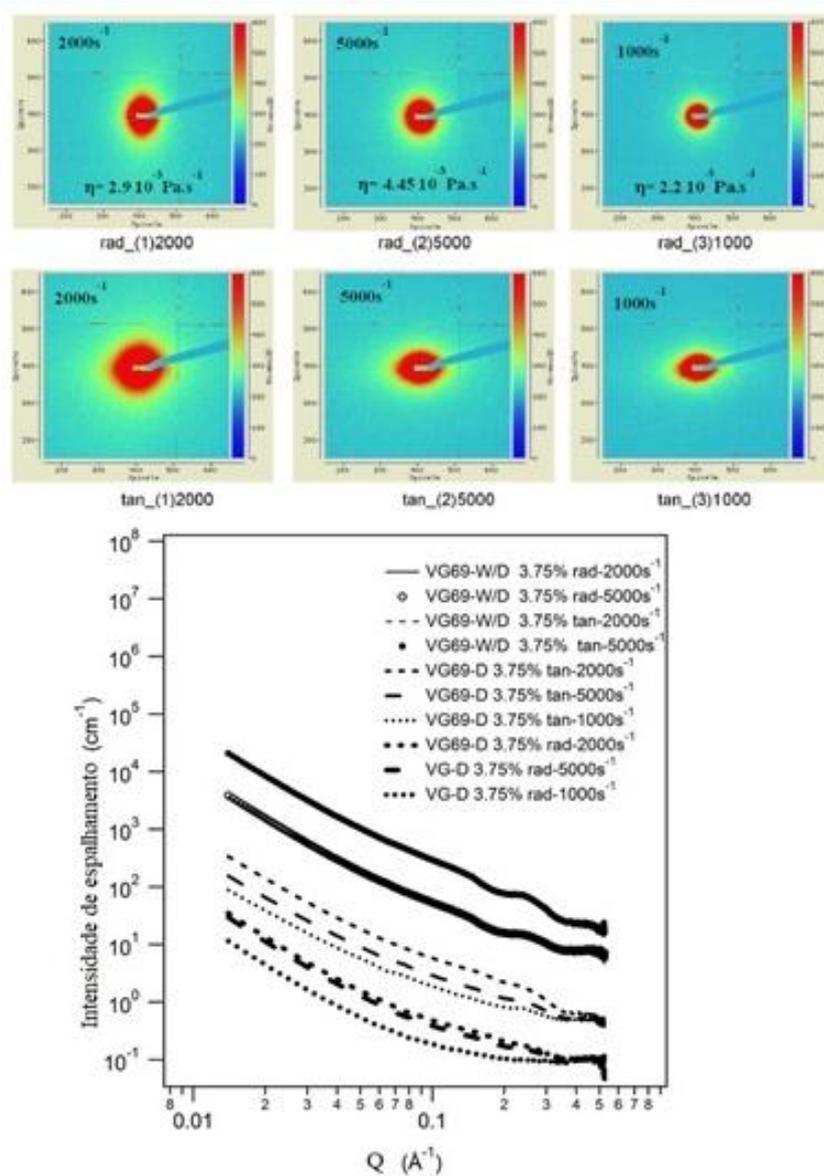


Figura 82: Intensidade de espalhamento e curvas de SAXS em diferentes taxas de cisalhamento (Akkal *et al.*, 2013).

Em 1996, Puskgtts *et al.* estudaram a composição de depósitos parafínicos obtidos a partir de poços e tubulações de petróleo. Os autores relataram que, além dos compostos já conhecidos (asfaltenos, maltenos, resinas e parafinas), um derivado de parafina com altos peso molecular e ponto de fusão podia ser isolado. Análises de DRX e SAXS foram realizadas para avaliar a estrutura deste composto. A **Figura 83** mostra os dados de SAXS obtidos em diferentes temperaturas a partir de uma solução do derivado parafínico extraído dos depósito Alg-634 e solubilizado em tolueno.

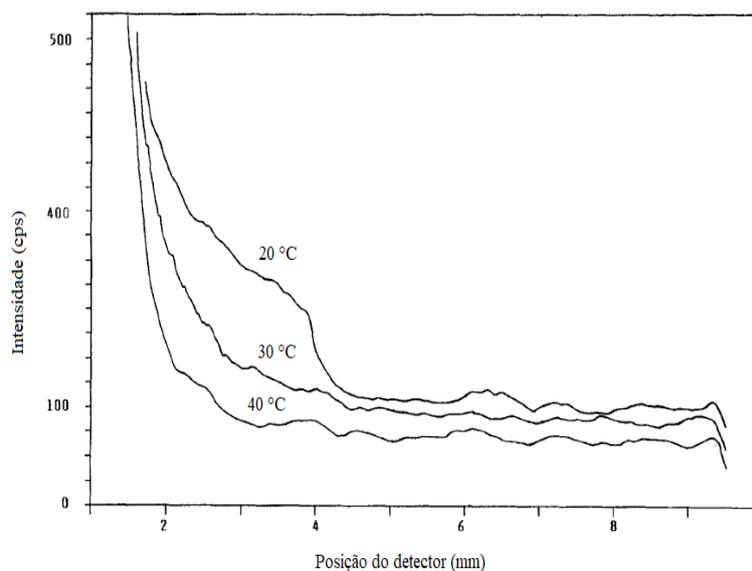


Figura 83: Curvas de SAXS do derivado parafínico extraído do Alg-634 em diferentes temperaturas (Puskgs *et al.*, 1996).

Os dados de DRX mostraram que o depósito parafínico apresentava uma estrutura lamelar; o material apresentava boa interação com tolueno, sendo esta avaliada pelo inchamento no solvente. Foi possível observar que, à medida que a temperatura era reduzida, uma estrutura ordenada no meio era formada (aproximadamente 20 °C). Embora uma estrutura lamelar seja esperada quando hidrocarbonetos são submetidos a um resfriamento, foi observado que a curva medida a 20 °C exibia um "ombro", quando a posição do detector estava na faixa de 3-4 mm, que não indicava a ocorrência de uma estrutura ordenada de partícula sólida. De acordo com os autores, as técnicas de DRX e SAXS foram eficientes para caracterizar a estrutura dos derivados parafínicos, comprovando que ambos apresentavam uma estrutura lamelar, sendo que as longas cadeias parafínicas se organizam em soluções de hidrocarbonetos.

6.3. Comentários Finais

O estudo da cristalinidade de materiais é de fundamental importância para que se compreendam as propriedades mecânicas e morfológicas dos materiais. A cristalinidade dos materiais pode ser medida por diferentes técnicas, como DSC, difração e espalhamento de raios-X. A técnica de espalhamento de raios-X baseia-se nos princípios básicos da técnica de cristalografia de raios-X, em que a matéria interage com os raios-X. Os experimentos utilizando as técnicas de espalhamento de raios-X são subdivididos

de acordo com a variação na faixa de ângulo. Por meio desta subdivisão é possível obter informações sobre a estrutura e a forma da partícula, superfície e tamanho de cristais. Os experimentos de WAXS fornecem informações sobre estrutura cristalina, arranjo do segmento das cadeias e tamanho da partícula. A partir dos dados de SAXS podem ser obtidas informações sobre a forma e a nanoestrutura dos materiais.

Os estudos sobre morfologia utilizando técnicas de espalhamento de raios-X a baixo e alto ângulo vem demonstrando uma ampla aplicabilidade, dentre elas podem ser mencionados estudos sobre estruturas de macromoléculas biológicas e poliméricas, géis e emulsões. No que se diz respeito ao uso das técnicas de espalhamento de raios-X e petróleo parafínico, há pouca informação disponível.

6.4. Estudo sobre a Influência de Diferentes Estruturas Parafínicas no Processo de Gelificação por Espalhamento de Raios-X

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados, a metodologia dos experimentos simultâneos de SAXS/WAXS e os resultados obtidos. O equipamento de SAXS/WAXS utilizado para a caracterização das amostras foi cedido gentilmente pelo Instituto de Física da USP (IFUSP).

6.4.1. Materiais e Métodos

Os reagentes e solventes utilizados nesta etapa do trabalho são descritos a seguir.

- Tolueno, com grau de pureza PA (Sigma Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil). O reagente foi utilizado como recebido.

- Óleo mineral *Spindle*, fornecido pela Petrobras S.A., Rio de Janeiro, Brasil. A caracterização pode ser vista no **ANEXO A**.

- Octano, com grau de pureza PA (Sigma Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil). O reagente foi utilizado como recebido.

- Parafina macrocristalina SASOL WAX 5405 de cadeia normal e ramificada, com ponto de fusão na faixa entre 53-55 °C, cedida pela empresa Sasol do Brasil CPQI Ltda. Para facilitar a compreensão, este reagente será nomeado como parafina MA. O reagente foi utilizado como recebido.

- Parafina microcristalina SASOL WAX 3971 de cadeia normal e ramificada, com ponto de fusão na faixa entre 78-84°C, cedida pela empresa Sasol do Brasil CPQI Ltda. Para facilitar a compreensão, este reagente será nomeado como parafina MI. O reagente foi utilizado como recebido
- Tensoativo: copolímero em bloco poli(etileno-co-etilenoglicol) (PE-co-PEG), Mn= 875 g/mol, grau de pureza PA (Sigma Aldrich, Rio de Janeiro, Brasil). O reagente foi utilizado como recebido
- Água deionizada produzida localmente

6.4.2. Preparo do Óleo Modelo

Nesta etapa, os óleos foram preparados de forma semelhante aos utilizados para os ensaios reológicos descritos no *Capítulo III*. As soluções de parafina foram preparadas em um béquer encamisado de 500 mL, aquecido previamente até a temperatura de 80 °C com auxílio do banho térmico Haaker Phoenix II. O sistema permaneceu por 5 min sob aquecimento e agitação mecânica constante na velocidade 500 rpm, garantindo assim a homogeneidade da solução. Em seguida, as amostras foram acomodadas em tubos cilíndricos e lacradas. Antes do início de cada análise, as amostras foram transferidas para béqueres de 150 mL e aquecidas até 100 °C, permanecendo nesta temperatura até que uma solução límpida e transparente fosse verificada. Na **Tabela 20** podem ser encontradas as composições dos óleos analisados.

Após o preparo, os óleos foram transferidos para capilares reutilizáveis de vidro de borossilicato de 1,5 mm de diâmetro (para favorecer a transmitância de raios - X); estes por sua vez, foram fixado em um suporte de latão (para um melhor controle da temperatura) e depois selados.

Tabela 20: Composição dos óleos modelo preparados neste estudo.

<i>Composição</i>	<i>Solvente</i>	<i>Parafina</i>	
		<i>MA (% m/m)</i>	<i>MI (% m/m)</i>
<i>Óleo 1</i>	Octano	5	
<i>Óleo 2</i>	Óleo <i>Spindle</i>	5	
<i>Óleo 3</i>	Tolueno	5	
<i>Óleo 4</i>	Octano		5
<i>Óleo 5</i>	Óleo <i>Spindle</i>		5
<i>Óleo 6</i>	Tolueno		5

6.4.3. Preparo da Emulsão Modelo A/O com PE-b-PEG

Um aparato experimental foi montado com o intuito de simular o sistema de aquecimento utilizado no preparo das emulsões A/O modelo descrito no *Capítulo IV*. Um béquer de 200 mL foi inserido no centro de um béquer de 500 mL; posteriormente, cerca de 70 mL de óleo mineral foram adicionados ao espaço entre os béqueres, para auxiliar o aquecimento do sistema. Ao béquer de 200 mL foram adicionados a fase oleosa, a parafina e o tensoativo. Para facilitar a homogeneização da mistura, o sistema foi aquecido até 120 °C com auxílio de uma placa aquecedora e a mistura foi submetida a agitação mecânica de 300 rpm. Posteriormente, a temperatura do béquer foi reduzida até 80 °C. O controle da temperatura foi feito com o auxílio de um termômetro. A fração de água foi previamente aquecida e em seguida foi adicionada ao béquer contendo a fase oleosa. O sistema permaneceu sob agitação mecânica a 600 rpm por 20 minutos na temperatura constante de 80 °C. A **Figura 84** apresenta a montagem do aparato experimental utilizado nesta etapa.

Todas as emulsões foram preparadas antes de cada experimento. Inicialmente, foram utilizados os suportes (capilares de vidro fixados num suporte de latão) para a caracterização dos óleos; entretanto, durante os experimentos foi notado que houve perda de amostra durante a análise e em alguns casos percebeu-se que alguns os capilares trincaram. Por este motivo, as análises foram realizadas em capilares de vidro. Para a adição das amostras nos capilares, foram utilizadas seringas de 10 mL e os capilares foram vedados com resina dentária da marca Natural Flow DFL Nova. A cura da resina foi feita por 30 segundos com o auxílio de luz ultravioleta. Na **Figura 88** são apresentados os capilares de vidro, assim como todos os materiais e acessórios utilizados para o preparo do suporte.

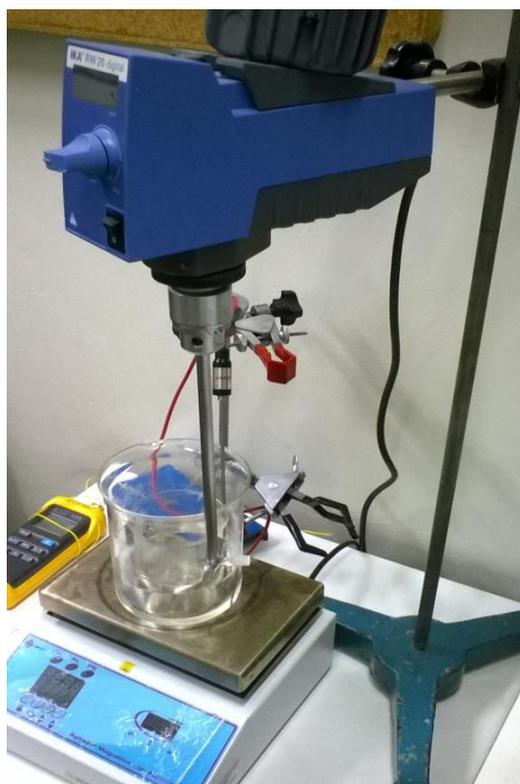


Figura 84: Aparato experimental utilizado para o preparo das emulsões A/O utilizadas nos ensaios de espalhamento de raios-X.

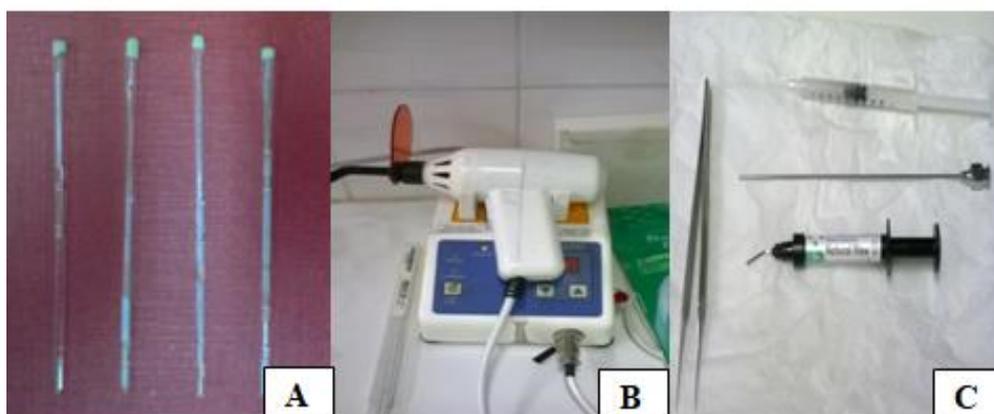


Figura 85: Materiais e acessórios utilizados para o preparo do suporte utilizados nos ensaios de espalhamento de raios-X: capilares de vidro (A); equipamento para cura da resina (B); resina e acessórios utilizados no preparo dos capilares (C).

6.4.4. Medidas de Espalhamento de Raios-X em Alto (WAXS) e Baixo Ângulo (SAXS)

Os óleos e as emulsões modelo foram analisados simultaneamente por meio da técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) e a alto ângulo (WAXS). Estes experimentos foram realizados no Laboratório de Cristalografia localizado no Instituto de Física da USP (IFUSP/ SP). As medidas foram realizadas em um equipamento Xenocs Xeuss SAXS/WAXS (com raios-X de grande dispersão angular). O sistema Xenocs GeniX foi utilizado para a obtenção do feixe de raios-X, composto por uma fonte de raios-X com microfocus anódico de Cu (com comprimento de onda de radiação de 1,541 Å, tensão da fonte de 49,82 kV e corrente de 0,97 mA) e um espelho Xenocs FOX para monocromatização e focalização do feixe de raios-X. Todas as amostras foram estudadas no modo de transmissão e usando o detector Pilatus 300 K 20 Hz da Dectris. Por meio da intensidade espalhada como função do vetor de espalhamento q (onde $q = (4\pi \sin \theta)/\lambda$), sendo 2θ o ângulo de espalhamento, as imagens bidimensionais foram obtidas. A **Figura 86** apresenta sistema de SAXS/WAXS Xeuss utilizado, assim como uma representação esquemática das medidas de SAXS/WAXS.

Para cada medição, o capilar foi colocado em um porta-amostra, que controlava a temperatura das amostras com uma precisão de $\pm 0,2$ °C. Em seguida, o capilar era alocado numa câmara a vácuo e alinhado com o campo magnético (**Figura 87**). As medidas foram realizadas em patamares de temperatura decrescentes (80 °C a 10 °C) e o tempo de exposição das amostra foi de 30 minutos em cada patamar de temperatura. Em seguida, os dados foram tratados e normalizados.

A análise e plotagem dos dados de SAXS para os óleos foi feito utilizando o programa Sasfit_0.93.1. Este *software* foi desenvolvido pelo Laboratório de Dispersão de Nêutrons do Instituto Paul Scherrer (LNS). Por meio deste programa, parâmetros estruturais, tais como raio de giro, espalhamento invariante e constante de Porod, podem ser calculados. As emulsões foram analisadas, por sua vez, com o auxílio do programa SasView 4.1.2. Este *software* foi desenvolvido pela Universidade do Tennessee como parte do projeto DANSE (Distributed Data Analysis of Neutron Scattering Experiments), financiado pela Fundação Nacional de Ciências dos EUA. Os dados experimentais de WAXS, para ambas as amostras, foram analisados com o auxílio do programa Origin Pro.

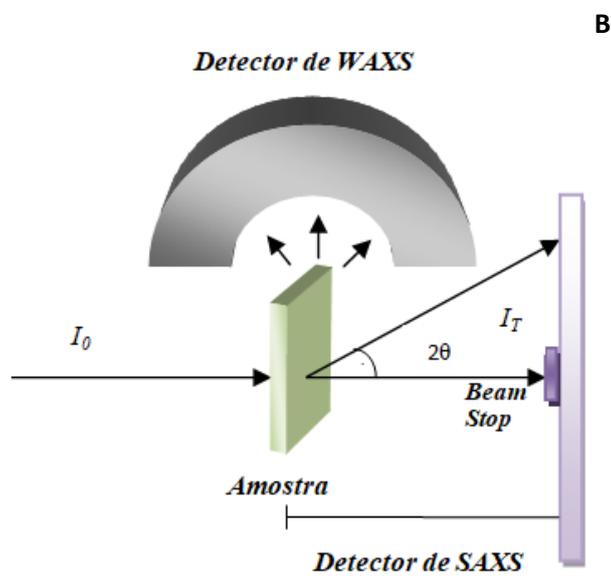


Figura 86: Sistema de SAXS/WAXS Xeuss (A) e representação esquemática de experimento simultâneo de SAXS/WAXS (B).

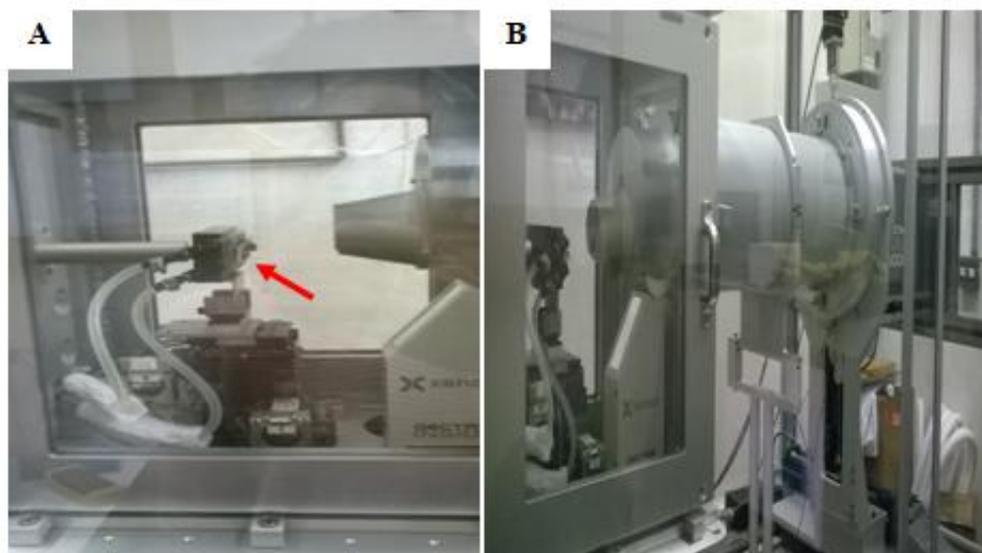


Figura 87: A- porta amostra de capilares. B - câmara a vácuo do equipamento.

6.4.5. Modelo

Para entender o que o modelo significa e como ele é montado, admiti-se que há uma distribuição de tamanhos de partículas gaussianas, caracterizadas por uma média e variância. Os dados são, portanto, obtidos como uma média de dos espalhamentos decorrentes das interações com as várias partículas de tamanhos distintos. Para a caracterização da média e da variância das partículas, admite-se que as partículas são formadas por cadeias poliméricas, cuja distribuição é dada pela distribuição de Flory, e que podem se agregar na forma de clusters, com até n cadeias amostradas. Assim, os parâmetros de média e variância podem ser obtidos pela convolução de n cadeias amostradas de distribuição de Flory. É esse mecanismo que é usado a seguir para representar os dados de espalhamento de raios-X.

Para os ajustes dos óleos modelo foi adotado portanto, um modelo de polímeros e micelas com distribuição de tamanho Gaussiana (fator de forma), utilizando a distribuição de Schulz-Zimm (Flory) e o modelo *Cluster* para cadeias lineares (fator de estrutura). Ao escolher o modelo de polímeros e micelas com distribuição gaussiana, assume-se que as cadeias parafínicas podem ser representadas como sendo cadeias de polímeros flexíveis e obedecem à estatística gaussiana. O fator de forma para este modelo foi calculado por Debye (1947) e é apresentado na **Equação 9**, em que $u = q^2 \cdot R_G^2$. Os parâmetros de *entrada* do modelo são R_G (raio de giração) e I_0

(espalhamento direto I_0 para $q = 0$), obtidos por meio do testes da aproximação de Guiner (Kohlbrecher, 2010).

$$I_{Gauss}(q) = I_0 2 \frac{\exp(-u) + u - 1}{u^2}$$

Equação 9

As análises de SAXS são limitadas a investigações detalhadas de estruturas. Para isto, partículas com um determinado tamanho "X", que apresentam pequenas ou grandes distâncias, podem ser detectadas em uma faixa de medida. Em SAXS, esta faixa de medida é controlada pelo comprimento de onda de radiação e pela abertura da lente, como por exemplo a variação do ângulo de espalhamento (q) ($q_{min} < q < q_{max}$). O limite inferior (q_{min}) é determinado pelo feixe primário, sendo este comandado pela qualidade do sistema colimador. Já o q_{max} é orientado pelo desdobramento de sinal no nível de ruídos mais elevado. A fim de reduzir os ruídos das curvas experimentais nos valores de q_{max} , foi feita uma redução no número de pontos de cada experimento (Kohlbrecher, 2010).

O R_G é um parâmetro obtido por modelo independente e pode fornecer informação sobre a forma ou estrutura interna da partícula. A depender das considerações feitas, o valor do parâmetro R_G pode ser alterado. Quando o sistema é considerado monodisperso, os dados experimentais formam uma linha reta; já para sistemas polidispersos (aqueles que há um aumento e variação no tamanho das partículas), os dados não seguem a mesma tendência de sistemas monodispersos. A **Equação 10** é utilizada para a determinação de R_G , em que $I(q)$ é a intensidade de espalhamento em função do vetor de espalhamento, q é o vetor espalhante, R_G é o raio de giro do centro espalhador (raio de Guinier e I_0) é a intensidade de espalhamento inicial.

$$I(q) = I_0 e^{\left(\frac{-q^2 * R_G^2}{3}\right)}$$

Equação 10

A distribuição de Flory-Schulz foi escolhida para auxiliar no ajuste do fator de forma das amostras. Esta distribuição descreve as quantidades relativas de cadeias de polímeros com diferentes comprimentos de cadeias que ocorrem em uma etapa de polimerização de crescimento em etapa ideal. O fator de estrutura $S(q)$ dá informações

sobre as interações e as correlações espaciais entre as moléculas. A inclusão do fator de estrutura na modelagem dos dados foi feita por meio da abordagem de aproximação monodispersa. Uma multiplicação do tamanho médio do fator forma pelo fator estrutura foi realizada. Neste caso, foi admitido que o potencial de interação entre as partículas é simétrico e independente do tamanho. O $S(q)$ utilizado para ajustar os dados foi o do modelo *Cluster* (cadeia linear). Os parâmetros de entrada para a inclusão de $S(q)$ na análise foram a distância entre as partículas vizinhas (L_2) e o número de partículas no *Cluster* (n , onde $n > 1$).

A qualidade de previsão dos modelos de forma e de estrutura foi avaliada a partir dos testes do Qui-Quadrado reduzido (χ^2), avaliação do fator R (R e R_{reduzido}) e do fator Q (Kohlbrecher, 2011). O fator R é um indicador da precisão do modelo e o fator Q é um parâmetro calculado a para cada curva de espalhamento junto com o χ^2 . Para que um bom ajuste seja alcançado os valores de R e R_{reduzido} e Q devem estar inseridos na faixa entre 0,1 a 0,3 e 0,1 a 0,99, respectivamente (Kohlbrecher, 2011). A **Tabela 21** apresenta todos os valores de R e Q.

Tabela 21: Valores válidos para R e Q para avaliar o ajuste dos modelos de forma e de estrutura (Kohlbrecher, 2011).

R e $R_{\text{reduzido}} > 0,3$ - ajuste questionável	$Q > 0,99$ - ajuste bom
$0,1 > R$ e $R_{\text{reduzido}} > 0,3$ - o ajuste talvez possa ser aceito	$Q > 0,1$ - ajuste aceitável
R e $R_{\text{reduzido}} < 0,1$ - ajuste aceitável	$Q > 0,001$ - ajuste talvez pode ser aceito
	$Q < 0,001$ - ajuste questionável

A **Figura 88** apresenta as curvas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo na faixa de temperaturas de 80 °C a 60 °C para o óleo preparado com a parafina MA solubilizada em octano. Os pontos em preto representam os dados experimentais e o ajuste está representado em vermelho, obtido com o uso dos modelos de forma e de estrutura proposta. Na **Tabela 22** podem ser encontrados todos os parâmetros determinados pela aproximação de Guiner e a análise estatística do ajuste das curvas (χ^2 , fator R e R_{reduzido} e fator Q).

Como pode ser visto, o modelo de polímeros e micelas com distribuição de tamanho gaussiana utilizando a distribuição de Schulz-Zimm (Flory) e o modelo *Cluster* para cadeias lineares descreveram satisfatoriamente os dados obtidos pelos ensaios de

espalhamento para os óleos modelo. Foi observado que houve uma redução no valor de R_g devido à redução da temperatura e ao tipo predominante de cadeia da parafina MA (predominantemente lineares).

A modelagem da fase líquida é baseada na natureza química e no tamanho da interação molecular. A formação dos cristais parafínicos é resultante de dois processos: a nucleação e o crescimento de cristais, sendo estes dependentes da variação da temperatura. Em temperaturas mais baixas, foi observada a formação de um pico, atribuído ao desenvolvimento de estruturas cristalinas. Foi observado que o modelo de polímeros e micelas com distribuição gaussiana e o modelo *Cluster* para cadeias lineares não apresentaram um bom desempenho para estas temperaturas. Na tentativa de melhorar a modelagem dos dados, o ajuste do fator de forma e de estrutura foram realizados por partes.

Tabela 22: Parâmetros estruturais obtidos pela aproximação de Guinier.

<i>Parâmetros</i>	<i>Temperatura (°C)</i>		
	<i>80</i>	<i>70</i>	<i>60</i>
q_{max}	0,0129	0,0154	0,0154
q_{min}	0,0104	0,0104	0,0113
R_G	$236,97 \pm 44,82$	$102,18 \pm 20,43$	$81,77 \pm 43,28$
I_0	$0,3829 \pm 0,20$	$0,041 \pm 0,005$	$0,032 \pm 0,007$
χ^2	1,05	0,881	0,885
Fator Q	0,279	0,901	0,893
Fator R	0,291	0,199	0,261
Fator $R_{reduzido}$	0,278	0,249	0,251

A estruturação das emulsões A/O como função da redução da temperatura também foi ajustada por meio do modelo de polímeros e micelas. Entretanto, para as emulsões A/O foi admitido que as partículas apresentavam uma forma esférica. Este modelo considera o sistema como sendo uma micela com núcleo esférico. Admiti-se que a superfície é formada por cadeias de polímeros, que estabilizam as micelas. Para um bom funcionamento, as cadeias poliméricas devem apresentar um tamanho menor que o núcleo. Os valores de intensidade de espalhamento foram convertidos para unidade de cm^{-1} (escala absoluta). A seguir será apresentada uma breve descrição do

modelo utilizado. Nesta etapa, apenas o fator de forma foi modelado. A **Figura 89** apresenta as curvas ajustadas para as emulsões contendo 20% em peso de água e a parafina MA na faixa de 80 a 60 °C, onde os dados experimentais estão em preto (círculos fechado) e o ajuste, uma linha vermelha.

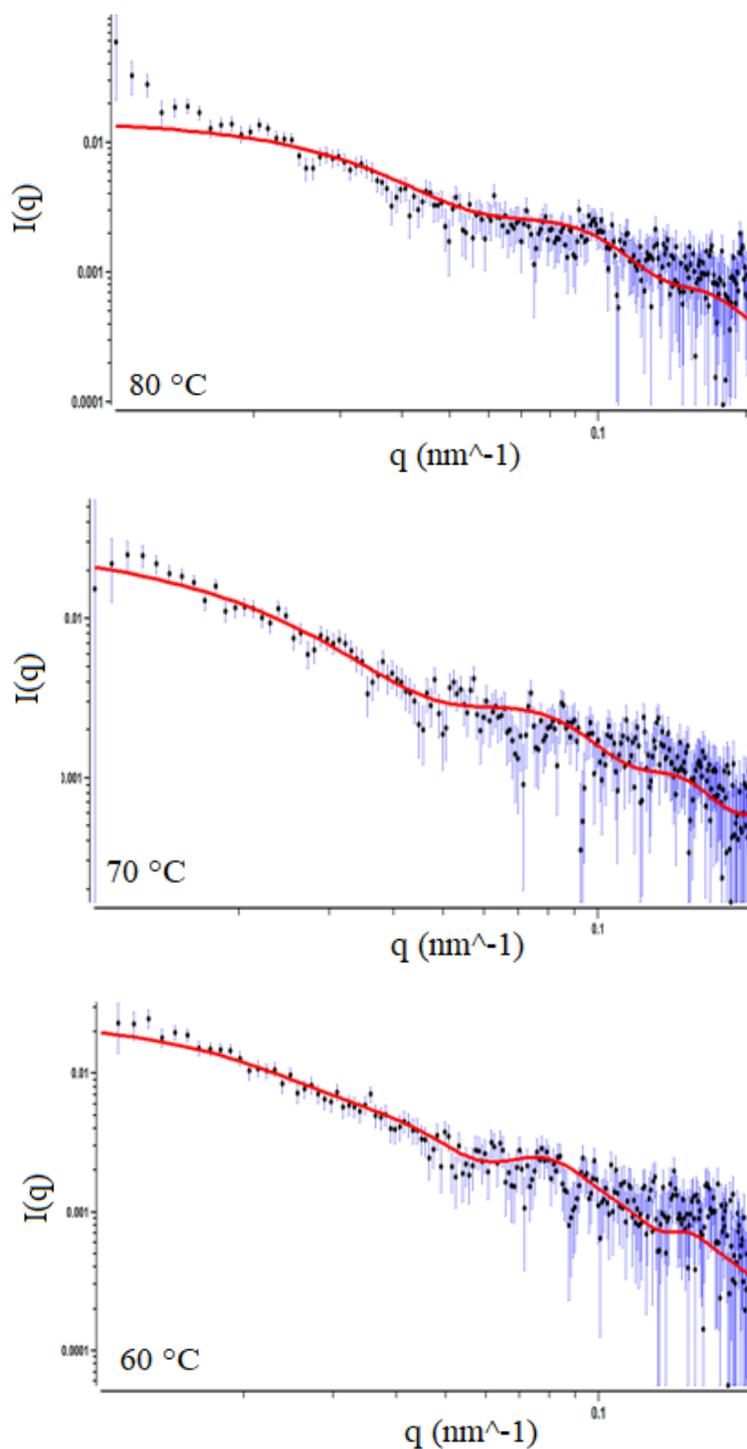


Figura 88: Curvas de SAXS obtidas experimentalmente (pontos pretos) e ajuste (em vermelho) para o óleo preparado com a parafina MA solubilizado em octano em diferentes temperaturas.

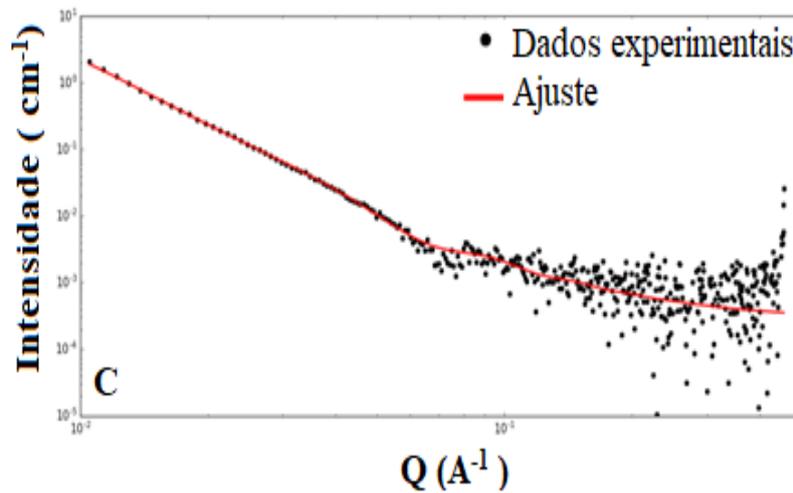
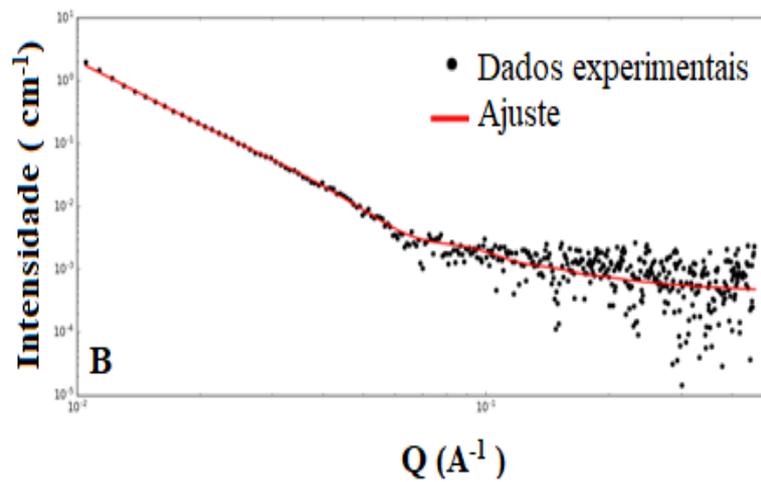
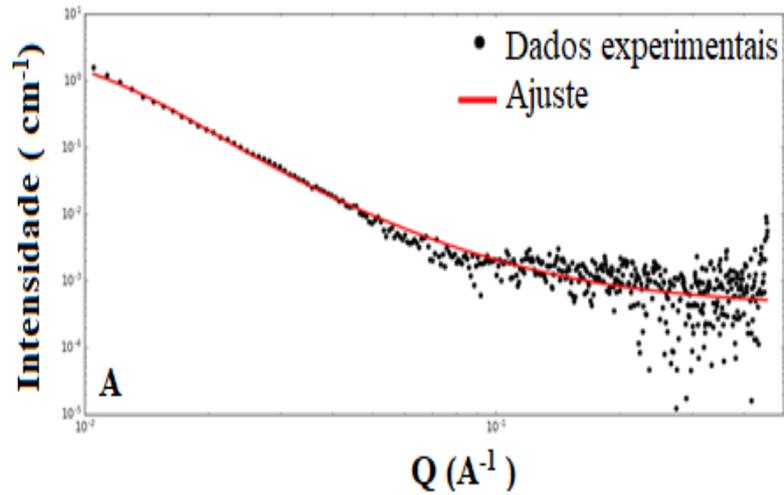


Figura 89: Curvas de SAXS obtidas experimentalmente (pontos pretos) para as emulsões com 20 % de água e com a parafina MA. (A) 80 °C, (B) 70 °C e (C) 60 °C. O ajuste em vermelho, feito com o modelo de polímeros e micelas com distribuição gaussiana.

De acordo com Pedersen e Gerstenberg (1996), o fator de forma de um modelo de micela pode ser determinado por meio de quatro termos: o núcleo, as cadeias poliméricas, a relação entre o núcleo e as cadeias e a relação entre as diferentes cadeias (**Figura 90**). A equação utilizada para o cálculo do fator de forma é apresentada na **Equação 11**, em que N é o número de agregação da micela, β_s e β_c são o comprimento total de dispersão de um bloco no núcleo e na coroa, respectivamente. Os parâmetros β_s e β_c podem ser calculados por meio do volume total do bloco no núcleo e na coroa (**Equação 12 e 13**). Os termos ρ_s e ρ_c são densidades de comprimento de espalhamento e ρ_{solv} é a densidades de comprimento de espalhamento do solvente. O termo de auto-correlação normalizado para um núcleo esférico com raio R é dado pelas **Equações 14** (descrita por Rayleigh em 1911) e **15**:



Figura 90: Micela esférica (Kohlbrecher, 2011).

$$F_{mic}(q) = N^2 \beta_s^2 F_s(q) + N \beta_c^2 F_c(q) + 2N^2 \beta_s \beta_c S_{sc}(q) + N(N-1) \beta_c^2 S_{cc}(q)$$

Equação 11

$$\beta_s = V_s (\rho_s - \rho_{solv})$$

Equação 12

$$\beta_c = V_c (\rho_c - \rho_{solv})$$

Equação 13

$$F_s(q) = \varphi^2(qR)$$

Equação 14

$$\varphi(qR) = \frac{3(\text{sen}(qR) - qR\cos(qR))}{(qR)^3}$$

Equação 15

As cadeias gaussianas apresentam um raio de giro (R_g) e sua relação com núcleo é dada pela função de Debye (**Equação 16**), em que $x=q^2R_g^2$. A relação entre o núcleo e as cadeias é expressa pela **Equação 17**, onde é considerado uma distancia d entre as cadeias e o núcleo. O termo de interferência entre as cadeias na coroa é calculado pela **Equação 18**. Cabe evidenciar que esta equação é o quadrado da **Equação 17** (Pedersen, 2000).

$$F_c(q) = \frac{(2e^{-x}-1+1)}{x^2}$$

Equação 16

$$S_{sc}(q) = \varphi(qR)\psi(qR_g) \frac{\text{sen}(q(R+dR_g))}{q(R+dR_g)}$$

Equação 17

$$S_{cc}(q) = \psi(qR_g) \frac{\text{sen}(q(R+dR_g))}{q(R+dR_g)}$$

Equação 18

Como pode ser visto na **Figura 89**, houve boa concordância entre os dados experimentais e o ajuste, principalmente nas temperaturas mais elevadas. É interessante destacar que em todas as amostras preparadas nesta etapa, apenas o fator forma foi utilizado para o ajuste. O ajuste das curvas fornece parâmetros como raio de giro (R_G) e número de agregação de micelas ($n_{\text{agregação}}$). Os valores dos parâmetros obtidos após o ajuste para as amostras são apresentados na **Tabela 23**. A qualidade de previsão do ajuste foi avaliada pelo teste de Qui-Quadrado reduzido (χ^2), em que uma boa aproximação seja considerada seu valor deve ser aproximadamente igual a 1. Os valores de χ^2 para as curvas A, B e C (**Figura 89**) foram iguais a 1,2, 0,86 e 0,81, respectivamente; mostrando a confiabilidade dos ajustes.

O R_G é um parâmetro que é determinado na região de baixos valores de q e fornece informações tanto sobre o tamanho quanto forma da partícula. Pode-se observar que no intervalo de 80 a 60 °C nenhuma variação no tamanho da partícula e no R_G foram observadas (**Tabela 23**). No entanto, em temperaturas mais baixas, foi observado o surgimento de um pico, sugerindo o desenvolvimento de uma estrutura organizada no sistema. Portanto, a intensidade e definição foram diretamente influenciadas pela redução da temperatura. A **Figura 91** apresenta as curvas ajustadas para as emulsões preparadas com 20 % em peso de água e a parafina MA nas temperaturas de 20 °C e 10 °C e os parâmetros obtidos são mostrados na **Tabela 23**.

Tabela 23: Valores dos parâmetros das curvas dos dados experimentais.

<i>Parâmetros</i>	<i>Temperatura (°C)</i>				
	<i>80</i>	<i>70</i>	<i>60</i>	<i>20</i>	<i>10</i>
χ^2	1,24	0,86	0,81	1,63	8,6
Q_{min}	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Q_{max}	0,46	0,46	0,46	0,46	0,46
<i>Escala</i>	0,05	0,05	0,1	0,1	0,25
<i>Background</i>	0,0004	0,0004	0,0003	0,0004	0,0008
$N_{densidade}$	0,5	0,41	0,83	0,94	2,0
$V_{núcleo}$	$1,1 \times 10^5$	96947	92731	86448	85725
V_{coroa}	$1,5 \times 10^5$	$1,8 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$	$1,6 \times 10^5$	146070
$SLD_{solvente}$	1,4	1,6	3,3	3,4	4,36
$SLD_{núcleo}$	1,4	2,2	3,7	4,0	4,4
SLD_{coroa}	6,0	7,4	7,0	8,0	2,3
$Raio_{núcleo}$	2,3	62,1	62,2	69,2	37,43
R_G	116,0	166,0	156,00	149,4	150,0
$d_{penetração}$	-0,007	0,07	0,07	0,06	-0,25
$n_{agregação}$	62,0	85,0	71,1	58,7	77,0

$N_{densidade}$ - Densidade de número de micelas

$V_{núcleo}$ - Volume do núcleo

V_{coroa} - Volume da coroa

$SLD_{solvente}$ - Densidade do comprimento de espalhamento de solvente

$SLD_{núcleo}$ - Densidade do comprimento de espalhamento do núcleo

SLD_{coroa} - Densidade do comprimento de espalhamento da coroa

R_G - Raio de giração de correntes em corona

$d_{penetração}$ - Fator para imitar a não penetração de cadeias gaussianas

$N_{agregados}$ - Número de agregação da micela

Observou-se que o modelo de polímeros e micelas na região de altos ângulos e quando as amostras encontram-se em temperaturas reduzidas não foi bem ajustado, sugerindo que este tipo de sistema deva ser melhor estudado, uma vez que há poucas informações disponíveis para sistema similares ao utilizado neste estudo. Os valores de χ^2 obtidos foram iguais a 1,63 e 8,6, respectivamente.

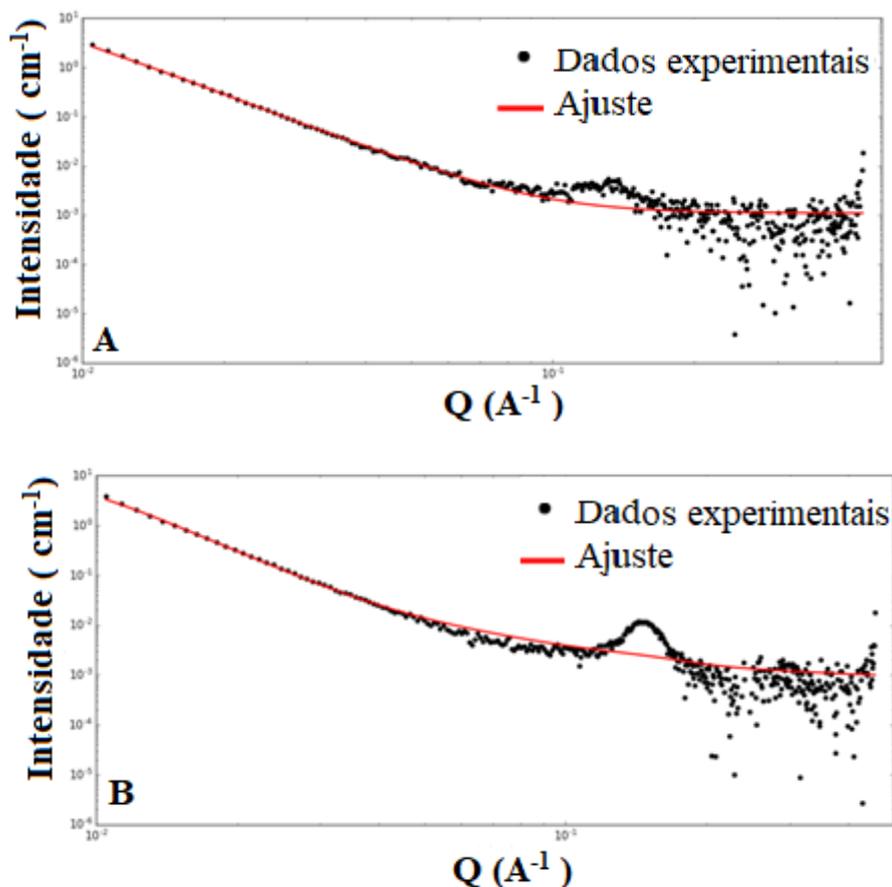


Figura 91: Curvas de SAXS obtidas experimentalmente (pontos pretos) para as emulsões com 20 % de água e com a parafina MA. (A) 20 °C e (B) 10 °C. O ajuste em vermelho, feito com o modelo de polímeros e micelas com distribuição gaussiana.

6.5. Resultados e Discussão

6.5.1. Acompanhamento da Evolução Estrutural sob Condições de Resfriamento dos Óleos e Emulsões A/O Modelo Parafínicos por Experimento Simultâneo de SAXS/WAXS

A observação da cinética de gelificação das parafinas é fundamental para a compreensão do comportamento do petróleo parafínico. As parafinas apresentam altas proporções de n-alcenos, alcanos ramificados e cíclicos. Durante a cristalização, as parafinas presentes no petróleo cristalizam de forma semelhante a n-alcenos puros, sendo possível observar estruturas ortorrômbricas (Hennessy *et al.*, 2003). As análises simultâneas de SAXS/WAXS foram realizadas em diferentes patamares de temperatura

para os diferentes óleos modelos preparados. A **Figura 92** mostra as curvas de SAXS referente ao óleo modelo preparado com as parafinas MA e MI solubilizadas em octano em diferentes temperaturas.

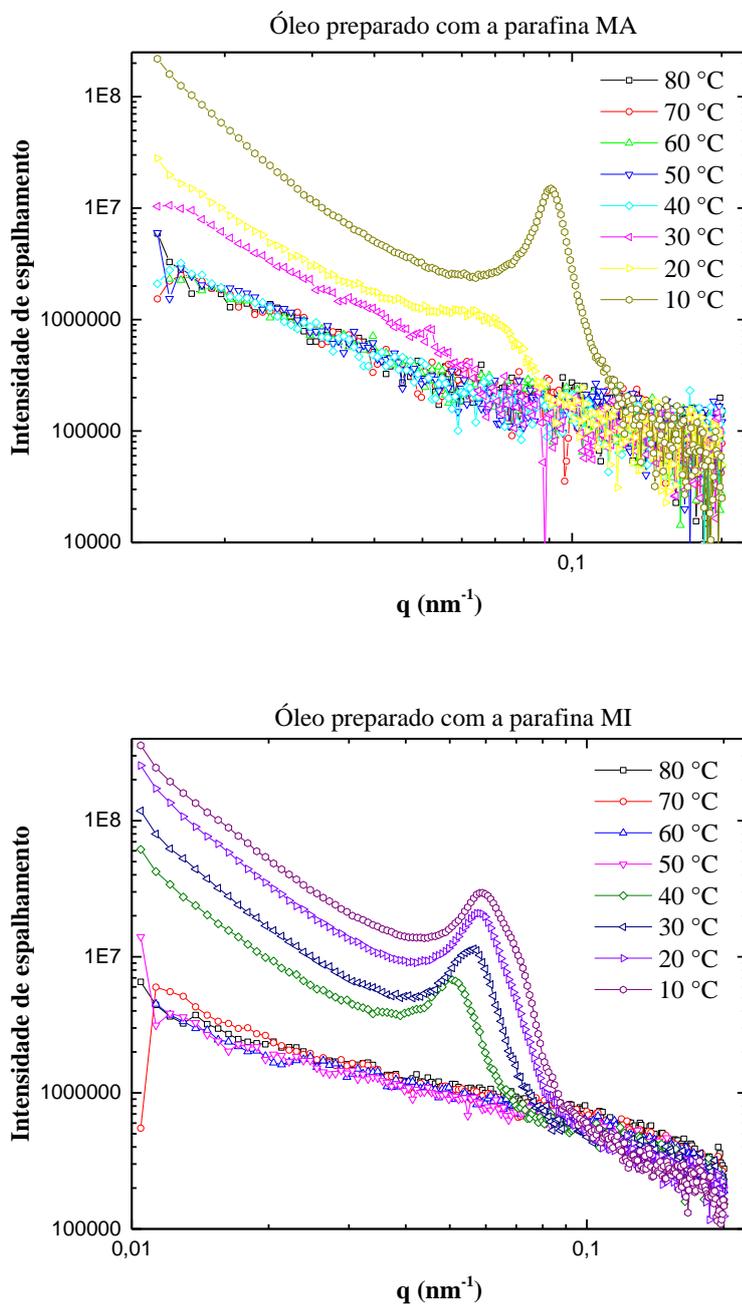


Figura 92: Curvas de SAXS para os óleos modelos preparados com as parafina MA e parafina MI solubilizadas em octano a diferentes temperaturas.

Foi observado o aumento gradual na intensidade de espalhamento em baixos valores de q , à medida que a temperatura foi reduzida. O aumento da intensidade sugere a formação de agregados das cadeias parafínicas com a redução da temperatura. É claramente visto que há um pico típico de espalhamento em torno dos valores de q de 0,05-0,1 nm em cada espectro de SAXS abaixo de 20 °C para a parafina MA e 0,04-0,08 nm abaixo de 40 °C para as curvas de SAXS da parafina MI, indicando a formação de uma estrutura cristalinas menores. Também foi notado, com ambas as parafinas, que a redução da temperatura provoca um aumento tanto na intensidade quanto na largura do pico, sugerindo que o desenvolvimento estrutural é altamente dependente da temperatura. Nenhum pico ou aumento de intensidade significativo foi observado em temperaturas maiores que estas, sugerindo a ausência de estrutura espacial definida.

De acordo com Puskits *et al.* (1996), a formação de pico a baixas temperaturas pode não indicar características de uma estrutura lamelar ordenada de partícula sólida. Contudo, é sabido que, quando uma solução contendo 2,5% em peso de parafina é resfriada, ocorre a formação de uma estrutura lamelar ordenada. Uma diferença significativa na cinética de formação dos géis em função do tipo de parafina pode ser observada ao comparar os dados apresentados nas **Figuras 25 e 26**, na **Tabela 8** (ambos apresentados no **Capítulo III**) e **Figura 92**. Na **Figura 26** pode ser vistos que a inclinação de G' e G'' para o óleo modelo preparado com a parafina MI se dá em temperaturas mais elevadas do que as observadas nos óleos preparados com a parafina MA (**Figura 25**). O mesmo comportamento foi observado na determinação da TIAC dos óleos (**Tabela 8**), onde os óleos preparados com a parafina MA apresentaram valores de TIAC inferiores aos observados com a parafina MI.

O desenvolvimento do pico na **Figura 92** é registrado a partir de 40 °C para a parafina MI e 20 °C para a parafina MA. Obviamente que o processo de agregação para cada uma das parafinas solubilizada no solvente começa em diferentes temperaturas. A parafina MI apresenta tanto o comprimento de cadeia principal quanto o teor de ramificação maior que a parafina MA (os dados podem ser vistos no **Capítulo III**), tornando-a uma parafina que apresenta uma maior tendência de formar gel em temperaturas mais elevadas. A parafina MA apresenta uma elevada fração de cadeias lineares, o que favorece uma organização estrutural mais resistente e ordenada no sistema, fato constatado pela boa definição dos picos apresentados tanto na **Figura 14** quanto na **Figura 92** a 10 °C.

As **Figuras 94 e 95** mostram as curvas de espalhamento para as parafinas MA e MI solubilizadas em óleo *Spindle* e tolueno, respectivamente. O aparecimento do pico e a variação na intensidade de espalhamento em função da redução da temperatura também foram observados nestes os óleos modelos. No entanto, vale destacar o papel do solvente na mudança de comportamento dos sistemas observados.

Senra *et al.* (2015) mostraram que a capacidade de formar gel e o ponto de fluidez do sistema são afetados tanto pela mudança da composição da mistura quanto pelo solvente. De acordo com seu estudo, solventes com cadeias maiores tendem a favorecer a co-cristalização do sistema, aumentando assim, o ponto gel e o ponto de fluidez do óleo. Os óleos preparados com o óleo *Spindle* apresentaram um aumento gradual e diferenciado da intensidade de espalhamento (**Figuras 94**), indicando que há formação de uma estrutura organizada em temperaturas mais elevadas do que para os óleos preparados com octano e tolueno. Nos óleos preparados com a parafina MA, o desenvolvimento do pico foi iniciado em 30 °C. Quando a temperatura decaiu para 20 °C foi notado um deslocamento em toda a curva para valores de intensidades maiores, sugerindo o desenvolvimento dos agregados cristalinos e de estruturas cristalinas menores.

Na **Figura 93** podem ser vistas micrografias dos óleos preparados com a parafina MA solubilizada em octano e óleo *Spindle* a 10 °C. Pode-se notar que os agregados de parafina MA foram maiores no óleo preparado com octano do que com o óleo *Spindle*. Acredita-se que a definição dos picos registrados na temperatura de 10 °C para estes óleos esteja relacionada ao aumento da cristalinidade dos sistema.

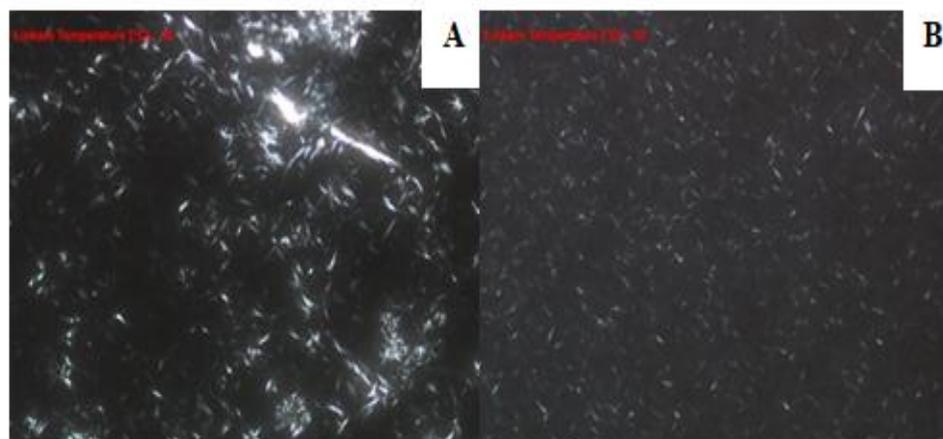


Figura 93: Micrografia dos óleos preparados com a parafina MA solubilizada em octano (A) e óleo *Spindle* (B) a 10 °C.

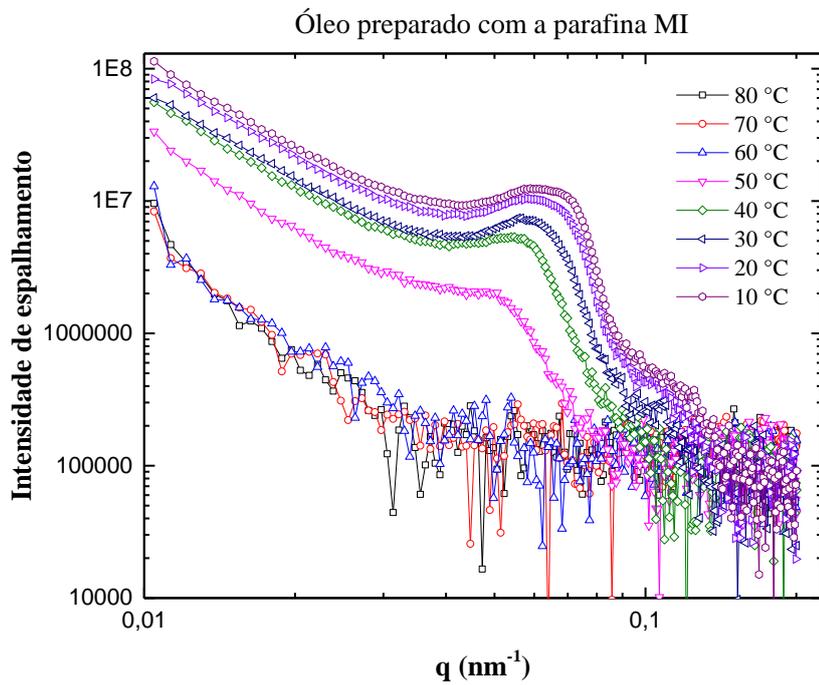
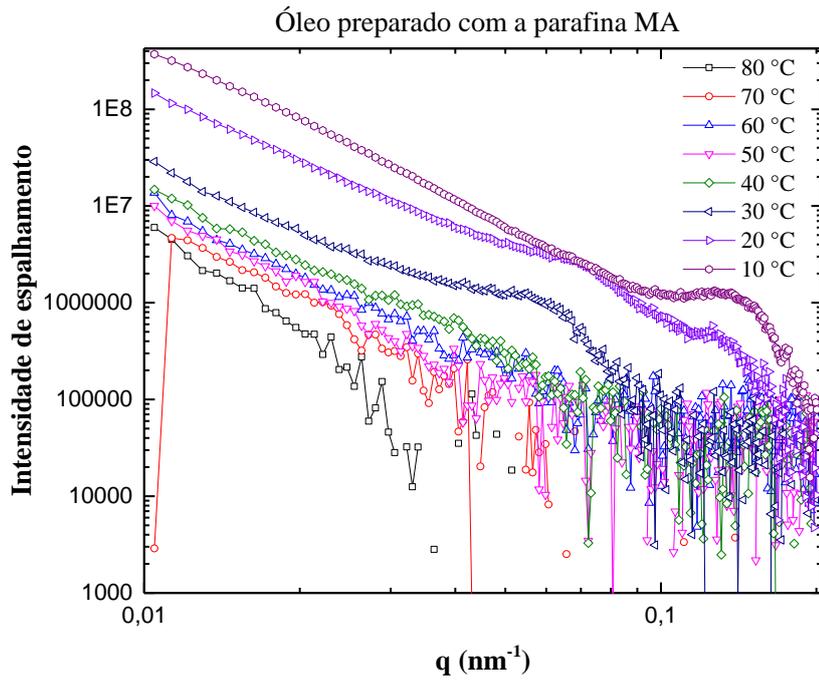


Figura 94: Curvas de SAXS para os óleos modelos preparados com as parafina MA e parafina MI solubilizadas em Óleo *Spindle* .

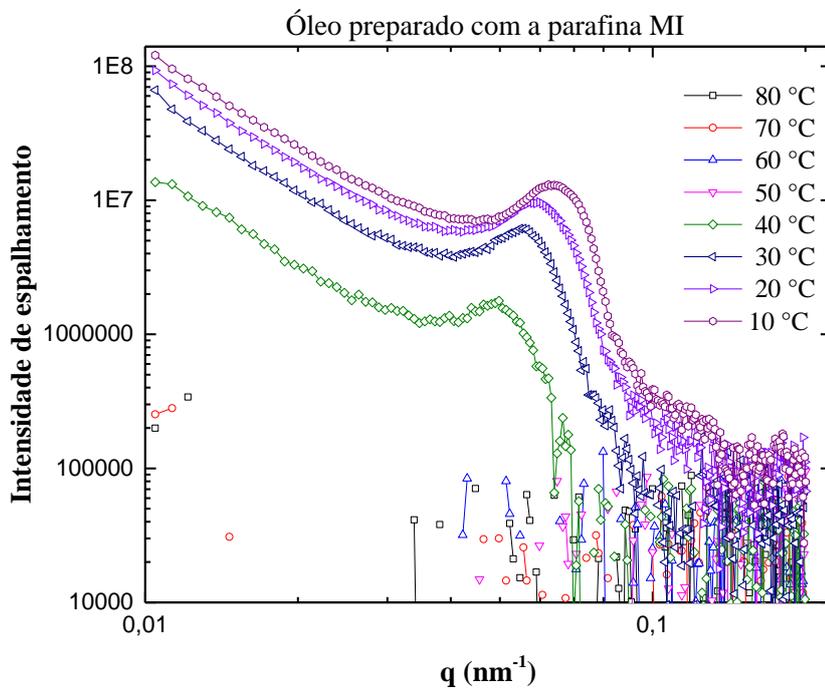
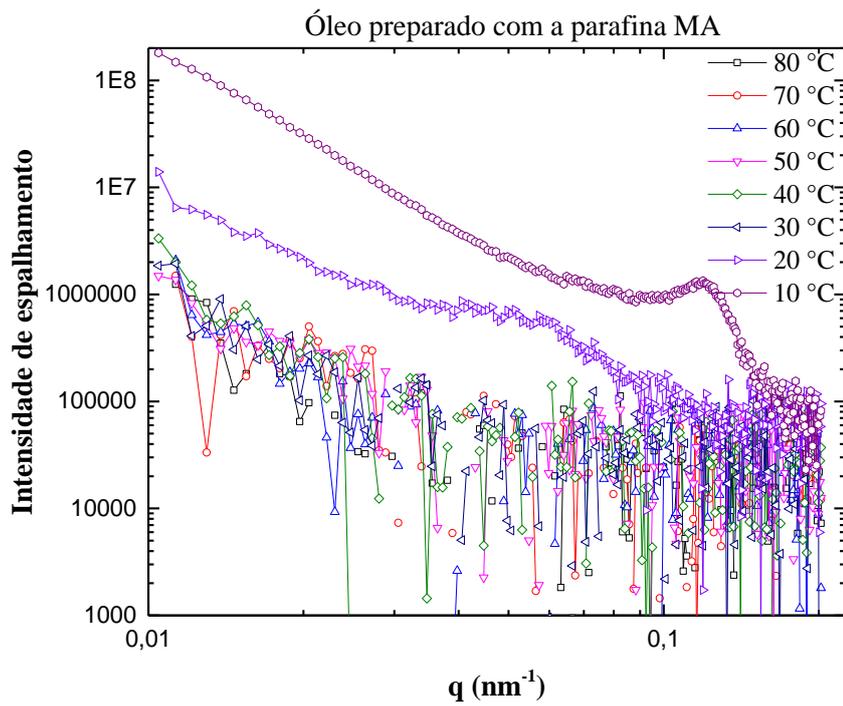


Figura 95: Curvas de SAXS para os óleos modelos preparados com as parafina MA e parafina MI solubilizadas em tolueno.

Tanto o óleo *Spindle* quanto o octano são solventes compostos exclusivamente por cadeias parafínicas; todavia, o óleo *Spindle* é um óleo mineral que apresenta uma variação no tamanho das cadeias que o constituem (A caracterização do óleo *Spindle* pode ser vista no ANEXO A). Provavelmente a variação na distribuição do tamanho de cadeia do óleo *Spindle* favoreceu a co-cristalização do solvente com a parafina, resultando na formação de géis em temperaturas maiores. A má definição dos picos (ou alargamento do pico) em temperaturas mais baixas também pode estar relacionada com a formação de cristais defeituosos (fruto do processo de co-cristalização do sistema).

Na **Figura 95** (parafina MA) é observado que no intervalo de 80 °C a 30 °C há uma inclinação da curva (valores da intensidade de espalhamento elevado), indicando a existência de cristais de parafina. Entretanto, nenhuma formação estrutural ordenada foi registrada. Em 20 °C é possível observar o surgimento de um pico bem discreto, sugerindo a formação de agregados de cristais e de estruturas cristalinas menores. Este mesmo comportamento pode ser visto na **Figura 96**, onde é possível observar as micrografias de cristais no óleo preparado com MA e tolueno a 25 °C e 4 °C.

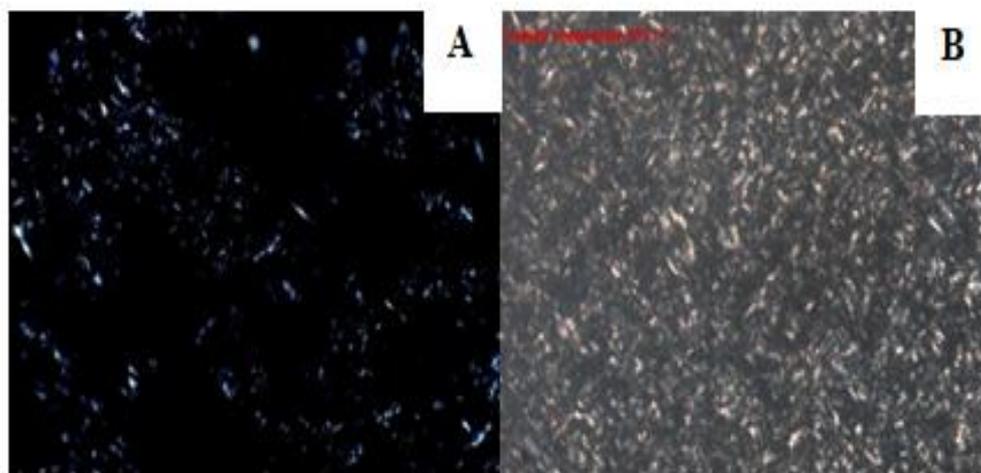


Figura 96: Micrografia dos óleos preparados com a parafina MA solubilizada em tolueno a 25 °C (A) e 4 °C (B).

As **Figuras 94 e 95** apresentam um comportamento semelhante ao observado na **Figura 92** (ambas com a parafina MI). Em todos os casos, os óleos preparados com a parafina MI promoveram a formação de géis em temperaturas mais elevadas que os óleos contendo a parafina MA. Para o óleo preparado com o óleo *Spindle*, nota-se que a formação de agregados se dá em 50 °C, devido à possível co-cristalização do solvente

com a parafina. Já os óleos preparados com octano e tolueno apresentam formação de agregados a 40 °C.

As observações feitas até aqui seguem as mesmas tendências observadas nos ensaios reológicos. A **Tabela 24** (apresentada e discutida nas **Figuras 25 e 26**) mostra os valores para a temperatura de gelificação (T_g), a tensão de escoamento (σ) e o tamanho médio do cristal (r) para os óleos preparados com ambas as parafinas (MA e MI) nos três solventes utilizados (octano, óleo *Spindle* e tolueno).

Tabela 24: Valores de T_g e σ para os óleos modelo preparados com as parafinas MA e MI em diferentes solventes.

Solvente	Concentração de parafina (m/m)	T_g	T_g	σ	σ	r_{MA} (μm)	r_{MI} (μm)
		(°C) (MA)	(°C) (MI)	(Pa) (MA)	(Pa) (MI)		
<i>Octano</i>	5%	18,4	41,6	15,1	2,2	22,25	12,25
<i>Óleo Spindle</i>	5%	18,2	44,7	>100	42,3	16,20	11,76
<i>Tolueno</i>	5%	12,3	35,7	<1	1,4	14,54	5,12

Os óleos preparados com a parafina MA e com octano e óleo *Spindle* apresentaram valores de temperatura de gelificação iguais a 18 °C. O óleo preparado com o tolueno apresentou valor de T_{gel} mais baixo, igual a 12 °C. Como notado nos experimentos de SAXS, a formação dos agregados de parafina MA para os óleos preparados com octano e óleo *Spindle* foram registradas em aproximadamente 30 °C; enquanto para o óleo preparado com tolueno, ocorreu a 20 °C. Os óleos preparados com a parafina MI apresentaram valores de T_{gel} mais elevados, corroborando os dados de SAXS (formação de agregados em temperaturas maiores).

Foi observado que em temperaturas superiores as T_{gel} , os valores do módulo de perda se mostraram iguais ou superiores aos valores do módulo de armazenamento, indicando a ausência de uma estrutura organizada. Todavia, foi notado nos experimentos de SAXS que, em temperaturas superiores as T_{gel} , um aumento na intensidade de espalhamento foi notada, indicando que uma quantidade apreciável de fase sólida foi formada. Os dados de SAXS mostraram que, mesmo que os óleos pareçam macroscopicamente fluidos em temperaturas mais elevadas, por exemplo acima de 40 °C, uma quantidade de sólido suspenso já pode ser observada, indicando a ocorrência da estruturas parafínicas.

As **Figuras 97, 98 e 99** apresentam as curvas de WAXS para os óleos preparados com as parafinas MA e MI solubilizadas em octano, óleo *Spindle* e tolueno como função da redução da temperatura. Um comportamento semelhante aos observados nos dados de SAXS foi notado. O padrão de interação das cadeias torna-se mais estruturado, à medida que a temperatura é diminuída. Percebe-se também que a intensidade, a forma e o valor de q nos picos é semelhante para ambas as parafinas em todos os solventes.

Foi observado nos dados de SAXS a presença de um pico a 20 °C para o óleo preparado com a parafina MA solubilizada em octano. Na curva de WAXS, gerado simultaneamente, nenhum pico foi observado na mesma temperatura. Provavelmente a ausência de picos esta relacionada a falta de uma estrutura cristalina organizada. Dois picos bem definidos foram observados quando a temperatura é igual a 10 °C. Comportamento semelhante foi observado para as curvas de WAXS preparados com parafina MA solubilizada em tolueno.

Nas curvas de espalhamento para os óleos preparados com a parafina MA solubilizada em óleo *Spindle*, notou-se o surgimento de um pico em 2,15 nm com baixa intensidade a 30°C. Ao passo que a temperatura foi reduzida, foi observada a ampliação deste pico e o surgimento de um segundo pico em 2,39 nm. De acordo com Dorset (2005), o crescimento dos cristais parafínicos está associado à montagem de camadas oblíquas e retangulares, como função da distribuição de cadeias e da temperatura. As parafinas que apresentam comprimento de cadeia entre 11 e 43 (C_mH_{2m+2} , onde $11 < m < 43$) foram favorecidas pela formação de células unitárias ortorrômbricas. Também foi ressaltado que, para uma estrutura cristalina ortorrômbrica de parafinas com cadeia par, o início da cristalização é regido pelo diluente e a orientação linear é preferida.

As curvas de WAXS do óleo preparado com a parafina MI seguem a mesma tendência de comportamento observado para os dados de SAXS. A 40 °C ocorreu o surgimento de um pico discreto para os óleos preparados com octano e tolueno; com a redução da temperatura, foram observadas a formação de um segundo pico (em 2,41 nm) e o aumento da definição e intensidade são registrados (**Figura 97 e 99**). Para os óleos preparados com o óleo *Spindle* (**Figura 98**), a formação estrutural foi observada a 50 °C, assim como nos dados de SAXS.

A presença e o grau de ramificações nas cadeias parafínicas estão diretamente ligados à composição e origem do óleo. Sabe-se que a cristalização de parafinas a partir

de um material fundido pode levar ao polimorfismo dos cristais, com maior energia de cristalização. É conhecido que alguns tipos de ramificação, tais como cetona, podem se acomodar nas redes cristalinas, não afetando a formação do cristal, se presente em pequenas concentrações. Entretanto, ramos metílicos não se acomodam facilmente às estruturas ordenadas de parafinas e alcanos, levando à formação de cristais defeituosos. Para que um grupo metila seja inserido em uma organização ortorrômbica, uma quantidade de energia deve ser gasta, estimada como igual a um valor entre 5,5 e 12,9 kcal por mol de inserção (Dorset, 2005).

É importante observar que os cristais de parafina precipitadas não constituem um cristal verdadeiro, no sentido físico, em que os átomos ocupam posições fixas em uma rede por conta das interações eletrostáticas. Os cristais parafínicos são formados na verdade por alongamentos de cristalitos, ou pequenas regiões cristalinas, em que os átomos apresentam orientação espacial por conta da proximidade das cadeias e dos efeitos eletrostáticos associados às ligações polares e as forças de Van der Waals. Dessa forma, enquanto os cristais apresentam diâmetros característicos na faixa de μm , os cristalitos apresentam diâmetros característicos na faixa de nm.

A partir dos dados de WAXS foi possível determinar o tamanho médio dos cristalitos (D_p) nos óleos modelo. Para a realização do cálculo do tamanho médio do cristalito, foi utilizado a equação de Scherrer (**Equação 19**), em que k é uma constante de proporcionalidade, dependente da forma da partícula. Quando a forma da partícula é conhecida, os valores de k encontram-se entre 0,84 e 0,89. Entretanto, quando não se tem certeza sobre a forma da partícula, admite-se que a mesma tenha um formato esférico e o valor de k é igual a 0,9. O parâmetro λ é o comprimento de raios-X, β é a largura meia altura do pico com o comprimento de onda do raio-X (θ , em rad). O tamanho dos cristalitos calculados pela equação de Scherrer é apresentado na **Tabela 25** (Araujo *et al.*, 2005).

$$D_p = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Equação 19

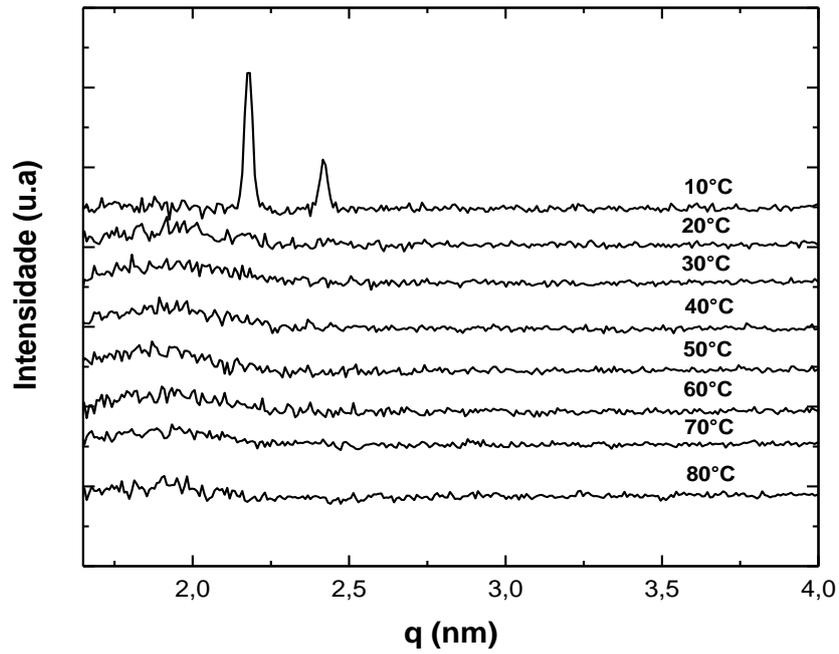
Assim como observado nas análises de reologia e nos valores de TIAC, foi notado que o desenvolvimento e tamanho do cristalito são dependentes da temperatura (**Tabela 25**). Na **Tabela 24** foi observado que o solvente octano promoveu a formação

de cristais maiores, devido ao tamanho da cadeia do solvente e da boa interação com a parafina. Contudo, durante a determinação do tamanho médio do cristalito por WAXS (**Tabela 25**), observou-se que o tipo de parafina foi o parâmetro primário para explicar o surgimento e desenvolvimento dos cristalitos nos óleos modelo. A parafina MA promoveu a formação de cristalitos em temperaturas menores, sendo 30 °C a maior temperatura registrada para o início da formação dos cristalitos. A parafina MI, como esperado, promoveu a formação de cristalitos em temperaturas maiores. Em todos os óleos quando a temperatura era igual a 10 °C foi observado que os maiores tamanhos foram registrados para a parafina MI. Provavelmente isto está relacionado ao grau de ramificação desta parafina e à taxa de cristalização. Outro ponto relevante nestes dados é que o óleo *Spindle*, com ambas as parafinas, provocou a formação de cristais em temperaturas superiores; acredita-se que isto esteja relacionado à distribuição larga de tamanho de cadeia do solvente, que favorece a co-cristalização do sistema.

Tabela 25: Tamanhos médios dos cristalitos (D_p) dos óleos determinados por medidas de WAXS.

Óleo preparado com Octano		
<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito</i>	
	$D_{pMA} (\mu m)$	$D_{pMI} (\mu m)$
10	0,0166	1,754
20		1,637
30		0,850
40		0,253
Óleo preparado com Óleo <i>Spindle</i>		
<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito</i>	
	$D_{pMA} (\mu m)$	$D_{pMI} (\mu m)$
10	1,020	1,987
20	0,653	0,734
30	0,253	0,525
40		0,622
50		0,280
Óleo preparado com Tolueno		
<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito</i>	
	$D_{pMA} (\mu m)$	$D_{pMI} (\mu m)$
10	1,756	1,856
20	0,562	1,728
30		1,181
40		0,656

Óleo Modelo preparado com a parafina MA em octano



Óleo Modelo preparado com a parafina MI em octano

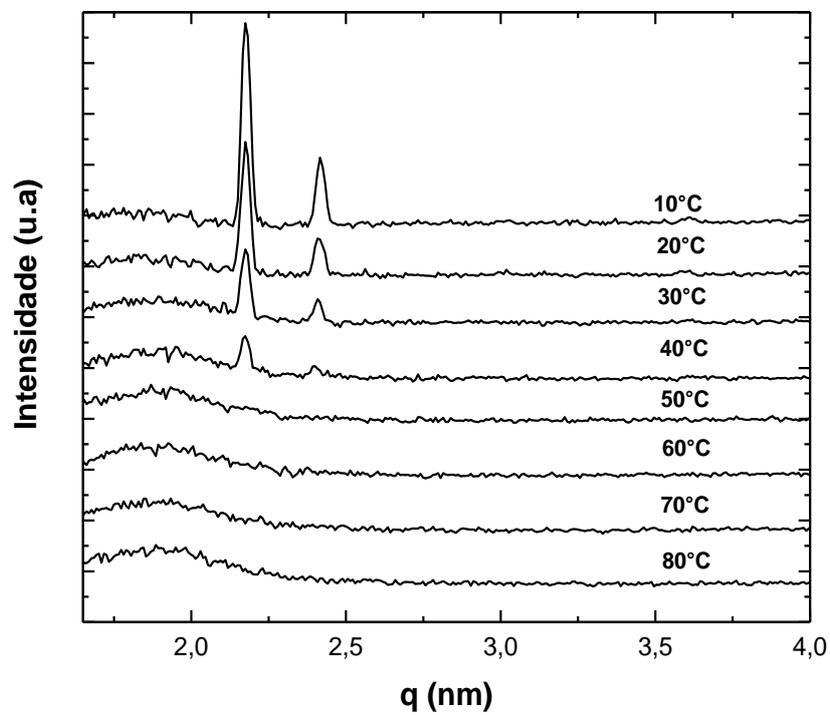
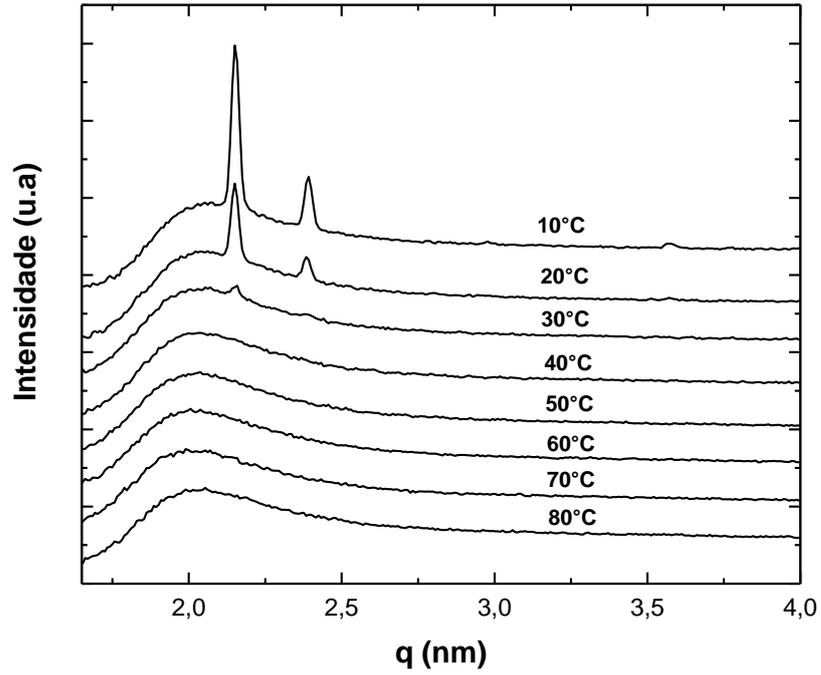


Figura 97: Curvas de WAXS para os óleos modelo preparados com parafina MA e parafina MI e octano.

Óleo Modelo preparado com a parafina MA em óleo *Spindle*



Óleo Modelo preparado com a parafina MI em óleo *Spindle*

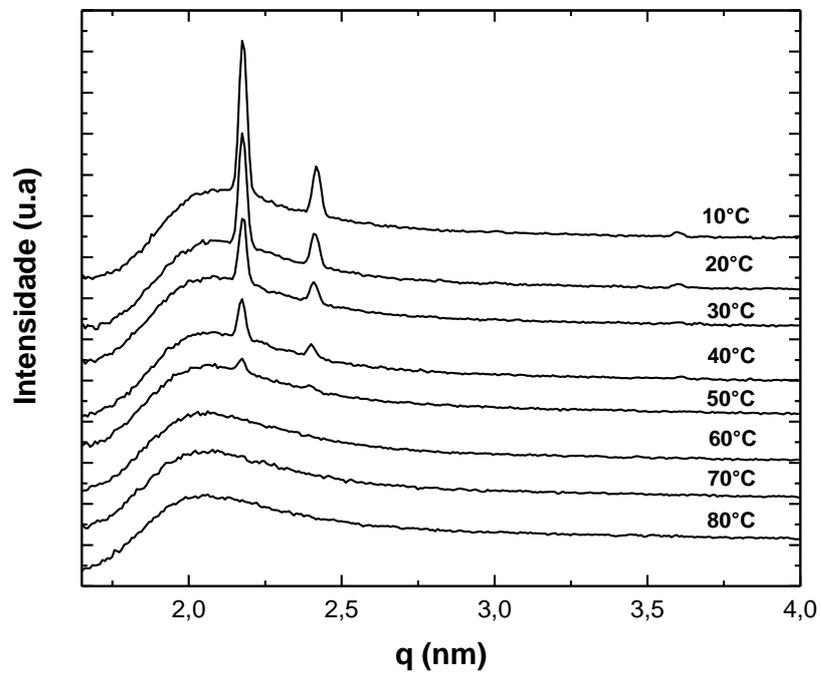


Figura 98: Curvas de WAXS para os óleos modelo preparados com parafina MA e parafina MI e óleo *Spindle* .

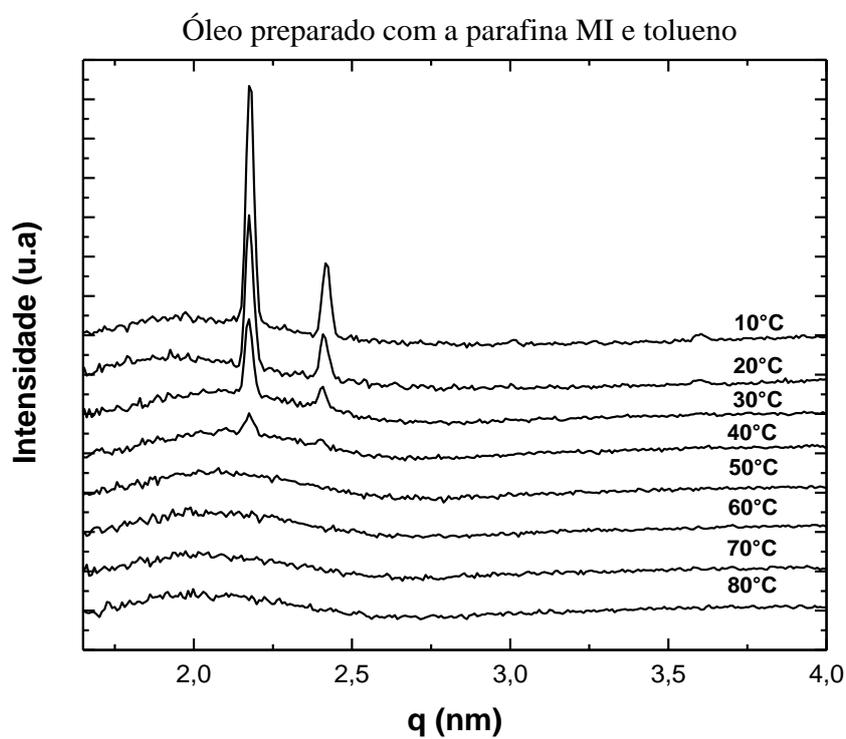
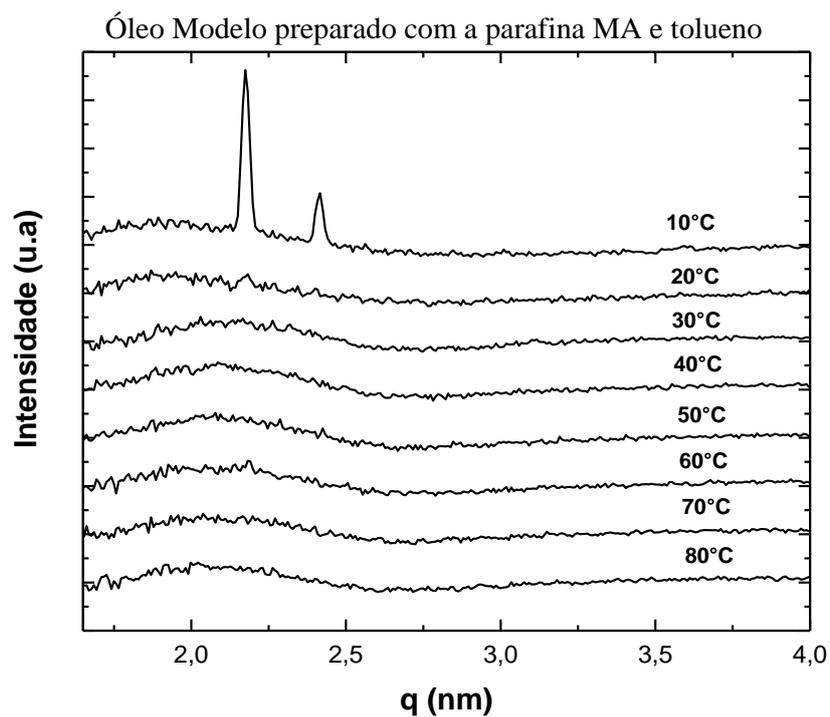


Figura 99: Curvas de WAXS para os óleos modelo preparados com parafina MA e parafina MI e tolueno.

Nas **Figuras 100 e 101** podem ser vistos os perfis de espalhamento por SAXS das emulsões preparadas com 3% em peso de parafina MA e MI e 10% em peso de água em diferentes temperaturas, respectivamente. Ambas as emulsões exibiram baixos valores de intensidade dispersa. O primeiro indício de alteração na intensidade de espalhamento da emulsão preparada com a parafina MA foi observado a partir de 60 °C, em que um leve aumento da intensidade foi registrado (**Figura 100**). Todavia, a formação e desenvolvimento do pico foi observado em 20 °C e 10 °C. Esse mesmo perfil de comportamento foi observado para as emulsões A/O preparadas com 20 % e 50 % em peso de água e a parafina MA. Nas emulsões preparadas com 30 % em peso de água e a parafina MA não foi possível observar o desenvolvimento do pico com a diminuição da temperatura. Não se sabe a causa para este comportamento, mas observa-se o comportamento marcante e dependente da água. Portanto, a presença da água provoca o desarranjo do processo de precipitação na fase orgânica, o que pode ser devido à absorção de pequenas quantidades de água do meio.

Para as emulsões preparadas com 10 % em peso de água e parafina MI, foi observado que o surgimento do pico se dá em temperaturas mais altas, a partir de 60 °C (**Figura 101**). Este comportamento já era esperado, uma vez que a parafina MI promove a formação de géis em temperaturas mais elevadas. Ao passo que a temperatura foi reduzida, pode-se observar o crescimento do pico e o desenvolvimento do gel. Foi observado que a temperatura inicial para o desenvolvimento do pico foi reduzida com o aumento da fração de água. Para as emulsões A/O contendo 20 % em peso de água e a parafina MI, o pico foi observado em 40 °C. Para as emulsões que continham 30 e 50 % de água, notou-se um deslocamento em toda a curva de intensidade a partir de 60 °C; entretanto, o surgimento do pico foi visto em 30 °C. O surgimento e desenvolvimento destes picos indicam a formação de uma estrutura organizada com a redução da temperatura, perturbada pela presença da água, que torna o meio mais tolerante as variações de temperaturas.

Outro ponto interessante nos resultados de SAXS das emulsões A/O é que os picos formados, para todas as frações de água, são mais discretos; isto é, são mais largos e apresentam baixa intensidade, quando comparados com os picos observados no dados de SAXS para os óleos modelo. A água, portanto, afeta a taxa de cristalização da parafina. Este fato é comprovado pela avaliação da estabilidade das emulsões A/O em função do tempo (**Figura 57**). É possível observar que o aumento da fração de água combinado com o envelhecimento da emulsão aumenta a estabilidade do sistema. Os

picos mais largos indicam cristais mais mal formados e o alargamento das distribuições de tamanho.

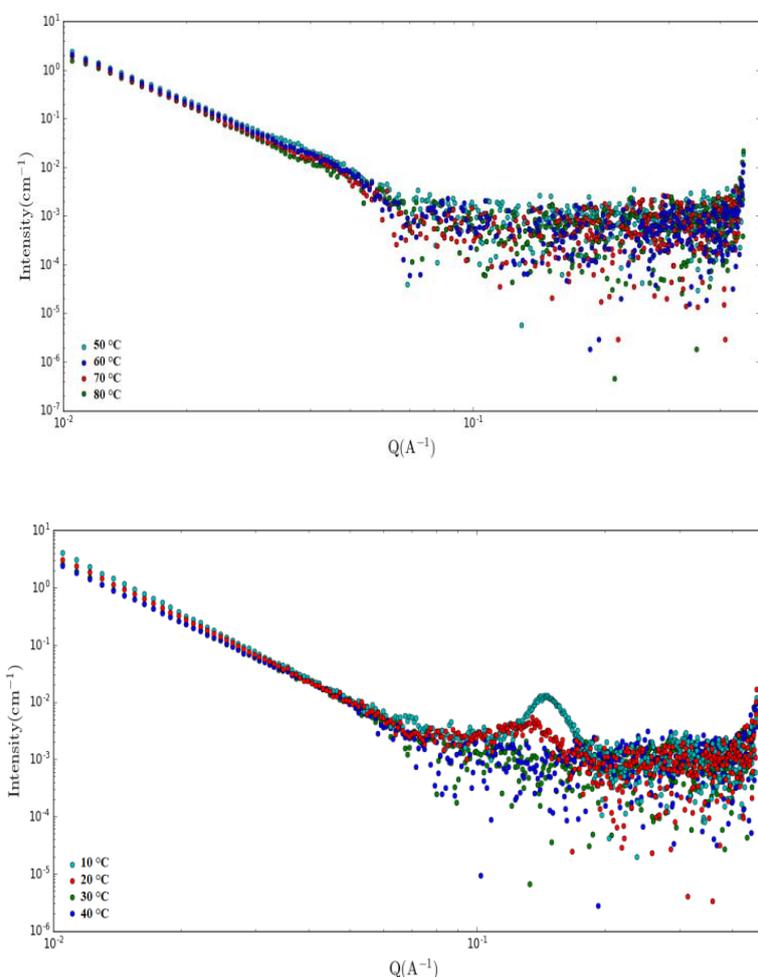


Figura 100: Curvas de SAXS para as emulsões com 10 % de água e com a parafina MA em diferentes temperaturas.

Nas **Figuras 102, 103, 104 e 105** são apresentadas as curvas de WAXS para as emulsões preparadas com as parafinas MA e MI em diferentes frações de água e temperatura. A **Tabela 26** apresenta o tamanho médio do cristalito das emulsões. Como pode ser observado, em todas as emulsões A/O preparadas houve a formação do gel parafínico, como evidenciado pela presença dos picos. Todas as emulsões apresentaram dois picos, sendo o primeiro registrado a 80 °C e o segundo registrado à medida que a temperatura foi reduzida. A formação do segundo pico foi influenciada pelo aumento da fração de água. Como pode ser visto na **Tabela 26**, o tamanho do cristalito é dependente da temperatura e o aumento da fração de água parece ter afetado a forma significativa o tamanho dos cristalitos.

Nas **Figuras 102 e 103** podem ser vistos as curvas de WAXS para as emulsões A/O preparadas com a parafina MA. Foi observado que na emulsão contendo 10 % em peso de água o segundo pico surge em 40 °C. Quando a fração de água é aumentada, o desenvolvimento do pico foi observado a parti de 60 °C. Foi observado ainda que a emulsão contendo 30 % de água em peso apresentou apenas um pico, que não se desenvolveu com a redução da temperatura. Também foi observado o aumento de fração amorfa nestas emulsões A/O com o aumento da fração de água, em que um pico largo posicionado em aproximadamente 1,9 nm pode ser visto. Um perfil de curva semelhante foi observado nas **Figuras 104 e 105**, em que o surgimento do segundo pico ocorreu com a redução da temperatura. Entretanto, foi observado um comportamento contrário ao que foi visto para as emulsões A/O preparadas com a parafina MA. O aumento da fração de água influenciou tanto o surgimento do segundo pico quanto o crescimento dos picos, sugerindo que o aumento da fração de água dificultou a cristalização da parafina MI.

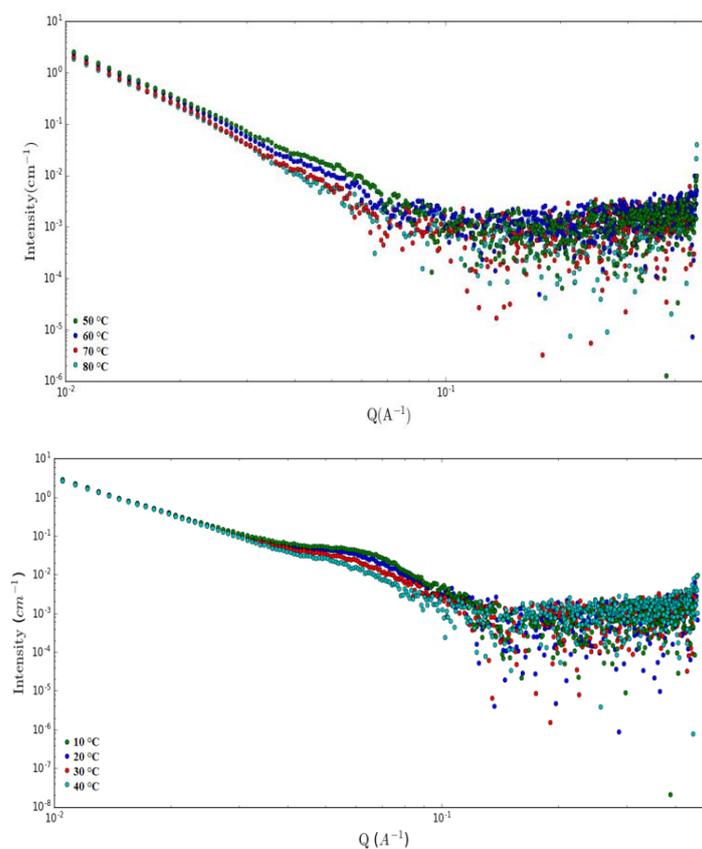


Figura 101: Curvas de SAXS para as emulsões com 10 % de água e com a parafina MA em diferentes temperaturas.

Tabela 26: Tamanho médio do cristalito (D_p) das emulsões A/O determinado por medidas de WAXS

10 % em peso de água		
<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito</i>	
	$D_{pMA} (\mu m)$	$D_{pMI} (\mu m)$
80	1,3	1,5
70	1,9	1,5
60	1,6	1,9
50	1,8	2,2
40	1,9	2,3
30	1,7	2,8
20	2,3	2,6
10	2,6	2,9
20 % em peso de água		
<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito</i>	
	$D_{pMA} (\mu m)$	$D_{pMI} (\mu m)$
80	2,0	0,9
70	2,2	1,1
60	1,8	0,9
50	1,9	1,3
40	2,0	1,5
30	2,3	2,1
20	2,3	1,8
10	2,6	2,0
30 % em peso de água		
<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito</i>	
	$D_{pMA} (\mu m)$	$D_{pMI} (\mu m)$
80	0,05	1,6
70	0,05	1,2
60	0,05	1,1
50	5,7	1,7
40	0,05	1,5
30	0,05	1,9
20	0,05	1,4
10	0,04	1,7
50 % em peso de água		
<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tamanho médio do cristalito</i>	
	$D_{pMA} (\mu m)$	$D_{pMI} (\mu m)$
80	1,1	0,1
70	1,3	0,5
60	0,9	0,5
50	1,2	0,6
40	1,5	0,8
30	1,1	0,9
20	1,5	1,0
10	2,0	1,1

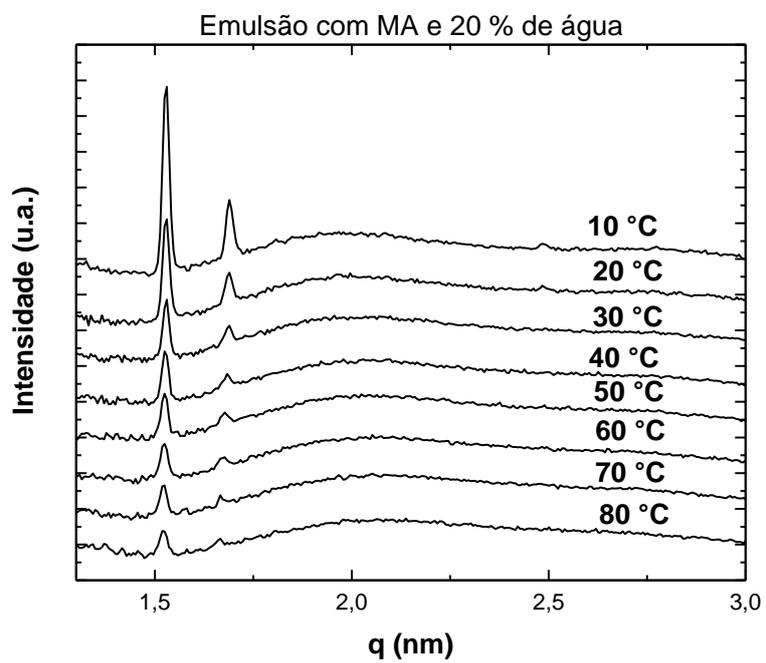
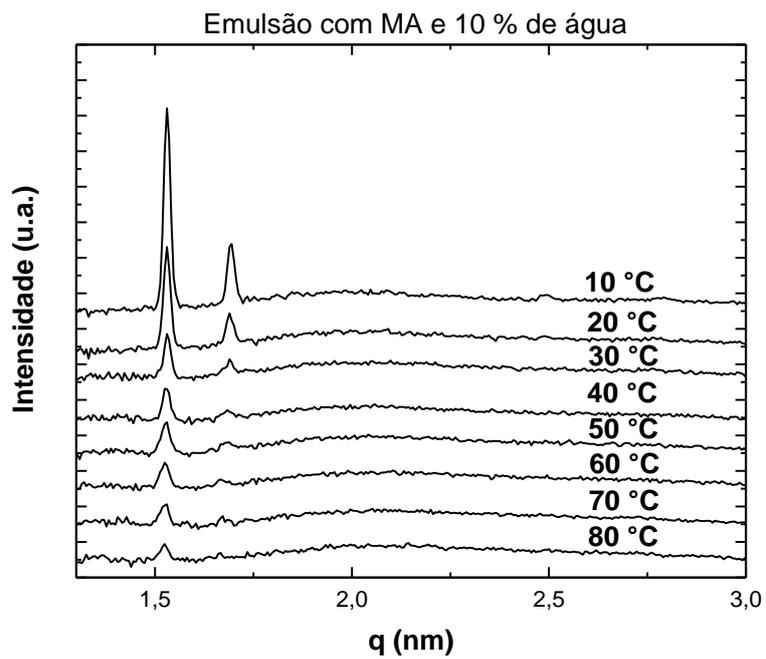


Figura 102: Curvas de WAXS para as emulsões A/O preparadas com a parafina MA com 10 % e 20 % em peso de água.

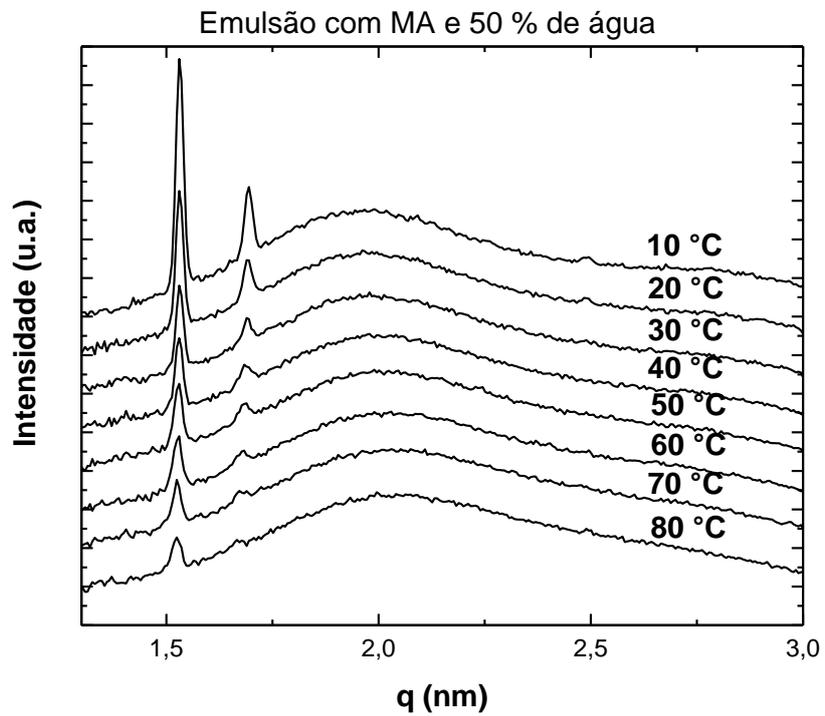
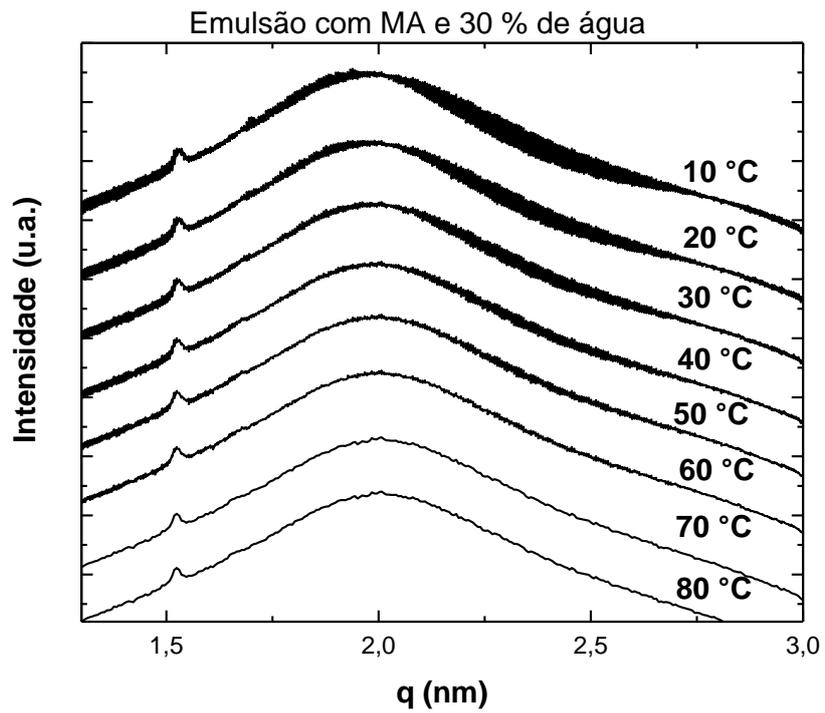


Figura 103: Curvas de WAXS para as emulsões A/O preparadas com a parafina MA com 30 % e 50 % em peso de água.

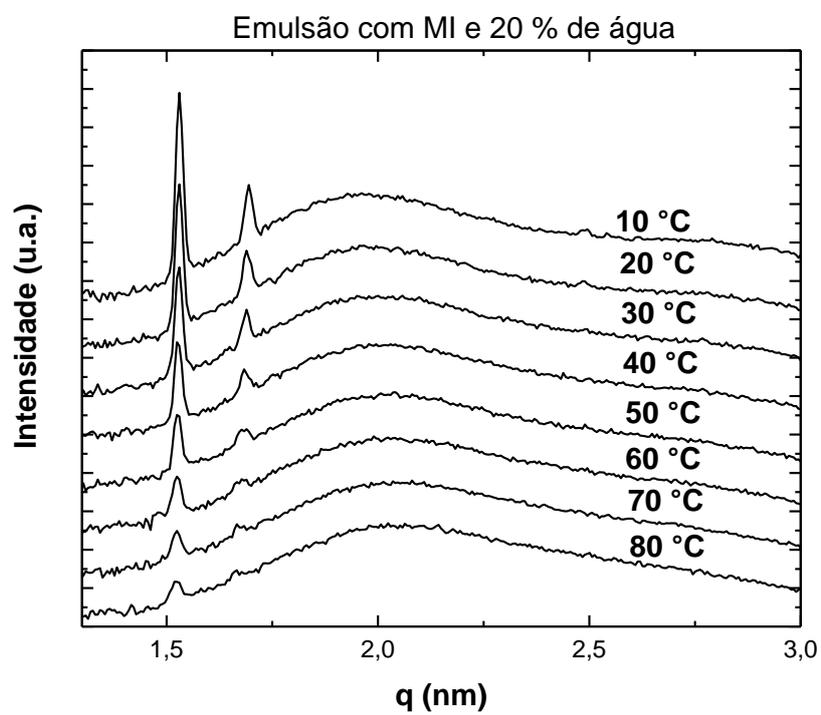
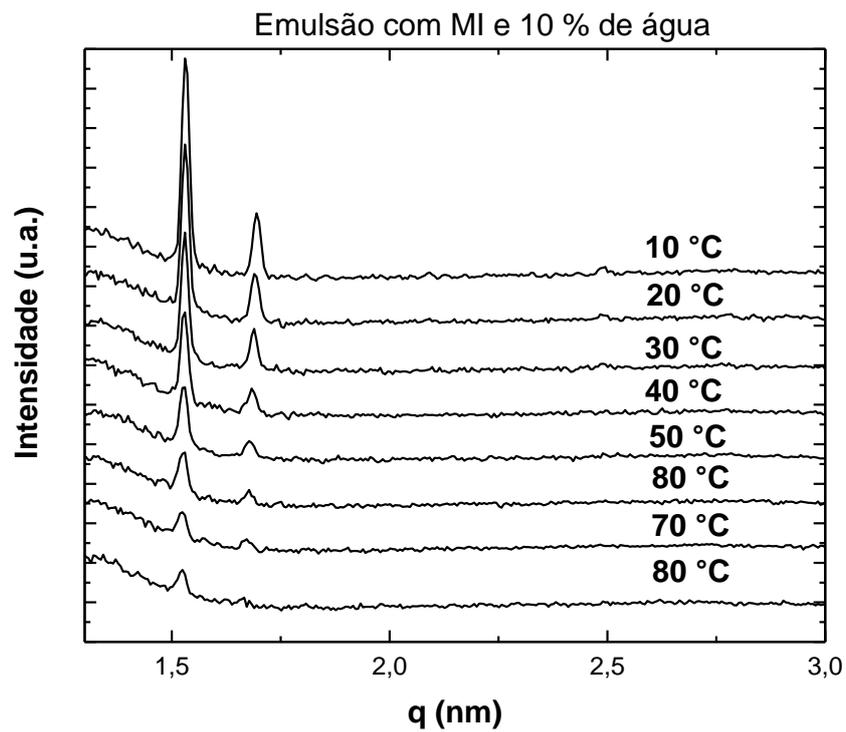


Figura 104: Curvas de WAXS para as emulsões A/O preparadas com a parafina MI com 10 % e 20 % em peso de água.

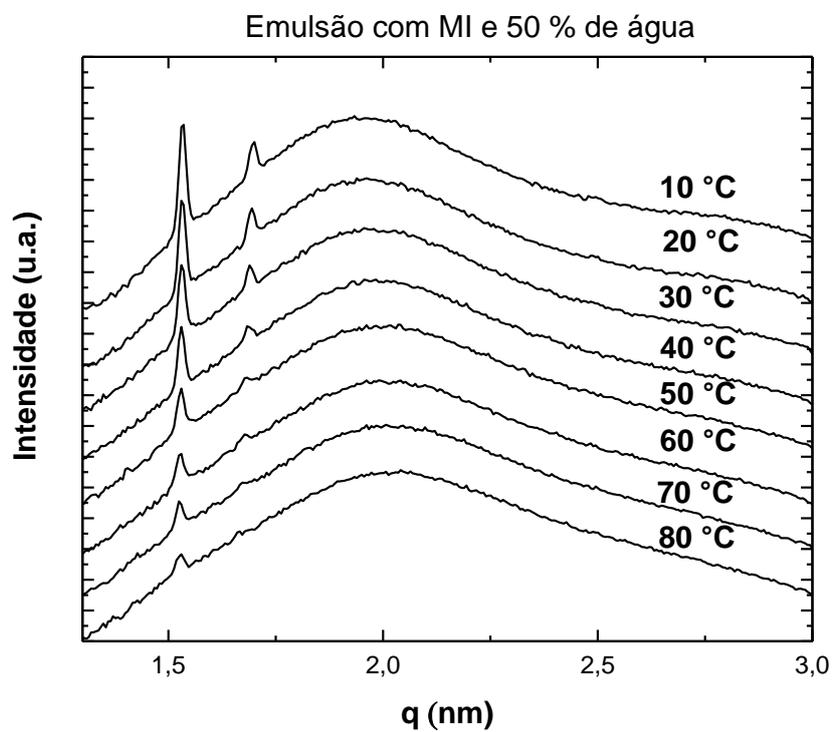
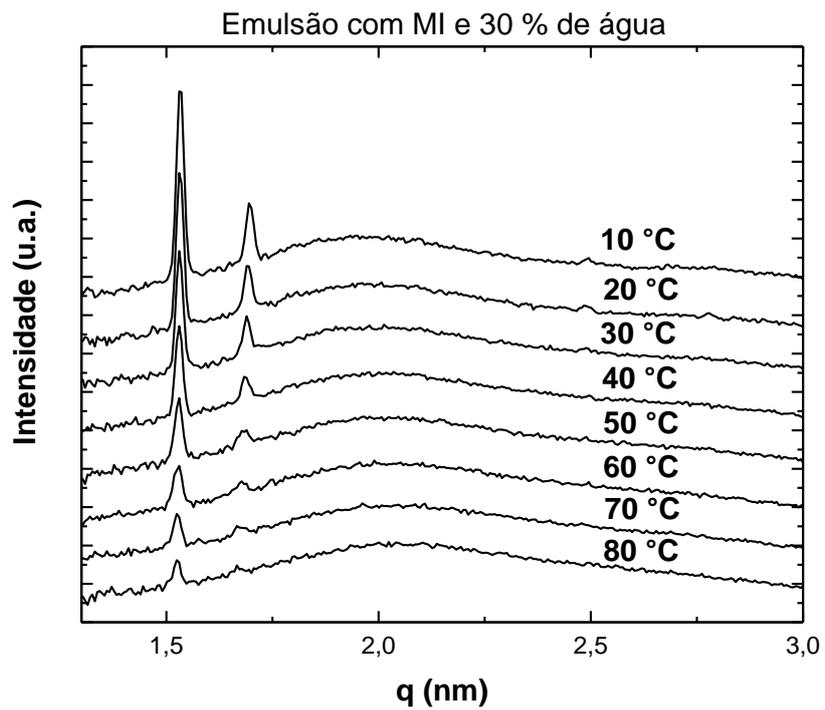


Figura 105: Curvas de WAXS para as emulsões A/O preparadas com a parafina MI com 30 % e 50 % em peso de água.

6.6. Comentários Finais

A utilização de experimentos simultâneos de SAXS/WAXS em tempo real dos óleos e das emulsões A/O em diferentes temperaturas permitiu observar a simultaneidade dos eventos de formação dos cristais parafínicos. O modelo utilizado para ajustar os dados de SAXS dos óleos foi o modelo de polímeros e micelas com distribuição de tamanho gaussiano (fator de forma), distribuição de Schulz-Zimm e para o fator de estrutura foi utilizado o modelo de *Cluster* (cadeias lineares). Para as emulsões A/O modelo foi utilizado o modelo de micelas e polímeros; apenas o fator forma foi utilizado. Em ambos os sistemas estudados, uma boa concordância foi obtida entre os valores teóricos e os experimentais em temperaturas mais elevadas. Em baixas temperaturas, a partir de 20 °C, o modelo proposto se mostrou menos eficiente para ambos os sistemas estudados.

Os experimentos de SAXS dos óleos mostraram uma vez mais que a parafina MI cristaliza em temperaturas superiores à da parafina MA. Este tipo de comportamento já era esperado, devido à diferença de estrutura apresentada pelas parafinas. A intensidade aumentou com a redução da temperatura, indicando que estruturas mais organizadas foram obtidas em temperaturas mais baixas. O aumento gradual e diferenciado da intensidade de espalhamento foi influenciado pelo solvente. A formação de uma estrutura organizada em temperaturas mais elevadas foi observada com o óleo *Spindle*. Provavelmente este fato está relacionado com as estruturas lineares presente no óleo e nas parafinas. Para a parafina MA, estas estruturas foram observadas a partir de 30 °C, independentemente do solvente.

No caso da parafina MI, o aumento da intensidade foi registrado a partir de 50 °C. As curvas de WAXS dos óleos preparados com as parafinas MA e MI solubilizadas em octano, óleo *Spindle* e tolueno em função da redução da temperatura apresentaram comportamento semelhante ao observado nos dados de SAXS. Foi observado que o padrão de interação das cadeias torna-se mais estruturado, à medida que a temperatura é abrandada. Também foi observado que a intensidade, a forma e o valor de q dos picos é semelhante para ambas as parafinas em todos os solventes. Em particular, o tamanho do cristalito se mostrou dependente da redução da temperatura.

Os dados de SAXS das emulsões A/O exibiram baixos valores de intensidade dispersa, quando comparadas aos obtidos com o óleo modelo. Nas emulsões A/O

preparadas com a parafina MA, o primeiro indício de alteração na intensidade foi observado a partir de 60 °C, em que um leve aumento da intensidade foi registrado. O surgimento de um pico em valores de q mais elevados foi registrado a partir de 20 °C. Esse mesmo perfil de comportamento foi observado para as emulsões A/O preparadas com 20 % e 50 % em peso de água. Nas emulsões preparadas com 30 % em peso de água e a parafina MA, não houve o desenvolvimento do pico. Este fato foi confirmado pelos dados de WAXS, quando apenas um pico de baixa intensidade foi registrado durante todo o experimento.

Nas emulsões preparadas com parafina MI, foi observado que o surgimento do pico se dá em temperaturas mais altas, a partir de 60 °C. Este comportamento já era esperado, uma vez que a parafina MI promove a formação de géis em temperaturas mais elevadas. O aumento da fração de água influenciou o desenvolvimento do pico. Acredita-se que a água tenha afetado a taxa de cristalização da parafina, mostrando como os diferentes componentes afetam em conjunto todo o comportamento do sistema. Foi observado nos curvas de WAXS que, para todas as emulsões A/O preparadas, houve a formação de uma estrutura organizada, sendo esta confirmada pela presença de dois picos. O primeiro pico foi registrado a 80 °C, para todas as emulsões A/O com ambas as parafinas. A existência deste pico está relacionada a cristalização do tensoativo, que ocorre em temperaturas superiores a 80 °C. O segundo foi registrado à medida que a temperatura era reduzida, indicando a co-cristalização da parafina com o tensoativo, seguida do desenvolvimento de agregados cristalinos. A formação do segundo pico foi influenciada pelo aumento da fração de água. Para as emulsões com a parafina MA foi observado que quando o teor de água aumentou para 20% o surgimento do segundo pico foi observado em temperaturas maiores. No caso das emulsões A/O contendo a parafina MI é notável o aumento da fração amorfa nas emulsões. Entretanto, foi observado que a presença da água não afetou o tamanho dos cristalitos, indicando a baixa absorção de água pelas parafinas.

Capítulo VII

7.1. Conclusões

Tanto a gelificação do petróleo quanto a formação de emulsões A/O na etapa de produção constituem problemas de grande importância para a indústria de petróleo, em particular no Brasil. Embora exista um número significativo de estudos sobre estes temas, ainda há necessidade de entender como as parafinas cristalizam no meio oleoso, originando uma rede, e como essa rede afeta as propriedades do petróleo bruto e das emulsões A/O. Nesse aspecto, este trabalho visou mais especificamente aprofundar o conhecimento sobre o processo de gelificação das parafinas como função dos diferentes tipos de cadeia, e o respectivo efeito sobre a estabilidade de emulsões do tipo A/O.

É conhecido que a quantidade e tipo de parafina presente no petróleo variam de acordo com a origem do reservatório. Por este motivo, duas parafinas comerciais (macrocrystalina-MA e uma microcrystalina-MI) foram selecionadas e caracterizadas

Os dados de CG mostraram que a parafina MA apresenta uma distribuição de carbono mais homogênea, variando entre C_{18} e C_{51} ; e que a parafina MA é composta principalmente por cadeias lineares, tendo 78 % de cadeias lineares e 22 % de cadeias não lineares. A parafina MI apresentou uma distribuição de carbono mais ampla, entre C_{18} e C_{65} e um número médio de carbono por cadeias de 41,5 átomos de carbono. Não foi possível determinar o teor de alcanos lineares e não lineares da parafina MI, devido à dificuldade de integração dos picos, dada a ampla multiplicidade de componentes presentes. A partir dos dados de RMN de ^{13}C e 1H foi possível observar que houve um aumento na área do sinal do grupo CH para a parafina MI, sugerindo maior número de ramificações nessa parafina.

O comportamento térmico e a capacidade de cristalização das parafinas foram afetados pelos diferentes tamanhos de cadeias e teores de ramificações. Os dados de DSC mostraram que a parafina MA apresentava uma faixa de fusão mais estreita que a observada para a parafina MI, entre 53 °C a 34 °C para a parafina MA, enquanto que a parafina MI, iniciava sua fusão em aproximadamente 78 °C. Os dados de DRX mostraram que a parafina MA apresenta uma maior organização estrutural que a parafina MI, como confirmado pela presença de três picos (2,3 °, 4,4 ° e 6,5 °) bem definidos no difratograma da parafina MA. Pode-se concluir que a parafina MA

apresenta um alto teor de cadeias lineares e baixo teor de ramificação e a parafina MI apresenta um alto teor de ramificações, resultando em estruturas cristalinas mais bem definidas para a parafina MA.

Com o intuito de facilitar a investigação preliminar das diferentes cadeias parafínicas na gelificação do óleo, foram realizados testes de inchamento de ambas as parafinas em três solventes apolares: octano, óleo *Spindle* e tolueno. Foi observado que o solvente octano apresentou a melhor interação com a parafina MA e o óleo *Spindle* apresentou melhor interação com a parafina MI. Provavelmente, esta afinidade está ligada à diferença de tamanhos entre as cadeias parafínicas e o solvente, bem como a capacidade de solubilização. Como esperado, o solvente aromático apresentou a interação mais fraca com as parafinas.

Com base nos dados de inchamento das parafinas, diferentes óleos modelo foram preparados para investigar os efeitos das diferentes cadeias parafínicas na gelificação do óleo. Avaliou-se de que forma a composição do óleo modelo afetava o processo de gelificação das parafinas. Para tal, foi feito o acompanhamento das propriedades estruturais por técnica de espalhamento de raios-X a baixo e alto ângulos (SAXS e WAXS), das propriedades reológicas e das propriedades morfológicas dos cristais formados.

Foi possível mostrar a importância da composição do sistema sobre as propriedades estruturais, térmicas e morfológicas dos cristais formados. Foi notado que, à medida que a concentração de parafina aumentava, ocorria o aumento no comportamento elástico e na tensão de escoamento dos géis. O tipo de parafina e a natureza do solvente utilizados resultaram em mudanças nas propriedades reológicas e na estrutura do gel formada. Observou-se que a parafina macrocristalina favoreceu o aumento da tensão de escoamento dos óleos. A parafina microcristalina promoveu a formação de géis em temperaturas mais elevadas. Este fato foi atribuído ao tipo de estrutura predominante em cada parafina. Como esperado, os cristais macrocristalinos apresentaram forma de agulha, enquanto que os microcristais apresentaram cristais no formato de placas.

O tipo de estrutura de parafina, bem como o pré-resfriamento utilizado e a fração de água, influenciaram a atividade e a formação do filme de parafina. Em particular, as gotículas de emulsão apresentaram formas não esféricas quando a parafina precipitava. Todas as emulsões recém preparadas se mostraram estáveis. Entretanto, o aumento da estabilidade foi observado quando a emulsão era resfriada até 4 °C. O aumento da

estabilidade da emulsão também foi observado com o aumento da fração de água. Notou-se que G' e a tensão de escoamento das emulsões preparadas com a parafina MA apresentaram valores mais altos; em contrapartida, maior estabilidade foi registrada para as emulsões preparadas com a parafina MI. Este fato está ligado a formação de gel em temperaturas mais elevadas, devido ao grau de ramificação apresentado por esta parafina.

Foi observado que a capacidade de cristalização do tensoativo na presença da parafina influencia a forma das gotas. Além disso, as emulsões preparadas com PE-b-PEG favoreceram a formação de gotas elipsoidais na presença de parafina, enquanto que as emulsões preparadas com o GMO permaneceram esféricas, mesmo na presença de parafina.

Assim como observado nas emulsões preparadas com o PE-b-PEG e a parafina MA, as emulsões que continham GMO e a parafina MA apresentaram melhora nas propriedades reológicas das emulsões A/O. As emulsões contendo a parafina MI e com ambos os tensoativos promoveram a formação de géis em temperaturas superiores, em relação às que continham a parafina MA. Entretanto, as propriedades reológicas das emulsões preparadas com o GMO foram inferiores às obtidas com o tensoativo PE-b-PEG. Este fato está relacionado com a capacidade de cristalização do tensoativo.

Por fim, as técnicas de SAXS/WAXS também foram usadas para estudar o processo da formação da microestrutura de formação do gel no óleo e na emulsão A/O modelo. Os dados obtidos foram modelados com o auxílio do modelo de espalhamento considerando que o sistema era formado por partículas esféricas. O modelo se mostrou de forma geral adequado para representar os dados de espalhamento, embora tenha sido ineficiente para descrever os eventos que ocorreram a temperaturas mais baixas.

Por meio destas técnicas e com o auxílio da equação de Scherrer, foi possível acompanhar a formação das estruturas em escala nanométrica e determinar o tamanho dos cristalitos presentes nos sistemas estudados. Para ambos os sistemas, foi observado que o tamanho do cristalito é fortemente dependente da temperatura. A presença da água reduziu a taxa de cristalização das emulsões A/O preparadas com a parafina MI. Este fato foi comprovado pela intensidade observada nos picos. A fração da fase amorfa foi influenciada tanto pelo aumento da fração de água quanto pelo tipo de parafina. De forma geral, vê-se que a natureza da parafina, a natureza do meio solvente, a temperatura e a fração de água afetam as características dos cristais precipitados, a quantidade de parafina precipitada e as propriedades do gel formado. Sendo assim,

conclui-se com clareza que o problema de precipitação de parafinas e gelificação do óleo não pode ser estudado sem que se compreenda com profundidade as características do óleo.

7.2. Sugestões para Trabalhos Futuros

Como sugestão para trabalhos futuros, seria interessante estudar mais amplamente os efeitos da composição dos óleos e das emulsões A/O modelo de modo a compreender melhor a interação entre as moléculas durante o processo de gelificação em sistemas modelo mais complexos e mais realísticos. Pode-se por exemplo, fazer uso de misturas parafínicas com diferentes concentrações e teores de parafina macrocristalina e microcristalina. Outra sugestão consiste em adicionar moléculas modelo de asfalteno e de ácido naftênicos em diferentes concentrações ao sistema para avaliar a influência desses tensoativos naturais no processo de gelificação. A utilização de sistemas modelo mais complexos pode favorecer a compreensão do comportamento do sistema real.

É conhecido que sais podem afetar a estabilidade das emulsões. Sendo assim, sugere-se o preparo e utilização de água salina para o desenvolvimento de emulsões A/O modelo e avaliar a influência dos sais na estabilidade e gelificação das emulsões A/O.

Um estudo comparativo entre o sistema modelo e o sistema real é de fundamental importância para avançar na compreensão do processo e nas propriedades adquiridas pelo óleo e emulsão A/O. Para isto, sugere-se a seleção de no mínimo dois petróleos brutos, que devem estar bem caracterizados para auxiliar a formulação dos sistemas modelo e compreensão das propriedades alcançadas. O conhecimento sobre o teor e tipo de parafina presente nesses petróleos é de fundamental importância para o desenvolvimento destes estudos. Sugere-se ainda que as parafinas utilizadas para o preparo dos óleos e emulsões modelo sejam extraídas do petróleo em estudo.

Por fim, sugere-se a utilização das técnicas de espalhamento SAXS/WAXS para o desenvolvimento de estudos mais aprofundados sobre o processo da microestrutura inicial de formação do gel. A modelagem desses sistemas também é de extrema importância para entender os fenômenos presentes. Outra sugestão é o desenvolvimento de modelos próprios para estes sistemas. A utilização de experimentos simultâneos de reologia e SAXS/WAXS também é algo que deve ser estudado.

Referências Bibliográficas

1. AKKAL, R.; COHAUT, N.; KHODJA, M.; AHMED-ZAID, T.; BERGAYA, F.. "Rheo-SAXS investigation of organoclay water in oil emulsions". **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 436 (2013) 751– 762
2. AL-AHMAD, M.; AL-FARISS, T.; OBAID-UR-REHMAN, S.. "Solubility studies on a paraffin wax in base oils". **Fuel**. v. 69, n. 3, p. 293-296, 1990.
3. ALCAZAR-VARA, L. A.; GARCIA-MARTINEZ, J. A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; "Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems". **Fuel**. v. 93, p. 200-212, 2012.
4. ALMEIDA, M. L.; Estabilidade de emulsões de água-em-óleo na presença de campo elétrico externo. Março de 2014. 103 f. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.
5. ARAUJO, J. C. de; MONIN, V. I.; BERTOLINO, L. C.. "Determinação dos parâmetros microestruturais de amostras de caulinitas usando o método de refinamento do perfil de difração de raios X". **REM: R. Esc. Minas**, Ouro Preto, v. 58 (4), p. 299-307, 2005.
6. ASHBAUGH, H. S.; RADULESCU, A.; PRUD'HOMME, R. K.; SCHWAHN, D.; RICHTER, D.; FETTERS, L. J.. "Interaction of paraffin waxes gels with random crystalline/amorphous hydrocarbon copolymers". **Macromolecules**. v. 35, n. 18, p. 7044-7053, 2002.
7. AVENDAÑO-GÓMEZ, J. R.; BALMORI-RAMÍREZ, H.; DURÁN-PÁRAMO, E.. "Fractional crystallization of oil droplets in O/W emulsions dispersed by Synperonic F127". **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 380, n. 1, p. 75-82, 2012.
8. BADIN, C. M.; Análise físico-química e reológica de um óleo parafínico. Outubro de 2012. Dissertação em Ciências e Engenharia de Petróleo, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
9. BAI, C.; ZHANG, J.. "Effect of carbon number distribution of wax on the yield stress of waxy oil gels". **Industrial & Engineering Chemistry Research**. v. 52, n. 7, p. 2732-2739, 2013.
10. BALDOTTO, H. A.; Avaliação da temperatura de início do aparecimento dos cristais (TIAC) e composição do primeiro cristal no fenômeno de precipitação parafínica em petróleos - método simplificado. Março de 2004. 127 f. Tese Engenharia de Reservatório e de Exploração, Centro de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, 2004.

11. BRANDOLINI, A. J.; HILLS, D. D.; *NMR spectra of polymers and polymer additives*. New York, Marcel Dekker, Inc. 2000.
12. BRITTO, SIMONE. Avaliação da eficiência de desemulsificantes utilizados na separação das fases de misturas de água e óleo. Dissertação do Mestrado Profissional de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímicos da Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2013.
13. CALDERON, F. L.; BIBETTE, J.; SCHMITT, V.. *Emulsion science: basic principles*. 2° Ed. Nova York, Springer, 225 p., 2007.
14. CAMINADE, A-M.; LAURENT, R.; MAJORAL, J-P.; *Characterization of dendrimers*. *Advanced Drug Delivery Reviews*. v. 57, n. 15, p. 2130-2146, 2005.
15. CANEVAROLO Jr., S. V.; *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 1° Ed. São Paulo, Artliber Ltda. 282 p. 2002.
16. CANEVARI, G.P.. "The formulation of an effective demulsifier for oil spill emulsions". **Mar.Pollut.Bull.**13(2),49–54.1982 [http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X\(82\)90441-6](http://dx.doi.org/10.1016/0025-326X(82)90441-6).
17. CHARIN, R. M.; *Inversão transicional em emulsões e condutividade elétrica de petróleo*. Abril de 2015. 152 f. Tese Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.
18. CLEMENTE, J. S.; YEN, T.-W.; FEDORAK, P. M. "Development of a High Performance Liquid Chromatography Method to Monitor the Biodegradation of Naphthenic Acids". **Journal of Environmental Engineering Science**, v. 2, p. 177-186, 2003.
19. CORDOBA, A. J.; SCHALL, C. A.; "Solvent migration in a paraffin deposit". **Fuel**. v. 80, n. 9, p. 1279-1284, 2001.
20. COUTINHO, F.M.B.. "Polietileno: principais tipos, propriedades e aplicações." **Polímeros**, v.13, n.1, p.1-13, 2003. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1590/S0104-14282003000100005>>. Acesso em: 03 set. 2011. doi: 10.1590/S0104-14282003000100005.
21. COUPLAND, J. N.. "Crystallization in emulsions." **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v.7, n. 5-6, p. 445-450, 2002.
22. AICHELE, C. P.; WALTER G. CHAPMAN; LEE D. RHYNE, HARIPRASAD J. SUBRAMANI. "Characterization of water-in-crude-oil emulsions in a complex shear field". **Experimental Thermal and Fluid Science** 53 (2014) 190–196.
23. DAE GON LIM; WON-WOOK JEONG; NAM AH KIM; JUN YEUL LIM; SEOL-HOON LEE; WOO SUN SHIM; NAE-GYU KANG; SEONG HOON JEONG. "Effect of the glyceryl monooleate-based lyotropic phases on skin permeation using *in-vitro* diffusion and skin imaging". **Asian Journal of Pharmaceutical Sciences**. Volume 9, Issue 6, December 2014, Pages 324-329.

24. DALIRSEFAT, R.; FEYZI, F.. "A thermodynamic model for wax deposition phenomena". **Fuel**. v. 86, n. 10-11, p. 1402-1408, 2007.
25. DICKINSON, E., & WOSKETT, C. C. (1989). *Competitive adsorption between proteins and small-molecule surfactants in food emulsions*. In R. D. Bee, P. Richmond, & J. Mingins, Food colloids. London: Royal Society of Chemistry.
26. DOUAIRE, M.; BARI, V.; NORTON, J. E.; SULLO, A.; LILLFORD, P.; NORTON, I. T.. "Fat crystallization at oil-water interfaces". **Advances in Colloid and Interface Science**. v. 203, p.1-10, 2014.
27. FARAH, M. A.; OLIVEIRA, R. C.; CALDAS, J. N.; RAJAGOPAL, K.; "Viscosity of water-in-oil emulsions: variation with temperature and water volume fraction". **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 48, n 3-4, p. 169-184, 2005.
28. FERNANDEZ-LOZANO, J. A.; RODRIGUEZ, Y. M.. "Rheological and conductometric properties of two different crude oils and of their fractions". v. 73, n. 5, p. 115-121, 1984.
29. FILHO, PEDRO LEONIDAS OSELEIRO. Estudo estrutural e termodinâmico de sistema auto-organizado: micela em solução. 2013, 103 f., Dissertação em Biofísica Experimental, Instituto de Física- Departamento de Física Experimental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
30. FINGAS, M., FIELDHOUSE, B., BOBRA, M., Tennyson, E., 1993. *The Physics and Chemistry of Emulsions, in Proceedings of the Workshop on Emulsions*. Marine Spill Re- sponse Corporation, Washington, D.C..
31. FINGAS, M.F.. "Water-in-oil emulsions: formation and prediction". **J.Pet.Sci.Res.** 3 (1),38–49. 2014. <http://dx.doi.org/10.14355/jpsr.2014.0301.04>.
32. FREUND, M.; CSIKÓS, R.; KESZTHELYI, S.; MÓZES, G. *Paraffin products: properties, technologies, applications*. Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1982, 335 p.
33. GARTI, N.. "Progress in stabilization and transport phenomena of double emulsions in food applications". **LWT–Food Sci. Technol.** V. 30(3), P. 222–235. <http://dx.doi.org/10.1006/fstl.1996.0176>.
34. GHOSH, S.; PRADHAN, M.; PATEL, T.; HAJ-SHAFIEL, S.; ROUSSEAU, D.. "Long-term stability of crystal-stabilized water-in-oil emulsions". **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 460, p. 247-257, 2015.
35. GHOSH, S.; ROUSSEAU, D.. "Fat crystals and water-in-oil emulsion stability". **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. v. 16, n. 5, p. 421-431, 2011.
36. GILBERT, E. P.. "Modulated structure formation in demixing paraffin blends". **Applied Physics A**.v. 74, n. 1, p. 339-341, 2002.

37. GOMES, E. A. S.; Estudo da cristalização de parafinas em sistemas solventes/tensoativos/água. Dezembro de 2009. 221 f. Tese Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.
38. GUDMUNDSSON, J. S.; BOTT, T. R. "Solubility of paraffin wax in kerosene". **Fuel**. v. 56, n. 1, p. 15-16, 1977.
39. HAJ-SHAFIEI, S.; GHOSH, S.; ROUSSEAU, D.. "Kinetic stability and rheology of wax-stabilized water-in-oil emulsions at different water cuts". **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 410, p. 11-20, 2013.
40. HENNESSY, A.; NEVILLE, A.; ROBERTS, K. J.. "In-Situ SAXS/WAXS and Turbidity Studies of the Structure and Composition of Multihomologous *n*-Alkane Waxes Crystallized in the Absence and Presence of Flow Improving Additive Species". **Crystal Growth & Design**, Vol. 4, No. 5, 2004.
41. HODGE, S. M.; ROUSSEAU, D.; "Flocculation and coalescence in water-in-oil emulsions stabilized by paraffin wax crystals". **Food Research International**, v. 36, n. 7, p. 695-702, 2003.
42. HUNTER, T. N.; PUGH, R. J.; FRANKS, G. V; JAMESON, G. J.. "The role of particles in stabilizing foams and emulsions". **Advances in Colloid and Interface Science**.v. 137, n. 2, p. 57-81, 2008.
43. IMAI, T.; NAKAMURA, K.; SHIBATA, M.. "Relationship between the hardness of an oil-wax gel and the surface structure of the wax crystals". **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 194, n. 1-3, p. 233-237, 2001.
44. JARQUE, ÉRIKA ALEGRIO. Avaliação de aditivos à base de silicones poliéteres na desestabilização de emulsões de petróleo. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia e Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2012
45. JOHNSEN, E.E., RØNNINGSEN, H.P.. "Viscosity of 'live' water-in-crude-oil emulsions: experimental work and validation of correlations". **J.Pet.Sci.Eng.**38(1– 2), 23–36, 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S0920-4105\(03\)00020-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0920-4105(03)00020-2).
46. JUN-LI SHI, LI-FENG FANG, HAO LI, ZHI-YING LIANG, BAO-KU ZHU N, LI-PING ZHU. "Enhanced performance of modified HDPE separators generated from surface enrichment of polyether chains for lithium ion secondary battery". **Journal of Membrane Science**, volume 429, pags. 355-363, 2013.
47. KANÉ, M.; DJABOUROV, M.; VOLLEB, J-L.; LECHAIRE, J-P.; FREBOURG, G.. "Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow". **Fuel**, v. 82, n. 2, p. 127-135, 2003.

48. KASUMU, A. S.; ARUMUGAM, S.; MEHROTRA, A. K.; "Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of "waxy" mixtures". **Fuel**. v. 103, p. 1144-1147, 2013.
49. KOHLBRECHER, J.. *SASfit: A program for fitting simple structural models to small angle scattering data*. Paul Scherrer Institute Laboratory for Neutron Scattering (LNS), 2011.
50. KYEONGSEOK, O.; MILIND, D.. "Characteristics of wax gel formation in the presence of asphaltenes". **Energy & Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1289-1293, 2009.
51. LAURIER L. SCHRAMM. *Emulsions, Foams, Suspensions, and Aerosols - Microscience and Applications*. 2nd Ed. Weinheim, Germany, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA. p. 483, 2014.
52. LEE, J.S., KIM, J.W., HAN, S.H., CHANG, I.S., KANG, H.H., LEE, O.S., OH, S.G., SUH, K.D.. "The stabilization of L-ascorbic acid in aqueous solution and water-in-oil-in-water double emulsion by controlling pH and electrolyte concentration". **J. Cosmet. Sci.** 55(1), P.1–12. http://dx.doi.org/10.1111/j.0142-5463.2004.00223_1.x.
53. LI, C.; YANG, Q.; LIN, M.. "Effects of stress and oscillatory frequency on the structural properties of Daqing gelled crude oil at different temperatures". **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 65, n. 3-4, p. 167-170, 2009.
54. LI, C.; LIU, Q.; MEI, Z.; WANG, J.; XU, J.; SUN, D.. "Pickering emulsions stabilized by paraffin wax and Laponite clay particles". **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 336, n. 1, p. 314-321, 2009.
55. LI, L.; GUO, X.; ADAMSON, D. H.; PETHICA, B. A.; HUANG, J. S.; PRUD'HOMME, R. K.. "Flow improvement of waxy oils by modulating long-chain paraffin crystallization with comb polymers: an observation by X-ray diffraction". **Industrial Engineering Chemistry Research**. v. 50, n. 1, p. 316-321, 2011.
56. LI, H.; ZHANG, J.. "A generalized model for predicting non-Newtonian viscosity of waxy crude as a function of temperature and precipitated wax". **Fuel**. v. 82, p. 1387-1397, 2003.
57. LUCASSEN-REYNDERS EH, VAN DEN TEMPEL M.. "Stabilization of Water-in-Oil Emulsions By Solid Particles". **J Phys**, 67.4(6), p. 731–4, 1962.
58. MAIA FILHO, DILSON DA COSTA. Efeito do Envelhecimento Sobre as Características de Emulsões de Petróleo do Tipo Água-em-Óleo. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010
59. MAIA FILHO DC, RAMALHO JBVS, LUCAS GMS, LUCAS EF. "Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on rheological parameters". **Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp** [Internet]. Elsevier B.V.; 2012;405:73–8. Recuperado de: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.04.041>

60. MARINHO, T. O.; Tensão de escoamento em petróleo parafínico, emulsões A/O e sistemas-modelo, sob condições de gelificação. Julho de 2015. 183 f. Dissertação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2015.
61. MARTINS, A. J.; CERQUEIRA, A. M.; FASOLIN, L. H.; CUNHA, R. L.; VICENTE, A. A.. "Beeswax organogels: Influence of gelator concentration and oil type in the gelation process". **Food Research International** 84 (2016) 170–179
62. MERINO-GARCIA, DANIEL; MICHELE MARGARONE; SEBASTIANO CORRERA. "Kinetics of Waxy Gel Formation from Batch Experiment". 2007;42(7):1287–95.
63. MISRA, S.; BARUAH, S.; SINGH, K.; "Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review". **SPE Production & Facilities**, v. 10. n. 1, p. 50-54, 1995.
64. MUSSER BJ, KILPATRICK PK. *Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils*. **Fuel Energy Abstr.** 1999;40(1):18.
65. NGHIEM, L.X., HASSAM, M.S., NUTAKKI, R., GEORGE, A.E.D.. "Efficient modelling of asphaltene precipitation". **Soc. Pet. Eng. J.** 1993. 5,375–384. <http://dx.doi.org/10.2118/26642-MS>.
66. OKOCHI, H., NAKANO, M.. "Preparation and evaluation of W/O/W type emulsions containing vancomycin". **Adv. Drug Deliv. Rev.** 45(1),5–26.
67. OLIVEIRA, CRISTIANO LUIS PINTO DE. Modelagem de espalhamentos e difração a baixos ângulos. 2016. Tese do Programa do Instituto de Física, Departamento de Física Experimental, Universidade de São Paulo, 2011.
68. ORTEGA, F., RITACCO, H., RUBIO, R.G.. "Interfacial microrheology: particle tracking and related techniques". **Curr. Opin. Colloid Interface Sci.** 2010. 15(4),237–245. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cocis.2010.03.001>.
69. PAVIA, D.; LAMPMAN, G.; KRIZ, G. Introduction to Spectroscopy: A guide for students of organic chemistry. 3rd Ed. Thomson Learning Inc., Washington. 2001, 680 p
70. PARTHASARATHI, P.; MEHROTRA, A. K.; "Solids deposition from multicomponent wax-solvent mixtures in a bench scale flow-loop apparatus with heat transfer". **Energy & Fuels**. v. 19, n. 4, p. 1387-1398, 2005.
71. PASO, K.; SENRA, M.; YI, Y.; SASTRY, A. M.; FOGLER, H. S.. "Paraffin polydispersity facilitates mechanical gelation". **Industrial Engineering Chemistry Research**. v. 44, n. 18, p. 7242-7254, 2005.

72. PASO, K.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J.. "Measurement of wax appearance temperature using near-infrared (NIR) scattering". **Energy & Fuels**. v. 23, n. 10, p. 4988-4994, 2009.
73. PEDERSEN, JAN SKOV. "Form factors of block copolymer micelles with spherical, ellipsoidal and cylindrical cores". **J. Appl. Cryst.** (2000). 33, 637±640
74. PEERAPORNLERD, S.; EDVIK, S.; LEANDRO, A. P.; HINCKLEY, R.; DEO, M. D.; VENKATESAN, R.;MAGDA, J. J.; "Effect of the flow shutdown temperature on the gelation of slurry flows in a waxy oil pipeline". **Industrial Engineering Chemistry Research**. v. 54, n. 16, p. 4455-4459, 2015.
75. PIMENTEL, D. M.; *Estudo experimental da deposição de parafina sobre superfícies revestidas*. Dezembro de 2012. Dissertação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2012.
76. PIROOZIAN, A.; HEMMATI, M.; ISMAIL, I.; MANAN, M. A.; ESFANDYARI, A.; MOHSIN, R.; "Effect of emulsified water on the wax appearance temperature of water-in-waxy-crude-oil emulsions". **Thermochimica Acta**, v. 637, p. 132-142, 2016.
77. PLASENCIA, J.; PETTERSEN, B.; NYDAL, O. J.. "Pipe flow of water-in-crude oil emulsions: effective viscosity, inversion point and droplet size distribution". **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 101, p. 35-43, 2013.
78. PLIVELIC, T. S.; CASSU, S. N.; GONÇALVES, M. D. C.; TORRIANI, I. L.. "Experiências simultâneas de espalhamento de raios X e calorimetria diferencial de varredura (SAXS/WAXD/DSC) com resolução temporal utilizando radiação síncrotron". **Polímeros**. v. 15, n. 3, p. 199-206, 2005.
79. PUSKFIS, S.; BALFIZS, J.; FARKAS, A.; REGDON, I.; BERKESI, O.; D6KFINY, I.. "The significance of colloidal hydrocarbons in crude oil production Part 1. New aspects of the stability and rheological properties of water-crude oil emulsions". **Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 113 (1996) 279-293
80. REIS, MARCELO AUGUSTO. Aplicação de Técnicas de Espalhamento de Raios X na caracterização estrutural de proteínas e modelagem computacional utilizando vínculo por SAXS. Dezembro, 2013. 119f., Tese em Físico-Química no Programa de Pós Graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 2013.
81. ROBERT AVEYARD; JOHN H. CLINT; TOMMY S. HOROZOV. "Aggregation in Pickering emulsions". **Colloid Polym Sci** 277:257-260 (1999).
82. ROUSSEAU, D.; HODGE SM. "Stabilization of water-in-oil emulsions with continuous phase crystals". **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 260, n. 1-3, p. 229-237, 2005.

83. RUBY RAFANAN, DÉRICK ROUSSEAU. "Dispersed droplets as active fillers in fat-crystal networkstabilized water-in-oil emulsions". **Food Res Int**, 2017 Sep;99(Pt 1):355-362. doi: 10.1016/j.foodres.2017.04.008. Epub 2017 Apr 18.
84. SANJAY, M.; SIMANTA, B.; KULWANT, S. "Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review". **SPE Production & Facilities**, v. 10. n. 1, p. 50-54, 1995.
85. SARACENO, A. S. P.; Estudo do fenômeno de parafinação a partir de um óleo cru. Abril de 2007. 93 f. Dissertação Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Rio De Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.
86. SCHRAMM, L.L.. *Emulsions : fundamentals and applications in the petroleum industry*. In: Schramm., L.L. (Ed.), Petroleum Emulsion. American Chemical Society, Washington D.C.
87. SENRA, M.; GREWAL, M. G.; JARBOE, J. H.. "The role of n-alkane solvent carbon number on the gelation of long-chained n-alkanes in solution". **Industrial Engineering Chemistry Research**. v. 54, n. 16, p. 4505-4511, 2015.
88. SHI, J.L.; HAO LI, LI-FENG FANG, ZHI-YING LIANG AND BAO-KU ZHU. "Improving the properties of HDPE based separators for lithium ion batteries by blending block with copolymer PE-b-PEG". **Chinese Journal of Polymer Science** Vol. 31, No. 2, (2013), 309–317.
89. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*. 7th Ed. LTC, 530 p. 2006.
90. SINGH, P.; VENKATESAN, R.; FOGLER, H. S.. "Formation and aging of incipient thin film wax-oil gels". **Materials, Interfaces and Electrochemical Phenomena**.v. 46, n. 5, p.1059-1074, 2000.
91. SZUMAŁA E LUTY. "Effect of different crystalline structures on W/O and O/W/O wax emulsion stability". **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects** 499 (2016) 131–140.
92. THOMAS, J. E.; *Fundamentos de engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro, Interciência, Petrobras. 278 p., 2001.
93. TIWARY, D.; MEHROTRA, A. K.. "Phase transformation and rheological behavior of highly paraffinic “waxy” mixtures". **The Canadian Journal of Chemical Engineering**. v. 82, n. 1, p. 162-174, 2004.
94. TURNER, W.; "Normal Alkanes". **Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development**, v. 10, n. 3, p. 238-260, 1971.
95. 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**. v. 60, n. 13, p. 3587-3598, 2005.

96. VIEIRA, L. C.. Estudo do efeito da pressão sobre o fenômeno de cristalização de parafinas de petróleos. Julho de 2008, 244 f., Tese em Ciência e Tecnologia de Polímeros, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.
97. VILASAU, J.; SOLANS, C.; GÓMEZ, M. J.; DABRIO, J.; MÚJICA-GARAI, R.; ESQUENA, J.. "Influence of a mixed ionic/nonionic surfactant system and the emulsification process on the properties of paraffin emulsions". **Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 392, n. 1, p. 38-44, 2011.
98. VISINTIN, R. F. G.; LAPASIN, R.; D'ANTONA, P.; LOCKHART, T. P.; "Structural analysis of models for waxy crude oil gel". In: *10th International Conference on Multiphase Flow in Industrial Plant*. Tropea, Italy. Centro Editoriale e Librario UNICAL, p. 307-315, 2006.
99. XU, J.; XING, S.; QIAN, H.; CHEN, S.; WEI, X.; ZHANG, R.; LI, L.; GUO, X.; "Effect of polar/nonpolar groups in comb-type copolymers on cold flowability and paraffin crystallization of waxy oils". **Fuel**, v. 103, p. 600-605, 2013.
100. ZAKY, M. T.; MOHAMED, N. H. "Comparative study on separation and characterization of high melting point macro and micro crystalline waxes". **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 41, n. 3, p. 360-366, 2010.
101. ZAKI, N., SCHORLING, P.C., RAHIMIAN, I.. "Effect of asphaltene and resins on the stability of water-in-waxy oil emulsions". **Pet.Sci.Technol.** 2000. 18(7-8), 945-963. <http://dx.doi.org/10.1080/10916460008949884>.
102. ZHANG, C.; BAI, Y.; SUN, Y.; GU, J.; XU, Y.. "Preparation of hydrophilic HDPE porous membranes via thermally induced phase separation by blending of amphiphilic PE-b-PEG copolymer". **Journal of Membrane Science** 365 (2010) 216-224
103. WONG, S.F.; J.S. LIM, S.S. DOL. "Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability of water-in-oil emulsions". **Journal of Petroleum Science and Engineering** 135 (2015), P.498-504.

ANEXO A - Caracterização do óleo *Spindle*

As medidas de densidade de sistemas modelo contendo 1%, 2,5% e 5% de parafina e do óleo *Spindle* puro foram realizadas em duplicata à 80, 60, 40, 30, 20, 15, e 10 °C (**Figura A**) em um densímetro e viscosímetro SVM 3000 da Anton Paar conforme a norma ASTM D7042 (American Society for Testing and Materials). Os valores entre 0 e 5°C foram obtidos por meio da equação da reta de cada amostra.

Foi observado que a densidade das amostras apresentava um comportamento linear com a variação da temperatura; nenhuma alteração significativa de valores de densidade foi observado para os sistemas contendo parafina e com o óleo *Spindle* puro, sendo encontrado um valor de densidade igual a 0,84 g/cm³ a 20°C para o óleo puro (Duncke, 2015).

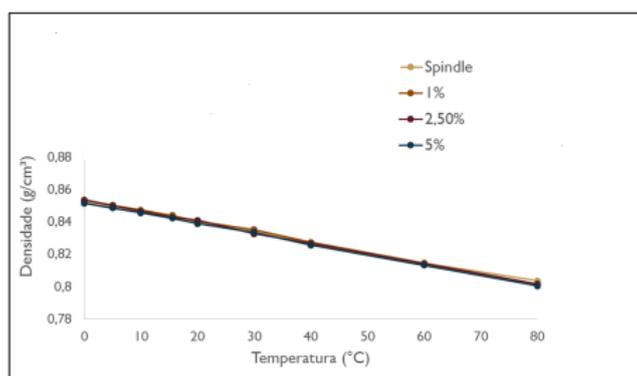


Figura A: Valores das densidades dos sistemas modelo contendo parafina e do óleo *Spindle* puro versus a temperatura (Adaptada de Duncke, 2015).

A **Figura B** apresenta o espectro de infravermelho médio obtido para o óleo *Spindle* puro por meio de um equipamento IRaffinity-1 com transformada de Fourier, da Shimadzu, com resolução 2 cm⁻¹ e apodização Happ-Genzel. As bandas apresentadas em 2955, 2925 e 2853 cm⁻¹ indicam a presença de ligações C-H e ausência de anéis. As bandas de CH₂ e CH₃ são representadas em 1461 cm⁻¹ e 1377 cm⁻¹, respectivamente. Já a banda em 720 cm⁻¹ indica a presença da vibração de quatro ou mais grupos CH₂ em uma cadeia aberta, sugerindo que o óleo *Spindle* é um óleo composto por hidrocarbonetos saturados (Duncke, 2015 *apud* PAVIA, *et al.* 2001).

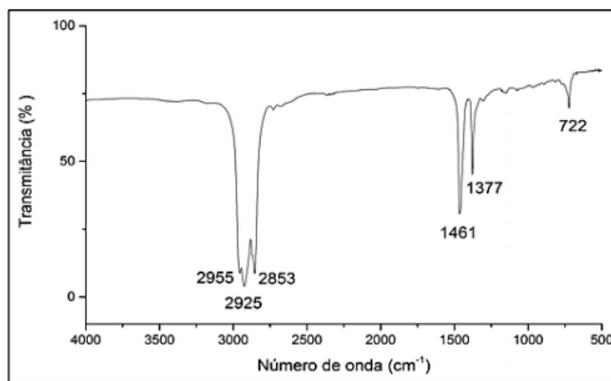


Figura B: Espectro de infravermelho do óleo *Spindle* (Adaptada de Duncke, 2015).

À análise de DSC do óleo *Spindle* foi realizada em um equipamento de DSC 8500 (PerkinElmer) seguindo as seguintes etapas: 1) condicionamento por 10 minutos a 80°C; 2) resfriamento de 80 até 4,0 °C (1,0 °C/min); 3) condicionamento por 10 minutos a 4,0°C; 4) aquecimento de 4,0 até 80 °C (1,0 °C/min). A **Figura C** apresenta o termograma do óleo *Spindle* ; é possível verificar que nenhuma alteração térmica foi observada no intervalo de 80 °C a 4 °C (Marinho, 2015).

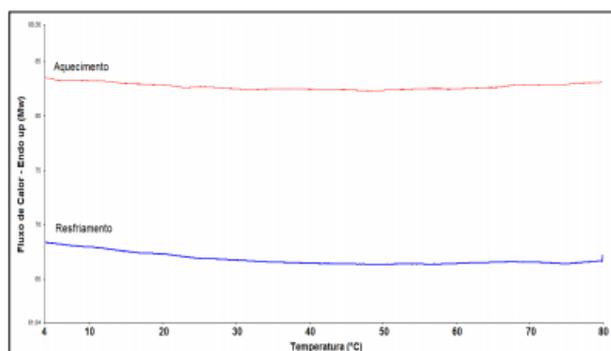


Figura C: Curvas de DSC do óleo *Spindle* (Adaptada de Marinho, 2015).

A **Figura D** apresenta o cromatograma da vaselina. Como conhecido, a vaselina é um óleo mineral de natureza parafínica. A vaselina utilizada nesta tese apresenta uma distribuição de cadeia carbônica entre C19-C49. Não foi possível realizar a quantificação por átomo de carbono, pois a concentração de parafinas ramificadas é muito grande.

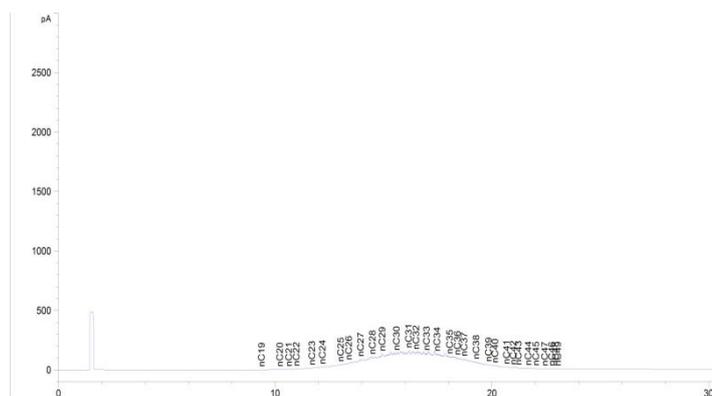


Figura D: Cromatograma da vaselina.