

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA (PEQ-UFS)

RENATA EVANGELISTA STRAPPA

COMPORTAMENTO DO FENÔMENO DE PARAFINAÇÃO EM ÓLEO PESADO NA
PRESENÇA DE LÍQUIDO DE CASTANHA DE CAJU (*Anacardium occidentale*)

São Cristóvão (SE)

2018

RENATA EVANGELISTA STRAPPA

COMPORTAMENTO DO FENÔMENO DE PARAFINAÇÃO EM ÓLEO PESADO NA
PRESENÇA DE LÍQUIDO DE CASTANHA DE CAJU (*Anacardium occidentale*)

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós-Graduação em Engenharia Química,
como requisito parcial à obtenção do
título de Mestre em Engenharia
Química.

Orientadora: Profa. Dra. Gisélia Cardoso

São Cristóvão

2018

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

S897c Strappa, Renata Evangelista
Comportamento do fenômeno de parafinação em óleo pesado na presença de líquido na castanha de caju (*Anacardium occidentale*) / Renata Evangelista Strappa ; orientadora Gisélia Cardoso. – São Cristóvão, 2018.
50 f. : il.

Dissertação (mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Engenharia química. 2. Cristalização. 3. Petróleo. 4. Castanha-de-caju – Indústria. I. Cardoso, Gisélia, orient. II. Título.

CDU 66.011:634.573

Dedico essa dissertação a Deus,
pois sem Ele nada seria possível
e aos meus pais, Renato de Souza Strappa e
Claudia Rosimar Santos Evangelista Strappa
por tudo que eles representam para mim.

RENATA EVANGELISTA STRAPPA

COMPORTAMENTO DO FENÔMENO DE PARAFINAÇÃO EM ÓLEO PESADO NA
PRESENÇA DE LÍQUIDO DE CASTANHA DE CAJU (*Anacardium occidentale*)

Dissertação aprovada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Sergipe em 30 de julho de 2018.

BANCA EXAMINADORA

Dra. Gisélia Cardoso - Orientadora
(PEQ/UFS)

Dra. Jacqueline Rêgo da Silva Rodrigues - Examinador 1
(DEQ/UFS)

Dr. José Jailton Marques - Examinador 2
(PEQ/UFS)

AGRADECIMENTOS

A luta é grande e o caminho é íngreme, contudo nunca estamos sozinhos. Sendo assim eu agradeço:

Primeiramente, acima de todos, a Deus, por me levantar e fortalecer em todos os momentos necessários e por permitir que eu chegasse até aqui. E agradeço a Deus também, por colocar pessoas em meu caminho que foram indispensáveis nesse processo.

A minha mãe, Claudia Strappa, por todo amor e dedicação, e por sempre falar coisas sábias nos momentos em que precisei, me trazendo conforto e tranquilidade.

Ao meu pai, Renato Strappa, por acreditar em mim e ser meu incentivador.

À minha orientadora, Dr^a. Gisélia Cardoso, por me preparar para a vida, me ensinando a encarar os obstáculos e vencer os desafios que surgiram nessa trajetória.

A todos os professores do Departamento de Engenharia Química, por transmitir seus conhecimentos.

À minha amiga, Vanessa, por todo carinho e por compartilhar comigo momentos bons e momentos difíceis vividos durante o curso.

Aos meus amigos de laboratório, Schiliene e Denes, pelos momentos que passamos juntos e por todo apoio nos momentos que precisei.

Aos meus primos Nilo, Luiza, Luana, Nara e Davi pela preocupação e cuidado comigo.

À minha amiga, Deborah, pelo apoio e motivação em todos os momentos

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelo auxílio financeiro dado por meio da concessão da bolsa de mestrado

Ao PEQ/UFS, pela oportunidade de realizar o estudo.

Prepara-se o cavalo para o dia da batalha, porém do Senhor vem a vitória.

Provérbios 21:31

RESUMO

A deposição de parafina é um problema desafiador para a indústria do petróleo. Nas condições de temperatura e pressão do reservatório, a parafina está presente no óleo na forma dissolvida, no entanto, no estágio de extração, exploração e produção de petróleo, há uma mudança na condição de equilíbrio termodinâmico e começa a cristalizar-se, formando aglomerados ao longo do fluxo de óleo. Alguns estudos foram e estão sendo desenvolvidos para testar métodos úteis para evitar a formação de cera em oleodutos e, para isso, é necessário conhecer o comportamento termodinâmico da cristalização da parafina, que permite, através do uso de modelos cinéticos, conhecer os mecanismos de nucleação e taxa de crescimento dos cristais, assim como a temperatura inicial de precipitação de parafina (TIAC). O presente trabalho analisou a cinética de cristalização de parafina e a TIAC em óleo pesado na presença do líquido da castanha de caju, denominado neste estudo de LCC, pelo modelo cinético de cristalização Ozawa e a TIAC e a energia de ativação de nucleação da parafina, presente na amostra de óleo pesado em estudo, por medida reológica, por meio da equação de Arrhenius. Os resultados obtidos mostraram que o modelo de Ozawa foi eficiente na avaliação da cinética de cristalização não isotérmica da parafina em óleo pesado, e o valor da TIAC obtido concordou com o valor obtido por medidas reológicas, $41 \pm 1^\circ\text{C}$. A adição do LCC não promoveu redução no valor da TIAC, contudo reduziu a energia de ativação de 679,03 J/mol para 494,07 J/mol, na presença de 60 ppm do LCC, que pode ser atribuída a uma maior dispersão dos precipitados por solvatação, o que contribui para melhorar as condições de escoamento do óleo favorecendo a garantia de escoamento de óleos pesados.

Palavras-chaves: Cinética de cristalização; Ozawa; TIAC; LCC; óleo pesado

ABSTRACT

Paraffin deposition is a challenging problem for the oil industry. At the temperature and pressure conditions of the reservoir, paraffin is present in the oil in the dissolved form, however, at the stage of oil extraction, exploration and production, it loses the thermodynamic equilibrium condition and begins to crystallize, forming agglomerates the oil flow. Some studies have been and are being developed to test useful methods to avoid the formation of wax in pipelines and, for this, it is necessary to know the thermodynamic behavior of paraffin crystallization, which allows, through the use of kinetic models, to know the mechanisms of nucleation and crystal growth rate, as well as the initial paraffin precipitation temperature (WAT). The present work analyzed the kinetics of paraffin crystallization and the WAT in heavy oil in the presence of cashew nut liquid, denominated in this LCC study, by the kinetic model of crystallization Ozawa and WAT and energy of nucleation activation of paraffin present in the sample of heavy oil under study, by rheological measurement, by means of the Arrhenius equation. The results obtained showed that the Ozawa model was efficient in evaluating the kinetics of non-isothermal crystallization of paraffin in heavy oil, and the value of the WAT obtained was in agreement with the value obtained by rheological measurements, $41 \pm 1^\circ\text{C}$. The addition of LCC did not lead to a reduction in the WAT value, however, it reduced the activation energy from 679.03 J / mol to 494.07 J / mol , in the presence of 60 ppm of LCC, which can be attributed to a greater dispersion of precipitates, by solvation, which contributes to improve the conditions of oil flow, which favors the guarantee of heavy oil flow.

Keywords: Kinetics of crystallization; Ozawa; WAT; CNSL; heavy oil

SUMÁRIO

I.	INTRODUÇÃO	1
II.	OBJETIVOS	3
	2.1 Objetivo geral	3
	2.2 Objetivos específicos	3
III.	REVISÃO DA LITERATURA	4
	3.1 Petróleo pesado	4
	3.2 Parafinas	6
	3.3 Fenômeno de parafinação em produção de petróleo	7
	3.4 Cinética de cristalização	11
	3.5 Modelos cinéticos de cristalização	13
	3.6 Líquido de Castanha de Caju (LCC)	18
	3.7 Determinação da TIAC	20
	3.8 Análise reológica	22
	3.9 Inibição de precipitação de parafina	24
IV.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
	4.1 Materiais	27
	4.2 Métodos	27
	4.2.1 Preparação das amostras de óleo puro e com adição de LCC.....	27
	4.2.2 Análise da formação de cristais	27
	4.2.3 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Ozawa	28
	4.2.4 Determinação da TIAC	28
V.	RESULTADOS	30
	5.1 Cinética de Cristalização de parafina em presença de LCC	30
	5.2 Parâmetros cinéticos	33

5.3 Comparação dos métodos de determinação da TIAC	37
5.4 Melhoria do escoamento	39
VI. CONCLUSÕES	41
VII. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	42
REFERÊNCIAS	43
APÊNDICE A	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Valores do expoente n para vários tipos de nucleação e crescimento	15
Tabela 2 – Tabela 2 – Valores do expoente n e sua relação com a dimensão de crescimento	19
Tabela 3 - Temperatura inicial de aparecimento de cristal para amostras de óleo puro e na presença do LCC, obtidas a partir dos perfis de cristalização do modelo de Ozawa	32
Tabela 4 – Valores dos parâmetros cinéticos de Ozawa	36
Tabela 5 - Energia de Ativação obtida da equação de Arrhenius	40
Tabela 6- Cristalinidade relativa, X(T), em função da variação de temperatura para diferentes taxas de resfriamento (óleo puro)	50
Tabela 7- Cristalinidade relativa, X(T), em função da variação de temperatura para diferentes taxas de resfriamento (óleo + 20 ppm de LCC)	51
Tabela 8 -- Cristalinidade relativa, X(T), em função da variação de temperatura para diferentes taxas de resfriamento (óleo + 60 ppm de LCC).....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Perfil de viscosidade dinâmica dos óleos brutos em função da temperatura.	6
Figura 2- Problemas existentes nas tubulações que transportam óleos cerosos	8
Figura 3- Representação esquemática da cristalização.....	11
Figura 4- Variação das taxas de nucleação e de crescimento, em função da temperatura	12
Figura 5- Representação esquemática do gráfico de Avrami para a cristalização total isotérmica	14
Figura 6- Gráfico da equação de Avrami $\ln [-\ln (1 - X (t))]$ em função de $\ln (t)$ para o nylon 69 cristalizado isotermicamente nas temperaturas predeterminadas.....	17
Figura 7 - Caju, castanha de caju e LCC.....	19
Figura 8 - Principais componentes do LCC	20
Figura 9- Efeito de 500 ppm de P5 na aderência de cera a uma superfície de aço exposta a três óleos brutos diferentes	25
Figura 10- Cristalinidade relativa em função da temperatura, sob diferentes taxas de resfriamento, para o óleo puro	30
Figura 11- Cristalinidade relativa em função da temperatura, sob diferentes taxas de resfriamento, para a mistura de óleo com 20 ppm de LCC.....	31
Figura 12- Cristalinidade relativa em função da temperatura, sob diferentes taxas de resfriamento, para misturas de óleo com 60 ppm de LCC.	31
Figura 13- Comportamento de n e $k(T)$ para cristalização não isotérmica do óleo puro.....	33
Figura 14- Comportamento de n e $k(T)$ para cristalização não isotérmica do óleo com adição de 20 ppm de LCC	34
Figura 15- Comportamento de n e $k(T)$ para cristalização não isotérmica do óleo com adição de 60 ppm de LCC	35
Figura 16- Comportamento da viscosidade aparente com o inverso da temperatura da amostra de óleo puro	38

Figura 17- Comportamento da viscosidade aparente da amostra de óleo + 20 ppm de LCC com a variação de temperatura 38

Figura 18- Comportamento da viscosidade aparente com o inverso da temperatura da amostra de óleo 60 ppm de LCC 39

1. INTRODUÇÃO

O petróleo e seus derivados constituem parte significativa da matriz energética de muitos países, além de ser usado no setor de transporte e no desenvolvimento de diversos produtos, movimentando a economia e gerando emprego. Em decorrência disso, cresce o interesse por estudos que buscam o aperfeiçoamento dos processos que envolvem a produção e a exploração do óleo.

Entre os tipos de óleo está o petróleo pesado, caracterizado por ter quantidades substanciais de parafinas e, a depender do tipo de campo e condições de clima do local, o processo de extração desses óleos é complexo e dispendioso, envolvendo vários problemas, entre eles, obstrução de linhas de fluxo, o que resulta numa redução de pressão e na consequente diminuição de produção.

A parafina está presente no óleo, nas condições de temperatura e pressão do reservatório, de forma dissolvida. Entretanto, na etapa de extração e produção do óleo, perde a condição de equilíbrio e começa a cristalizar, formando aglomerações de cristais que aumentam a viscosidade do óleo e dificultam o seu escoamento (HARUN, 2016).

O processo de cristalização consiste em três etapas: nucleação, crescimento de cristais e aglomeração. A etapa de nucleação pode ocorrer como um evento aleatório da amostra (nucleação espontânea), que pode ser gerada em condições isotérmicas ou pode acontecer em condições não isotérmicas, na ocorrência de um processo de taxa de resfriamento (ZOUGARI e SOPKOW, 2007).

A indústria de petróleo vem buscando alternativas para minimizar os problemas relacionados à cristalização e deposição de ceras de parafina nos equipamentos de produção. Um dos meios utilizados é a adição de inibidores químicos, que atuam alterando a estrutura do cristal ou alterando algumas propriedades como a TIAC (Temperatura de Aparecimento de Cristal) e o ponto de fluidez.

O uso dos inibidores químicos, como método de prevenção do fenômeno de parafinação, tem despertado grande interesse, sendo alvo de muitas pesquisas (SANTOS *et al.*, 2016; AL-SABAGH *et al.*, 2013; HOFFMANN e AMUNDSEN, 2013; MEIGHANI *et al.*, 2018; TAHERI-SHAKIB *et al.*, 2018; MANKA e ZIEGLER, 2001) . Um foco importante

das pesquisas nessa área é o comportamento termodinâmico da precipitação de parafinas, que busca através do emprego de modelos termodinâmicos da cinética de cristalização, conhecer os mecanismos de nucleação e taxa de crescimento de cristais, além de permitir analisar temperaturas características como a TIAC.

Outra forma de se obter dados relevantes a respeito do fenômeno de parafinação, é através de experimentos de reologia, que também determinam valores da TIAC, além de fornecerem dados para o cálculo da energia de ativação de fluxo.

Portanto, tendo em vista que a precipitação de parafina gera grandes problemas ao processo de produção de petróleo, trazendo prejuízos financeiros grandes, é relevante estudar meios que possam inibir este processo, conhecendo informações importantes como foi citado anteriormente. Dessa maneira é possível conferir agilidade ao processo industrial e uma maior redução das perdas na produção.

Desse modo, o presente trabalho buscou conhecer o comportamento termodinâmico de cristalização de parafinas em presença do líquido da castanha de caju (LCC), empregando o método de Ozawa e comparar os resultados com outros obtidos por testes reológicos, a fim de avaliar a eficiência dos mesmos e contribuir para os avanços tecnológicos em prol do desenvolvimento desse importante setor da economia que é a indústria do petróleo.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o comportamento do fenômeno de parafinação, em óleo pesado, em presença de líquido de castanha de caju, visando contribuir para os avanços tecnológicos na área de exploração e produção de petróleo.

2.2 Objetivos específicos

- a) Conhecer o comportamento termodinâmico de petróleo pesado em presença de LCC.
- b) Analisar o comportamento reológico do óleo na presença do LCC.
- c) Avaliar a aplicação do método cinético de cristalização de Ozawa na descrição do comportamento de precipitação de parafina em óleo pesado.
- d) Determinar e comparar o valor da TIAC determinado pelo método cinético de Ozawa com o valor da TIAC determinado por meio do comportamento reológico do óleo pesado sem e com adição de LCC.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Petróleo pesado

a) Definição e desafios

Para classificar o óleo quanto à sua densidade, a Agência Nacional de Petróleo (ANP) baseia-se no grau API, criado pelo American Petroleum Institute (API), definido pela Equação (1).

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\text{densidade relativa do óleo}} - 131,5, \quad (1)$$

A partir dos valores obtidos, classifica-se o óleo em quatro tipos:

- Óleo leve, com grau API igual ou superior a 31°;
- Óleo mediano, com grau API igual ou superior a 22° e inferior a 31°
- Óleo pesado, com grau API igual ou superior a 10° e inferior a 22°
- Óleo extrapesado, com grau API inferior a 10°

Em janeiro de 2017, 22,8% da produção de petróleo no Brasil foi considerada óleo pesado (ANP, 2017). Esse tipo de óleo é altamente viscoso e não flui facilmente, para os poços de produção, em condições normais do reservatório. Seus componentes podem ser classificados como saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Além disso, contém certa quantidade de enxofre e elementos metálicos (GUO, LI, YU, 2016).

A extração do óleo pesado é muito mais complexa e cara do que a do óleo leve e, em muitos casos, seu refino torna-se dispendioso, inviabilizando comercialmente a produção. O alto teor de acidez orgânica, comum em óleos pesados encontrados em campos offshore, é um dos motivos que dificultam o refino. Com isso, é preciso mais energia para obter produtos de alto consumo, como GLP, gasolina, querosene e diesel (TREVISAN, 2009).

Nesse sentido, são grandes os desafios que envolvem a produção de óleo pesado, contemplando problemas que seguem desde a extração até o refino, exigindo grandes esforços

para que todas as etapas sejam desempenhadas com o menor prejuízo possível. Com o aumento da demanda mundial por energia e a diminuição das reservas de óleos convencionais o uso de óleos pesados se faz cada vez mais importante atualmente e para o futuro.

b) Comportamento térmico

A propriedade fundamental para classificar um óleo pesado é a viscosidade, pois uma viscosidade elevada implica em óleo pesado. Alguns estudos mostram a temperatura como um parâmetro importante na redução da viscosidade e a variação da mesma vem sendo aplicada como forma de potencializar o processo de recuperação do óleo.

Tendo como exemplo Bassane *et al.* (2016), que selecionaram quatro amostras de óleo pesado de campos de produção localizados na bacia sedimentar da costa brasileira. As amostras foram submetidas a um processo de aquecimento e resfriamento para investigar o comportamento da viscosidade dinâmica deles quando submetidos a mudanças de temperatura. O processo de aquecimento constituiu em elevar a temperatura em intervalos de 5 °C e tomar as medições de viscosidade em cada temperatura. No processo de resfriamento as amostras foram pré-aquecidas até a temperatura máxima definida para cada óleo, e a temperatura foi diminuída de acordo com intervalos de 5 °C, tomando também as medições de viscosidade em cada temperatura. Na Figura 1 pode-se observar o perfil de viscosidade dos óleos brutos sob a ação do gradiente de temperatura. Para todos os óleos foi observado que um aumento de temperatura de 20 °C, em relação à temperatura inicial, promoveu uma grande redução da viscosidade de aproximadamente 70 %.

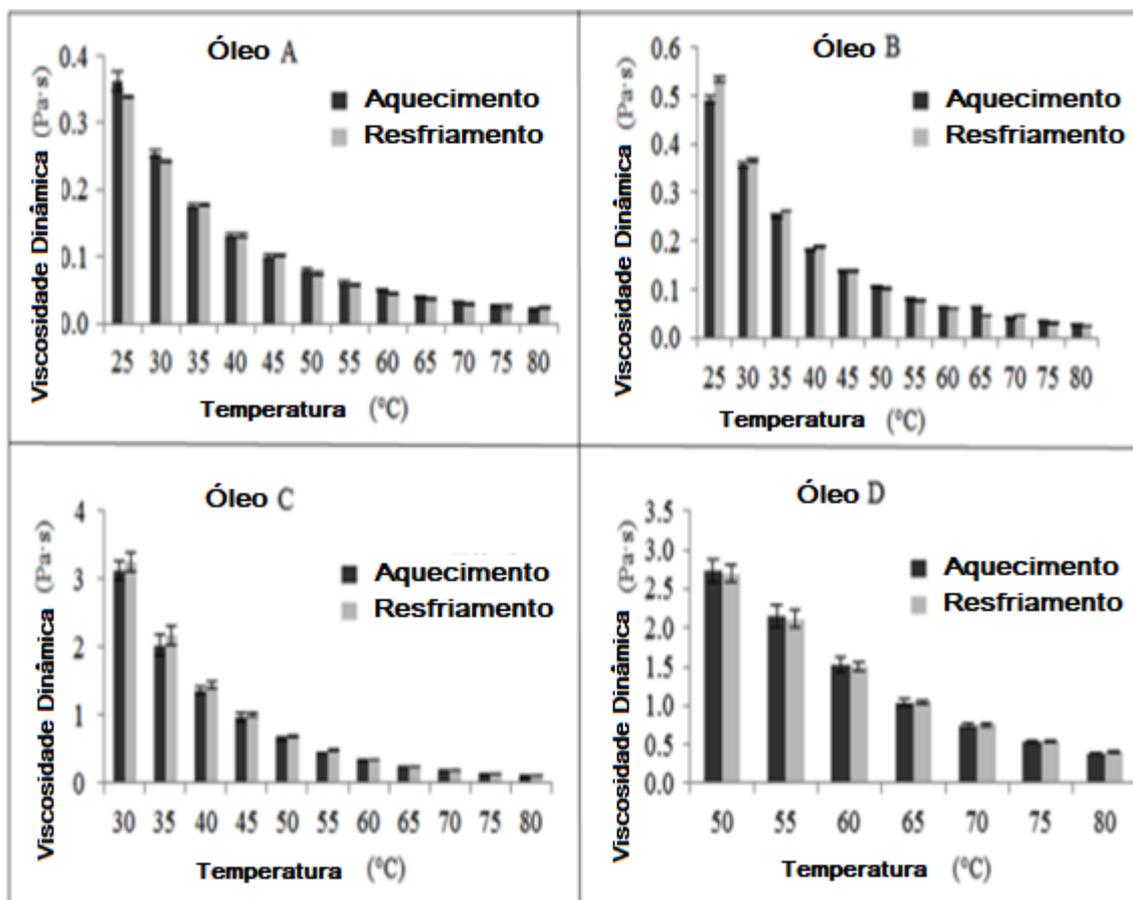


Figura 1- Perfil de viscosidade dinâmica dos óleos brutos em função da temperatura
Fonte: BASSANE et al, (2016).

3.2 Parafinas

As parafinas são hidrocarbonetos saturados, também chamados de alcanos. São compostos orgânicos cujos átomos de carbono são unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, constituindo cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas, interligadas ou não (THOMAS, 2001).

Podem ser classificadas em dois grupos: as macrocristalinas, compostas por n-parafinas de baixo peso molecular e as microcristalinas, compostas por grande proporção de isoparafinas e cicloparafinas de alto peso molecular. Devido à existência de um grande número de permutações de isômeros e ramificações, as ceras de parafina microcristalinas normalmente precipitam como pequenas partículas amorfas (YANG, *et al.*, 2014).

A cera de parafina dos óleos brutos geralmente contém não apenas n-parafinas (fórmula geral C_nH_{2n+2}), mas também quantidades consideráveis de isoparafinas (KRALOVA *et al.*, 2011), entretanto, a n-parafina dissolvida em solventes orgânicos exibe uma transição acentuada na resistência do gel no ponto de fluidez, enquanto que por adição de isoparafinas, o aumento da força do gel em função da temperatura é muito mais gradual, pois o aumento da fração isoparafina facilita a formação de sólidos de cera amorfa (VISINTIN *et al.*, 2005).

3.3 Fenômeno de parafinação em produção de petróleo

Na pressão e temperatura do reservatório, as moléculas de cera são dissolvidas no óleo bruto, comportando-se como uma fase líquida. As ceras são compostas de n-parafinas (C12-C35) com uma tendência a depositar-se na parede de um tubo, levando à gelificação do óleo, como pode ser visto na Figura 2. (CHALA *et al.*, 2017). A deposição em dutos e tubulações está associada a uma série de problemas, que geram um prejuízo anual de bilhões de dólares, em todo mundo, na indústria petrolífera. Entre os problemas possíveis, pode-se citar a obstrução de linhas de fluxo, o que resulta numa redução de pressão e na consequente diminuição de produção (HARUN *et al.*, 2016).

O processo de parafinação, ou cristalização de parafina, a partir do petróleo bruto é regido por três eventos: nucleação, onde os núcleos aparecem devido à supersaturação de ceras de parafina na fase oleosa, crescimento, no qual as moléculas de cera da solução são transportadas para os núcleos, e aglomeração, onde os cristais de cera formados interligam-se, causando a formação da rede (CHALA *et al.*, 2017)



Deposição de cera



**Gelificação
de óleos cerosos**

Figura 2- Problemas existentes nas tubulações que transportam óleos cerosos

Fonte: YANG *et al.*, 2014

a) Influência da temperatura

A temperatura é um parâmetro altamente relevante no processo de precipitação de parafina. De acordo com Zhu *et al.* (2008), a temperatura parece ser o fator predominante e mais crítico na precipitação e deposição de cera, devido à sua relação direta com a solubilidade da parafina. À medida que a temperatura do óleo bruto cai, devido à perda de calor para o ambiente, o petróleo bruto ceroso migra da fase de um fluido newtoniano simples para um fluido não-newtoniano complexo. Isso ocorre, uma vez que, com a redução da temperatura, a fase líquida do óleo bruto começa a formar uma fase sólida líquida, onde há cristais de cera pequenos suspensos na fase líquida (JAPPER-JAAFAR *et al.*, 2016)

O surgimento dos primeiros cristais de cera ocorre a uma determinada temperatura chamada Temperatura Inicial de Aparecimento de Cristal (TIAC), a qual é constantemente utilizada para avaliar a possibilidade de o óleo bruto produzir cera de parafina durante a redução de temperatura (HOSSEINIPOUR *et al.*, 2016).

Outra temperatura relacionada à precipitação de parafina é intitulada ponto de fluidez. Uma vez que os cristais de parafina surgem e crescem à medida que a temperatura diminui, cria-se uma rede cristalina que começa a atrapalhar as moléculas de hidrocarbonetos líquidos, até o óleo não mais fluir. A temperatura em que isso acontece corresponde ao ponto de fluidez (TARANEH *et al.*, 2008).

b) Métodos de prevenção e controle de deposição

Algumas técnicas são adotadas para combater o problema da deposição de parafinas. Entre elas estão os tratamentos mecânicos, térmicos, bacterianos e químicos, de modo que são utilizados de forma isolada ou combinados. Muitos custos estão envolvidos na maioria desses procedimentos, tais como tempo de inatividade, perda de produção, óleo desperdiçado e possíveis danos ao equipamento produtor (TOWLER e REBBAPRAGADA, 2004).

O tratamento mecânico é o mais comum. A técnica consiste no uso de raspadores que cortam os depósitos de cera (WANG e HUANG, 2014) e é bastante dispendiosa, já que para realizá-la, há necessidade de parar a produção (KOVIRIGIN e KUKHARCHUK, 2016).

O método térmico também é bastante usado e pode ser aplicado através da injeção de óleo quente no poço (TOWLER e REBBAPRAGADA, 2004) ou do isolamento térmico dos oleodutos, mantendo as suas temperaturas tão elevadas quanto possível (AIYEJINA *et al.*, 2011). No caso da injeção de óleo quente, o cabo de aquecimento do óleo é ativado sem cálculos de potência adequados. Dessa maneira, muitas vezes é ativado por mais energia que o necessário, o que leva a custos de energia desnecessários e a frequentes quebras de cabos (quebra de isolamento) ((KOVIRIGIN e KUKHARCHUK, 2016).

No tratamento bacteriano, micro-organismos especialmente cultivados são introduzidos no poço para produzir produtos químicos que inibem a produção de cera e quebram as ceras produzidas. Contudo, os micróbios requerem água para sobreviver e não podem tolerar temperaturas elevadas (TOWLER e REBBAPRAGADA, 2004).

No que diz respeito aos métodos químicos, nas últimas duas décadas, esforços consideráveis foram dedicados ao desenvolvimento destes métodos para inibição da deposição de parafina (TOWLER e REBBAPRAGADA, 2004). Eles podem ser divididos em

diferentes tipos, de acordo com os mecanismos pelos quais podem prevenir a deposição de cera. Entre eles estão (AIYEJINA *et al.*, 2011):

- Modificadores de cristais – agem inibindo ou alterando o crescimento de cristais de cera, modificando, assim, a TIAC;
- Depressores de Ponto de Fluidez ou melhoradores de fluxo (PPDs) – agem afetando o ponto de fluidez;
- Detergente e dispersantes - agem em parte modificando a superfície da parede do tubo, em vez de apenas os cristais de cera, para evitar a adesão.

c) Mecanismos de deposição de parafina

c.1) Difusão molecular

A difusão molecular é um possível mecanismo responsável pela deposição de parafina nas paredes dos dutos. Durante o escoamento, o óleo é resfriado, gerando assim um gradiente de temperatura através da subcamada laminar. Começa então a formação dos cristais e dessa forma o óleo passa a ter partículas sólidas precipitadas e conseqüentemente surge um gradiente de concentração. O perfil de temperatura próximo da parede, portanto, conduzirá a um gradiente de concentração de cera dissolvida, e este material dissolvido será transportado para a parede por difusão molecular (ZHU *et al.*, 2008).

c.2) Difusão Browniana

Quando os cristais se precipitam, começam a colidir com moléculas de óleo agitadas termicamente, dando origem a um movimento irregular de ondulação de cristais. No caso de existir gradiente de concentração de partículas, estas serão difundidas na direção de menor concentração, semelhante à difusão molecular. (LEIROZ e AZEVEDO, 2007).

c.3) Gravidade

Devido à densidade dos cristais presentes no óleo ser maior que da fase do óleo líquido, e considerando que as partículas não interajam, haverá uma deposição de cristais por ação da gravidade, porém, resultados de testes indicaram que não há efeito significativo da sedimentação por gravidade na deposição total, de tal forma que qualquer efeito da gravidade na deposição é ignorado (ZHU *et al.*, 2008).

3.4 Cinética de Cristalização

O processo de formação de cristais ou cristalização acontece em duas etapas: nucleação (ou formação de embriões) e crescimento. Para que essas etapas ocorram, é necessária uma mudança de energia livre ($\Delta G < 0$), como mostrado esquematicamente na Figura 3 (CANEVAROLO, 2006).

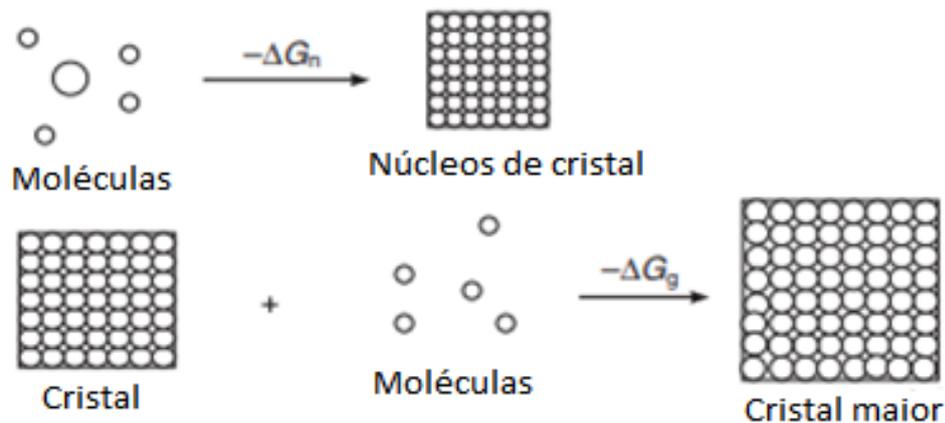


Figura 3 - Representação esquemática da cristalização
 Fonte: MANDELKERN, (2004).

A nucleação é a primeira etapa de formação da fase sólida, que ocorre devido ao agrupamento e a agregação de moléculas ou íons em uma camada fundida supersaturada. Os núcleos são os primeiros embriões formados, possivelmente de apenas alguns nanômetros de tamanho, que posteriormente produzem cristais maiores (MANDELKERN, 2004).

A etapa de nucleação pode ser dividida em dois tipos: nucleação homogênea, a qual ocorre sem interferência de fatores externos e é resultante de um processo totalmente

aleatório, e nucleação heterogênea, em que o alinhamento das cadeias é catalisado pela presença de fatores externos, como impurezas, que atuam como núcleos de cristalização. Uma vez que a etapa de nucleação ocorre, a etapa subsequente é o crescimento do cristal, que ocorre através da sucessiva adição de átomos da fase líquida (CANEVAROLO, 2006).

A taxa de nucleação e a taxa de crescimento em função da temperatura podem ser observadas da Figura 4. A taxa de nucleação ocorre nas temperaturas acima da T_g (temperatura de transição vítrea), pois, abaixo dessa temperatura, as cadeias estão imóveis. Já acima da T_m (temperatura de fusão) não é viável a presença de cristais, pois o estado é viscoso ou fundido (CANEVAROLO, 2006).

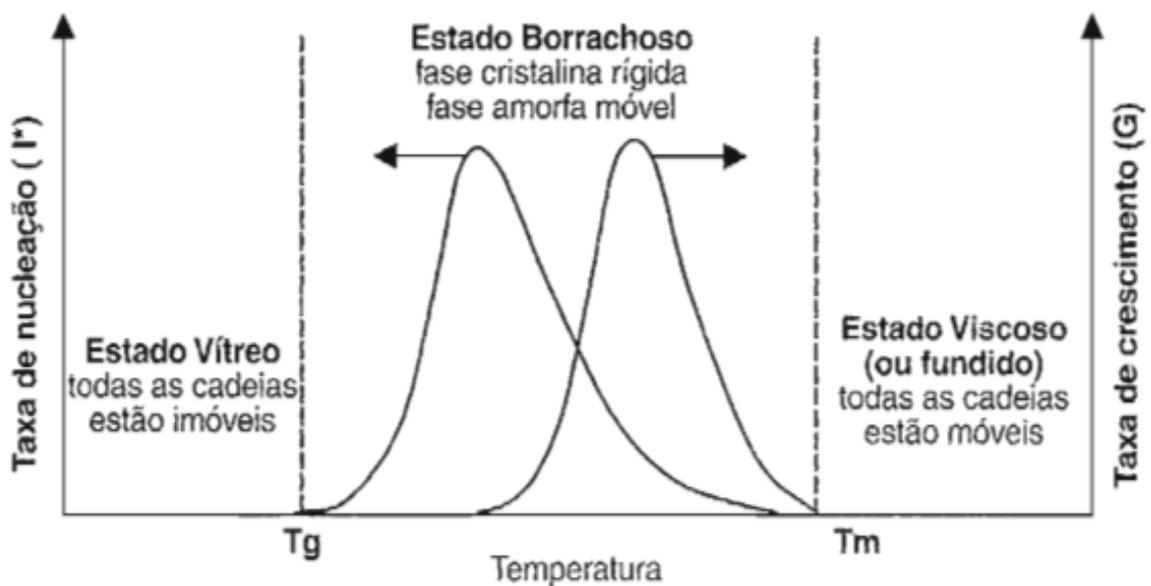


Figura 4 - Variação das taxas de nucleação e de crescimento, em função da temperatura

Fonte: CANEVAROLO (2006).

Há duas formas em que a cristalização pode ocorrer. Uma delas é a isotérmica, que resulta da redução rápida da temperatura até um determinado valor (temperatura de cristalização – T_c), estabilizando e mantendo-a constante até que toda cristalização aconteça. A outra forma é a dinâmica (não isotérmica), que ocorre quando a amostra é resfriada continuamente, a uma taxa constante e cristaliza-se dentro de uma faixa de temperatura (CANEVAROLO, 2006).

3.5 Modelos cinéticos de cristalização

a) Cinética de Cristalização isotérmica – Modelo de Avrami

Um dos estudos precursores na área da cinética de mudança de fase foi realizado por Melvin Avrami em 1939. Em sua teoria, considera-se que a nova fase é nucleada por núcleos germinativos que já existem na fase anterior. Nessa abordagem, é definida a variação de cristalinidade com o tempo, conforme a Equação 2

$$1 - X(t) = \exp(-kt^n), \quad (2)$$

onde

$X(t)$ a cristalinidade relativa no tempo t ,

k o parâmetro relacionado à velocidade de cristalização e

n expoente de Avrami, relacionado à geometria do processo de crescimento.

A cristalinidade relativa ao tempo pode ser calculada a partir da Equação 3

$$X(t) = \frac{\int_{t_0}^t \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}{\int_{t_0}^{t_\infty} \left(\frac{dH_c}{dt}\right) dt}, \quad (3)$$

onde t_0 e t_∞ são os tempos inicial e final, respectivamente e dH_c é a variação da entalpia de cristalização.

Para estimar os parâmetros de Avrami (n e K) basta reescrever a Equação 2 na forma linear (aplicando duplo logaritmo) obtendo-se assim a Equação 4

$$\ln[-\ln(1 - X(t))] = \ln k + n \ln t \quad (4)$$

e, em seguida, traçar o gráfico $\ln [-\ln(1-X(t))]$ versus $\ln t$, onde, a partir da inclinação da reta ajustada, n será o coeficiente angular e $\ln(k)$ o coeficiente linear, como mostra a Figura 5:

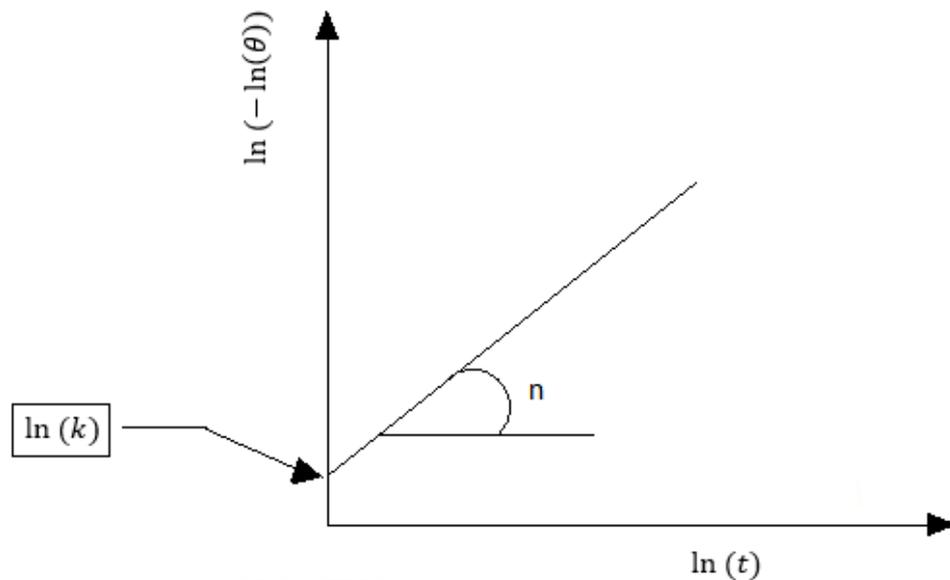


Figura 5 - Representação esquemática do gráfico de Avrami para a cristalização total isotérmica.

Fonte: CANEVAROLO (2006)

* $\theta = 1 - X(t)$

O expoente de Avrami, n , pode variar entre os números 1 e 4, como pode ser visto na Tabela 1, porém, em alguns casos, o expoente n encontrado é um número fracionado e algumas causas são atribuídas a esse fato. Uma delas é a variação da razão entre as densidades das fases cristalina e líquida durante o processo de cristalização. Se a razão diminui, o valor de n também diminui. Outra causa associada é a mudança nas velocidades de nucleação e crescimento durante o processo de cristalização. Nesse caso o n também diminui com a diminuição das velocidades (CALCAGNO, 2007).

Tabela 1 - Valores do expoente n de Avrami para os diferentes tipos de nucleação e crescimento

Dimensão de crescimento	Nucleação homogênea*	Nucleação heterogênea *
Três dimensões	n = 4	$3 \leq n \leq 4$
Duas dimensões	n = 3	$2 \leq n \leq 3$
Uma dimensão	n = 2	$1 \leq n \leq 2$

Fonte: MANDELKERN, 2004

*crescimento linear

b) Cinética de Cristalização não isotérmica – Modelo de Ozawa

A teoria de Ozawa apresenta a cinética do processo de nucleação e crescimento, estendendo a equação de Avrami à situação não isotérmica. A partir daí, é possível comparar os resultados dos contínuos aquecimentos/resfriamentos com os resultados isotérmicos extraídos da equação de Avrami. Para esse modelo, assume-se que a amostra é aquecida ou resfriada a uma taxa constante, e a cristalinidade a certa temperatura é definida conforme a Equação 5

$$1 - X(T) = \exp\left(-\frac{k(T)}{\varphi^n}\right) \quad (5)$$

Sendo:

X(T) a cristalinidade relativa a temperatura T,

k(T) o parâmetro relacionado à velocidade de cristalização,

φ a taxa de resfriamento e

n o parâmetro relacionado à dimensão de crescimento

A cristalinidade relativa para cristalização, em função da taxa de resfriamento, para uma dada temperatura, pode ser obtida a partir da Equação 6:

$$X(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT}\right) dT} \quad (6)$$

onde

T_0 e T_∞ são, respectivamente as temperaturas inicial e final de cristalização, e dH_c é a entalpia de cristalização.

Os possíveis valores do parâmetro n do modelo de Ozawa são semelhantes aos parâmetros de Avrami e estão listados na Tabela 2

Tabela 2 – Valores do expoente n de Ozawa e sua relação com a dimensão de crescimento

Dimensão de crescimento	n
Uma dimensão	2
Duas dimensões	3
Três dimensões	4

Fonte: OZAWA (1971).

Para obtenção dos parâmetros n e $k(T)$, aplica-se o logaritmo neperiano em ambos os lados da igualdade da Equação 5, obtendo-se assim a Equação 7

$$\ln[-\ln(1 - X(T))] = \ln k(T) - n \ln \varphi, \quad (7)$$

e, semelhante ao exposto, anteriormente, para a Equação de Avrami, elabora-se o gráfico de $\ln[-\ln(1 - X(T))]$ em função de $\ln \varphi$, onde, a partir da inclinação da reta, n será o coeficiente angular e $\ln k(T)$ o coeficiente linear.

Os modelos cinéticos de cristalização, propostos por Avrami e Ozawa, são amplamente usados, em diferentes áreas de pesquisa conforme Sun *et al.* (2016), que adotaram o modelo de Avrami para investigar o comportamento cinético de cristalização isotérmica no nylon 69 de origem biológica, em cinco temperaturas diferentes. A Figura 6 exibe o gráfico da equação de Avrami, na forma linear, usando os dados experimentais obtidos das análises de calorimetria exploratória diferencial (DSC). Para a cristalização isotérmica, os resultados da análise da teoria de Avrami indicam que o modelo é aplicável para cristalização isotérmica desde o início até 70%. Isto foi atribuído à cristalização secundária que ocorreu no final do processo de cristalização isotérmica.

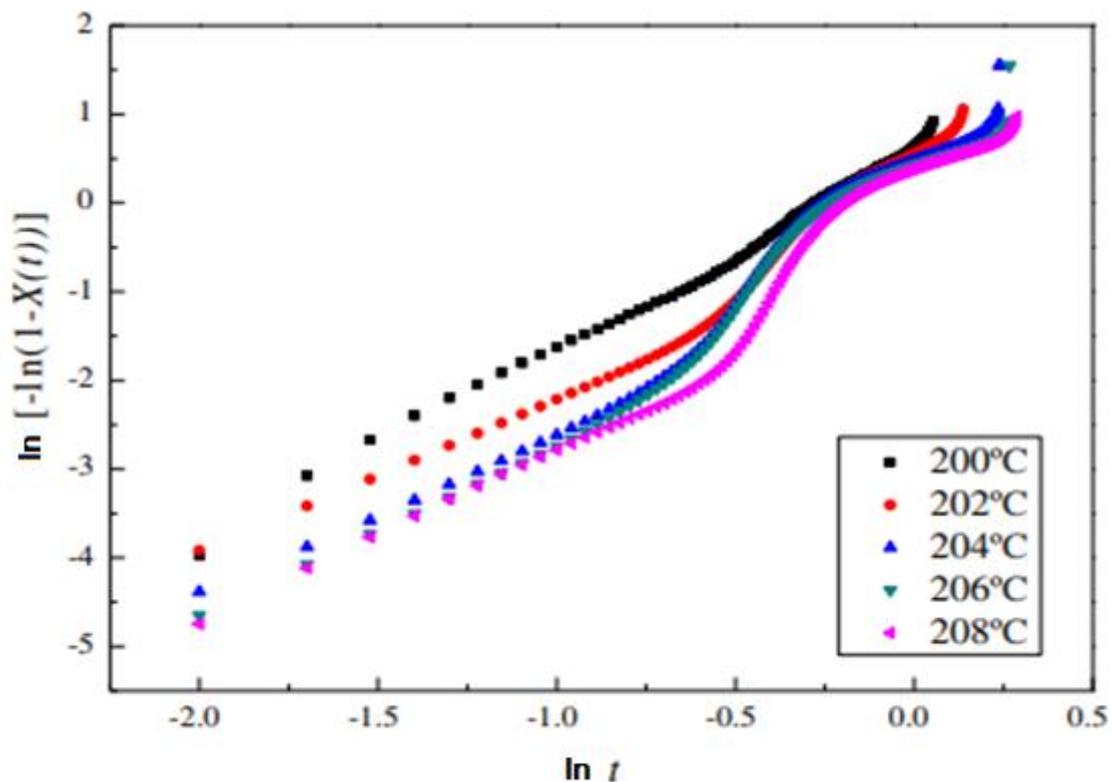


Figura 6 - Comportamento de $\ln [-\ln(1-X(t))]$ em função de $\ln(t)$ para o nylon 69 cristalizado isotermicamente nas temperaturas predeterminadas.

Fonte: SUN *et al.*, (2016)

Sonwai *et al.* (2017) avaliaram o efeito da adição de ésteres de sorbitano à manteiga de cacau, durante a cristalização isotérmica, e observaram que os surfactantes de estado sólido aceleraram a cristalização da manteiga de cacau em estágio inicial, provavelmente através da promoção de nucleação heterogênea. O parâmetro k de Avrami, relacionado à velocidade da cristalização, revelou claramente os efeitos do surfactante no estado sólido. Os ésteres de

sorbitano, em fase líquida, produziram valores de $k < 0,04$, enquanto que em fase sólida, apresentaram valores de $k > 0,25$.

Shashidhara e Pradeepa (2014) apresentaram um estudo da cinética de cristalização isotérmica de misturas, com diferentes composições, de Poliamida 6 / Líquido Natural de Borracha (PA6 / LNR), a diferentes temperaturas de cristalização. Observou-se um lento aumento da cristalinidade com o tempo após a ocorrência da maior parte da cristalização, que foi atribuído à ocorrência de cristalização secundária. Também, foram encontrados valores fracionados para os expoentes de Avrami, reafirmando a presença de cristalização secundária.

Wang *et al.* (2016), apresentaram uma pesquisa consistente a respeito da cinética de cristalização não isotérmica. Vários modelos cinéticos foram utilizados para descrever o processo de cristalização não isotérmica do poli (etileno-tereftalato-co-sódio de 5-sulfo *iso* ftalato) PETI e o modelo de Ozawa pôde descrevê-lo com sucesso.

Aziz *et al.* (2014) empregaram a equação de Ozawa no estudo da cinética de cristalização de misturas de copolímeros, em diferentes proporções, intitulados UPHB20, UPHB40 e UPHB60. O modelo se ajustou perfeitamente aos dados experimentais dos conteúdos de UPHB20 e UPHB40, porém para UPHB60 se desvia da linearidade, sendo que a provável razão para a descrição insatisfatória reside na presença da cristalização secundária.

3.6 Líquido de castanha de caju (LCC)

O líquido de castanha de caju (LCC), conhecido internacionalmente como *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL), é um líquido de cor escura, quase preto e representa aproximadamente 25% do peso da castanha (MAZZETTO *et al.*, 2009). Ele está presente no mesocarpo alveolado do fruto, como pode ser visto na Figura 7.

É uma matéria-prima economicamente viável entre os outros recursos contemporâneos (VEDHARAJ *et al.*, 2016) e útil em muitas aplicações como inseticidas, fungicidas e medicinais, além de poder ser usado como material de partida para a síntese orgânica e substitui o fenol em muitos casos com resultados equivalentes (RODRIGUES *et al.*, 2006).

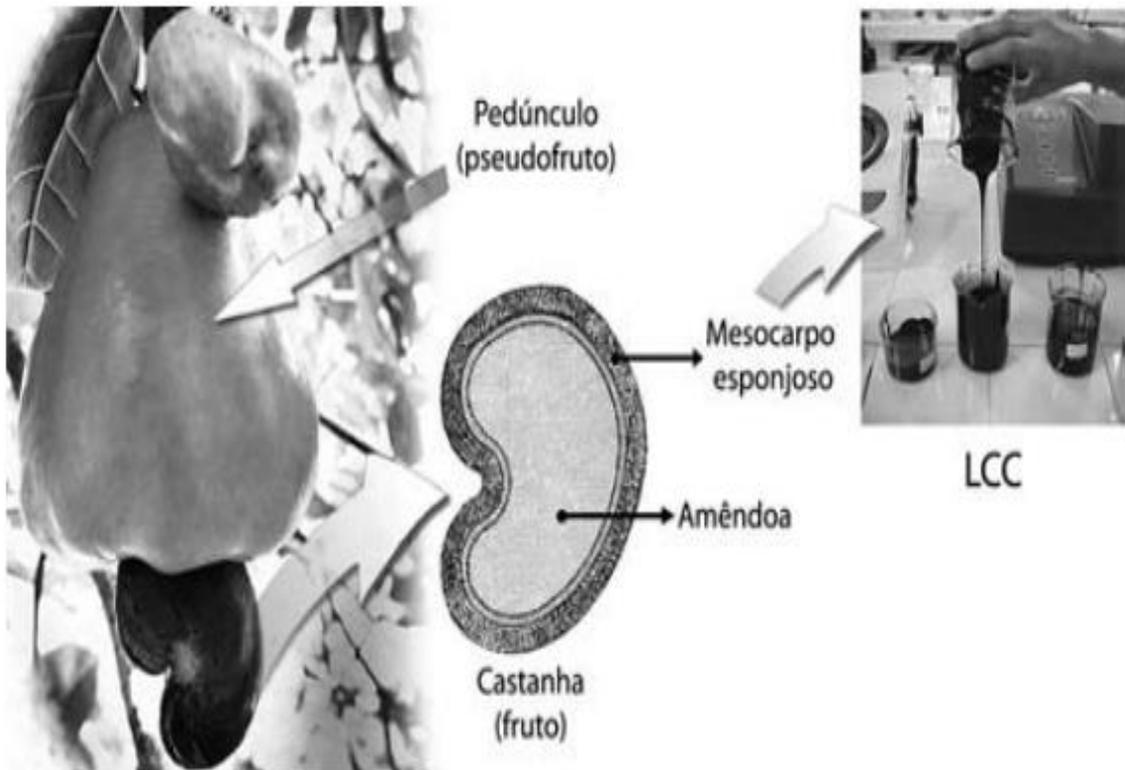


Figura 7 - Caju, castanha de caju e LCC

Fonte: MAZZETTO *et al* (2009).

Portanto, o uso difundido do LCC como produto industrial pode ser por seu baixo custo, disponibilidade abundante e sua natureza quimicamente reativa (RODRIGUES *et al.*, 2006). É frequentemente considerado como a melhor e mais barata fonte de fenóis insaturados (EDOGA *et al.*, 2006), e tem a composição química principal composta por ácidos anacárdicos, cardanois, cardois e 2-metilcardois, conforme a Figura 8.

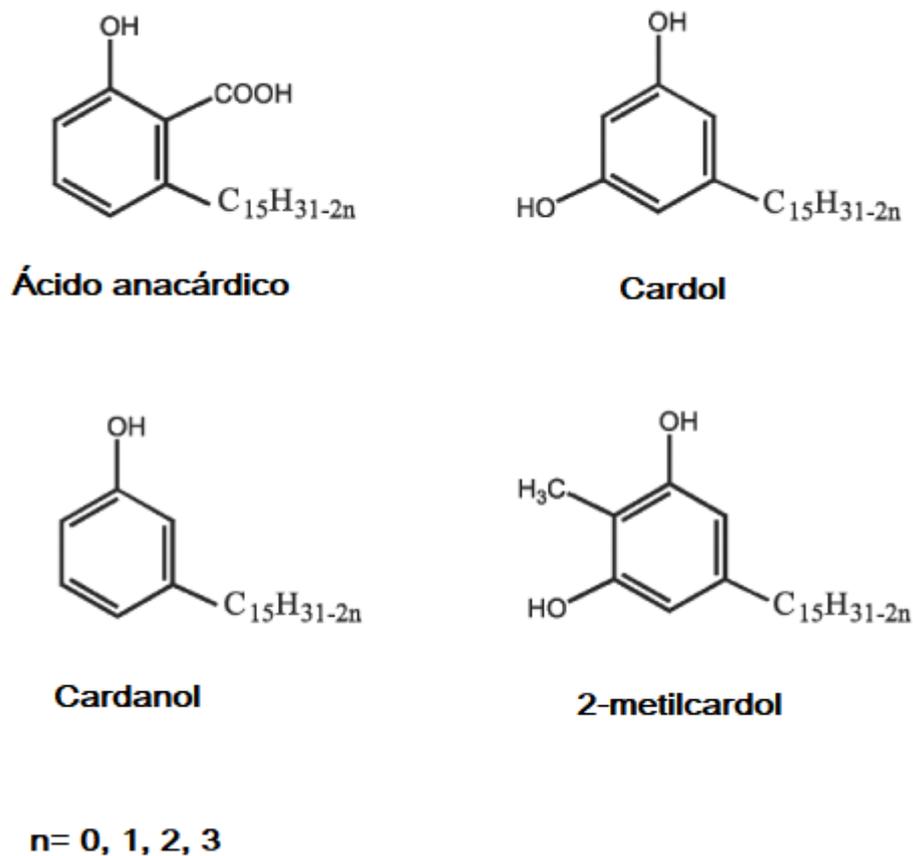


Figura 8- Principais componentes do LCC.

Fonte: adaptado de RODRIGUES *et al* (2006).

Conhecer os aspectos teóricos que compõem essa pesquisa é importante, pois ajuda na compreensão da problemática envolvida no trabalho, dando embasamento, através de conceitos fundamentais.

3.7 Determinação da TIAC

Em óleos crus, quando a temperatura diminui, as parafinas dispersas começam a se alinhar e, quando esse processo continua, as parafinas formam uma estrutura sólida de cera

cristalina e atingem uma temperatura onde separam do óleo cru. Essa temperatura é chamada de temperatura de aparecimento do cristal (KOK *et al.*, 2018).

A TIAC é geralmente o primeiro parâmetro a ser considerado, quando se avalia se a cera de parafina contida no óleo cru pode se tornar um problema durante a produção (RUWOLDT *et al.*, 2018). Portanto, a determinação dessa temperatura característica é crucial.

Dentre as técnicas existentes, a TIAC pode ser obtida por meio da DSC, microscopia e viscosimetria. A sensibilidade de cada técnica de medição de TIAC está relacionada a fatores diferentes. Por exemplo, as precisões da calorimetria exploratória diferencial e da viscosimetria depende da quantidade de cera precipitada; já a técnica de microscopia vai depender do tamanho dos cristais (KARAN *et al.*, 2000). Os diferentes tipos de técnicas são aplicados para confirmar a precisão dos valores de TIAC medidos e, dessa forma, evitar as desvantagens em confiar em um único método (PASO *et al.*, 2009).

Visando determinar a TIAC de óleos brutos, Alcazar-Vara e Buenrostro-Gonzalez (2011) utilizaram a Calorimetria Diferencial de Varredura. As propriedades de cristalização e fusão das ceras isoladas (três amostras) foram determinadas. A temperatura de cristalização de cera está associada ao tamanho das cadeias carbônicas: em geral, quanto maior for o tamanho das cadeias carbônicas do hidrocarboneto parafínico, maior é sua temperatura de cristalização, de modo que a amostra de parafina com o maior número de carbono ($C > 34$) apresentou a temperatura de cristalização mais alta (60,2°C).

Japper-Jaafar *et al.* (2016) realizaram um estudo comparativo quanto às técnicas de DSC, termomicroscopia (CPM) e reometria na obtenção do valor de TIAC. Na termomicroscopia, a temperatura em que a primeira mancha branca é detectada (início da cristalização) é tomada como temperatura de aparência de cera, porém, essa técnica possui limitações, partindo do fato que os cristais de cera recentemente formados, sob o domínio da nucleação heterogênea, são de tamanho muito pequeno e podem ser inobserváveis sob CPM (Karan *et al.*, 2000), possibilitando, assim, erros na verificação da TIAC. Já o DSC e o reômetro possuem uma sensibilidade maior para a formação de cristais de cera microcristalina, de modo que o resultado para TIAC é mais confiável.

Paso *et al.* (2009) avaliaram os benefícios da dispersão de infravermelho para análise da TIAC e mostraram que a técnica também é adequada para medir o tempo necessário para dissolver a cera de parafina dispersa. A principal desvantagem associada à utilização da

dispersão de infravermelho para determinação da TIAC é uma sensibilidade inerente à dispersão ou interferência de absorção de uma variedade de fases dispersas presentes.

Alguns pesquisadores como Wei et al. (2016) e Tiwary e Mehrotra, (2002) utilizaram a equação de Eyring para determinação da TIAC. A viscosidade é um valor único, o qual é função da temperatura no fluxo laminar e pode ser expresso pela Equação 8.

$$\mu = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}, \quad (8)$$

onde μ é a viscosidade dinâmica newtoniana, E_a é energia de ativação do fluxo viscoso, A é constante, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura absoluta. Utilizando o fato de que a viscosidade obedece à Equação 8, até a cera começar a precipitar, a TIAC pode ser determinada traçando os dados de viscosidade em função do inverso da temperatura absoluta. O ponto em que há uma mudança repentina na inclinação da curva pode ser interpretado como a TIAC (WEI *et al.*, 2016).

Métodos de análise da TIAC com maior grau de confiabilidade contribuem, portanto, para um estudo mais consistente da cristalização. E com o crescimento de pesquisas que envolvem a busca pela redução da TIAC, para garantia de fluxo, é necessário minimizar erros, para que as soluções encontradas possam ser implementadas.

3.8 Análise Reológica

Na pesquisa de Wei *et al.* (2016), a seção direcionada ao estudo reológico estava relacionada a identificação da tensão de escoamento do óleo na presença de um modificador de cristal. O objetivo era reduzir a tensão de escoamento, que antes do tratamento do óleo, apresentava um valor de aproximadamente 37 Pa. O estudo obteve sucesso, já que uma pequena concentração em peso do aditivo (0,5%), reduziu significativamente a tensão de escoamento para 2,5 Pa.

As propriedades reológicas do petróleo bruto do Sul da China foram estudadas por Sun *et al.*, (2017). O estudo das composições do óleo mostrou haver um baixo teor de cera, porém altos teor de resina e asfaltenos, o que leva a alta viscosidade. Devido à formação de estruturas de associação estáveis, originadas a partir de interações intermoleculares dessas

resinas e asfaltenos, para a amostra de petróleo bruto, abaixo de 25 ° C observou-se forte dependência da viscosidade dinâmica à temperatura. À medida que a temperatura aumenta, as interações de associação tornam-se mais fracas, resultando em diminuição abrupta da viscosidade.

Ilyin *et al.*, (2016) realizaram um estudo comparativo das propriedades reológicas para óleos típicos pesados e leves. A reologia dos dois tipos de óleo foi bastante diferente, apresentando-se o óleo pesado como um líquido newtoniano em uma ampla faixa de temperatura, mas demonstrando propriedades viscoelásticas. Já as propriedades do óleo leve, abaixo da sua temperatura de fusão, apresentaram-se como um meio viscoplástico viscoelástico. A plasticidade e a elasticidade estão relacionadas à rede espacial formada pelos domínios das partículas cristalinas de parafina presentes no óleo.

Para analisar a mudança na viscosidade induzida pela adição de nanopartículas, Tabora *et al.* (2017) avaliaram várias condições, incluindo os efeitos da concentração das nanopartículas e da temperatura. As medidas reológicas foram realizadas em 288, 298 e 313 K em uma faixa de taxa de cisalhamento de 1-100 s^{-1} . Quando se trata de estudo do efeito da adição de substâncias em óleo cru com finalidade de melhoria das propriedades reológicas, como a viscosidade, parâmetros como temperatura e concentração são de alta relevância.

Che *et al.* (2018) avaliaram o efeito da uracila como agente de nucleação para o copolímero de 3- hidroxibutirato e 4-hidroxibutirato (P3HB4HB) observando a variação do módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e viscosidade complexa ($|\eta^*|$) para P3HB4HB puro e na presença de uracila .

Ahmed *et al.* (2018), investigaram o comportamento da cristalização não isotérmica de filmes de nanocompósitos de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) / nanocompósito de óxido de grafeno (PCL/GO), utilizando modelos cinéticos para descrever o processo de cristalização e também avaliaram a reologia da mistura, onde foi possível observar uma transição de propriedade da fase líquida para a fase sólida, através da relação entre os módulos (armazenamento e perda) e a frequência.

3.9 Inibição de precipitação de parafina

Para lidar com o problema do depósito de cera em oleodutos de petróleo, a maneira mais efetiva é impedir que ele ocorra. Assim, alguns métodos para inibir o processo de deposição são aplicados. Entre eles estão o isolamento térmico de tubulações, mantendo a temperatura do gasoduto tão alta quanto possível, o revestimento interno de tubulações com plásticos e o uso de inibidores químicos (AIYEJINA *et al.*, 2011).

Os inibidores químicos de precipitação podem agir por diferentes mecanismos. Eles podem diminuir a TIAC ou o ponto de fluidez ou ainda podem modificar os cristais de cera para evitar sua aglomeração e precipitação. Apesar de todos terem a função de evitar a deposição de cera, os inibidores químicos são classificados de formas diferentes. Os inibidores que modificam a TIAC geralmente são citados como inibidores de cera ou modificadores de cristais, já os que afetam o ponto de fluidez são conhecidos como depressores do ponto de fluidez ou melhoradores de fluxo. (KELLAND, 2014).

Alguns dos inibidores químicos conhecidos são os copolímeros de etileno e dispersantes de cera. No grupo dos copolímeros estão os copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA), que são amplamente investigados como inibidor de cera. Seu mecanismo de inibição está relacionado a redução da cristinidade. O conteúdo mais polar, de acetato de vinila, ajuda a solubilidade e reduz a cristalinidade e, portanto, é necessário para redução da TIAC, enquanto que o conteúdo de polietileno é necessário para co-cristalização com cera estruturalmente similar, mas, por si só, tem pouco efeito na cristalização. (KELLAND, 2014)

Já os dispersantes de cera são surfactantes que se adsorvem sobre superfícies de tubos e reduzem a adesão de ceras a essas superfícies. Os típicos de baixo custo incluem alquil sulfonatos, alquil aril sulfonatos, etoxilatos de aminas gordas e outros produtos alcoxilados. A Figura 9 mostra a eficácia de um dispersante sintetizado por Groffe *et al.*, (2001), o qual, testes sugeriram possuir a capacidade de interagir com ceras precipitantes, reduzindo assim o ponto de fluidez e melhorando as características de fluxo de óleos brutos. Além disso, em um caso, mostrou-se que exibe propriedades anti-colagem, reduzindo drasticamente a quantidade de cera depositada sobre superfícies metálicas adesivas.

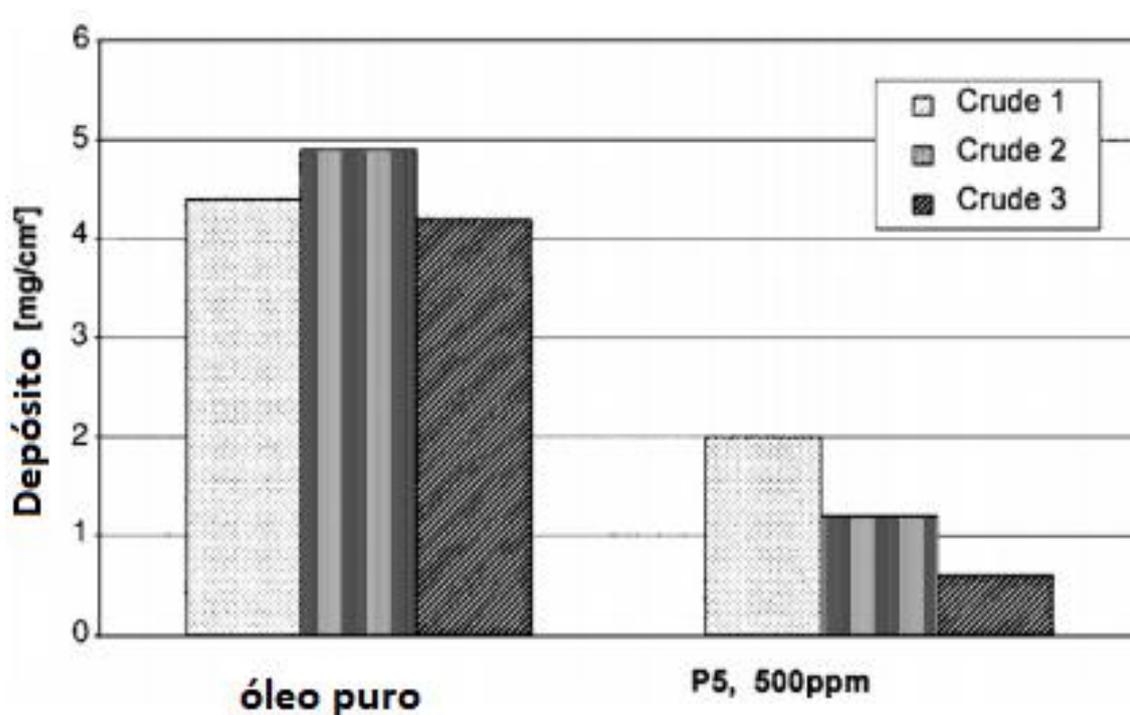


Figura 9- Efeito de 500 ppm de P5 na aderência de cera a uma superfície de aço exposta a três óleos brutos diferentes
 Fonte: GROFFE *et al.*, (2001)

Ao adicionar-se inibidor ao óleo, as propriedades do fluido são alteradas, conforme Hoffmann e Amundsen (2013) verificaram em medições de viscosidade, TIAC e teor de cera em amostras de fluidos com diferentes concentrações de inibidores (100 ppm, 125 ppm, 250 ppm, 500 ppm). Os dados gerados pelo DSC não mostraram alteração de TIAC em nenhuma das concentrações de inibidor utilizadas. Em relação ao teor de cera precipitada, a menor concentração já foi capaz de reduzir significativamente a deposição de cera (em mais de 70% a 23°C) em comparação ao experimento basal sem inibidor, tornando a aplicação economicamente viável.

Santos *et al.*, (2016), avaliaram a ação de substâncias surfactantes, obtidas a partir da modificação da celulose de sisal (Agave sisalana), na inibição de precipitação de parafina em óleo pesado, e uma das características analisada foi a energia de ativação de fluxo. Com a adição do produto obtido, houve uma redução da energia de ativação de 58 kJ/mol para 51 kJ/mol.

Ridzuan *et al.* (2016) testaram sete tipos de inibidores de formação de cera. Os inibidores testados foram: poli (etileno-co-acetato de vinila) (EVA), Poli (anidrido maleico-alt-1-octadecene) (MA), Dietanolamina (DEA), Cocamida dietanolamina (C-DEA), tolueno, acetona e ciclo-hexano. Para analisar os aditivos, fizeram testes com dedo frio para avaliar a taxa de deposição de cera em óleo cru, testes de viscosidade seguindo procedimento em ASTM D445-06 e ASTM D5002-99 e calcularam a eficiência de inibição de parafina (PIE). O resultado da PIE, encontraram utilizando a Equação 9

$$PIE (\%) = \frac{w_f - w_t}{w_f} \times 100, \quad (9)$$

onde

w_f é a quantidade de referência de deposição de cera sem tratamento químico (g)

e

w_t é a quantidade de deposição de parafina com tratamento químico (g)

Os dados coletados apontaram o EVA e o MA como melhores inibidores. Esse resultado foi relacionado a forte força intermolecular entre moléculas de inibidor e a cera em óleo bruto.

Com base no levantamento bibliográfico, foi possível analisar e interpretar os dados coletados a partir dos procedimentos experimentais, além disso foi importante na utilização como suporte para as discussões realizadas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados nesse estudo foram amostras de óleo de campos maduros do nordeste brasileiro (gentilmente cedida pela Petrobras/UO-SEAL) e de Líquido de Castanha de Caju (LCC) advinda de uma indústria de beneficiamento de castanha de caju do estado do Ceará/Brasil.

4.2 Métodos

4.2.1 Preparação das amostras de óleo puro e com adição de LCC

Para a realização dos experimentos a fim de obter os dados que foram utilizados no estudo do comportamento de cristalização de parafina em óleo pesado cru e na presença do LCC, foram preparadas amostras da seguinte maneira: o óleo foi aquecido até 60°C para garantir que toda fração de parafina estivesse dissolvida, então foi adicionado o inibidor em estudo nas concentrações de 20 ppm e 60 ppm e, em seguida, a mistura foi submetida a agitação.

4.2.2 Análise do comportamento térmico do petróleo pesado por DSC

Os dados de cristalização para as amostras de óleo puro e com adição do LCC foram obtidos utilizando a Calorimetria Diferencial Exploratória. As análises foram realizadas no DSC – Pyres 6, da Perkin Elmer Instrumento, calibrado em relação à temperatura e ao fluxo de calor com o metal índio puro (In) como padrão e realizadas em atmosfera inerte, em presença de gás nitrogênio, a uma vazão de 40,0 mL/min.

Amostras de 5-7g de petróleo foram pesadas utilizando uma balança Metler Toledo e distribuídas uniformemente nas placas para garantir um bom contato térmico entre a amostra e o calorímetro. Os testes foram feitos sob as seguintes condições:

- a) Aquecimento progressivo da amostra, até atingir uma temperatura de 60°C em uma taxa de aquecimento de 10° C/ min;
- b) Após concluir a primeira programação, a amostra fundida foi resfriada a uma taxa de -5°C/min, -3°C/min e -1°C/min, até a temperatura de -20° C.

4.2.3 Determinação dos parâmetros cinéticos pelo método de Ozawa

Os dados necessários para aplicação do modelo de Ozawa foram obtidos através da calorimetria exploratória diferencial (DSC), como descrito na seção 4.2.2. Com base nos dados de cristalização obtidos, aplicou-se a Equação 5 e a partir do gráfico de $\ln[-\ln(1-X(t))]$ versus $\ln \varphi$ foram determinados os parâmetros cinéticos da cristalização, n e $k(T)$. Para que a teoria seja válida e os parâmetros possam ser estimados, o gráfico de $\ln[-\ln(1-X(t))]$ versus $\ln \varphi$ deve resultar numa relação linear, com n sendo a inclinação e $\ln k(T)$ a intersecção da reta.

4.2.4 Determinação da TIAC

A determinação da TIAC foi feita a partir dos perfis de cristalização do método de Ozawa, utilizando os dados de cristalização obtidos por meio da análise térmica de DSC e a partir de testes reológicos, aplicando em seguida a Equação de Arrhenius.

Os testes reológicos foram realizados em um reômetro Brookfield, modelo DV-III ULTRA, instrumento de tipo Searle, ou seja, um corpo cilíndrico (spindles) interno gira imerso no fluido e mede o torque necessário para vencer a resistência viscosa do fluido devido ao cisalhamento provocado. Então, a TIAC foi determinada através dos dados de viscosidade aparente, gerados durante o resfriamento das amostras de óleo

puro e com a adição de LCC nas concentrações de 20 ppm e 60 ppm. A variação da temperatura ocorreu de 60°C a 25°C, a uma taxa de cisalhamento constante de $7,44 \text{ s}^{-1}$

Os dados obtidos na análise reológica foram linearizados por meio da equação de *Arrhenius* (Equação 10),

$$\eta = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad , \quad (10)$$

onde η é a viscosidade aparente, A é o fator pré-exponencial, E_a é a constante exponencial que expressa a energia de ativação, R é a constante dos gases e T a temperatura. Em seguida foram elaborados os gráficos do logaritmo neperiano da viscosidade aparente em função do inverso da temperatura e, a partir das linhas de tendência, as TIAC's foram estabelecidas.

5 RESULTADOS

5.1 Cinética de cristalização de parafina na presença do LCC

A partir dos experimentos de calorimetria diferencial exploratória e aplicando a Equação 6, foram calculados os valores de cristalinidade relativa para amostras de óleo puro e com adição do LCC. Com os dados acerca da cristalinidade relativa, apresentados no Apêndice A (Tabelas 6, 7 e 8) foram gerados os perfis de cristalização, propostos pelo método de Ozawa, para determinação da TIAC.

As Figuras 10, 11 e 12 mostram os perfis de cristalização, onde estão destacados os valores de TIAC das amostras de óleo puro e com adição de LCC, nas concentrações de 20 ppm e 60 ppm respectivamente, para diferentes taxas de resfriamento (5°C/min, 3°C/min e 1°C/min).

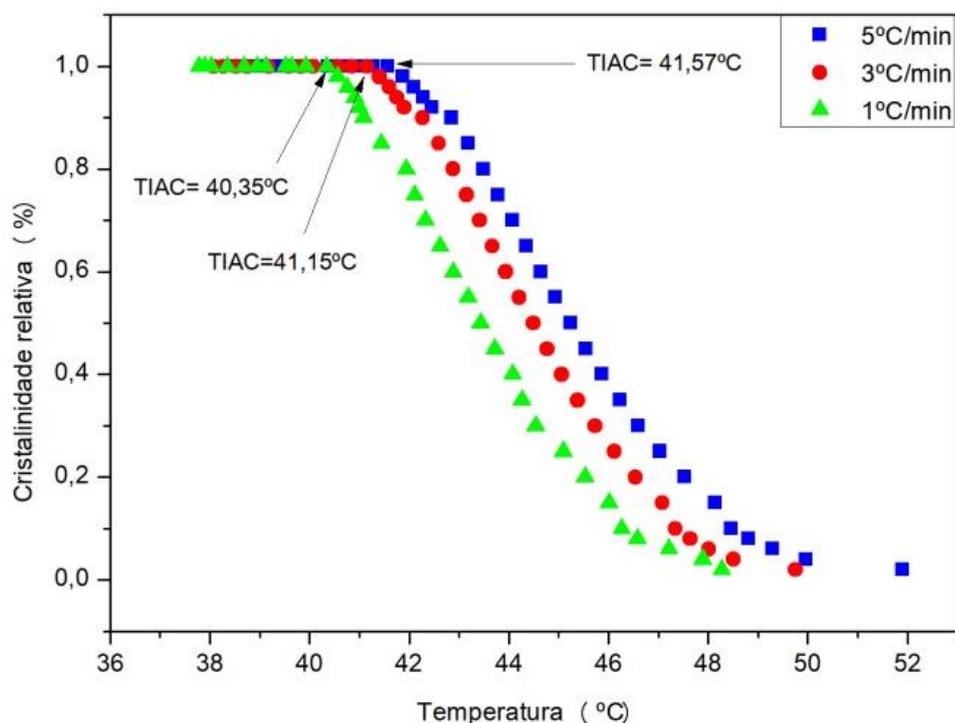


Figura 10 - Cristalinidade relativa em função da temperatura, sob diferentes taxas de resfriamento, para o óleo puro.

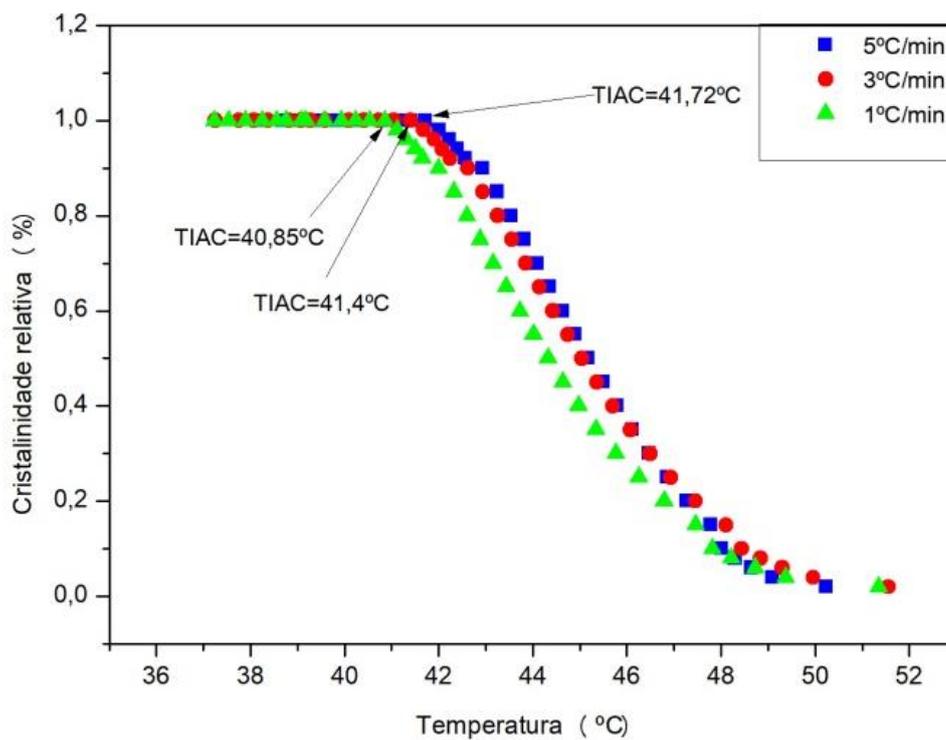


Figura 11- Cristalinidade relativa em função da temperatura, sob diferentes taxas de resfriamento, para a mistura de óleo com 20 ppm de LCC.

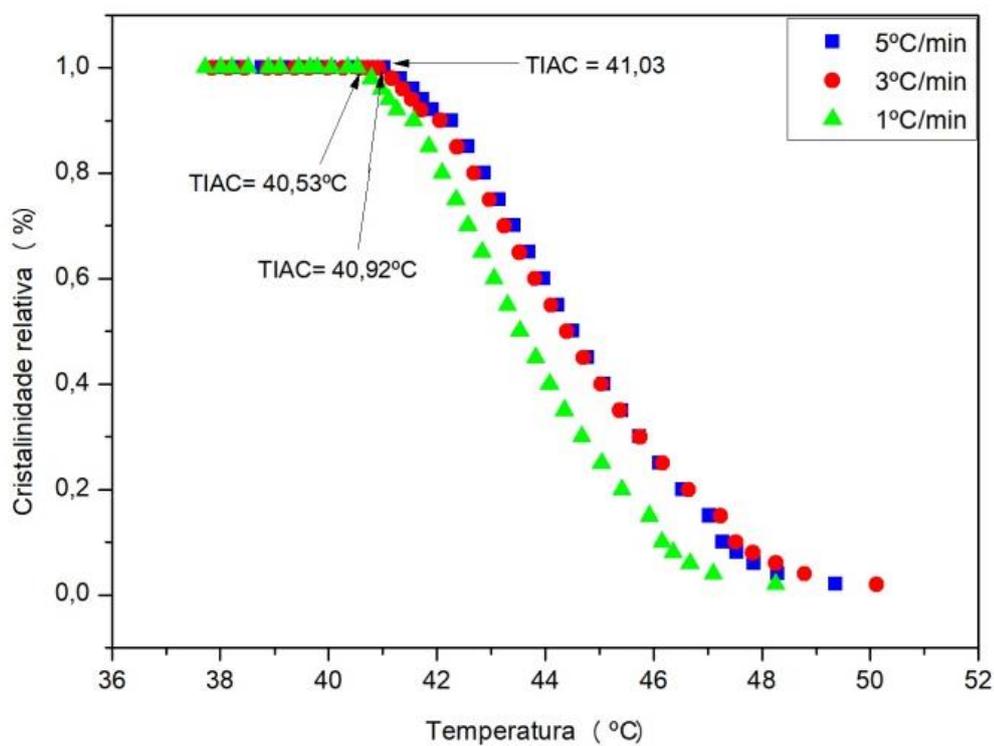


Figura 12 - Cristalinidade relativa em função da temperatura, sob diferentes taxas de resfriamento, para misturas de óleo com 60 ppm de LCC.

Os valores das TIAC's obtidos a partir dos perfis de cristalização do modelo de Ozawa estão listados na Tabela 3. Observa-se que a adição do LCC não proporcionou redução significativa na temperatura inicial de aparecimento de cristal. Contudo, os valores medidos encontram-se de acordo com os obtidos por Santos *et al.*, (2016).

Tabela 3- Temperatura inicial de aparecimento de cristal para amostras de óleo puro e na presença do LCC, obtidas a partir dos perfis de cristalização do modelo de Ozawa

Amostra	5°C/min	3°C/min	1°C/min
Óleo puro	41,57°C	41,15°C	40,35°C
Óleo + 20 ppm de LCC	41,72°C	41,40°C	40,85°C
Óleo + 60 ppm de LCC	41,03°C	40,92°C	40,53°C

Hoffmann e Amundsen (2013) testaram um inibidor químico de precipitação de parafina, disponível comercialmente, em diferentes concentrações e concluíram que não houve redução da TIAC com a adição do mesmo, encontrando como valor da TIAC 35°C. O mesmo comportamento foi observado por Santos *et al.*, (2016), quando adicionou celulose modificada e encontraram um valor de TIAC igual a 39°C, não havendo redução da mesma na presença do inibidor. Ambos concluíram que embora não havendo redução da TIAC, os inibidores foram eficientes na inibição da deposição de cera, pois promoveram a dispersão dos precipitados.

5.2 Parâmetros cinéticos

Durante a análise do comportamento cinético de cristalização não isotérmica, a equação de Ozawa foi utilizada na determinação dos parâmetros cinéticos relacionados à variação da fração de cristalinidade, X_T , em função da taxa de resfriamento para uma dada temperatura.

As Figuras 13, 14 e 15, mostram o comportamento de $\ln(-\ln(1-X(T)))$ em função de $\ln \varphi$, obtidos pelo modelo termodinâmico de Ozawa e observa-se que os valores medidos se ajustaram ao modelo proposto para cristalização não isotérmica.

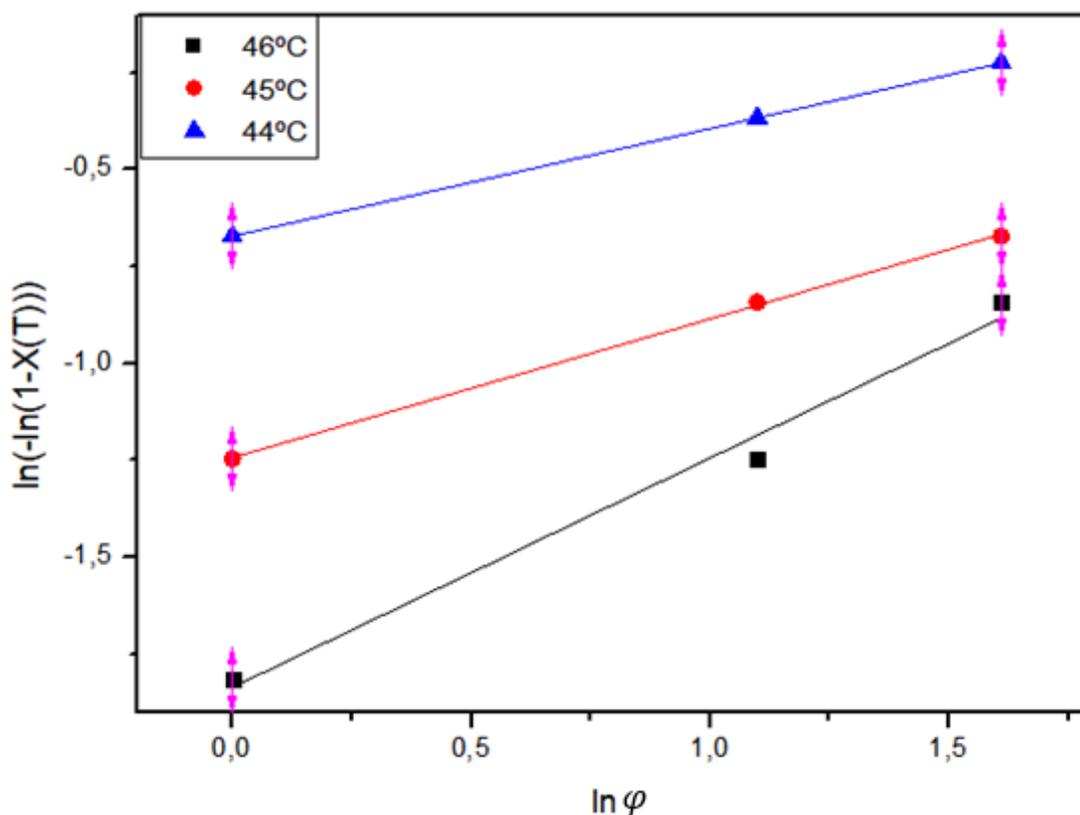


Figura 13 – Comportamento de n e $k(T)$ para cristalização não isotérmica do óleo puro.

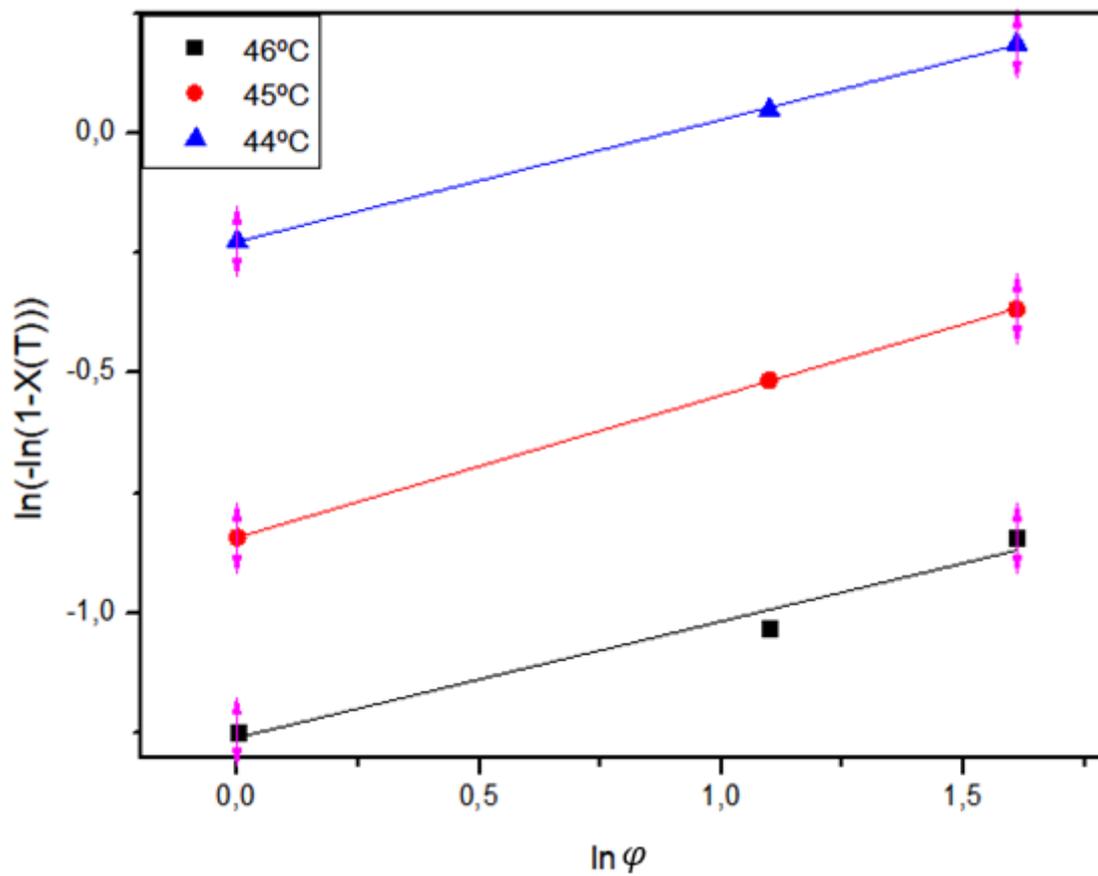


Figura 14 - Comportamento de n e $k(T)$ para cristalização não isotérmica do óleo com adição de 20 ppm de LCC.

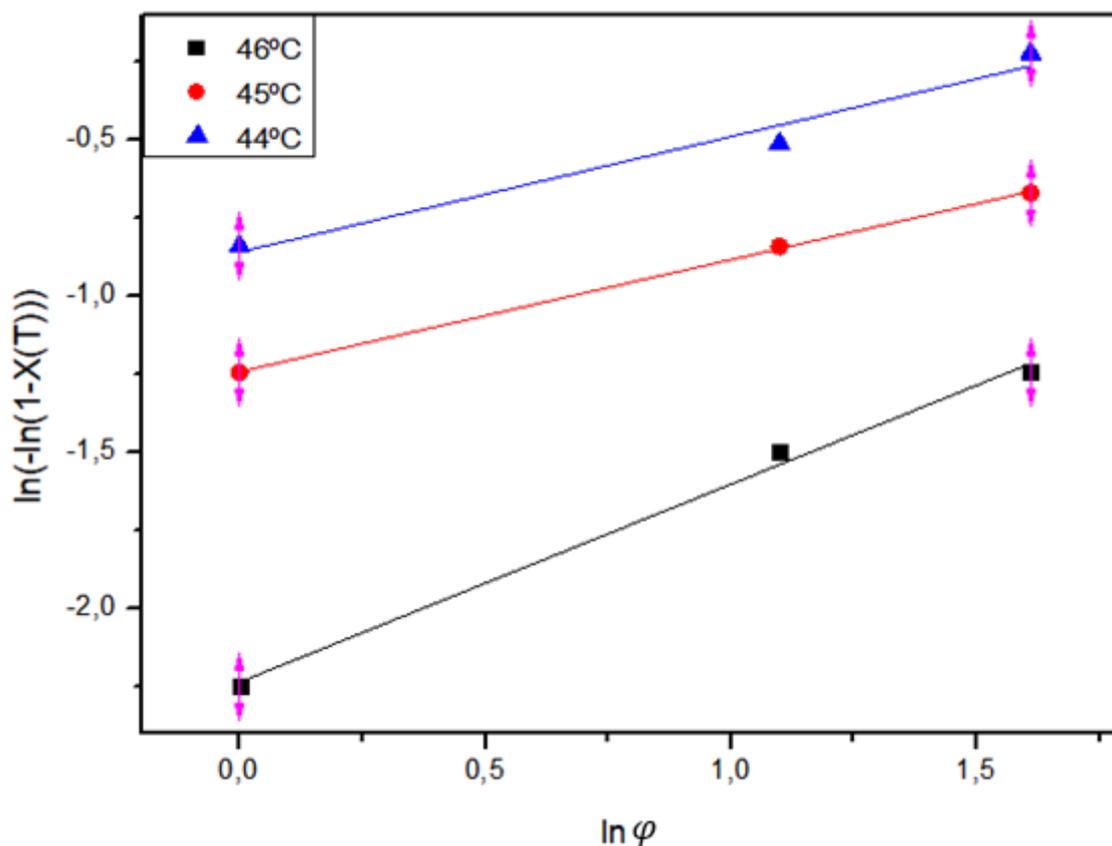


Figura 15 - Comportamento de n e $k(T)$ para cristalização não isotérmica do óleo com adição de 60 ppm de LCC.

Nas Figuras 13, 14 e 15 observa-se que houve um pequeno desvio da linearidade na temperatura de 46°C. Segundo Hammami e Mehrotra (1992), uma razão provável para o desvio da linearidade no comportamento de $\ln(-\ln(1-X(T)))$ em função de $\ln \varphi$ é a presença de cristalização secundária.

Na Tabela 4 estão listados os valores dos parâmetros n e $k(T)$ obtidos com a linearização do modelo de Ozawa.

Tabela 4 – Valores dos parâmetros cinéticos de Ozawa.

Amostra	Temperatura (°C)	k(T)	n	R²
Óleo Puro	46	0,05771	0,59292	0,97631
	45	0,28616	0,35846	0,99898
	44	0,35425	0,2776	1
Óleo + 20 ppm de LCC	46	0,10675	0,24208	0,9425
	45	0,28837	0,29597	0,9999
	44	0,431046	0,25418	0,99935
Óleo + 60 ppm de LCC	46	0,165865	0,63349	0,99018
	45	0,284171	0,35846	0,99898
	44	0,431046	0,3699	0,94141

n e k(T) – parâmetros cinéticos de Ozawa
R² - coeficiente de correlação

Os valores de n obtidos foram baixos, todos menores que 1, como visto também por Gumede (2014), o que indica efeitos da malformação nos cristais (HAMMAMI e MEHROTRA, 1992). Os valores de n deveriam ser valores inteiros, porém alguns fatores, como mudanças de volume devido à transformação de fase, cristalização incompleta e diferentes mecanismos envolvidos no processo, tornam a determinação do expoente n complicada. Essas complicações dão origem a valores fracionais do parâmetro (DI LORENZO e SILVESTRE, 1999).

Outra justificativa provável para os valores baixos de n e para o pequeno desvio da linearidade do modelo pode ser o fato da amostra estudada ser uma amostra heterogênea e ter ficado armazenada durante muito tempo depois de extraída. Não se sabe exatamente quais n-parafinas estão presentes nem em quais teores. Além de não saber se há presença de compostos cíclicos ou aromáticos que possam estar provocando algum tipo de interação com cinética do processo de cristalização.

Os valores de k(T) estão relacionados a velocidade de cristalização e o que se observa é que os valores encontrados aumentam com a redução da temperatura, o que já

era esperado. Esse mesmo tipo de comportamento do parâmetro $k(T)$ foi observado para outros sistemas (AZIZ *et al.*, 2014 e JAPE E DESHPANDE, 2017). Além disso, observou-se que, com a adição do LCC, houve um aumento nos valores de $k(T)$, o que pode indicar uma ação do LCC como agente nucleante, ocasionando uma maior nucleação e, conseqüentemente, menor velocidade de precipitação.

5.3 Comparação dos métodos de determinação da TIAC

Com os dados obtidos nos ensaios reológicos, foi possível definir a TIAC para cada amostra analisada, sabendo que a TIAC analisada por reologia é identificada quando a quantidade de cristais formados no sistema é suficiente para alterar a viscosidade.

O comportamento do fluxo de óleos brutos é modificado pela cristalização de parafinas correspondendo à variação da viscosidade aparente com a temperatura e, abaixo da TIAC, o fluxo apresenta comportamento não-newtoniano. As Figuras 16 a 18 mostram o comportamento da viscosidade aparente com o inverso da temperatura, em cujos gráficos podem ser vistos os valores das TIAC's.

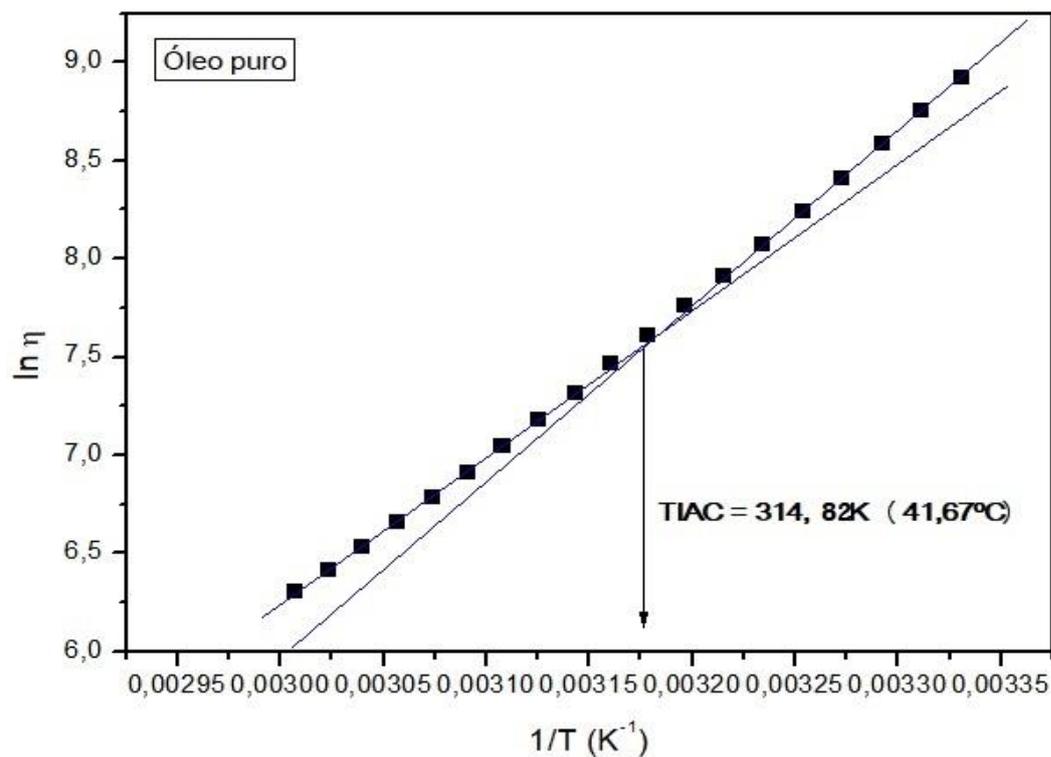


Figura 16 - Comportamento da viscosidade aparente com o inverso da temperatura de amostra da amostra de óleo puro

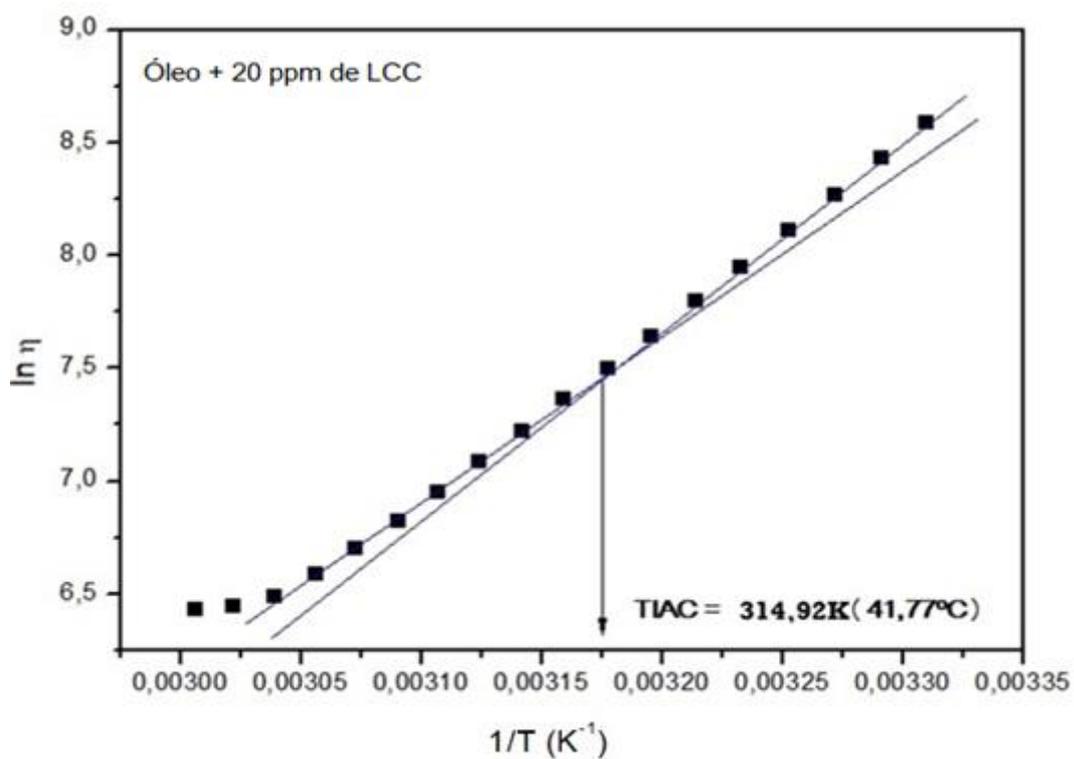


Figura 17 - Comportamento da viscosidade aparente da amostra de óleo + 20 ppm de LCC com a variação de temperatura.

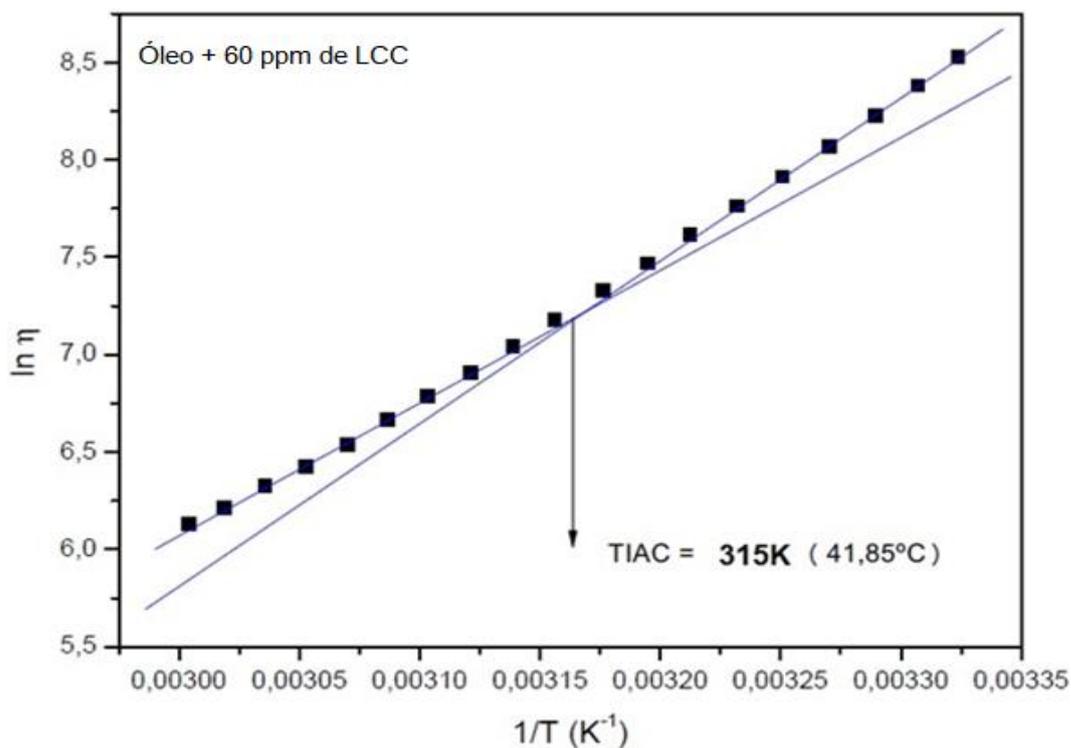


Figura 18 - Comportamento da viscosidade aparente com o inverso da temperatura da amostra de óleo 60 ppm de LCC.

Pode ser observado, nos pontos de inflexão das curvas, que não houve redução significativa da TIAC com a adição do LCC, corroborando o que foi observado a partir do modelo de Ozawa.

Os resultados dos valores da TIAC obtidos nesse estudo por dois métodos diferentes foram concordantes. Além disso, foi observado que a obtenção da TIAC por reologia é mais prática, pois requer uma simples linearização dos dados obtidos nos testes reológicos. Já o método de Ozawa exige um maior tratamento matemático.

5.4 Melhoria do escoamento

A partir dos pontos de inflexão das curvas de $\ln \eta$ em função de $1/T$, linearizando-se a equação de Arrhenius, também foi possível calcular a energia de ativação para as amostras pura e com adição do LCC, cujos valores estão descritos na

Tabela 5. A energia de ativação de fluxo indica uma dependência proporcional da viscosidade com a temperatura (KHAN, 2017).

Tabela 5- Energia de Ativação obtida da equação de Arrhenius.

Amostra	E_a(J/mol)	R^2	Redução da E_a (%)
Óleo puro	679,03	0,99875	-
Óleo + 20 ppm de LCC	545,22	0,99233	19,70
Óleo + 60 ppm de LCC	494,07	0,9981	27,24

Segundo Japper-Jaafar *et al.*, (2016) a energia de ativação está ligada à quantidade de cera precipitada no óleo, de modo que, valores de energias de ativação maiores indicam um maior teor de cera de parafina.

Com o aumento da concentração do LCC houve uma redução dos valores da energia de ativação de fluxo, que pode ser atribuída a uma maior dispersão dos precipitados, por solvatação (SANTOS *et al.*, 2016), o que contribui para melhorar as condições de escoamento do óleo.

Santos *et al.*, (2016) verificou o mesmo comportamento da energia de ativação de fluxo no sistema contendo óleo pesado com adição de substâncias surfactantes, obtidas a partir da modificação da celulose de sisal (Agave sisalana). Houve uma redução de 12%. Dessa forma, observa-se que o LCC reduziu a energia de ativação de uma forma mais expressiva, 27,24%, o que favorece a garantia de escoamento do óleo pesado e uma menor influência da temperatura na viscosidade.

6 CONCLUSÕES

As principais conclusões deste trabalho são:

- Em relação ao comportamento termodinâmico do petróleo pesado na presença do LCC, foi possível concluir que a adição do LCC não interfere no valor da temperatura inicial de aparecimento de cristal, sendo esta $41\pm 1^\circ\text{C}$, estando de acordo com valores encontrados em outros estudos como em Santos *et al.*, (2016)
- Quanto ao comportamento reológico, pode-se afirmar que adição do LCC contribui para melhorar as condições de escoamento do óleo, pois com o aumento da concentração do LCC, houve uma redução de 27,24% no valor da energia de ativação de fluxo.
- O modelo de Ozawa foi eficaz na descrição do comportamento de precipitação de parafina. Pôde-se concluir que o modelo utilizado no estudo se ajusta bem à cristalização não isotérmica de parafina em sistemas complexos como óleo pesado.
- No que se refere aos valores de TIAC calculados pelo método de Ozawa e através de testes reológicos, utilizando a equação de Arrhenius, conclui-se que a obtenção da TIAC por reologia é mais prática, pois requer uma simples linearização dos dados obtidos nos testes reológicos, já o método de Ozawa exige um maior tratamento matemático. Em ambos os métodos utilizados, não foi observado redução na TIAC com a adição do LCC.
- O comportamento do fenômeno de parafinação em óleo pesado é modificado em presença de LCC, visto que houve uma redução do valor da energia de ativação de fluxo com o aumento da concentração de LCC e valores de energias de ativação menores indicam um menor teor de cera de parafina.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para trabalhos futuros, seguem os estudos, a saber:

- Avaliar a influência do LCC no comportamento de parafinação de óleo na presença de sais;
- Descrever o processo de cristalização de parafina utilizando mais de um modelo cinético para cristalização não isotérmica e em sistemas não homogêneos e comparar os resultados obtidos;
- Analisar o comportamento da morfologia do precipitado de petróleo pesado na presença do LCC;
- Analisar a composição (completa) do petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMED, J., LUCIANO, G., SCHIZZI, I., ARFAT, Y. A., MAGGIORE, S., E THAI, T. L. A. Non-isothermal crystallization behavior, rheological properties and morphology of poly (ϵ -caprolactone)/graphene oxide nanosheets composite films. **Thermochimica Acta**, 659, 96-104, 2018.

AIYEJINA, A.; CHAKRABARTI, D. P.; PILGRIM, A.; SASTRY, M. K. S. Wax formation in oil pipelines: A critical review. **International journal of multiphase flow**, v. 37, n. 7, p. 671-694, 2011.

ALCAZAR-VARA, L A; BUENROSTRO-GONZALEZ, E. Characterization of the wax precipitation in Mexican crude oils. **Fuel processing technology**, v. 92, n. 12, p. 2366-2374, 2011.

AL-SABAGH, A. M., EL-HAMOULY, S. H., KHIDR, T. T., EL-GHAZAWY, R. A., & HIGAZY, S. A. Preparation the esters of oleic acid-maleic anhydride copolymer and their evaluation as flow improvers for waxy crude oil. **Journal of Dispersion Science and Technology**, 34(11), 1585-1596, 2013

ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, **Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural – Circulação Externa**. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 08 Mar. 2017. ANP, 2017

ANP. Portaria n. 009, de 21 de Janeiro de 2000. Dispõe o Regulamento Técnico de Reservas de Petróleo e Gás Natural.

AVRAMI, M. Kinetics of phase change. I General theory. **The Journal of Chemical Physics**, v. 7, n. 12, p. 1103-1112, 1939.

AZIZ, M S. A; NAGUIB, H F.; SAAD, G R. Non-isothermal crystallization kinetics of bacterial poly (3-hydroxybutyrate) in poly (3-hydroxybutyrate-co-butylene adipate) urethanes. **Thermochimica Acta**, v. 591, p. 130-139, 2014.

BASSANE, J. F. P.; SAD, C.M.S.; NETO, D.M.C.; SANTOS, F.D.; SILVA, M.; TOZZI, F.C.; FILGUEIRAS, P.R.; CASTRO, E.V.R.; ROMÃO, W. Study of the effect of temperature and gas condensate addition on the viscosity of heavy oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 142, p. 163-169, 2016.

CALCAGNO, C I W. Estudo da Morfologia, do Comportamento de Cristalização e das Propriedades Mecânicas de Nanocompósitos de PET e PP/PET com Montmorilonita. 2007.

CANEVAROLO, J S V . **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2 ed. São Paulo: Artliber, 2006. 277 p.

CHALA, G T.; SULAIMAN, S A.; JAPPER-JAAFAR, A. Flow start-up and transportation of waxy crude oil in pipelines-A review. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, 2017.

DI LORENZO, M. L.; SILVESTRE, C. Non-isothermal crystallization of polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 24, n. 6, p. 917-950, (1999).

EDOGA, M O; FADIPE, L; EDOGA, R N. Extraction of polyphenols from cashew nut shell. **Leonardo Electronic Journal of Practices and Technologies**, v. 9, p. 107-112, 2006.

GROFFE, D., GROFFE, P., TAKHAR, S., ANDERSEN, S. I., STENBY, E. H., LINDELOFF, N., & LUNDGREN, M. A wax inhibition solution to problematic fields: a chemical remediation process. **Petroleum science and technology**, v. 19, n. 1-2, p. 205-217, 2001.

GUO, K; LI, H; YU, Z. In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. **Fuel**, v. 185, p. 886-902, 2016.

HAMMAMI, A., & MEHROTRA, A. K. Non-isothermal crystallization kinetics of n-paraffins with chain lengths between thirty and fifty. *Thermochimica acta*, 211, 137-153, 1992.

HARUN, A., AB LAH, N. K. I. N., HASSAN, Z., HUSIN, H. An Overview of Wax Crystallization, Deposition Mechanism and Effect of Temperature & Shear. In: **Industrial Engineering, Management Science and Application (ICIMSA), 2016 International Conference on. IEEE**, 2016. p. 1-5.

HOFFMANN, R; AMUNDSEN, L. Influence of wax inhibitor on fluid and deposit properties. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 107, p. 12-17, 2013.

ILYIN, S. O., ARININA, M. P., POLYAKOVA, M. Y., KULICHIKHIN. Rheological comparison of light and heavy crude oils. **Fuel**, v. 186, p. 157-167, 2016.

JAPE, S P; DESHPANDE, V D. Nonisothermal crystallization kinetics of nylon 66/LCP blends. **Thermochimica Acta**, v. 655, p. 1-12, 2017.

JAPPER-JAAFAR, A.; BHASKORO, P. T.; MIOR, Z. S. A new perspective on the measurements of wax appearance temperature: Comparison between DSC, thermomicroscopy and rheometry and the cooling rate effects. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 147, p. 672-681, 2016.

KARAN, K., RATULOWSKI, J., e GERMAN, P. Measurement of waxy crude properties using novel laboratory techniques. In: **SPE annual technical conference and exhibition**. Society of Petroleum Engineers, 2000.

KELLAND, M A. **Production chemicals for the oil and gas industry**. 2 ed. New York, CRC press, 2014. p.

KÖK, M V; VARFOLOMEEV, M A.; NURGALIEV, D K. Wax appearance temperature (WAT) determinations of different origin crude oils by differential scanning calorimetry. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 168, p. 542-545, 2018.

KOVRIGIN, L.; KUKHARCHUK, I. Automatic control system for removal of paraffin deposits in oil well in permafrost region by thermal method. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 115, p. 116-121, 2016.

KRALOVA, I., SJÖBLOM, J., ØYE, G., SIMON, S., GRIMES, B. A., e PASO, K.. Heavy crude oils/particle stabilized emulsions. **Advances in colloid and interface science**, v. 169, n. 2, p. 106-127, 2011.

LEIROZ, A. T., AZEVEDO, L. F. Paraffin deposition in a stagnant fluid layer inside a cavity subjected to a temperature gradient. **Heat transfer engineering**, v. 28, n. 6, p. 567-575, 2007.

MANDELKERN, L. **Crystallization Process Systems**. New York: McGraw-Hill, 1964.

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

MAZZETTO, S E; LOMONACO, D; MELE, G. Óleo da castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. Cashew nut oil: opportunities and challenges in the context of sustainable industrial development. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 732-741, 2009.

OZAWA, T. Kinetics of non-isothermal crystallization. **Polymer**, v. 12, n. 3, p. 150-158, 1971.

PASO, K.; KALLEVIK, H.; SJOBLOM, J. Measurement of wax appearance temperature using near-infrared (NIR) scattering. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 10, p. 4988-4994, 2009.

PEPPAS, Nikolaos A.; HANSEN, Paula J. Crystallization kinetics of poly (vinyl alcohol). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 27, n. 12, p. 4787-4797, 1982

RIDZUAN, N.; ADAM, F.; YAACOB, Z. Evaluation of the inhibitor selection on wax deposition for Malaysian crude oil. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 4, p. 366-371, 2016.

RODRIGUES, F. H. A., FEITOSA, J., RICARDO, N. M., FRANÇA, F. C. F. D., CARIOCA, J. O. B. Antioxidant activity of cashew nut shell liquid (CNSL) derivatives on the thermal oxidation of synthetic cis-1, 4-polyisoprene. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 17(2), 265-271, 2006.

SANTOS, C M R; DA GRAÇA, D C S; CARDOSO, G. Modificação de celulose e avaliação da sua ação no fenômeno de parafinação em petróleo. **Scientia Plena**, v. 12, n. 5, 2016.

SHASHIDHARA, G. M.; PRADEEPA, K. G. Isothermal crystallization of Polyamide 6/Liquid natural rubber blends at high under cooling. **Thermochimica Acta**, v. 578, p. 1-9, 2014.

SONWAI, S; PODCHONG, P; ROUSSEAU, Dérick. Crystallization kinetics of cocoa butter in the presence of sorbitan esters. **Food chemistry**, v. 214, p. 497-506, 2017.

SUN, H., LEI, X., SHEN, B., ZHANG, H., LIU, J., LI, G., & WU, D. Rheological properties and viscosity reduction of South China Sea crude oil. **Journal of Energy Chemistry**, 2017.

TABORDA, E. A., ALVARADO, V., FRANCO, C. A., & CORTÉS, F. B. Rheological demonstration of alteration in the heavy crude oil fluid structure upon addition of nanoparticles. **Fuel**, v. 189, p. 322-333, 2017.

TAHERI-SHAKIB, J., RAJABI-KOCHI, M., KAZEMZADEH, E., NADERI, H., & SHEKARIFARD, A. A comprehensive study of the impact of wax compositions on the wax appearance temperature (WAT) of some Iranian crude oils: an experimental investigation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, 165, 67-80, 2018.

TARANEH, J. B., RAHMATOLLAH, G., HASSAN, A., & ALIREZA, D. Effect of wax inhibitors on pour point and rheological properties of Iranian waxy crude oil. **Fuel processing technology**, v. 89, n. 10, p. 973-977, 2008.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência, 2001. 270 p.

TIWARY, D., & MEHROTRA, A. K. Measurement of Rheological Properties of Highly Paraffinic" Waxy" Mixtures. In: **Canadian International Petroleum Conference**. Petroleum Society of Canada, 2002.

TOWLER, B F.; REBBAPRAGADA, S. Mitigation of paraffin wax deposition in cretaceous crude oils of Wyoming. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 45, n. 1-2, p. 11-19, 2004.

TREVISAN, O. V., FRANÇA, F. A., OKABE, C. A., LISBOA, A. C. Elements of a heavy oil technology development program. **Terrae**, v. 6, p. 21-29, 2009.

WANG, L., ZHANG, F., BAI, Y., & DING, L. Non-isothermal melt-crystallization kinetics of poly (ethylene terephthalate-co-sodium-5-sulfo-iso-phthalate). **Thermochimica Acta**, v. 645, p. 43-49, 2016.

WANG, W; HUANG, Q. Prediction for wax deposition in oil pipelines validated by field pigging. **Journal of the Energy Institute**, v. 87, n. 3, p. 196-207, 2014.

WEI, B., LU, L., LI, H., & XUE, Y. Novel wax-crystal modifier based on β -cyclodextrin: Synthesis, characterization and behavior in a highly waxy oil. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 43, p. 86-92, 2016.

VEDHARAJ, S., VALLINAYAGAM, R., YANG, W. M., SARAVANAN, C. G., & ROBERTS, W. L. (2016). Synthesis and utilization of catalytically cracked cashew nut shell liquid in a diesel engine. **Experimental Thermal and Fluid Science**, 70, 316-324.

VISINTIN, R. F., LAPASIN, R., VIGNATI, E., D'ANTONA, P., e LOCKHART, T. P. Rheological behavior and structural interpretation of waxy crude oil gels. **Langmuir**, v. 21, n. 14, p. 6240-6249, 2005.

YANG, F., ZHAO, Y., SJÖBLOM, J., LI, C., PASO, K. G.. Polymeric wax inhibitors and pour point depressants for waxy crude oils: A critical review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 36, n. 2, p. 213-225, 2014.

YE, D. Z., ZHANG, X., GU, S., ZHOU, Y., & XU, W. Non-isothermal crystallization kinetics of eucalyptus lignosulfonate/polyvinyl alcohol composite. *International journal of biological macromolecules*, 97, 249-257, 2017.

ZOUGARI, M I.; SOPKOW, T. Introduction to crude oil wax crystallization kinetics: process modeling. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 46, n. 4, p. 1360-1368, 2007.

ZHU, T; WALKER, J A.; LIANG, J. **Evaluation of wax deposition and its control during production of Alaska north slope oils**. University of Alaska, 2008.

APÊNDICE A - Cristalinidade relativa

Tabela 6 – Cristalinidade relativa, X(T), em função da variação de temperatura para diferentes taxas de resfriamento (óleo puro)

5°C/min		3°C/min		1°C/min	
X(T)	Temperatura	X(T)	Temperatura	X(T)	Temperatura
51,9	0,02	49,76	0,02	48,28	0,02
49,96	0,04	48,51	0,04	47,89	0,04
49,3	0,06	48,01	0,06	47,21	0,06
48,81	0,08	47,64	0,08	46,58	0,08
48,46	0,1	47,34	0,1	46,26	0,1
48,14	0,15	47,08	0,15	46,01	0,15
47,54	0,2	46,54	0,2	45,53	0,2
47,03	0,25	46,12	0,25	45,09	0,25
46,6	0,3	45,73	0,3	44,54	0,3
46,23	0,35	45,38	0,35	44,26	0,35
45,87	0,4	45,06	0,4	44,08	0,4
45,55	0,45	44,77	0,45	43,72	0,45
45,24	0,5	44,49	0,5	43,43	0,5
44,94	0,55	44,21	0,55	43,18	0,55
44,65	0,6	43,94	0,6	42,88	0,6
44,36	0,65	43,67	0,65	42,62	0,65
44,08	0,7	43,41	0,7	42,32	0,7
43,79	0,75	43,15	0,75	42,11	0,75
43,5	0,8	42,88	0,8	41,94	0,8
43,18	0,85	42,59	0,85	41,44	0,85
42,85	0,9	42,27	0,9	41,08	0,9
42,46	0,92	41,9	0,92	40,65	0,92
42,29	0,94	41,75	0,94	40,91	0,94
42,1	0,96	41,6	0,96	40,76	0,96
41,87	0,98	41,4	0,98	40,56	0,98
41,57	1	41,15	1	40,35	1

Tabela 7 – Cristalinidade relativa, X(T), em função da variação de temperatura para diferentes taxas de resfriamento (óleo + 20 ppm de LCC)

5°C/min		3°C/min		1°C/min	
X(T)	Temperatura	X(T)	Temperatura	X(T)	Temperatura
0,02	50,23	0,02	51,55	0,02	51,35
0,04	49,1	0,04	49,96	0,04	49,37
0,06	48,64	0,06	49,3	0,06	48,72
0,08	48,3	0,08	48,84	0,08	48,22
0,1	48,02	0,1	48,44	0,1	47,81
0,15	47,78	0,15	48,11	0,15	47,46
0,2	47,28	0,2	47,46	0,2	46,79
0,25	46,85	0,25	46,93	0,25	46,25
0,3	46,47	0,3	46,49	0,3	45,76
0,35	46,12	0,35	46,08	0,35	45,34
0,4	45,79	0,4	45,7	0,4	44,97
0,45	45,49	0,45	45,36	0,45	44,63
0,5	45,18	0,5	45,04	0,5	44,32
0,55	44,9	0,55	44,74	0,55	44,01
0,6	44,63	0,6	44,43	0,6	43,72
0,65	44,36	0,65	44,14	0,65	43,43
0,7	44,09	0,7	43,85	0,7	43,15
0,75	43,82	0,75	43,55	0,75	42,88
0,8	43,54	0,8	43,25	0,8	42,6
0,85	43,25	0,85	42,94	0,85	42,32
0,9	42,93	0,9	42,62	0,9	42
0,92	42,57	0,92	42,24	0,92	41,65
0,94	42,4	0,94	42,07	0,94	41,5
0,96	42,23	0,96	41,9	0,96	41,31
0,98	42,01	0,98	41,68	0,98	41,11
1	41,72	1	41,4	1	40,85

Tabela 8 – Cristalinidade relativa, X(T), em função da variação de temperatura para diferentes taxas de resfriamento (óleo + 60 ppm de LCC)

5°C/min		3°C/min		1°C/min	
X(T)	Temperatura	X(T)	Temperatura	X(T)	Temperatura
49,37	0,02	50,12	0,02	48,25	0,02
48,29	0,04	48,79	0,04	47,1	0,04
47,86	0,06	48,26	0,06	46,67	0,06
47,54	0,08	47,83	0,08	46,36	0,08
47,28	0,1	47,52	0,1	46,16	0,1
47,04	0,15	47,24	0,15	45,92	0,15
46,54	0,2	46,65	0,2	45,41	0,2
46,11	0,25	46,17	0,25	45,04	0,25
45,75	0,3	45,75	0,3	44,67	0,3
45,41	0,35	45,38	0,35	44,35	0,35
45,09	0,4	45,04	0,4	44,08	0,4
44,78	0,45	44,71	0,45	43,82	0,45
44,51	0,5	44,4	0,5	43,53	0,5
44,23	0,55	44,11	0,55	43,3	0,55
43,97	0,6	43,81	0,6	43,06	0,6
43,7	0,65	43,53	0,65	42,83	0,65
43,42	0,7	43,25	0,7	42,57	0,7
43,15	0,75	42,97	0,75	42,35	0,75
42,87	0,8	42,68	0,8	42,1	0,8
42,58	0,85	42,38	0,85	41,85	0,85
42,27	0,9	42,06	0,9	41,57	0,9
41,91	0,92	41,7	0,92	41,26	0,92
41,74	0,94	41,54	0,94	41,11	0,94
41,56	0,96	41,37	0,96	40,97	0,96
41,33	0,98	41,17	0,98	40,79	0,98
41,03	1	40,92	1	40,53	1