



Estudo Fundamental Sobre Os Mecanismos Envolvidos Na Deposição de Parafinas

Palavras-Chave: Parafina, Microscopia, Cristais, Taxa de Resfriamento, Morfologia

Autores(as):

João Victor Guiguelmin dos Santos, CEPETRO – UNICAMP

Matheus Nicácio, FEM - CEPETRO – UNICAMP

Letícia Bizarre, CEPETRO – UNICAMP

Gabrielli Nunes Clímaco, CEPETRO – UNICAMP

Ivanei F. Pinheiro, CEPETRO – UNICAMP

Prof^(a). Dr^(a). Vanessa Cristina Bizotto Guersoni, CEPETRO – UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A deposição de parafina em oleodutos é um dos principais desafios enfrentados pela indústria petrolífera, pois, durante a extração de petróleo, há uma redução de temperatura devido à troca de calor com o ambiente [1]. Quando a temperatura do óleo está abaixo de sua TIAC (Temperatura de aparecimento dos cristais) ocorre a nucleação, crescimento e precipitação dos cristais de parafina, que se acumulam formando depósitos na tubulação [2,3]. Como resultado, o fluxo de óleo é prejudicado, requerendo um aumento na frequência da limpeza, diminuindo a vida útil dos equipamentos e aumentando os gastos operacionais [1].

A morfologia dos cristais e a taxa de resfriamento são fatores que afetam diretamente a viscosidade do fluido, e conseqüentemente na sua deposição [1]. A parafina costuma ser dividida em duas classes - macro e microparafina. A macroparafina é composta por hidrocarbonetos contendo 18 a 40 carbonos, sendo constituída predominantemente por alcanos lineares, apresentando cristais de aspecto físico fino e alongado, com uma maior tendência para se aglomerar e formar depósitos. Já a microparafina possui maior conteúdo de isoparafinas e cicloalcanos, apresentando maior peso molecular e cristalizando em temperaturas mais elevadas. O aspecto físico dos cristais da microparafina é caracterizado por serem esféricos e achatados, contribuindo para o aumento da viscosidade [4]. A taxa de resfriamento do fluido também tem um impacto direto no tamanho e quantidade de cristais. Processos com uma taxa de resfriamento mais rápida podem formar maior quantidade de cristais, porém de menor tamanho, enquanto taxas mais lentas produzem cristais maiores, porém em menor quantidade [4,5]. Para entender melhor os mecanismos de deposição, é fundamental analisar a razão de aspecto desses cristais, isto é, a relação entre suas dimensões, altura e largura [6].

Diante disso, este trabalho tem como objetivo analisar morfologicamente o comportamento dos cristais de parafina em diferentes composições e temperatura, desenvolvendo e aprimorando técnicas de microscopia e de tratamento de imagens, visando obter imagens de maior qualidade e precisão, para auxiliar no estudo e compreensão dos mecanismos de deposição.

METODOLOGIA:

Para a metodologia, foram realizadas duas etapas experimentais e de tratamento de imagens, ambas utilizando um microscópio óptico Leica DM-2700 M e o software ImageJ. Primeiramente, foram preparadas 3 soluções contendo solvente E-75, sendo a primeira constituída de 10% (m/m) de macroparafina, seguida da segunda constituída de 10% (m/m) de microparafina e da terceira solução

sendo uma mistura de igual proporção de macro e microparafina a uma concentração final de 10% (m/m). Todas as amostras foram preparadas com uma quantidade total de 10g, sendo 1 g de parafina e 9 g de solvente E-75. Após o preparo das soluções, as amostras foram acondicionadas em estufa a 70°C por, pelo menos, 2 horas para eliminação do histórico térmico e completa solubilização dos cristais [6]. Alíquotas de 5µL foram coletadas e depositadas rapidamente em lâminas, e cobertas com lamínulas previamente limpas com álcool etílico. Foram realizadas rampas de temperatura, variando de 70 até 15°C, para as taxas de 0.5, 1 e 3°C/min, com captura de imagens a cada 5°C. Esse experimento foi realizado em triplicata e as imagens foram tratadas no ImageJ, com a conversão para a escala micrométrica.

Na segunda etapa, foram aprimoradas algumas técnicas experimentais, de microscopia e de tratamento de imagens. Inicialmente foi escolhida uma amostra de 10% (m/m) de macroparafina para a análise, em duplicata, seguindo o mesmo procedimento experimental anterior. Entretanto, as lâminas e lamínulas foram submetidas a processos de limpeza rigorosos, sendo imersas por 20 minutos em banho ultrassônico a 40°C com solução de 10% (m/m) de água deionizada e detergente. Posteriormente, foram mergulhadas em etanol e secas, as lâminas com pano e as lamínulas com ar comprimido. A aquisição de imagens foi realizada utilizando o método de iluminação de Kohler e cross-polarização, que proporcionam imagens com iluminação uniforme e contraste entre o fundo e os cristais, já que estes são birrefringentes e anisotrópicos [7,8]. Além disso, a lâmina foi posicionada de forma que a região central da lamínula ficasse alinhada com o campo de visão da câmera, evitando efeitos de borda que interferissem na morfologia dos cristais [6]. Já no software ImageJ, foram testados níveis de contraste e diferentes filtros nas imagens, evidenciando o aparecimento de cristais para facilitar a utilização da ferramenta *threshold* na obtenção dos dados sem nenhuma interferência de sujeiras e ruídos.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Para o primeiro método experimental, foi possível analisar o comportamento morfológico dos cristais de parafina em diferentes composições e taxas de resfriamento. As imagens obtidas revelam variações significativas na quantidade, tamanho e formato dos cristais. A seguir, são apresentadas imagens de microscopia de cada condição analisada no teste 2 das triplicatas.

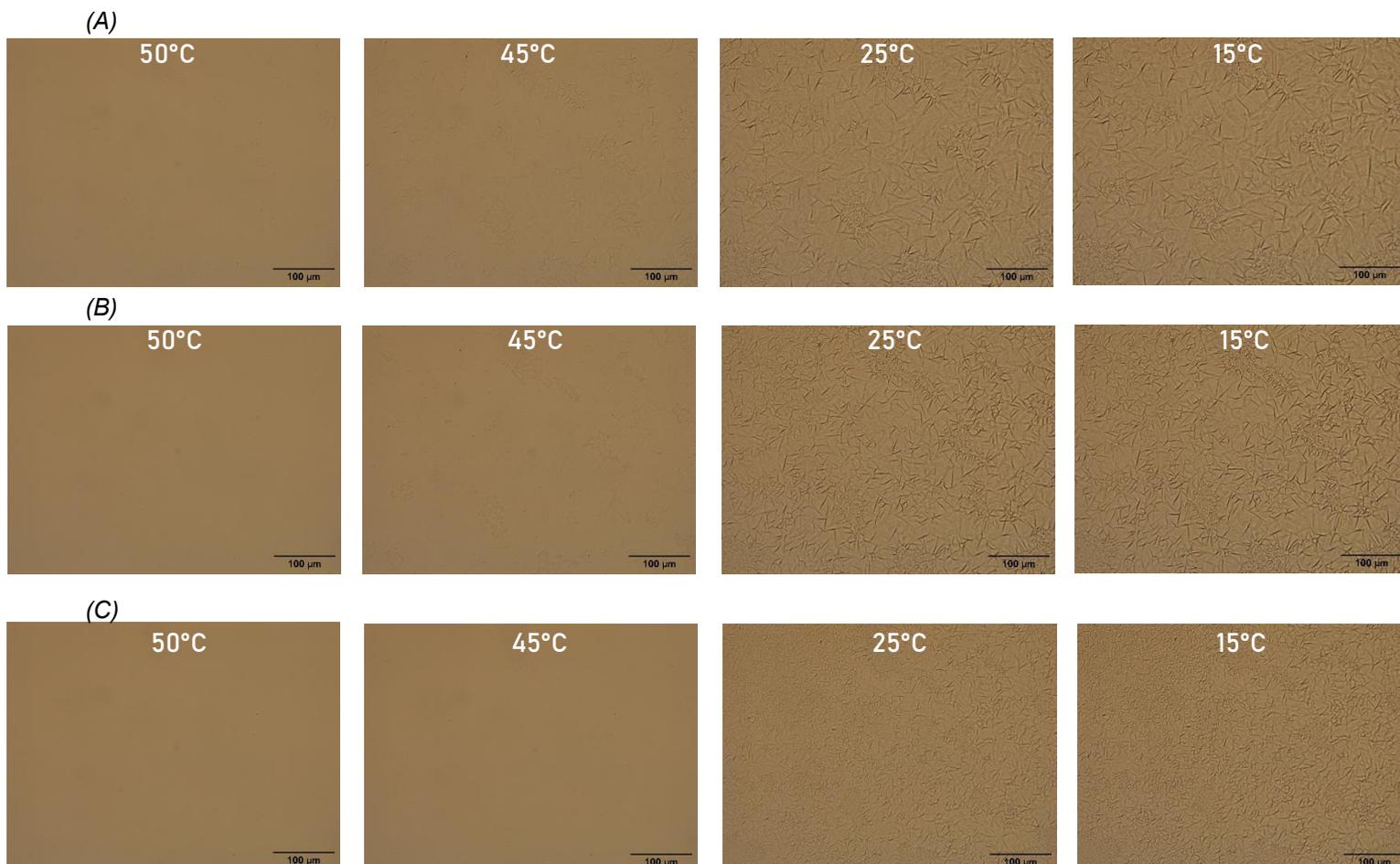


Figura 1: Imagens dos cristais de macroparafina 10% nas taxas de (A) 0.5 (B) 1 e (C) 3°C/min.

Ao observar as imagens da Figura 1, nota-se o início de formação de cristais entre 45-50°C. A partir de 25°C, a morfologia da macroparafina 10% são mais evidenciadas, mostrando cristais com aspecto fino e alongados [4].

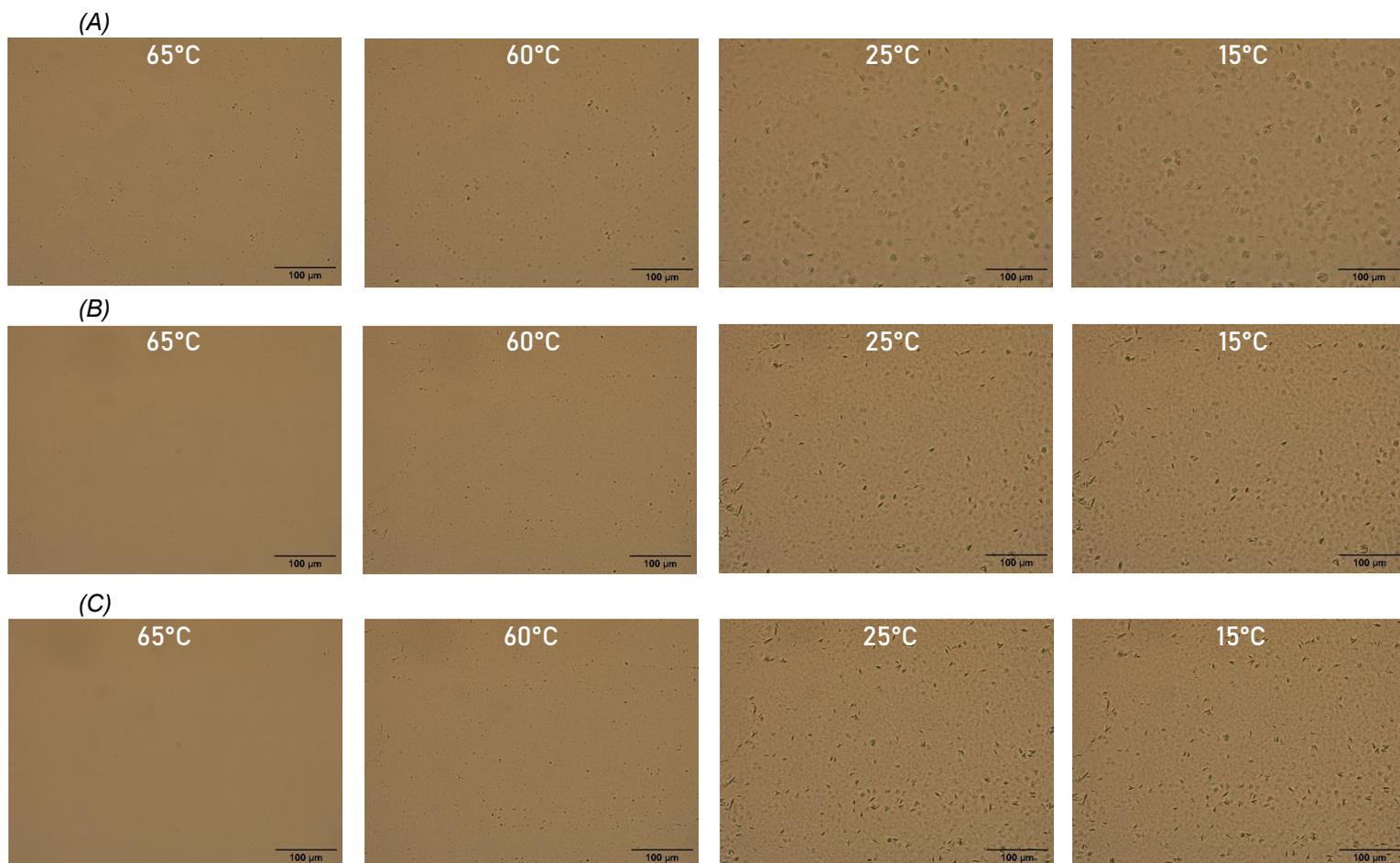
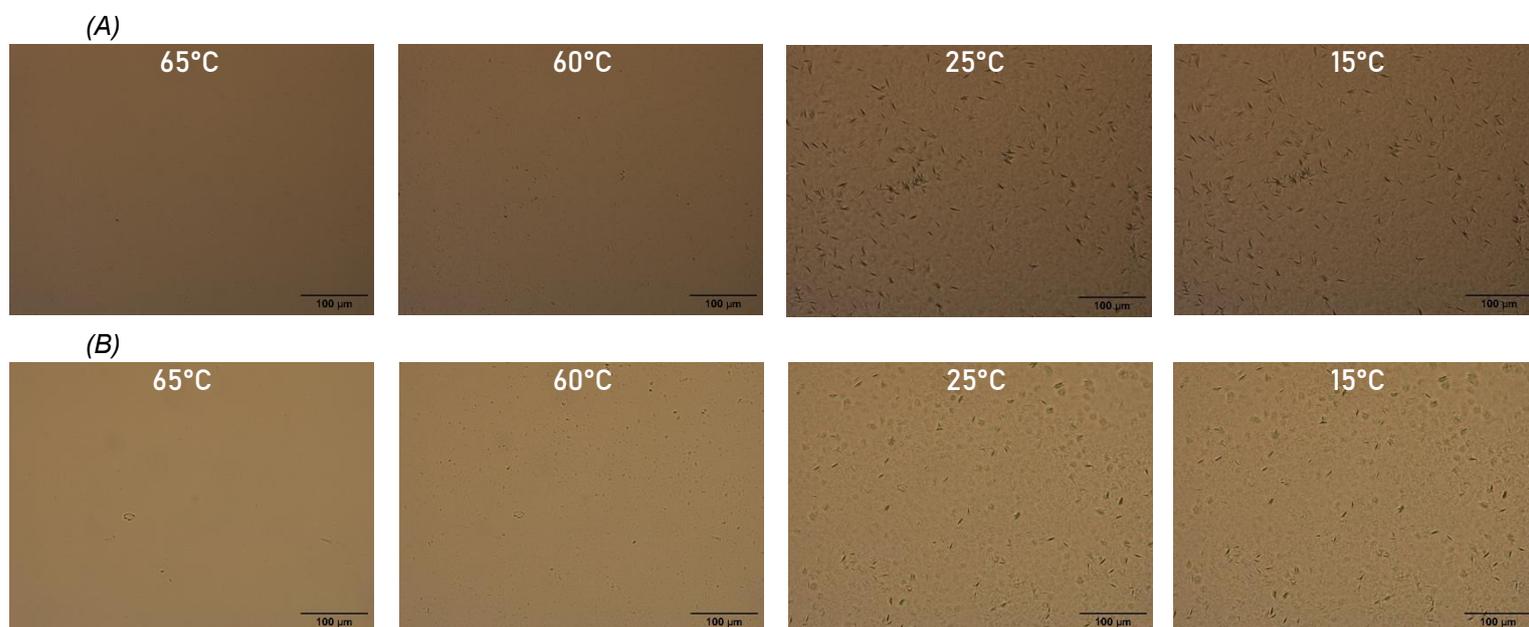


Figura 2: Imagens dos cristais de microparafina 10% nas taxas de (A) 0.5 (B) 1 e (C) 3°C/min.

Para amostra de microparafina 10% (Figura 2), o início do crescimento de cristais foi observado entre 60-65°C. Em temperaturas mais baixas, a morfologia dos cristais é evidenciada, mostrando formato mais ovalado e achatados [4].



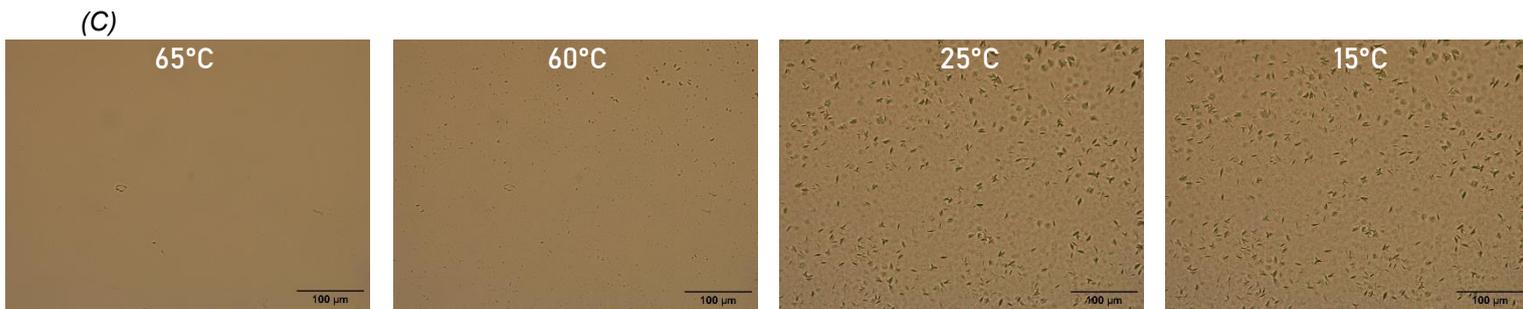


Figura 3: Imagens dos cristais da mistura de macro 5% e microparafina 5% nas taxas de (A) 0.5 (B) 1 e (C) 3°C/min.

Por fim, a mistura de parafinas (Figura 3), mostrou crescimento entre 60-65°C. Em temperaturas mais baixas, a morfologia dos cristais tornou-se mais evidente, sendo possível observar as características combinadas das duas parafinas.

Também é possível observar que a taxa de resfriamento mostrou influência direta na morfologia e densidade dos cristais formados. Em taxas mais lentas (0.5°C/min), observaram-se cristais maiores, mais alongados e bem definidos, resultado do maior tempo disponível para crescimento. Por outro lado, em taxas mais rápidas (3°C/min), a nucleação ocorreu de forma mais intensa, gerando maior número de cristais, porém menores [4,5].

Dando continuidade à análise, o segundo módulo experimental foi desenvolvido com foco em melhorias na qualidade e no tratamento das imagens de parafina, aplicando novos métodos de microscopia e limpeza, juntamente com novos tipos de filtragem e níveis de contraste com o ImageJ. A seguir, são apresentados os resultados obtidos a partir desse aprimoramento.

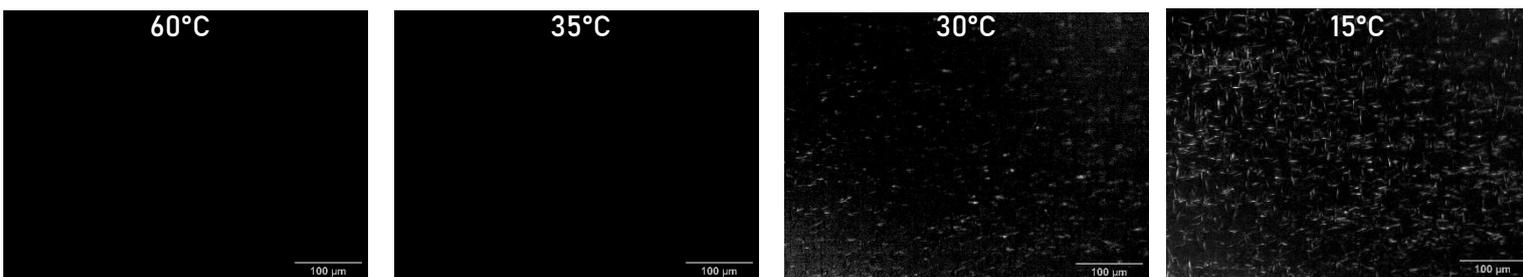


Figura 4: Imagens de cristais da amostra de macroparafina 10% com método de cross-polarização e iluminação de Kohler na taxa de 3°C/min.

Ao observar as imagens da Figura 4, nota-se o aparecimento de cristais entre 30-35°C. Em temperaturas mais baixas, a morfologia do cristal de macroparafina se tornou mais evidente, sendo finos e alongados. A comparação entre os dois métodos experimentais e de tratamento de imagens (Figura 1 e 4) para a macroparafina 10% na taxa de 3°C/min revela diferenças no começo do aparecimento de cristais. Apesar disso, a morfologia dos cristais permanece semelhante, revelando o mesmo aspecto físico dos cristais. Além disso, a cross-polarização mostrou eficaz na visualização dos cristais, proporcionando maior contraste e detalhamento morfológico da parafina.

CONCLUSÕES:

O presente estudo permitiu analisar a formação dos cristais de parafina em diferentes composições e taxas de resfriamento, evidenciando a influência desses parâmetros na morfologia e quantidade de cristais. As análises mostraram que a macroparafina tende a formar cristais mais finos e alongados, enquanto a microparafina apresenta cristais mais largos e achatados. A mistura das duas proporcionou características intermediárias, com o início do aparecimento de cristais similares com a microparafina [4]. Além disso, foi possível observar que taxas de resfriamento mais lentas favoreceram o aparecimento de cristais maiores e mais definidos, enquanto taxas mais rápidas formam uma maior quantidade de núcleos, porém com cristais menores [4,5].

A comparação entre os dois métodos experimentais utilizados revelou diferenças significativas. O segundo método, com melhorias nos processos de limpeza, iluminação homogênea de Kohler e uso

de cross-polarização, permitiu visualizar o aparecimento de cristais entre 30-35°C, enquanto o primeiro método surgiu entre 45-50°C. Além disso, com a limpeza rigorosa das lâminas e lamínulas, aliada aos ajustes de cross-polarização, controle de contraste e utilização de novos filtros, contribuiu para um tratamento de imagens mais eficientes. Esses aprimoramentos facilitaram o uso da ferramenta *threshold* do ImageJ, favorecendo a extração de dados e reduzindo interferências de ruídos e sujeiras presentes na amostra.

Portanto, os avanços metodológicos empregados foram fundamentais para aumentar a precisão das análises morfológicas da parafina, possibilitando uma caracterização mais detalhada e consistente de seus cristais. Além disso, a adoção contínua de novas técnicas e a melhoria dos métodos aplicados são essenciais para garantir resultados cada vez mais confiáveis e aprofundar o conhecimento sobre os fenômenos envolvidos.

BIBLIOGRAFIA

1. **VAN DER GEEST, C.; MELCHUNA, A.; BIZARRE, L.; BANNWART, A. C.; GUERSONI, B.** *Critical review on wax deposition in single-phase flow*. *Fuel*, v. 293, p. 120358, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.120358>.
2. **MARINHO, Thiago O.; DE OLIVEIRA, Márcia C. K.; NELE, Márcio.** Experimental investigation of the rheology and crystal morphology of model waxy oils under gelling conditions. *Energy & Fuels*, v. 33, n. 10, p. 9604–9618, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b01972>.
3. **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*, v. 165, p. 67–80, 2018.
4. **LIGEIRO, T.; BANNWART, A. C.; VAN DER GEEST, C.; GUERSONI, V. C. B.** Beyond the wax concentration: How micro/macro wax ratios change thermal, rheological, and morphological properties. *Energy & Fuels*, v. 37, n. 16, p. 16345-16353, 2023.
5. **HAJ-SHAFIEI, Samira et al.** In-situ monitoring of paraffin wax crystal formation and growth. *Crystal Growth & Design*, v. 19, n. 5, p. 2830–2837, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.9b00052>.
6. **SOEDARMO, A. A.; DARABOINA, N.; LEE, H. S.; SARICA, C.** Microscopic study of wax precipitation under static conditions. *Energy & Fuels*, v. 30, n. 2, p. 954–961, 2016.
7. **DAVIDSON, M. W.; ABRAMOWITZ, M.** Optical Microscopy. *National High Magnetic Field Laboratory*, The Florida State University; Olympus America, Inc. Disponível em: <http://microscopy.fsu.edu>.
8. **GUIMARÃES, André S. et al.** Prediction of yield stress of waxy gels in pipelines using scaling theory and crystallization kinetics. *Geoenergy Science and Engineering*, v. 226, p. 211791, 2023. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.geoen.2023.211791>.