

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da Influência de Campos Magnéticos
nas Propriedades Reológicas de Petróleos**

Autor: José Luiz Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard

Itajubá, 8 de março de 2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da Influência de Campos Magnéticos
nas Propriedades Reológicas de Petróleos**

Autor: José Luiz Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard

Curso: Mestrado em Materiais para Engenharia

Área de Concentração: Não-metals

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia

Itajubá, 8 de março de 2010

M.G. – Brasil

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA
ENGENHARIA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Estudo da Influência de Campos Magnéticos
nas Propriedades Reológicas de Petróleos**

Autor: José Luiz Gonçalves

Orientador: Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard

Composição da Banca Examinadora:

Prof^a. Dr^a. Gloria Maria Santos Lucas – GORCEIX/PETROBRAS

Prof. Dr. Demetrio Artur Werner Soares – ICE/UNIFEI

Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard – ICE/UNIFEI

Dedicatória

À minha esposa Nicole Parreira

Agradecimentos

Ao amigo e Professor, Dr. Antônio José Faria Bombard, por aceitar esse tema, um tanto desafiador. Muito obrigado pelas palavras amigas e por todo o apoio. Seus ensinamentos serão lembrados o resto de minha vida.

Ao Programa de Recursos Humanos – PRH16/UNIFEI, em especial à Prof^a. Helga Gonzaga Martins, pelo incentivo de participações em eventos e dicas valiosas na elaboração deste trabalho.

À minha esposa, Nicole Parreira, pelo amor e compreensão de sempre.

Aos meus pais, pela confiança e por sempre acreditarem em mim.

Ao Professor Dr. Demetrio Artur Werner Soares, pelo uso do eletroímã e pelos valiosos ensinamentos. Obrigado por tudo.

Aos Professores Marcos Aurélio de Souza e Luiz Fernando Barca (Instituto de Engenharia Mecânica – UNIFEI), pelas preciosas dicas e informações. Também, por ter fornecido parte das amostras de petróleo.

À Dr^a. Gloria Maria Santos Lucas (CENPES), pelo acompanhamento dos experimentos e pelo fornecimento de algumas amostras de petróleo.

Ao Eng. Nelson de Oliveira Rocha (CENPES), pelo fornecimento de amostras e por ter direcionado nossos primeiros passos, meu muito obrigado.

Aos Professores Dr. Manoel Ribeiro da Silva (ICE-UNIFEI) e Dr. Roberto Kleber Pirota (IF-UNICAMP), pelas medidas de magnetização.

À Prof^a. Dr^a. Maria Izabel Maretti Silveira Bueno (UNICAMP), pela agradável recepção, e pelas medidas de espectroscopia de fluorescência de raios X (FRX).

À Prof^a. Dr^a. Glaucia Braz de Alcantara (Universidade Federal de Goiás), pela inestimável colaboração e pelas medidas de ressonância magnética nuclear (RMN).

Ao Prof. Dr. Fernando Pelegrini (Universidade Federal de Goiás) por ter me acolhido tão bem, e pelos ensinamentos durante as medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Aos amigos e colegas de mestrado, Andreas Nascimento, Pedro Duarte Antunes, Juvêncio Bezerra Loiola, Roberta Moraes Martins, Fernanda Bento Borges, Celso Antônio da Silveira, Aldo de Oliveira Silva e Adriana Damaceno, pelas inúmeras ajudas nas partes teóricas e experimentais.

Aos amigos e companheiros da Casa Amarela, Vitim, Kebrado, Tosco, Cabeludo, Santiago, Pedro, etc. Obrigado pelos momentos de descontração, churrascos e alegrias.

*Quando a gente acha que tem todas as respostas,
vem a vida e muda todas as perguntas...*

Luis Fernando Veríssimo

Resumo

GONCALVES, José L. (2010). *Estudo da Influência de Campos Magnéticos nas Propriedades Reológicas de Petróleo.* Itajubá, 97 p. Dissertação de Mestrado. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

Os problemas relacionados à deposição de resina orgânica e ao tratamento de óleos altamente viscosos são conhecidos e vem sendo enfrentados desde os primórdios da indústria de petróleo. Uma vez que a bibliografia deste trabalho relata casos em que campos magnéticos melhoram as qualidades de alguns tipos de óleo, o presente trabalho tentou analisar a influência de campos magnéticos nas propriedades reológicas de 7 amostras de petróleo. Basicamente, estas amostras foram expostas a um campo magnético de 13 kG, por 1 min em uma temperatura próxima de suas temperaturas iniciais de aparecimento de cristais de parafina (TIAC). Suas propriedades reológicas foram analisadas antes e após serem expostas ao campo magnético. Somente uma, das sete amostras estudadas, apresentou uma alteração significativa de suas propriedades reológicas (40% de redução em sua viscosidade). As demais amostras permaneceram inalteradas antes e após serem expostas ao campo magnético de 13 kG, por 1 min. Na tentativa de descobrir o porquê da redução da viscosidade da amostra 1, foram realizadas algumas caracterizações das amostras com a finalidade de compará-las. Os espectros de ^1H RMN indicaram os tipos de hidrocarbonetos predominantes e quais as suas concentrações. As curvas de magnetização obtidas por um magnetômetro de amostras vibrantes (VSM) indicaram a presença de substâncias diamagnéticas e paramagnéticas. Os espectros obtidos por ressonância paramagnética eletrônica (RPE) indicaram a presença de substâncias paramagnéticas e os espectros de Fluorescência de raios X (FRX) indicaram a presença de Br e Sr na amostra 1, os quais não estavam presentes em nenhuma outra amostra.

Os resultados de RMN mostraram que a principal diferença entre a amostra 1 e as demais amostras, foi a concentração de moléculas alifáticas em relação às aromáticas (444,46:1) e a concentração de água (cerca de 10% v/v) na amostra 1. De acordo com relatos de alguns trabalhos, o tipo de petróleo que mais se observa o efeito de redução de viscosidade é o parafínico. Porém, não foram encontradas alterações significativas em nossos resultados, mesmo as amostras apresentando altos teores de parafinas (6% p/p, 11%p/p e 25%p/p). Com base nos resultados apresentados, acreditamos que a parafina pode sim, estar envolvida no processo de alteração das propriedades reológicas de petróleos. Porém, a presença da parafina não deve ser a única razão capaz de promover tais alterações. Algo mais, ainda desconhecido e a explicar, seria o fator responsável pela interação entre os campos magnéticos e as amostras de petróleo, em nível microscópico, capaz de alterar suas propriedades reológicas.

Palavras-chave

Reologia de petróleos; Campos magnéticos; Viscosidade de petróleos; Reologia; Parafinas.

Abstract

GONCALVES, José L. (2010). *Study of Influence of Magnetic Fields on Crude Oil Properties.* Itajubá, 97 p. Master Science Dissertation. Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal de Itajubá.

The problems related to the organic resin accumulation and to the treatment of high viscosity crude oils are well known and have been challenging the petroleum industry since its primordial ones. The literature reports some cases in which magnetic fields improve the quality of some crude oils. The present work tried to analyze the influence of magnetic fields on rheological properties of 7 crude oil samples. These samples were exposed to a magnetic field strength $B = 13$ kG, for 1 min, approximately at their wax appearance temperature (WAT). Their rheological properties were analyzed before and after their exposure to the field. Just one of the seven samples studied presented a significant alteration on its rheological properties (40% viscosity reduction). The rheological properties of other samples remained unaltered before and after being exposed to the 13 kG magnetic field for 1 min. In trying to find out the factor responsible for promoting sample 1's viscosity reduction, some samples were characterized by ^1H nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR); Vibrating Sample Magnetometer (VSM); electron paramagnetic resonance (EPR) and X-ray Fluorescence (XRF). These samples were compared with the others. The spectra of ^1H (NMR) show the types of hydrocarbon molecules and their concentration in samples. The magnetization curves, obtained by VSM, signified the presence of diamagnetic or low paramagnetic substances. The spectra obtained by EPR indicated the presence of paramagnetic substances, and the XRF spectra indicated the presence of Br and Sr in sample 1, which were not present in any other sample. The NMR spectra showed that the main differences between the sample 1

and other samples were the aliphatic/aromatic molecules concentration ratio (444:1), and the water concentration (approximately 10% v/v) on sample 1. According to some works, the types of crude oil which present the most significant reduction of viscosity is the paraffinic one, but, no meaningful alteration was observed on our samples with paraffin content of 6% w/w, 11% w/w and 25% w/w, after being exposed to the magnetic field $B = 13$ kG, for 1 min. Based on these data, we conclude that the paraffin may be involved in the process of alteration of the rheological properties of sample 1, but the presence of paraffin must not be the only reason for the proportionate alteration of sample 1 at the macroscopic level (viscosity as well as viscoelasticity). Something more, unknown yet and also to explain, would be the co-factor responsible for the interaction between the magnetic field and the samples of crude oil in the microscopic level.

Key words

Rheology of crude oil; Magnetic field; Viscosity of crude oil; Paraffin crystallization; Viscoelasticity.

Sumário

LISTA DE FIGURAS	IV
LISTA DE TABELAS	IX
SIMBOLOGIA	X
CAPÍTULO 1	1
INTRODUÇÃO	1
1.1 REOLOGIA	1
1.1.1 Viscosidade	2
1.1.2 Viscoelasticidade	3
1.2 O PETRÓLEO	7
1.2.1 Histórico	7
1.2.2 Composição	7
1.2.3 Classificação	10
1.3 PROBLEMAS CAUSADOS PELA CRISTALIZAÇÃO DA PARAFINA	12
1.4 ALGUNS MÉTODOS CORRETIVOS E PREVENTIVOS	15
1.5 REOLOGIA APLICADA À INDÚSTRIA DE PETRÓLEO	17
1.6 INTERAÇÃO ENTRE PETRÓLEOS E CAMPOS MAGNÉTICOS	19
1.7 OBJETIVOS	21
1.7.1 Objetivo Principal	21
1.7.2 Objetivos Específicos	21

CAPÍTULO 2	22
MATERIAIS E MÉTODOS	22
2.1 AMOSTRAS	22
2.2 PREPARO DAS AMOSTRAS	24
2.3 MEDIDAS NO REÔMETRO	25
2.4 TERMOSTATIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	28
2.4.1 Cella Peltier	28
2.4.2 Banho Termostático	28
2.5 GERAÇÃO DE CAMPOS MAGNÉTICOS	29
2.6 TEMPO DE EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS	30
2.7 ANÁLISE DOS CRISTAIS DE PARAFINA POR MICROSCOPIA ÓPTICA	31
2.8 DETERMINAÇÃO DA TIAC POR REOMETRIA	32
2.9 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO	33
2.10 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)	34
2.11 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)	36
2.12 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)	39
2.13 MICROSCOPIA ÓPTICA	39
CAPÍTULO 3	40
RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
3.1 AVALIAÇÃO DA TIAC POR REOMETRIA	40
3.2 INFLUÊNCIA DE UM CAMPO MAGNÉTICO DE 13 kG NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS AMOSTRAS	46
3.2.1 Amostra 1	46
3.2.2 Amostra 2	51
3.2.3 Amostra 3	52
3.2.4 Amostra 4	54
3.2.5 Amostra 6	55
3.3 O EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO NA FORMAÇÃO DOS CRISTAIS DE PARAFINA	56
3.4 CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO POR RMN	59
3.5 ELEMENTOS DETECTADOS POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X	66

3.6 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO MEDIDAS POR VSM -----	73
3.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO-----	77
3.8 COMPORTAMENTO PARAMAGNÉTICO MEDIDO POR Ressonância paramagnética eletrônica-----	82
CAPÍTULO 4 _____	89
CONCLUSÕES _____	89
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS _____	91

Lista de Figuras

Figura 1. Modelo de fluxo laminar em um líquido. -----	2
Figura 2. Exemplo de uma função tensão de cisalhamento τ_{xy} aplicada pelo reômetro e a função deformação do material γ , defasadas por um ângulo $\delta = 90^\circ$ (fluido puramente viscoso) a uma frequência de oscilação ω . [26] -----	4
Figura 3. a) Parafina; b) Cicloparafina ou molécula naftênica; c) Molécula aromática d) Molécula de asfalteno. [30]-----	9
Figura 4. (a) Problemas causados pela cristalização da parafina e pela deposição de resina orgânica. [53] (b) Deposição de resina orgânica nas paredes do oleoduto. [11]-----	12
Figura 5. Sistema típico de exploração e transporte de petróleo em produção offshore. [52] -	14
Figura 6. Amostras de petróleo confinadas em Erlenmeyers, parafinas e placa de acrílico entre dois ímãs (Nd-Fe-B). -----	24
Figura 7. (a) Reômetro equipado com (b) cela Peltier e cone-placa (50 mm de diâmetro e ângulo 1°).-----	25
Figura 8. Croqui de uma geometria cone-placa utilizada pelo reômetro para medições das propriedades reológicas de materiais. [37] -----	26

Figura 9. Espectrômetro de RMN Bruker Avance III 500. Cortesia de Profa. Dra. Gláucia Braz de Alcantara – IQ/Universidade Federal de Goiás. -----	37
Figura 10. Medida da TIAC da amostra 1 por reometria (45 °C). -----	41
Figura 11. Medida da TIAC da amostra 2 por reometria (29 °C). -----	42
Figura 12. Medida da TIAC da amostra 3 por reometria (39 °C). -----	43
Figura 13. Medida da TIAC da amostra 4 por reometria (41 °C). -----	44
Figura 14. Comportamento da viscosidade da amostra 6 em função da temperatura. Não houve ponto de inflexão da curva. -----	45
Figura 15. TIAC da amostra 1 obtida por reometria antes e após exposição ao campo magnético. -----	46
Figura 16. Viscosidade aparente média da amostra 1 antes, imediatamente após e 150 minutos após sua exposição ao campo magnético. -----	47
Figura 17. Curvas do módulo elástico G' e de perda G'' em função da frequência angular antes e após exposição ao campo magnético, em temperatura constante de 45 °C. -----	49
Figura 18. Curvas da viscosidade complexa da amostra 1 em função da frequência angular, antes e após exposição ao campo magnético. -----	50
Figura 19. Viscosidade média da amostra 2 antes e após sua exposição ao campo magnético, em função do tempo. -----	51
Figura 20. Viscosidade da amostra 3 antes e após sua exposição ao campo magnético, em função do tempo. -----	53
Figura 21. Viscosidade aparente média da amostra 4 antes e após sua exposição ao campo magnético. -----	54

Figura 22. Viscosidade média da amostra 6 antes e após sua exposição ao campo magnético, em função do tempo. -----	55
Figura 23. Micrografias ópticas dos cristais de parafina obtidos por volatilização do solvente sem a interferência de campos magnéticos. Barras de escala: 500 μm e 1000 μm . -----	57
Figura 24. Micrografias ópticas dos cristais de parafina obtidos por volatilização do solvente com a interferência do campo magnético de 13 kG. Barras de escala: 200 μm e 1000 μm . ---	57
Figura 25. Espectro de ^1H RMN da amostra 1. -----	60
Figura 26. Espectro de ^1H RMN da amostra 2. -----	61
Figura 27. Espectro de ^1H RMN da amostra 4. -----	62
Figura 28. Espectro de ^1H RMN da amostra 5. -----	63
Figura 29. Espectro de ^1H RMN da amostra 6. -----	64
Figura 30. Espectros de ^1H RMN das 5 amostras analisadas. -----	65
Figura 31. a) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$. b) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=\text{Ti}$ e $Z=\text{U}$. -----	67
Figura 32. (a) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$ (fonte emissora de raios X: Rh 15 kV. b) Elementos com números atômicos abaixo de $Z=92(\text{U})$ (fonte emissora de raios X: Rh 50 kV). -----	68
Figura 33. A) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$ (fonte emissora de raios X: Rh 15 kV. b) Elementos com números atômicos abaixo de $Z=92(\text{U})$ (fonte emissora de raios X: Rh 50 kV). -----	69

Figura 34. a) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$ (fonte emissora de raios X: Rh 15 kV. b) Espetro de FRXED de elementos com números atômicos abaixo de $Z=92 (\text{U})$ (fonte emissora de raios X: Rh 50 kV).-----70

Figura 35. A) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$ (fonte emissora de raios X: Rh 15 kV. b) Elementos com números atômicos abaixo de $Z=92 (\text{U})$ (fonte emissora de raios X: Rh 50 kV).-----71

Figura 36. Magnetização específica da amostra 1 em função da intensidade de campo magnético aplicado H , em temperatura e pressão ambientes, com H variando entre -15 kOe e $+15 \text{ kOe}$.-----73

Figura 37. Magnetização específica da amostra 2 em função da intensidade de campo magnético aplicado H , em temperatura e pressão ambientes, com H variando entre -15 kOe e $+15 \text{ kOe}$.-----75

Figura 38. Magnetização específica de uma mistura de parafina pura em função da intensidade de campo magnético aplicado H , em temperatura e pressão ambientes. H variando entre -15 kOe e $+15 \text{ kOe}$.-----76

Figura 39. Magnetização da amostra 1 sob campo magnético aplicado H constante, em função da temperatura.-----77

Figura 40. Magnetização da amostra 1 em função do campo magnético aplicado H e em função da temperatura.-----78

Figura 41. Magnetização da amostra 1 em função do tempo, sob campo magnético $H = 10 \text{ kOe}$ intermitente.-----79

Figura 42. Magnetização específica da amostra 4 em função da temperatura, sob campo magnético aplicado $H = 10 \text{ kOe}$ constante.-----80

Figura 43. Magnetização da amostra 4 em função do campo magnético aplicado, em diferentes temperaturas.-----81

- Figura 44. Derivada do espectro de RPE da amostra de parafina pura (descrita no item 2.1.b) em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente. -----83
- Figura 45. Derivada do espectro de absorção de RPE da amostra 1 em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente. -----84
- Figura 46. Derivada do espectro de RPE da amostra 2 em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente.-----85
- Figura 47. Derivada do espectro de absorção de RPE da amostra 4 em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente. -----86
- Figura 48. Derivada do espectro de absorção de RPE da amostra 5 em função do campo magnético aplicado -----87
- Figura 49. Derivada do espectro de absorção de RPE da amostra 6 em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente. -----88

Lista de Tabelas

Tabela 1. Frações típicas obtidas do petróleo cru. [32]-----	8
Tabela 2. Análise elementar típica de petróleos. [32]-----	8
Tabela 3. Classes de petróleos e suas respectivas concentrações de moléculas. [38]-----	10
Tabela 4. Teores médios de parafina nas amostras de petróleos estudados.-----	23
Tabela 5. Resumo dos valores das TIACs obtidos por reometria. -----	45
Tabela 6. Razão entre hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos obtida por integração da área dos picos de absorção de RMN de ^1H . -----	64
Tabela 7. Elementos detectados por FRXED em 7 amostras de petróleo. -----	72

Simbologia

Letras Latinas

g	Fator giromagnético	
G'	Módulo elástico ou de armazenamento (storage modulus)	Pa
G''	Módulo de perda ou módulo viscoso (loss modulus)	Pa
H	Intensidade de campo magnético aplicado	Oe
B	Densidade de fluxo magnético	G
\vec{F}	Vetor força	N

Letras Gregas

γ	Deformação sofrida pela amostra sujeita a uma tensão de cisalhamento	%
δ	Deslocamento químico em relação ao TMS	ppm
$\dot{\gamma}$	ou $\frac{dv_x}{dy}$, taxa de cisalhamento ou gradiente de velocidade	s^{-1}
τ_{xy}	Tensão de cisalhamento	Pa
μ	Viscosidade específica	Pa s
μ^*	Viscosidade complexa	Pa s
ω	Velocidade angular	s^{-1}

Siglas

CENPES	Centro de Pesquisa da Petrobras
FRXED	Espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva
RMN	Espectroscopia de ressonância magnética nuclear
RPE	Espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica
EVA	Etileno-co-acetato de vinila
Fluido não-Newtoniano	Todos os fluidos em que a viscosidade, mesmo a temperatura constante, varia com a taxa de cisalhamento, ou com outras variáveis, como campo elétrico ou magnético, por exemplo. -
Fluido Newtoniano	Fluidos em que a viscosidade, à temperatura constante, independe da taxa de cisalhamento (ou gradiente de velocidade), e cuja curva de fluxo (tensão versus taxa de cisalhamento) parte da origem dos eixos. -
IEM	Instituto de Engenharia Mecânica
MAV VSM	ou Magnetômetro de amostras vibrantes (vibrating sample magnetometer)
SGN	Sistema gerador de nitrogênio
TIAC	Temperatura inicial de aparecimento dos cristais de parafina
TMS	Trimetil-silano

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Neste capítulo foi feita uma breve descrição de alguns fundamentos de reologia. Pois existem alguns princípios que são essenciais no entendimento de parte dos resultados encontrados neste trabalho.

1.1 REOLOGIA

Reologia é uma parte da física que estuda a deformação e escoamento da matéria condensada. A palavra vem do grego “*rheos*”, que significa “fluxo”. [29] Este campo é dominado pela investigação do escoamento de fluidos complexos como alimentos, sistemas biológicos, argamassas, suspensões, emulsões e polímeros [29], que está diretamente ligado ao objeto principal de estudo deste trabalho: o petróleo. A reologia também engloba o estudo de algumas propriedades dos materiais, que serão mencionadas adiante.

1.1.1 Viscosidade

O conceito de viscosidade surgiu dos princípios descritos por Newton em 1687. Nesta época, Newton conduziu uma série de experimentos de fluxos cisalhantes em fluidos incompressíveis e descobriu que a força de cisalhamento era diretamente proporcional ao gradiente de velocidade. [37]

Em outras palavras, a viscosidade de um líquido está diretamente relacionada à resistência interna oferecida ao movimento de diferentes camadas desse líquido. Em um fluxo laminar, diferentes lâminas do líquido movem-se com velocidades diferentes (figura 1).

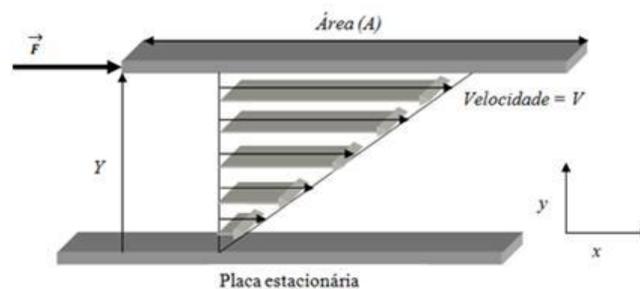


Figura 1. Modelo de fluxo laminar em um líquido.

Nos experimentos realizados por Newton, os fluidos eram confinados entre duas placas paralelas e a intensidade da força \vec{F} que movia a placa de cima, era medida em várias velocidades. A relação observada por ele, para um caso específico de escoamento, é descrita pela seguinte equação escalar.

$$\tau_{xy} = -\mu \frac{dv_x}{dy} \quad (\text{Equação 1})$$

onde τ_{xy} (força/área) é o tensor de cisalhamento, dv_x/dy (velocidade/distância entre as placas) é a taxa de cisalhamento e o parâmetro μ representa a viscosidade do líquido incompressível. Esta equação é aplicada somente em alguns casos específicos. Para um caso geral, onde se exige uma equação que descreve todos os tipos de escoamento, deve-se utilizar a equação 2, descrita a seguir.

$$\underline{\underline{\tau}} = -\mu[\nabla \underline{v} + (\nabla \underline{v})^T] + \left(\frac{2}{3}\mu - k\right)(\nabla \cdot \underline{v})\underline{\underline{I}} \quad (\text{Equação 2})$$

Na equação 2, $\underline{\underline{\tau}}$ é um tensor cisalhante, μ representa a viscosidade cisalhante Newtoniana (“*Newtonian shear viscosity*”) e k , a viscosidade dilatante (“*dilatational viscosity*”). A viscosidade cisalhante é o coeficiente que descreve a resistência do fluido ao movimento de deslizamento/cisalhamento. A viscosidade dilatante k é o coeficiente que descreve uma contribuição isotrópica de um tensor de cisalhamento que é gerado quando a densidade de um fluido muda ao entrar em movimento. Esta equação geral é composta por duas partes, ambas simétricas. O primeiro termo pode ser deduzido por simetria através da adição do tensor $\nabla \underline{v}$ multiplicado pela viscosidade, e o segundo termo é um entendido como um cisalhamento isotrópico que afeta a diagonal do tensor cisalhante, que também é simétrico. Os fluidos que apresentam propriedades viscosas e elásticas ao mesmo tempo são ditos viscoelásticos e a medida de sua viscoelasticidade pode fornecer uma noção direta de sua estrutura e de suas propriedades mecânicas. [26, 37]

1.1.2 Viscoelasticidade

Praticamente todos os materiais podem apresentar propriedades viscosas e elásticas ao mesmo tempo, dependendo somente do tempo de relaxação. Para materiais cuja viscosidade obedece a equação 1, a tensão de cisalhamento é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento e são ditos materiais Newtonianos. [9] Similarmente, para materiais elásticos, a tensão de cisalhamento é proporcional ao seu deslocamento, de acordo com a lei de Hooke.

$$\tau_{xy} = -G\gamma_{xy} \quad (\text{Equação 3})$$

onde τ_{xy} é a tensão de cisalhamento, e γ_{xy} a deformação do material. Isto pode ser comparado com a ação de uma mola elástica, na qual a tensão aplicada é diretamente proporcional à sua deformação. [29]

Se a tensão de cisalhamento aplicada pelo reômetro obedecer a uma função senoidal, o deslocamento resultante também será uma função, que pode se comportar de duas formas: oscilar exatamente em fase com a função tensão de cisalhamento aplicada ou oscilar com uma diferença de fase. Se o material for perfeitamente elástico, então a função de deslocamento

estará em fase com a função tensão de cisalhamento. Caso contrário, quando a diferença de fase entre as funções for 90° , o fluido é puramente viscoso, como é ilustrado na figura 2. [26]

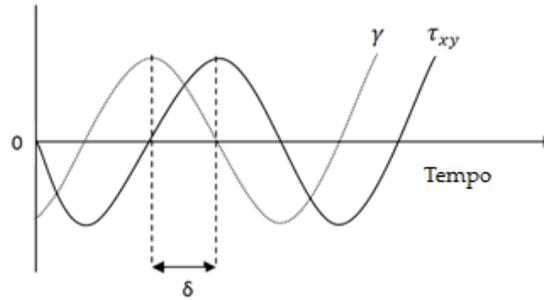


Figura 2. Exemplo de uma função tensão de cisalhamento τ_{xy} aplicada pelo reômetro e a função deformação do material γ , defasadas por um ângulo $\delta = 90^\circ$ (fluido puramente viscoso) a uma frequência de oscilação ω . [26]

O ângulo δ entre as fases das duas funções é um indicativo da viscoelasticidade do material. Tais funções estão representadas matematicamente pelas equações 4 e 5 dependentes do tempo a seguir.

$$\gamma_{xy}(0,t) = \gamma_0 \text{sen} \omega t \quad (\text{Equação 4})$$

$$-\tau_{xy}(t) = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (\text{Equação 5})$$

onde γ_0 representa a deformação máxima (amplitude) e τ_0 a tensão máxima. No entanto, a função que descreve o caráter viscoelástico do material depende do tempo, e é representada pela equação 6. [26]

$$\frac{-\tau_{xy}}{\gamma_0} = G' \text{sen} \omega t + G'' \cos \omega t \quad (\text{Equação 6})$$

onde $G'(\omega)$ é o módulo elástico ou de armazenagem (*storage modulus [Pa]*) e $G''(\omega)$ é o módulo de perda (*loss modulus [Pa]*) ou módulo viscoso, e, são definidos como se segue.

$$G'(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (\text{Equação7})$$

$$G''(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin \delta \quad (\text{Equação8})$$

onde γ_0 representa a deformação máxima (amplitude), τ_0 a tensão máxima e δ o ângulo entre as fases das duas equações. A partir da frequência de oscilação, pode-se relacionar o quanto viscoso ou elástico é o material. Quando $G'' = 0$, o material é um sólido elástico e quando $G' = 0$ o material é puramente viscoso. Quando ambos G' e G'' são diferentes de zero, o material é dito viscoelástico. [26, 29].

Utilizando uma notação complexa, podemos ver que as funções descritas acima são semelhantes às funções que descrevem outras propriedades dos materiais: a viscosidade complexa é a razão entre o tensor cisalhante e a taxa de cisalhamento, e o módulo complexo é a razão entre o tensor cisalhante e o deslocamento. Como estas funções são complexas, elas possuem ambas as partes reais, [representadas por G' , η' e J'] e partes imaginárias [representadas por G'' , η'' e J'']. A magnitude da grandeza complexa é obtida através da multiplicação do número complexo pelo seu conjugado, e extraindo sua raiz quadrada.

$$|G^*| = \sqrt{(G' + iG'')(G' - iG'')} \quad (\text{Equação9})$$

$$= \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (\text{Equação10})$$

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta' + i\eta'')(\eta' - i\eta'')} \quad (\text{Equação11})$$

$$= \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad (\text{Equação12})$$

onde η^* é a viscosidade complexa e G^* o módulo complexo.

Para amostras viscoelásticas, tais como as amostras de petróleo estudadas neste trabalho, a viscosidade complexa, determinada através de ensaios oscilatórios se aproxima bastante da viscosidade aparente, determinada por ensaios rotacionais. [26] Com base nesses aspectos, as amostras podem se comportar de duas formas: como um fluido Newtoniano¹ ou não-Newtoniano².

¹ Obedecem à equação 3. Em outras palavras, são fluidos cuja viscosidade, à temperatura constante, independe da taxa de cisalhamento (ou gradiente de velocidade) e cuja curva de fluxo (tensão *versus* taxa de cisalhamento) parte da origem dos eixos. [9]

² São fluidos em que sua viscosidade, mesmo à temperatura constante, varia com a taxa de cisalhamento, ou com outras variáveis, como o tempo, por exemplo. [9]

1.2 O PETRÓLEO

1.2.1 Histórico

O registro da participação do petróleo na vida do homem remonta aos tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, os tijolos eram assentados com asfalto e o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações. Os egípcios o usaram na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos. No Novo Mundo, o petróleo era conhecido pelos índios pré-colombianos, que o utilizavam para decorar e impermeabilizar seus potes de cerâmica. Os incas, os maias e outras civilizações antigas também estavam familiarizados com o petróleo, dele se aproveitando para diversos fins. O petróleo era retirado de exsudações naturais encontradas em todos os continentes. Com o passar do tempo descobriu-se que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam, com grande margem de lucro, o querosene obtido a partir do carvão e o óleo de baleia, que eram largamente utilizados para iluminação. O início e a sustentação do processo de busca com crescente afirmação do produto na sociedade moderna datam de 1859, quando foi iniciada a exploração comercial nos Estados Unidos. Este fato marcou o início da era do petróleo. [49]

1.2.2 Composição

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro. O petróleo cru se encontra dentro de uma rocha porosa e permeável chamada de *rocha reservatório* e quando extraído, normalmente passa por um separador que retira o excesso de areia, água e gás presentes em sua composição. [18, 49]

O petróleo contém milhares de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é bastante complicado. Nas refinarias, o petróleo é normalmente separado em frações de acordo com a faixa de ebulição de cada composto [32]. A tabela 1 mostra as frações típicas que são obtidas a partir do petróleo cru.

Tabela 1. Frações típicas obtidas do petróleo cru. [32]

Fração	Temperatura de Fusão/Ebulição (° C)	Composição química aproximada	Aplicações
Gás	Até 38	C ₁ – C ₆	Gás combustível, Gás engarrafado, solventes.
Gasolina	38 - 177	C ₅ – C ₁₀	Combustível para motores, solventes.
Querosene	177 – 233	C ₁₁ – C ₁₂	Combustível para aviação, iluminação
Gasóleo leve	233 – 303	C ₁₃ – C ₁₇	Óleo diesel, fornos.
Gasóleo pesado	303 – 398	C ₁₈ – C ₂₅	Óleo lubrificante, combustível para navios
Graxas e lubrificantes	298 – 510	C ₂₆ – C ₃₈	Lubrificante, vaselina, parafina
Resíduos	Acima de 510	C ₃₈ +	Coque, asfalto, piche, plásticos

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos e viscosos enquanto outros são castanhos e apresentam baixas densidade e viscosidade. Quase todos os tipos de petróleos são compostos por uma mistura química consistente de hidrogênio e carbono (hidrocarbonetos) que apresentam diferentes concentrações de S, N, O e outros elementos (não hidrocarbonetos). Os elementos presentes em quase todos os petróleos estão na tabela 2. [32]

Tabela 2. Análise elementar típica de petróleos. [32]

Elementos	Porcentagem em peso (% p/p)
Carbono	84,0 – 87,0
Hidrogênio	11,0 – 14,0
Enxofre	0,06 – 2,0
Nitrogênio	0,10 – 2,0
Oxigênio	0,10 – 3,0

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Além dos elementos presentes na tabela 2, existem também traços de metais pesados que variam bastante de óleo para óleo³. No entanto, a diferença principal entre os óleos é causada pela concentração de enxofre e pelo peso molecular dos componentes do óleo. [10] A figura 3 representa os principais grupos presentes nos óleos que são:

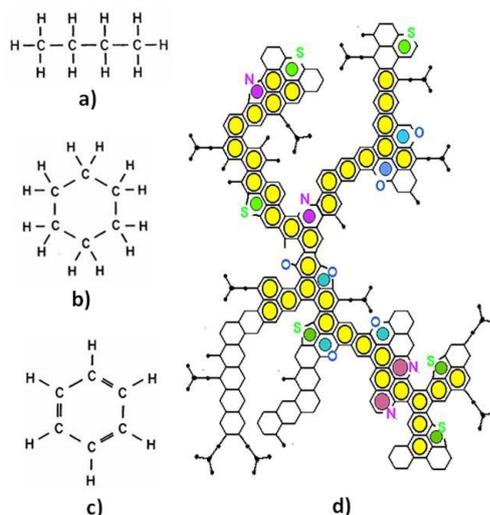


Figura 3. a) Parafina; b) Cicloparafina ou molécula naftênica; c) Molécula aromática d) Molécula de asfalto. [30]

(a) *Parafinas*: hidrocarbonetos saturados de cadeia aberta, também chamados de alcanos e possuem a fórmula geral C_nH_{2n+2} . As parafinas que apresentam ramificações são chamadas de isoparafinas, ou isoalcanos e apresentam a mesma fórmula geral dos alcanos.

(b) *Cicloparafinas ou moléculas naftênicas*: hidrocarbonetos de cadeia cíclica: a cadeia está ligada em forma de anel. Podem apresentar radicais parafínicos normais ou ramificados. Na indústria do petróleo são conhecidos como naftênicos.

(c) *Hidrocarbonetos aromáticos*: são constituídos por ligações duplas e simples que se alternam em anéis com seis átomos de carbono. Tal como nos naftênicos, pode ocorrer a presença de aromáticos formados por mais de um anel benzênico, que podem estar isolados ou condensados.

³ Os metais mais comuns são Cr, Fe, Mn, V, Ni, Cu, Br. Normalmente, a concentração está na faixa de ppm. [13]

(d) *Resinas e asfaltenos*: são moléculas grandes, com alta relação carbono/hidrogênio e presença de enxofre, oxigênio e nitrogênio (de 6,9 a 7,3 %). A estrutura básica é constituída por mais de 3 anéis, geralmente aromáticos, em cada molécula. As estruturas básicas das resinas e asfaltenos são semelhantes, mas existem diferenças importantes. Asfaltenos não estão dissolvidos no petróleo e sim dispersos na forma coloidal. As resinas, ao contrário, são facilmente solúveis. [49]

Além dos elementos mencionados existem também os *compostos metálicos*, que se apresentam de duas formas: como sais orgânicos dissolvidos na água e na forma de compostos organometálicos complexos, que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas. [49]

1.2.3 Classificação

A classificação do petróleo, de acordo com seus constituintes, varia de óleo para óleo dependendo da concentração e do tipo de moléculas presentes [24]. A tabela 3 mostra as concentrações típicas de moléculas parafínicas, naftênicas, aromática e asfáltica (asfaltenos e resinas) e as respectivas classes de petróleo. [38]

Tabela 3. Classes de petróleos e suas respectivas concentrações de moléculas. [38]

Classe	Média do Peso (%)	Índice de Concentração (%)
Parafínica	30	15 a 60
Naftênica	49	30 a 60
Aromática	15	3 a 30
Asfáltica	6	restante

(a) *Classe parafínica*: São excelentes para a produção de querosene de aviação (QAV), diesel, lubrificantes e parafinas. Nesta classe estão os *óleos leves*, viscosidade baixa (exceto nos casos de elevado teor de n-parafina com alto peso molecular), de alto *ponto de fluidez* e teores de resinas e asfaltenos menor que 10%.

(b) *Classe naftênica*: Produzem frações significativas de gasolina, nafta petroquímica, QAV e lubrificantes. Esta classe enquadra-se um número muito pequeno de óleos. Normalmente metade das moléculas presentes neste tipo de óleo são naftênicas.

(c) *Classe aromática*: Compreende óleos frequentemente pesados, contendo de 3 a 30% de asfaltenos e resinas e teor de enxofre acima de 1%. Nas refinarias, este tipo de óleo é o mais valorizado devido às altas concentrações de gasolina com iso-octano.

(d) *Classe asfáltica*: Fazem parte desta classe os óleos altamente densos e viscosos. Os teores de resina e asfalto são elevados, havendo equilíbrio entre ambos. O teor de enxofre varia entre 1 e 9% em casos extremos. [38, 49]

1.3 PROBLEMAS CAUSADOS PELA CRISTALIZAÇÃO DA PARAFINA

Os problemas relacionados com a formação de depósitos de parafina são conhecidos e vem sendo enfrentados desde os primórdios da indústria de petróleo, em meados do século XIX. Portanto, há mais de um século e meio ao longo dos quais muito se tem publicado a respeito. A grande maioria dos artigos sugere medidas de combate baseadas em simulações experimentais das condições de deposição orgânica em escala de laboratório. Tais medidas consistem em ações preventivas e/ou corretivas através de técnicas diversas visando, respectivamente, inibir e/ou remover a formação desses depósitos. [4, 11, 43]

A temperatura onde se inicia a cristalização é conhecida como *ponto de névoa*, ou *temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina* (TIAC). À medida que o fluido continua sendo resfriado, espécies de peso molecular mais baixo também se cristalizam, somando-se uma fração sólida. O acúmulo desse material leva ao aumento da potência de bombeamento, ou a diminuição da vazão, podendo ainda causar a obstrução total da linha com imensa perda de produção [11, 12, 53], como é mostrado na figura 4.



(a)

(b)

Figura 4. (a) Problemas causados pela cristalização da parafina e pela deposição de resina orgânica. [53] (b) Deposição de resina orgânica nas paredes do oleoduto. [11]

O corte transversal do lado esquerdo na figura 4 (a) mostra a redução da área de fluxo causado pela deposição de resina orgânica. A deposição deste tipo de resina orgânica é

causada principalmente pela cristalização da parafina. Já o lado direito da figura 4 (a) mostra que além das parafinas, existe também a presença de asfaltenos (coloração mais escura). A figura 4 (b) mostra uma resina agregada à lateral do duto, que pode causar perda de carga durante o transporte. [11, 23]

O fenômeno de parafinação, ou deposição de frações pesadas do petróleo cru, pode ocorrer desde a *rocha reservatório* do petróleo até o sistema de tratamento. Tal fenômeno constitui fundamentalmente no processo de deposição progressiva de compostos orgânicos, principalmente as parafinas, ao longo da tubulação, durante o escoamento da produção de petróleo. O estado em que se encontram as parafinas em qualquer etapa, desde o reservatório produtor até a unidade de refino é função da pressão, da temperatura e da composição do petróleo. [12, 41]

Dentre os muitos desafios na produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, a deposição de parafina nas paredes internas de linhas de transportes é um dos problemas críticos. O petróleo esco dos poços para as linhas de produção em temperaturas variando entre 60 e 70 °C. Estas linhas carregam o petróleo para as plataformas e das plataformas para as instalações em terra, como mostrado na figura 5. A temperatura da água do mar em profundidades de aproximadamente 2000 metros é da ordem de 5 °C. A solubilidade da parafina no óleo é uma função decrescente da temperatura e à medida que o petróleo deixa o reservatório e esco através das linhas de transporte, sua temperatura decresce devido à interação com o ambiente mais frio fazendo com que a viscosidade do óleo se eleve de forma rápida. [52]

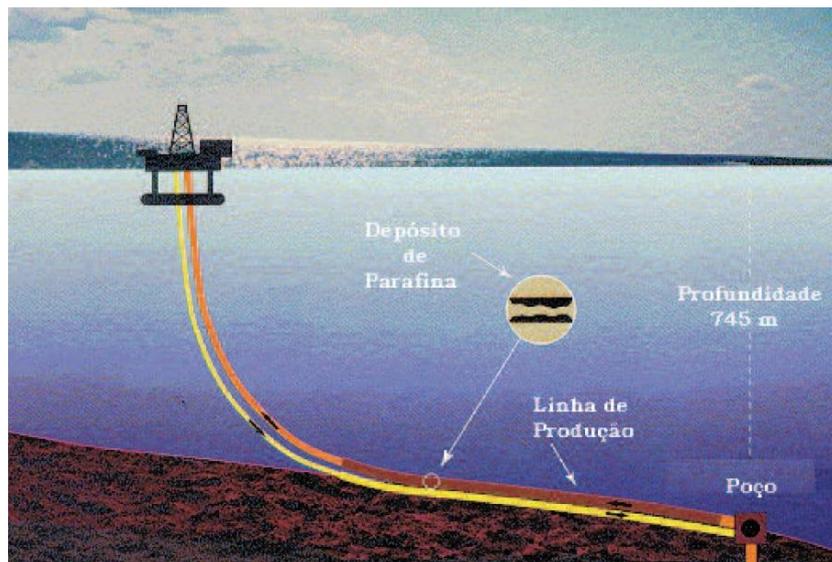


Figura 5. Sistema típico de exploração⁴ e transporte de petróleo em produção offshore. [52]

A figura 5 mostra uma plataforma de produção onde são indicadas as linhas que transportam o petróleo do poço para a plataforma. Nestas ou em outras condições onde a temperatura é muito baixa, a viscosidade do óleo pode se elevar e conseqüentemente reduzir a taxa de produção. [12, 52]

⁴ *Exploração* refere-se ao processo de produção e extração do petróleo. *Exploração* é usual para a fase de estudos do território: antes do processo de extração do óleo. [49]

1.4 ALGUNS MÉTODOS CORRETIVOS E PREVENTIVOS

Em função dos problemas descritos anteriormente, a deposição de resina orgânica tem se tornado um desafio para a indústria de petróleo. Hoje existem métodos corretivos e preventivos que ajudam a minimizar estes incômodos causados pela deposição. Alguns dos métodos utilizados são:

(a) Diluição com solvente

O objetivo deste método é tentar reduzir os problemas relacionados à extração, escoamento e processamento primário dos óleos. São incorporados solventes à base de hidrocarbonetos ou até mesmo petróleos menos viscosos dentro do poço: isto reduz a densidade e a viscosidade de óleos extrapesados, facilitando o processo de transporte e refino do óleo. [22, 33, 39]

(b) Poli (etileno-co-acetato de vinila) – EVA

Dentre os métodos preventivos, destaca-se a adição contínua de compostos de natureza polimérica (EVA), que em concentrações reduzidas são capazes de alterar a cinética de cristalização das parafinas ainda na etapa de nucleação. Estes inibidores não são universais, atuando apenas em determinado intervalo de peso molecular, o que leva à necessidade de testes experimentais para a escolha do melhor produto inibidor a ser utilizado em cada sistema. Porém, os resultados são bastante satisfatórios no que diz respeito à diminuição da TIAC. [43]

(c) Sistema Gerador de Nitrogênio (SGN)

Este método envolve a reação de dois sais nitrogenados, normalmente nitrato de sódio (NaNO_3) e cloreto de amônia (NH_4Cl) em solução saturada, liberando dentro do duto parafinado, grandes quantidades de nitrogênio e calor, que devidamente combinada com solventes orgânicos remove com eficiência o depósito orgânico. [36]

(d) PIG

Dentre os métodos de remoção mecânica temos os “Pigs” que são dispositivos, normalmente em formato cilíndrico, levados pelo escoamento dentro dos tubos com interferência geométrica produzindo uma força de contato que remove o depósito orgânico. [4, 50]

(e) Tratamento magnético

Alguns trabalhos relatam que ocorreram um melhoramento na qualidade de algumas amostras de petróleos após estes serem expostos a campos magnéticos. [17, 21, 23, 41, 47, 51, 53]. A presente dissertação visou adquirir dados experimentais e entender um pouco mais sobre a interação entre campos magnéticos e algumas amostras de petróleo provenientes de campos que apresentam problemas de deposição orgânica.

1.5 REOLOGIA APLICADA À INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

É muito importante o conhecimento do comportamento reológico dos diversos tipos de fluidos encontrados na indústria de petróleo. Na etapa de perfuração do poço utiliza-se um fluido de perfuração, também chamado de *lama*, onde uma de suas funções é lubrificar a broca e impedir que esta se aqueça ao ponto de fundir ou danificar a parte cortante devido ao atrito entre a broca e a rocha. Ainda na perfuração, o fluido deve apresentar propriedades *tixotrópicas*⁵, para que os cascalhos arrancados pela broca sejam carregados até a superfície. Para isto, as *propriedades viscoelásticas* do fluido devem fornecer um estado de semi-rigidez para que os cascalhos fiquem suspensos enquanto o fluido estiver em repouso, e deve apresentar também, propriedades elásticas baixas o suficiente para que o fluido possa fluir sem oferecer resistência. [49]

Na etapa de produção, deve-se ter o conhecimento sobre a viscosidade do petróleo a ser retirado, isto para que a coluna de produção não ofereça resistência ao fluxo. Se a pressão do fundo de poço não for suficiente para elevá-lo naturalmente até a superfície, o conhecimento a respeito da viscosidade será essencial na escolha do *método de elevação artificial*⁶. [7]

Na etapa de transporte, o conhecimento a respeito das propriedades reológicas do fluido é imprescindível. O dimensionamento dos dutos deve ser feito baseado no conhecimento do comportamento da viscosidade do fluido com a variação da temperatura. Em ambientes com baixas temperaturas, como no fundo do oceano ou no inverno, por exemplo, o fluido pode aumentar a viscosidade ao ponto de bloquear o transporte ou exigir uma potência acima do que a bomba pode oferecer. [52]

No refino, as propriedades reológicas estão relacionadas com os derivados. Petróleos que apresentam altas densidades e viscosidades normalmente produzem grandes quantidades de asfalto e podem entupir os bicos de destilação em refinarias que não foram projetadas para

⁵ Tixotropia é um fenômeno em que certos materiais, quando submetidos à temperatura e taxa de cisalhamento constantes, apresentam uma redução em sua viscosidade com o passar do tempo, e, uma vez cessado o fluxo, a viscosidade inicial é parcial ou totalmente recuperada, após certo período. [9]

⁶ Os métodos de elevação artificial podem ser: Bombeio Centrífugo Submerso (*BCS*), Bombeio Mecânico com Hastes (*BM*), Bombeio por Cavidades Progressivas (*BCP*) e Gaslift Contínuo e Intermitente (*GLC e GLI*).[8]

tais fins. Normalmente, petróleos com baixas viscosidades produzem grandes quantidades de frações leves como solventes, gasolina e querosene. [18, 49]

1.6 INTERAÇÃO ENTRE PETRÓLEOS E CAMPOS MAGNÉTICOS

Foram encontrados no trabalho de TAO R. et. al (2006) [47], resultados que mostram uma redução de 20 % na viscosidade de uma amostra de petróleo com caráter parafínico após este sofrer a ação de um pulso magnético de 13 kG, por 50 segundos. Os referidos autores lançaram a hipótese de que a redução da viscosidade poderia ser proveniente do fenômeno de aglomeração de moléculas de parafina com alto peso molecular. De acordo com eles, o processo de aglomeração resulta num maior grau de mobilidade dos *clusters*, reduzindo assim a viscosidade do óleo [47].

Rocha, N. 1997 [41] mostrou que o campo magnético altera a morfologia dos cristais de uma mistura de parafinas n-octacosano ($C_{28}H_{58}$) e outra de n-tricosano ($C_{23}H_{48}$) solubilizadas em n-heptano e evaporadas em pressão reduzida. É mostrado também que o campo magnético reduziu a viscosidade de uma mistura de parafinas em 40 % do valor original. A hipótese proposta aqui é que a ação física do campo magnético altera o momento angular orbital dos elétrons das moléculas de parafina, perturbando a formação dos núcleos do cristal. De alguma maneira, isto retarda o crescimento dos cristais de parafina e sua aglomeração, modificando, assim, o fenômeno de cristalização. [41]

Os autores Tung, N. P. et al. 2003 [51] sugerem que as amostras de petróleo, ao serem expostas a campos magnéticos, aumentam suas frações de parafinas mais leves, isto faz com que os depósitos de resina orgânica se tornem mais macios e fáceis de serem retirados das linhas de produção. Eles mostram neste trabalho que quanto maior a concentração de salmora (*brine*) no petróleo, maior é a eficácia do tratamento magnético. [51]

Guo, H. et al. 1998 [21] fizeram uma série de experimentos com hidrocarbonetos individuais (n-heptano, n-hexadecano, ciclohexano, metilciclohexano, tolueno, butilbenzeno e isopropilbenzeno), nos quais estes eram expostos a campos magnéticos e suas viscosidades eram posteriormente analisadas. Após a exposição ao campo magnético os autores mostraram que houve uma redução na viscosidade das amostras, em especial aqueles que apresentaram maiores proporções de moléculas de cadeias alifáticas. Além do mais, foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de infravermelho e ultravioleta pra mostrar que houve uma

alteração na estrutura molecular de uma amostra de trimetilbenzeno após esta ser exposta a um campo magnético de 10 kG. [21]

1.7 OBJETIVOS

1.7.1 Objetivo Principal

O principal objetivo deste trabalho foi analisar a influência de campos magnéticos no processo de formação dos cristais de parafina e nas propriedades reológicas de algumas amostras de petróleo crus provenientes de poços que enfrentam problemas de exploração. Tentamos descobrir, também, quais os fatores presentes nestas amostras poderiam interagir com o campo magnético aplicado e conseqüentemente causar alterações nas propriedades reológicas das amostras.

1.7.2 Objetivos Específicos

(a) Medir a temperatura inicial de aparecimento de cristais de parafina (TIAC) de 6 amostras de petróleo por reometria e utilizar tal temperatura para condicioná-las durante os experimentos;

(b) Analisar as propriedades reológicas das 6 amostras de petróleo antes e após estas serem expostas a um campo magnético de 13 kG por 1 min;

(c) Verificar a influência de um campo magnético de 3 kG no processo de formação dos cristais de parafinas ($C_{15}H_{32}$ a $C_{58}H_{118}$), dissolvidas em hexano, e obtidos por volatilização do solvente em temperatura (~ 25 °C) e pressão ambientes;

(d) Caracterizar as amostras quanto:
à estrutura das moléculas através da técnica de ressonância magnética nuclear (RMN);
à presença de elementos acima do Na (>11) através da fluorescência de raios X (FRX);
ao comportamento magnético através de um magnetômetro de amostras vibrantes (MAV);
à presença de substâncias paramagnéticas, através da espectroscopia paramagnética eletrônica (RPE).

Capítulo 2

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são mostrados os materiais utilizados na geração dos campos magnéticos, os equipamentos utilizados para medir as propriedades reológicas e magnéticas, e as técnicas utilizadas para detectar os constituintes presentes em cada amostra.

2.1 AMOSTRAS

a) Petróleos

As amostras de petróleo utilizadas neste trabalho foram fornecidas pela Petrobras⁷ e pelo Instituto de Engenharia Mecânica⁸ da Universidade Federal de Itajubá. Tais amostras são provenientes de campos de produção brasileiros que apresentam problemas de cristalização da parafina e problemas de transporte e separação de água e óleo devido ao excesso de viscosidade. De acordo com os fornecedores, os teores aproximados de parafina nos óleos estão na tabela 4. Em temperaturas ambientes, algumas amostras de petróleo que apresentaram um teor de parafina >10 % p/p se apresentaram em um estado pastoso.

⁷ As Pessoas Eng. Nelson de Oliveira Rocha e Dra. Glória M. S. Lucas.

⁸ Prof. Marcos Aurélio de Souza e Prof. Luiz Fernando Barca.

Tabela 4. Teores médios de parafina nas amostras de petróleos estudados.

Petróleos	Teores de Parafina (% p/p)
Amostra 1	11,0
Amostra 2	6,3
Amostra 3	11,0
Amostra 4	25,0
Amostra 5	1,0
Amostra 6	2,48

b) Parafina

Segundo o fornecedor, esta amostra é oriunda do processo de desparafinação de lubrificantes da Refinaria Landulpho Alves - RLAM. Possui uma distribuição molecular entre C_{15} e C_{58} , com 75% p/p de hidrocarbonetos alifáticos e 25% p/p cíclicos e ramificados; apresenta um peso molecular médio de 550 g/mol; temperatura de cristalização 37 °C e de fusão 66 °C.

c) Mistura de parafina com solvente

Foi elaborada uma mistura de parafinas, constituída de parafina pura (blend descrito no item anterior 2.1.b) dissolvida em n-hexano e em seguida volatilizada em temperatura e pressão ambientes. O processo de volatilização ocorreu de duas formas: às vezes com interferência de um campo magnético de 3 kG e outras vezes sem a interferência de campos magnéticos. Os cristais de parafina formados neste processo foram analisados por microscopia óptica de reflexão.

2.2 PREPARO DAS AMOSTRAS

As amostras de petróleo foram divididas em Erlenmeyer de 25 ml e aquecidos a 60 °C, para dissolver os agregados de parafina e evitar o “efeito memória”, comum em petróleos de caráter parafínico. Na preparação de cada amostra, o conteúdo dos Erlenmeyers aquecidos foi distribuído em tubos de ensaio e condicionados em banho termostático, em temperaturas próximas de suas temperaturas iniciais de aparecimento de cristais de parafina (TIACs). Ressaltando aqui que as amostras contidas nos tubos de ensaio e nos Erlenmeyers eram sempre agitadas manualmente para homogeneizarem-se. Uma pequena quantidade da amostra era retirada do tubo de ensaio na temperatura desejada e então depositada na cela Peltier acoplada ao reômetro. Suas propriedades reológicas eram medidas e este tubo era exposto ao campo magnético de 13 kG, e, por fim, suas propriedades reológicas eram novamente analisadas.



Figura 6. Amostras de petróleo confinadas em Erlenmeyers, parafinas e placa de acrílico entre dois ímãs (Nd-Fe-B).

2.3 MEDIDAS NO REÔMETRO

Para medir as propriedades reológicas das amostras, utilizamos um reômetro de tensão controlada - Physica MCR Serie 301 - produzido pela Anton Paar Germany GmbH, (figura 7). Os modernos reômetros de tensão controlada funcionam com ar comprimido. Onde, o eixo em que se conectam os cilindros, cones ou placas são suportados por um mancal aerostático (*air bearing*), reduzindo a inércia mecânica e aumentando a sensibilidade de detecção de torque. A faixa de torque operacional do reômetro Physica MCR-301 é de $0,1 \mu\text{N.m}$ – 200 mN.m , com resolução de torque mínima de $0,001 \mu\text{N.m}$. A deflexão angular é detectada opticamente, com resolução angular $< 1 \mu\text{rad}$ [7]. Foi acoplada ao reômetro uma geometria cone-placa com diâmetro 50 mm e ângulo 1° .

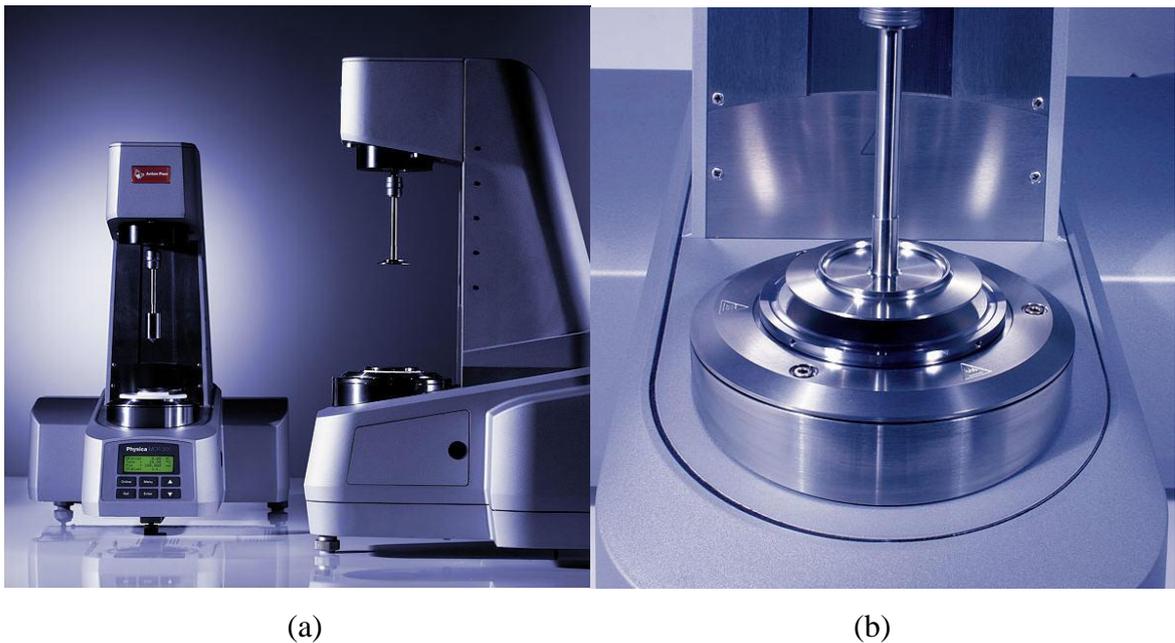


Figura 7. (a) Reômetro equipado com (b) cela Peltier e cone-placa (50 mm de diâmetro e ângulo 1°).

Para controlar a temperatura das amostras, primeiramente acoplamos ao reômetro, uma cela magnetoreológica (MR) - modelo MRD 180, com geração de uma densidade de fluxo magnético de 10 kG, e corrente máxima de 5 A, temperatura entre $+10 \text{ }^\circ\text{C}$ e $70 \text{ }^\circ\text{C}$ [6]. A temperatura da cela MR é controlada por um fluido/óleo que circula no interior da placa e passa por um banho termostático, que não proporcionou o controle exato da temperatura no

momento que o campo magnético era acionado. A corrente geradora do campo magnético aquecia as amostras por “efeito Joule”, e, como suas propriedades reológicas são sensíveis à variação de temperatura, não poderíamos afirmar que as mudanças dessas propriedades eram exclusivamente devido ao campo magnético. Além do mais, a cela MR tinha uma capacidade máxima de indução de uma densidade de fluxo magnético de 10 kG para partículas ferromagnéticas. No caso das amostras de petróleo, a indução magnética pela cela MR foi de 7 kG. Devido às características descritas acima, a cela MR foi substituída pela cela Peltier. Os motivos foram:

(a) De acordo com Tao, R. et al. 2006 [47], a densidade de fluxo magnético mínima necessária para observar o efeito da redução de viscosidade nos óleos, seria de 10 kG, o que nos levou a utilizar um eletroímã externo.

(b) Como a viscosidade do petróleo está intimamente ligada à temperatura, não poderíamos associar à redução da viscosidade dos óleos, o campo magnético, uma vez que não tínhamos um controle preciso da temperatura.

As propriedades reológicas das amostras foram medidas por reometria⁹. Basicamente, as amostras foram distribuídas entre o cone-placa e a cela Peltier (figura 8) e foram analisadas suas propriedades reológicas, tais como viscosidade (μ), módulo elástico (G') e módulo viscoso (G''): antes e depois das amostras serem expostas ao campo magnético de 13 kG por 1 min.

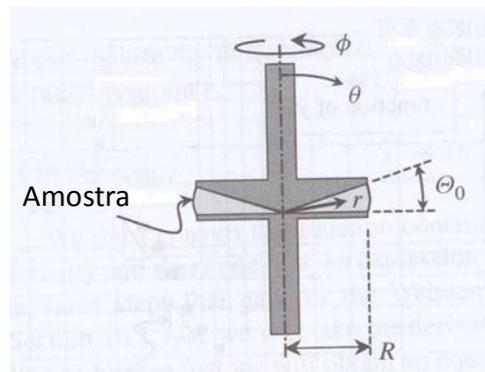


Figura 8. Croqui de uma geometria cone-placa utilizada pelo reômetro para medições das propriedades reológicas de materiais. [37]

⁹ O ato de utilizar aparelhos e geometrias para medir as propriedades reológicas que satisfaçam as equações desenvolvidas é chamado de *reometria*. [29]

O fato de a geometria girar provoca uma curvatura da linha de escoamento da amostra nas laterais. Se esta curvatura for ignorada, o escoamento na direção ϕ será produzido quando o cone for rotacionado à velocidade constante Ω . Utilizando coordenadas esféricas, pode-se estimar a viscosidade do material através da equação 13.

$$\mu \equiv \frac{3T\Theta_0}{2\pi R^3\Omega} \quad (\text{Equação 13})$$

onde μ é a viscosidade, T o torque da placa, Θ_0 o ângulo do cone, Ω a velocidade angular e R o raio do cone na direção horizontal.[37] Neste caso, o torque na placa (parte de baixo) pode ser calculada pela seguinte equação:

$$T = \int_0^{2\pi} \int_0^R (\tau_{\theta\phi}|_{\theta=\frac{\pi}{2}})(r)(rd\phi dr) \quad (\text{Equação 14})$$

Uma vez que a taxa de cisalhamento é constante, a viscosidade e a tensão de cisalhamento também são, e $\tau_{\theta\phi}$ pode ser removido da integral. Para as condições de contorno $\tau_{\theta\phi} = 0$, $r = 0$, obtemos o torque T na placa:

$$T = \frac{2}{3}\pi R^3 \tau_{\theta\phi}|_{\theta=\frac{\pi}{2}} \quad (\text{Equação 15})$$

Na análise das propriedades reológicas das amostras de petróleo, as equações 13 e 15 estão incorporada ao software do reômetro (Rheoplus). É necessário apenas fornecer as informações da geometria cone-placa (Θ_0 e R) que as grandezas físicas (μ , T, Ω , G' e G'') são calculadas e traçadas em um gráfico.

A escolha da taxa de cisalhamento é um fator importante na análise das propriedades reológicas das amostras: uma taxa muito alta pode lançar a amostra pra fora do reômetro e uma taxa muito baixa pode aumentar as incertezas nas medidas causadas por outros fenômenos provenientes da amostra, como a tixotropia, por exemplo. No nosso caso a taxa de cisalhamento utilizada¹⁰ foi de 50 s^{-1} .

¹⁰ Informação pessoal aconselhada pela Dra. Glória M. S. Lucas – CENPES/PETROBRAS

2.4 TERMOSTATIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

2.4.1 Cella Peltier

Para controlar a temperatura das amostras no reômetro, este foi equipado com uma cela Peltier P-PTD200 com controle de temperatura de -30 a +200 °C [5]. Esta cela tem como princípio de funcionamento o efeito Peltier, que é caracterizado por uma absorção ou emissão de calor na junção de dois materiais quando submetidos a uma corrente elétrica. Uma quantidade de calor Q pode ser absorvida ou emitida, dependendo do sentido da corrente elétrica I . Quando a corrente elétrica I passa através da junção dos dois materiais a e b , o coeficiente Peltier é dado por:

$$\pi_{ab} = \frac{Q}{I} \quad (\text{Equação 16})$$

A desvantagem da cela Peltier é a impossibilidade de aplicar o campo magnético diretamente na amostra, e ao mesmo tempo garantir o controle preciso de sua temperatura. Quando a placa está em funcionamento, o campo magnético pode interferir na passagem da corrente elétrica pela junção dos dois materiais, o que pode interferir no controle da temperatura [35]. Este problema foi resolvido aplicando um campo magnético externo.

2.4.2 Banho Termostático

Antes e após a análise das amostras no reômetro, estas, as amostras de petróleo, foram condicionadas em tubos de ensaio e mergulhadas em banho termostático durante todos os experimentos. Isto tinha como finalidade, impedir que a parafina e outras resinas depositassem nas laterais dos tubos de ensaio e alterassem suas composições. Dessa forma a temperatura das amostras se manteve constante durante todos os experimentos, assegurando que qualquer alteração nas propriedades reológicas fosse proveniente da interação do campo magnético com a amostra.

2.5 GERAÇÃO DE CAMPOS MAGNÉTICOS

a) Eletroímã

Foi utilizado um eletroímã GMW magnet system modelo 3472-72 de campo DC. A finalidade do uso deste tipo de mecanismo foi gerar um campo magnético >10 kG, e devido ao fato do campo magnético gerado pela cela magnetoreológica interferir no sistema Peltier controlador de temperatura no reômetro. A intensidade do campo magnético utilizada em todos os experimentos por este eletroímã foi de 13 kG DC, medido por teslímetro Phywe – Germany.

b) Ímãs permanentes (Nd-Fe-B)

Para verificar a influência de campos magnéticos no processo de cristalização das parafinas, foram utilizados dois ímãs de terras raras constituídos por (Nd-Fe-B), os quais foram posicionados nos lados externos das duas placas de acrílico como mostra a figura 6.

2.6 TEMPO DE EXPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS

a) Amostras de petróleo

Após medir as propriedades reológicas das amostras de petróleo, estas foram submetidas a um campo magnético contínuo de 13 kG durante 1 minuto, e logo em seguida suas propriedades reológicas foram novamente medidas.

b) Mistura de parafina com solvente

A mistura de parafina com solvente (seção 2.1.b) ficou em repouso em temperatura e pressão ambiente para que o hexano se volatilizasse lentamente. Para completar o processo de volatilização do solvente e conseqüente formação dos cristais de parafina, foram necessários cerca de 4 dias.

2.7 ANÁLISE DOS CRISTAIS DE PARAFINA POR MICROSCOPIA ÓPTICA

Os cristais de parafina, formados pela volatilização do solvente, foram analisados por microscopia óptica. De acordo com Rocha, N. 1997 [41] a cristalização de parafinas pode ser dividida em três etapas. A primeira é a etapa de nucleação. Nesta etapa surgem os núcleos homogêneos de cristalização, a partir dos quais irão crescer os cristais de parafina. A segunda etapa é a de crescimento, onde ocorre o transporte de massa da solução em direção aos núcleos, que foram formados na etapa de nucleação. A terceira etapa é a aglomeração, onde ocorre a junção de cristais em crescimento, dando origem a cristais de dimensões maiores. Estes cristais de parafina, na sua maioria, são uma mistura de alcanos lineares e ramificados (C_nH_{2n+2}) que apresentam números de carbonos entre 18 e 60, podendo ser subdivididas em macrocristalinas e microcristalinas. [41]

As micrografias obtidas mostram a interferência de um campo magnético de 3 kG no processo de formação desses cristais. Foi utilizado um microscópio óptico de luz refletida, com ampliações de 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x. Não foi possível realizar grandes ampliações das micrografias, pois a focalização da luz em um ponto muito pequeno (ampliações acima de 500x) aumenta a temperatura da parafina ao ponto de alterar a morfologia dos cristais, o que prejudica a visualização precisa destes cristais.

2.8 DETERMINAÇÃO DA TIAC POR REOMETRIA

A temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) é definida como a temperatura em que os primeiros cristais de parafina surgem à pressão atmosférica. Nesta temperatura as cadeias mais pesadas de parafina precipitam-se primeiro, e, com a continuidade do resfriamento, outras espécies de peso molecular menor também se precipitam. Estudos experimentais indicam que a TIAC não é necessariamente um valor fixo, podendo ser uma função da taxa de resfriamento. Seu valor pode depender também do método experimental usado para medi-la. [12]

Quando se faz uma rampa de resfriamento, à medida que a temperatura decresce, a viscosidade aumenta até que se observa um ponto de inflexão na curva do gráfico. Até este ponto, o fluido apresenta propriedades newtonianas, daí em diante, a viscosidade aumenta de forma rápida: fator causado pela cristalização da parafina, que torna a amostra uma suspensão de cristais de parafina no óleo.

No nosso caso, a TIAC foi determinada por reometria à uma taxa de resfriamento de 2 °C/min partindo de 80 °C até cerca de 15 °C. Ressaltamos que a TIAC determinada por essa técnica só é válida para petróleos que tenham altos teores de parafinas, caso contrário, não se percebe o ponto de inflexão na curva do gráfico da viscosidade *versus* temperatura.

Também foi analisada a influência do campo magnético de 13 kG na TIAC de uma amostra (amostra 1). A TIAC desta amostra foi medida antes e após sua exposição a um campo magnético de 13 kG por 1 min, e por fim, esses resultados foram comparados.

2.9 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO

Os hidrocarbonetos alifáticos (de cadeia linear) são classificados como substâncias diamagnéticas. Portanto, os campos magnéticos gerados por este tipo de substância tendem a se opor ao campo magnético aplicado. [16]

Uma vez que a bibliografia [21] cita casos que hidrocarbonetos individuais, tais como n-hexadecano, heptano e ciclohexano, apresentam mudanças em suas estruturas causadas por campos magnéticos, avaliamos o comportamento magnético de algumas amostras de petróleo que apresentam esses tipos de hidrocarbonetos em suas composições. O equipamento utilizado foi um magnetômetro de amostras vibrantes (*VSM*) da marca Lake Shore, modelo 7404, equipado com gaussímetro e com resolução de ± 1 parte em 300.000. As amostras de petróleo foram condicionadas em porta-amostras padrões e os experimentos realizados em temperaturas ambientes (~ 300 K), uma vez que o comportamento magnético das amostras varia pouco em condições normais de pressão e temperatura [16]. O comportamento magnético de algumas amostras foi analisado através das curvas de magnetização, variando entre campos magnéticos aplicados de -15 kOe a +15 kOe.

A presente caracterização teve por finalidade avaliar a intensidade da interação entre as amostras e o campo magnético e verificar a existência de partículas paramagnéticas ou ferromagnéticas que possivelmente pudessem interagir com o campo magnético. Porém, poderia haver partículas fracamente paramagnéticas junto às amostras que poderiam ser imperceptíveis ao *VSM*, e, para isso utilizamos uma técnica mais sensível à detecção destes tipos de partículas: a ressonância paramagnética eletrônica (*RPE*).

2.10 RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)

Uma vez que as partículas paramagnéticas interagem mais intensamente com campos magnéticos, em relação às partículas diamagnéticas, fizemos uso desta técnica para confirmar a possível presença destas partículas nas amostras. A técnica de RPE não é sensível às partículas diamagnéticas (hidrocarbonetos), o que é uma vantagem, pois não causa interferência à detecção de nenhuma partícula paramagnética ou ferromagnética. [15, 45]

O sinal ressonante ocorre quando a frequência da radiação aplicada iguala à frequência de oscilação dos elétrons desemparelhados sob o campo magnético efetivo. Existem duas possíveis orientações de spin, e, cada uma delas tem energias diferentes sob ação do campo magnético. O detector capta o sinal de ressonância quando a seguinte condição é satisfeita:

$$\Delta E = h\nu = g\beta H_0 \quad (\text{Equação 17})$$

onde ν é a frequência da radiação, h a constante de Planck, H_0 campo magnético aplicado, β é o magnéton de Bohr e g é uma constante, denominada fator giromagnético g^{11} . [54] Este fator é uma constante de proporcionalidade, e provem da seguinte relação:

$$\mu_z = \frac{q}{2mc} mvr = \gamma M_s \hbar \quad (\text{Equação 18})$$

onde μ_z é a componente do momento magnético na direção do campo magnético aplicado, M_s é o número quântico de spin e γ descrita pela seguinte relação:

¹¹ O fator g pode fornecer informações a respeito da natureza das espécies paramagnéticas, da simetria do íon metálico na matriz e seu estado fundamental, que depende da sua localização na matriz. [31, 42]

$$\gamma = -\frac{ge}{2mc} \quad (\text{Equação 19})$$

g é o fator giromagnético, e que para spins eletrônicos tem um valor numérico próximo de 2 (para o elétron livre $g_e = 2,00232$).

Para observar o sinal ressonante de EPR, todas as amostras de petróleo foram expostas a um campo magnético contínuo, variando de 0 a 6 kOe. O aparelho utilizado foi um Bruker, modelo ESP-300 – operação em banda-X, equipado com cavidade ressonante de 100 kHz.

2.11 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

A fim de avaliar a estrutura molecular dos hidrocarbonetos constituintes das amostras de petróleo, utilizamos a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN). Esta técnica está baseada na medida da absorção de radiação eletromagnética na região de radiofrequência de cerca de 4 a 900 MHz. Adicionalmente, para proporcionar aos núcleos um estado de energia necessário para que a absorção aconteça, é necessário expor as amostras a um campo magnético intenso (pode chegar a mais de 11×10^4 G). [45]

Como a interação dos núcleos das moléculas com a radiação incidente depende fortemente do ambiente onde o núcleo se localiza [31], os espectros de RMN apresentam uma proporcionalidade direta entre as áreas dos picos de absorção e o número de núcleos responsáveis pelo pico. Quanto maior o número de núcleos absorventes para cada tipo de molécula, maior será a área do pico. Como consequência, uma determinação quantitativa de um composto específico, tais como hidrocarbonetos de cadeias lineares ou cíclicas, torna-se possível através da integração da área sob o pico, que no nosso caso, o próprio software do espectrômetro já possui um integrador para tal fim.

Para que a espectroscopia de RMN seja realizada com sucesso, as amostras de petróleo devem permanecer em um estado líquido, para que suas interações com as moléculas vizinhas sejam equalizadas [3]. As amostras foram dissolvidas em CDCl_3 (clorofórmio deuterado) – 99,8%, da CIL (Cambridge Isotope Laboratories).

Pelo fato da *blindagem*¹² ser dependente do ambiente químico, os picos de absorção da radiação de radiofrequências são ditas serem “*deslocadas*” em relação a algum padrão, que no nosso caso foi o tetrametil-silano (TMS). Normalmente, este padrão, TMS $[(\text{CH}_3)_4\text{Si}]$, é o mais usual em análises de RMN. Visto que todos os prótons no TMS são quimicamente equivalentes, ele tem apenas uma frequência de absorção, e como o silício é mais eletropositivo do que os átomos normalmente encontrados em compostos orgânicos (C, N, O, P, S, halogênios), muitos poucos núcleos de hidrogênio absorvem em frequência tão alta

¹² Fenômeno em que o campo magnético gerado pelo movimento dos elétrons em torno do núcleo interfere no campo magnético sentido pelos núcleos. Se o campo magnético gerado pelos elétrons se opor ao campo magnético aplicado, os núcleos sentirão uma intensidade de campo menor do que seria esperado, neste caso, os núcleos são ditos “*blindados*”. [3]

como no TMS. O pico do TMS é, portanto, encontrado em um lado do espectro e não misturado no meio de um espectro, o que o torna um composto de referência conveniente.

O deslocamento químico de certo núcleo de hidrogênio é a diferença entre a intensidade de campo na qual o próton absorve e a intensidade de campo na qual os prótons do padrão TMS absorvem. A escala *delta* (δ) tem sido largamente usada como um meio de representar deslocamentos químicos. O deslocamento químico observado (em unidades hertz, Hz) é dividido pela frequência (em Hz) do espectrômetro usado.

$$\delta = \frac{D_{\text{observado}}(\text{Hz}) \times 10^6}{F_{\text{espectrômetro}}} (\text{ppm}) \quad (\text{Equação 20})$$

onde $D_{\text{observado}}$ é o deslocamento observado, $F_{\text{espectrômetro}}$ a frequência do espectrômetro e δ o deslocamento químico, expresso em ppm, e que representa o quanto blindado é o núcleo em relação a outro. [2, 3, 14]

Para realizar as medidas, utilizamos um espectrômetro Bruker Avance III 500, capaz de gerar um campo magnético de até $11,75 \times 10^4$ G, equipado com sonda de detecção direta de 5 mm e software Bruker TopSpin para aquisição e processamento.



Figura 9. Espectrômetro de RMN Bruker Avance III 500. Cortesia de Profa. Dra. Gláucia Braz de Alcantara – IQ/Universidade Federal de Goiás.

Esta técnica nos forneceu informações sobre o entorno químico dos núcleos de ^1H dos hidrocarbonetos constituintes das amostras de petróleo, e também informações a respeito da concentração de moléculas aromáticas em relação às alifáticas. Com a necessidade de obter mais informações sobre os compostos das amostras, utilizamos outra técnica para detectar outras substâncias presentes nas amostras: a fluorescência de Raios-X.

2.12 ANÁLISE POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X (FRX)

Esta técnica foi utilizada na tentativa de detectar elementos com número atômico ≥ 11 , presentes nas amostras, tais como metais ou terras raras que poderiam interagir com o campo magnético com maior intensidade do que os próprios hidrocarbonetos. Na obtenção dos espectros, a amostra é irradiada por um feixe intenso de raios X que causa a emissão de fluorescência. O espectro da fluorescência emitida é captado utilizando um detector que faz a separação por energia (*energy dispersive*). Os elementos na amostra são identificados pelas respectivas energias dos fótons fluorescentes, e suas concentrações pela intensidade desta radiação fluorescente. [13, 25, 45]

As amostras de petróleo foram depositadas em forma de camadas sobre um filme de Mylar® de 2,5 μm de espessura, esticado no fundo de uma cela de polietileno com 32 mm de diâmetro externo e 23 mm de altura.

Foi utilizado um espectrômetro de Fluorescência de Raios X, marca Shimadzu, modelo EDX-700, equipado com tubo de emissão de raios X - Rh, atmosfera – ar, colimador – 10 mm e energia variando entre 0 e 40 keV. Os elementos com números atômicos (Z) entre o Na e o Sc ($11 \geq Z \geq 21$) foram irradiados pela fonte Rh-15 kV, com fótons de energia variando entre 0 e 20 keV. Os elementos com números atômicos entre o Ti e U ($22 \geq Z \geq 92$) foram irradiados pela fonte Rh-50 kV, com fótons de energia variando entre 0 e 40 keV. Também foi obtida uma análise quantitativa dos elementos, que forneceu suas concentrações através da análise das áreas dos picos dos gráficos - software AXIL versão 3.4.

2.13 MICROSCOPIA ÓPTICA

Utilizando um microscópio óptico de luz refletida, foram feitas algumas micrografias dos cristais de parafina (descritos na seção 2.1.b). A visualização dos cristais possibilitou fazer um comparativo sobre a influência de um campo magnético de 3 kG no processo de formação dos cristais de parafina.

Capítulo 3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo estão os principais resultados encontrados, onde uma série de gráficos mostra a influência de um campo magnético de 13 kG nas propriedades reológicas das amostras. Para tentar detectar quais os fatores estariam influenciando no comportamento reológico destas amostras e provavelmente interagindo com o campo magnético aplicado, realizamos várias caracterizações das amostras.

3.1 AVALIAÇÃO DA TIAC POR REOMETRIA

De acordo com Rocha, N. 1997 [41], o efeito da redução de viscosidade dificilmente é observado em uma temperatura de 10 °C acima da TIAC da amostra, pois todos os cristais de parafina estão dissolvidos e dessa forma não podem fazer parte do processo de redução da viscosidade. Por outro lado, a uma temperatura de 10 °C abaixo da TIAC da amostra, os erros nas medidas podem se tornar grosseiros, uma vez que o fluido deixa de apresentar propriedades Newtonianas. Portanto o conhecimento da TIAC é um fator crucial na exposição das amostras ao campo magnético.

Para determinar a TIAC por reometria, a amostra de petróleo deve possuir uma concentração de parafina suficiente para causar um aumento brusco em sua viscosidade quando a temperatura decair abaixo de certo valor. Em uma rampa de viscosidade em função da temperatura, este ponto se localiza no encontro das retas tangentes à curva. [41]

Na determinação da TIAC das amostras, estas foram aquecidas até cerca de 80 °C, para garantir que todos os cristais de parafina estivessem dissolvidos, e a uma taxa de cisalhamento rotacional constante de 50 s⁻¹ foram resfriadas até cerca de 10 °C a uma taxa de resfriamento de 2 °C/min.

(a) *Amostra 1*

Esta amostra é proveniente do recôncavo baiano e possui um teor de parafina de aproximadamente 11% p/p. A figura 10 representa a viscosidade em função da temperatura para a amostra 1. A amostra foi aquecida a 80 °C, e a uma taxa de cisalhamento rotacional constante de 50 s⁻¹ foi resfriada até cerca de 10 °C a uma taxa de resfriamento de 2 °C/min.

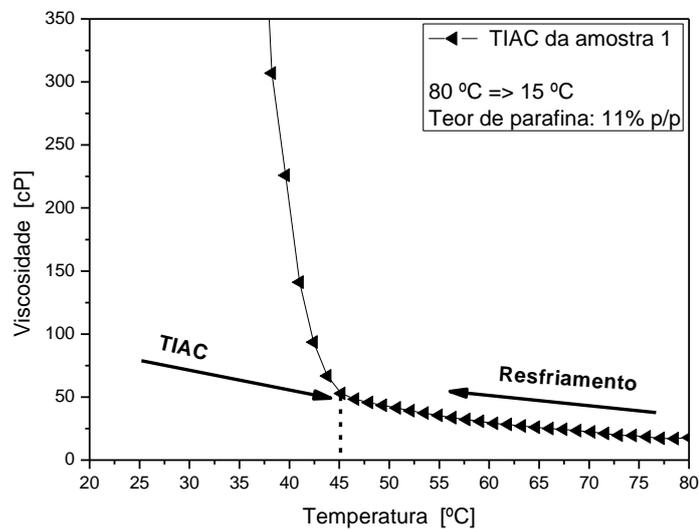


Figura 10. Medida da TIAC da amostra 1 por reometria (45 °C).

O ponto de inflexão da curva é observado por volta de 45 °C (TIAC), e, como na maioria dos casos, abaixo deste ponto, o fluido apresenta um comportamento não-Newtoniano e sua viscosidade se eleva drasticamente com a redução da temperatura. Após esta medida, a amostra foi condicionada nesta temperatura de 45 °C durante a análise de suas propriedades reológicas.

b) Amostra 2

Esta amostra contém um teor de parafina de aproximadamente 6% p/p. A figura 11 representa a viscosidade em função da temperatura para a amostra 2. Esta amostra foi aquecida a 80 °C, e, a uma taxa de cisalhamento rotacional constante de 50 s⁻¹ foi resfriada até cerca de 10 °C, a uma taxa de resfriamento de 2 °C/min.

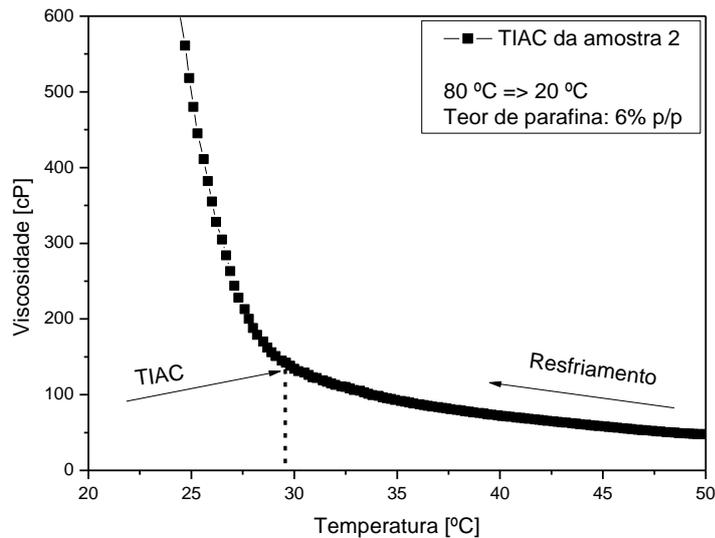


Figura 11. Medida da TIAC da amostra 2 por reometria (29 °C).

O ponto de inflexão da curva aparece por volta de 29 °C (TIAC). Após esta medida, a amostra foi condicionada nesta temperatura durante a análise de sua viscosidade, antes e após ser exposta a um campo magnético de 13 kG.

c) Amostra 3

A estrutura original desta amostra foi alterada intencionalmente. Inicialmente, esta amostra de petróleo continha um teor de parafina de 1% p/p, na qual acrescentamos 10% p/p de parafina pura (descrita no item 2.1.b) à sua composição. Resultando em uma amostra de petróleo com 11% p/p de parafina. Em seguida, a amostra foi aquecida a cerca de 70 °C para dissolver toda a parafina e homogeneizada manualmente. A finalidade de tal adição foi elevar o teor de parafina desta amostra para poder compará-la com a amostra 1, que apresentou o mesmo teor de parafina, porém, propriedades físico-químicas diferentes. Após atingir o teor de parafina desejado, semelhante à amostra 1, aquecemos esta amostra 3 a 80 °C, e, à uma taxa de cisalhamento rotacional constante de 50 s⁻¹, a resfriamos até cerca de 10 °C, à uma taxa de resfriamento de 2 °C/min. A figura 12 mostra o comportamento da viscosidade em função da temperatura.

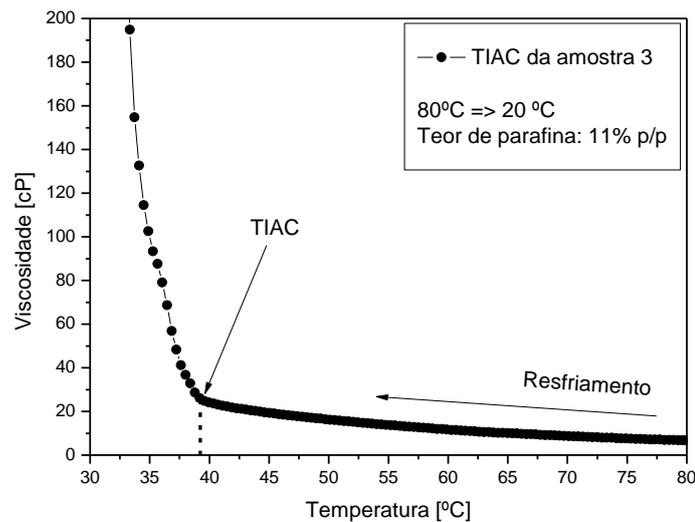


Figura 12. Medida da TIAC da amostra 3 por reometria (39 °C).

O ponto de inflexão da curva é observado em 39 °C. Durante a análise de sua viscosidade, a amostra foi condicionada nesta temperatura.

d) Amostra 4

Esta amostra contém um teor de parafina de aproximadamente 25% p/p, representando o maior teor de parafina de todas as amostras estudadas. Foi feita uma varredura de temperatura de 20 a 80 °C, a uma taxa de cisalhamento de 50 s⁻¹. A figura 13 mostra o comportamento da viscosidade em função da temperatura

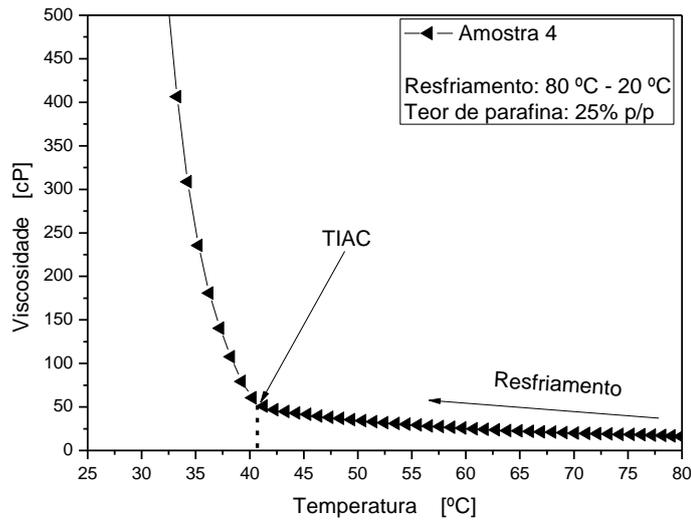


Figura 13. Medida da TIAC da amostra 4 por reometria (41 °C).

O ponto de inflexão é observado em 41 °C. Durante a análise da viscosidade da amostra, esta foi condicionada nesta temperatura.

e) Amostra 6

Esta amostra de petróleo possui um teor de parafina de 2,48% p/p. Foi feita uma varredura de temperatura de 80 °C até aproximadamente 5 °C. A figura 14 mostra a viscosidade da amostra em função da temperatura.

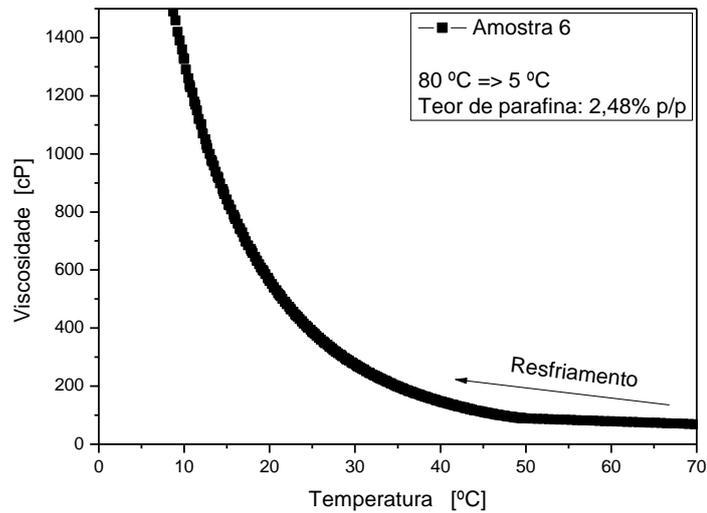


Figura 14. Comportamento da viscosidade da amostra 6 em função da temperatura. Não houve ponto de inflexão da curva.

Nesta amostra não foi observado o ponto de inflexão da curva como nas demais amostras. A baixa concentração de parafina e alta viscosidade, comparadas com as outras amostras, não proporcionou a determinação precisa de sua TIAC por este método.

A seguir, a tabela 5 resume os valores aproximados das TIACs das amostras analisadas obtidas por reometria.

Tabela 5. Resumo dos valores das TIACs obtidos por reometria.

Amostra	Teor de parafina (p/p)	TIAC
1	11%	45 °C
2	6%	29 °C
3	11%	39 °C
4	25%	41 °C
5	1%	-
6	2,48%	Não foi observada por reometria

3.2 INFLUÊNCIA DE UM CAMPO MAGNÉTICO DE 13 kG NAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS AMOSTRAS

Uma vez que a bibliografia [41, 47] descreve casos em que campos magnéticos podem reduzir a precipitação de parafinas e a viscosidade de petróleos, realizamos um estudo da influência de um campo magnético de 13 kG nas propriedades reológicas (viscosidade, viscoelasticidade e TIAC) de algumas amostras de petróleo. Realizamos um estudo mais aprofundado na amostra 1, devido aos respectivos resultados obtidos para esta amostra, que apresentou a maior redução em sua viscosidade após sua exposição ao campo magnético.

3.2.1 Amostra 1

O teor de parafina desta amostra é de aproximadamente 11% p/p. Com a finalidade de determinar a TIAC, a amostra foi aquecida até 80 °C e em seguida resfriada até aproximadamente 15 °C, a uma taxa de 2 °C/min. Posteriormente, a amostra foi exposta a um campo magnético de 13 kG por 1 minuto em uma temperatura de 45 °C e sua TIAC foi novamente medida. A figura 15 representa a viscosidade em função da temperatura.

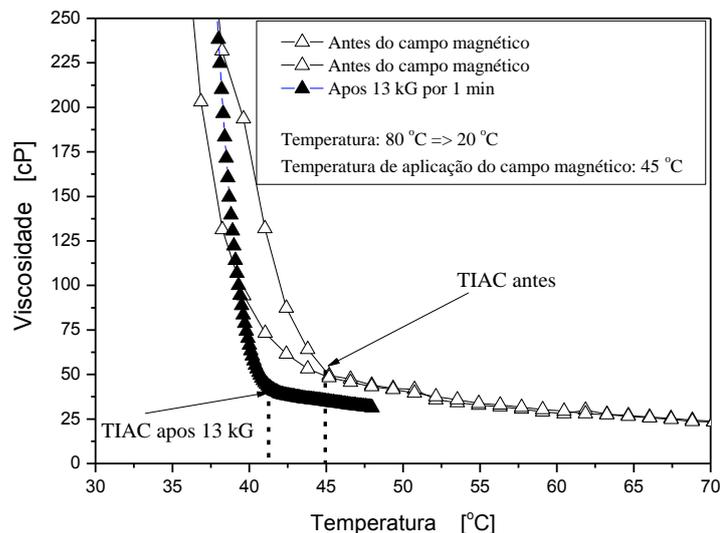


Figura 15. TIAC da amostra 1 obtida por reometria antes e após exposição ao campo magnético.

Os resultados da figura 15 mostram que a TIAC da amostra 1, antes de ser exposta ao campo magnético, ocorreu em aproximadamente 45 °C, e após ser exposta a 13 kG por um 1

minuto, ocorreu em aproximadamente 42 °C. Houve, portanto, uma redução em sua TIAC de aproximadamente 3 °C.

De acordo com Rocha, N. 1997 [41], a aplicação de determinados campos magnéticos pode reduzir a viscosidade aparente de alguns tipos de petróleo, e o efeito da redução da viscosidade é melhor observado em temperaturas próximas da TIAC, que no caso da amostra 1 foi em 45 °C antes da aplicação do campo magnético. Com base nisso, a amostra 1 foi condicionada nesta temperatura durante todos os experimentos.

Primeiramente, medimos a viscosidade da amostra 1 antes de aplicarmos o campo magnético a uma taxa de cisalhamento constante de 50 s⁻¹. Em seguida, a amostra foi exposta a um campo magnético de 13 kG por 1 minuto em temperatura constante de 45 °C, e por fim, medimos novamente a viscosidade da amostra. A figura 16 mostra a viscosidade dessa amostra em função do tempo após sua exposição ao campo magnético de 13 kG por 1 min.

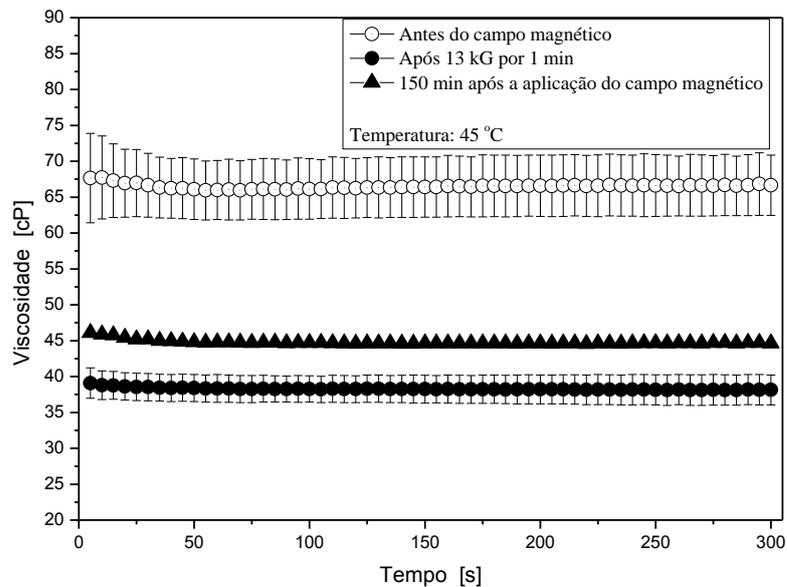


Figura 16. Viscosidade aparente média da amostra 1 antes, imediatamente após e 150 minutos após sua exposição ao campo magnético.

Na figura 16, os círculos vazios e os cheios representam a viscosidade média de três repetições com a mesma amostra, antes e imediatamente após suas exposições ao campo magnético, respectivamente, e as barras representam o desvio padrão. Antes da exposição da amostra ao campo magnético, sua viscosidade média se apresentou em torno de 66 cP, com a temperatura constante de 45 °C. Imediatamente após a aplicação de um campo magnético de intensidade 13 kG por 1 min, sua viscosidade foi reduzida a aproximadamente 39 cP: o que representa uma redução de aproximadamente 40% em sua viscosidade.

A figura 16 também mostra que o efeito da redução de viscosidade não é permanente, aos poucos a viscosidade tende a retornar ao valor original. Porém, isto acontece lentamente, após 150 minutos (2,5 h) a viscosidade aparente da amostra ainda se apresentava na faixa de 45 cP, o que representa 30% abaixo da viscosidade original. No caso do transporte do óleo, em uma aplicação em campo, estes resultados poderiam economizar energia gasta no bombeamento, e como a viscosidade do óleo tende a retorna ao seu valor original muito lentamente, este poderia percorrer 10 Km em 150 minutos, com a viscosidade ainda reduzida¹³.

Também analisamos a influência do campo magnético nas propriedades viscoelásticas desta amostra. Foi realizado um teste oscilatório com varredura de frequência $\Delta\omega = 1000 \text{ s}^{-1} \Rightarrow 1 \text{ s}^{-1}$, temperatura constante de 45 °C e duração de 40 min cada ensaio. Procedemos com a mesma metodologia do experimento anterior: medimos as propriedades viscoelásticas da amostra antes e após sua exposição a um campo magnético de 13 kG por 1 min sob temperatura constante de 45 °C. A figura 17 mostra o comportamento da viscosidade desta amostra em função da frequência angular.

¹³ Considerando a velocidade no duto de 4 km/h. [47]

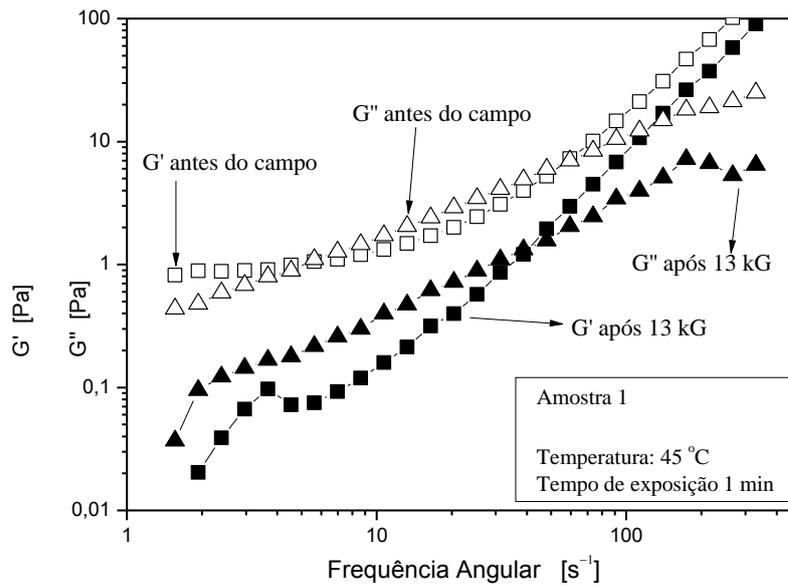


Figura 17. Curvas do módulo elástico G' e de perda G'' em função da frequência angular antes e após exposição ao campo magnético, em temperatura constante de 45 °C.

Podemos observar na figura 17 que houve um decréscimo do módulo elástico (G') e também do módulo de perda ou viscoso (G'') após a exposição da amostra ao campo magnético. Observamos também que antes da exposição ao campo, em $\omega \sim 50 \text{ s}^{-1}$, G' cruza com G'' em 6,3 Pa, e, após a exposição ao campo magnético, o cruzamento é observado em 1,8 Pa. Isto mostra que tanto o caráter elástico quanto o caráter viscoso da amostra foram reduzidos após sua exposição ao campo magnético.

Relacionado aos módulos elástico G' e de perda G'' , temos o módulo da viscosidade complexa $[|\mu^*|]$ ¹⁴, que no caso do comportamento da nossa amostra (viscoelástica) possui o mesmo valor do módulo da viscosidade aparente [26]. Foi realizado um ensaio oscilatório com uma varredura de frequência variando de $\Delta\omega = 1000$ a 1 s^{-1} , com deformação de $\gamma = 0,1 \%$, onde o módulo da viscosidade complexa foi medido antes e após a exposição da amostra ao campo magnético de 13 kG por 1 min em 45 °C. Os resultados são mostrados na figura 18.

¹⁴ $|\mu^*| = \frac{G^*}{\omega}$; onde $G^{*2} = G'^2 + G''^2$; G^* é o módulo complexo de cisalhamento [Pa]. [26]

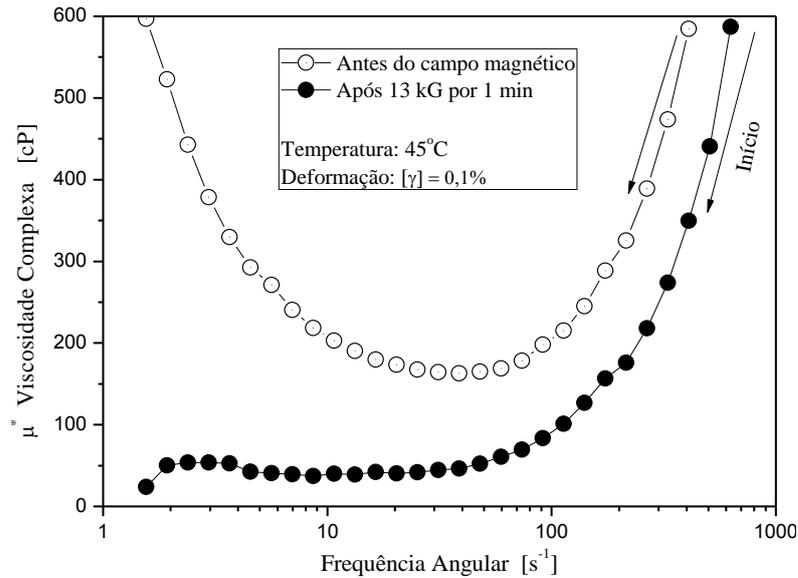


Figura 18. Curvas da viscosidade complexa da amostra 1 em função da frequência angular, antes e após exposição ao campo magnético.

Os círculos vazios e cheios na figura 18, representam a viscosidade complexa da amostra 1, antes e após sua exposição campo magnético, respectivamente. Em ambos os casos note-se que para $\omega > 100 s^{-1}$, a viscosidade da amostra cresce exponencialmente, mas quando $\omega < 100 s^{-1}$, a viscosidade da amostra exposta ao campo magnético permanece estável, apresentando um comportamento típico de fluidos newtonianos. Já a amostra que não foi exposta ao campo magnético, para $\omega < 100 s^{-1}$, sua viscosidade começa a se elevar exponencialmente. Frente a esses resultados fica notável que o campo magnético alterou algumas propriedades reológicas desta amostra, tais como, seu comportamento viscoelástico (módulo elástico G' e módulo viscoso G'') e também sua viscosidade complexa μ^* .

3.2.2 Amostra 2

Após medida a TIAC desta amostra (28 °C), medimos sua viscosidade antes e após sua exposição ao campo magnético de 13 kG por 1 min em 28 °C. Foi feito um ensaio rotacional a uma taxa de cisalhamento de $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$, e o resultado do comportamento da viscosidade em função do tempo é mostrado na figura 19.

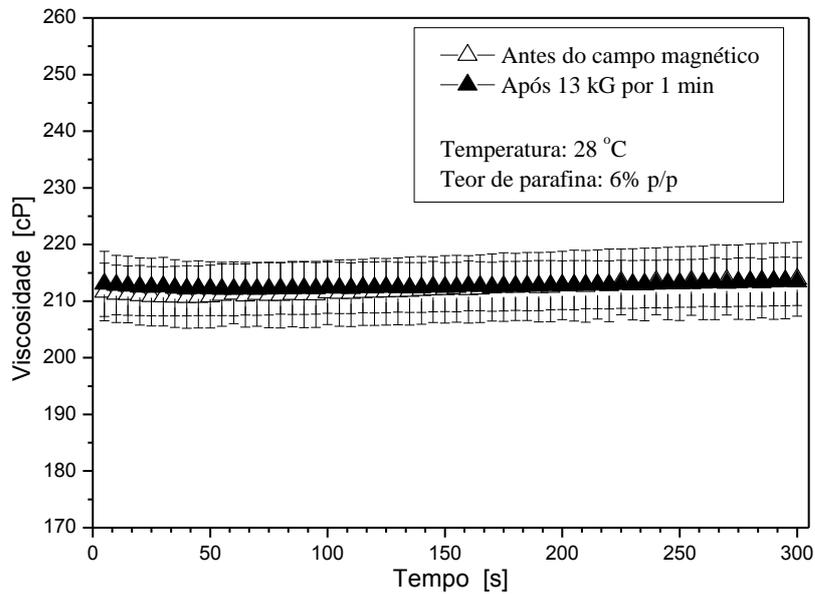


Figura 19. Viscosidade média da amostra 2 antes e após sua exposição ao campo magnético, em função do tempo.

Na figura 19, os triângulos vazios e os cheios representam a viscosidade média de três repetições da mesma amostra, antes e após a aplicação do campo magnético respectivamente, e as barras representam o desvio padrão. A viscosidade média da amostra foi de aproximadamente $\mu = 212 \text{ cP}$ antes e após ser exposta ao campo, não apresentando alteração significativa.

3.2.3 Amostra 3

Comparando os resultados obtidos nas amostras 1 e 2, foi observado que houve uma redução de 40 % na primeira e nada foi constatado na segunda. Levando em consideração o trabalho de Rocha, N. 1997 [41], que estabelece que “... *quanto maior a concentração de parafina no óleo, maior sua interação com o campo magnético...*”, foi preparada uma mistura de parafina pura com petróleo leve. A finalidade de tal experimento foi elevar o teor de parafina no óleo com a intenção de aumentar a interação entre a amostra e o campo magnético.

Foram adicionados 10% p/p de uma mistura de parafinas de alto peso molecular com uma distribuição molecular entre C₁₅ a C₅₈, com 75% de alifáticas e 25% de ramificadas e cíclicas com peso molecular médio de 550 g/mol, a uma amostra de petróleo com um teor de parafina de 1% p/p: resultando em uma mistura de petróleo com 11% p/p de parafina.

Após medir a TIAC da amostra (39 °C) realizamos um ensaio rotacional a uma taxa de cisalhamento constante de $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$, onde foi medida sua viscosidade antes e após sua exposição a um campo magnético de B = 13 kG, por 1 min em 39 °C. O resultado é mostrado na figura 20.

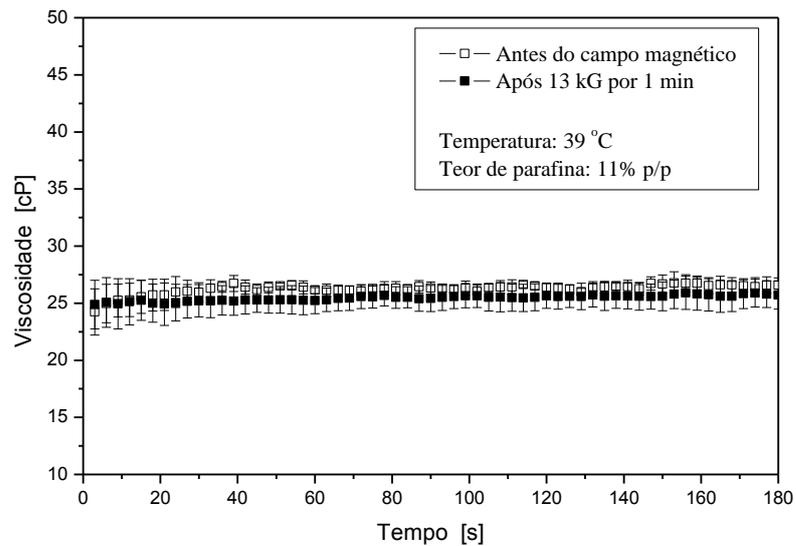


Figura 20. Viscosidade da amostra 3 antes e após sua exposição ao campo magnético, em função do tempo.

Na figura 20, os quadrados vazios e cheios representam a viscosidade média de três repetições da amostra 3 antes e após serem expostas ao campo magnético, e as barras representam o desvio padrão. Devido às incertezas na medida da viscosidade, não pudemos correlacionar nenhuma redução de viscosidade desta amostra após sua exposição ao campo, permanecendo por volta de $\mu = 25,5$ cP.

Uma vez que a literatura [41, 47] descreve que a redução de viscosidade da amostra após exposição ao campo ocorre devido à presença de parafina no óleo, a amostra 3 deveria apresentar alguma redução em sua viscosidade, como observado na amostra 1, mas sua viscosidade permaneceu inalterada. Como a presença de parafinas nas amostras de petróleo não foi um fator crucial para promover a redução de viscosidade das amostras, acreditamos que poderiam existir outros fatores que estaria interagindo com o campo magnético e causando a redução da viscosidade da amostra 1.

3.2.4 Amostra 4

Para comprovar que a presença da parafina não é o único fator responsável pela redução da viscosidade das amostras após suas exposições ao campo magnético, realizamos um ensaio rotacional à taxa de cisalhamento constante de $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ em uma amostra com alto teor de parafina (25 % p/p). A amostra foi exposta a um campo magnético de $B = 13 \text{ kG}$ por 1 min em $41 \text{ }^\circ\text{C}$ (TIAC), e a figura 21 mostra sua viscosidade em função do tempo.

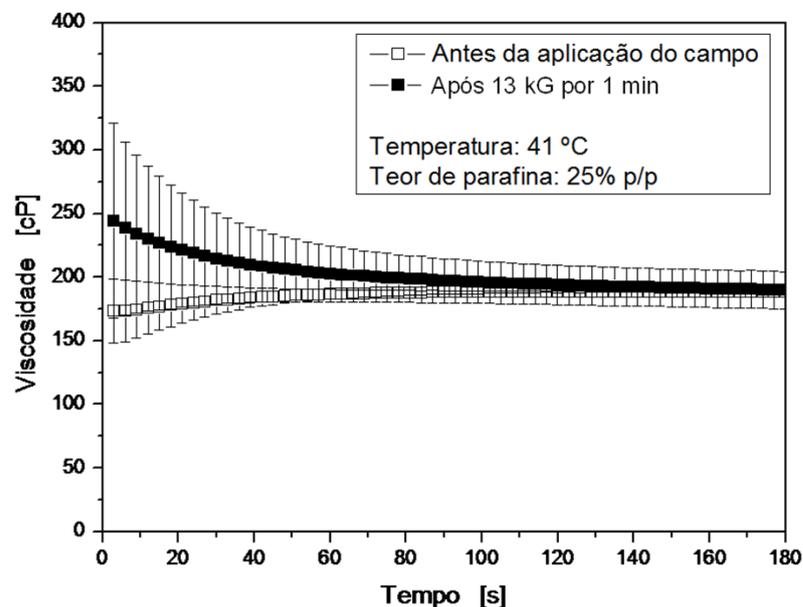


Figura 21. Viscosidade aparente média da amostra 4 antes e após sua exposição ao campo magnético.

Os quadrados vazios e os cheios na figura 21 representam a viscosidade média de três repetições da amostra 4 antes e depois da aplicação do campo magnético respectivamente, e as barras representam o desvio padrão. Depois de aproximadamente 90 s, a viscosidade da amostra se estabilizou em 190 cP, antes disso a viscosidade variou bastante, e devido às incertezas nas medidas, não pudemos associar nenhuma alteração das propriedades reológicas dessa amostra devido à influência do campo magnético. Mesmo apresentando o maior teor de parafina de todas as amostras estudadas, esta amostra não apresentou redução significativa em sua viscosidade.

3.2.5 Amostra 6

Segundo o fornecedor, o teor de parafina nesta amostra representa 2,48% p/p. Devido ao baixo teor de parafina e à alta viscosidade desta amostra, em relação às outras estudadas, o método de reometria não nos permitiu medir a temperatura exata em que os cristais de parafina começam a surgir. No entanto, a uma temperatura de 20 °C, as parafinas de alto peso molecular estariam cristalizadas, e então, adotamos esta temperatura pra realizar nossas medidas. A viscosidade desta amostra foi analisada em ensaio rotacional de $\dot{\gamma} = 50 \text{ s}^{-1}$ antes e após esta ser exposta a 13 kG de campo por 1 min em 20 °C.

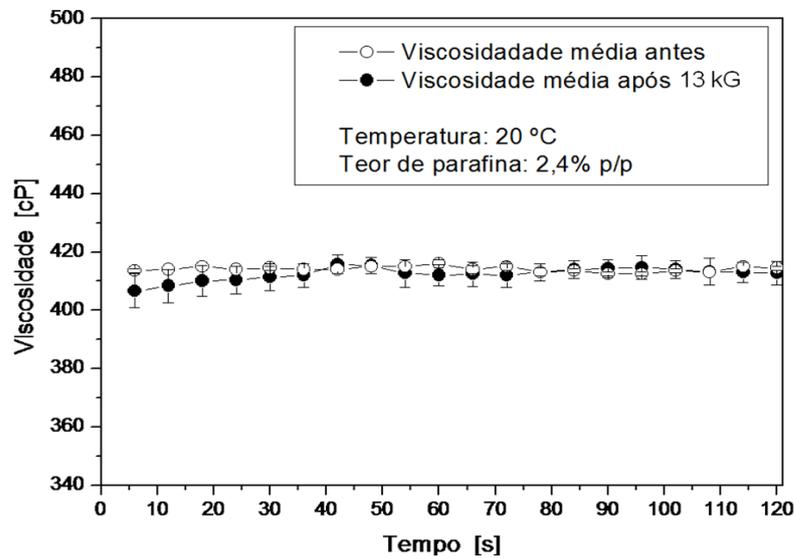


Figura 22. Viscosidade média da amostra 6 antes e após sua exposição ao campo magnético, em função do tempo.

Na figura 22, as barras representam o desvio padrão, e os círculos vazios e cheios representam a viscosidade média de três repetições da mesma amostra antes e após suas exposições ao campo magnético de 13 kG, por 1 min, em 20 °C. Não foi observada alteração significativa na viscosidade desta amostra após sua exposição ao campo magnético.

De todas as amostras estudadas, a única que apresentou alteração das propriedades reológicas foi a amostra 1, que mostrou uma redução do caráter viscoelástico e da viscosidade aparente após ser exposta ao campo magnético de 13 kG por 1 min.

3.3 O EFEITO DO CAMPO MAGNÉTICO NA FORMAÇÃO DOS CRISTAIS DE PARAFINA

Comparando os resultados obtidos das amostras, percebemos que a presença da parafina não foi o fator crucial para promover a redução da viscosidade após sua exposição ao campo magnético, como havíamos pensado anteriormente.

Suspeitamos que pudessem existir outros fatores presentes na amostra 1 que estariam interagindo mais intensamente com o campo magnético e causando a redução da viscosidade do óleo, tais como substâncias paramagnéticas ou até mesmo ferromagnéticas.

Para isto, iniciamos esse processo analisando a influência de um campo magnético de 3 kG, proveniente de um eletroímã de Nd-Fe-B, no processo de formação dos cristais de parafina, uma vez que a literatura [41, 47, 53] cita casos em que campos magnéticos alteram a morfologia dos cristais de parafina.

Uma mistura de parafina pura (descrita na seção 2.1.b) foi dissolvida em n-hexano e cristalizada por volatilização do solvente em temperatura ambiente, que ocorreu de duas formas: às vezes com a interferência de um campo magnético de 3 kG, usando um par de ímãs de Nd-Fe-B cilíndricos e outras vezes sem a interferência de campos magnéticos. Os cristais de parafina formados neste processo foram analisados por microscopia óptica de reflexão, com ampliações de 50x, 100x e 200x, e são mostrados nas figuras 23 e 24.

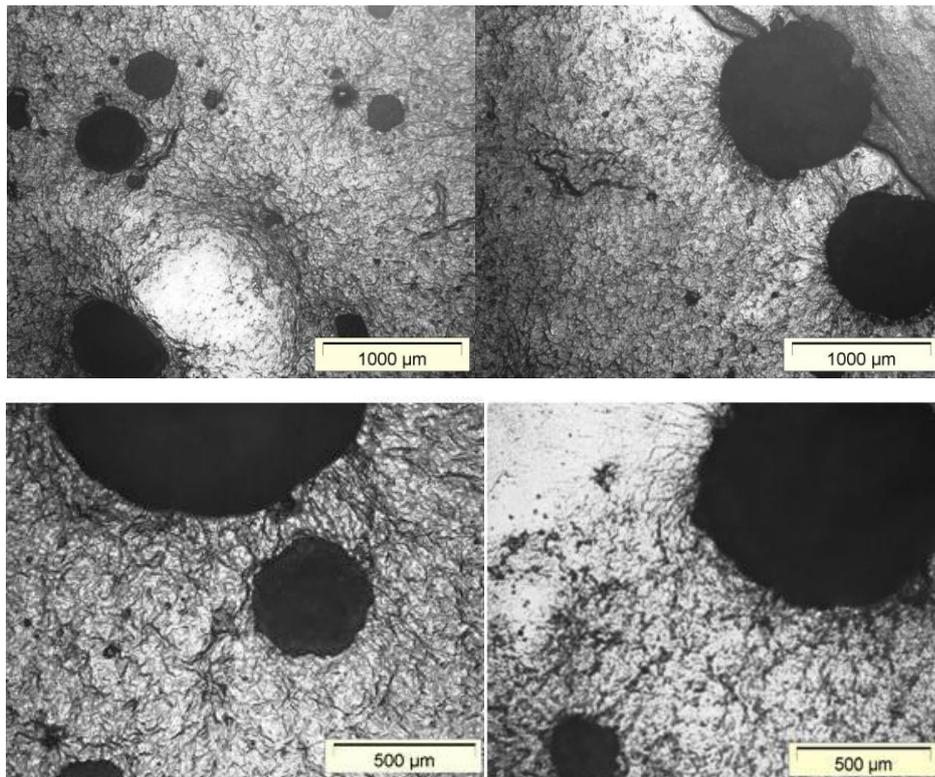


Figura 23. Micrografias ópticas dos cristais de parafina obtidos por volatilização do solvente sem a interferência de campos magnéticos. Barras de escala: 500 µm e 1000 µm.

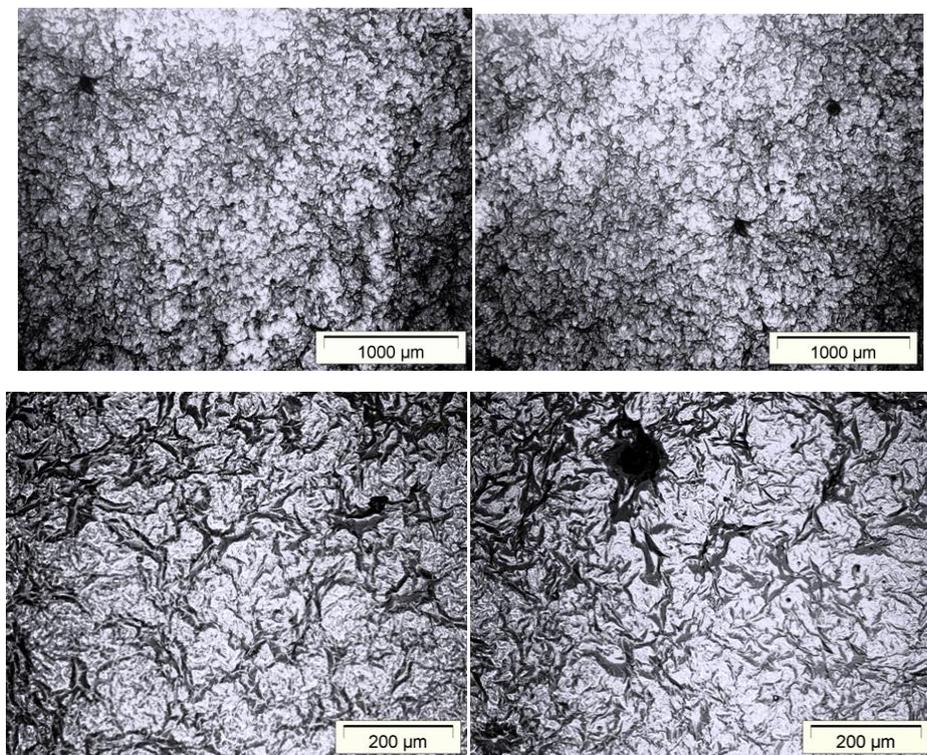


Figura 24. Micrografias ópticas dos cristais de parafina obtidos por volatilização do solvente com a interferência do campo magnético de 13 kG. Barras de escala: 200 µm e 1000 µm.

As figuras 23 e 24 mostram os cristais de parafina obtidos por volatilização do solvente sem interferência de campos magnéticos, e sob a ação de um campo magnético de 3 kG, respectivamente. Foi utilizado um software na obtenção das imagens, onde cada procedimento citado anteriormente foi repetido 3 vezes. Foram obtidas imagens com ampliações de 50x, 100x, 200x, 500x e 1000x de cada amostra, e de cada ampliação foram obtidas 3 imagens, as quais foram representativas e reprodutivas. Os pontos escuros nas figuras 23 e 24 são aglomerados (*clusters*) de parafina de alto peso molecular que se formaram com a volatilização do solvente. Visualmente observando, a quantidade de material acumulado sobre a placa influenciada pelo campo magnético foi reduzida, e houve também uma redução do tamanho dos aglomerados (*clusters*) de parafina formados sobre a placa.

Com estes resultados, acreditamos que o campo magnético possa interferir no processo de cristalização da parafina, ou seja, neste sentido, a parafina parece mesmo interagir com o campo magnético.

Por outro lado, retornando aos gráficos de viscosidade (figura 15 a 22), acreditamos que a parafina não possa ser a única substância responsável pela alteração das propriedades reológicas das amostras de petróleo após estas serem expostas ao campo magnético de 13 kG. Pois, a única amostra que apresentou uma redução em sua viscosidade, foi a amostra 1 (11% p/p). Já outras amostras, com teores de parafina iguais ou superiores à amostra 1, tais como 25% p/p, não apresentaram alterações significativas em suas viscosidades após serem expostas ao campo magnético de 13 kG.

Para tentar descobrir quais os fatores estariam presentes na amostra 1, além da parafina, que poderiam estar interagindo com o campo magnético aplicado e causando a redução da viscosidade da amostra 1, utilizamos outras técnicas de caracterização: FRX, RMN e RPE.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MOLECULAR DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO POR RMN

Utilizamos a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) na análise da estrutura molecular das amostras para verificar os tipos de moléculas predominantes e quais as suas concentrações nas amostras. Na obtenção dos espectros de RMN de ^1H das moléculas, foi utilizado o CDCl_3 (clorofórmio deuterado) – 99,8%, da CIL (Cambridge Isotope Laboratories) como solvente e o trimetilsilano (TMS) como padrão de deslocamento químico. O espectrômetro foi um Bruker Avance III, que mostrou resultados bastante diferenciados.

a) Amostra 1

A figura 25 mostra o espectro de RMN de ^1H da amostra 1. Esta amostra apresentava um teor de parafina de aproximadamente 11% e observamos algumas alterações nas propriedades reológicas desta amostra após sua exposição a um campo magnético de 13 kG por 1 min, em 45 °C.

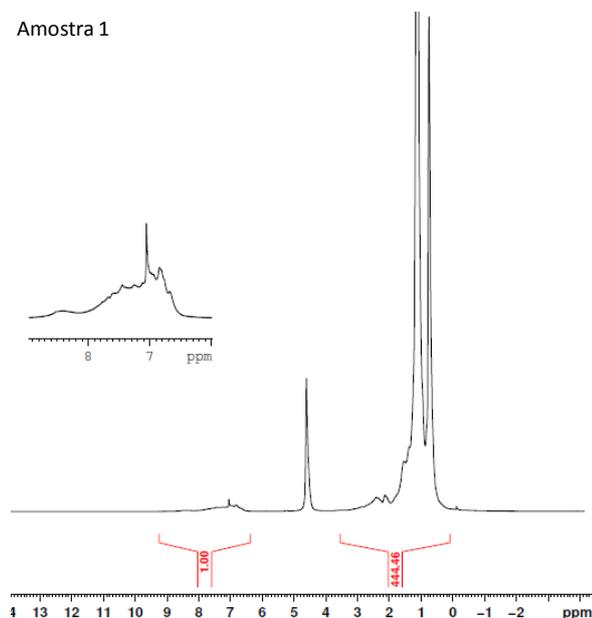


Figura 25. Espectro de ^1H RMN da amostra 1.

Na figura 25, os picos observados entre o deslocamento químico 0 e 4 ppm correspondem à absorção de radiação pelo núcleo do ^1H das moléculas alifáticas e o deslocamento químico entre 6 e 9 pelas moléculas aromáticas. O estreito pico observado entre o desvio 4 e 5 corresponde à absorção do ^1H das moléculas de água. Destacamos aqui, que esta amostra apresentou a maior concentração de água de todas as amostras estudadas. Para confirmar a presença da água na amostra, utilizamos uma centrífuga MTD III plus, 3500 RPM, 15'' para fazer a separação da água/óleo, e por titulação obtivemos uma porcentagem de aproximadamente 10% v/v de água no óleo.

A concentração das moléculas detectadas pelo espectrômetro pode ser estimada pela área sob os picos: quanto maior a área, maior a concentração de moléculas. Na figura 25, o zoom dado entre os deslocamentos químicos 6 e 8,5 ppm mostra que existe pouca concentração de moléculas aromáticas em relação às alifáticas e ramificadas. Um integrador acoplado ao software Bruker TopSpin fez o cálculo aproximado da área de cada pico. A relação de moléculas alifáticas e cíclicas em relação às aromáticas é de 444,46 : 1.

b) Amostra 2

O espectro de RMN dos átomos de ^1H da amostra 2 está representado na figura 26. O zoom entre os deslocamentos químicos 6 e 9 ppm, corresponde à absorção de radiação pelas moléculas aromáticas e os picos entre os desvios 0 e 4 ppm corresponde às moléculas alifáticas (de cadeias lineares).

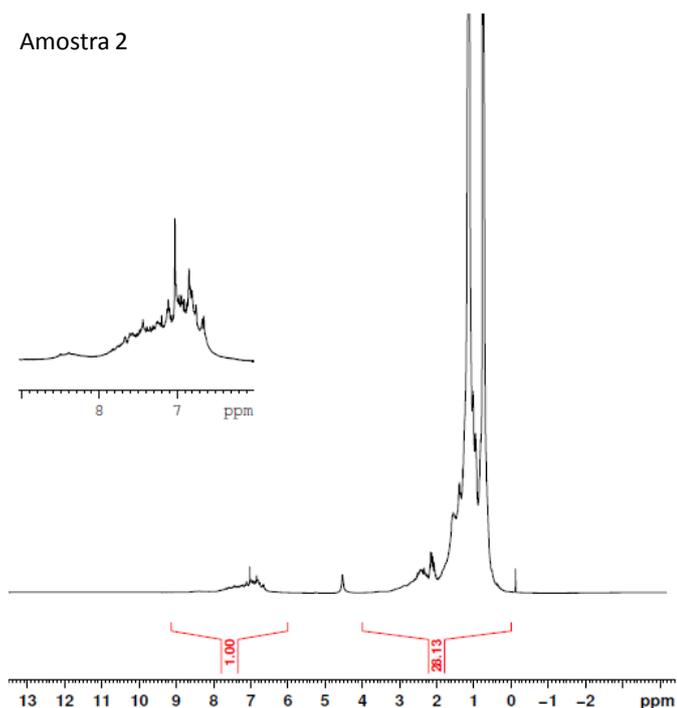


Figura 26. Espectro de ^1H RMN da amostra 2.

Através da integração da área dos picos, o software calculou uma razão de moléculas aromáticas/alifáticas de 1:28,13. Podemos observar um minúsculo pico no deslocamento químico próximo de 4,5 ppm, que corresponde à presença de água, porém, este pico comparado com o pico da amostra 1 é praticamente insignificante. Esta amostra apresentou um teor de parafina de aproximadamente 6% p/p e não foi observada nenhuma alteração em suas propriedades reológicas após esta ser exposta ao campo de 13 kG por 1 min.

c) Amostra 4

Esta amostra é proveniente de campos de produção que apresentam problemas com a cristalização da parafina, e, também que apresentou 25% p/p de parafina: o maior em todas as amostras estudadas. Foi dado um zoom na parte referente à absorção pelas moléculas aromáticas (deslocamentos químicos entre 6 e 9 ppm).

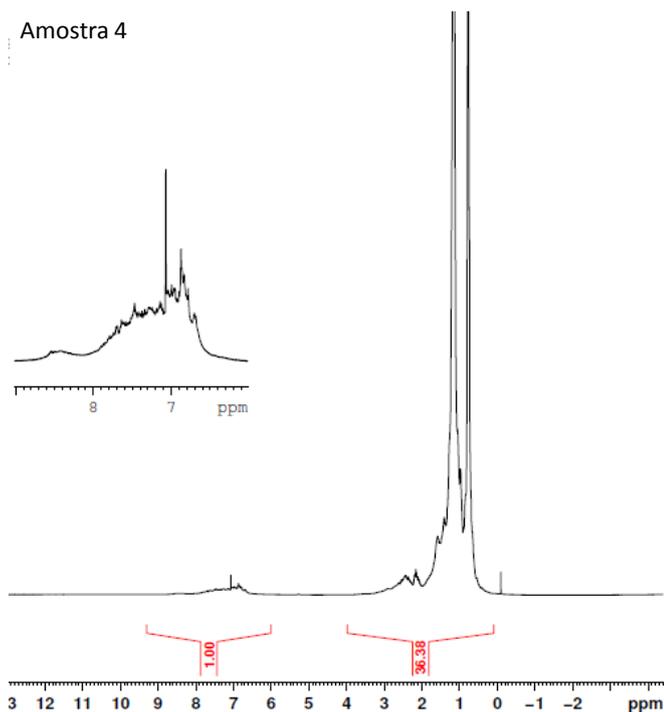


Figura 27. Espectro de ^1H RMN da amostra 4.

O espectro de RMN da amostra 4 indica uma proporção de moléculas aromáticas em relação às alifáticas de 1:36,38. Não foi constatada a presença de água nesta amostra, nem tampouco alterações de suas propriedades reológicas após sua exposição ao campo magnético de 13 kG por 1 min.

d) Amostra 5

Esta amostra apresentou um teor de parafina de 1% p/p. Foi dado um zoom na parte referente à absorção das moléculas aromáticas (de 6 a 9 ppm).

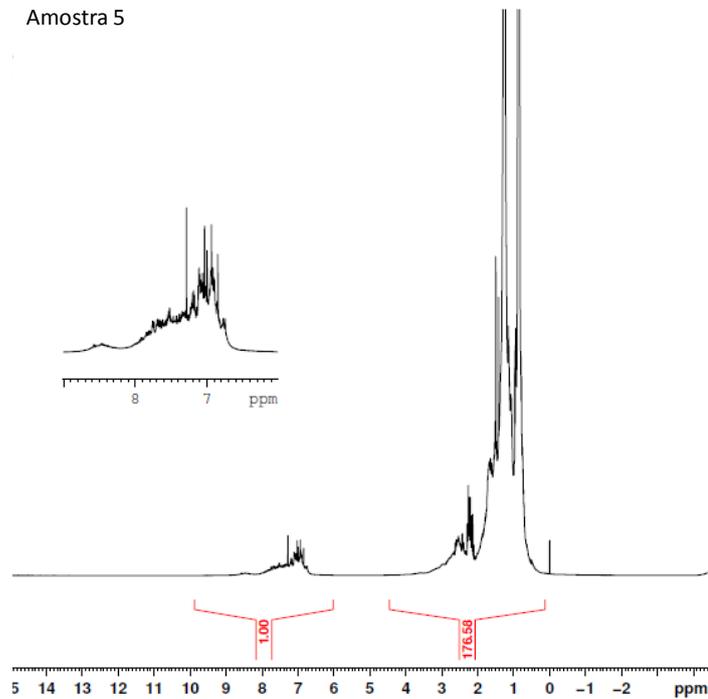


Figura 28. Espectro de ^1H RMN da amostra 5.

No entanto, o espectro de RMN da amostra 5 indica uma razão de moléculas alifáticas em relação às aromáticas de 1:176,58. Não foi constatada a presença de água nesta amostra, e, como foi adicionado somente parafina em sua estrutura para formar a amostra 3, é razoável dizer que a amostra 3 também não apresentou moléculas de água em sua composição.

e) Amostra 6

Como nas demais amostras, os picos presentes entre os deslocamentos químicos 0 e 4 ppm correspondem à absorção dos átomos de ^1H das moléculas alifáticas e os picos entre 6 e 9 ppm correspondem às moléculas aromáticas.

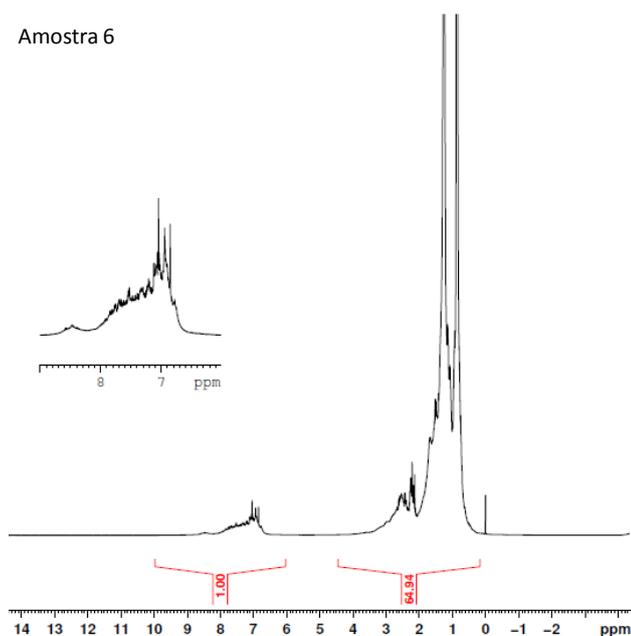


Figura 29. Espectro de ^1H RMN da amostra 6.

Na figura 29, as áreas sob os picos de absorção correspondem a uma razão entre moléculas alifáticas e aromáticas de 1:64,94. Não foi constatada a presença de água nesta amostra. A relação de moléculas alifáticas/aromáticas em todas as amostras está resumida na tabela 6 e na figura 30.

Tabela 6. Razão entre hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos obtida por integração da área dos picos de absorção de RMN de ^1H .

Amostras de Petróleo	Aromáticos : Alifáticos
Amostra 1	1 : 444,46
Amostra 2	1 : 28,13
Amostra 4	1 : 36,38
Amostra 5	1 : 176,58
Amostra 6	1 : 64,94

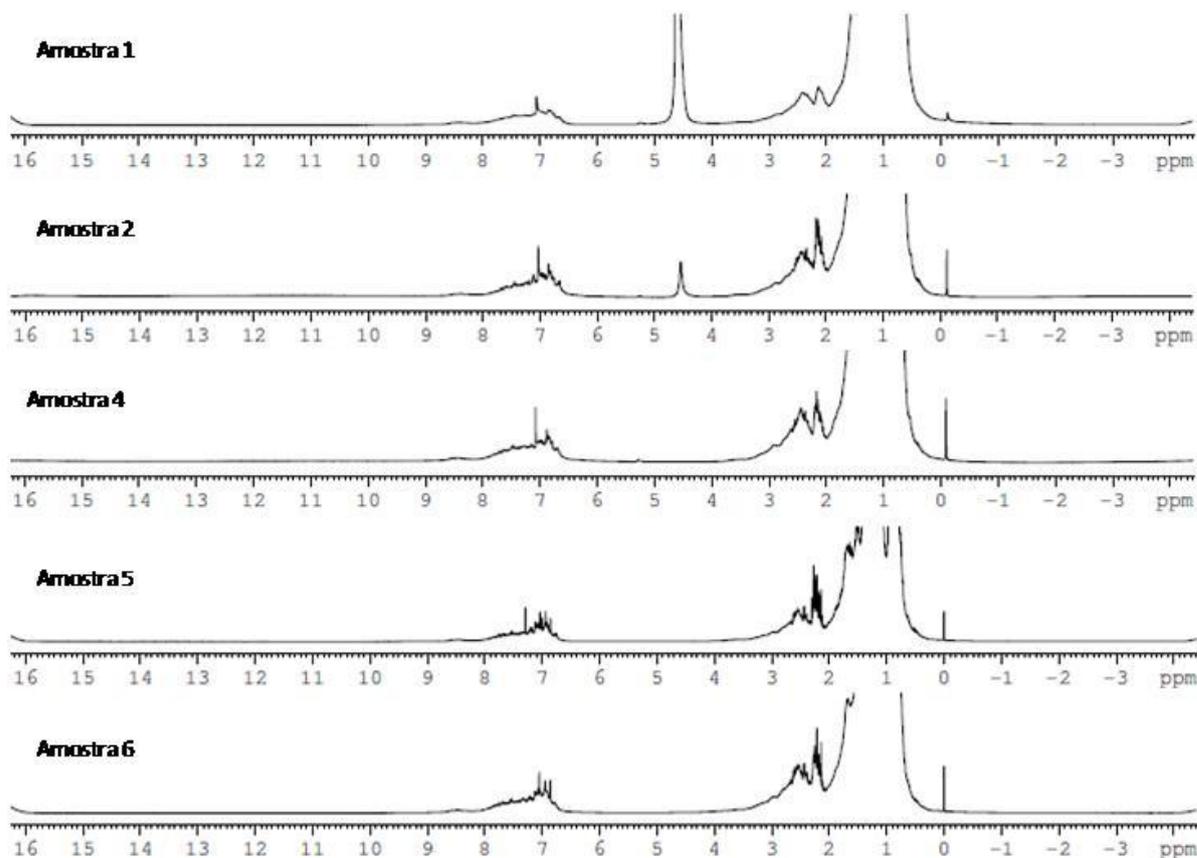


Figura 30. Espectros de ^1H RMN das 5 amostras analisadas.

A figura 30 mostra resumidamente os espectros de ^1H das 5 amostras obtidos por RMN em um perfil comparativo. A amostra 1 apresenta um pico notável entre os deslocamentos químicos 4 e 5 ppm (presença de água) e também a maior razão de hidrocarbonetos alifáticos/aromáticos. Observa-se ainda, que a amostra 2 também apresentou um pico de absorção pelo H^1 das moléculas de água, porém, sua intensidade foi muito menor que o pico correspondente da amostra 1.

A técnica de RMN mostrou ser bastante eficiente na caracterização molecular das amostras, porém, na maioria das amostras de petróleo existe uma variedade de outras substâncias, tais como areia, metais e outros elementos que possuem propriedades magnéticas bastante diferentes dos hidrocarbonetos: para esta análise utilizamos a espectroscopia de fluorescência de raios X.

3.5 ELEMENTOS DETECTADOS POR ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X

Utilizamos esta técnica com a finalidade de tentar detectar alguns elementos que poderiam estar presentes nas amostras de petróleo e interagindo mais intensamente com o campo magnético do que os próprios hidrocarbonetos. Consequentemente, poderia ser esta a causa da alteração das propriedades reológicas da amostra 1 quando esta foi exposta ao campo magnético de 13 kG por 1 min. Cinco amostras de petróleo foram quantitativamente e qualitativamente analisadas por espectroscopia de Fluorescência de Raios X por Energia Dispersiva (FRXED) e depois feita uma comparação dos resultados. Foi utilizado um espectrômetro Shimadzu (EDX700) acoplado com um alvo de Ródio, onde os elétrons eram acelerados por uma fonte de tensão de 15 kV ou por uma de 50 kV. A tensão da fonte foi ajustada de acordo com o número atômico dos elementos a serem detectados: Rh-50 kV – para elementos entre $Z=22(\text{Ti})$ e $Z=92(\text{U})$ e Rh 15-kV para elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$. Na detecção dos elementos entre o Ti e U, foi feita uma varredura de emissão de fótons de raios X com energia de 0 a 40 keV, com duração de 100 segundos. Para aumentar a precisão na análise dos elementos entre o Ti e U, o software do espectrômetro foi programado para fazer uma varredura de 0 a 20 keV, com duração de 300 segundos.

De acordo com a área de cada pico, o software do espectrômetro nos dá uma avaliação quantitativa do elemento em questão. Os espectros de EDXRF obtidos de cinco amostras estão descritos a seguir.

(a) Amostra 1

Houve um maior interesse em identificar os elementos presentes nesta amostra, uma vez que esta apresentou uma redução em sua viscosidade de 40% após ser exposta ao campo magnético de 13 kG, por 1 min. Tentamos detectar alguns elementos que possivelmente poderiam interagir com o campo magnético e causar a redução na viscosidade do óleo.

A figura 31 mostra o espectro dos elementos detectados por espectroscopia de fluorescência de raios X por energia dispersiva (FRXED) desta amostra utilizando uma fonte emissora de radiação de Ródio e duas voltagens diferentes, uma de 15 kV e outra de 50 kV.

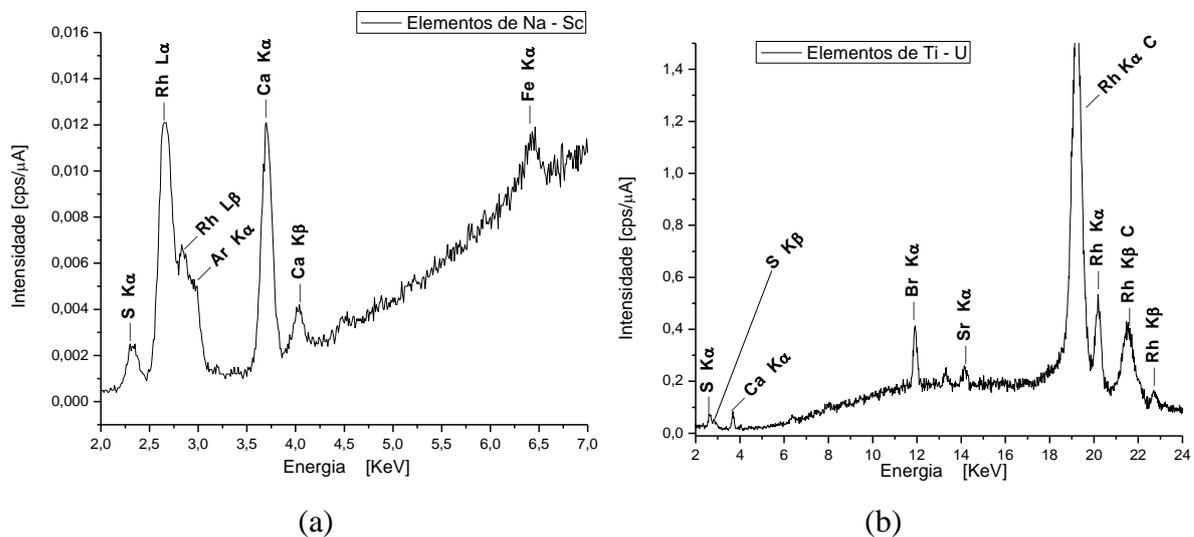


Figura 31. a) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$. b) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=\text{Ti}$ e $Z=\text{U}$.

Na análise qualitativa da figura 31 (a), os picos correspondentes a 2,6 e 2,8 keV referem-se aos fótons de raios X emitidos pela fonte Rh 15 kV. Os picos nas energias 2,3 2,9 3,7 4,0 e 6,4 keV correspondem à fluorescência dos elementos S, Ar, Ca e Fe respectivamente. Na figura 31 (b), os sinais correspondentes às energias 19,2 20,2 21,5 e 22,6 keV são provenientes da fonte geradora de raios X (Rh 50 kV). Os picos em 2,6 2,8 3,64 11,9 e 14,1 keV, correspondem aos elementos S, Ca, Br e Sr respectivamente, e, a análise quantitativa mostra que a concentração desses elementos é aproximadamente 8.413 ppm, 1.281,143 ppm, 678 ppm e 35,539 ppm respectivamente. Uma característica importante notada no espectro de FRXED desta amostra, é a presença dos elementos Br e Sr, que não foram observados em nenhuma outra amostra.

(b) Amostra 2

Para emitir os raios X nesta amostra, foi utilizado um alvo de Rh, com duas tensões diferentes, uma de 15kV e outra de 50 kV.

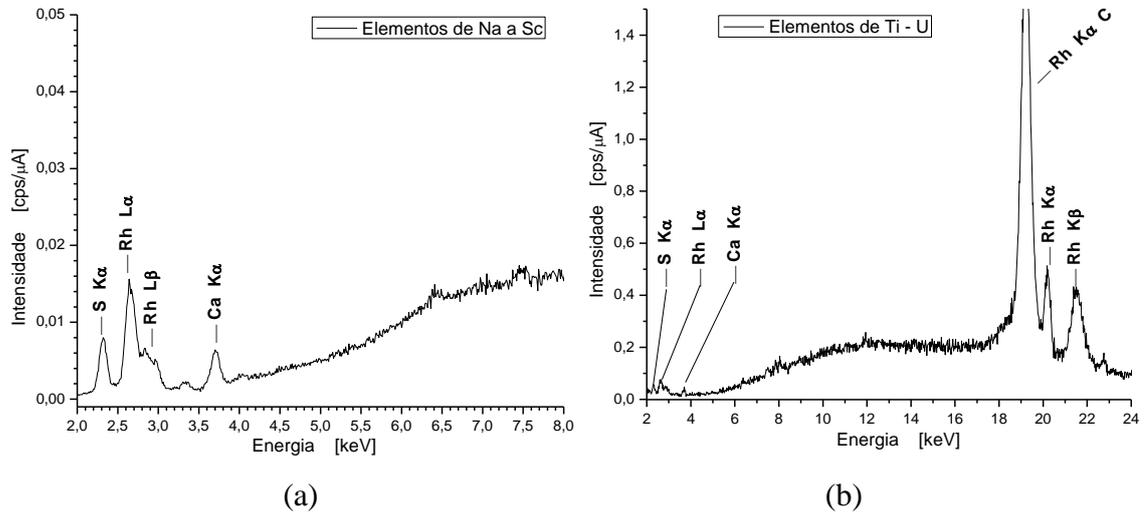


Figura 32. (a) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$ (fonte emissora de raios X: Rh 15 kV. b) Elementos com números atômicos abaixo de $Z=92 (\text{U})$ (fonte emissora de raios X: Rh 50 kV).

Todos os elementos Rh detectados nos espectros são provenientes das fontes de emissão (Rh 15 kV ou 50 kV). Os picos em 2,3 e 3,68 keV indicam a presença de S e Ca, e, a análise quantitativa indica a concentração de 6.169,023 ppm e 493,665 ppm respectivamente.

(c) Amostra 4

Nesta amostra, foi utilizada uma fonte emissora de raios X Rh-15kV e uma Rh-50 kV.

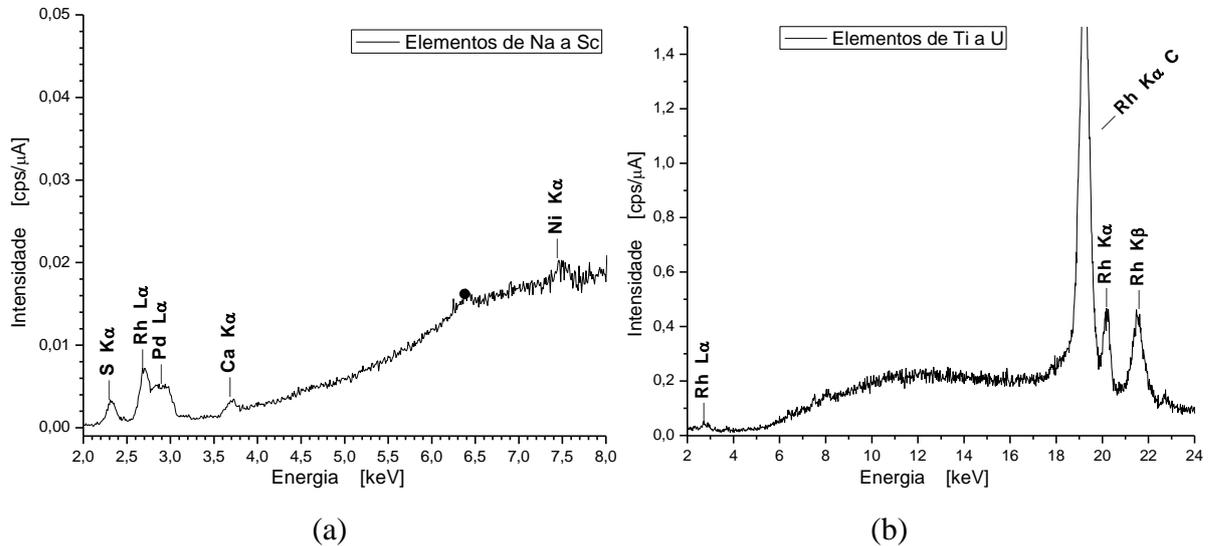


Figura 33. A) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$ (fonte emissora de raios X: Rh 15 kV. b) Elementos com números atômicos abaixo de $Z=92(\text{U})$ (fonte emissora de raios X: Rh 50 kV).

Foram detectados os elementos S, Ca, Pd e Ni referentes às energias de 2,3; 2,83; 3,7 e 7,45 keV respectivamente. A concentração dos elementos fornecidas pela análise quantitativa dos elementos S e Ca são 2.920,542 ppm e 189,519 ppm.

(d) Amostra 5

Foi utilizada uma fonte geradora de raios X com Rh-15kV e outra Rh-50kV.

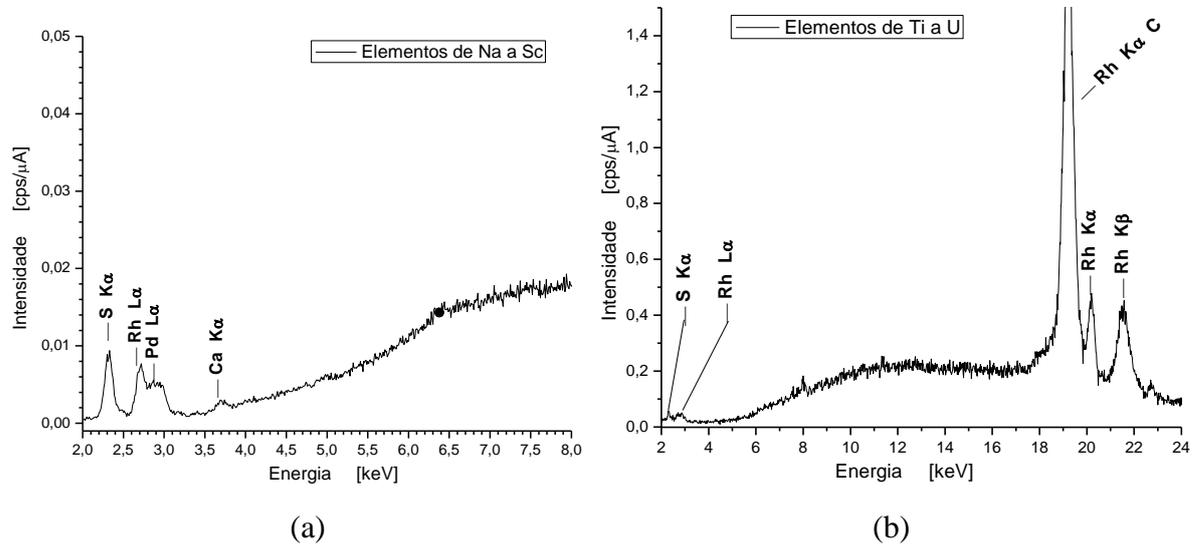


Figura 34. a) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$ (fonte emissora de raios X: Rh 15 kV). b) Espectro de FRXED de elementos com números atômicos abaixo de $Z=92(\text{U})$ (fonte emissora de raios X: Rh 50 kV).

A figura 34 mostra a presença de S, Pd e Ca, correspondente às energias de 2,28 2,85 e 3,68 keV respectivamente. A concentração estimada dos compostos S e Ca nesta amostra é 8.146,817 ppm e 148,621 ppm.

(e) Amostra 6

Foi utilizada uma fonte emissora de raios X de Rh-15kV e uma Rh-50 kV.

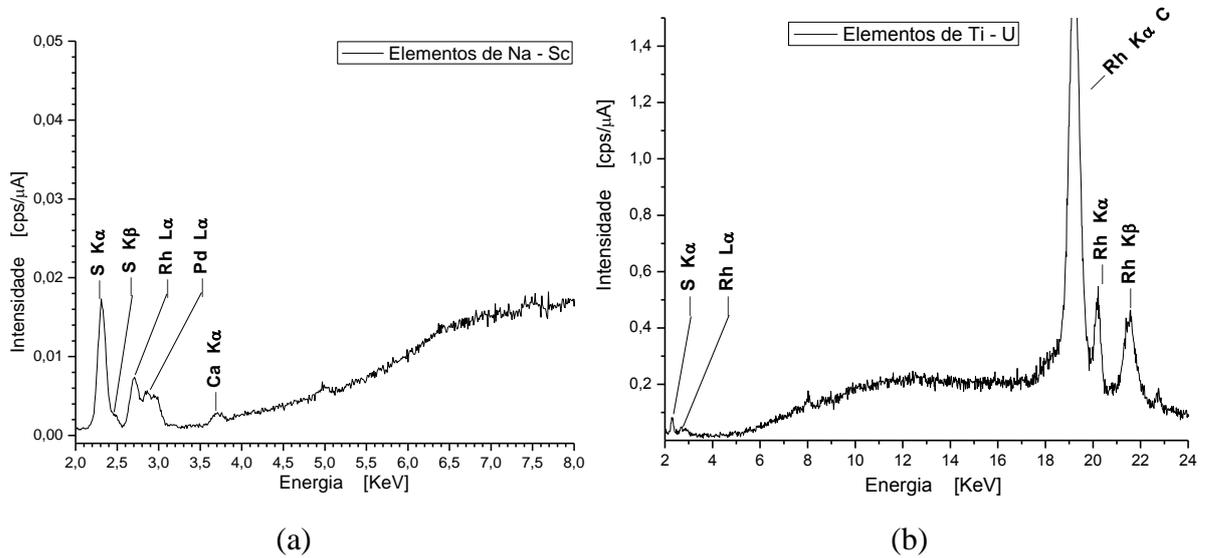


Figura 35. A) Espectro de FRXED de elementos entre $Z=11(\text{Na})$ e $Z=21(\text{Sc})$ (fonte emissora de raios X: Rh 15 kV. b) Elementos com números atômicos abaixo de $Z=92(\text{U})$ (fonte emissora de raios X: Rh 50 kV).

A figura 35 mostra o espectro desta amostra, o qual indica a presença dos elementos S, Pd e Ca, correspondentes às energias 2,3 2,8 e 3,68 keV respectivamente. A concentração estimada para os elementos S e Ca são 16.714,088 ppm e 171,990 ppm.

O resumo dos elementos detectados e suas concentrações são mostrados na tabela 7.

Tabela 7. Elementos detectados por FRXED em 5 amostras de petróleo.

Amostras	Elementos presentes	Concentrações (ppm)
Amostra 1	S	8.413,00
	Ca	1.281,14
	Br	678,00
	Sr	35,54
Amostra 2	S	6.169,02
	Ca	493,66
Amostra 4	S	2920,54
	Ca	189,52
Amostra 5	S	8.146,82
	Ca	148,62
Amostra 6	S	16.714,09
	Ca	171,99

Ficou comprovado que os principais elementos presentes nas amostras de petróleo estudadas foram o S e o Ca, que são característicos das amostras de petróleos brasileiros [24]. Outros elementos dignos de nota encontrados na amostra 1, foram o Br e o Sr, que podem ser fonte de investigação maior.

3.6 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO MEDIDAS POR VSM

Uma vez que uma das amostras estudadas teve sua viscosidade reduzida após ser exposta a um campo magnético de 13 kG por 1 min, tentamos medir qual a intensidade da interação desta amostra com o campo magnético. Medimos também as curvas de magnetização das demais amostras e comparamos com a amostra 1. Foi utilizado um magnetômetro de amostras vibrantes (VSM) Lake Shore, modelo 7404 em temperatura e pressão ambiente. Os resultados estão descritos a seguir.

a) Amostra 1

Foram analisados $m = 0,0694$ g de amostra, em temperatura e pressão ambientes. A figura 39 mostra a magnetização específica desta amostra, em função de uma varredura de H de 0 kOe a +15 kOe, de +15 kOe a -15 kOe e -15 kOe a +15 kOe, em $T \sim 300$ K, com a amostra em um estado sólido, inicialmente em repouso.

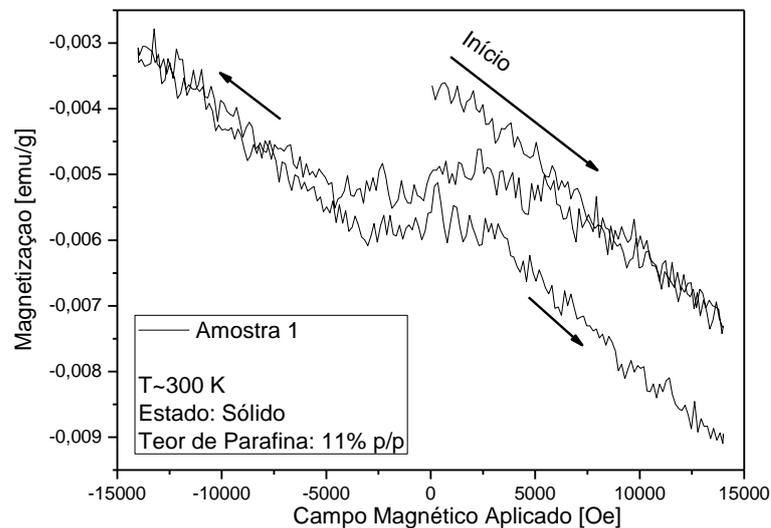


Figura 36. Magnetização específica da amostra 1 em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em temperatura e pressão ambientes, com H variando entre -15 kOe e + 15 kOe.

A figura 37 mostra uma disparidade da remanência (ou magnetização residual para $H = 0$ Oe) entre as curvas obtidas. O fato do campo magnético gerado pela amostra ter se oposto ao campo magnético aplicado, é um indicador da presença dominante de substâncias

diamagnéticas. Embora a amostra tenha apresentado uma interação fraca, em relação às substâncias paramagnéticas ou ferromagnéticas, esta apresentou histerese e diferentes remanências entre as curvas obtidas.

b) Amostra 2

A quantidade de amostra analisada foi de $m = 0,685$ g de amostra, em temperatura e pressão ambientes. A figura 40 mostra a magnetização específica da amostra 1, em função de uma varredura de H de 0 kOe a +15 kOe, de +15 kOe a -15 kOe e -15 kOe a +15 kOe, em $T \sim 300$ K, com a amostra em um estado pastoso, inicialmente em repouso.

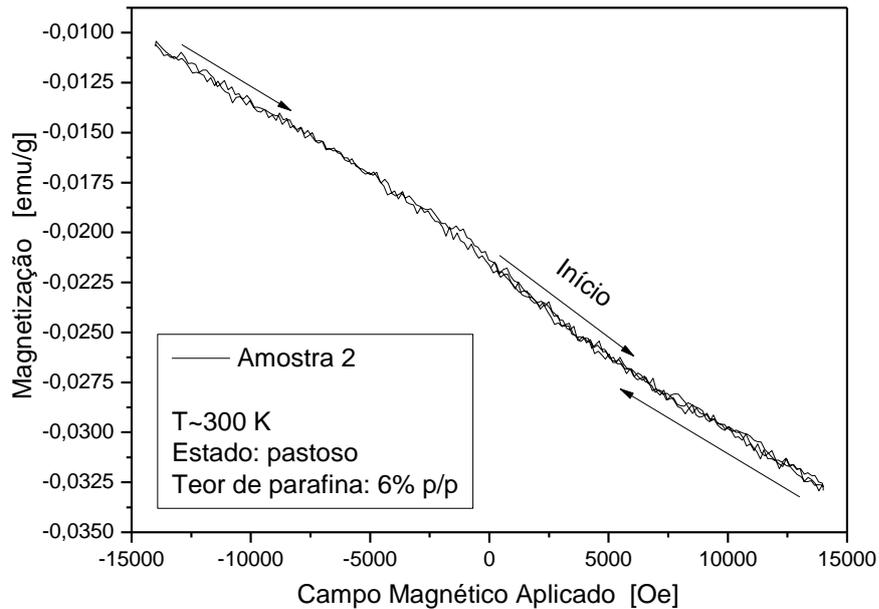


Figura 37. Magnetização específica da amostra 2 em função da intensidade de campo magnético aplicado H, em temperatura e pressão ambientes, com H variando entre -15 kOe e + 15 kOe.

A figura 37 mostra que não houve remanência, nem histerese significativas. O fato da magnetização da amostra se opor ao campo magnético aplicado é um indicativo de comportamento diamagnético e de interação de menor intensidade do que as substâncias paramagnéticas e ferromagnéticas.

Comparando os resultados desta amostra com os resultados da amostra 1, ambas apresentaram comportamento diamagnético, porém, as curvas de magnetização foram diferentes.

c) Parafina pura

Em alguns trabalhos [21, 41, 47], foram encontradas sugestões em que a parafina é um dos principais fatores que causam a redução da viscosidade de petróleos após estes serem expostos a campos magnéticos. Para verificar qual a influência do campo magnético em uma mistura de parafina¹⁵, utilizada em uma das amostras estudadas (amostras 3), foram medidas suas curvas de magnetização, com varredura de de 0 kOe a +15 kOe, de +15 kOe a -15 kOe e -15 kOe a +15 kOe, em $T \sim 300$ K, com a amostra em um estado sólido. A quantidade de amostra utilizada no porta amostras foi de $m = 0,0480$ g, e os resultados aparecem na figura 38 a seguir.

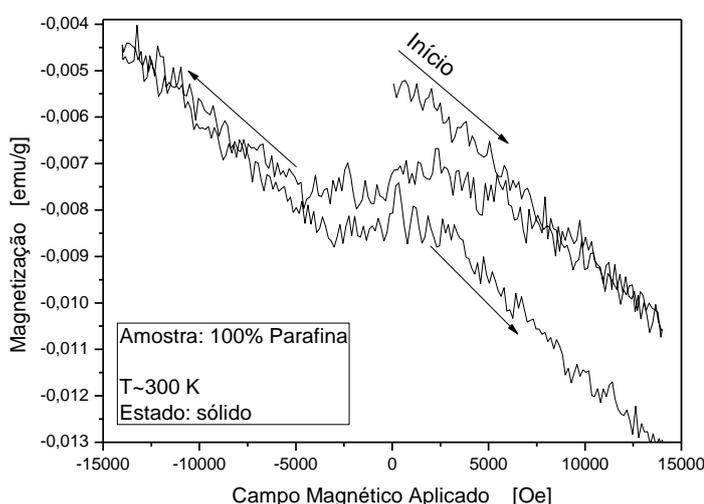


Figura 38. Magnetização específica de uma mistura de parafina pura em função da intensidade de campo magnético aplicado H , em temperatura e pressão ambientes. H variando entre -15 kOe e + 15 kOe.

Na figura 38, foi observada uma disparidade da remanência. O fato do campo magnético gerado pela amostra ter se oposto ao campo magnético aplicado, é um indicador da presença predominante de substâncias diamagnéticas. Embora a amostra tenha apresentado uma interação fraca, em relação às substâncias paramagnéticas ou ferromagnéticas, esta apresentou remanências diferentes e também histerese.

¹⁵ Distribuição molecular entre C_{15} e C_{58} , com 75% p/p de hidrocarbonetos alifáticos e 25% p/p de cíclicos e ramificados. Apresenta um peso molecular médio de 550 g/mol, temperatura de cristalização 37 °C e de fusão 66 °C.

3.7 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NAS CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO

Uma vez que a bibliografia [41, 47] relata que a temperatura em que melhor se observa o efeito da redução da viscosidade dos petróleos após estes serem expostos a campos magnéticos, é próximo das TIACs, decidimos analisar a influência da temperatura na magnetização de algumas amostras.

(a) Amostra 1

A curva de magnetização desta amostra foi obtida por um magnetômetro de amostras vibrantes no Instituto de Física da UNICAMP. Foi utilizado uma quantidade amostra de $m = 0,170$ g e exposta a um campo magnético constante de $H = 10$ kOe.

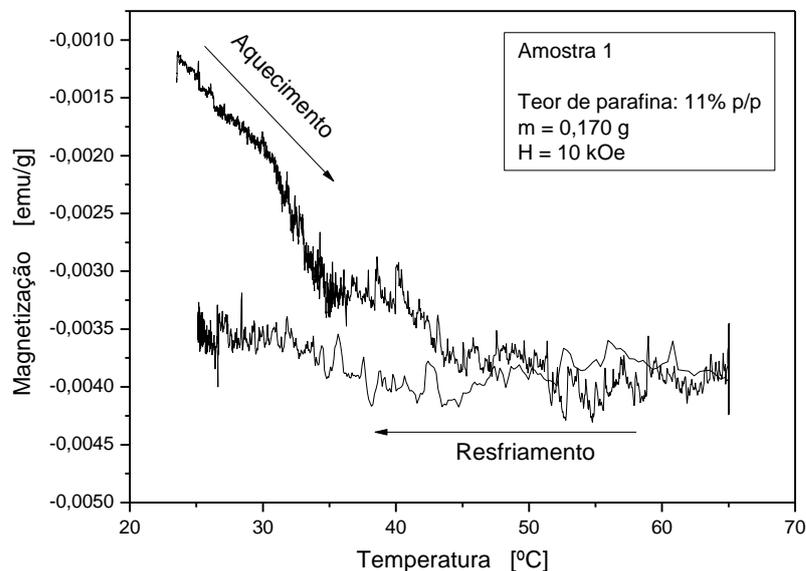


Figura 39. Magnetização da amostra 1 sob campo magnético aplicado H constante, em função da temperatura.

Sob campo magnético constante de $H = 10$ kOe, a amostra foi posta a vibrar sob temperatura variando de 25 a 55 °C. No intervalo de temperatura entre 25 e 43 °C, a amostra se encontrava no estado sólido, intervalo no qual a amostra apresentou um comportamento

diamagnético, gerando um campo magnético oposto ao campo magnético aplicado. Ao passar para o estado líquido, $T > 43 \text{ }^\circ\text{C}$, a magnetização da amostra permaneceu praticamente constante durante o aquecimento (de $43 \text{ }^\circ\text{C}$ até $55 \text{ }^\circ\text{C}$) e durante o resfriamento (de $55 \text{ }^\circ\text{C}$ até $25 \text{ }^\circ\text{C}$). Pode-se observar também uma curva de histerese durante o aquecimento e resfriamento da amostra.

Como esta amostra apresentou uma redução em sua viscosidade após ser exposta ao campo magnético de 13 kG por 1 minuto , cuja temperatura constante foi $45 \text{ }^\circ\text{C}$, nós decidimos analisar a magnetização desta amostra nesta e em outras temperaturas, variando o campo magnético aplicado. A intenção aqui foi verificar se a temperatura poderia afetar o comportamento magnético da amostra. Foram analisados $m = 0,196 \text{ g}$ de amostra, com variação de campo entre $-17,5 \text{ kOe}$ e $+17,5 \text{ kOe}$ e temperaturas entre 25 e $55 \text{ }^\circ\text{C}$.

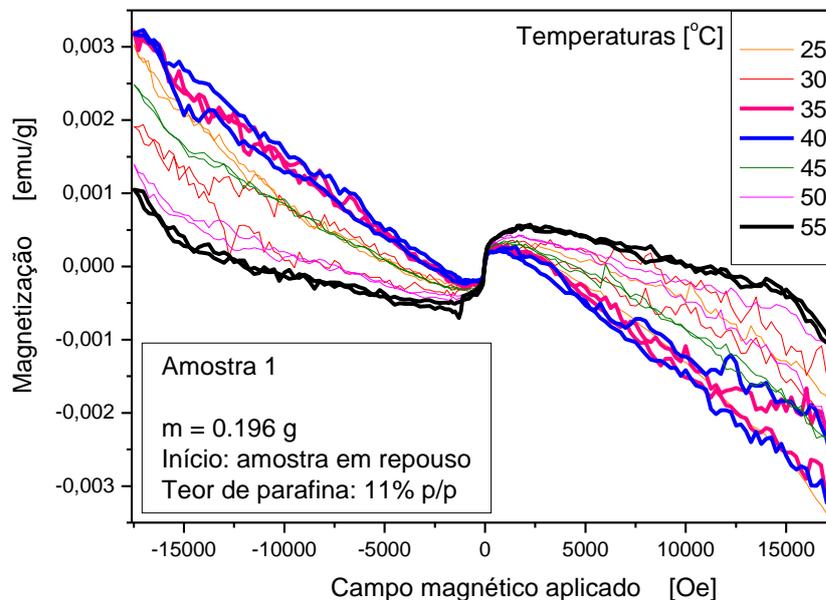


Figura 40. Magnetização da amostra 1 em função do campo magnético aplicado H e em função da temperatura.

A figura 40 indica que a amostra se comportou como um material diamagnético em todas as temperaturas para altos campos. Nas temperaturas de $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $40 \text{ }^\circ\text{C}$, o seu comportamento foi o mais diamagnético de todos. Na temperatura de $55 \text{ }^\circ\text{C}$, na qual a amostra estava no estado líquido, o seu comportamento foi o menos diamagnético.

O leve alinhamento das curvas de magnetização com o campo magnético aplicado em torno de $H = 0 \text{ kOe}$, indica a presença de substâncias paramagnéticas presentes na amostra.

Para estudar um pouco mais o caráter magnético e a magnetização desta amostra, realizamos a sistematização abaixo descrita em temperatura ambiente, com massa de $m =$

0,170 g no estado sólido. Foi aplicado um campo magnético intermitente de $H = 10$ kOe com a amostra sempre vibrando e as curvas de magnetização aparecem na figura 41 a seguir.

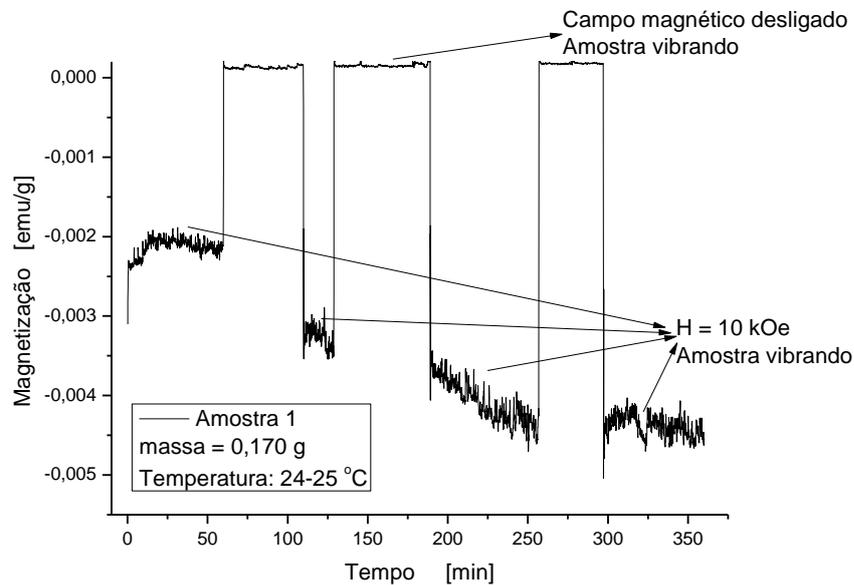


Figura 41. Magnetização da amostra 1 em função do tempo, sob campo magnético $H = 10$ kOe intermitente.

Na figura 41, as setas indicam o momento da ativação e desativação do campo magnético. Ao ativar o campo, a amostra se apresentava sempre com um caráter diamagnético, o qual se intensificava a cada vez que o campo era acionado. Ao desativar o campo magnético a amostra continuava a vibrar, e a magnetização da amostra praticamente retornava ao valor original $M = 0$ emu/g.

b) Amostra 4

Devido à alta concentração de parafina (25% p/p) nesta amostra, foi feito também um estudo da influência da temperatura em sua magnetização, já que a parafina é indicada na bibliografia [41, 47] como sendo uma das principais substâncias responsáveis pela interação com o campo magnético e causadora da redução da viscosidade dos óleos. Foram analisados 0,198 gramas de amostra sob uma varredura de temperatura de 30 a 70 °C sob campo magnético de $H = 10$ kOe constante.

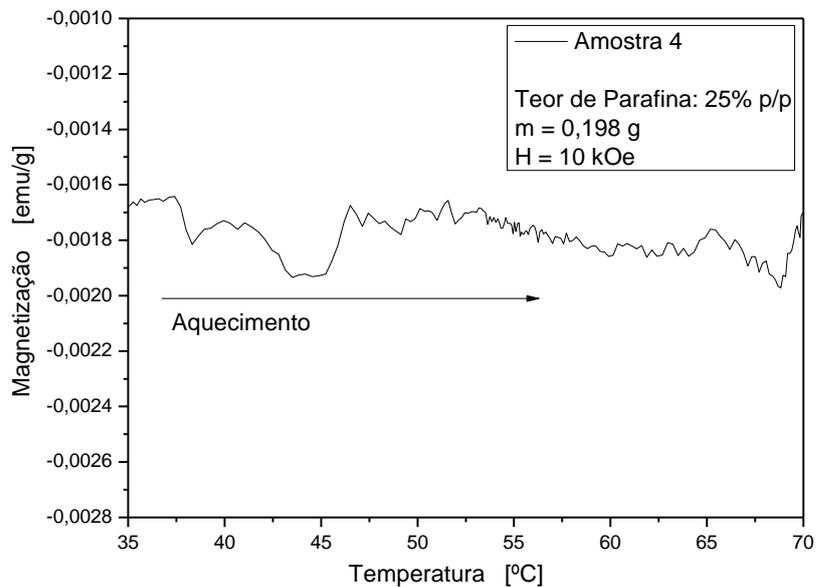


Figura 42. Magnetização específica da amostra 4 em função da temperatura, sob campo magnético aplicado $H = 10$ kOe constante.

A figura 42 mostra que próximo de 44 °C ocorre um pequeno pico de magnetização. Acreditamos que esse pico seja proveniente da transição sólido => líquido. Não foi observada alteração significativa da magnetização no restante da variação da temperatura.

Também foi feita uma análise da influência da temperatura na magnetização desta amostra com o campo magnético aplicado H variando de -17,5 kOe a +17,5 kOe. As curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado H são mostradas na figura 43 a seguir.

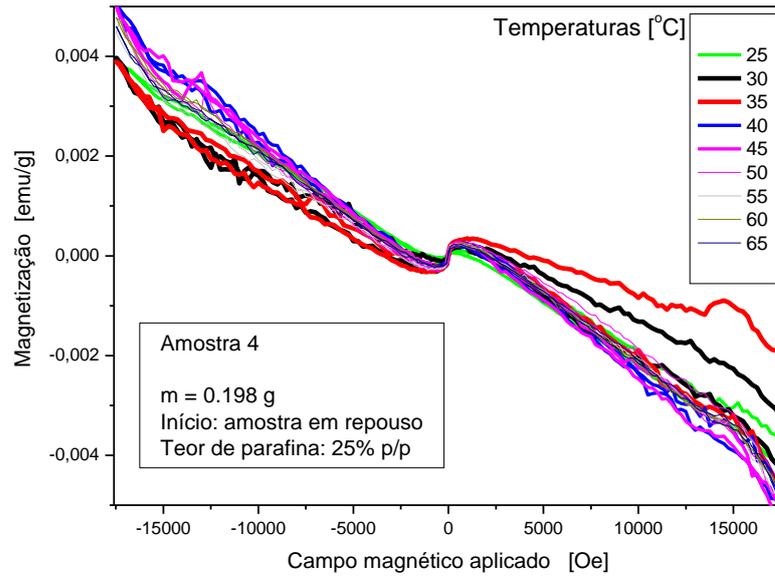


Figura 43. Magnetização da amostra 4 em função do campo magnético aplicado, em diferentes temperaturas.

Em todas as temperaturas esta amostra se comportou como material diamagnético. Em 35 °C foi observado o comportamento menos diamagnético de todos. Comparando esta amostra com a amostra 1, percebemos que a temperatura exerceu mais influência na magnetização da amostra 1 do que nesta. Mas, tanto a amostra 1 quanto a amostra 4 apresentaram indícios de presença de substâncias paramagnéticas em suas composições, isto é, um pequeno alinhamento com o campo magnético aplicado em torno de $H = 0 \text{ kOe}$. Com a finalidade de detectar as substâncias que supostamente seriam paramagnéticas, foram estudadas por ressonância paramagnética eletrônica EPR descrito a seguir.

3.8 COMPORTAMENTO PARAMAGNÉTICO MEDIDO POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Devido às várias substâncias presentes em amostras de petróleo, suas composições variam bastante de óleo para óleo. Dentre as substâncias presentes nestas amostras, encontramos metais e outros tipos de elementos que podem ter um comportamento ferromagnético ou até mesmo paramagnético sob a influência de campos magnéticos [13, 49].

As curvas de magnetização obtidas pelo magnetômetro de amostras vibrantes (VSM) mostraram que algumas amostras de petróleo apresentaram comportamento diamagnético. Porém, Rocha, N. 1997 [41] mostrou que a parafina presente em amostras de petróleo pode apresentar um comportamento também paramagnético sob campos magnéticos.

Contudo, nossos resultados nos levam a acreditar que a parafina possa estar envolvida no processo da redução de viscosidade da amostra 1, após sua exposição ao campo magnético. Porém, os resultados da amostra 3 e 4 mostraram que, algo mais, além da parafina, deve estar presente nas amostras para causar a redução da viscosidade, após suas exposições ao campo.

Então, para tentar determinar o que estaria presente na amostra 1, e que pudesse explicar melhor o efeito da redução da viscosidade, utilizamos a técnica de ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Os espectros de RPE foram obtidos por um espectrômetro Bruker ESP-300, operando em banda-X, e são apresentados a seguir.

a) Amostra de parafina pura (descrita no item 2.1.b)

Devido à alta sensibilidade da técnica de RPE na detecção de componentes paramagnéticos, fizemos um estudo mais aprofundado destes constituintes. Na avaliação do comportamento paramagnético desta amostra, foi utilizada uma cavidade ressonante de 100 kHz. O campo magnético aplicado H variou de 0 a 8 kOe, em temperatura ambiente. A amostra se encontrava no estado sólido, e a derivada do seu espectro de absorção é mostrada na figura 44 a seguir.

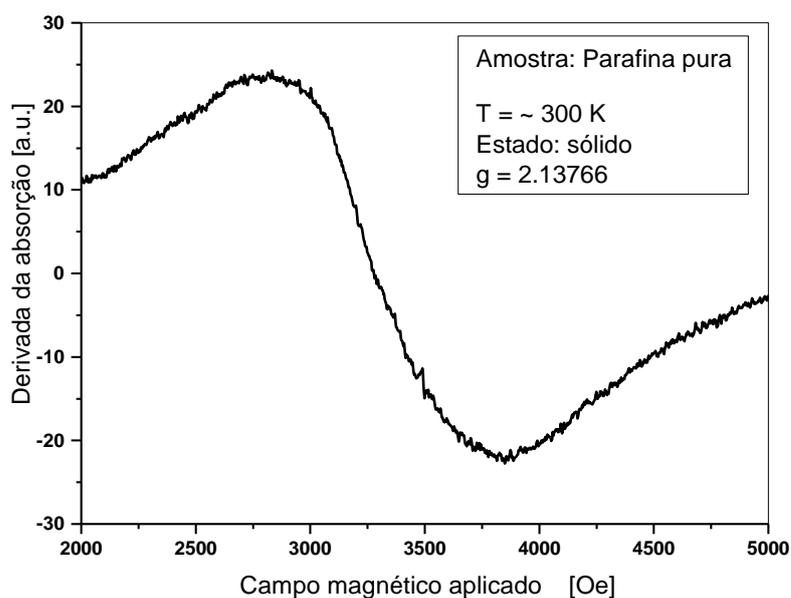


Figura 44. Derivada do espectro de RPE da amostra de parafina pura (descrita no item 2.1.b) em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente.

A figura 44 mostra a derivada do espectro de absorção das microondas pela amostra de parafina pura, a qual indica a presença de substâncias paramagnéticas. O largo sinal do espectro indicou um fator giromagnético de $g = 2.13766$ em aproximadamente $H = 3,2$ kOe, o qual corresponde à absorção das microondas pelos elétrons desemparelhados dos radicais livres.

b) Amostra 1

Nesta amostra de petróleo, a qual apresentou uma redução em sua viscosidade após ser exposta ao campo de 13 kG, utilizamos também uma cavidade ressonante de 100 kHz e variação de campo magnético aplicado de 0 a 6 kOe.

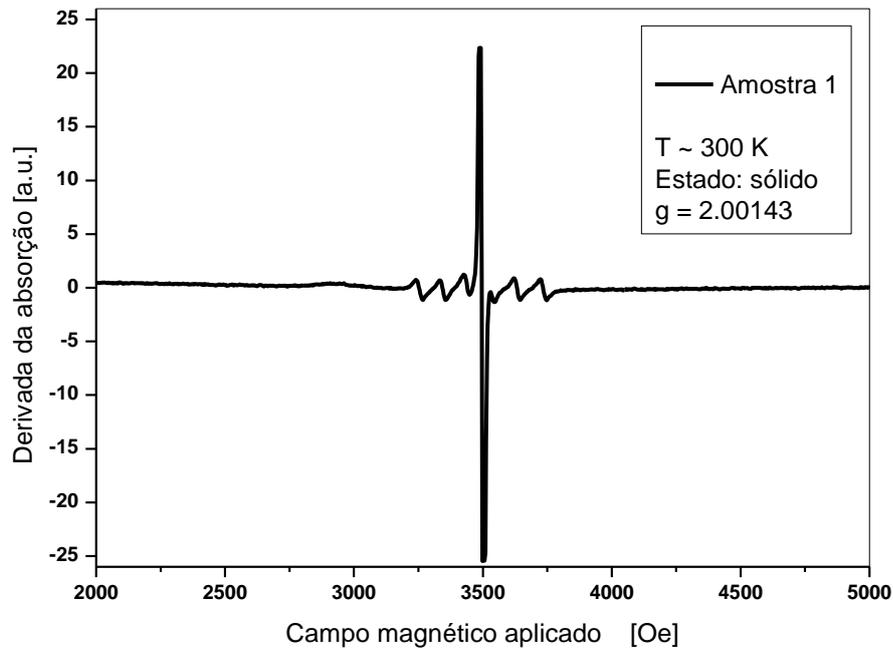


Figura 45. Derivada do espectro de absorção de RPE da amostra 1 em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente.

Na figura 45, a derivada do espectro de absorção de RPE indica a presença de substâncias paramagnéticas. As seis linhas hiperfinas do espectro são indicadores da presença do elemento Mn^{2+} , e o sinal mais intenso, em aproximadamente $H = 3,49$ kOe, aparece devido à absorção das microondas por radicais livres presentes no óleo. Este sinal, em $H = 3,49$ kOe, indicou um fator giromagnético de $g = 2,00143$.

c) Amostra 2

Esta amostra foi condicionada em temperatura ambiente, onde a amostra se encontrava em um estado pastoso, e a derivada de seu espectro em função do campo magnético aplicado H é mostrada na figura 46 a seguir.

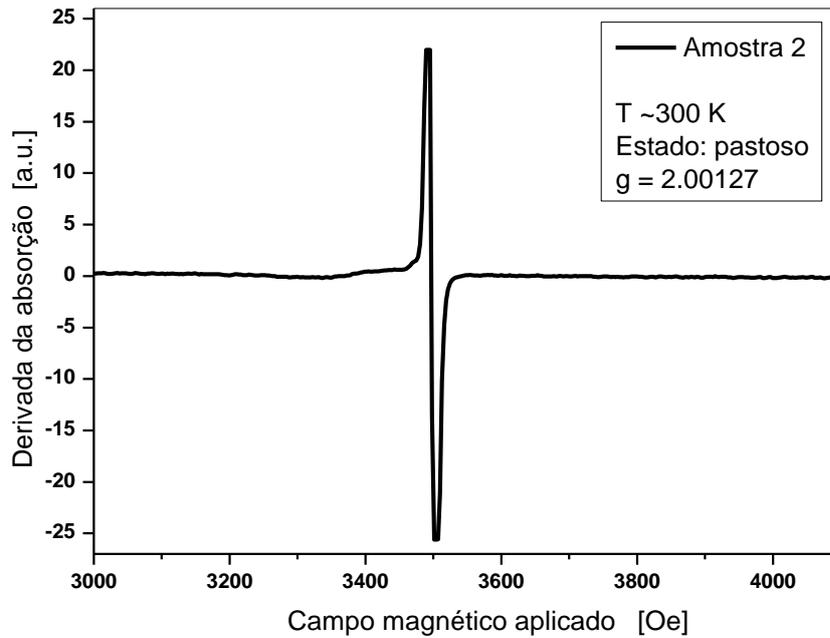


Figura 46. Derivada do espectro de RPE da amostra 2 em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente.

A figura 46 mostra que, nesta amostra foi constatada somente a presença de radicais livres, o sinal em $H = 3,49$ indicou um fator giromagnético de $g = 2.00127$.

d) Amostra 4

Durante os experimentos, esta amostra se apresentava em um estado sólido. A derivada da curva de absorção desta amostra em função do campo magnético aplicado é mostrado na figura 47 a seguir.

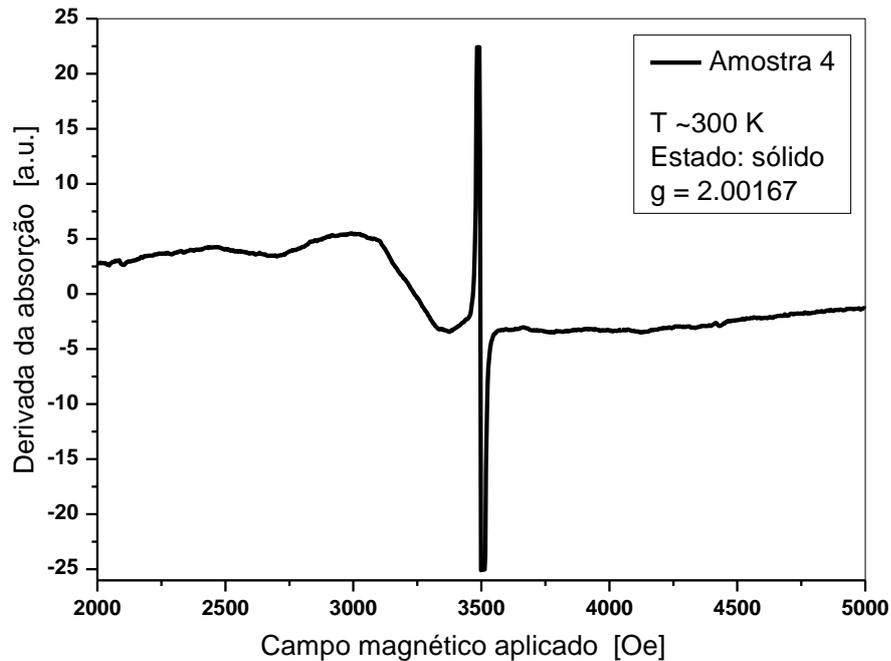


Figura 47. Derivada do espectro de absorção de RPE da amostra 4 em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente.

Na figura 47, o sinal em aproximadamente $H = 3,2$ kOe foi obtido pela absorção de elementos paramagnéticos que apresentaram um fator giromagnético de $g = 2,15942$. Este sinal, quando comparado com o sinal obtido no espectro da parafina (figura 48), corresponde a constituintes semelhantes, e também, fatores giromagnéticos aproximados $g_{\text{amostra 4}} = 2,15942$ e $g_{\text{parafina}} = 2,15943$. Por outro lado, o sinal em $H = 3,49$ kOe, corresponde à absorção das microondas por radicais livres com fator giromagnético de $g = 2,00187$.

e) Amostra 5

Esta amostra se apresentava em um estado líquido. A derivada do espectro de absorção das microondas em função do campo magnético aplicado é mostrada na figura 48 a seguir.

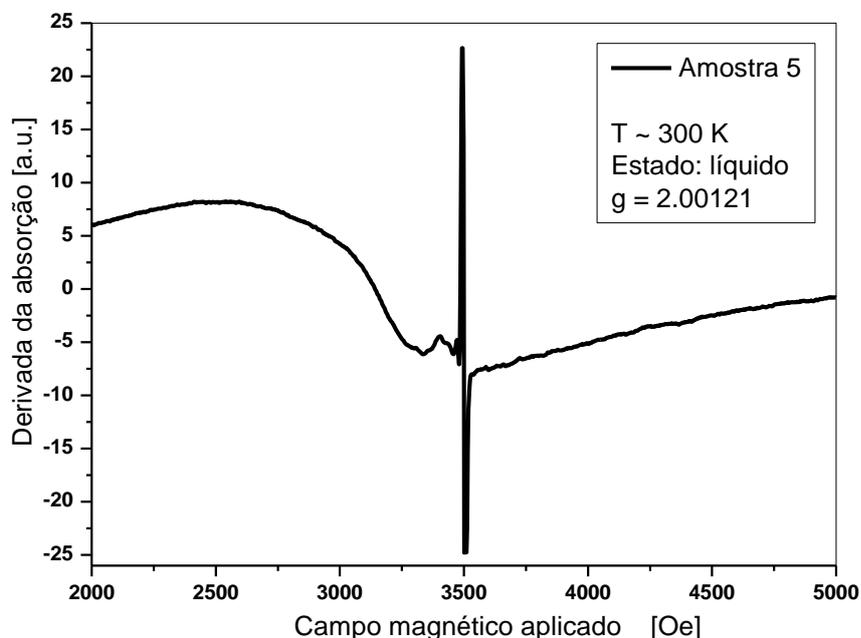


Figura 48. Derivada do espectro de absorção de RPE da amostra 5 em função do campo magnético aplicado

Na figura 48, a derivada do espectro de absorção das microondas indica a presença de substâncias paramagnéticas. O sinal de absorção em aproximadamente $H = 3,2$ kOe se assemelha aos compostos paramagnéticos encontrados na amostra de parafina pura (figura 44) e apresentou um fator giromagnético de $g = 2,22734$. O sinal em aproximadamente $H = 3,47$ kOe indica que a absorção das microondas foi feita pelo elemento Fe^{3+} que apresentou um fator giromagnético de $g = 2,01347$. O sinal em $H = 3,49$ kOe, indica que a absorção foi feita por radicais livres, semelhante aos observados em todas as amostras, o qual apresentou um fator giromagnético de $g = 2,00121$.

f) Amostra 6

Esta amostra se encontrava em um estado pastoso durante os experimentos. A derivada do espectro de absorção das microondas em função do campo magnético aplicado é mostrada na figura 49 a seguir.

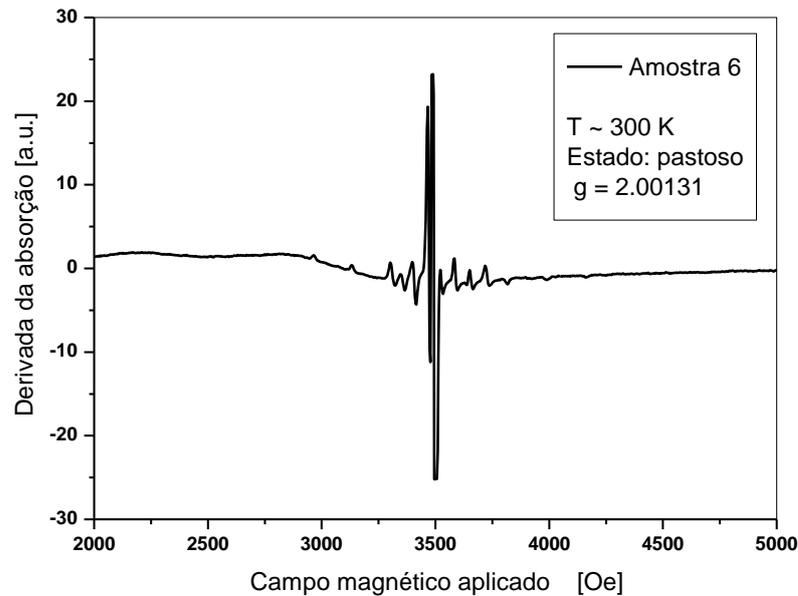


Figura 49. Derivada do espectro de absorção de RPE da amostra 6 em função do campo magnético aplicado, em temperatura ambiente.

Na figura 49, a derivada do espectro de absorção das microondas indica a presença de substâncias paramagnéticas. As 8 linhas hiperfinais indicam a presença do complexo de vanádio VO^{2+} , como sugere o trabalho de SARACENO, A. J. et al. 1961 [42]. O fator giromagnético encontrado para o sinal em aproximadamente $H = 3,47 \text{ kOe}$ é de $g = 2.01354$, o qual provavelmente corresponde ao elemento Fe^{2+} . O sinal mais intenso em aproximadamente $H = 3,49 \text{ kOe}$ representa a absorção pelos radicais livres, comuns em todas as amostras estudadas, o qual apresentou um fator giromagnético de $g = 2.00131$.

Capítulo 4

CONCLUSÕES

A amostra 1 apresentou uma redução em sua viscosidade de aproximadamente 40% após ser exposta ao campo magnético de 13 kG por 1 min em temperatura constante de 45 °C. Mas, a duração desse efeito de redução de viscosidade não foi permanente: após 150 min, a viscosidade aparente da amostra ainda estava em um patamar de 30% abaixo da viscosidade original. Numa situação real, limitada às condições do experimento, estes resultados poderiam ter aplicações interessantes. No caso do transporte do óleo, poderia economizar energia gasta no seu bombeamento, e, como sua viscosidade tende a retornar ao valor original muito lentamente, em 150 minutos, este poderia percorrer 10 km, uma vez que sua velocidade no duto é de aproximadamente 4 km/h [47].

Ainda na amostra 1, o ensaio oscilatório mostrou que o campo magnético de 13 kG, além de reduzir a viscosidade da amostra, também reduziu seu caráter elástico (G') e seu caráter viscoso (G'').

No processo de formação dos cristais de parafina, obtidos por volatilização do solvente, a parafina pura interagiu com o campo magnético de 3 kG. Porém, a parafina não foi único fator responsável pelo efeito da redução de viscosidade das amostras após estas serem expostas ao campo magnético de 13 kG, uma vez que uma amostra com o teor de parafina de 25% p/p não apresentou alteração significativa em sua viscosidade após ser exposta ao campo magnético de 13 kG.

As curvas de magnetização obtidas pelo magnetômetro de amostras vibrantes (*VSM*) indicaram a presença de substâncias diamagnéticas em todas as amostras analisadas.

A derivada dos espectros de RPE mostrou que todas as amostras de petróleo analisadas apresentaram substâncias paramagnéticas em suas composições, inclusive a mistura de parafina pura. Ainda esta técnica indicou a presença do elemento Mn^{2+} na amostra 1.

Os espectros de FRX indicaram a presença dos elementos Br e Sr na amostra 1, que não estiveram presentes em nenhuma outra amostra. No entanto, é provável que estes elementos estejam ligados a outros elementos presentes nas amostras, e dependendo da região em que eles se encontram, suas propriedades magnéticas podem variar bastante [3]. Portanto, é difícil afirmar que os elementos Br e Sr da amostra 1 são os únicos responsáveis pela interação com o campo magnético aplicado e consequente alteração de suas propriedades reológicas.

Os espectros de 1H RMN indicaram que a amostra 1 apresentou a maior razão de moléculas alifáticas/aromáticas (444,46 : 1), e também, a maior concentração de água de todas as amostras (aproximadamente 10% v/v).

Frente aos resultados deste trabalho, concluímos que a parafina pode sim, estar envolvida no processo de alteração das propriedades reológicas de amostras de petróleo mediante aplicação de campos magnéticos, como foi proposto por Rocha, N. 1997 e Tao, R. et al. 2006. Porém, a presença da parafina não deve ser a única razão capaz de promover tais alterações. Algo mais, ainda desconhecido e a explicar, seria o fator responsável pela interação entre os campos magnéticos e as amostras de petróleo, capaz de alterar suas propriedades reológicas.

Trabalhos futuros poderão verificar qual a influência de campos magnéticos em amostras de petróleo com quantidades de águas (emulsão água/óleo) distintas, e também em temperaturas distintas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. **ABDEL-AAL, H. K.; AGGOUR, Mohamed; FAHIM M. A.** *Petroleum and Gas Field Processing*. Nova York: Marcel Dekker. 2003. Cap 1 e 2. p 4 – 58. ISBN: 0824709624
- [2]. **ALCANTARA, Gláucia B. et al.** Chemometric analysis applied in 1H HR-MAS NMR and FT-IR data for chemotaxonomic distinction of intact lichen samples. *Analytica Chimica Acta*. 2007. n 595, p 3–8.
- [3]. **ALLINGER, Norman L. et al.** *Organic Chemistry*. Nova York: Worth Publishers. Tradução de ALENCASTRO, Ricardo B.; PEIXOTO, Jossyl S.; PINHO, Luiz R. N. *Química Orgânica*. 2 ed. Rio de Janeiro: Guanabara dois. 1976. Cap 5. P 71 – 87.
- [4]. **ALVES, Daniel P. P. et al.** *Validação Experimental de Modelos Teóricos para Previsão de Forças de Remoção de Depósitos de Parafina*. In: XII Congresso Nacional de Estudantes de Engenharia Mecânica. Ilha Solteira. 2005. CRE05-DM21.
- [5]. **ANTON PAAR.** Manual de Instruções. Peltier Systems - P-PTD 200 - H-PTD120/H-PTD200 - C-PTD200. Ostfildern: Anton Paar, 2005.
- [6]. **ANTON PAAR.** Manual de Instruções. Magnetorheological Device (MRD 180/1T/Ex.). Ostfildern: Anton Paar, 2008.

- [7]. **ANTON PAAR.** Manual de Instruções. Physica MCR Series 51 / 101 / 301 / 501 - Physica Smartpave. Ostfildern: Anton Paar, 2006.
- [8]. **BEZERRA, Murilo V.** *Avaliação de Métodos de Elevação Artificial de Petróleo Utilizando Conjuntos Nebulosos.* Universidade Estadual de Campinas. Campinas. Dissertação de mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. 2002. Cap 2 e 3. p 5 - 40.
- [9]. **BOMBARD, Antônio J. F.** Suspensões Magneto-Reológicas de pós de ferro carbonilo: um estudo da influência das propriedades magnéticas e do tamanho das partículas. Campinas. Universidade Estadual de Campinas. Programa de Pós-Graduação em Química. Tese de Doutorado. 168 p. 2005. Glossário.
- [10]. **BRADLEY, Howard B. (edit.).** *Petroleum Engineering Handbook.* 3 ed. Richardson: Society of Petroleum Engineers. 1987. Cap. 12. 12-1 – 12-44. ISBN 1-55.563-010-3
- [11]. **BROWNE, Allan; LAURENCE, Abney.** *An Integrated Approach to Combating Flow Assurance Problems.* SPE Bergen - Halliburton, 2006. Disponível em: <http://bergen.spe.no/publish_files/ODS2006_SPE_Abney_Halliburton.pdf> acesso em: 24/06/2009.
- [12]. **CABANILHAS, José L. P.** *Deposição de Parafina em Escoamento Laminar na Presença de Cristais em Suspensão.* Rio de Janeiro. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Dissertação de Mestrado. 128 p. 2006.
- [13]. **CHOUPAROVA, E. et al.** Characterization of Petroleum Deposits Formed in a Producing Well by Synchrotron Radiation-Based Microanalyses. *Energy and Fuels.* 2004. n 18, p 1199-1212.

- [14]. **COLZATO, Marina et al.** *Análise Comparativa dos Espectros de ¹H RMN de Óleos Comestíveis Oxidados*. Comunicado Técnico 92. São Carlos: Embrapa. nov. 2008. ISSN 1517-4786
- [15]. **CROOK, Nigel P. et al.** Electron spin resonance as a high sensitivity technique for environmental magnetism: determination of contamination in carbonate sediments. *Geophys. J. Int.* 2002. n 149, p 328 - 337.
- [16]. **CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D.** *Introduction to Magnetic Materials*. Piscataway: John Wiley & Sons. 2 ed. 2009. Cap. 2. p 67 – 70. ISBN 978-0-471-47741-9.
- [17]. **FLORESCU, Viorel et al.** *Magnetic Apparatus for Preventing Deposit Formation in Flowing Fluids*. Houston, Tex. 26 set. 1995. n 5453188.
- [18]. **GARY, James H; Handwerk, Glenn E.** *Petroleum Refining: Technology and Economics*. 3rd. New York: Marcel Dekker, 1994. 464 p.
- [19]. **GONÇALVES, José. L.; BOMBARD, Antônio. J. F.** *The Influence of Magnetic Fields on Crude Oils Viscosity*. In: Rio Pipeline Conference and Exposition 2009. Anais de Congresso. Instituto Brasileiro de Petróleo: Rio de Janeiro. 2009. IBP1329_08
- [20]. **GUEDES, Carmen L. B. et al.** *Photochemical weathering study of Brazilian petroleum by EPR spectroscopy*. *Marine Chemistry*. 2003. n 84, p 105– 112.
- [21]. **GUO, Hejun et al.** A study of magnetic effects on the physicochemical properties of individual hydrocarbons. *ACS Fuel Chemistry*. 1998. p 216-220.
- [22]. **HALLIBURTON.** *Production Enhancement. Paraffin and Asphaltene Control*. Estados Unidos: Halliburton Production Optimization. 2005. H04347.

[23]. **HARMS, Herbert L. et al.** Oil tool and method for controlling paraffin deposits in oil flow lines and downhole strings. Britt, Estados Unidos 1 out. 1991. n 5052491.

[24]. **ISTO É: 10 anos na Web.** *Especiais: petrobras - O Perfil do Petróleo.* 31 de mar. de 2006. Disponível em:

<http://www.terra.com.br/istoe/especiais/petrobras6/perfil_do_petroleo.htm> Acesso em: 15 set. 2009).

[25]. **JENKINS, R.** X-Ray Fluorescence Spectrometry: Chemical Analysis - *A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications*). Denver: John Wiley. 2 ed., 1999. Cap. 3. p 57.

[26]. **KAVANAGH, Gaynor. M.; ROSS-MURPHY, Simon. B.** *Rheological Characterisation of Polymer Gels.* Prog. Polym. Sci. Great Britain: Pergamon. 1998. n 23, p 533-562.

[27]. **KIMURA, T.** *Magnetic-field induced orientation of paraffin.* Resumo publicado no "Chemistry Letters". 1999. n 10, p 1057-1058. ISSN: 03667022.

[28]. **LEIROZ, Andrea T.** *Estudo sobre a Deposição de Parafina em Linhas de Petróleo. Rio de Janeiro.* Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro - PUC-Rio. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Tese de Doutorado. 159 p. 2004.

[29]. **MACOSKO, Christopher W.** *Rheology: principles, measurements and applications.* New York: Wiley - VCH, 1994. 550 p. (Advances in Interfacial Engineering Series). ISBN 1-56081-579-5.

[30]. **MANSOORI, G. Ali.** *Nanoscale Structures of Asphaltene Molecule, Asphaltene Steric-Colloid and Asphaltene Micelles & Vesicles.* Chicago: University of Illinois. 1995. Disponível em <http://tigger.uic.edu/~mansoori/Asphaltene.Molecule_html>. Acesso em: 20 ago. 2009.

- [31]. **MARCHAND, A.; CONARD J.** *Electron paramagnetic resonance in kerogen studies*. Cap. 8. In: Kerogen: insoluble organic matter from sedimentary rocks. Paris: Techni. 1980. p 243 – 270.
- [32]. **McCain Jr., William D.** *The properties of petroleum fluids*. 2. Tulsa: PennWell Books, 1990. 548 p.
- [33]. **MEDINA, Lilian C. et al.** *Melhoramento de Petróleos Extrapesados Nacionais no Ambiente de Produção*. In: Rio Oil and Gas Expo and Conference 2008. Anais do congresso. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo. 2008. IBP2571_08
- [34]. **MESSAOUDI, Salim A.** Blow-up of solutions of a semilinear heat equation with a memory term. Hindawi. 2005. n 2. p 87–94.
- [35]. **MIGLIORI, Albert; et al.** *Thermodynamics and Electrodynamics of Unusual Narrow-gap Semiconductors*. Califória: Universidade da California - Laboratório Nacional de Los Alamos. 1998. T-11. 95153.
- [36]. **MITCHELL, T. I. et al.** *Field Application of a Chemical Heat and Nitrogen Generating System*. In: SPE California Regional Meeting 1984. Long Beach: Society of Petroleum Engineers of AIME. Resumo publicado. 4 abr. 1984. p 423. 12776-MS
- [37]. **MORRISON, Faith A.** *Understanding Rheology*. Oxford: Oxford University Press, 2001. 545 p. ISBN 0-19-514166-00.
- [38]. **NORMAN, J. Heine.** Nontechnical Guide to Petroleum Geology, Exploration, Drilling, and Production. 2 ed. Oklohama: Pen Well. 2001.
- [39]. **OLIVEIRA, Roberto C. G.; CARVALHO, Carlos H. M.; OLIVEIRA, Márcia C. K.** *How to Increase the Capacity of Transference of Oils in Pipelines*. Rio de Janeiro: Bol. téc. PETROBRAS. abr/jun. 2000. v 43, n 2, p 92 - 99.

[40]. **RINTOUL, Ignacio; WANDREY, Christine.** *Magnetic field effects on the free radical solution polymerization of acrylamide.* Polymer. 2007. n 48, p 1903 - 1914.

[41]. **ROCHA, Nelson de O.** *Efeito do Campo Magnético na Deposição de Parafinas Durante a Exploração de Petróleo.* Rio de Janeiro. Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ. Programa de Pós-Graduação em Química. Dissertação de Mestrado. 129 p. 1997.

[42]. **SARACENO, A. J.; FANALE, D. T.; COGGESHALL, N. D.** *An Electron Paramagnetic Resonance Investigation of Vanadium in Petroleum Oils.* ACS. 4 abr. 1961. n 33, p 500 - 505.

[43]. **SILVA, Cristiane X.; LUCAS, Elizabete F.; ALVARES, Dellyo R. S.** Avaliação do Poli (Etileno-co-acetato de Vinila) - EVA e seus Derivados na Redução do Ponto de Fluidez de Óleos Lubrificantes e Diesel. In: 1º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás. UFRN – SBQ Regional RN. Resumos de congressos. Natal. 25-28 nov. 2001. p 283.

[44]. **SILVA, José Antônio L.; RAO, M. Anandha.** *Rheological Behavior of Food Gel Systems.* In: Rheology of Fluid and Semisolids Foods: Principles and Applications. RAO M. Anandha. Gaithersburg: Aspen. 1999. Cap. 6. p 318 - 367.

[45]. **SKOOG, Douglas A.; HOLLER, F. James; NIEMAN, Timothy A.** *Princípios de análise experimental.* 5 ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 836 p.

[46]. **SUPAPHOL, Pitt; SPRUIELL, Joseph E.** *Crystalline Memory Effects in Isothermal Crystallization of Syndiotactic Polypropylene.* Journal of Applied Polymers Science. 2000. n 75. 337 - 346.

[47]. **TAO, Rongjia; XU, X.** *Reducing the Viscosity of Crude Oil by Pulsed Electric or Magnetic Field.* Energy & Fuels. 2006. v 20, n 5, p 2046 - 2051. DOI: 10.1021/ef060072x

- [48]. **TELLUREX, C.** *The Most Frequently Asked Questions about Thermoelectric Cooling*. Michigan: International Drive. 2006. Disponível em: <www.tellurex.com>. Acesso em: 15 abr. 2009.
- [49]. **THOMAS, José E. (org.)** *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2001. 271 p.
- [50]. **TORDAL, Alf et al.** *Pigging of Pipelines with High Wax Content*. In: Pigging Products and Services Association. Stavanger: Statoil ASA. 2006.
- [51]. **TUNG, N. P. et al.** Perspective for using Nd-Fe-B magnets as a tool for the improvement of the production and transportation of Vietnamese crude oil with high paraffin content. *Physica B*. 2003. n 327, p 443 - 447.
- [52]. **VELASQUEZ, Mao I. R.** *Avaliação do Mecanismo de Difusão Molecular para Modelagem da Deposição de Parafina em Dutos de Petróleo*. Rio de Janeiro. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Dissertação de mestrado. 84 p. 2005.
- [53]. **VON FLATERN, Rick.** *DeepWater Challenges Paraffins: The scourge of deepwater development*. *Revista OffShore*. 1997. n 57, p 28 - 31. Disponível em: <http://www.offshore-mag.com/articles/article_display.cfm?ARTICLE_ID=23704&p=9> Acesso em: 5 fev. 2009
- [54]. **WONG, Gary K.; YEN, Teh Fu.** *An electron spin resonance probe method for the understanding of petroleum asphaltene macrostructure*. *Jornal of Petroleum Science & Engineering*. 14 Jul. 2000. n 28, p 55 - 64.