



Vitória Régia Moisés Nunes Gomes

Caracterização de ceras de parafina em óleos brutos brasileiros e sua correlação com emulsões água-em-óleo.

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.

Tese de Doutorado

Orientadora: Profa. Dra. Ana Maria Percebom
Coorientadora: Dra. Lina Rocio Morantes Perico

Rio de Janeiro, abril de 2024



Vitória Régia Moisés Nunes Gomes

Caracterização de ceras de parafina em óleos brutos brasileiros e sua correlação com emulsões água-em-óleo.

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo.

Profa. Dra. Ana Maria Percebom

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Dra. Lina Rocio Morantes Perico

Coorientadora

Multinsa S.A.S

Prof. Dr. Guilherme Augusto Ferreira

Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Eduardo Rocha de Almeida

Lima

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Prof. Dr. Paulo Roberto de Souza Mendes

Departamento de Engenharia Mecânica – PUC-Rio

Dra. Angela Camila Pinto Duncke

Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 29 de abril de 2024

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem a autorização da universidade, da autora e do orientador.

Vitória Régia Moisés Nunes Gomes

Graduou-se em Engenharia de Petróleo na UFRN (Universidade Federal do Rio Grande do Norte) em 2016. Fez mestrado em Engenharia de Petróleo na HWU (Heriot-Watt University) em 2019.

Ficha catalográfica

Gomes, Vitória Régia Moisés Nunes

Caracterização de ceras de parafina em óleos brutos brasileiros e sua correlação com emulsões água-em-óleo / Vitória Régia Moisés Nunes Gomes; orientadora: Ana Maria Percebom; coorientadora: Lina Rocio Morantes Perico. – 2024.

111 f.; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2024.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Frações SARA. 3. Cristal líquido. 4. Lamelar. 5. Ortorrômbico. 6. Microscopia. I. Percebom, Ana Maria. II. Perico, Lina Rocio Morantes. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

Dedico este trabalho aos meus pais, Hozana e Emanuel, aos meus irmãos Vanessa e Breno, ao meu esposo, Danilo e aos meus amigos e familiares.

Agradecimentos

À minha orientadora, Profa. Dra. Ana Percebom, pelos ensinamentos, confiança depositada em mim, dedicação e disponibilidade durante todo este trabalho.

À minha coorientadora, Dra. Lina Morantes, pelos conhecimentos e sabedoria compartilhados e orientação.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

Aos meus colegas de laboratório do M&N Lab e em especial ao Oscar, Thamiris e Luan.

Ao Álvaro Pereira da Central Analítica Padre Leopoldo Hainberger do Departamento de Química da PUC-Rio pela utilização do equipamento de RMN.

À Sonia Letichevsky do Departamento de Engenharia Química e de Materiais – DEQM pelos resultados do DRX.

Ao Wellington Guedes do LabMam pela medição da Distribuição de parafina por CG.

Ao Departamento de Física pela utilização do equipamento de FTIR.

À equipe do Professor Cristiano L. P. Oliveira do laboratório de Grupo de Fluidos Complexos do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP) pelo apoio com medidas de espalhamento e pela disponibilização do software SUPERSAXS.

À Márcia e a equipe de Iris Medeiros do CENPES pelo investimento nesse projeto e apoio nas análises DSC e CHNS.

As agências de fomento, Fundação Carlos Chagas de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ), pela bolsa.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Gomes, Vitória Régia Moisés Nunes Gomes. **Caracterização de ceras de parafina em óleos brutos brasileiros e sua correlação com emulsões água-em-óleo**. Rio de Janeiro, 2024. 111p. Tese de doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O aparecimento de emulsões tem gerado vastos desafios operacionais e econômicos para a indústria petrolífera, principalmente na etapa de separação de óleo e água no processamento primário do fluido produzido de petróleo. Vários estudos anteriores sugerem que os asfaltenos são responsáveis pela formação e estabilidade de emulsões de petróleo. No entanto, com a descoberta do Pré-Sal, a formação de emulsões estáveis tem sido observada mesmo a partir de óleos brutos com baixo teor de asfaltenos, sugerindo que outras frações do óleo bruto tenham um papel importante nestas emulsões. O levantamento bibliográfico deste trabalho mostrou diferentes aplicações em que as ceras de parafina podem atuar como partículas Pickering ou redes em gel que estabilizam emulsões em outras áreas. Assim, surge a hipótese de que elas também tenham um papel relevante na estabilização de emulsões de petróleo. O objetivo deste estudo foi avaliar a capacidade de formação e estabilização de emulsões água-em-óleo (A/O) por ceras de parafinas de petróleo e sua possível interação com outras frações com atividade interfacial. Para isso, a primeira parte do trabalho envolveu a extração de ceras de parafina de óleos brutos brasileiros e a análise da sua composição química e de seus respectivos óleos brutos. A segunda parte consistiu na caracterização de emulsões formadas por óleos brutos, óleos residuais da extração de asfaltenos ou óleos residuais da extração de ceras de parafinas. Por fim, a terceira parte envolveu o preparo de emulsões

modelos considerando a solubilidade dos componentes dos óleos para identificar as frações do petróleo que formam e estabilizam as emulsões. Os resultados indicaram que a remoção de asfaltenos aumentou a estabilidade da emulsão e, em outro resultado, a remoção das ceras diminuiu drasticamente a estabilidade da emulsão a estabilidade das emulsões em questão. Por outro lado, apenas as ceras de parafina não são suficientes para promover a formação da emulsão, sendo necessária sua combinação com outros componentes anfifílicos diferentes dos asfaltenos. A análise de espalhamento de raios X de baixo ângulo (SAXS) revelou que as ceras só formaram estrutura lamelar quando altamente purificadas, o que é muito distante da mistura complexa que é o óleo bruto. Portanto, as ceras de parafina provavelmente não formam uma rede em gel para estabilizar as emulsões, mas formam partículas cristalinas que promovem estabilização Pickering. Em conclusão, as emulsões modelos tiveram uma boa correlação com os resultados de amostras reais graças à escolha de componentes e solventes para simular emulsões de petróleo bruto. Esta correlação indicou que outros componentes do petróleo além do asfaltenos e ceras desempenham um papel crucial na formação de emulsões, enquanto a cera de parafina proporciona estabilização por mecanismo de Pickering. Portanto, este estudo aumenta a compreensão dos mecanismos que governam as emulsões de óleos brutos brasileiros parafínicos.

Palavras-chave

Frações SARA; cristal líquido; lamelar; ortorrômbico; microscopia.

Abstract

Gomes, Vitória Régia Moisés Nunes Gomes. **Characterization of paraffin waxes in Brazilian crude oils and their correlation with water-in-oil emulsions.** Rio de Janeiro, 2024. 111p. Tese de doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

The appearance of emulsions has generated vast operational and economic challenges for the oil industry, mainly in separating the oil, and water fractions in the separator vessel of the produced fluid. Several previous studies suggest that asphaltenes are responsible for forming and stabilizing petroleum emulsions. However, with the discovery of the Pre-Salt, the formation of stable emulsions has been observed even from crude oils with a low asphaltene content, suggesting that other fractions of the crude oil play an important role in these emulsions. The literature review of this work showed different applications in which paraffin waxes can act as Pickering particles or gel networks that stabilize emulsions. Thus, the hypothesis arises that they also have a relevant role in the stabilization of petroleum emulsions. This study aimed to evaluate the capacity for the formation and stabilization of water-in-oil (W/O) emulsions by petroleum paraffin waxes and their possible interaction with other fractions with interfacial activity. To achieve this, the first part of the work involved the extraction of paraffin waxes from Brazilian crude oils and the analysis of their chemical composition and their respective crude oils. The second part consisted of the characterization of emulsions formed by crude oils, residual oils from the extraction of asphaltenes, or residual oils from the extraction of paraffin waxes. Finally, the third part involved the preparation of model emulsions considering the solubility of the oil components to identify the petroleum fractions that form and stabilize the emulsions. The results

indicated that the removal of asphaltenes increased the stability of the emulsion, while the removal of waxes drastically decreased it. On the other hand, paraffin waxes alone are not sufficient to promote the formation of the emulsion, requiring their combination with other amphiphilic components other than asphaltenes. Small-angle X-ray scattering (SAXS) analysis revealed that the waxes only formed a lamellar structure when highly purified, which is very far from the complex mixture that is crude oil. Therefore, paraffin waxes probably do not form a gel network to stabilize emulsions, but rather form crystalline particles that promote Pickering stabilization. In conclusion, the model emulsions correlated well with the results from real samples thanks to the choice of components and solvents to simulate crude oil emulsions. This correlation indicated that polar petroleum fractions other than asphaltenes play a crucial role in the formation of emulsions, while paraffin wax provides stabilization by the Pickering mechanism. Therefore, this study increases understanding of the mechanisms that govern paraffinic Brazilian crude oil emulsions.

Keywords

SARA fractions; liquid crystal; lamellar; orthorhombic; microscopy.

Sumário

1.	Introdução	18
1.1	Frações do óleo bruto	19
1.2	Cristais de cera de parafina do óleo bruto	20
1.3	Emulsões	21
1.4	Tipos de estabilização de emulsões	25
2.	Referencial teórico	27
2.1	Cristais líquidos em emulsões	27
2.2	Emulsões Pickering	28
3.	Justificativa	32
4.	Objetivo geral	33
4.1	Objetivos específicos	33
5.	Materiais e métodos	34
5.1	Preparo de amostras	34
5.2	Análise de composição química	40
5.3	Caracterização físico-química	41
5.4	Preparo de emulsões de óleo bruto	43
5.5	Preparo das emulsões em óleo modelo	44
5.6	Caracterização do tipo e estabilidade das emulsões	45
6.	Resultados e discussões	46
6.1	Propriedades dos óleos brutos e suas frações	46
6.2	Propriedades das ceras e dos óleos sem cera	50
6.2.1	Caracterização da composição química	52
6.2.2	Comportamento térmico	64
6.3	Caracterização coloidal das ceras de parafina	66

6.4	Análise de emulsificação em óleos brutos	74
6.4.1	Emulsões com óleos brutos	75
6.4.2	Emulsões com óleos sem ceras e sem asfaltenos	79
6.4.3	Emulsão com maltenos	81
6.5	Análise de emulsificação em óleo modelo	87
7.	Conclusões	91
8.	Referências bibliográficas	93
9.	Anexos	108

Lista de figuras

Figura 1 - Aumento da área superficial devido a dispersão	23
Figura 2 - Ilustração de um possível processo de desestabilização da emulsão A/O	24
Figura 3 - Ilustração de estabilização de emulsões por (A) íons, (B) partículas, (C) polímeros e (D) surfactantes [36]	26
Figura 4 - Representação de possíveis mecanismos de estabilização de emulsões por cristais líquidos: fase lamelar envolvendo as gotas, partículas de cristais líquidos atuando por mecanismos de Pickering e formação de rede na fase contínua	28
Figura 5 - Montagem de refluxo para precipitação dos asfaltenos	36
Figura 6 - Ilustração da cromatografia em coluna para a separação dos maltenos	37
Figura 7 - Ilustração esquemática do sistema de filtração para obtenção das ceras de parafinas dos óleos brutos	38
Figura 8 - Método de preparo das emulsões em óleo bruto	43
Figura 9 - Microscopia óptica em luz polarizada na temperatura ambiente dos óleos brutos O1, O2 e O3	46
Figura 10 - Termogramas obtidos por DSC para óleos brutos O1, O2 e O3 e para a fração de saturados S1, S2 e S3 (↑ EXO)	48
Figura 11 - Termograma obtidos por DSC dos óleos brutos O2 e O3 durante o resfriamento (acima) (↑ EXO) e durante o aquecimento (abaixo) (↑ ENDO)	49
Figura 12 - Distribuição do número de carbonos obtidos por CG para as ceras extraídas C2, C3 e C3-P e para a cera comercial CC	52
Figura 13 - Espectros FTIR das ceras de parafina extraídas C2, C3 e C3-P, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3	55
Figura 14 - Distribuição da composição química das ceras de parafinas C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 determinada por espectroscopia FTIR	59
Figura 15 - Espectros de RMN ¹ H das ceras de parafina C2, C3 e C3-P, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3	60

Figura 16 - Espectros de RMN ^{13}C das ceras de parafina extraídas C2 e C3, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3	62
Figura 17 - Termogramas obtidos por DSC durante o resfriamento das ceras extraídas C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 (\uparrow EXO)	64
Figura 18 - Termograma obtidos por DSC durante o aquecimento das ceras extraídas C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 (\downarrow ENDO)	65
Figura 19 - Imagens obtidas por microscopia óptica com luz polarizada para as ceras extraídas C2 e C3 e da cera comercial CC	66
Figura 20 - Curvas USAXS/SAXS/WAXS obtidas a 23 °C para as ceras de parafina extraídas C2 e C3 e para a cera 3 purificada C3-P, com sua escala fractal (q^{-D}) e espaçamentos de rede (hkl) dos planos cristalinos para estrutura ortorrômbica	68
Figura 21 - Curvas de espalhamento de raios X a 4 °C (esquerda) e 23 °C (direita) da fração de saturados, S2 e S3, extraídas dos óleos brutos, O2 e O3, respectivamente.	69
Figura 22 - Curvas de espalhamento de raios X a 23 °C dos (A) óleos brutos O2 e O3 e das (B) emulsões EO2 e EO3	70
Figura 23 - Difração de raios X de cera comercial CC nas regiões de baixo e alto ângulo com espaçamentos de rede (hkl) dos planos cristalinos para estrutura ortorrômbica (110), (210) e (400)	72
Figura 24 - Representação esquemática do arranjo cristalino das cadeias nas ceras de parafina extraídas C2 e C3, onde $a \neq b \neq 0$ e $c = 0$ (esquerda) e da estrutura lamelar encontrada nas ceras altamente purificadas C3-P e CC, onde $a \neq b \neq c \neq 0$ (direita)	73
Figura 25 - Fração de água separada das diferentes emulsões ao longo do tempo nos testes de estabilidade (A) a 25 °C e (B) a 60 °C. As emulsões foram preparadas com salmoura e diferentes fases oleosas: óleos brutos O1, O2 e O3, óleos sem cera OSC2 e OSC3, e maltenos M1, M2 e M3	75
Figura 26 - Fotografias de testes de estabilidade a 25 °C \pm 5 °C das emulsões preparadas com salmoura e diferentes fases oleosas dos óleos brutos O1, O2 e O3	76
Figura 27 - Fotografias de testes de estabilidade a 60 °C das emulsões preparadas com salmoura e diferentes fases oleosas dos óleos brutos O1, O2 e O3	77

Figura 28 - Micrografias ópticas das emulsões dos óleos O2 e O3, no teste de estabilidade a 60 °C após 2 h (campo claro à esquerda; luz polarizada à direita).

79

Figura 29 - Fotografias dos testes de estabilidade a 25 ± 5 °C em emulsões de óleo sem cera OSC2 e OSC3 e sua fração de água separada em função do tempo

80

Figura 30 - Micrografias ópticas das emulsões óleos sem cera OSC2 e OSC3, imediatamente após a preparação (campo claro à esquerda; luz polarizada à direita)

81

Figura 31 - Fotografias de testes de estabilidade a 60 °C da emulsão M1, M2 e M3

82

Figura 32 - Microscopia óptica da emulsão dos maltenos M1, M2 e M3 (campo claro à esquerda; luz polarizada à direita)

84

Figura 33 - Curva de WAXS de emulsões de óleo bruto O2 e O3, de emulsões de maltenos M2 e M3 e do óleo sem cera OSC3 a 23°C

86

Figura 34 - Fotografias de emulsões A/O preparadas em óleo de modelo e água deionizada antes (esquerda) e depois (direita) dos testes de estabilidade por centrifugação a 8000 rpm a 25 °C por 30 min. Os componentes são cera comercial, CC, dodecil sulfato de sódio, SDS e asfaltenos, As, em m/v. A emulsão não se forma na foto **A** e a seta indica a interface entre o óleo modelo (parte superior) e a água deionizada (parte inferior).

88

Lista de tabelas

Tabela 1 - Propriedades e percentagem das frações SARA dos óleos brutos O1, O2 e O3	34
Tabela 2 - Condições para a precipitação em função do conteúdo de asfaltenos nos óleos brutos	36
Tabela 3 - Solventes utilizados na separação dos maltenos por cromatografia em coluna	37
Tabela 4 - Tabela com os significados dos acrônimos das amostras	39
Tabela 5 - Parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen para óleos brutos e o solvente modelo	44
Tabela 6 - Análise elementar (% em peso) dos óleos brutos O1, O2 e O3 e dos saturados S1, S2 e S3	47
Tabela 7 - Temperaturas de cristalização (TIAC) dos óleos brutos O1, O2 e O3 e das frações de saturados S1, S2 e S3	48
Tabela 8 - Rendimento médio da cera de parafina e asfaltenos dos óleos brutos O1, O2 e O3 pelo método UOP 46-64	51
Tabela 9 - Análise elementar (% em peso) de cera de parafina C2, C3 e CC e óleos sem cera OSC2 e OSC3	53
Tabela 10 - Atribuição de grupos funcionais a partir dos espectros de FTIR das ceras de parafina extraída C2, C3 e C3-P, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3	56
Tabela 11 - Abundância relativa normalizada de hidrogênio nas amostras de ceras de parafina extraída C2, C3 e C3-P, cera comercial CC e dos óleos sem cera determinada por RMN ¹ H	61
Tabela 12 - Abundância relativa normalizada de carbono em amostras de ceras de parafina extraídas C2 e C3, da cera comercial CC e dos óleos sem cera determinada por RMN ¹³ C	62
Tabela 13 - Temperaturas de aparecimento (TIAC) e desaparecimento (TDC) das ceras extraídas C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3	65

Lista de anexos

Anexo 1 - Classificação do óleo bruto quanto ao grau API (°API)	108
Anexo 2 - Ceras de parafina isoladas dos óleos brutos O2 e O3	108
Anexo 3 - Índices espectrométricos das ceras de parafina C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 determinados por espectroscopia FTIR	108
Anexo 4 - Distribuição química das ceras de parafina extraída C2, C3 e C3-P, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 medidas por RMN ¹ H	109
Anexo 5 - Distribuição química das ceras de parafina extraída C2 e C3, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 medidas por RMN ¹³ C	109
Anexo 6 - Curvas USAXS/SAXS/WAXS obtidas a 23 °C para as resinas R1, R2 e R3 a 23 °C	110
Anexo 7 - As emulsões em óleo modelo com um componente no teste de estabilidade a 25 ± 5 °C e centrifugação a 8000 rpm, 25 °C e 30 min	111

Lista de abreviaturas, siglas e letras gregas

API	<i>American Petroleum Institute</i>
As	Asfaltenos
C	Cera
CG	Cromatografia gasosa
CC	Cera comercial
DRX	Difração de raios X
DSC	Calorimetria diferencial de varredura
E	Emulsão
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier
HLB	Balanço Hidrofílico-Lipofílico
M	Maltenos
O	Óleo bruto
OSC	Óleo sem cera
OSV	Óleo sem voláteis
R	Resinas
RMN	Ressonância magnética nuclear
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo
TDC	Temperatura de desaparecimento de cera
TIAC	Temperatura inicial de aparecimento de cristais
UOP	<i>Universal Oil Products</i>
USAXS	Espalhamento de raios X a ultrabaixo ângulo
SAXS	Espalhamento de raios X a baixo ângulo
SDS	Dodecil Sulfato de Sódio
WAXS	Espalhamento de raios X a alto ângulo
δ	Parâmetros de solubilidade de Hansen e Hildebrand
δ_d	Interações de dispersão
δ_h	Ligações de hidrogênio
δ_p	Forças polares

1. Introdução

As emulsões de petróleo podem gerar desafios operacionais e econômicos para a indústria petrolífera. Elas aumentam a viscosidade dos fluidos produzidos, e os sistemas de produção e processamento primário de petróleo têm dificuldades em lidar com o esse aumento, levando a problemas de bombeamento em métodos de elevação artificial e aumento da perda de carga. Além disso, as emulsões dificultam a separação de fases, sendo necessária uma grande quantidade de energia e produtos químicos para quebrá-las. Também há a necessidade de remover a água do óleo para fins comerciais, uma vez que a emulsão formada durante a produção deve ser tratada para seguir as normas de produção e transporte, com o intuito de maximizar a rentabilidade da produção de petróleo [1–4].

As emulsões no petróleo são normalmente estabilizadas por materiais ativos na interface presentes no próprio óleo bruto e a água dispersa nas gotas das emulsões A/O vem da água de formação do reservatório e/ou do processo de injeção de água [1]. A estabilidade da emulsão é promovida por meio de um filme interfacial, que retarda a coalescência, diminuindo a taxa de drenagem do filme e sua ruptura [5].

Se a estabilização da emulsão ocorre por partículas sólidas, ela é chamada de estabilização Pickering, o que acontece pela adsorção das partículas na interface das gotas, atuando como uma barreira física que retarda a coalescência das gotas em colisão [4].

Estudos apontam as partículas sólidas dos asfaltenos no óleo bruto como responsáveis pela formação e estabilização do filme interfacial. A possível agregação e a formação de filmes em fluidos produzidos de petróleo são geradas

por interações polares, como ligações de hidrogênio, que possibilitam que os asfaltenos formem filmes na interface óleo-água [6]. Outros apontam que a característica de atuar na interface e aumentar a estabilidade da emulsão é geralmente atribuída em conjunto às resinas e aos asfaltenos [4].

No entanto, o desafio é entender a formação e estabilização de emulsões com óleos brutos quando o teor de asfaltenos é insignificante. Após um levantamento na literatura, estudos indicam que as ceras de parafinas poderiam ter um papel relevante nessa estabilização [7–11], da mesma forma que têm em emulsões de outras aplicações como alimentos [12], sendo, portanto, o objeto de estudo desse trabalho.

1.1 Frações do óleo bruto

Os principais tipos de hidrocarbonetos presentes no óleo bruto produzidos em campos petrolíferos, são classificados em quatro frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) [13].

Os saturados são os alcanos normais (*n*-parafinas), ramificados (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos). Essa fração de hidrocarboneto não é polar e pode conter ceras classificadas como parafinas [14]. A quantidade e distribuição de massa molecular de parafinas difere com o tipo do petróleo bruto [15].

Os aromáticos podem conter um ou mais anéis aromáticos conectados por ligações duplas aromáticas [14], e a maioria contém também cadeias laterais alquílicas e anéis naftênicos. Normalmente, há uma predominância de hidrocarbonetos aromáticos de alto massa molecular, e por isso,

hidrocarbonetos aromáticos que não contêm anéis naftênicos ou grupos alquil são significativos apenas nas frações mais baixas de petróleo [15].

As resinas são moléculas polares contendo heteroátomos como N, O ou S, e, portanto, possuem estrutura química mais polar que as frações mencionadas anteriormente. Porém, comparando-as aos asfaltenos, possuem menor teor de polares [14]. Elas contribuem para a solubilidade dos asfaltenos no petróleo bruto, solvatando as porções polares e aromáticas das moléculas e agregados asfaltênicos [6].

Os asfaltenos têm coloração preta ou marrom, têm polaridade similar às resinas, mas com maior massa molecular e núcleos poliaromáticos, contendo cadeias alquiladas, heteroátomos e metais. Esta mistura de composição favorece um comportamento do tipo anfifílico, permitindo que atuem como um “surfactante” [16]. Por serem formados por moléculas policíclicas em forma de discos [14], possuem característica de se auto-organizarem como folhas aromáticas empilhadas. Os asfaltenos são definidos também como a fração do óleo bruto que é insolúvel em solventes parafínicos tais como o n-pentano ou n-heptano, mas solúvel em solventes aromáticos como benzeno ou tolueno [17,18].

1.2 Cristais de cera de parafina do óleo bruto

O termo cera de parafina é definido como sendo um material incolor, translúcido e altamente cristalino, encontrado na fração de saturados de óleos brutos parafínicos. Seus grupos alquil de cadeia longa podem conter isoparafinas e hidrocarbonetos cíclicos. Em óleos brutos, são classificadas como (i) cera macrocristalina, formada principalmente por alcanos com 20 a 40 átomos

de carbono e que forma cristais em forma de agulha; e (ii) cera microcristalina, que é formada predominantemente por alcanos com mais de 40 carbonos, com uma proporção considerável de iso-alcanos e cicloalcanos, e que forma cristais arredondados, compactos e menores que a cera macrocristalina [19–21].

Durante a produção em poços de petróleo, começam a precipitar as partículas sólidas de cera no óleo durante o resfriamento, quando a temperatura cai abaixo do ponto de saturação das cadeias alifáticas [22,23]. A temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) é a temperatura na qual as moléculas parafínicas começam a precipitar do óleo, uma vez que a cera está contida na fração saturada do óleo bruto [24].

As ceras que precipitam abaixo da TIAC são chamadas de cristais, os quais poderiam atuar, por exemplo, como uma rede na fase contínua do óleo da emulsão A/O, como também, poderiam se adsorver como partículas sólidas na interface das gotas de água, promovendo a estabilização de emulsões Pickering. Para isso, é conhecido que elas precisam de outras moléculas anfifílicas para que isso aconteça [20,23,25].

1.3 Emulsões

As emulsões estão presentes em produtos alimentícios, farmacêuticos, cosméticos e de petróleo. A classificação do tipo de emulsão se dá da seguinte maneira: quando as gotas de óleo estão dispersas na água é uma emulsão do tipo óleo em água (O/A); mas quando as gotas de água estão dispersas no óleo é uma emulsão do tipo água em óleo (A/O) [4].

Sendo termodinamicamente instáveis, a formação e a estabilidade cinética das emulsões dependem da presença de agentes emulsionantes que

diminuem a tensão interfacial e proporcionam um filme viscoelástico ao redor das gotas [23]. Além disso, o processo de emulsificação requer a agitação de dois ou mais líquidos imiscíveis, para dispersar um líquido em outro na forma de gotículas, levando a um aumento da área interfacial.

O aumento de área interfacial específica é a razão área (A) sobre volume (V). O aumento da área interfacial devido à dispersão tende a alta razão A/V (**Figura 1**). Para o caso das emulsões, quanto menor o tamanho das gotas dispersas para a mesma proporção volumétrica da fase dispersa, maior é a área interfacial da emulsão. A tensão interfacial (γ) é a variação da energia livre de Gibbs devido à expansão da área interfacial (J m^{-2}) **Equação 1**.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right) \quad \text{Equação 1}$$

Como a tensão superficial e a área é sempre positiva, a energia livre de Gibbs de mistura também é positiva ($\partial G > 0$). Dessa maneira, a formação da emulsão é um processo não espontâneo e, conseqüentemente, é um sistema, de maneira geral, termodinamicamente instável. Ou seja, a formação de emulsão através do aumento de área interfacial requer a aplicação de trabalho [26].

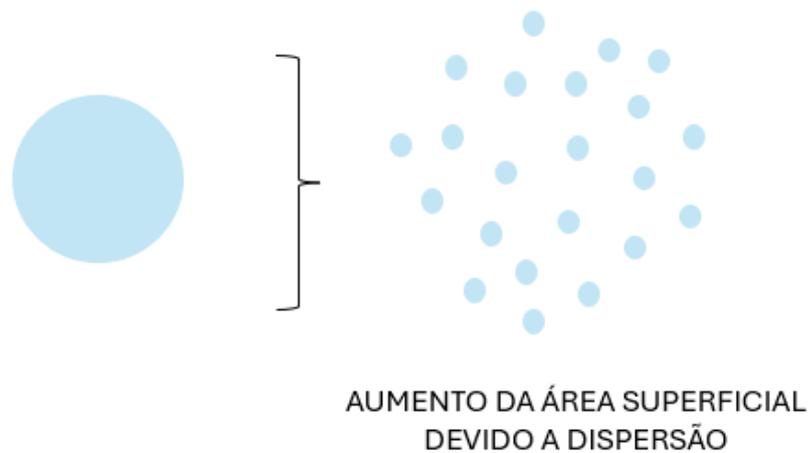


Figura 1 - Aumento da área superficial devido a dispersão

Quanto maior a agitação, mais energia é adicionada ao sistema e menor é o tamanho em que as gotas se decompõem, tornando as emulsões mais estáveis, ainda que apenas cineticamente [14]. Há também as emulsões classificadas como instáveis cineticamente, onde as gotículas pequenas se tornarão maiores e eventualmente se separarão do meio contínuo relativamente mais rápido. Esse processo se conhece como coalescência e/ou floculação, ruptura do filme e fusão de gotículas (**Figura 2**) [16].

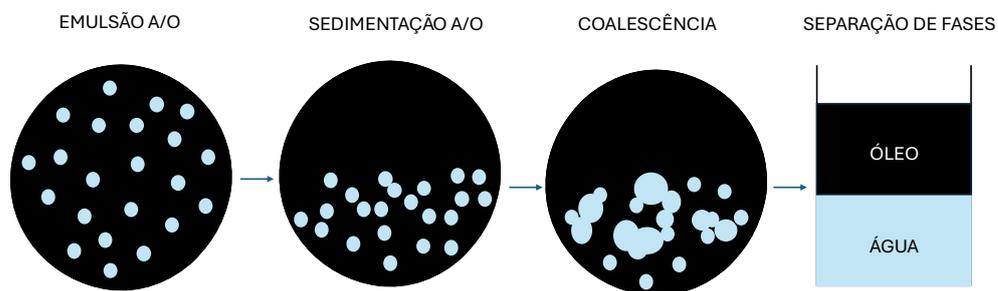


Figura 2 - Ilustração de um possível processo de desestabilização da emulsão A/O

Para um sistema de emulsão que usa surfactantes como emulsificante, o parâmetro chamado de HLB (do inglês, *hydrophilic lipophylic balance*) é muito usado para classificar os surfactantes de forma a tentar prever o tipo de emulsão que eles podem promover. O valor de HLB é baseado na porcentagem relativa de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na molécula de surfactante. Agentes emulsificantes com alto HLB (8 - 18) favorecem a formação de emulsões O/A, enquanto aqueles com baixo HLB (3 - 6) promovem emulsões A/O [27,28].

Enquanto o HLB é usado para classificar as moléculas de surfactantes, as partículas que são capazes de se adsorver a uma interface líquido-líquido podem ser classificadas por molhabilidade através do ângulo de contato (θ), para prever o tipo de emulsão mais favorável de se formar [29]. A tendência de adsorção das partículas está relacionada à sua molhabilidade preferencial pela fase aquosa ou oleosa, o que depende da composição dessas fases e das propriedades das partículas. Para um θ medido através da fase aquosa com valor menor que 90° , a partícula é preferencialmente molhada pela água e favorece emulsões do tipo O/A. Quando o valor de θ é maior 90° , ela é

preferencialmente molhada pelo óleo e favorece emulsões do tipo A/O. Quando θ é igual a 90° , as partículas são igualmente molháveis por ambas as fases, promovendo a situação mais favorável possível para obter emulsões estáveis. Para ângulos próximos de 0° ou 180° , nenhuma emulsão estável é formada [30,31]. Partículas formadas apenas por ceras de parafina são altamente apolares, o que indica que seu θ deveria ser mais próximo de 180° .

Devido à alta hidrofobicidade das ceras de parafina, quando elas atuam na estabilização de emulsões, pode ser esperado que não seja através do mecanismo de Pickering, mas sim pela formação de um cristal líquido lamelar. Este cristal líquido formaria uma rede em gel na fase contínua, mantendo as gotas distantes e evitando sua coalescência, através de um processo que vem sendo muito descrito em emulsões do tipo O/A [32–35]. No entanto, a maioria das emulsões indesejáveis formadas nos campos de petróleo são do tipo água em óleo (A/O), limitando a compreensão do papel das ceras nesses sistemas.

1.4 Tipos de estabilização de emulsões

Além da estabilização das emulsões por surfactantes e por partículas, elas também podem ser estabilizadas por meio de íons e polímeros. A **Figura 3** apresenta um esquema ilustrativo dos mecanismos de estabilização de cada material [36].

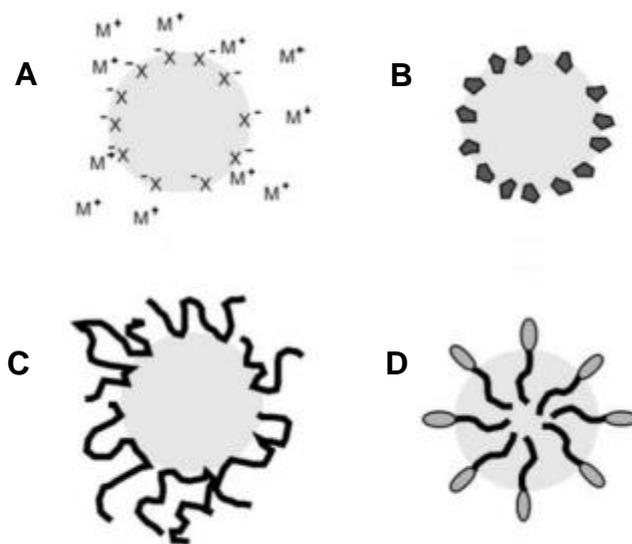


Figura 3 - Ilustração de estabilização de emulsões por (A) íons, (B) partículas, (C) polímeros e (D) surfactantes [36]

Os íons podem ocasionar efeito de estabilização do sistema pela imposição de uma barreira eletrostática entre as gotas e atuando na orientação das moléculas de solvente na vizinhança da interface, alterando algumas propriedades como a constante dielétrica, viscosidade e densidade. Uma das maneiras que as partículas sólidas podem estabilizar as emulsões é pela adsorção delas na interface, ao qual forma uma barreira física entre as gotas que vai retardar ou prevenir a coalescência delas. A atuação dessas partículas depende de fatores tal como interações específicas entre a superfície do sólido e as duas fases líquidas. Os polímeros atuam nas emulsões principalmente pelas suas características de estabilização que, de maneira geral, acontece por um conjunto de fatores: pode ser devida a fatores estéricos, eletrostáticos, por mudanças na viscosidade e elasticidade interfacial ou por mudanças na viscosidade do meio. Os surfactantes são compostos anfifílicos que tem interação tanto com a água quanto com o óleo, diminuindo a tensão interfacial e assim aumentando a estabilidade do sistema [37].

2. Referencial teórico

2.1 Cristais líquidos em emulsões

Sabe-se que a interface água-óleo de uma emulsão é comumente estabilizada por uma monocamada de moléculas de surfactante. Porém, há outros arranjos possíveis, incluindo a formação dos cristais líquidos [32]. Isso pode acontecer em emulsões oleosas devido a componentes presentes no petróleo, dificultando a sua coalescência, floculação e separação de fases.

Os cristais líquidos são materiais com propriedades únicas por possuírem organização estrutural como os cristais, mas serem capazes de fluir como os líquidos. Em sólidos cristalinos, as moléculas são ordenadas em três dimensões e em líquidos normais, as moléculas são totalmente desordenadas. No entanto, nos cristais líquidos as moléculas formam estruturas ordenadas por interações intermoleculares específicas e ainda são capazes de fluir [38]. Substâncias formadas por cadeias graxas podem induzir a formação de cristais líquidos de estrutura lamelar quando misturadas a determinados surfactantes, por favorecer a redução da curvatura de micelas e formação de bicamadas planas [39,40].

Vários mecanismos já foram descritos na literatura para explicar a estabilização de emulsões por cristais líquidos de estrutura lamelar, sobretudo para emulsões do tipo O/A [40–43]. Esta mesma abordagem pode ser extrapolada para emulsões A/O, resumindo tais mecanismos através da **Figura 4**. No primeiro mecanismo proposto, as múltiplas camadas da fase lamelar poderiam envolver as gotas. No segundo, pequenas partículas de cristal líquido se adsorveriam na interface proporcionando emulsões Pickering. A adesão dos cristais líquidos em torno das gotículas também diminui a tensão interfacial, aumentando a estabilidade da fase dispersa na fase contínua [44], ou seja,

proporciona estabilidade a longo prazo às emulsões e retarda a desestabilização por coalescência [9]. Já o terceiro possível mecanismo se daria pela formação de uma rede da fase lamelar distribuída na fase contínua, formando uma espécie de gel que evitaria a sedimentação e coalescência das gotas [20]. No entanto, o papel das ceras de parafina na estabilização de emulsões de óleo bruto ainda não está estabelecido na literatura e poucos estudos em petróleo falam sobre a presença de cristal líquido [3,38,45,46].

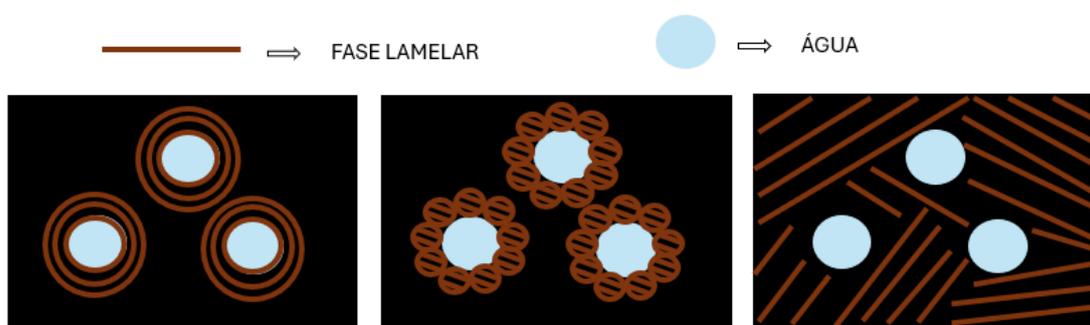


Figura 4 - Representação de possíveis mecanismos de estabilização de emulsões por cristais líquidos: fase lamelar envolvendo as gotas, partículas de cristais líquidos atuando por mecanismos de Pickering e formação de rede na fase contínua

Assim, como muitos cristais sólidos, os cristais líquidos apresentam anisotropia, o que permite a observação do fenômeno de birrefringência quando analisados na luz polarizada por técnicas de microscopia óptica. Este processo já é bem estabelecido nos cristais de cera extraídos do óleo bruto [19]. Além disso, cristais líquidos de estrutura lamelar já foram observados em emulsões de parafina (O/A) com misturas de surfactantes [44].

2.2 Emulsões Pickering

As emulsões estabilizadas por partículas podem se formar por solidificação direta na interface da gotícula, ou pela adição de partículas sólidas previamente formadas que migram e se adsorvem à interface, fornecendo

estabilidade [47,48]. Como já mencionado, muitos estudos apontam os asfaltenos como os principais responsáveis, seguidos pelas resinas, pela formação de filmes interfaciais que estabilizam as emulsões de petróleo [6,49–51]. Porém, as ceras de parafina têm sido usadas para estabilizar emulsões A/O na presença de surfactantes [5,23,30].

Alguns estudos sugerem que as emulsões de água em óleo parafínico são fortemente afetadas pela temperatura em que a cera dissolvida pode facilitar a adsorção dos asfaltenos à interface, reduzindo o tamanho das gotas de água e aumentando a estabilidade [10,52]. Um estudo com emulsões modelo preparadas com laponita e parafina em baixas temperaturas (0°C) indicou que os cristais de cera podem sair da interface da gota, causando coalescência. Porém, o aquecimento transforma a cera em um estado líquido e a emulsão for resfriada faz com que ela recristalize a temperatura ambiente envolvendo as gotículas, evitando a coalescência [53].

Quanto menor o tamanho de partículas cristalinas adsorvidas à interface, menor tende a ser o tamanho das gotículas de água, causando um melhor processo de emulsificação devido a uma melhor cobertura da interface. Já os cristais maiores não se adsorvem efetivamente na interface e floculam como cristais livres na fase contínua oleosa [54,55].

É esperado que as ceras não possam atuar como agentes emulsionantes sozinhas por serem muito hidrofóbicas, mas podem atuar em combinação com as resinas ou asfaltenos para produzir emulsões A/O estáveis [56,57]. Em contrapartida, outro estudo cita que partículas de cera sozinhas possuem estabilidade nas emulsões Pickering A/O formadas. Nele, foi utilizado as ceras

vegetais, que são majoritariamente formadas por ésteres, ao qual possuem características anfífilas que possivelmente afetou essas estabilidades [25].

Há diferenças na estabilidade de emulsões Pickering quando se comparam ceras macrocristalina e microcristalina, sendo que a primeira oferece mais estabilidade. Além disso, imagens de microscopia da emulsão sem adição de cera mostram gotas esféricas em diferentes temperaturas. Porém, com a adição de cera, observa-se o alongamento e deformação das gotas [20].

Microscopia óptica com polarização revelou materiais birrefringentes em frações de petróleo pesado, como asfaltenos sólidos, indicando fases líquidas cristalinas devido ao formato de cruz de Malta [38], apesar que esse efeito não é atribuído aos asfaltenos. O mesmo padrão foi observado em emulsões de óleos brutos brasileiros. Embora os cristais de cera de parafina também sejam birrefringentes, os autores não atribuem esse efeito a eles, mas sugerem que sejam relacionados a compostos ácidos do óleo [3]. No entanto, a adição de parafina não endógena em óleos brutos brasileiros exibiu birrefringência devido à parafina adicionada. Estes mesmos autores propõem que a adição de parafina alterava a solubilidade do asfaltenos e concluem que isso aumentou a capacidade de adsorção da fase aquosa após a emulsificação [1].

Sabe-se que os asfaltenos podem afetar o comportamento de cristalização das parafinas, por atuarem como locais de nucleação para as parafinas, facilitando a sua cristalização. Para isso, as moléculas de asfaltenos comumente se agregam primeiro sozinhas, e depois as moléculas de parafina aderem-se aos asfaltenos agregados, fazendo com que os agregados cresçam ainda mais e que, dessa forma, a resistência estrutural do filme interfacial da emulsão seja aumentada [21,58–64].

Porém, também há casos em que o núcleo aromático das moléculas de asfaltenos causam impedimento estérico entre as moléculas de parafina, perturbando e inibindo o crescimento normal dos cristais de parafina. Conseqüentemente, a quantidade de cristais de cera precipitada é diminuída e a cristalinidade da fase sólida precipitada também diminui [65–67]. Além disso, afirma-se na literatura que os cristais de parafinas não intensificam a agregação dos asfaltenos, e sim, desestabilizam os agregados de asfaltenos já formados [68].

Portanto, o papel e a estrutura coloidal dos cristais de cera de parafina na emulsificação do petróleo bruto, bem como a sua interação com outros componentes do petróleo, como os asfaltenos, é divergente quando se comparam diferentes trabalhos. Quando se trata de óleos brasileiros parafínicos, com baixo teor de asfaleno e alta tendência de formar emulsões estáveis, propomos que as ceras de parafina possam ser protagonistas no processo de estabilização. A partir dessa hipótese, emulsões de água em óleo bruto e água em óleo modelo foram estudadas para investigar se as ceras de parafina poderiam atuar na interface sozinhas ou em combinação com outras frações de óleo.

3. Justificativa

Embora os asfaltenos sejam o principal componente na estabilidade de emulsões do que outras frações do óleo, existem óleos capazes de estabilizar emulsões mesmo com baixo teor de asfaleno [6,49–51]. Além disso, estudos feitos com cera de parafina indicam que elas se adsorvem à interface das gotas e, muitas vezes, permanecem estáveis a temperatura ambiente após formadas [5,23,30].

Um levantamento da literatura indica que cristais líquidos já foram encontrados em alguns óleos brutos [3], porém atualmente ainda não está claro de qual fração eles se originam e se há relação com a cera de parafina. Para aplicações diferentes, como alimentos, já foi observada a relação de ceras de parafina com fases líquido-cristalinas ou cristais estabilizando emulsões. Porém, muitos destes experimentos utilizam óleo mineral e óleo de girassol, que não representam o óleo bruto em termos de interações intermoleculares e composição.

O nosso desafio é entender a formação e estabilização de emulsões com óleos brutos quando o teor de asfaltenos é insignificante e, uma vez que ainda não está bem definido se as ceras parafínicas podem ou não atuar na interface das emulsões por si mesmas ou em combinação com outros materiais (como surfactantes e os próprios asfaltenos). Neste estudo, propomos que os óleos parafínicos pobres em asfaltenos produzem emulsões muito estáveis devido às estruturas formadas por ceras de parafinas, as quais devem ser caracterizadas para melhor compreender o mecanismo de estabilização, de forma que este possa vir a ser evitado ou mitigado.

4. Objetivo geral

O objetivo deste trabalho é obter uma maior compreensão da formação e estabilização de emulsões A/O, enfatizando se as ceras parafínicas podem ou não atuar por si mesmas na interface, ou em combinação com outras frações do óleo.

4.1 Objetivos específicos

- Caracterização química das ceras extraídas, purificadas, comercial e dos óleos sem cera;
- Preparo e caracterização de emulsões dos óleos brutos, de óleos sem asfaltenos e de óleos sem ceras;
- Proposição, preparo e caracterização de emulsões modelo que representem o comportamento de emulsões de óleos brutos com base nas interações intermoleculares da fase contínua com os outros componentes.

5. Materiais e métodos

Três diferentes óleos brutos brasileiros fornecidos pelo CENPES - Centro de Pesquisa e Desenvolvimento da Petrobras (Petróleo Brasileiro S.A.) - foram usados neste estudo, chamados de O1, O2 e O3. As propriedades físico-químicas dos óleos brutos e análise SARA estão resumidas na **Tabela 1**.

Tabela 1 - Propriedades e percentagem das frações SARA dos óleos brutos O1, O2 e O3

Óleo Bruto	O1	O2	O3
°API ¹	21,4	28,9	30,7
TIAC ² (°C)	13,1	21,2	19,3
TDC ³ (°C)	-	46,0	35,5
Teor de água (%m/m)	1,40	0,59	0,21
Acidez total (mg KOH/g)	0,76	0,23	0,35
Ponto de fluidez (°C)	-45,0	12,0	9,0
Saturados (%m/m)	45,5	58,1	66,1
Aromáticos (%m/m)	32,8	24,7	19,1
Resinas (%m/m)	19,2	17,1	14,4
Asfaltenos (%m/m)	2,4	<0,5	<0,5

¹ Grau API é uma escala arbitrária do American Petroleum Institute (API) que mede a densidade relativa do óleo bruto. Quanto menor densidade o óleo tiver, maior será seu grau API (**Anexo 1**) [69].

² Temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) é a temperatura na qual as moléculas parafínicas começam a precipitar do óleo durante o resfriamento.

³ Temperatura de desaparecimento de cristais (TDC) é a temperatura na qual as moléculas parafínicas são completamente dissolvidas no óleo durante o aquecimento [24,70].

5.1 Preparo de amostras

N-hexano p.a. (95%), Toluol p.a., Diclorometano p.a., (Metanol) p.a (99,8%) da Neon Comercial foram usados para o fracionamento SARA. N-heptano p.a. (≥99%), éter de petróleo p.a. e acetona p.a. (≥99,5%), usados para extração de ceras de parafinas foram adquiridos da Neon Comercial. N-pentano p.a. (≥98%), xileno (≥98,5%) (Neon Comercial) e 1-octanol ACS (≥99%, Sigma-Aldrich) foram usados para preparar o óleo modelo. A cera comercial (CC) pura com ponto de fusão/solidificação na faixa de 42-44 °C e sulfato de até 0,015%

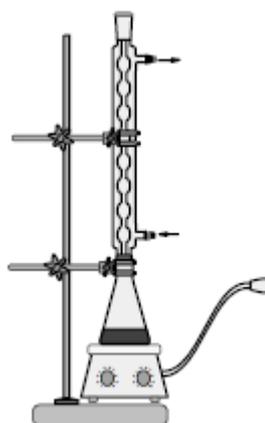
(Paraffin 42-44, in block form) da Sigma-Aldrich, asfaltenos de petróleo pesado colombiano (As) fornecidos por Morantes *et. al* [71], e dodecil sulfato de sódio (SDS) ($\geq 98,5\%$, Sigma-Aldrich) foram usados como co-emulsionantes em emulsões modelo A/O.

Os três óleos foram primeiramente usados para separar as suas frações SARA por precipitação dos asfaltenos e cromatografia em coluna dos maltenos (SAR: saturados, aromáticos e resinas). O procedimento de separação dos maltenos serviu majoritariamente para o estudo das frações de saturados dos óleos brutos. Para isso, as amostras de óleo foram aquecidas a 60 °C sob agitação magnética por vários dias até garantir uma massa constante do resíduo sem voláteis.

A extração dos asfaltenos foi realizada usando uma modificação da norma ASTM D3279-19 [72]. Resumidamente, transferiu-se a quantidade aproximada de óleo sem voláteis para um erlenmeyer e adicionou-se o volume de n-heptano correspondente à quantidade da amostra conforme **Tabela 2** [73]. Em seguida, colocou-se o erlenmeyer que contém a mistura da amostra com o solvente na chapa de aquecimento, utilizando agitação, fixando-o sob o condensador de refluxo, conforme indicado na **Figura 5**, numa temperatura de aproximadamente 70 °C para que o refluxo ocorresse durante um período de 25 a 30 minutos. Em todos os casos, após o refluxo, deixou-se a mistura esfriar por no mínimo 1 hora até que atingisse a temperatura ambiente. Em seguida, os asfaltenos precipitados foram filtrados, lavando-se o precipitado com n-heptano até que o solvente seja incolor. Após isso, os asfaltenos foram pesados.

Tabela 2 - Condições para a precipitação em função do conteúdo de asfaltenos nos óleos brutos

Óleo brutos	Conteúdo de asfaltenos (%m/m)	Porção da amostra (g)	Capacidade do Erlenmeyer (mL)	Volume de <i>n</i> -heptano (mL)
O1	2,0–5,0	4	250	120
O2-O3	<0,5	10	1000	300

**Figura 5** - Montagem de refluxo para precipitação dos asfaltenos

O fracionamento dos maltenos (óleo residual após extração dos asfaltenos) foi realizado utilizando uma versão modificada da norma ASTM D4124-09 [74]. O *n*-heptano foi retirado dos maltenos por rotoevaporação até todo o solvente ser removido. Preparou-se uma solução transferindo aproximadamente $10,0 \pm 0,1$ g de maltenos para um balão de 250 mL e adicionou-se $100,0 \pm 0,1$ mL de *n*-hexano agitando suavemente a amostra num banho de água, mantendo a temperatura entre 40-45 °C durante 30 a 40 minutos. Posteriormente, adicionou-se à mistura de solvente e maltenos a alumina ativada por aquecimento a 430 °C durante 16 horas em um forno de mufla e removeu-se o solvente por rotação-evaporação até secar.

A montagem da coluna está representada na **Figura 6** em que a outra parte da alumina ativada foi adicionada à coluna cromatográfica de 80 cm de comprimento e 4 cm de diâmetro. A coluna foi umedecida com *n*-hexano e depois foi transferida a amostra de maltenos adsorvidos na alumina usando um funil de vidro.

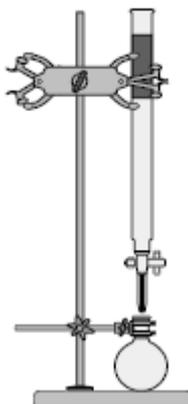


Figura 6 - Ilustração da cromatografia em coluna para a separação dos maltenos

A separação dos maltenos ocorreu introduzindo na coluna os solventes de acordo com a **Tabela 3** para recolher cada fração: Saturados, Aromáticos e Resinas. Realizou-se a recuperação das três frações em um evaporador rotativo até permanecer um líquido concentrado. O solvente restante presente em cada frasco foi removido colocando-os numa chapa de aquecimento a 40 °C até total evaporação e o rendimento foi obtido com base na massa da amostra original.

Tabela 3 - Solventes utilizados na separação dos maltenos por cromatografia em coluna

Solvente	Fração extraída
n-hexano	saturados
Tolueno/toluol	aromáticos
diclorometano/metanol (50 %vol.)	resinas

As ceras de parafina, C1, C2 e C3, foram obtidas por precipitação com acetona dos óleos brutos de acordo com o método *Universal Oil Products* (UOP)

46-64 [22,75]. Na primeira etapa, os asfaltenos foram removidos do óleo bruto por precipitação com n-heptano (40 mL/g de óleo). A mistura foi deixada durante a noite para sedimentar e depois filtrada. O filtrado foi evaporado rotativamente para remover o n-heptano. Uma mistura de éter de petróleo e acetona foi adicionada ao óleo residual até completa dissolução. Esta mistura foi colocada a $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 2 h para induzir a precipitação das ceras. Finalmente, a mistura fria foi filtrada e lavada com um solvente frio adicional (**Figura 7**). O peso das ceras de parafina foi determinado após a evaporação do solvente residual. O sobrenadante foi rotoevaporado para recuperar os óleos sem ceras de parafinas (também livres de asfaltenos devido à primeira etapa). Eles foram nomeados óleos sem cera: OSC1, OSC2 e OSC3. Vale ressaltar que os óleos sem cera também são isentos de asfaltenos porque a remoção da cera requer uma extração prévia dos asfaltenos.

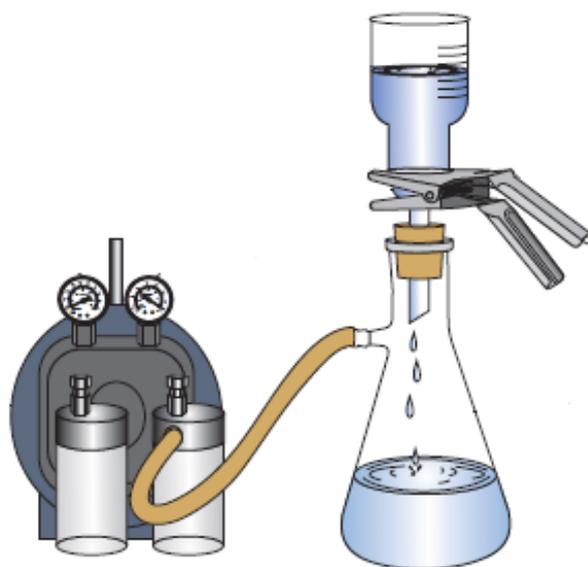


Figura 7 - Ilustração esquemática do sistema de filtração para obtenção das ceras de parafinas dos óleos brutos

A primeira etapa do método UOP 46-64 também foi usada para obter a fração de maltenos dos óleos brutos para o preparo das emulsões. Resumidamente, os asfaltenos precipitados foram separados do óleo bruto por

filtração e o filtrado foi rotoevaporado para remover o solvente (*n*-heptano). O óleo residual corresponde aos maltenos denominados M2 e M3. A extração dos asfaltenos, usando uma modificação da norma ASTM D3279-19 [72] foi realizada para O1, ao qual obteve-se a amostra M1.

A cera C3, extraída do O3, foi purificada usando uma coluna de sílica gel para remover o material polar que permanece na cera após a precipitação. O procedimento foi baseado no método descrito por Musser e Kilpatrick [76]. Dessa maneira, uma quantidade de 250 mg de C3 foi adsorvida em 7,5 g de sílica gel (ativada a 120 °C na estufa) usando o diclorometano p.a. em agitação por 24 h. Em seguida, foi removido o solvente por evaporação rotativa e a amostra adsorvida foi seca na estufa a 60 °C por 48 h. A amostra de C3 foi passada por uma coluna cromatográfica de sílica de 50 cm e *n*-heptano foi usado como o solvente de eluição. O material que eluiu no solvente foi considerado a cera 3 pura, C3-P.

A **Tabela 4** fornece todas as siglas das diferentes amostras utilizadas no presente estudo:

Tabela 4 - Tabela com os significados dos acrônimos das amostras	
#	número do óleo bruto original usado para obter a amostra
O#	óleo bruto
S#	saturados obtidos a partir do fracionamento SARA do óleo bruto óleo O#
R#	resina obtida a partir do fracionamento SARA do óleo bruto óleo O#
M#	maltenos obtidos após remoção de asfaltenos do óleo bruto óleo O#
C#	cera de parafina extraída do óleo bruto O#
OSC#	óleo residual após extração da cera de parafina do óleo bruto O#
EO#	emulsão do óleo bruto O#
EM#	emulsão dos maltenos M#
C3-P	cera de parafina purificada C3
CC	cera comercial adquirida da Sigma-Aldrich
SDS	dodecil sulfato de sódio (surfactante)
As	asfaltenos de óleo bruto pesado colombiano

5.2 Análise de composição química

Os óleos e a cera de parafina foram submetidos a análises de composição química para avaliar a composição molecular presente, tais quais: análise elementar, espectroscopia no infravermelho, calorimetria diferencial de varredura, ressonância magnética nuclear, entre outros. Essas técnicas nos fornecem informações sobre a distribuição de elementos (carbono, hidrogênio, heteroátomos, metais), grupos funcionais etc.

A distribuição do número de carbonos das ceras extraídas dos óleos e da cera de parafina comercial foram medidas por um instrumento de cromatografia gasosa (CG) Thermo Trace com coluna capilar de 30 m x 0,25 mm x 0,25 μm e um detector de ionização de chama de hidrogênio, com temperaturas inicial e final do CG de 45 e 320 $^{\circ}\text{C}$, respectivamente.

A análise elementar CHNS para as ceras extraídas dos óleos, a cera da parafina comercial e óleos sem cera foram realizadas em um equipamento Thermo Flash 2000 baseado na ASTM D5291 [77] e D4239, para determinar o teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre das amostras.

Os espectros no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR – termo em inglês) foram coletados em um espectrômetro Spectrum Two (Perkin-Elmer) equipado com uma célula de reflexão total atenuada (ATR) na faixa entre 4000 e 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . Todos os espectros foram normalizados e os parâmetros espectroscópicos das ceras e dos óleos sem cera foram calculados como a razão da densidade óptica no máximo das bandas de absorção correspondentes. As equações para os cálculos dos índices espectroscópicos foram adotadas a partir do estudo de Rakhmatullin *et. al.* [78]. Os principais grupos funcionais de ceras comerciais, parafinas isoladas e óleos

sem ceras foram atribuídos nos espectros de FTIR seguindo o método proposto por Asemani [18].

A ressonância magnética nuclear (^1H e ^{13}C RMN) foi obtida a 25 °C para a cera comercial, ceras extraídas dos óleos e óleos sem cera em um espectrômetro Bruker Avance III 400 MHz. As amostras no ^1H RMN foram preparadas dissolvendo 20 mg das amostras em 600 μL de clorofórmio deuterado (D, 99,8%; CDCl_3). Os espectros foram adquiridos usando uma sequência de pulsos de radiofrequência de 90° e 128 varreduras. As amostras de ^{13}C RMN foram preparadas dissolvendo 60-70 mg das amostras em 600 μL em clorofórmio deuterado (D, 99,8%; CDCl_3) e 0,05 M de acetilacetato de cromo (III) - $\text{Cr}(\text{acac})_3$ como agente relaxante. As medições foram feitas usando a sequência de pulsos zgig, com 7200 varreduras e um tempo de atraso entre os pulsos de 10 s. A largura espectral foi fixada em 220,0 ppm. O processamento dos dados foi realizado no software TopSpin 4.1.1 (Bruker).

5.3 Caracterização físico-química

Os valores das temperaturas de aparecimento/desaparecimento de cristais (TIAC e TDC, respectivamente) das amostras foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC – termo em inglês) com base na ASTM D4419 [77]. As medições foram realizadas usando um porta-amostra padrão de alumínio (40 μL).

As análises de difração de raios X (DRX) da amostra de cera de parafina comercial foram realizadas em difratômetro Bruker D8 Discover (40 kV e 40 mA), equipado com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5417 \text{ \AA}$), filtro de Ni e detector LynxEye. O teste foi conduzido com um tamanho de passo de 0,02°, 1 s por passo e 2 θ

variando de 2,0° a 14,0°. Os resultados foram usados para investigar amostras de cristais de cera (25 °C) para fornecer informações sobre a estrutura cristalina.

Experimentos de espalhamento de raios X ultra-baixo, baixo e grandes ângulos (USAXS, SAXS e WAXS) foram realizados em um instrumento de bancada XENOCSS 1.0 XEUSSTM no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. O equipamento possui fonte GeniX™ gerando radiação Cu K α de 8 keV e comprimento de onda de 1,541 Å. Um detector 2D Dectris Pilatus foi colocado a 3,8 m, 0,5 m e 0,2 m do porta-amostras para coletar imagens USAXS, SAXS e WAXS, respectivamente. As amostras de ceras e emulsões foram colocadas entre filmes de Kapton e colocadas no porta-amostras para sólidos, enquanto os óleos sem cera foram colocados em capilares de vidro para amostras líquidas (vidro nº 50; L = 80; diâmetro externo = 1,50; parede = 0,01mm, Hilgenberg GmbH). Os experimentos foram conduzidos a 23 °C ou 4 °C. O programa SuperSAXS [79] foi usado para subtração de fundo, integração, processamento de dados e normalizações. As curvas de espalhamento foram expressas como a intensidade espalhada, $I(q)$, versus o vetor de espalhamento, q ($q=4\pi\sin\theta/\lambda$, onde θ é o ângulo de espalhamento e λ é o comprimento de onda) e plotadas usando Origin 2021. Para a avaliação dos picos de Bragg em uma faixa de análises de difração de raios X (XRD) de alto ângulo foram realizadas a 25 °C em um difratômetro Bruker D8 Discover (40 kV e 40 mA), equipado com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5417$ Å), filtro Ni e detector LynxEye. O teste foi realizado com tamanho de passo de 0,02°, 1 s por passo, e 2θ variando de 2,0 a 14,0°. Finalmente, o eixo x foi convertido de 2θ para q , permitindo a comparação com dados de espalhamento. Para resultados de espalhamento e difração, o Microsoft Excel foi usado para calcular informações dos planos cristalinos para

estruturas ortorrômicas [80]. No caso de estruturas cristalinas, o valor máximo de q foi utilizado para calcular a distância de repetição no espaço real, $d=2\pi/q$ [81].

5.4 Preparo de emulsões de óleo bruto

Para o preparo das emulsões foi escolhida uma metodologia proposta pelo Centro de Pesquisa e Desenvolvimento – CENPES/Petrobras para representar as emulsões reais de campo. Este método consiste no aquecimento das fases aquosa (1,8 mL) e oleosa (4,2 mL) a 80 °C por 1 h, sendo as fases misturadas manualmente por 1 min para pré-homogeneização e formação de uma pré-emulsão, seguida de um processo de emulsificação usando um homogeneizador rotor-estator Ultra Turrax T25 (IKA) com um dispersor 8G a 8000 rpm por 3 minutos (**Figura 8**). Os óleos brutos, maltenos e óleos sem cera foram usados como fase oleosa para preparar emulsões e comparar suas estabilidades, e salmoura sintética (50 g/L NaCl em água deionizada) foi usada como fase aquosa.

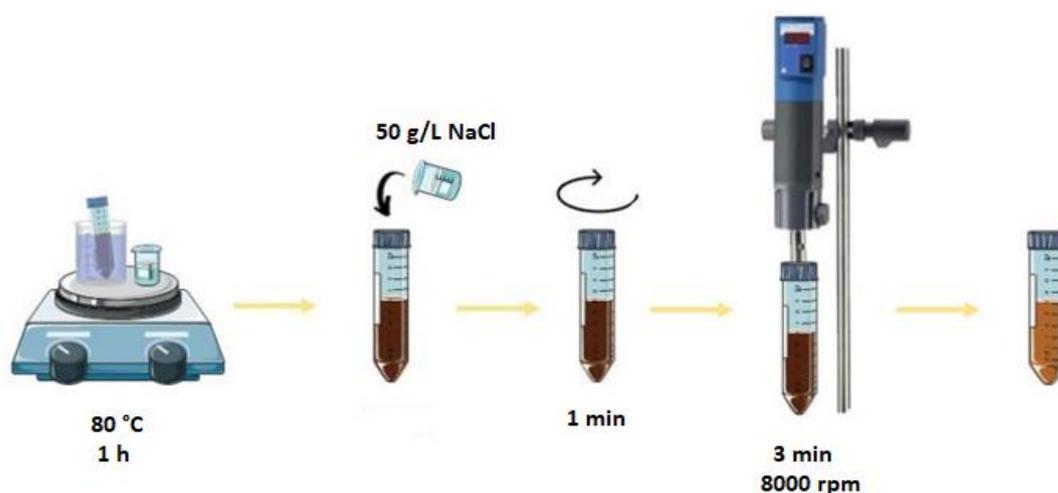


Figura 8 - Método de preparo das emulsões em óleo bruto

5.5 Preparo das emulsões em óleo modelo

O óleo modelo foi formulado considerando as interações de dispersão (δ_d), ligações de hidrogênio (δ_h) e forças polares (δ_p) de amostras de óleo bruto de acordo com os parâmetros de solubilidade de Hansen e Hildebrand (δ) para simular as condições de solubilidade de partículas e agregados em petróleo de acordo com **Equação 2** [82]:

$$\delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2 \quad \text{Equação 2}$$

Os parâmetros de solubilidade em $\text{MPa}^{1/2}$ de diversos solventes com características alifáticas, aromáticas e polares foram calculados para suas misturas em diversas frações volumétricas. A mistura de n-pentano (43%), xileno (31%) e 1-octanol (26%) foi escolhida por apresentar a melhor aproximação dos parâmetros de solubilidade dos óleos brutos relatados na literatura [82] (**Tabela 5**).

Tabela 5 - Parâmetros de solubilidade de Hildebrand e Hansen para óleos brutos e o solvente modelo

Parâmetro	Óleos bruto		Solvente modelo
	Min. - Max. ($\text{MPa}^{1/2}$)	Média ($\text{MPa}^{1/2}$)	($\text{MPa}^{1/2}$)
Hildebrand (δ)	16,3 - 16,9	16,6	17,2
Dispersão (δ_d)	16,2 - 16,4	16,3	16,2
Hidrogênio (δ_h)	5,0 - 6,0	5,5	4,7
Polar (δ_p)	0,4 - 1,3	0,8	1,3

A cera de parafina comercial (CC), os asfaltenos de óleo pesado (As) e o surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) foram solubilizados completamente no óleo modelo. Usando esta mistura como fase oleosa, as concentrações finais na emulsão foram 3,5% m/v de CC, 0,3% m/v de asfaltenos (As) e 0,3% m/v de

SDS. As emulsões em óleo modelo foram preparadas à temperatura ambiente devido à volatilidade dos solventes, e água deionizada foi utilizada como fase aquosa.

5.6 Caracterização do tipo e estabilidade das emulsões

Uma gota de cada emulsão foi adicionada à água e/ou ao óleo mineral para verificar sua dispersão. As imagens de microscopia óptica foram feitas usando um microscópio óptico com polarizador BEL modelo MPL-2 com uma lente objetiva de 10x e 40x. A técnica foi utilizada para determinar a morfologia e tamanho das gotículas em emulsões (com média de pelo menos 300 gotículas) e a característica anisotrópica de materiais cristalinos (birrefringência) em óleos brutos, ceras de parafinas e emulsões.

A estabilidade das emulsões ao longo do tempo foi avaliada de três formas diferentes: a temperatura ambiente (25 ± 5 °C); em banho-maria a 60 °C para analisar a estabilidade térmica de emulsões acima da TIAC; e com centrifugação realizada em centrífuga Hettich Universal 320 R a 8000 rpm e 25 °C por 30 minutos. Os parâmetros considerados na análise de estabilidade foram a separação das fases aquosa e oleosa verificada visualmente através da escala de volume em mL dos tubos graduados.

6. Resultados e discussões

6.1 Propriedades dos óleos brutos e suas frações

O grau API dos três óleos brutos brasileiros relatados na **Tabela 1** indica que o O1 tem uma densidade relativa maior do que O2 e O3 em condições padrão a 1 atm e 15,6 °C (**Anexo 1**). À medida que o grau API diminui de O3 para O1, o teor de saturados diminui, enquanto os aromáticos e resinas aumentam, assim como é notável o baixo teor da fração de asfaltenos, sendo inferior a 0,5% em peso (%m/m) para os óleos O2 e O3. Logo, o O1 possui maior presença de moléculas polares em sua composição química por apresentar maior teor de asfaltenos e resinas entre os três óleos. O ponto de fluidez mais alto do O2 indica que ele pode ter um teor de cera mais alto entre os óleos [83].

As imagens de microscopia óptica (**Figura 9**) mostram que os óleos brutos (O2 e O3) apresentam birrefringência, causada por cristais de cera de parafina [1,84,85].

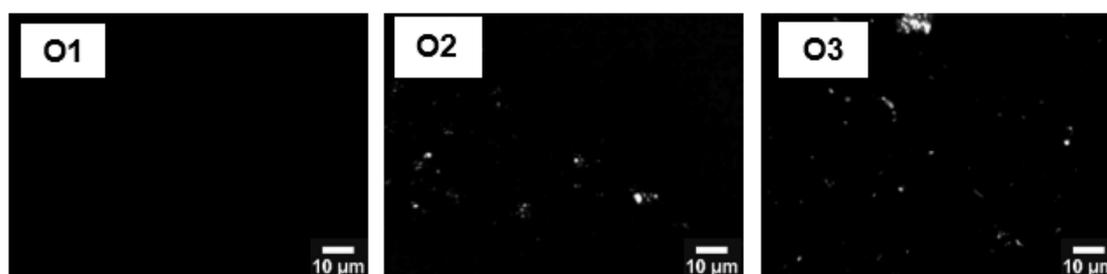


Figura 9 - Microscopia óptica em luz polarizada na temperatura ambiente dos óleos brutos O1, O2 e O3

Os dados de análise elementar CHNS dos óleos brutos na **Tabela 6** ratificam os resultados de composição SARA (**Tabela 1**), pois está de acordo com a relação H/C, uma vez que quanto maior a H/C menor a aromaticidade. Logo, O1 é o óleo mais aromático e O3 o mais alifático. Além disso, os resultados de análise elementar revelam um maior conteúdo de enxofre e nitrogênio no O1

do que nos óleos O2 e O3. As frações de saturados S1, S2 e S3 também contêm principalmente carbono e hidrogênio e, conseqüentemente, tem alta razão H/C.

Tabela 6 - Análise elementar (% em peso) dos óleos brutos O1, O2 e O3 e dos saturados S1, S2 e S3

	C	H	N	S	H/C
O1	86,4	11,8	0,4	0,7	1,64
O2	85,1	12,8	0,3	0,3	1,80
O3	85,6	13,0	0,2	0,3	1,82
S1	85,4	12,5	0,3	0,3	1,76
S2	86,8	12,5	0,3	0,0	1,73
S3	85,6	12,8	0,3	0,3	1,79

Com o propósito de verificar possíveis processos de cristalização ou fusão dos componentes dos óleos brutos, foram realizadas análises por DSC. A interpretação das curvas de calor em função da temperatura indica que quando a amostra está submetida a menores temperaturas, pode haver o processo de reorganização das moléculas do material medido, logo, a variação de entalpia do processo é exotérmica com o pico para cima na temperatura de cristalização (T_c) [86].

No óleo bruto, mantendo-se a amostra em baixas temperaturas, as parafinas se organizam como cristal e o sinal é de pico exotérmico [87]. Portanto, a TIAC é a temperatura em que o primeiro cristal aparece [88]. A temperatura de dissolução dos cristais (TDC) encontra-se no final da curva durante o aquecimento a que sofre o processo endotérmico e tem um pico descendente, o que significa que as interações entre as moléculas foram quebradas para atingir a temperatura de fusão (T_f). Além disso, o valor de TDC é sempre maior que da TIAC, pois neste último ainda existem cristais na solução, que precisam atingir uma temperatura mais alta para dissolução completa [86].

Portanto, essa técnica norteia sobre o estado de cristalização dos grupos de agregados dos componentes no óleo bruto durante o resfriamento [87], isso será bastante útil na caracterização termodinâmica para obter os valores de TIAC nos óleos brutos e da fração de saturados. Considerando que as ceras devem ser uma subfração dos saturados, as TIAC's dos óleos (O1-O3) e frações de saturados (S1-S3) foram identificadas por DSC (**Tabela 7**). A **Figura 10** representa o termograma das amostras medidas, que compreende a taxa de fluxo de calor versus temperatura.

Tabela 7 - Temperaturas de cristalização (TIAC) dos óleos brutos O1, O2 e O3 e das frações de saturados S1, S2 e S3

Amostras	TIAC (°C)
O1	-
S1	-
O2	19,0
S2	23,5
O3	19,0
S3	25,0

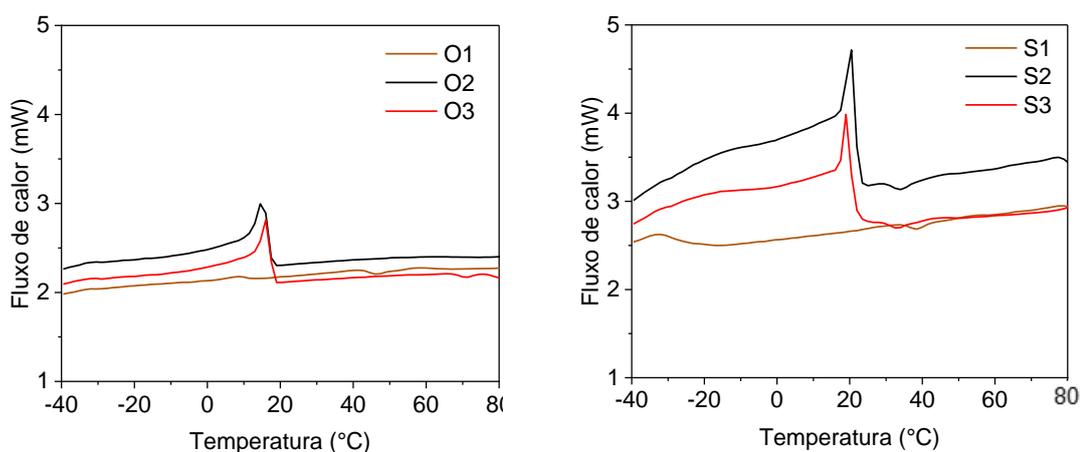


Figura 10 - Termogramas obtidos por DSC para óleos brutos O1, O2 e O3 e para a fração de saturados S1, S2 e S3 (↑ EXO)

Para os óleos O2 e O3, a TIAC foi facilmente identificada no termograma por um pico exotérmico bem acentuado, enquanto O1 não apresentou pico bem definido. Este resultado pode estar correlacionado com o baixo ponto de fluidez do O1 (-45 °C) (**Tabela 1**). Além disso, na **Figura 11** foram comparados os valores da TIAC (O2 e O3: 19°C) e TDC (O2: 40,7°C e O3: 32,0°C) dos óleos brutos, os quais foram semelhantes aos fornecidos pelo CENPES (**Tabela 1**).

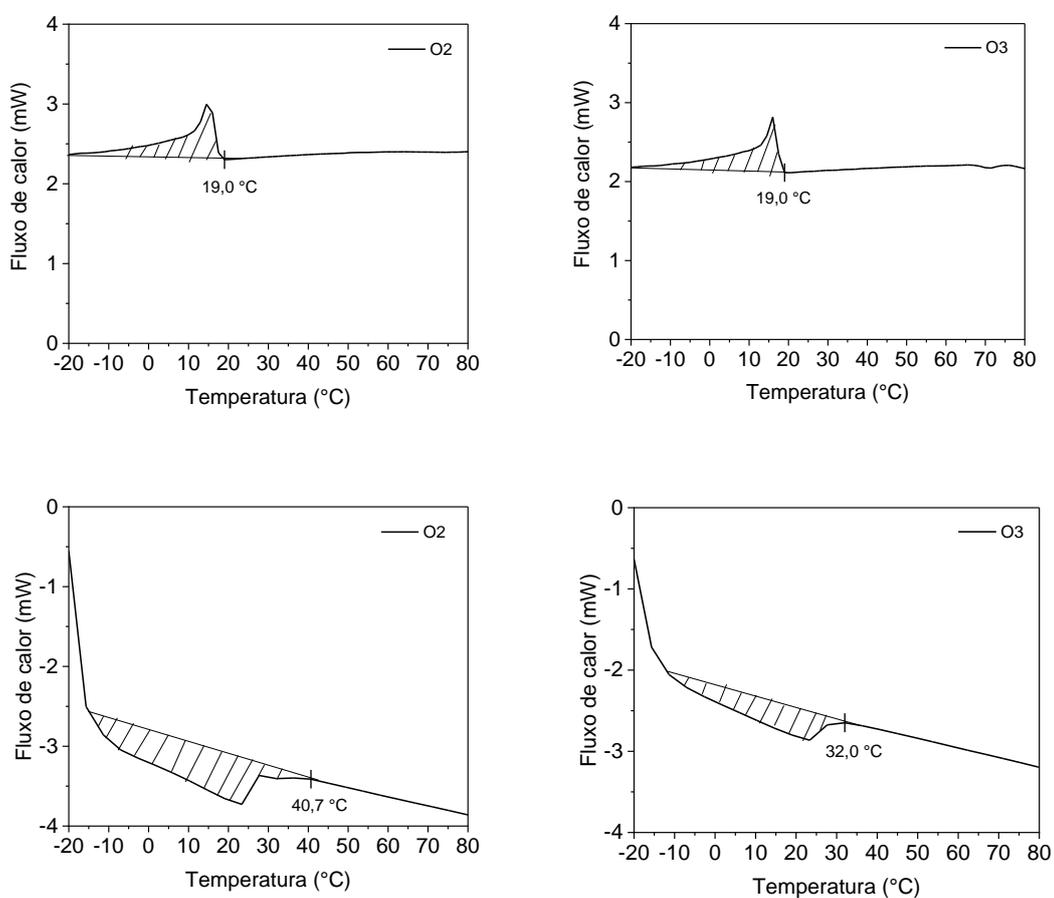


Figura 11 - Termograma obtidos por DSC dos óleos brutos O2 e O3 durante o resfriamento (acima) (↑ EXO) e durante o aquecimento (abaixo) (↑ ENDO)

As frações de saturados dos óleos parafínicos (S2-S3) têm TIAC mais alta que os óleos, enquanto os saturados do O1 (S1) não apresentaram temperatura

de cristalização. Isso pode indicar que as ceras não cristalizem nesse óleo mesmo a muito baixas temperaturas. Portanto, os resultados da microscopia de luz polarizada à temperatura ambiente (**Figura 9**) concordam com o comportamento térmico dos três óleos e suas frações de saturados, confirmando a presença de cristais de cera apenas nas amostras O2 e O3.

Sabe-se que o O2 e O3 possuem pontos de fluidez mais elevados que O1 e são óleos pobres em asfaltenos e apresentam birrefringência, logo, classificamos O2 e O3 como óleos parafínicos. Apesar desta classificação, existem diferenças físico-químicas entre esses óleos brutos, incluindo a composição SARA. Assim, espera-se a distinção entre as ceras extraídas desses óleos. A próxima seção corresponde à caracterização das ceras de parafinas extraídas dos óleos brutos por meio de técnicas químicas que visam destacar suas diferenças, bem como compará-las com uma amostra de referência: cera comercial (CC). Os óleos sem cera também foram caracterizados.

6.2 Propriedades das ceras e dos óleos sem cera

A **Tabela 8** apresenta o resultado do rendimento médio das ceras de parafina e asfaltenos extraídos nos três óleos brutos pelo método UOP 46-64. Os rendimentos médios confirmam que O2 tem um teor mais elevado (6,0% em peso) de ceras de parafina do que O3 (5,0% em peso), apesar do teor de saturados no O3 ser maior do que no O2 (**Tabela 1**). Além disso, a ausência de TIAC para O1 e S1 (**Figura 10**) está coerente com o esperado uma vez que não houve precipitação de parafina no O1 usando o mesmo procedimento de extração.

Tabela 8 - Rendimento médio da cera de parafina e asfaltenos dos óleos brutos O1, O2 e O3 pelo método UOP 46-64

Óleo bruto	Cera (%)	Asfaltenos (%)
O1	-	4,5
O2	6,0	0,9
O3	5,0	1,0

Enquanto no O1 não houve a precipitação da cera de parafina, esse óleo se caracterizou pelo maior teor de asfaltenos. O teor de asfaltenos é diferente do relatado na **Tabela 1** (dados fornecidos pelo CENPES), porém a proporcionalidade de asfaltenos obtidos pelo método de extração de cera está de acordo com os resultados do fracionamento SARA quando se compara entre os óleos.

A cromatografia gasosa forneceu a distribuição do número de carbonos da *n*-parafina C10 - C40 (**Figura 12**). As ceras extraídas exibiram uma ampla distribuição de *n*-parafina na faixa selecionada, mas a purificação de C3 estreitou a distribuição de C3-P. A *n*-parafina mais abundante é C29 para C2, C31 para C3, C29 para C3-P e C22 para CC. É visto na literatura que quanto menor é a abundância de *n*-alcanos, menor é o ponto de fluidez [89], mas não se consegue ver a diferença entre C2 e C3, visto que os dados de ponto de fluidez entre as ceras extraídas dos óleos parafínicos possuem valores similares (**Tabela 1**). O que faz sentido, pois ambas possuem números de carbono muito próximos.

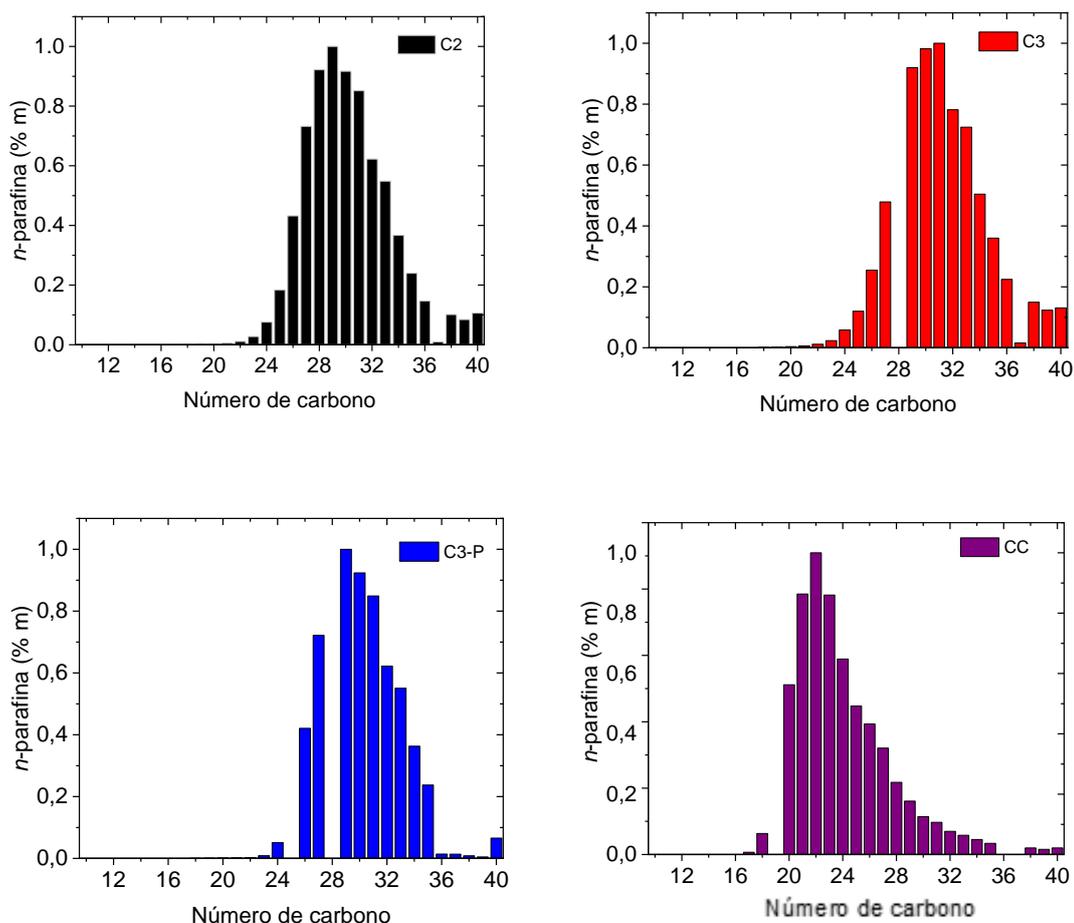


Figura 12 - Distribuição do número de carbonos obtidos por CG para as ceras extraídas C2, C3 e C3-P e para a cera comercial CC

6.2.1 Caracterização da composição química

A definição geral da cera de parafina extraída do petróleo é um sólido macio e incolor composto essencialmente de n-alcenos, iso-alcenos e cicloalcenos [15]. Porém, a extração da cera do petróleo pode gerar uma fração com impurezas, como foi evidenciado pela cor marrom das ceras isoladas dos óleos brutos deste estudo (**Anexo 2**). Portanto, a composição química de ceras e óleos sem cera foram avaliadas por análise elementar CHNS, FTIR, RMN de ^1H e ^{13}C .

A análise da composição química das ceras e óleos sem cera foi realizada em primeiro lugar pela análise elementar para determinação de CHNS (**Tabela 9**). Sabe-se que ceras extraídas de petróleo bruto podem apresentar grupos funcionais contendo S, N e O que conferem alguma polaridade às moléculas de cera [90]. Além disso, percebe-se que os teores de polares (N e S) são semelhantes entre as cinco amostras, e a principal diferença está no teor de alifaticidade e aromaticidade da composição química levando em consideração os átomos de C e H.

Tabela 9 - Análise elementar (% em peso) de cera de parafina C2, C3 e CC e óleos sem cera OSC2 e OSC3

	C	H	N	S	H/C (Razão molar)
C2	84,5	12,3	0,5	0,3	1,75
C3	88,1	13,9	0,5	0,3	1,89
CC	85,2	15,0	< 0,3	< 0,3	2,11
OSC2	86,1	12,0	0,4	< 0,3	1,67
OSC3	86,5	12,0	0,4	< 0,3	1,66

Os resultados estão de acordo com o esperado, uma vez que os valores da relação H/C relatados na literatura para várias frações de ceras purificadas variam de 1,95 até 2,10 [24]. Além disso, há coerência com o resultado da CC, sendo ela a amostra mais alifática, pois quanto maior a relação H/C, menor é a aromaticidade. O teor de polares foi o mesmo para ambas as ceras extraídas (C2 e C3), mas sua principal diferença é observada na aromaticidade determinada pela relação H/C sendo que C3 é mais alifática enquanto C2 é a mais aromática.

Podemos perceber também que os resultados para os óleos sem cera (**Tabela 9**) estão coerentes com o esperado uma vez que após a remoção dos

alcanos na fração de ceras, o óleo residual tende a obter um caráter de maior aromaticidade do que os óleos brutos (**Tabela 6**).

A análise elementar apesar de ser quantitativa não dá informação de grupos funcionais e por isso detalharemos adiante outras técnicas como FTIR e RMN. Logo, a composição química das amostras foi analisada por FTIR com o objetivo de identificar os grupos funcionais. A **Figura 13** mostra os espectros FTIR das ceras isoladas (C2, C3 e C3-P), cera sólida comercial (CC) e óleos sem cera (OSC2 e OSC3). Os grupos funcionais presentes nessas amostras estão resumidos na **Tabela 10** [91].

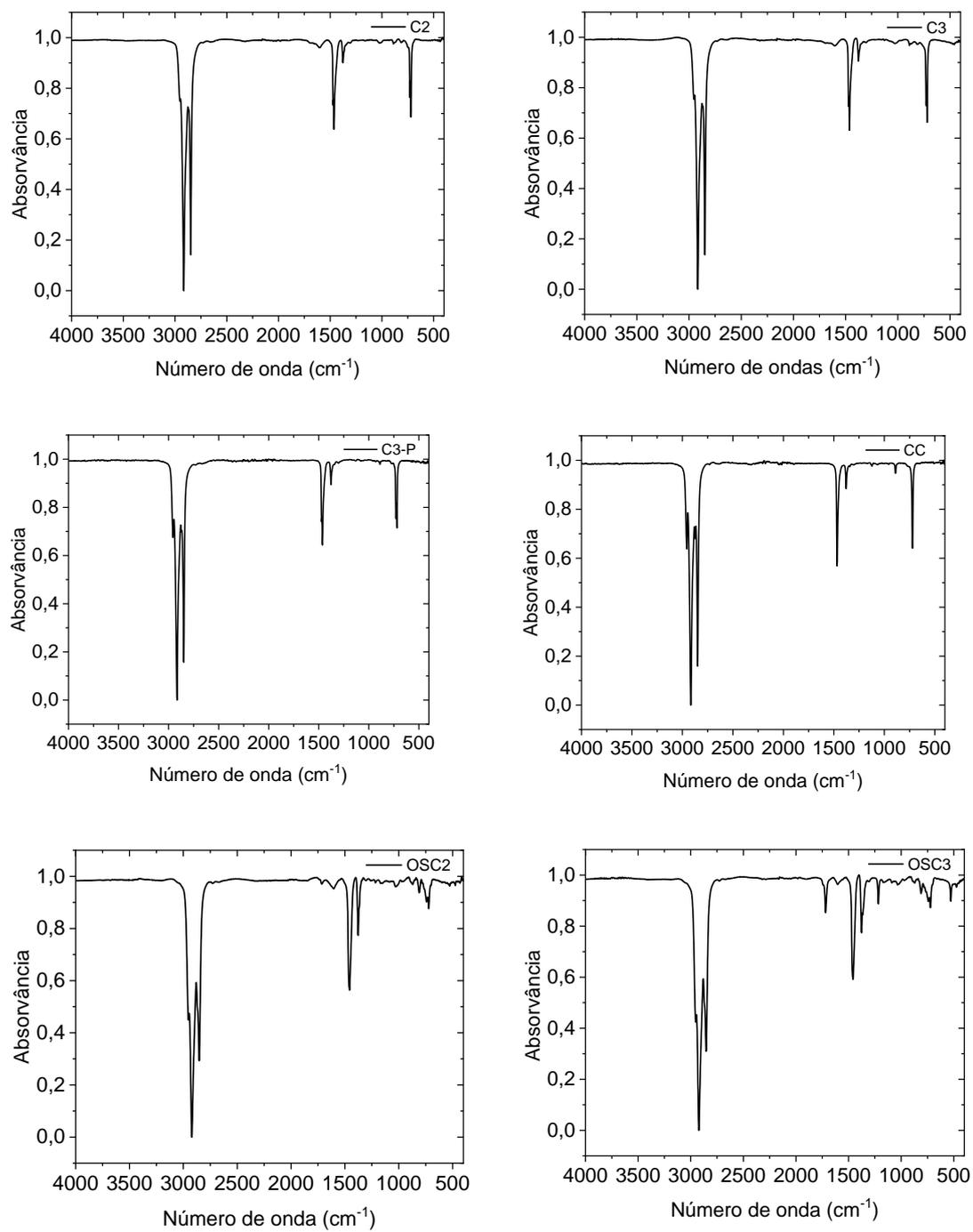


Figura 13 - Espectros FTIR das ceras de parafina extraídas C2, C3 e C3-P, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3

Tabela 10 - Atribuição de grupos funcionais a partir dos espectros de FTIR das ceras de parafina extraída C2, C3 e C3-P, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3

Grupos funcionais*	Região (cm ⁻¹)	Número de onda (cm ⁻¹)					
		C2	C3	C3-P	CC	OSC2	OSC3
(v) C-H em aromáticos	3100-3000	-	-	-	-	-	-
(v _{as}) C-H em metil (-CH ₃)		2954	2944	2954	2957	2954	2954
(v _{as}) C-H em metileno (-CH ₂)		2916	2916	2916	2916	2921	2922
(v) C-H em metino (-CH)	3000-2750	2889	2894	2892	2892	2897	2895
(v _s) C-H em metil (-CH ₃)		2848	2862	2860	2875	2864	2871
(v _s) C-H em metileno (-CH ₂)		2774	2848	2848	2848	2850	2852
(v) C-H em aldeídos	2750-2630	-	-	-	-	-	2777
(v) C=O	1800-	1690	1694	-	-	1710	1709
(v) C=C em aromáticos	1500	1603	1601	-	-	1602	1601
(δ) C-CH ₂ (tesoura)		-	-	-	-	-	1482
(δ _{as}) C-CH ₃		1465	1464	1464	1467	-	1467
(v) C=C em aromáticos		-	-	1452	1460	1456	1455
(δ _s) C-CH ₃ em alcanos (modo guarda-chuva)		1446	1444	-	-	-	1442
(δ _s) C-CH ₃ em cetonas (modo guarda-chuva)	1500-900	-	-	-	-	1365	1370
(δ _{ip}) C-O-H em álcoois saturados		1351	-	-	-	-	-
(v) C-C-C em diaril cetonas		-	-	-	-	-	-
(v _{as}) C-C-O em ésteres saturados		1263	-	-	-	-	1216
(v) S=O em sulfóxidos		-	-	-	-	1155	-
(δ _{ip}) C-H em aromáticos		-	1029	-	-	1035	1040
(δ _{op}) C-H em anéis aromáticos com 1H adjacente isolado	880±20	1013	-	-	-	1023	1024
(δ _{op}) C-H em anéis aromáticos com 2H adjacentes	830±30	881	889	-	889	893	876
(δ _{op}) C-H em anéis aromáticos com 3H adjacentes	780±20	870	869	-	-	877	-
(δ _{op}) C-H em anéis aromáticos com 4H adjacentes	740±20	812	813	-	-	810	811
(δ) C-H _{aro} e C-CH ₂ balanço em cadeias laterais de alquilo com mais de quatro carbonos	700±20	-	-	-	-	782	-
(δ) C-C do anel aromático	690±10	-	-	-	-	765	764
		754	745	-	-	741	741
		-	-	-	-	-	-
		722	722	723	721	721	722
		-	-	-	-	705	-
		-	-	-	-	-	-

* v = estiramento, δ = deformação angular, s = simétrico, as = assimétrico, ip = no plano e op = fora do plano [91]

Como esperado, as bandas mais intensas para as ceras foram encontradas entre 3000-2750 cm⁻¹, o que representa o alongamento assimétrico e simétrico dos grupos metil (-CH₃) e metileno (-CH₂) e o alongamento para o grupo metino (-CH).

Ao contrário das ceras purificadas (C3-P e CC), C2 e C3 apresentaram bandas fracas de C=O e C=C entre 1800-1500 cm^{-1} , significando que ambas as ceras contêm traços de grupos funcionais oxigenados e aromáticos. Na região de 1500-900 cm^{-1} , há bandas de deformação angular simétrica em metileno (modo tesoura), assimétricas no metil e simétricas no metil (modo guarda-chuva). Essas bandas também estão relacionadas a grupos polares, como deformação em planos C-O-H para álcoois saturados, alongamento C-C-C para diaril cetonas e alongamento de grupos sulfóxido (S=O) [18]. Existem também vibrações C=C_{aro} em aromáticos com picos de baixa intensidade e irregulares. Esses grupos de compostos em ceras de petróleo já foram observados para cera extraída usando outro protocolo (método de teste IP143) [19]. Portanto, a precipitação de cera de óleos brutos pode conter impurezas devido as diferentes metodologias de extração.

A deformação angular fora do plano de C-H em anéis aromáticos predomina na região entre 900-700 cm^{-1} . Hidrogênios adjacentes em anéis aromáticos penta-substituídos, tetra-substituídos e di-substituídos foram identificados. Além disso, bandas de baixa intensidade foram encontradas em anéis aromáticos com grupos 4H e C-CH₂ adjacentes em cadeias laterais de alquil com mais de quatro carbonos, o que significa que os anéis aromáticos constituintes são substituídos por parafina de cadeia longa [19].

A extração da cera do petróleo pode levar a uma fração com impurezas, como confirmado por espectroscopia FTIR pela presença de grupos polares e aromáticos nas ceras C2 e C3, além de ter sido observada uma coloração marrom nessas amostras (**Anexo 2**). Alguns autores na literatura afirmam que resinas e asfaltenos podem se comportar como núcleos para o fenômeno da

cristalização da cera [58]. Assim, é possível que a coprecipitação de outros componentes do petróleo, como as resinas, tenha ocorrido durante o processo de extração da cera. A nossa hipótese pela resina é baseada no baixo teor de asfaltenos dos óleos brutos e pelo processo de remoção dos asfaltenos antes da precipitação das ceras.

OSC2 e OSC3 possuem bandas intensas devido ao estiramento ($3000-2750\text{ cm}^{-1}$) e deformação angular ($1500-900\text{ cm}^{-1}$) de grupos alifáticos. Isso era esperado uma vez que a cera é apenas uma fração parcial dos saturados e outras frações do petróleo podem também conter grupos alifáticos responsáveis pelos picos observados nessas regiões.

Tanto as ceras não purificadas (C2 e C3) quanto óleos sem cera possuem grupos funcionais oxigenados e aromáticos com estiramento $C=O$ e $C=C$. Os óleos sem cera também têm maior presença de bandas características de grupos polares e de ligações $C-H$ em aromáticos do que as frações de ceras.

Os índices espectroscópicos representando aromaticidade, oxidação, ramificação, alifaticidade e sulfurização das moléculas foram calculados para avaliar semi-quantitativamente os grupos funcionais presentes nas ceras de parafinas e óleos sem cera. Os índices calculados são baseados nas alturas máximas de picos específicos do espectro infravermelho [78,92,93]. A cera comercial e a cera do óleo 3 purificada não apresentaram todos os picos espectrais requeridos para o cálculo dos índices espectroscópicos. Os dados da tabela no **Anexo 3** estão representados na **Figura 14**. Em todos os casos, a contribuição de grupos polares e aromáticos é insignificante em comparação com o conteúdo de alifáticos. Além disso, C2 é ligeiramente mais aromática e ramificada do que C3, uma vez que a proporção de aromáticos ser maior em C2

do que em C3 está de acordo com os resultados de razão molar por análise elementar (**Tabela 9**). Comparando as frações de óleo sem cera, OSC2 contém mais hidrocarbonetos alifáticos e ramificados e mais compostos oxigenados do que OSC3, enquanto OSC3 é ligeiramente mais aromático do que OSC2.

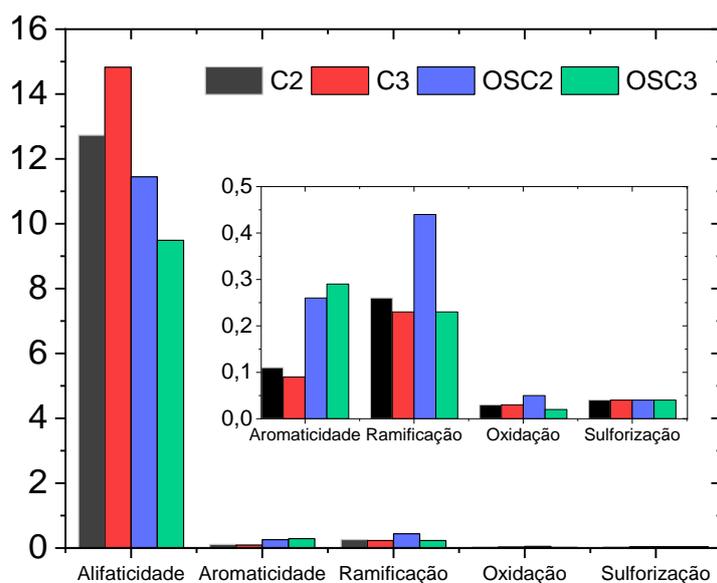


Figura 14 - Distribuição da composição química das ceras de parafinas C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 determinada por espectroscopia FTIR

Conclui-se, portanto, que a interpretação dos espectros de FTIR e seus grupos funcionais nas amostras estudadas foi corroborada pela análise elementar, em que as ceras de parafinas contêm pequenos traços de componentes aromáticos.

Considerando que as ceras de parafinas possuem majoritariamente estruturas alifáticas dos n-, iso- e cicloalcanos, isto é, possui composição predominante de alifáticos conforme visto por FTIR, foi usada, portanto, a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) para obter informações mais detalhadas sobre os tipos de H que compõem as ceras (C2, C3 e C3-P e CC) e os óleos sem cera (OSC2 e OSC3) (**Figura 15**).

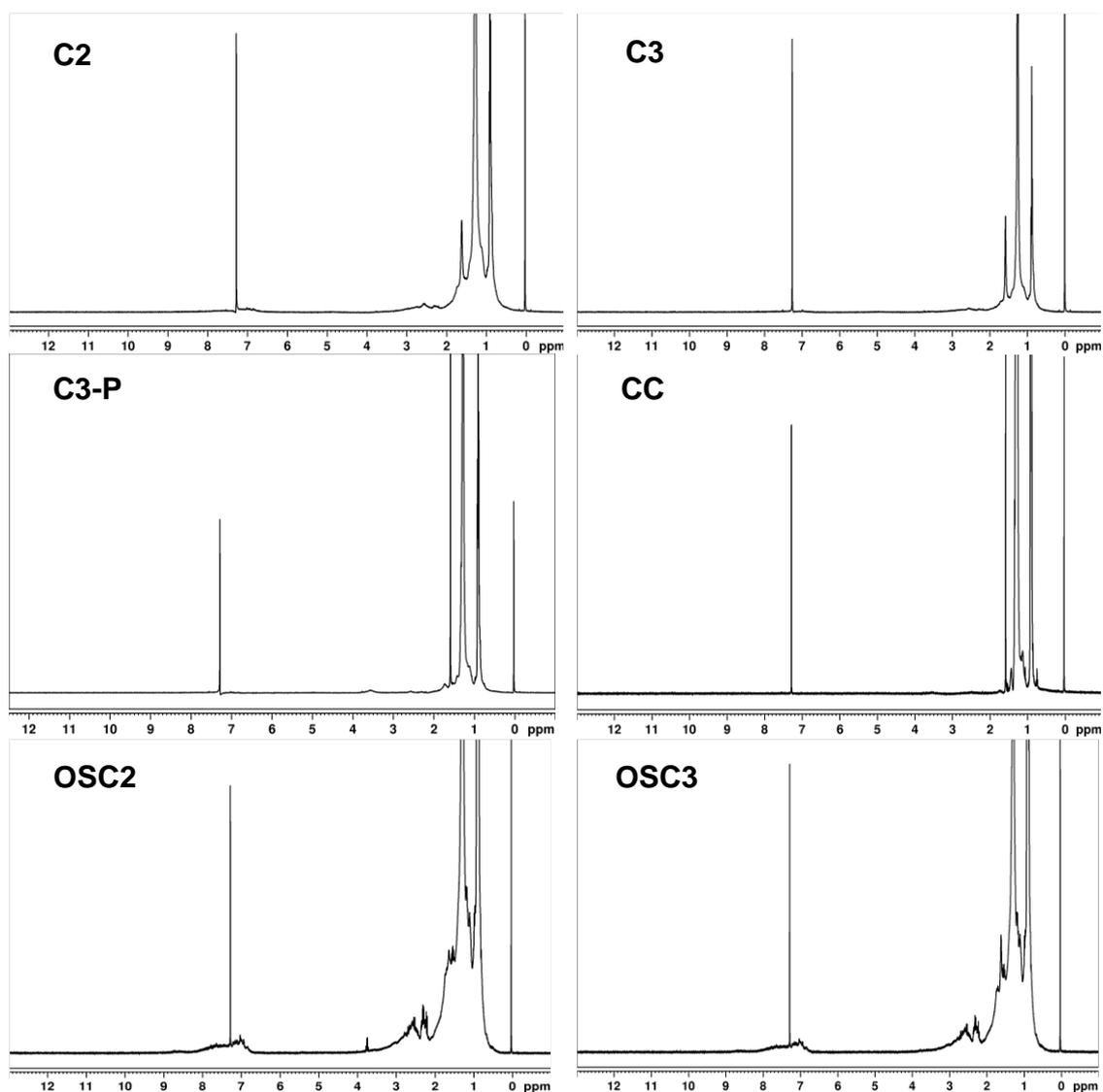


Figura 15 - Espectros de RMN ¹H das ceras de parafina C2, C3 e C3-P, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3

Para as ceras sólidas, o solvente ideal é o CDCl_3 pois é capaz de dissolver as amostras sólidas além do sinal residual em 7.25 ppm no gráfico pode ser facilmente identificado [94]. O tetrametilsilano (TMS), que varia de 0 a 12, foi usado como padrão interno na escala em ppm.

A **Tabela 11** resume os valores das integrais dos espectros RMN ¹H de ceras e óleos sem cera e toda a distribuição percentual dos sinais nos espectros

de RMN das amostras medidas por RMN ^1H está no **Anexo 4**. Valores entre 4,50 e 0,20 ppm correspondem aos sinais de hidrogênios alifáticos (H_{alif}), enquanto valores entre 9,00 e 6,00 ppm (excluindo o sinal residual do solvente CDCl_3 com pico em 7,25 ppm) são sinais de hidrogênios aromáticos (H_{arom}) [94].

Tabela 11 - Abundância relativa normalizada de hidrogênio nas amostras de ceras de parafina extraída C2, C3 e C3-P, cera comercial CC e dos óleos sem cera determinada por RMN ^1H

	Região (ppm)	C2 (%)	C3 (%)	C3-P (%)	CC (%)	OSC2 (%)	OSC3 (%)
H_{arom}	9,0 - 6,0	2,99	1,79	0,93	0,52	4,42	3,96
H_{alif}	4,5 - 0,2	96,96	98,20	99,01	99,34	95,46	95,97

Os resultados revelam que a abundância relativa de prótons na região aromática é extremamente baixa na cera comercial e cera extraída purificada e baixa nas ceras isoladas em comparação com a abundância de hidrogênio alifático, indicando que não há grandes impurezas nas ceras. Além disso, confirmamos que C3 possui um caráter alifático maior que C2, conforme visto nos índices espectroscópicos calculados por FTIR (**Figura 14**).

Logo, esses resultados nos mostram que a maioria dos prótons das ceras pertencem à porção alifática da estrutura molecular, enquanto os picos da porção aromática não aparecem de forma evidente [70].

OSC2 mostrou uma abundância ligeiramente maior de prótons aromáticos do que OSC3, diferente ao resultado obtido por FTIR (**Figura 14**). Isto pode ser explicado uma vez que a técnica de RMN analisa todo o esqueleto da molécula enquanto os índices espectroscópicos de aromaticidade calculados por FTIR são para um pico específico e todos os sinais remanescentes dos grupos aromáticos são omitidos. Traços insignificantes (<0,15%) de hidrogênio em ácidos também foram identificados nos espectros dessas amostras na região de 9 a 12 ppm (**Anexo 4**).

Pode-se perceber que os resultados de RMN ^1H eram esperados para as ceras de parafinas extraídas em termos de proporção de alifaticidade os quais concordam tanto para FTIR quanto para análise elementar, ou seja, C3 continua com o caráter mais alifático em comparação com C2.

Informações sobre os tipos de carbono foram obtidos por espectroscopia quantitativa de RMN ^{13}C . Os espectros são mostrados na **Figura 16** para amostras de cera e para óleos sem cera. A distribuição percentual de carbonos resumida nas amostras analisadas é apresentada na **Tabela 12** e toda a distribuição percentual dos sinais nos espectros das amostras medidas por RMN ^{13}C está no **Anexo 5**.

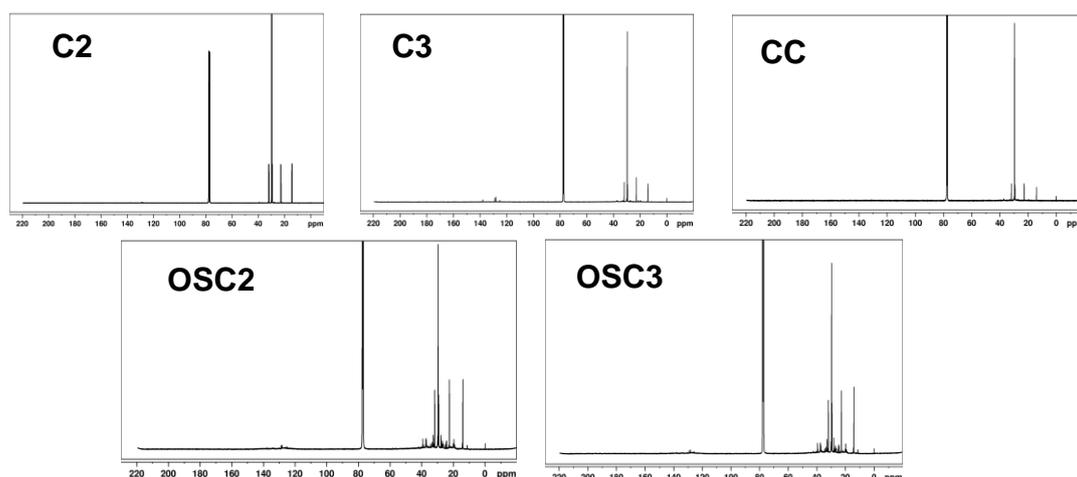


Figura 16 - Espectros de RMN ^{13}C das ceras de parafina extraídas C2 e C3, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3

Tabela 12 - Abundância relativa normalizada de carbono em amostras de ceras de parafina extraídas C2 e C3, da cera comercial CC e dos óleos sem cera determinada por RMN ^{13}C

	Região (ppm)	C2 (%)	C3 (%)	CC (%)	OSC2 (%)	OSC3 (%)
C_{arom}	160,0 - 85,0	9,8	16,6	2,1	15,1	14,0
C_{alif}	3,0 - 75,0	90,2	83,0	97,9	84,3	83,4

De acordo com os resultados, CC apresenta baixo teor de carbono aromático em comparação a todas as amostras na **Tabela 12** e C3 apresenta maior porção de carbono aromático que C2, o que discorda dos resultados anteriores discutidos até o momento. Isso pode estar relacionado aos resultados seguintes que serão abordados mais adiante pelas técnicas de espalhamento na seção de caracterização coloidal. Além disso, confirmamos que OSC2 mostrou uma porção de aromaticidade ligeiramente maior do que OSC3 nesta técnica, conforme visto também por RMN ^1H .

A comparação entre técnicas de caracterização da composição química mostrou semelhanças em relação a todas as técnicas: C2 possuem um caráter mais aromático, e C3 possuem maior porção alifática, exceto pela técnica de RMN ^{13}C , a qual apresentou discrepâncias sobre o teor de alifaticidade da C3. Enquanto isso, os OSC2 e OSC3 mostraram dados semelhantes entre eles para cada técnica de: análise elementar (**Tabela 9**), RMN ^1H (**Tabela 11**) e RMN ^{13}C (**Tabela 12**).

Contudo, pode-se concluir que as ceras isoladas dos óleos brutos e da cera comercial (usada como amostra de referência) estão compostas na sua maioria por alifáticos com alguns traços de grupos polares e aromáticos. Esses traços de aromáticos e polares nas ceras, apoia o que é dito na literatura sobre o papel de resinas e asfaltenos como possíveis núcleos para o fenômeno de cristalização de ceras [58]. Assim, é possível que a co-precipitação de outros componentes do petróleo ocorra durante o processo de extração da cera [76]. Logo, essa diferença química pode influenciar na formação e estabilidade das emulsões de petróleo, que serão tratadas neste estudo.

6.2.2 Comportamento térmico

Uma vez conhecidas as diferenças na composição química das ceras, realizou-se uma avaliação das suas propriedades físicas para estabelecer possíveis correlações com as temperaturas de aparecimento (TIAC) e desaparecimento (TDC) de cristais por calorimetria diferencial de varredura (DSC). As propriedades térmicas de ceras extraídas (C2-C3) e óleos sem ceras (OSC2-OSC3) foram avaliadas por DSC e comparadas (**Figura 17** e **Figura 18**). Os resultados estão resumidos na **Tabela 13**.

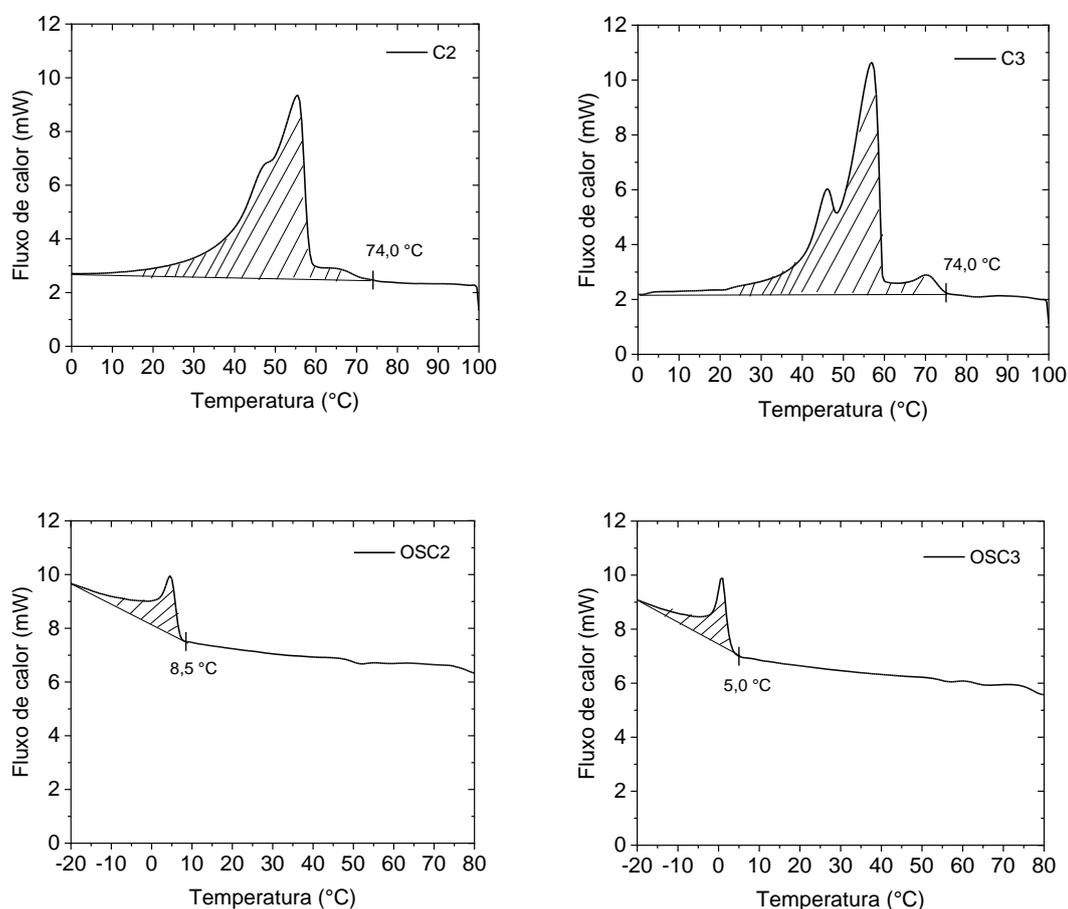


Figura 17 - Termogramas obtidos por DSC durante o resfriamento das ceras extraídas C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 (↑ EXO)

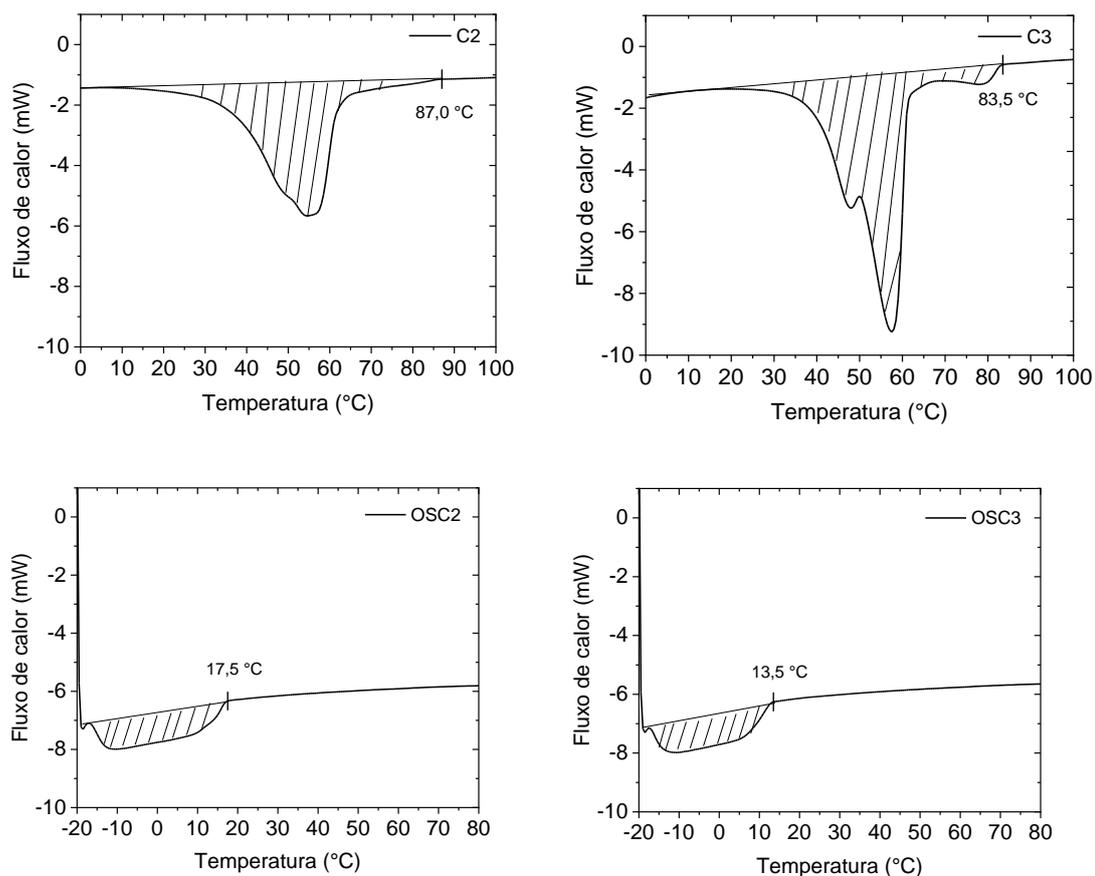


Figura 18 - Termograma obtidos por DSC durante o aquecimento das ceras extraídas C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 (↓ ENDO)

Tabela 13 - Temperaturas de aparecimento (TIAC) e desaparecimento (TDC) das ceras extraídas C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3

Amostras	TIAC (°C)	TDC (°C)
C2	74,0	87,0
C3	75,0	83,5
OSC2	8,5	17,5
OSC3	5,0	13,5

Os resultados do termograma estão de acordo com a literatura para cristais de cera [25], uma vez que mostram que as ceras têm um valor de TIAC bem maior do que os óleos brutos, indicando que quando isoladas, as ceras podem ser encontradas no estado sólido mesmo em condições de temperatura elevada. De acordo com os resultados, C2 tem maior TDC do que C3, indicando

que precisa atingir uma temperatura ligeiramente mais alta para uma dissolução completa dos cristais de cera em comparação com C3.

Por outro lado, os óleos sem cera (OSC2 e OSC3) exibiram histerese térmica durante o processo exotérmico e endotérmico, como já constatado para frações aromáticas e resinas separadamente [95]. Este resultado está coerente com o termograma DSC uma vez que aromáticos e resinas são as frações que também estão presentes nos óleos sem cera.

6.3 Caracterização coloidal das ceras de parafina

As imagens com luz polarizada no microscópio óptico das ceras de parafina extraídas C2, C3 e CC na temperatura ambiente exibiram birrefringência devido à cristalinidade das ceras de parafina (**Figura 19**). Podemos perceber que há diferenças na estrutura dos cristais quando comparado entre as diferentes amostras. Por exemplo, C2 possui cristais menores e agregados, C3 possui cristais maiores e dispersos e CC tem uma organização estrutural mais alongada do que esférica.

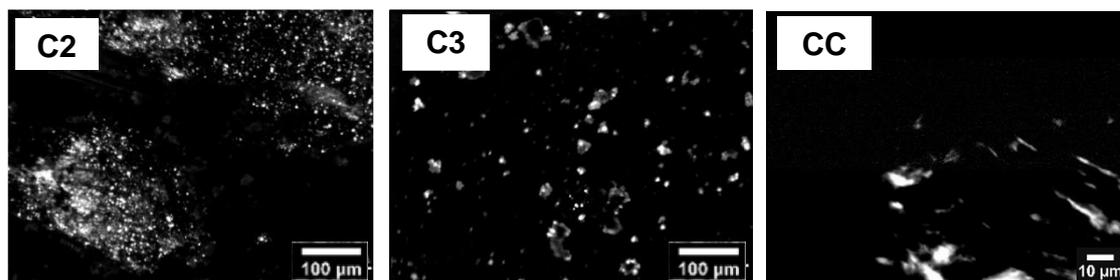


Figura 19 - Imagens obtidas por microscopia óptica com luz polarizada para as ceras extraídas C2 e C3 e da cera comercial CC

Essas diferenças na morfologia das ceras parafínicas podem estar relacionadas a fatores estruturais (por exemplo, natureza e comprimento das

cadeias alquílicas) e composição química (grupos funcionais) das frações isoladas, ou mesmo ao processo de cristalização [5,23]. A partir disso, pode haver diferenças no alinhamento das cadeias alquílicas presentes no óleo, e conforme visto na caracterização química das ceras de parafinas, há a presença de ramificação, aromáticos e grupos polares que podem resultar em estruturas menos ordenadas, por exemplo, e isso modificaria a estabilização da emulsão.

Uma vez que as imagens no microscópio em luz polarizada de C2 e C3 mostraram a birrefringência devido à sua cristalinidade (**Figura 19**) e sabendo que as partículas de cristal podem se agregar para formar uma rede tridimensional devido à diminuição da temperatura [96], nos concentramos em determinar as características do cristal de cera através de um método robusto usando técnicas de espalhamento de raios X.

Alguns estudos foram relacionados ao DRX [24,97] e SAXS/WAXS [81,98] de óleos brutos cerosos e/ou óleos modelo com parafina comercial dissolvida. Em nosso estudo, a caracterização de cristais foi possível por meio de uma combinação das técnicas de DRX e USAXS/SAXS/WAXS.

As análises USAXS e SAXS de C2 e C3 revelaram características esclarecedoras de suas estruturas cristalinas. A ultrabaixos ângulos (q de 0,003 a 0,03 \AA^{-1}), a intensidade mostrou um decaimento dependente de q^{-4} (linha descontínua), indicando uma superfície bem definida (lisa) de objetos maiores que centenas de nanômetros [81]. A 23 °C, não foram observados picos de Bragg nas curvas de espalhamento de ambas as ceras (**Figura 20**), contrastando com os valores de TIAC e a TDC (**Tabela 13**), uma vez que essa temperatura está bem abaixo do valor de TIAC.

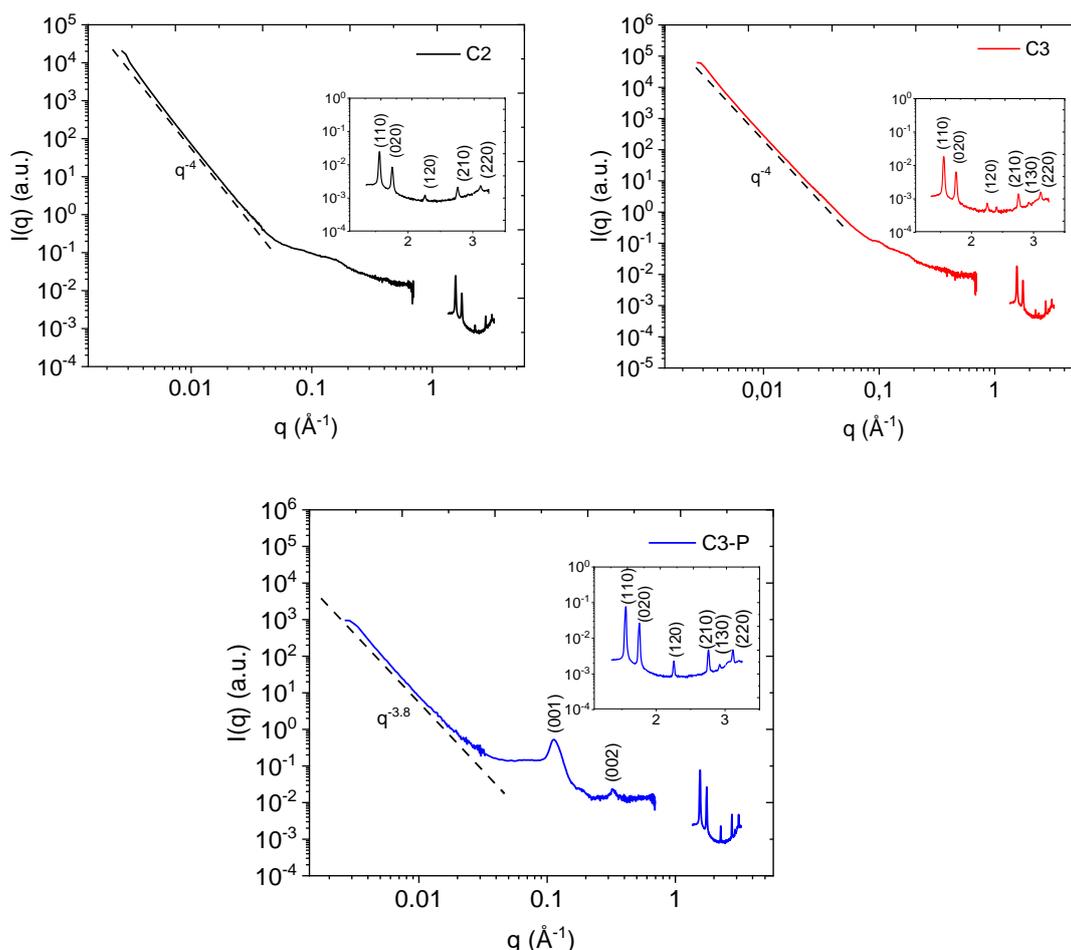


Figura 20 - Curvas USAXS/SAXS/WAXS obtidas a 23 °C para as ceras de parafina extraídas C2 e C3 e para a cera 3 purificada C3-P, com sua escala fractal ($q^{-\alpha}$) e espaçamentos de rede (hkl) dos planos cristalinos para estrutura ortorrômbica

Análises SAXS da fração de saturados obtidos a partir dos mesmos óleos indicam a presença de um pico em $0,14 \text{ \AA}^{-1}$, correspondendo a distância de repetição (d) de 45 \AA (**Figura 21**). Estes resultados indicam que outros componentes dos saturados além das ceras têm um papel na sua auto-organização, mas não explicam a birrefringência observada nas micrografias polarizadas das ceras de parafina (**Figura 19A e B**). Por outro lado, a região de WAXS (q de $1,2$ a $3,3 \text{ \AA}^{-1}$) na (**Figura 20**) se caracterizou pela presença de vários picos em C2, C3 e C3-P indicando o arranjo das cadeias parafínicas e explicando a birrefringência observada nas ceras de parafinas pós-extração dos óleos brutos.

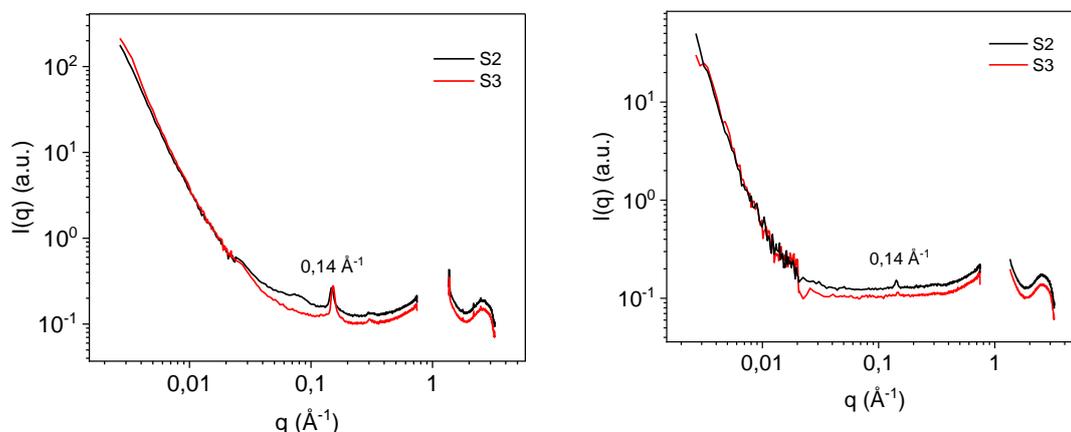


Figura 21 - Curvas de espalhamento de raios X a 4 °C (esquerda) e 23 °C (direita) da fração de saturados, S2 e S3, extraídas dos óleos brutos, O2 e O3, respectivamente.

Os picos foram identificados pelos índices de Miller (hkl) dos seus planos cristalinos correspondentes, permitindo a identificação de uma estrutura ortorrômbica [80]. Esses picos para um sistema de cristal ortorrômbico foram atribuídos às reflexões hkl como (110), (020), (120), (210), (220) para C2 e (110), (020), (120), (210), (130), (220) para C3 e C3-P na **Equação 3**:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{Equação 3}$$

Os picos na região WAXS fornecem parâmetros de cela de $a = 4,7 \text{ \AA}$ e $b = 7,2 \text{ \AA}$ para C2 e C3, correspondendo à distância entre cadeias parafínicas formando partículas cristalinas em eixos bidimensionais ($c = 0$).

Embora os picos observados para C2 e C3 na **Figura 20** não sejam observados para seus óleos brutos originais O2 e O3 (**Figura 22A**), estes picos estão presentes nas curvas WAXS das emulsões preparadas com estes óleos (em $q = 1,56 \text{ \AA}^{-1}$ e $1,75 \text{ \AA}^{-1}$) (**Figura 22B**). Isso indica que as ceras se concentram na interface água-óleo, tornando-se mais propensas a se auto-organizarem nas

emulsões do que no óleo. A auto-organização das partículas cristalinas de parafina na interface pode ser responsável pelo mecanismo de estabilização.

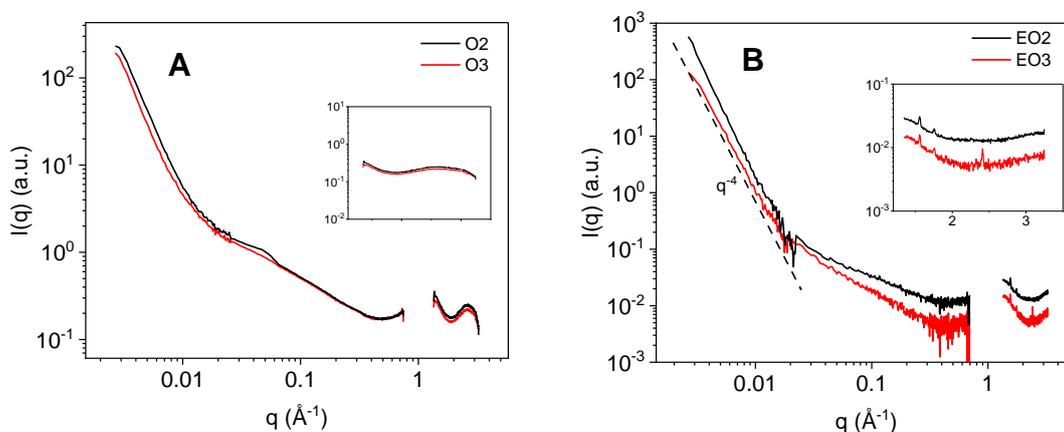


Figura 22 - Curvas de espalhamento de raios X a 23 °C dos (A) óleos brutos O2 e O3 e das (B) emulsões EO2 e EO3

Um pico em $q = 2,41 \text{ \AA}^{-1}$ apareceu para C3, mas não para C3-P. As resinas do mesmo óleo apresentam um pico na mesma posição (**Anexo 6**), indicando que os componentes aromáticos observados por RMN de ^{13}C (**Tabela 12**) são provavelmente resinas. Além disso, após a purificação, C3-P apresenta picos na região de baixo ângulo (**Figura 20**) com a posição relativa correspondente a uma estrutura lamelar, onde os picos em $0,11$ e $0,22 \text{ \AA}^{-1}$ foram atribuídos às reflexões hkl como (001) e (002) na **Equação 3**. A cera purificada é organizada nos eixos tridimensionais ($c \neq 0$). O valor de q do primeiro pico indica a distância entre camadas ($d = 2\pi/q = 57 \text{ \AA}$) e permite o cálculo do número médio de átomos de carbono na cadeia ($n_c = 43$) com a **Equação 4** [99–101]. Este valor é superior ao observado por CG ($n_c = 31$), provavelmente devido a uma limitação da faixa analisável (C10 - C40) por cromatografia. A organização das ceras parafínicas numa fase lamelar requer um elevado nível de purificação, pelo que não se espera que aconteça no volume de óleo bruto e nas emulsões. De fato, os picos correspondentes à fase lamelar não foram observados na

região SAXS dos petróleos brutos e das emulsões preparadas com eles (**Figura 22**).

$$c (\text{Å}) = \frac{4\pi}{q} = 2,544 n_c + 3,75 \quad \text{Equação 4}$$

A cera comercial (CC) tem alto grau de pureza e exibe picos nas regiões de baixo e alto ângulo (**Figura 23**), similar ao observado na cera extraída purificada (C3-P) (**Figura 20**), indicando dois níveis de organização. No caso de CC, o primeiro nível corresponde a uma estrutura líquido-cristalina lamelar com distância entre camadas de 30 Å e o segundo a um arranjo ortorrômbico das cadeias parafínicas com parâmetros de célula de $a = 5,0 \text{ Å}$ e $b = 7,1 \text{ Å}$ (**Figura 23**). A estrutura ortorrômbica é comumente descrita em estudos envolvendo a caracterização de amostras modelo por espalhamento/difração de raios X [80,81]. Como as ceras comerciais são altamente puras, podem formar fases lamelares, que podem não corresponder à estrutura real formada nos óleos brutos. Por outro lado, observou-se que o valor do parâmetro $n_c = 22$ de CC concorda com o resultado obtido por CG (**Figura 12** e **Equação 4**) porque o valor está no intervalo analisável por cromatografia.

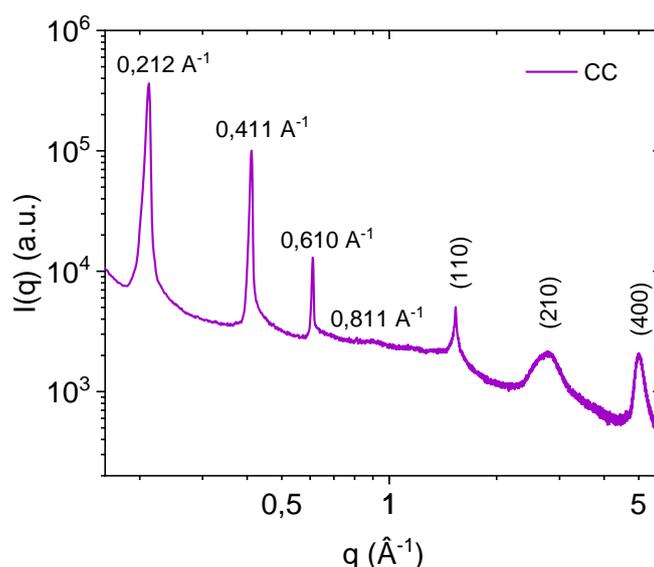


Figura 23 - Difração de raios X de cera comercial CC nas regiões de baixo e alto ângulo com espaçamentos de rede (hkl) dos planos cristalinos para estrutura ortorrômbica (110), (210) e (400)

No presente estudo, o arranjo ortorrômbico das cadeias parafínicas indica a formação de partículas cristalinas, que apresentam birrefringência em micrografias polarizadas de C2 e C3 (**Figura 19A e B**) e seus óleos brutos originais O1 e O2 (**Figura 9**). No entanto, a ausência de picos correspondentes à fase líquida cristalina lamelar em C2, C3, óleos brutos e emulsões desses óleos brutos significa que as ceras não formam uma rede lamelar em nanoescala quando não são altamente purificadas.

A **Figura 24** ilustra uma representação esquemática mostra a organização das cadeias de parafinas da estrutura ortorrômbica com $a \neq b \neq 0$ e $c=0$ em C2 e C3 sem purificação, onde não há organização entre as camadas. Em contraste, $a \neq b \neq c \neq 0$ em ceras altamente purificadas, a fase lamelar é formada por organização das camadas das cadeias de parafinas. Ceras de parafinas podem estabilizar emulsões formando uma rede lamelar [23,25] ou partículas Pickering [53]. A necessidade de que a cera de parafina seja altamente purificada para

formar a fase lamelar sugere estabilização Pickering das emulsões A/O. A correlação com o comportamento das emulsões é importante para confirmar essa hipótese.

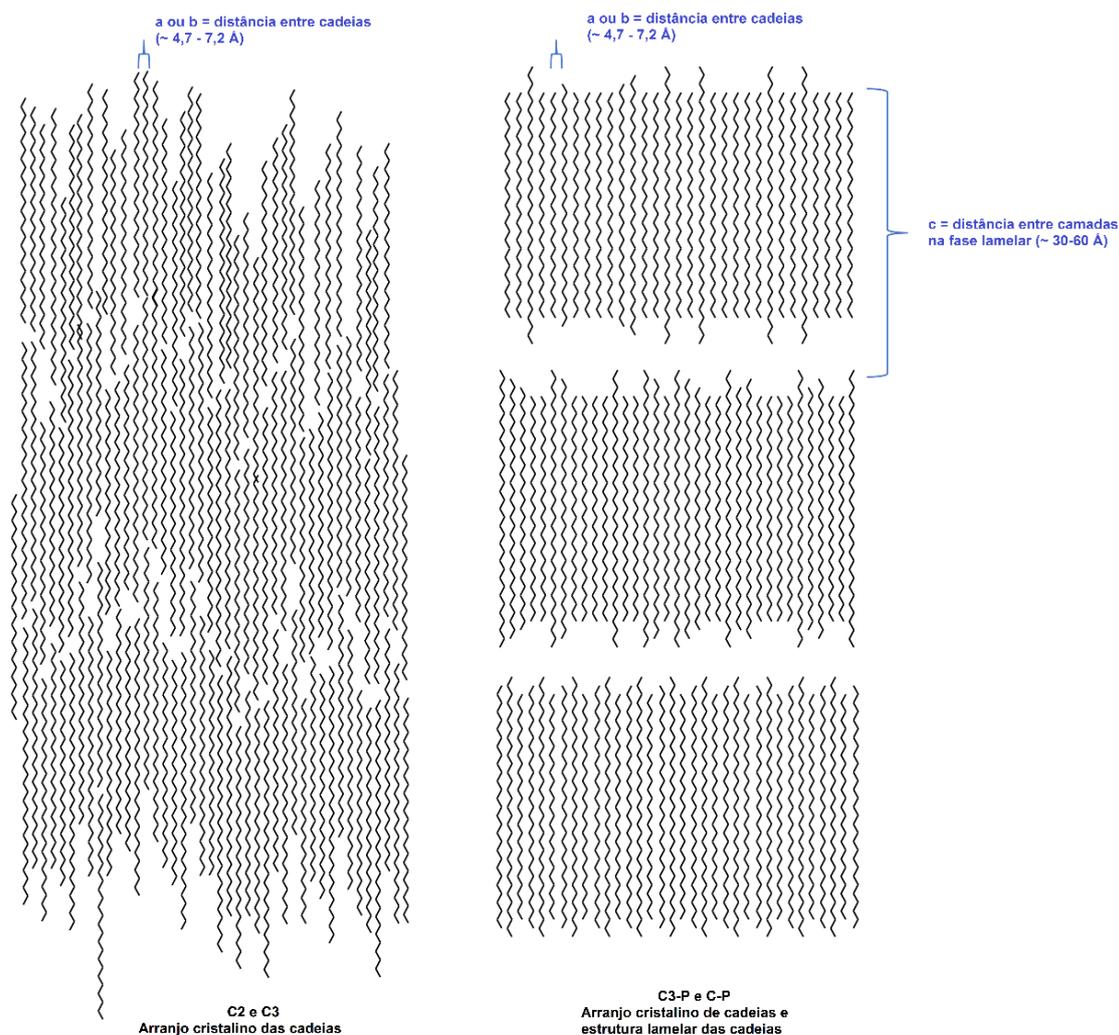


Figura 24 - Representação esquemática do arranjo cristalino das cadeias nas ceras de parafina extraídas C2 e C3, onde $a \neq b \neq 0$ e $c = 0$ (esquerda) e da estrutura lamelar encontrada nas ceras altamente purificadas C3-P e CC, onde $a \neq b \neq c \neq 0$ (direita)

A partir das técnicas de SAXS, podemos perceber que a presença de impurezas, mesmo que traços, impede que as ceras de parafinas formem redes de estrutura lamelar (a 23 °C), o que significa que essa rede também

provavelmente não se formaria no óleo, isto é, em uma mistura tão complexa de inúmeros componentes.

Os cristais e agregados formados pelos cristais de cera no petróleo bruto podem atuar como partículas Pickering e contribuir para a estabilização de emulsões água-óleo. Na literatura, não há muitos estudos sobre a estabilização Pickering em emulsões água-em-óleo bruto, indicando a necessidade de avaliar a capacidade dessas partículas de formar e estabilizar emulsões A/O.

6.4 Análise de emulsificação em óleos brutos

Embora as diferenças nas propriedades físico-químicas das ceras sejam sutis, os óleos parafínicos O2 e O3 formam emulsões com características diferentes. Comparamos emulsões de óleos brutos e óleos sem frações específicas (asfaltenos e ceras) para identificar seus efeitos nas propriedades das emulsões. Portanto, a fase oleosa utilizada na emulsificação foi óleo bruto (O1, O2 e O3), óleo sem asfaltenos, ou seja, maltenos (M1, M2 e M3), ou um óleo sem asfaltenos e cera (OSC2 e OSC3). O método de extração de cera exige a remoção prévia dos asfaltenos, dificultando a obtenção de óleo bruto com asfaltenos e sem cera. A **Figura 25** resume todas as observações de emulsões ao longo do tempo e em diferentes temperaturas, conforme demonstrado pelos testes de estabilidade a 25 e 60 °C.

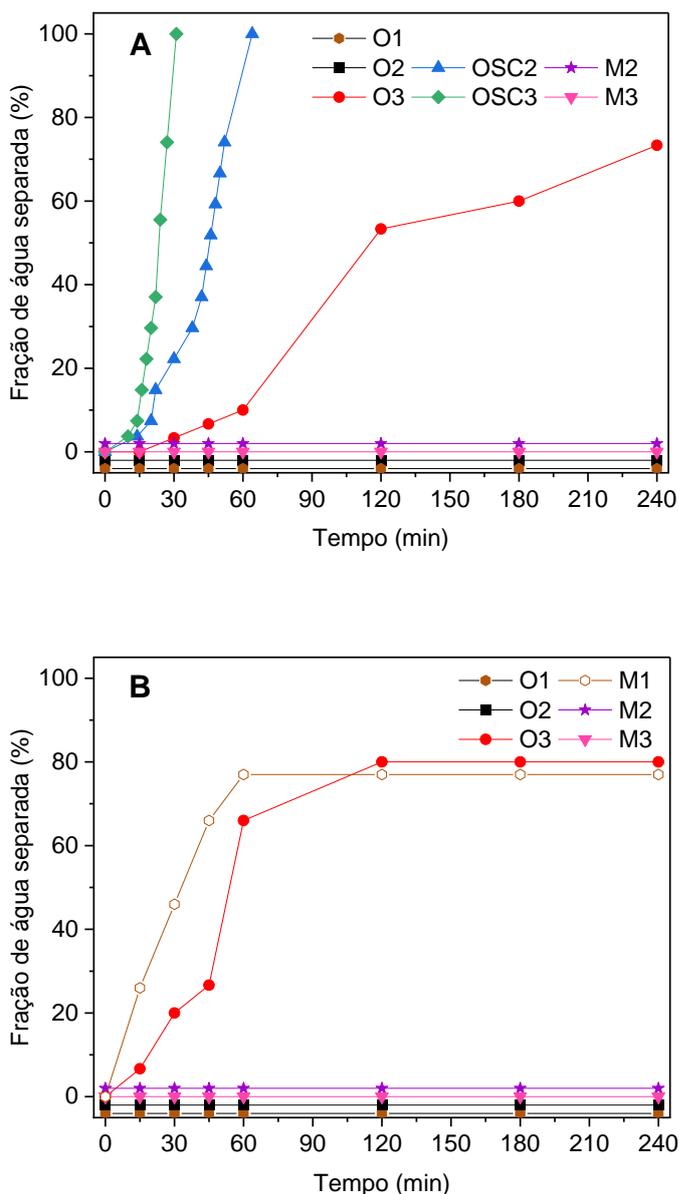


Figura 25 - Fração de água separada das diferentes emulsões ao longo do tempo nos testes de estabilidade (A) a 25 °C e (B) a 60 °C. As emulsões foram preparadas com salmoura e diferentes fases oleosas: óleos brutos O1, O2 e O3, óleos sem cera OSC2 e OSC3, e maltenos M1, M2 e M3

6.4.1 Emulsões com óleos brutos

Todas as emulsões obtidas apresentaram cor que varia de marrom a preta, sendo as emulsões de O2 e O3 visualmente mais viscosas que seus respectivos óleos brutos. A separação da fase aquosa foi quantificada por

observação visual durante os testes de estabilidade $25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 26**) e $60 \text{ }^\circ\text{C}$ (**Figura 27**).

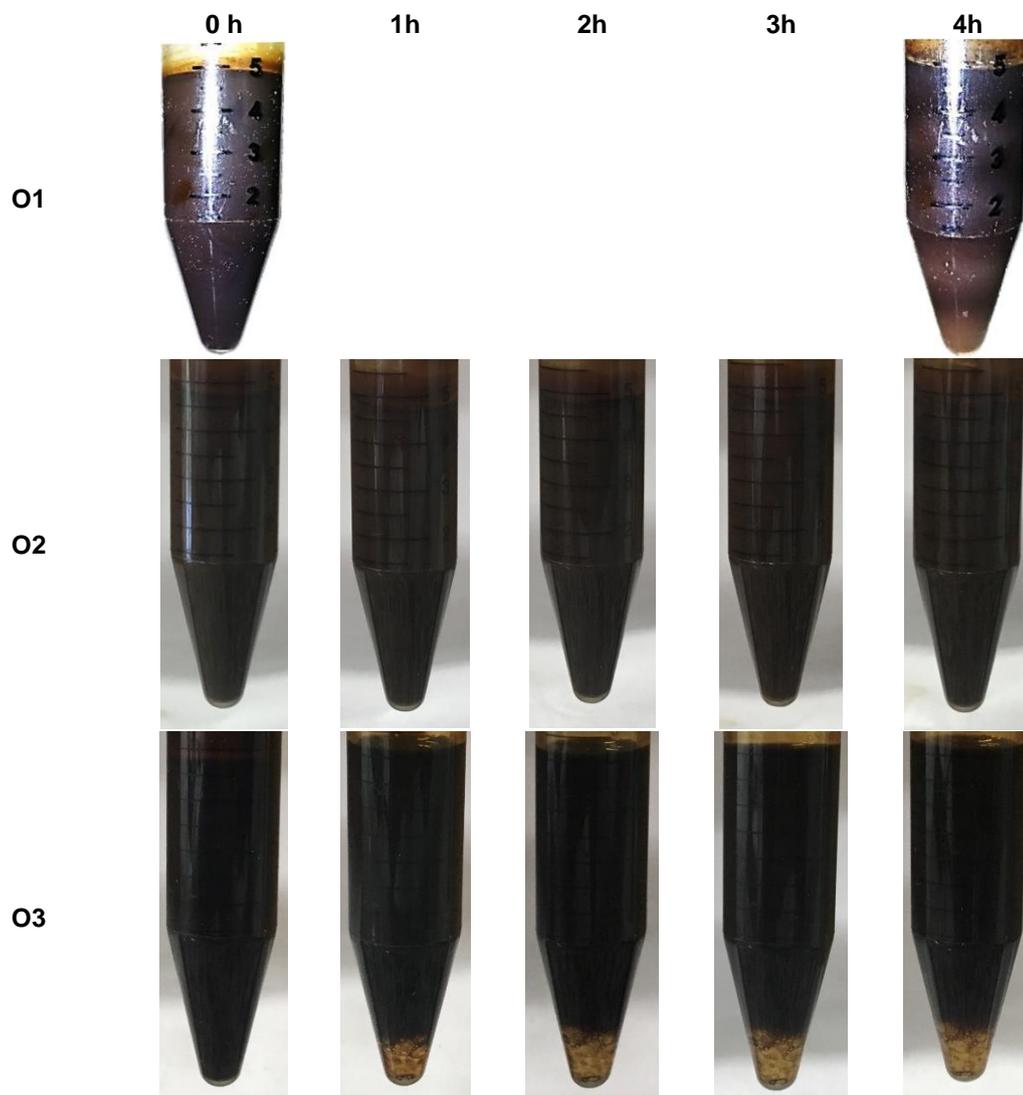


Figura 26 - Fotografias de testes de estabilidade a $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$ das emulsões preparadas com salmoura e diferentes fases oleosas dos óleos brutos O1, O2 e O3

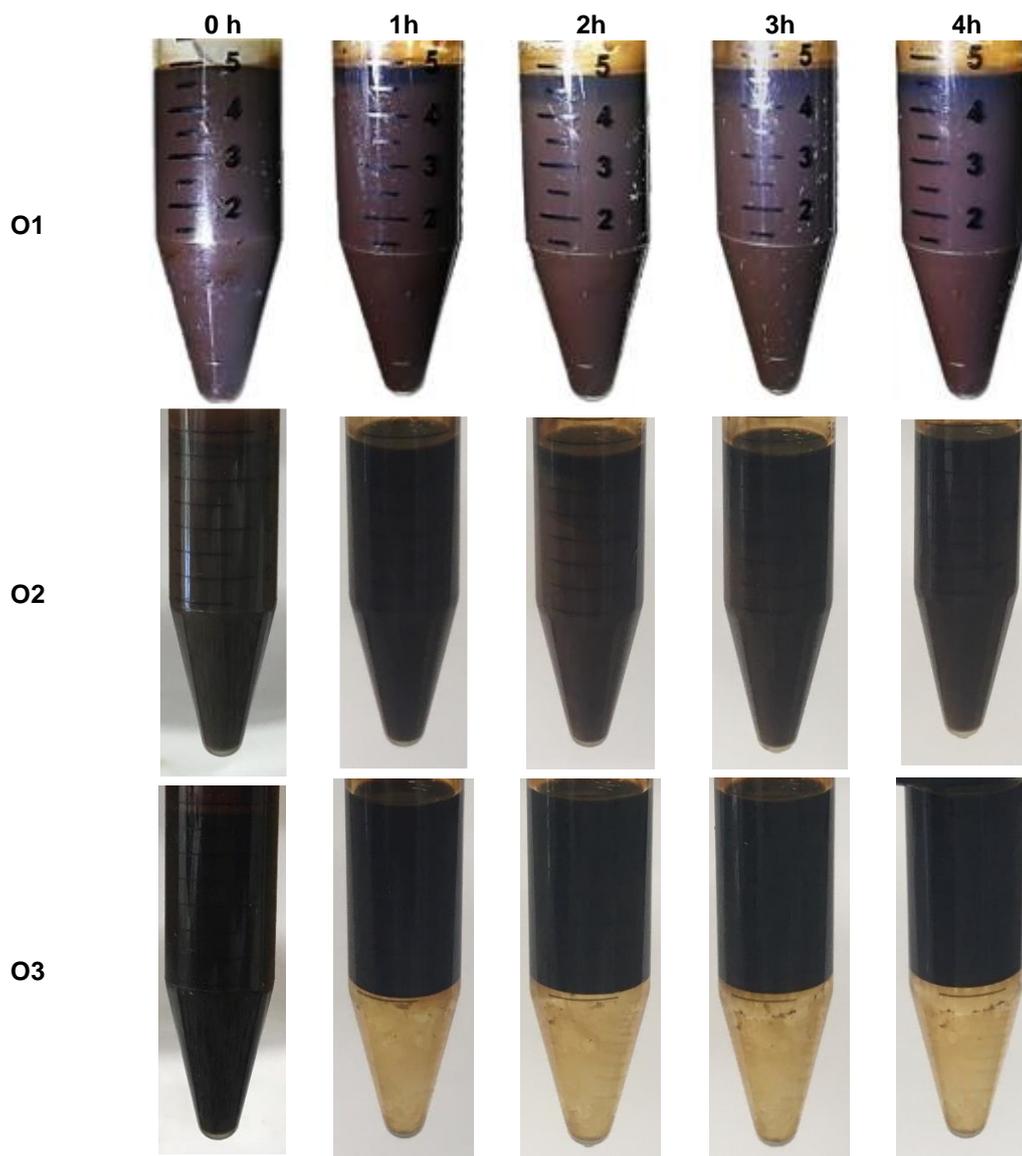


Figura 27 - Fotografias de testes de estabilidade a 60 °C das emulsões preparadas com salmoura e diferentes fases oleosas dos óleos brutos O1, O2 e O3

Durante os testes de estabilidade, as emulsões do O1 e O2 permaneceram estáveis por pelo menos 4 horas a 25 °C, enquanto a separação de água para a emulsão de O3 começou após 30 minutos. A fração e a velocidade de água separada aumentam a 60 °C, que foi de aproximadamente 80 % da água total na condição final (4 h). No entanto, as emulsões de O1 e O2 são estáveis mesmo a 60 °C. Espera-se que a temperatura afete significativamente as emulsões de óleos parafínicos, sobretudo acima da TIAC

(19°C para ambos), mas a emulsão de O2 não é afetada, sendo muito mais estável que a emulsão de O3.

A comparação das emulsões de O2 e O3 indica a relação do tamanho da gota com a estabilidade cinética da emulsão. Micrografias ópticas mostram que as gotas de água são maiores para O3 ($17 \pm 15 \mu\text{m}$) do que para O2 ($7 \pm 6 \mu\text{m}$) (**Figura 28**), que está de acordo com o comportamento de estabilidade observado, considerando a coalescência relacionada ao tamanho de gota maior [23]. Ambas as emulsões apresentaram birrefringência, mas a microscopia não permitiu identificar se elas estão na interface ou na fase oleosa. As emulsões preparadas com óleos brutos O2 e O3 apresentam picos correspondentes a ceras nas curvas de WAXS, enquanto O2 e O3 não apresentam pico de difração a 23 °C (**Figura 22**). Assim, a formação de uma interface água-óleo favorece a auto-organização de partículas de cera de parafina cristalina em emulsões mais do que na fase oleosa.

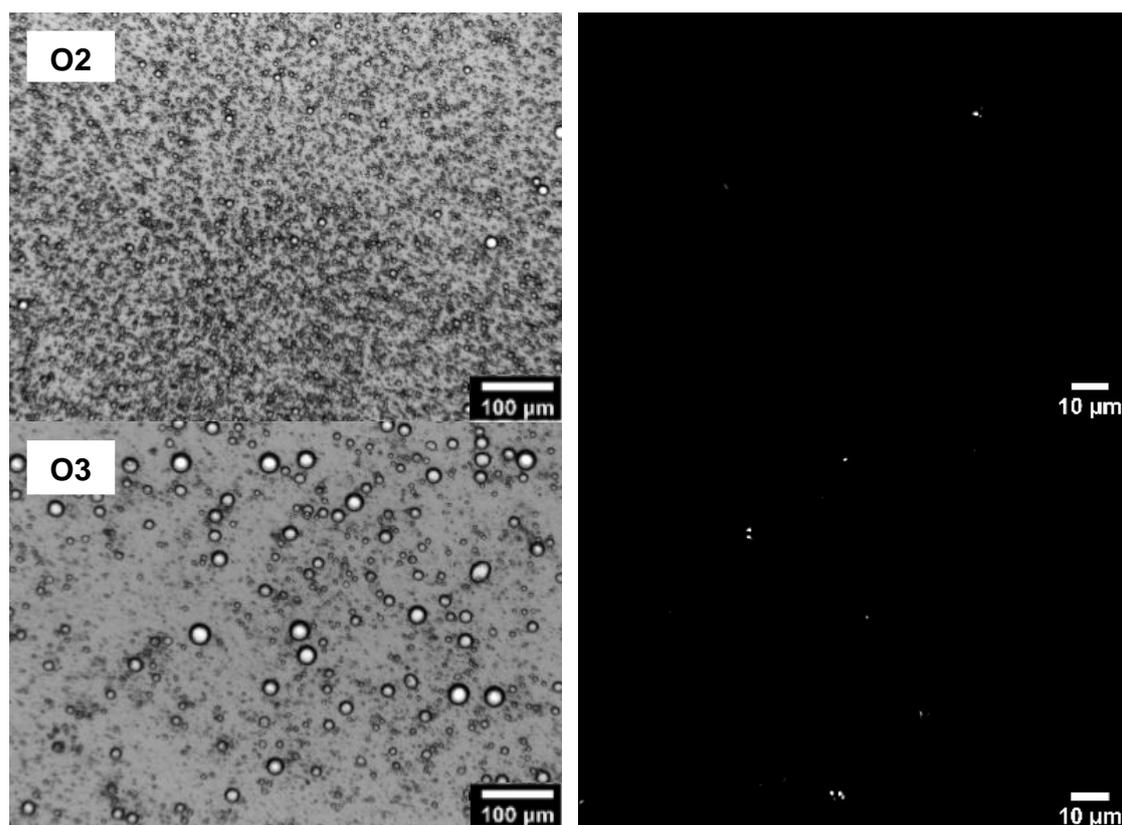


Figura 28 - Micrografias ópticas das emulsões dos óleos O2 e O3, no teste de estabilidade a 60 °C após 2 h (campo claro à esquerda; luz polarizada à direita).

6.4.2 Emulsões com óleos sem ceras e sem asfaltenos

Emulsões preparadas com óleos sem cera são instáveis, com coalescência total em menos de 30 e 60 minutos para OSC3 e OSC2, respectivamente (**Figura 29**). No entanto, os óleos sem cera também não contêm asfaltenos, indicando que pelo menos uma destas frações é essencial para a estabilização. A maior estabilidade da emulsão OSC2 pode estar relacionada ao maior teor de resinas no O2 do que no O3 (**Tabela 1**), que são moléculas polares que poderiam atuar como componente interfacialmente ativo para estabilizar a emulsão, uma vez que foi verificado um caráter mais aromático para as amostras do O2 (C2 e OSC2).

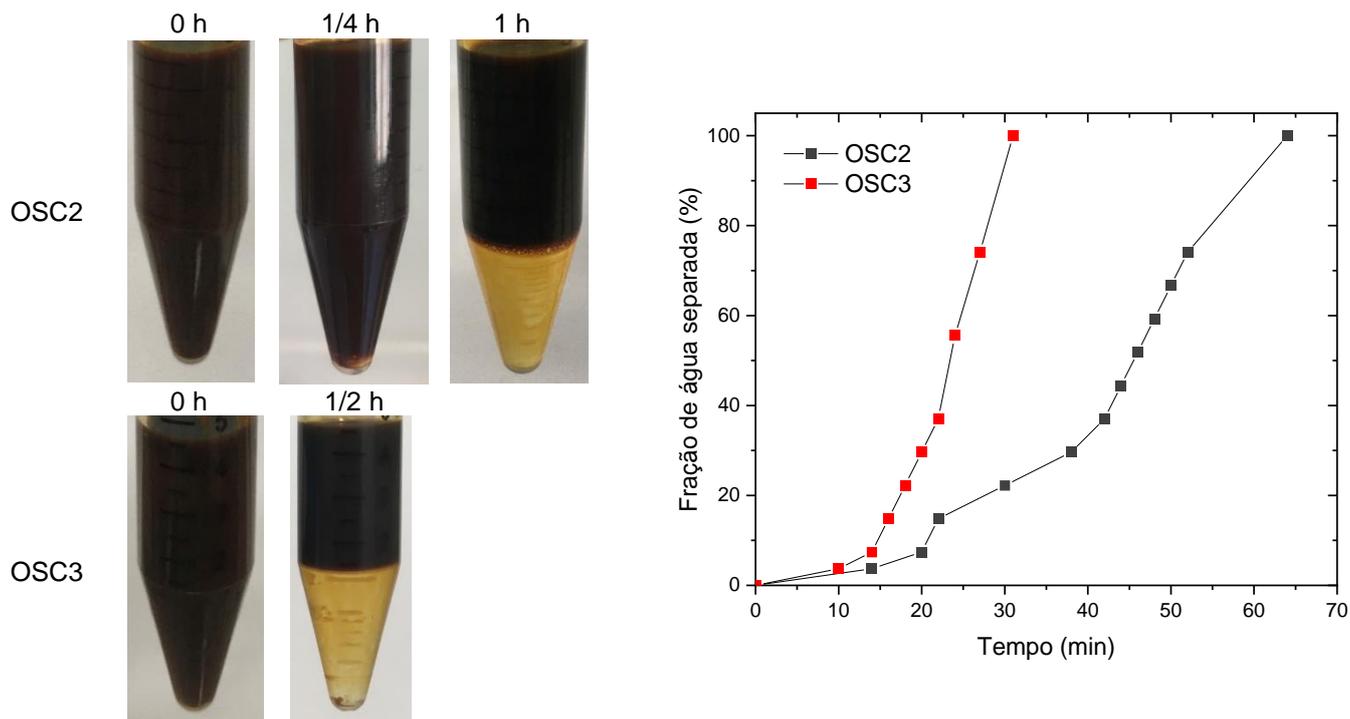


Figura 29 - Fotografias dos testes de estabilidade a 25 ± 5 °C em emulsões de óleo sem cera OSC2 e OSC3 e sua fração de água separada em função do tempo

Imagens de microscopia das emulsões OSC2 e OSC3 (**Figura 30**) mostram uma baixa fração de gotículas com dimensões de $0,3 \pm 0,2$ μm . Porém, o pequeno tamanho das gotas provavelmente é porque as gotas grandes já haviam coalescido devido à falta de estabilidade na ausência de parafina e asfaltenos. Além disso, não há materiais birrefringentes nas micrografias das emulsões OSC2 e OSC3, indicando que as ceras ou os asfaltenos são responsáveis pelas estruturas organizadas anteriormente observadas.

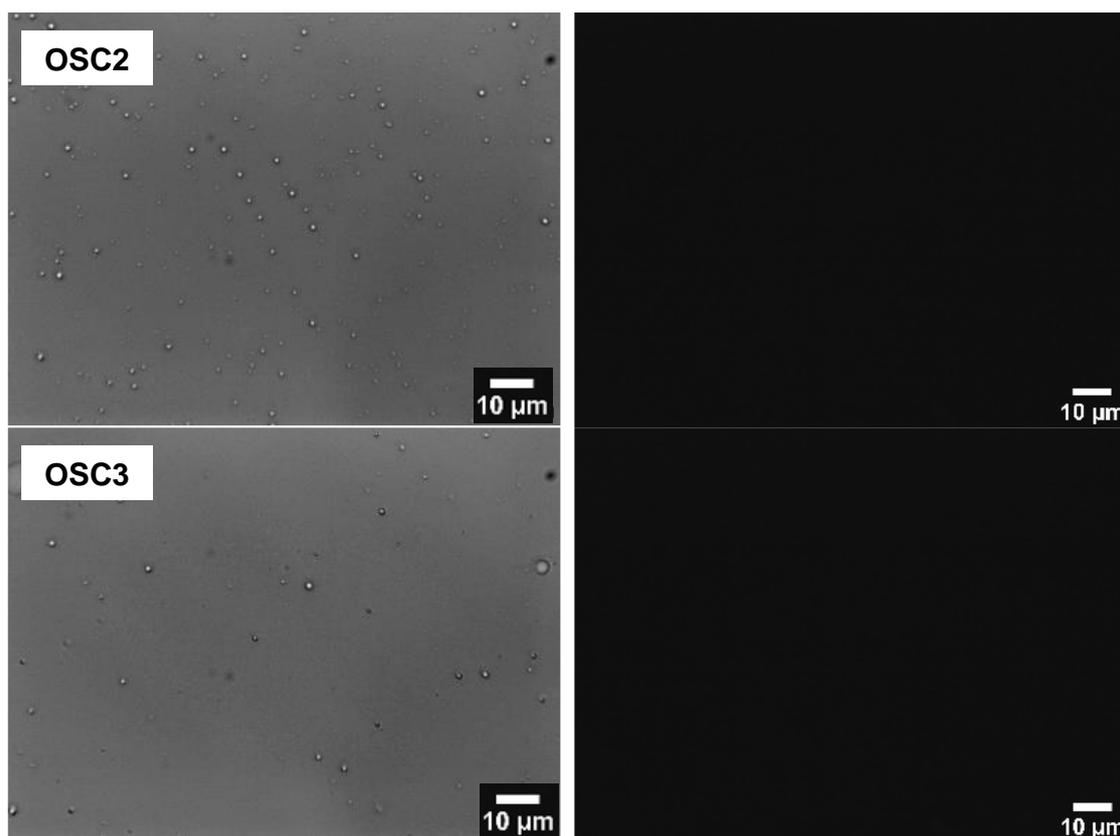


Figura 30 - Micrografias ópticas das emulsões óleos sem cera OSC2 e OSC3, imediatamente após a preparação (campo claro à esquerda; luz polarizada à direita)

6.4.3 Emulsão com maltenos

Os asfaltenos têm a reputação de serem importantes estabilizadores de emulsões [6,49–51]. Assim, o papel dos asfaltenos nas emulsões de óleos foi investigado usando óleos brutos sem fração de asfaltenos (maltenos M1, M2 e M3) como fase oleosa. Essa análise é importante para diferenciar se os efeitos observados e descritos para as emulsões de OSC são devido à ausência das ceras ou dos asfaltenos.

Da **Figura 31**, observa-se a formação da emulsão de M1. Já no teste de estabilidade a 60 °C, houve a desestabilização da emulsão bem rapidamente (1h) e permaneceu constante o volume da água separada até o final das 4h, em torno de 77%. Este é o único óleo que não é parafínico, e os resultados revelam que os asfaltenos realmente possuem um papel importante em sua

estabilização. As fotografias do teste de estabilidade a 60 °C da emulsão M2 mostram a separação da fase oleosa, conhecida como *oiling off* [102], e ao contrário de outras emulsões, esse efeito só é observado na ausência de asfaltenos, o que pode indicar que os asfaltenos são importantes para a miscibilidade dos componentes do óleo. No entanto, a fase aquosa das emulsões preparadas com maltenos M2 e M3 não se separaram mesmo sob aquecimento, confirmando que os asfaltenos não são os responsáveis por sua estabilidade.

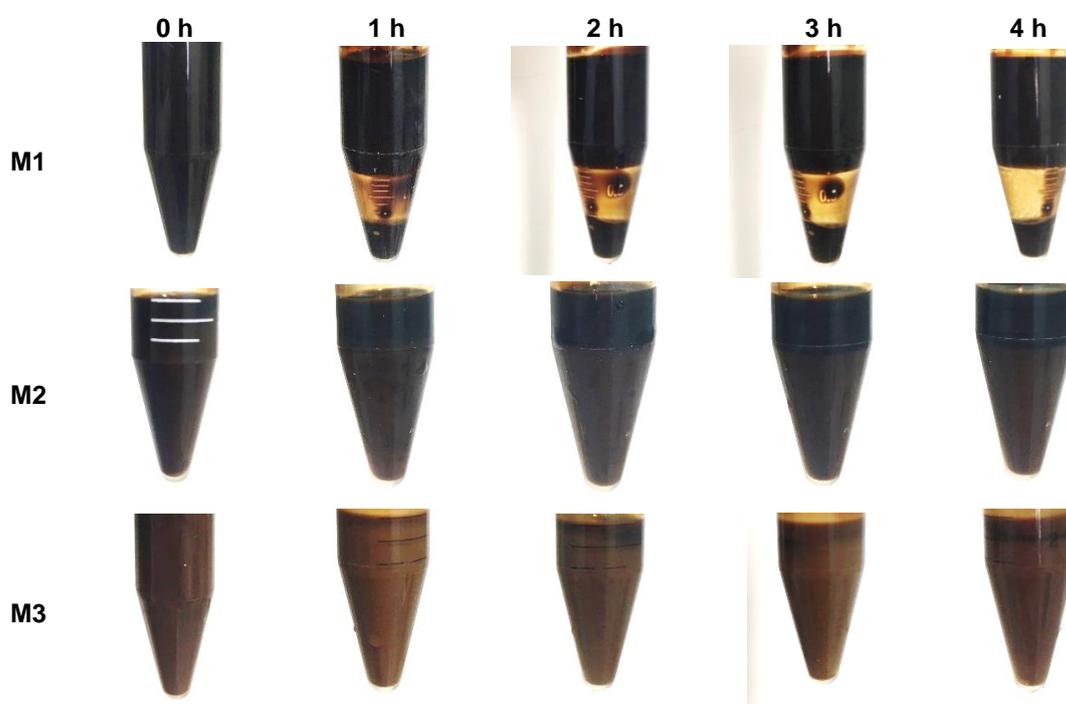


Figura 31 - Fotografias de testes de estabilidade a 60 °C da emulsão M1, M2 e M3

Embora tenha se visto na literatura que a adição de parafina alterava a solubilidade dos asfaltenos e os autores concluíram que isso aumentou a capacidade de absorção da fase aquosa após a emulsificação [1], vimos que é possível ter a estabilidade das emulsões mesmo sem os asfaltenos,

desde que as ceras de parafinas sejam combinadas a outros materiais com atividade interfacial.

Portanto, a extração de asfaltenos de óleos parafínicos em M3 não induziu a coalescência de gotas de água e ainda aumentou a estabilidade da emulsão em comparação com a emulsão do O3, corroborando a hipótese de que as ceras são os principais agentes estabilizantes. A remoção de asfaltenos também poderia permitir mais interações entre ceras de parafina e outras frações de petróleo, como resinas ou aromáticos, o que também poderia ser o motivo do aumento da estabilidade.

Conforme esperado, as imagens de microscopia óptica emulsão M1 (**Figura 32A**) não apresenta birrefringência, enquanto há birrefringência para emulsões M2 e M3 (**Figura 32B e C**) com mais e maiores cristais ($\sim 5 \mu\text{m}$) em comparação com emulsões de óleo bruto ($\sim 1 \mu\text{m}$) (**Figura 28**).

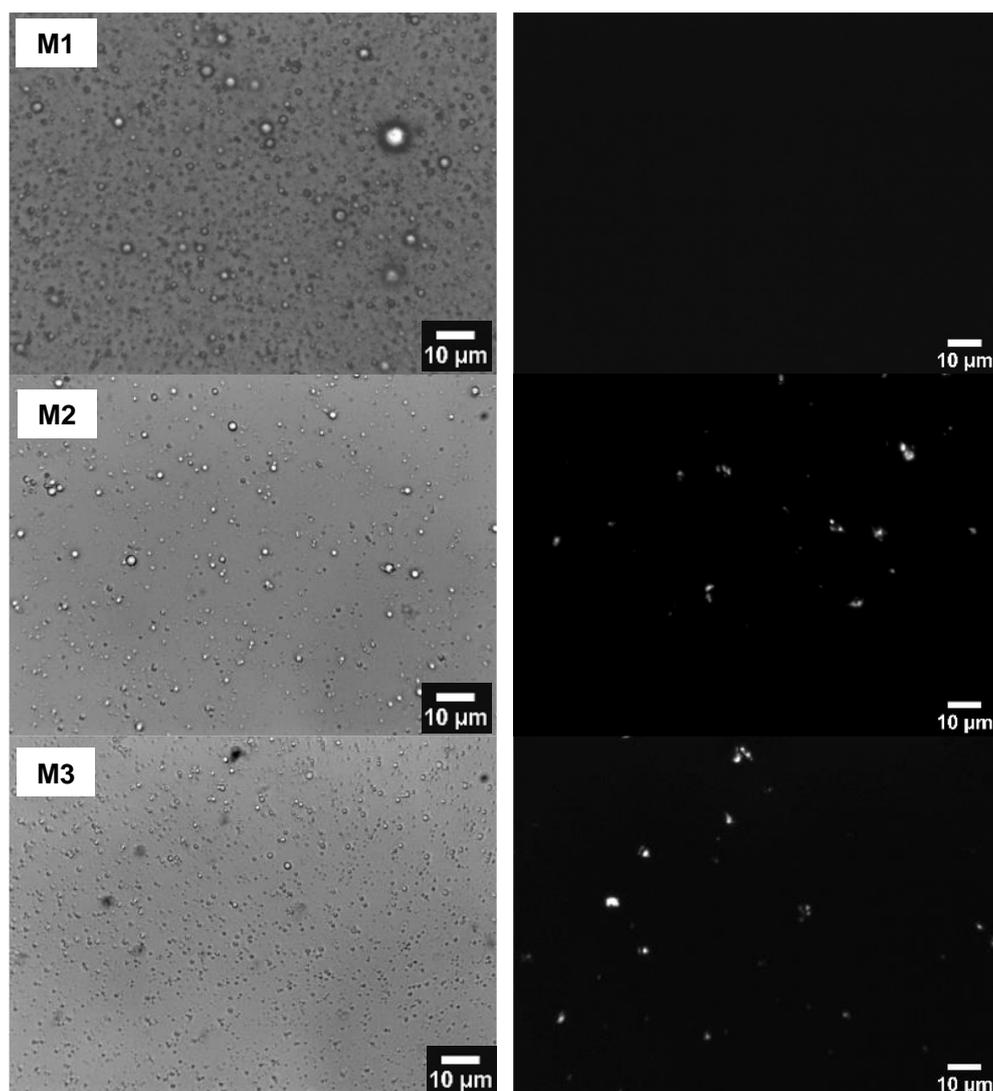


Figura 32 - Microscopia óptica da emulsão dos maltenos M1, M2 e M3 (campo claro à esquerda; luz polarizada à direita)

A remoção dos asfaltenos também provocou redução do tamanho das gotas na emulsão M2 ($0,3 \pm 0,1 \mu\text{m}$) e M3 ($0,5 \pm 0,4 \mu\text{m}$), (comparando a **Figura 32B** com a **Figura 28B**), favorecendo a estabilidade cinética. Embora o tamanho da gota das emulsões OSC e M tenham a mesma ordem de grandeza, elas possuem comportamento de estabilidade diferente (**Figura 30** e **Figura 32**), indicando que não é o único parâmetro importante, e as ceras de parafina são essenciais para evitar a coalescência.

Os resultados do teste de estabilidade a 60 °C da emulsão do O1 (**Figura 26**) e emulsão do M1 (**Figura 31**), estão coerentes com o visto na literatura para a atuação do filme entre emulsões A/O com asfaltenos e dos maltenos, em que a drenagem de filmes contendo asfaltenos é mais lenta do que a drenagem dos filmes contendo maltenos devido ao filme interfacial ao redor da gota de água estabilizados por asfaltenos serem mais espessos (entre 40 a 90 nm) do que os estabilizados por maltenos (~10 nm), mesmo que a concentração utilizada de asfaltenos seja muito mais baixa que a de maltenos [51]. Isso indica que a fração dos asfaltenos nos óleos pode ser importante para atuar no filme interfacial e evitar a sua desestabilização. Logo, a repetibilidade do experimento foi eficaz para o estudo Tchoukov, P. *et al.* (2014) e não descartamos a hipótese que os asfaltenos atuem na estabilização das emulsões [51]. Esse estudo da fração dos asfaltenos no óleo bruto na formação e estabilidade também será levado em conta na seção de emulsões em óleo modelo.

A **Figura 33A** mostra a interferência de espalhamento para cristais precipitados em óleo bruto e emulsão de maltenos a alto ângulo - WAXS. Como esperado, as emulsões de óleo bruto parafínico apresentam comportamento de cristalização com parâmetros celulares de $a = 5,11 \text{ \AA}$ e $b = 7,16 \text{ \AA}$, embora as ceras de parafina (C2-C3) tenha mais picos (**Figura 20**). A estrutura e as propriedades geométricas do cristal dependem da composição química e de suas relações, pois a estrutura dos cristais de cera, assim como sua nucleação e crescimento, são afetados por resinas, asfaltenos, água etc., uma vez que as impurezas nas superfícies promovem ramificações no processo de agregação de cristais de parafina [81,103,104]. Logo, isso pode justificar a inibição do desenvolvimento de cristais devido à dispersão ou agregação de cristais de cera

em outros componentes. Conclui-se também que os picos mais intensos em WAXS resultam de emulsões formadas por M3 do que por O3 (que estão ausentes na emulsão OSC3) (**Figura 33B**), o que confirma o aumento da cristalinidade após a remoção do asfaltenos. A formação de mais cristais nas emulsões M, que são mais estáveis, corrobora com nossa hipótese de estabilização de partículas cristalinas por ceras de parafina.

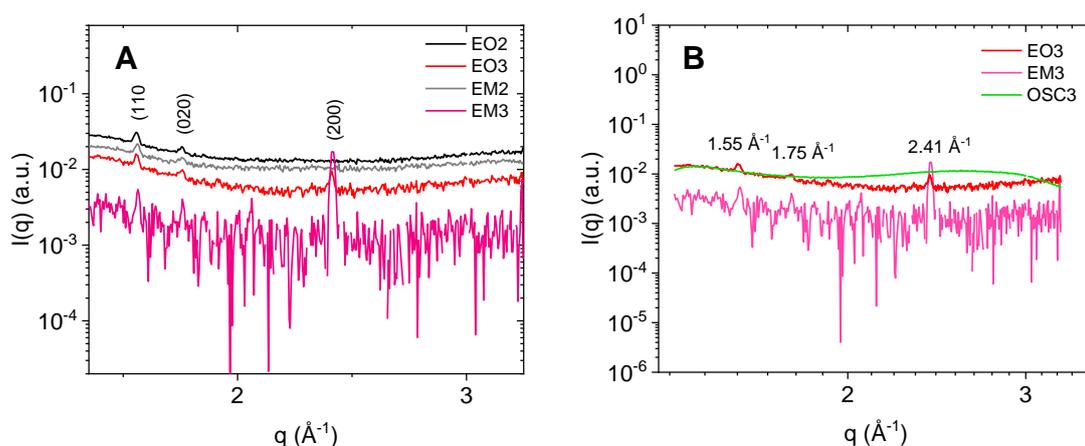


Figura 33 - Curva de WAXS de emulsões de óleo bruto O2 e O3, de emulsões de maltenos M2 e M3 e do óleo sem cera OSC3 a 23°C

O caso da emulsão de O2 no teste de estabilidade a 60 °C não ter separação da fase aquosa, enquanto a emulsão O3 se separa da água a 60 °C e não se separa na emulsão M3 é interessante. Isso pode indicar que, na ausência de asfaltenos, a cristalização muda e, portanto, propriedades como TDC também podem mudar. De fato, a temperatura de 60 °C é muito mais alta do que o TDC de ambos os óleos brutos (40,7 e 32 °C). No entanto, a TDC da C2 e C3 isolados (87 e 83,5 °C) ainda é superior ao TDC dos óleos bruto, e talvez uma pequena quantidade de partículas de cera cristalina possa permanecer a 60 °C e estabilizar as emulsões. Esta observação confirma a hipótese de que as emulsões não são estabilizadas por uma rede lamelar, mas possivelmente por pequenas partículas Pickering de cera de parafina. Portanto, verifica-se que a

emulsão de O2 é mais estável e assumimos que seja por ter uma TDC maior que O3 (**Tabela 13**). Este efeito pode estar relacionado à maior quantidade de ceras (**Tabela 8**) ou aromaticidade de O2 do que O3 (**Tabela 6**), afetando potencialmente a forma e os tamanhos de suas partículas cristalinas (**Figura 19**). Dado o seu papel como estabilizadores Pickering, mesmo pequenas alterações na estrutura das partículas podem impactar o processo de emulsificação.

6.5 Análise de emulsificação em óleo modelo

As técnicas de raios X foram uma ferramenta crucial para verificar o cristal líquido formado a partir da cera de parafina, uma vez que os cristais de cera nos óleos O2 e O3 afetaram a estabilidade da emulsão A/O. Portanto, o próximo passo foi confirmar seu papel nessa estabilização e verificar se elas também contribuiriam na formação da emulsão, o que demandou o preparo de sistemas modelo. Todas as emulsões foram dispersas apenas na fase oleosa, confirmando que eram todas emulsões A/O.

Alguns estudos já analisaram emulsões de parafina com surfactantes e diferentes proporções de óleo modelo e salmoura [1,20]. Nesta seção, avaliamos emulsões preparadas com proporção fixa de óleo modelo e água deionizada, estabilizadas apenas por cera de parafina, ou combinadas com um surfactante comercial e um componente polar de petróleo (**Figura 34**). A água deionizada também foi substituída por salmoura sintética, mas as tendências foram as mesmas, então a água deionizada foi escolhida para mostrar os resultados. Os materiais foram selecionados para simular a composição e solubilidade dos óleos brutos e entender o papel das frações na formação e estabilização de emulsões. No **Anexo 7** encontram-se todas as imagens das emulsões em óleo

modelo com 01 (um) componente no teste de envelhecimento ($25 \pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$) em até 2 h e após a centrifugação (8000 rpm e $25 \text{ }^\circ\text{C}$), na água deionizada e em salmoura.

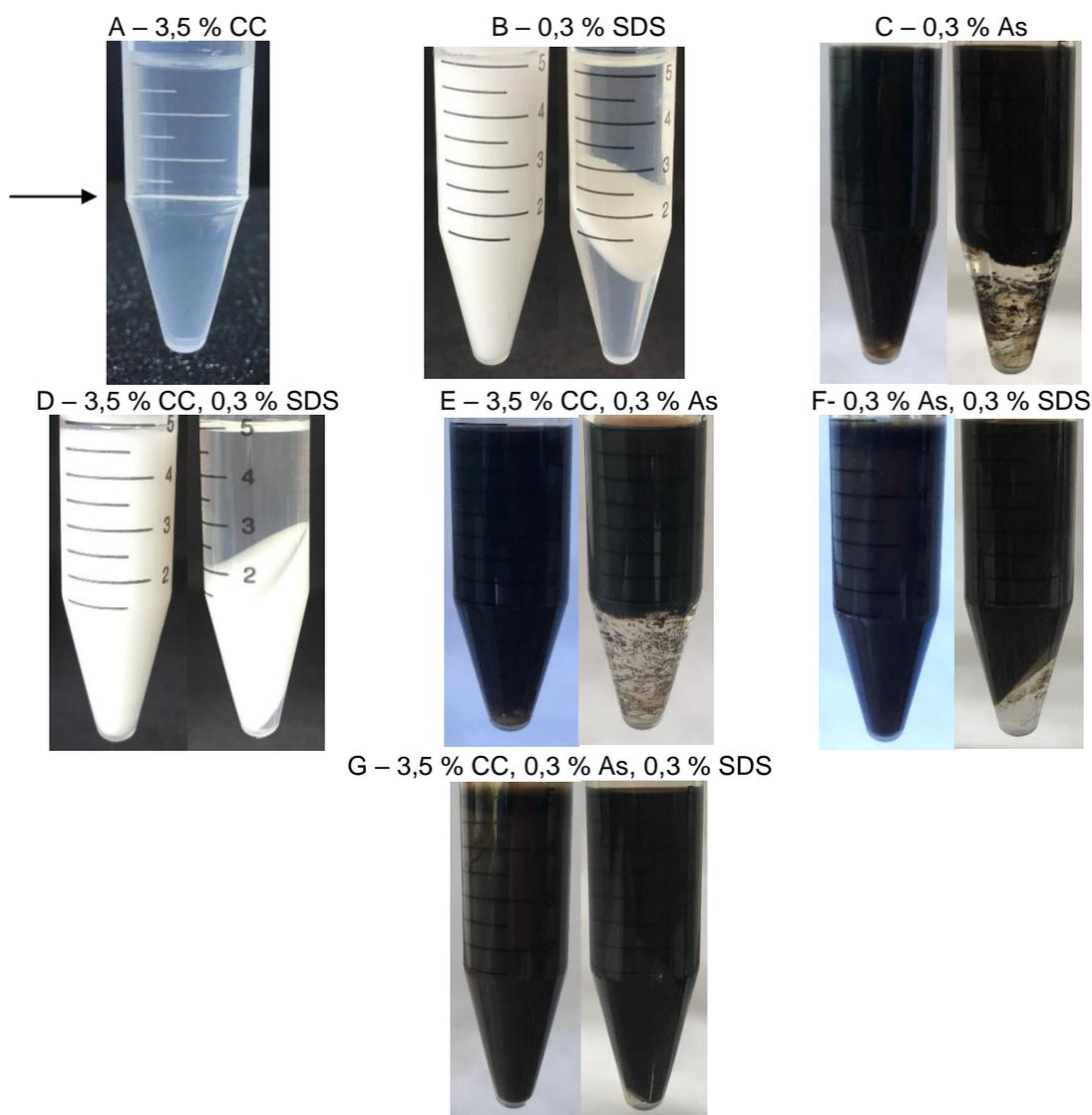


Figura 34 - Fotografias de emulsões A/O preparadas em óleo de modelo e água deionizada antes (esquerda) e depois (direita) dos testes de estabilidade por centrifugação a 8000 rpm a $25 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min. Os componentes são cera comercial, CC, dodecil sulfato de sódio, SDS e asfaltenos, As, em m/v. A emulsão não se forma na foto **A** e a seta indica a interface entre o óleo modelo (parte superior) e a água deionizada (parte inferior).

A cera sólida comercial foi escolhida com base na semelhança dos valores da faixa de TDC dos óleos parafínicos (**Tabela 1**). No entanto, a tentativa de preparar uma emulsão modelo apenas com 3,5 % m/v (com base no volume total da emulsão) da cera comercial (CC) não teve sucesso e o óleo e a fase aquosa

permaneceram separados (**Figura 34A**). Vale ressaltar que CC é solúvel no óleo modelo. Embora as ceras tenham demonstrado um papel fundamental como estabilizador de emulsões, elas são muito hidrofóbicas, tendo mais afinidade pela fase oleosa. Portanto, elas precisam ser combinadas com anfífilos ou com componentes interfacialmente ativos para promover a formação de emulsões. Estudo recente sobre materiais interfaciais extraídos dos mesmos óleos brutos mostraram que os materiais interfaciais são essenciais na formação de emulsões, mas insuficientes para garantir a estabilidade [105].

O surfactante SDS foi escolhido para simular materiais interfaciais porque possui grupos sulfonato, sendo semelhante a alguns dos componentes encontrados nos materiais interfaciais [105] dos mesmos óleos em um estudo em andamento. Asfaltenos (As) extraídos de um petróleo bruto pesado com grupos polares e aromáticos foram usados para simular frações aromáticas comumente encontradas em materiais interfaciais [105]. A adição de SDS e As permitiu a formação de emulsões modelo A/O representando óleo bruto, cuja estabilidade foi testada por centrifugação (**Figura 34G**).

As emulsões preparadas apenas com SDS ou As (**Figura 34B e C**) mostraram-se instáveis após a centrifugação, indicando que podem promover a formação de emulsões A/O devido à atividade interfacial, mas não promovem a estabilização. A combinação de 3,5% m/v de CC e 0,3% m/v de SDS formou em uma emulsão A/O estável com apenas separação de óleo (**Figura 34D**), indicando que a adição de cera impediu a coalescência das gotas. Este resultado é semelhante ao observado para emulsões M2 (**Figura 31**), confirmando a importância dos asfaltenos para a miscibilidade da fase oleosa, mas não para a estabilidade da emulsão.

A amostra preparada com 3,5% m/v de CC e 0,3% m/v de As formou uma emulsão A/O, que se desestabilizou após a centrifugação (**Figura 34E**). Indica que a cera de parafina deve ser combinada com um componente anfifílico, como SDS ou surfactantes naturais do petróleo, com exceção dos asfaltenos, para garantir a estabilização. Moléculas de surfactantes tendem a se intercalar com cadeias graxas de moléculas hidrofóbicas, formando cristal líquido de fase lamelar [30], que pode ter mais atividade interfacial do que cristais de cera de parafina pura. A emulsão A/O com 0,3% m/v de As e 0,3% m/v de SDS foi parcialmente estável com separação de água porque esses componentes não impediram a coalescência das gotas (**Figura 34F**).

A emulsão mais estável foi a preparada com 3,5% m/v de CC, 0,3% m/v de As e 0,3% m/v de SDS, que não apresentou separação de fases apesar das altas condições de desestabilização do teste de centrifugação (**Figura 34G**). Esses resultados indicam que a interação entre os componentes combinados é essencial para promover a formação de emulsões A/O e garantir sua estabilização.

Além disso, os componentes e solventes selecionados para simular emulsões de óleo bruto permitiram uma boa correlação com as amostras reais: **Figura 34B** possui resultado análogo ao da **Figura 29** uma vez que a emulsão sem cera e sem asfaltenos é formada, mas posteriormente há separação total das fases aquosas e oleosas; na **Figura 34D** podemos perceber que houve separação da fase oleosa, similar ao que ocorreu na **Figura 31** para o M2; na **Figura 34G** percebe-se que todos os componentes no petróleo formaram uma emulsão estável de maneira similar ao que foi encontrado na **Figura 26** e **Figura 27** para O1 e O2.

7. Conclusões

O método de extração de cera foi bem-sucedido para os óleos parafínicos O2 e O3. Porém, não se obteve cera de parafina no O1, sendo um resultado esperado visto que o resultado de calorimetria para O1 e S1 não há indício de temperatura de cristalização e nem aparecimento de cristais durante o resfriamento, diferente do que ocorre para O2 e O3. Há vestígios de impurezas aromáticas dos óleos nas ceras de parafinas extraídas. As diferenças físico-químicas entre a estrutura dos cristais de cera foram determinadas por caracterização química. Essa diferença química mostra que C2 e OSC2 têm um caráter mais aromático e C3 e OSC3 têm uma porção alifática mais significativa. Essa característica resultou em um diferencial na estabilidade das emulsões de petróleo.

As ceras parafínicas extraídas de dois petróleos brutos formam partículas capazes de promover a estabilização (mas não a formação) de emulsões A/O mesmo acima da TIAC. As cadeias parafínicas estão dispostas numa estrutura ortorrômbica, que também está presente nas emulsões dos óleos. No entanto, eles só formam uma fase líquido cristalina com estrutura lamelar quando altamente purificadas. Assim, a estabilização promovida pelas ceras foi atribuída às partículas Pickering das ceras e não aos formadores de rede de gel.

A comparação entre emulsões formadas com óleos brutos, óleos sem cera ou maltenos como fases oleosas evidenciou o papel essencial da parafina em evitar a coalescência de gotas de água. Contudo, as ceras só podem estabilizar o filme interfacial em combinação com outras frações de óleo porque as ceras puras não promovem a formação de emulsão, provavelmente porque não conseguem reduzir a tensão interfacial. Assim, a adição de SDS em baixa

concentração resolve este problema, e propomos que resinas ou outros materiais interfacialmente ativos poderiam desempenhar o mesmo papel na emulsificação do óleo bruto. Os asfaltenos utilizados são irrelevantes para estabilizar as gotas de água nas emulsões modelo, mas evitam a separação do óleo.

Além disso, a remoção de asfaltenos do O3 inibe a coalescência a 60 °C, que é superior ao sua TIAC e TDC. A elevada estabilidade das emulsões a temperaturas mais altas confirma que a estabilização não está relacionada com um aumento de viscosidade proveniente da formação de uma rede de gel lamelar.

A semelhança entre o comportamento do óleo bruto e das emulsões modelo indica que a escolha de solventes e componentes é adequada para simular amostras reais mesmo não sendo possível analisar a estabilidade das emulsões acima da temperatura ambiente pelo fato do óleo modelo utilizado ser uma mistura de solventes.

Os resultados permitiram uma melhor compreensão dos papéis das diferentes frações de óleo na formação e estabilização de emulsões de óleos cerosos brasileiros. Estas descobertas devem permitir a previsão de outros processos de emulsificação com óleos brutos para compreender os mecanismos envolvidos e propor soluções para as emulsões formadas durante a produção de petróleo.

8. Referências bibliográficas

- [1] J.F. Romero Yanes, F.X. Feitosa, F.R. Do Carmo, H.B. De Sant'Ana, Addition of Non-endogenous Paraffins in Brazilian Crude Oils and Their Effects on Emulsion Stability and Interfacial Properties, *Energy and Fuels* 33 (2019) 3673–3680. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b02991>.
- [2] C. Blázquez, E. Emond, S. Schneider, C. Dalmazzone, V. Bergeron, Mousse non aqueuses et mousses pétrolières, *Oil and Gas Science and Technology* 69 (2014) 467–479. <https://doi.org/10.2516/ogst/2013186>.
- [3] A.C.P. Duncke, T.O. Marinho, C.N. Barbato, G.B. Freitas, M.C.K. De Oliveira, M. Nele, Liquid Crystal Observations in Emulsion Fractions from Brazilian Crude Oils by Polarized Light Microscopy, *Energy and Fuels* 30 (2016) 3815–3820. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.5b02943>.
- [4] A.A. Umar, I.B.M. Saaid, A.A. Sulaimon, R.B.M. Pilus, A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids, *J Pet Sci Eng* 165 (2018) 673–690. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.014>.
- [5] S.M. Hodge, D. Rousseau, Flocculation and coalescence in water-in-oil emulsions stabilized by paraffin wax crystals, *Food Research International* 36 (2003) 695–702. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(03\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(03)00036-X).
- [6] P.M. Spiecker, K.L. Gawrys, C.B. Trail, P.K. Kilpatrick, Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 220 (2003) 9–27. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00079-7](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00079-7).
- [7] M. Kurniawan, S. Subramanian, J. Norrman, K. Paso, Influence of Microcrystalline Wax on the Properties of Model Wax-Oil Gels, *Energy and*

- Fuels 32 (2018) 5857–5867.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00774>.
- [8] S. Haj-shafiei, S. Ghosh, D. Rousseau, Kinetic stability and rheology of wax-stabilized water-in-oil emulsions at different water cuts, *J Colloid Interface Sci* 410 (2013) 11–20. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.06.047>.
- [9] C. Jiang, K. Zhao, C. Fu, L. Xiao, Characterization of Morphology and Structure of Wax Crystals in Waxy Crude Oils by Terahertz Time-Domain Spectroscopy, *Energy and Fuels* 31 (2017) 1416–1421. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b02900>.
- [10] X. Xia, Z. Zhao, W. Cai, C. Li, F. Yang, B. Yao, G. Sun, Effects of paraffin wax content and test temperature on the stability of water-in-model waxy crude oil emulsions, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 652 (2022) 129815. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.129815>.
- [11] M. Migliori, D. Gabriele, F.R. Lupi, B. De Cindio, The effect of waxes addition on rheological properties of O/W concentrated model emulsions, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 34 (2012) 851–857. <https://doi.org/10.1080/15567031003627963>.
- [12] S.M. Hodge, D. Rousseau, Flocculation and coalescence in water-in-oil emulsions stabilized by paraffin wax crystals, *Food Research International* 36 (2003) 695–702. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(03\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(03)00036-X).
- [13] D.M. Brown, M. Bonte, R. Gill, J. Dawick, P.J. Boogaard, Heavy hydrocarbon fate and transport in the environment, *Quarterly Journal of Engineering Geology and Hydrogeology* 50 (2017) 333–346. <https://doi.org/10.1144/qjegh2016-142>.

- [14] E.M.E. Abdel-raouf, Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization, 2012. <https://doi.org/10.5772/2677>.
- [15] J.G. Speight, The Chemistry and Technology of Petroleum, Fourth Edi, CRC Press, Boca Raton, 2006. <https://doi.org/10.1201/b16559>.
- [16] S.M. Hodge, D. Rousseau, Flocculation and coalescence in water-in-oil emulsions stabilized by paraffin wax crystals, Food Research International 36 (2003) 695–702. [https://doi.org/10.1016/S0963-9969\(03\)00036-X](https://doi.org/10.1016/S0963-9969(03)00036-X).
- [17] N.N. Zaki, M.K. Poindexter, P.K. Kilpatrick, Factors contributing to petroleum foaming. 1. Crude oil systems, Energy and Fuels 16 (2002) 711–717. <https://doi.org/10.1021/ef010225a>.
- [18] M. Asemani, A.R. Rabbani, Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands, J Pet Sci Eng 185 (2020) 106618. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106618>.
- [19] J. Taheri-Shakib, I. Zojaji, N. Saadati, E. Kazemzadeh, A. Esfandiarian, M. Rajabi-Kochi, Investigating molecular interaction between wax and asphaltene: Accounting for wax appearance temperature and crystallization, J Pet Sci Eng 191 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2020.107278>.
- [20] G.B. Freitas, A.C. Duncke, C.N. Barbato, M.C.K. de Oliveira, J.C. Pinto, M. Nele, Influence of wax chemical structure on W/O emulsion rheology and stability, Colloids Surf A Physicochem Eng Asp 558 (2018) 45–56. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.08.008>.
- [21] G. Sun, H. Zhang, D. Liu, J. You, F. Yang, C. Li, B. Yao, Impact of the Composition and Content of Dissolved-State Paraffins in Model Oil on the Aggregation State of Asphaltenes and the Stability of Water-in-Model Oil

- Emulsion, *Energy and Fuels* 33 (2019) 12191–12201. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b02781>.
- [22] A.M. Elsharkawy, T.A. Al-Sahhaf, M.A. Fahim, Wax deposition from Middle East crudes, *Fuel* 79 (2000) 1047–1055. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(99\)00235-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(99)00235-5).
- [23] D. Rousseau, S.M. Hodge, Stabilization of water-in-oil emulsions with continuous phase crystals, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 260 (2005) 229–237. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.02.035>.
- [24] L.M. Alghanduri, M.M. Elgarni, J.L. Daridon, J.A.P. Coutinho, Characterization of libyan waxy crude oils, *Energy and Fuels* 24 (2010) 3101–3107. <https://doi.org/10.1021/ef1001937>.
- [25] B.P. Binks, A. Rocher, Effects of temperature on water-in-oil emulsions stabilised solely by wax microparticles, *J Colloid Interface Sci* 335 (2009) 94–104. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.089>.
- [26] Z. Wang, X. Lin, Z. Rui, M. Xu, S. Zhan, The role of shearing energy and interfacial Gibbs free energy in the emulsification mechanism of waxy crude oil, *Energies (Basel)* 10 (2017). <https://doi.org/10.3390/en10050721>.
- [27] R.R.B. Corona, C.M.S. Sad, M. da Silva, E.V.R. de Castro, E.F. Quintela, R. Ramos, Selecting a model fluid with properties similar to crude oil to test the formation of W/O emulsions, *Geoenergy Science and Engineering* 221 (2023) 111265. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.petrol.2022.111265>.
- [28] A.M. Al-Sabagh, The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 204 (2002) 73–83. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01115-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01115-3).

- [29] B.P. Binks, Particles as surfactants—similarities and differences, *Curr Opin Colloid Interface Sci* 7 (2002) 21–41. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(02\)00008-0](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(02)00008-0).
- [30] S.M. Hodge, D. Rousseau, Continuous-phase fat crystals strongly influence water-in-oil emulsion stability, *JAOCS, Journal of the American Oil Chemists' Society* 82 (2005) 159–164. <https://doi.org/10.1007/s11746-005-5166-4>.
- [31] T.N. Hunter, R.J. Pugh, G. V. Franks, G.J. Jameson, The role of particles in stabilising foams and emulsions, *Adv Colloid Interface Sci* 137 (2008) 57–81. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.07.007>.
- [32] J. Vilasau, C. Solans, M.J. Gómez, J. Dabrio, R. Mújika-Garai, J. Esquena, Phase behaviour of a mixed ionic/nonionic surfactant system used to prepare stable oil-in-water paraffin emulsions, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 384 (2011) 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.029>.
- [33] J. Giermanska, F. Thivilliers, R. Backov, V. Schmitt, N. Drelon, F. Leal-Calderon, Gelling of oil-in-water emulsions comprising crystallized droplets, *Langmuir* 23 (2007) 4792–4799. <https://doi.org/10.1021/la070071c>.
- [34] M. Migliori, D. Gabriele, F.R. Lupi, B. De Cindio, The effect of waxes addition on rheological properties of O/W concentrated model emulsions, *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effects* 34 (2012) 851–857. <https://doi.org/10.1080/15567031003627963>.
- [35] L. Ma, C. Zhang, J. Luo, Investigation of the film formation mechanism of oil-in-water (O/W) emulsions, *Soft Matter* 7 (2011) 4207–4213. <https://doi.org/10.1039/c0sm01561j>.

- [36] A.A. Umar, I.B.M. Saaid, A.A. Sulaimon, R.B.M. Pilus, A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids, *J Pet Sci Eng* 165 (2018) 673–690. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.014>.
- [37] Drew Myers, *Emulsions. Surfaces, Interfaces, and Colloids.*, Wiley, 2002.
- [38] S.R. Bagheri, A. Bazyleva, M.R. Gray, W.C. McCaffrey, J.M. Shaw, Observation of liquid crystals in heavy petroleum fractions, *Energy and Fuels* 24 (2010) 4327–4332. <https://doi.org/10.1021/ef100376t>.
- [39] T.F. Tadros, S. Léonard, C. Verboom, V. Wortel, M.-C. Taelman, F. Roschztardt, Cosmetic Emulsions Based on Surfactant Liquid Crystalline Phases: Structure, Rheology and Sensory Evaluation, in: *Colloid Stability*, 2010: pp. 93–105. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9783527631193.ch45>.
- [40] Paola Severo Duarte, EMULSÕES ESTABILIZADAS POR CRISTAIS LÍQUIDOS. Dissertação de Mestrado., 2020.
- [41] S. Friberg, P.O. Jansson, E. Cederberg, Surfactant association structure and emulsion stability, *J Colloid Interface Sci* 55 (1976) 614–623. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797\(76\)90072-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0021-9797(76)90072-2).
- [42] W.S. Jung, H. Ye, M. Fahad, J.B. Lee, S.J. Kim, J. Jang, M.S. Yoon, S.-K. Hong, Relationship between liquid crystalline phase stability and ingredient composition in liquid crystal oil–water emulsion, *Liq Cryst* 43 (2016) 1495–1502. <https://doi.org/10.1080/02678292.2016.1185172>.
- [43] G.M. Eccleston, *Multiple-phase oil-in-water emulsions*, n.d.
- [44] J. Vilasau, C. Solans, M.J. Gómez, J. Dabrio, R. Mújika-Garai, J. Esquena, Phase behaviour of a mixed ionic/nonionic surfactant system used to

- prepare stable oil-in-water paraffin emulsions, *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 384 (2011) 473–481. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.05.029>.
- [45] S.R. Bagheri, B. Masik, P. Arboleda, Q. Wen, K.H. Michaelian, J.M. Shaw, Physical properties of liquid crystals in Athabasca bitumen fractions, *Energy and Fuels* 26 (2012) 4978–4987. <https://doi.org/10.1021/ef300339v>.
- [46] K. Wang, L. Lin, J.M. Shaw, Composition and Formation of Liquid Crystal Domains in Hydrocarbon Resources, *Energy and Fuels* 35 (2021) 9369–9381. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c00849>.
- [47] B.P. Binks, J.H. Clint, G. Mackenzie, C. Simcock, C.P. Whitby, Naturally occurring spore particles at planar fluid interfaces and in emulsions, *Langmuir* 21 (2005) 8161–8167. <https://doi.org/10.1021/la0513858>.
- [48] B.P. Binks, S.O. Lumsdon, Pickering emulsions stabilized by monodisperse latex particles: Effects of particle size, *Langmuir* 17 (2001) 4540–4547. <https://doi.org/10.1021/la0103822>.
- [49] J.A. Rocha, E.N. Baydak, H.W. Yarranton, D.M. Sztukowski, V. Ali-Marcano, L. Gong, C. Shi, H. Zeng, Role of Aqueous Phase Chemistry, Interfacial Film Properties, and Surface Coverage in Stabilizing Water-in-Bitumen Emulsions, *Energy and Fuels* 30 (2016) 5240–5252. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.6b00114>.
- [50] C. Dicharry, D. Arla, A. Siquin, A. Graciaa, P. Bouriat, Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology, *J Colloid Interface Sci* 297 (2006) 785–791. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.10.069>.

- [51] P. Tchoukov, F. Yang, Z. Xu, T. Dabros, J. Czarnecki, J. Sjöblom, Role of asphaltenes in stabilizing thin liquid emulsion films, *Langmuir* 30 (2014) 3024–3033. <https://doi.org/10.1021/la404825g>.
- [52] Y. Li, C. Li, Z. Zhao, W. Cai, X. Xia, B. Yao, G. Sun, F. Yang, Effects of Asphaltene Concentration and Test Temperature on the Stability of Water-in-Model Waxy Crude Oil Emulsions, *ACS Omega* 7 (2022) 8023–8035. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c07174>.
- [53] C. Li, Q. Liu, Z. Mei, J. Wang, J. Xu, D. Sun, Pickering emulsions stabilized by paraffin wax and Laponite clay particles, *J Colloid Interface Sci* 336 (2009) 314–321. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2009.03.080>.
- [54] S. Ghosh, D. Rousseau, Fat crystals and water-in-oil emulsion stability, *Curr Opin Colloid Interface Sci* 16 (2011) 421–431. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2011.06.006>.
- [55] N. Garti, A. Aserin, I. Tiunova, H. Binyamin, Double emulsions of water-in-oil-in-water stabilized by α -form fat microcrystals. Part 1: Selection of emulsifiers and fat microcrystalline particles, *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society* 76 (1999) 383–389. <https://doi.org/10.1007/s11746-999-0246-5>.
- [56] M. Bobra, A study of water-in-oil emulsification, Canada, 1992.
- [57] A.J. McMahon, Interfacial Aspects of Water-in-Crude Oil Emulsion Stability, *Emulsions — A Fundamental and Practical Approach* (1992) 135–156. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2460-7_10.
- [58] N. Zaki, P.C. Schorling, I. Rahimian, Effect of asphaltene and resins on the stability of water-in-waxy oil emulsions, *Pet Sci Technol* 18 (2000) 945–963. <https://doi.org/10.1080/10916460008949884>.

- [59] M. Del Carmen García, Crude oil wax crystallization. The effect of heavy n-paraffins and flocculated asphaltenes, *Energy and Fuels* 14 (2000) 1043–1048. <https://doi.org/10.1021/ef0000330>.
- [60] C. Garci, L. Carbognani, Asphaltene - Paraffin Structural Interactions. on Crude Oil Stability, *Energy & Fuels* (2001) 1021–1027. <https://doi.org/10.1021/ef0100303>.
- [61] Y. Lei, S. Han, J. Zhang, Y. Bao, Z. Yao, Y. Xu, Study on the effect of dispersed and aggregated asphaltene on wax crystallization, gelation, and flow behavior of crude oil, *Energy and Fuels* 28 (2014) 2314–2321. <https://doi.org/10.1021/ef4022619>.
- [62] W. Sun, W. Wang, Y. Gu, X. Xu, J. Gong, Study on the wax/asphaltene aggregation with diffusion limited aggregation model, *Fuel* 191 (2017) 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.11.063>.
- [63] Y. Li, S. Han, Y. Lu, J. Zhang, Influence of Asphaltene Polarity on Crystallization and Gelation of Waxy Oils, *Energy and Fuels* 32 (2018) 1491–1497. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b03553>.
- [64] J.F. Romero Yanes, F.X. Feitosa, F.R. do Carmo, H.B. de Sant'Ana, Paraffin effects on the stability and precipitation of crude oil asphaltenes: Experimental onset determination and phase behavior approach, *Fluid Phase Equilib* 474 (2018) 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.07.017>.
- [65] L.A. Alcazar-Vara, E. Buenrostro-Gonzalez, Experimental study of the influence of solvent and asphaltenes on liquid-solid phase behavior of paraffinic model systems by using DSC and FT-IR techniques, *J Therm*

- Anal Calorim 107 (2012) 1321–1329. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1592-8>.
- [66] L.A. Alcazar-Vara, J.A. Garcia-Martinez, E. Buenrostro-Gonzalez, Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems, *Fuel* 93 (2012) 200–212. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.038>.
- [67] R. Mahmoud, P. Gierycz, R. Solimando, M. Rogalski, Calorimetric probing of n-alkane - Petroleum asphaltene interactions, *Energy and Fuels* 19 (2005) 2474–2479. <https://doi.org/10.1021/ef050161u>.
- [68] F. Pahlavan, M. Mousavi, A. Hung, E.H. Fini, Investigating molecular interactions and surface morphology of wax-doped asphaltenes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 8840–8854. <https://doi.org/10.1039/c5cp07180a>.
- [69] M.C.K. de Oliveira, L.R.O. Miranda, A.B.M. de Carvalho, D.F.S. Miranda, Viscosity of Water-in-Oil Emulsions from Different American Petroleum Institute Gravity Brazilian Crude Oils, *Energy & Fuels* 32 (2018) 2749–2759. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02808>.
- [70] M. Rehan, A.S. Nizami, O. Taylan, B.O. Al-Sasi, A. Demirbas, Determination of wax content in crude oil, *Pet Sci Technol* 34 (2016) 799–804. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1169287>.
- [71] L.R. Morantes, A.M. Percebom, E. Mejía-Ospino, On the molecular basis of aggregation and stability of Colombian asphaltenes and their subfractions, *Fuel* 241 (2019) 542–549. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.12.028>.
- [72] ASTM, D 3279 – 97: Standard Test Method for n-Heptane Insolubles, n.d.

- [73] ASTM, D 6560 – IP 143/01: Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products, n.d.
- [74] ASTM, D 4124 – 01: Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions, n.d.
- [75] E.D. Burger, T.K. Perkins, J.H. Striegler, Studies of Wax Deposition in the Trans Alaska Pipeline., JPT, Journal of Petroleum Technology 33 (1981) 1075–1086. <https://doi.org/10.2118/8788-PA>.
- [76] B.J. Musser, P.K. Kilpatrick, Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils, Energy and Fuels 12 (1998) 715–725. <https://doi.org/10.1021/ef970206u>.
- [77] ASTM, D 5291 – 02: Standard Test Methods for Instrumental Determination of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants, n.d. <https://doi.org/10.1520/mnl10969m>.
- [78] I.Z. Rakhmatullin, S. V. Efimov, V.A. Tyurin, A.A. Al-Muntaser, A.E. Klimovitskii, M.A. Varfolomeev, V. V. Klochkov, Application of high resolution NMR (¹H and ¹³C) and FTIR spectroscopy for characterization of light and heavy crude oils, J Pet Sci Eng 168 (2018) 256–262. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.05.011>.
- [79] P.J. Oliveira C, No Title, SUPERSAXS Program Package for Data Treatment, Analysis, and Modeling (2009) 1–16. <https://portal.if.usp.br/gfcx/pt-br/node/354> (accessed February 14, 2023).
- [80] A.J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, J.C. Moïse, M. Dirand, Thermodynamic and structural analyses of the solid phases in multi-alkane

- mixtures similar to petroleum cuts at ambient temperature, *Fuel* 84 (2005) 1066–1073. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.009>.
- [81] I. Yalaoui, T. Chevalier, P. Levitz, M. Darbouret, T. Palermo, G. Vinay, L. Barré, Probing Multiscale Structure and Dynamics of Waxy Crude Oil by Low-Field NMR, X-ray Scattering, and Optical Microscopy, *Energy and Fuels* 34 (2020) 12429–12439. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c02453>.
- [82] M. Fossen, P.V. Hemmingsen, A. Hannisdal, J. Sjöblom, H. Kallevik, Solubility parameters based on IR and NIR spectra: I. Correlation to polar solutes and binary systems, *J Dispers Sci Technol* 26 (2005) 227–241. <https://doi.org/10.1081/DIS-200045605>.
- [83] H. Li, J. Zhang, D. Yan, Correlations Between the Pour Point/Gel Point and the Amount of Precipitated Wax for Waxy Crudes, *Pet Sci Technol* 23 (2005) 1313–1322. <https://doi.org/10.1081/LFT-200038167>.
- [84] J.M. Létoffé, P. Claudy, M. V. Kok, M. Garcin, J.L. Volle, Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c. and thermomicroscopy, *Fuel* 74 (1995) 810–817. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)00006-D](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)00006-D).
- [85] M. Kurniawan, S. Subramanian, J. Norrman, K. Paso, Influence of Microcrystalline Wax on the Properties of Model Wax-Oil Gels, *Energy and Fuels* 32 (2018) 5857–5867. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b00774>.
- [86] C. Leyva-Porras, P. Cruz-Alcantar, V. Espinosa-Sol, M.Z. Saavedra-Leos, Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning, *Polymers (Basel)* 12 (2019) 1–21.

- [87] M. Ahmadi Khoshooei, F. Fazlollahi, Y. Maham, A review on the application of differential scanning calorimetry (DSC) to petroleum products: Characterization and kinetic study, *J Therm Anal Calorim* 138 (2019) 3455–3484. <https://doi.org/10.1007/s10973-019-08244-2>.
- [88] H. Li, J. Gong, The effect of pressure on wax disappearance temperature and wax appearance temperature of water cut crude oil, *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference* 1 (2010) 92–96.
- [89] A. Boukadi, R.P. Philp, N.X. Thanh, Characterization of paraffinic deposits in crude oil storage tanks using high temperature gas chromatography, *Applied Geochemistry* 20 (2005) 1974–1983. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2005.06.004>.
- [90] J. Taheri-Shakib, M. Rajabi-Kochi, E. Kazemzadeh, H. Naderi, A. Shekarifard, A comprehensive study of the impact of wax compositions on the wax appearance temperature (WAT) of some Iranian crude oils: An experimental investigation, *J Pet Sci Eng* 165 (2018) 67–80. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.02.002>.
- [91] M. Asemani, A.R. Rabbani, Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltene: Curve resolve of overlapping bands, *J Pet Sci Eng* 185 (2020) 106618. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2019.106618>.
- [92] I. M. Abdrafikova, Structural-Group Composition of Heavy Oil Conversion Products Using FTIR Spectroscopy, *Helix* 8 (2018) 2898–2907. <https://doi.org/10.29042/2018-2898-2907>.
- [93] G.P. Kayukova, A.M. Kiyamova, G. V. Romanov, Hydrothermal transformations of asphaltene, *Petroleum Chemistry* 52 (2012) 5–14. <https://doi.org/10.1134/S0965544111060089>.

- [94] J. Urlaub, J. Norwig, C. Schollmayer, U. Holzgrabe, ¹H NMR analytical characterization of mineral oil hydrocarbons (PARAFFINS) for pharmaceutical use, *J Pharm Biomed Anal* 169 (2019) 41–48. <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2019.01.036>.
- [95] J.F. Masson, G.M. Polomark, P. Collins, Time-dependent microstructure of bitumen and its fractions by modulated differential scanning calorimetry, *Energy and Fuels* 16 (2002) 470–476. <https://doi.org/10.1021/ef010233r>.
- [96] H. Huang, K. Li, D. Wang, P. Liang, J. Yang, Y. Ding, J. Gong, Further Discussion of Nanocomposite Pour Point Depressants on the Influence of Paraffin Wax Crystallization: A Novel Small Angle X-ray Diffraction Study, *Cryst Growth Des* (2022). <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.2c00228>.
- [97] H. Huang, W. Wang, Z. Peng, Y. Ding, K. Li, Q. Li, J. Gong, The influence of nanocomposite pour point depressant on the crystallization of waxy oil, *Fuel* 221 (2018) 257–268. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.01.040>.
- [98] H. Huang, W. Wang, Z. Peng, F. Yang, X. Zhang, Y. Ding, K. Li, C. Wang, D. Gan, J. Gong, Magnetic Organic-Inorganic Nanohybrid for Efficient Modification of Paraffin Hydrocarbon Crystallization in Model Oil, *Langmuir* 36 (2020) 591–599. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03278>.
- [99] R. Rakotosaona, M. Bouroukba, D. Petitjean, M. Dirand, Solubility of a petroleum wax with an aromatic hydrocarbon in a solvent, *Energy and Fuels* 22 (2008) 784–789. <https://doi.org/10.1021/ef700443y>.
- [100] V. Chevallier, A.J. Briard, D. Petitjean, N. Hubert, M. Bouroukba, M. Dirand, Influence of the distribution general shape of n-alkane molar concentrations on the structural state of multi-alkane mixtures, *Molecular Crystals and Liquid Crystals Science and Technology, Section A: Molecular Crystals and*

- Liquid Crystals 350 (2000) 273–291.
<https://doi.org/10.1080/10587250008025250>.
- [101] V. Chevallier, E. Provost, J.B. Bourdet, M. Bouroukba, D. Petitjean, M. Dirand, Mixtures of numerous different n-alkanes: 1. Structural studies by X-ray diffraction at room temperature correlation between the crystallographic long c parameter and the average composition of multi-alkane phases, *Polymer (Guildf)* 40 (1999) 2121–2128.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00410-8](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00410-8).
- [102] L. Mao, Y.H. Roos, S. Miao, Effect of maltodextrins on the stability and release of volatile compounds of oil-in-water emulsions subjected to freeze-thaw treatment, *Food Hydrocoll* 50 (2015) 219–227.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.04.014>.
- [103] B. Yao, C. Li, F. Yang, G. Sun, X. Xia, A.M. Ashmawy, H. Zeng, Advances in and Perspectives on Strategies for Improving the Flowability of Waxy Oils, *Energy and Fuels* 36 (2022) 7987–8025.
<https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.2c01295>.
- [104] C. He, Y. Ding, J. Chen, F. Wang, C. Gao, S. Zhang, M. Yang, Influence of the nano-hybrid pour point depressant on flow properties of waxy crude oil, *Fuel* 167 (2016) 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.11.031>.
- [105] O.J. Martinez-Villabona, M.C.K. de Oliveira, L.R. Morantes, A.M. Percebom, Interfacial materials and naphthenic acids from Brazilian crude oils: Colloidal characterization and water-in-oil emulsions, *Fuel* 359 (2024) 130406. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.fuel.2023.130406>.

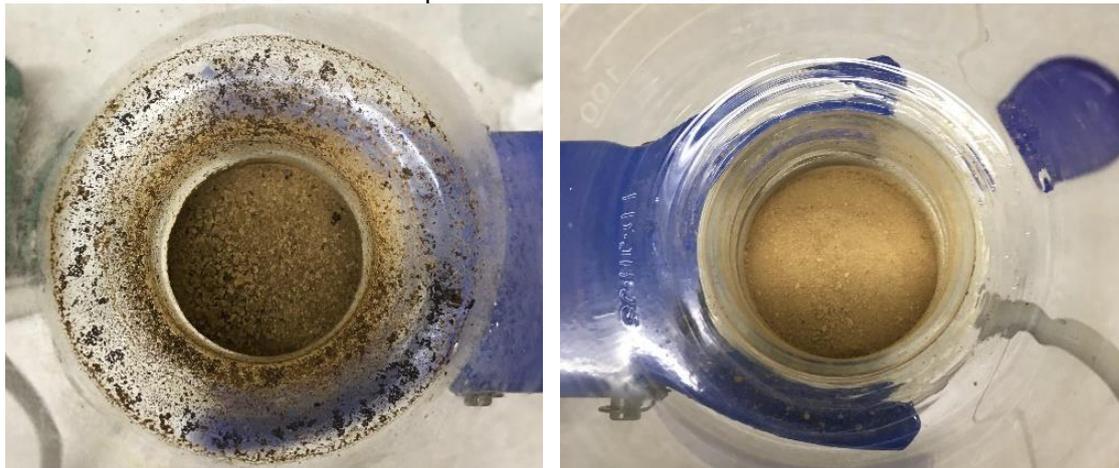
9. Anexos

Anexo 1 - Classificação do óleo bruto quanto ao grau API (°API)

Grau API	Classificação API	Equação
°API > 30	Leve	$^{\circ}_{API} = \frac{141.5}{\rho} - 131.5$
22 < °API < 30	Médio	
API < 22	Pesado	

ρ é a densidade relativa do óleo bruto em relação a água a 1 atm e 15,6 °C

Anexo 2 - Ceras de parafina isoladas dos óleos brutos O2 e O3



Anexo 3 - Índices espectrométricos das ceras de parafina C2 e C3 e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 determinados por espectroscopia FTIR

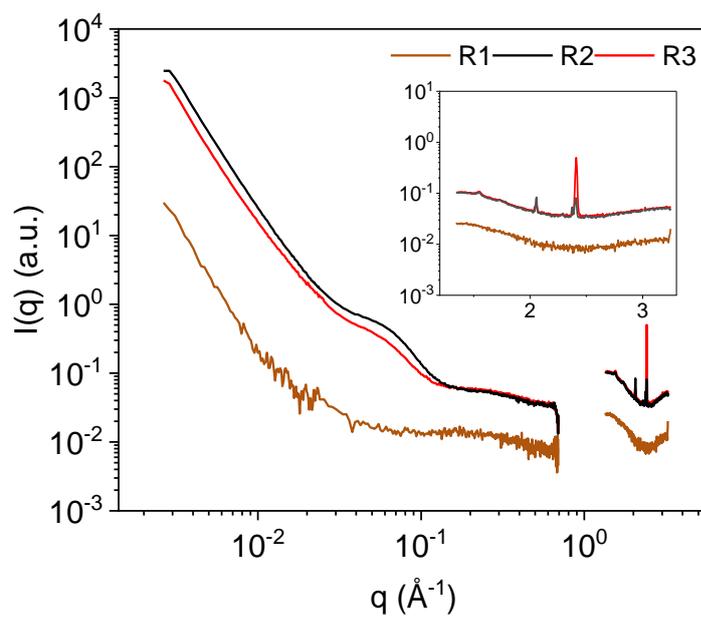
	Aromaticidade	Oxidação	Ramificação	Alifaticidade	Sulfurização
C2	0,11	0,03	0,26	12,73	0,04
C3	0,09	0,03	0,23	14,83	0,04
OSC2	0,26	0,05	0,44	11,45	0,04
OSC3	0,29	0,02	0,23	9,49	0,04

Anexo 4 - Distribuição química das ceras de parafina extraída C2, C3 e C3-P, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 medidas por RMN ¹H

Região (ppm)	C2 (mol %)	C3 (mol %)	C3-P (mol %)	CC (mol %)	OSC2 (mol %)	OSC3 (mol %)
9,00 - 12,0	0,05	0,01	0,06	0,14	0,11	0,07
7,28 - 9,00	1,68	0,78	0,74	0,34	2,54	2,36
6,00 - 7,23	0,85	0,61	0,10	0,07	1,69	1,55
4,50 - 6,00	0,46	0,40	0,09	0,11	0,19	0,05
3,50 - 4,50	0,65	0,48	0,48	0,08	0,61	0,38
2,88 - 3,50	1,31	0,96	0,35	0,00	1,77	1,48
2,64 - 2,88	0,95	0,78	0,14	0,03	1,77	1,57
2,04 - 2,64	2,84	2,28	0,53	0,15	5,38	4,96
1,57 - 1,96	6,55	6,39	3,86	0,93	9,60	9,43
1,39 - 1,57	4,77	4,76	2,12	0,57	7,63	7,31
0,94 - 1,39	68,32	71,26	77,80	84,08	47,52	48,20
0,20 - 0,94	11,55	11,29	13,74	13,50	21,19	22,64

Anexo 5 - Distribuição química das ceras de parafina extraída C2 e C3, da cera comercial CC e dos óleos sem cera OSC2 e OSC3 medidas por RMN ¹³C

Região (ppm)	C2 (mol %)	C3 (mol %)	CC (mol %)	OSC2 (mol %)	OSC3 (mol %)
160,0 - 220,0	7,41	11,89	0,01	0,58	2,61
137,0 - 160,0	5,94	5,54	0,34	1,62	3,56
129,2 - 137,0	3,48	2,79	0,30	3,94	3,67
85,0 - 129,2	15,08	8,24	1,41	9,51	6,81
60,0 - 75,0	4,68	2,01	0,45	2,95	2,46
50,0 - 60,0	4,02	1,98	0,06	3,35	2,94
21,5 - 50,0	51,08	60,17	88,13	66,79	64,52
18,0 - 21,5	2,69	2,40	0,42	6,59	6,29
3,0 - 18,0	5,63	4,98	8,87	4,65	7,14

Anexo 6 - Curvas USAXS/SAXS/WAXS obtidas a 23 °C para as resinas R1, R2 e R3 a 23 °C

Anexo 7 - As emulsões em óleo modelo com um componente no teste de estabilidade a 25 ± 5 °C e centrifugação a 8000 rpm, 25 °C e 30 min

