

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo da Cristalização de Parafinas por Espectroscopia  
de RMN em Temperaturas Variáveis**

**Débora Ker Palomino**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2015**

Débora Ker Palomino

Estudo da Cristalização de Parafinas por Espectroscopia de RMN em  
Temperaturas Variáveis

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química, na área de Química do Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Jair C. C. Freitas

**VITÓRIA**  
**2015**

# Estudo da Cristalização de Parafinas por Espectroscopia de RMN em Temperaturas Variáveis

Débora Ker Palomino

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 13/03/2015 por:

---

**Prof. Dr. Jair C. C. Freitas**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

**Prof. Dr. Eustáquio V. R. Castro**  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

**Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto**  
Universidade Federal do Espírito Santo

---

**Prof. Dr. Tito J. Bonagamba**  
Universidade São Paulo

**Universidade Federal do Espírito Santo**  
Vitória, Março de 2015

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, a quem posso chamar de Pai. A Ele toda honra e gratidão.

Ao meu amado esposo Juan, melhor amigo que esteve ao meu lado do início ao fim deste trabalho. Agradeço por seu imenso incentivo, apoio e compreensão.

Aos meus pais Weber e Vânia que me formaram como pessoa, sempre me incentivando nas escolhas que tomei.

Aos meus irmãos, Lídia, Quésia e Pedro por serem essas pessoas maravilhosas que me deram forças nos momentos de desânimo e alegria em tantos outros.

Ao Prof. Jair, pela orientação tão atenciosa e paciente, capacidade de ensinar e transmitir seus conhecimentos. Agradeço por todas as discussões e ideias, e principalmente, por ser este excelente profissional servindo de inspiração para mim.

Aos amigos do grupo de RMN, Renzo Silva, Emanuele e Christiane pelas discussões e assistência que muito contribuiu para minha formação e aprendizado.

Aos amigos do LMC, Mariana, Daniel, Gustavo e Thierry.

Ao Prof. Eustáquio Vinícius de Castro pela grande oportunidade de poder trabalhar no LabPetro.

A todo o pessoal do LabPetro que de alguma forma participaram deste trabalho, tanto pela realização das análises, quanto pela amizade.

Ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Aos amigos que fiz durante este Mestrado em Química.

E a todos aqueles que participaram desta conquista comigo.

“Ainda que eu tenha o dom de profecia e saiba todos os mistérios e todo o conhecimento, e tenha uma fé capaz de mover montanhas, se não tiver amor, nada serei. O amor nunca perece; mas as profecias desaparecerão, as línguas cessarão, o conhecimento passará. Quando, porém, vier o que é perfeito, o que é imperfeito desaparecerá.”

(1 Co 13:2,8 e 10, NVI)

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Exemplos de A) <i>n</i> -parafinas; B) parafinas cíclicas e C) compostos aromáticos. ....	19
<b>Figura 2.</b> Composição química de um petróleo típico [12]. ....	20
<b>Figura 3.</b> Exemplos de estruturas de componentes que formam as ceras de petróleo. ....	24
<b>Figura 4.</b> Quantização da componente z do momento angular de spin nuclear para $I = \frac{1}{2}$ . [26].....	30
<b>Figura 5.</b> Separação nuclear de Zeeman para um núcleo de $I = \frac{1}{2}$ e a dependência da intensidade do campo magnético aplicado ( $B_0$ ) [adaptada da ref. [26]].....	31
<b>Figura 6.</b> Movimento de precessão de spin quando ocorre o fenômeno de ressonância ( $\nu \cong \nu_0$ ) [adaptada das ref. [24,29]] .....	32
<b>Figura 7.</b> (a) Diferença de população gera uma magnetização resultante ao longo do eixo z; (b) precessão da magnetização e representação da bobina ao longo do eixo x. [30].....	34
<b>Figura 8.</b> Diagrama vetorial da recuperação do vetor magnetização. [25] .....	35
<b>Figura 9.</b> Recuperação da magnetização longitudinal no eixo z até atingir o equilíbrio ( $M_z = M_0$ ). [25] .....	35
<b>Figura 10.</b> Diagrama da sequência de pulsos Inversão-recuperação usada para medir $T_1$ . [25] .....	36
<b>Figura 11.</b> Diagrama da sequência CPMG. [33] .....	37
<b>Figura 12.</b> Representação vetorial da magnetização durante a CPMG. ....	38
<b>Figura 13.</b> Amplitude dos ecos gerados durante o decaimento CPMG. [33].....	38
<b>Figura 14.</b> Variação de $T_1$ e $T_2$ em função do tempo de correlação. [24] .....	39
<b>Figura 15.</b> Efeito da irradiação sobre uma linha com alargamento inomogêneo e homogêneo. [26] .....	40
<b>Figura 16.</b> Fatores de forma para um tubo de RMN cujo fundo está em várias profundidades (14, 16, 18 e 20 mm) abaixo do centro da bobina receptora. ....	45
<b>Figura 17.</b> Identificação dos grupos $CH_n$ em parafinas lineares. ....	47
<b>Figura 18.</b> Amostras de parafina comercial (a) e petróleo parafínico (b).....	51

<b>Figura 19.</b> Efeito do gradiente térmico no interior da amostra de parafina comercial. .....	53
<b>Figura 20.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ do etilenoglicol em diferentes temperaturas (a); curva de calibração da temperatura (b).....	53
<b>Figura 21.</b> Comparação entre os espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ registrados para a parafina comercial nas condições indicadas. ....	56
<b>Figura 22.</b> Curva de DSC registrada para a parafina.....	58
<b>Figura 23.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ de uma amostra de parafina comercial em diferentes temperaturas. ....	59
<b>Figura 24.</b> Deconvolução do espectro de RMN de $^1\text{H}$ obtido na temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra de parafina comercial. ....	60
<b>Figura 25.</b> Variação da intensidade do sinal de RMN de $^1\text{H}$ em função da temperatura para a parafina comercial.....	61
<b>Figura 26.</b> Deslocamento químico referente aos sinais 1 e 4 obtidos por deconvolução do espectro de RMN de $^1\text{H}$ da parafina comercial em função da temperatura. ....	62
<b>Figura 27.</b> Variação das larguras a meia altura dos sinais 1 e 4 do espectro de RMN de $^1\text{H}$ em função da temperatura para a parafina.....	63
<b>Figura 28.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ de a amostra de parafina comercial em diferentes temperaturas. ....	64
<b>Figura 29.</b> Espectros de RMN de $^{13}\text{C}$ para o petróleo e parafina em $80\text{ }^\circ\text{C}$ . ....	65
<b>Figura 30.</b> Curva de DSC registrada para petróleo.....	65
<b>Figura 31.</b> Espectros de RMN de $^1\text{H}$ da amostra de petróleo em diferentes temperaturas.....	66
<b>Figura 32.</b> Deconvolução do espectro de RMN de $^1\text{H}$ obtido na temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$ para a amostra de petróleo. ....	67
<b>Figura 33.</b> Variação da intensidade total do sinal de RMN de $^1\text{H}$ em função da temperatura para o petróleo.....	68
<b>Figura 34.</b> Deslocamento químico referente aos sinais 1 e 2 obtidos por deconvolução do espectro de RMN de $^1\text{H}$ do petróleo em função da temperatura. ....	69
<b>Figura 35.</b> Variação das larguras a meia altura dos sinais 1 e 2 do espectro de RMN de $^1\text{H}$ em função da temperatura para o petróleo.....	69
<b>Figura 36.</b> Variação de $T_1$ e $T_2$ com a temperatura para o petróleo (RMN de $^1\text{H}$ )....	70

**Figura 37.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra de petróleo em diferentes temperaturas.....71

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Composição elementar média de um petróleo cru típico (% em peso).....	18
<b>Tabela 2.</b> Frações típicas obtidas do petróleo cru.....	20
<b>Tabela 3.</b> Classificação do petróleo de acordo com a composição química.....	21
<b>Tabela 4.</b> Classificação do petróleo segundo o °API por diferentes órgãos .....	22
<b>Tabela 5.</b> Ponto de Fusão de algumas <i>n</i> -parafinas.....	23
<b>Tabela 6.</b> Composição e propriedades de ceras parafínicas e microcristalinas .....	25
<b>Tabela 7.</b> Propriedades de alguns núclídeos de interesse para RMN.....	33
<b>Tabela 8.</b> Fatores de forma teóricos para amostras selecionadas .....	44
<b>Tabela 9.</b> Caracterização físico-química do petróleo utilizado. ....	51

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API – *American Petroleum Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

CP – Polarização cruzada (do inglês, *cross polarization*)

CPMG – Carr-Purcell-Meiboom-Gill

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial (do inglês “*Differential Scanning Calorimetry*”)

DSS –

FID – Decaimento livre de indução (do inglês “*free induction decay*”)

FWHM – Largura a meia altura (do inglês “*full width at half maximum*”)

GLP – Gás liquefeito de petróleo

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada

LabPetro – Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologias para Análises de Petróleo

LB – Constante de alargamento (do inglês “*line broadening*”)

LMC – Laboratório de Materiais Carbonosos e Cerâmicos

MAS – Rotação em torno do ângulo mágico (do inglês “*magic angle spinning*”)

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

RF – Radiofrequência

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

TIAC – Temperatura inicial de aparecimento de cristais

TMS – Tetrametilsilano

## LISTA DE SÍMBOLOS

$\theta$  - Ângulo de nutação

$k_B$  - Constante de Boltzmann

$h$  - Constante de Planck

$\hbar$  - Constante de Planck dividida por  $2\pi$

$\delta$  - Deslocamento químico

$\Delta E$  - Diferença de energia entre os estados de spin nuclear

$E$  - Energia de um estado de spin nuclear

$\omega_0$  - Frequência angular de Larmor

$B_0$  - Intensidade do campo magnético estático

$B_1$  - Intensidade do campo magnético oscilante

$L$  - Momento angular de spin nuclear

$\mu$  - Momento magnético nuclear

$m_I$  - Número quântico de spin nuclear

ppm - Partes por milhão

$n_\alpha$  - População de partículas no estado de menor energia  $\alpha$

$n_\beta$  - População de partículas no estado de menor energia  $\beta$

% - Porcentagem

$\rho$  - Razão entre a densidade específica do petróleo e a densidade específica da água a 60 °F

$\gamma$  - Razão magnetogírica

$I$  - Spin nuclear

$T$  - Temperatura absoluta em Kelvin

$\tau_p$  - Tempo de duração do pulso

$\tau$  - Tempo de espera entre os pulsos de 90° e 180°

$T_1$  - Tempo de relaxação longitudinal

$T_2$  - Tempo de relaxação transversal

## RESUMO

A cristalização e formação de depósitos parafínicos é um problema operacional crítico na indústria do petróleo em todo o mundo e provoca grandes perdas econômicas na recuperação do óleo. São muitos os estudos que têm sido realizados para desenvolver modelos termodinâmicos de previsão da precipitação de parafinas, sendo que boa parte deles utilizam a ressonância magnética nuclear (RMN) em alto ou baixo campo magnético juntamente com outras técnicas como calorimetria exploratória diferencial (DSC), análise elementar e cromatografia gasosa para caracterizar a fase sólida formada a partir do petróleo. Este trabalho busca um maior entendimento da cristalização de ceras parafínicas por meio de experimentos de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  conduzidos em temperaturas variáveis, o que pode auxiliar na previsão e remediação dos problemas causados pela sua deposição nas linhas de escoamento da produção. Para isso, o estudo desse fenômeno foi conduzido inicialmente em amostras de parafina comercial e, posteriormente, em uma amostra de petróleo parafínico com variação de temperatura sem extrair a fase sólida, garantindo a não interferência de solventes que podem influenciar no processo de cristalização. A metodologia desenvolvida demonstrou ser útil para determinar a temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), sendo obtida uma boa concordância com os resultados de DSC para a parafina comercial e petróleo. O registro de espectros em diferentes temperaturas permitiu também a identificação das variações de intensidade e largura de linha dos sinais associados aos diferentes grupos químicos presentes nos materiais estudados.

**Palavras-chave:** Parafinas. Cristalização. Petróleo. RMN. TIAC.

## ABSTRACT

The crystallisation and formation of paraffin deposits is a critical operational problem for the petroleum industry around the world because it causes significant economic losses in oil recovery. Many studies have been performed to develop thermodynamic models for the prediction of paraffin precipitation, and the majority of them employ nuclear magnetic resonance (NMR) with a high or low magnetic field, along with other techniques, such as differential scanning calorimetry (DSC), elemental analysis and gas chromatography, to characterise the solid phase formed from petroleum. This study attempts to better understand paraffinic wax crystallisation using  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy experiments performed at various temperatures, which may assist the prediction and remediation of the problems caused by its deposition in production flow lines. Hence, the study of this phenomenon was initially conducted with commercial paraffin samples and, later, with a paraffinic petroleum sample with temperature variation without extracting the solid phase, preventing the interference of solvents that can influence the crystallisation process. The developed methodology proved to be useful for the determination of the wax appearance temperature (WAT), in accordance with the DSC results for commercial paraffin and petroleum. The spectra at different temperatures also allowed the identification of the variations in the line intensity and width of the signals associated with the different chemical groups present in the studied materials.

*Keywords:* Paraffins. Crystallisation. Petroleum. NMR. WAT.

# SUMÁRIO

1. Introdução.....	15
1.1. Petróleo .....	18
1.2. Parafinas.....	22
1.2.1. Aspectos Gerais .....	22
1.2.2. Ceras de petróleo .....	24
1.3. Ressonância Magnética Nuclear.....	29
1.3.1. Relaxação longitudinal.....	35
1.3.2. Relaxação transversal .....	36
1.3.3. Alargamento homogêneo e inhomogêneo .....	39
1.3.4. Efeito da temperatura no deslocamento químico .....	41
1.3.5. Efeito da suscetibilidade magnética no deslocamento químico.....	42
1.4. A RMN nos estudos de parafinas.....	46
2. Objetivos.....	50
3. Metodologia .....	51
3.1. Materiais .....	51
3.2. Métodos .....	51
3.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	51
3.2.2. RMN de $^1\text{H}$ e $^{13}\text{C}$ .....	52
4. Resultados e Discussão.....	56
4.1. Espectros comparativos – parafina comercial .....	56
4.2. Experimentos RMN VT – parafina comercial.....	57
4.3. Experimentos RMN VT – petróleo parafínico .....	64
5. Conclusão.....	72
6. Referências.....	73

## 1. INTRODUÇÃO

Atualmente, aproximadamente 30% da produção de petróleo e gás no mundo são provenientes de bacias sedimentares submersas nas mais diversas províncias submarinas. Dentre elas estão as importantes bacias localizadas no Golfo do México (EUA), Mar do Norte (Europa) e Bacia de Campos (Brasil) [1].

Diante das dificuldades em encontrar campos de petróleo em terra, capazes de elevar significativamente a produção e tornar o Brasil menos dependente da importação, a PETROBRAS decidiu iniciar explorações no mar, no início da segunda metade dos anos 1960, como já vinha ocorrendo desde as primeiras décadas do século XX nos litorais marítimos da Califórnia e do Golfo do México. A primeira atividade de exploração de petróleo *offshore* teve início em 1968 no Campo Guaricema, na Bacia de Sergipe. Ainda com a descoberta de novos campos, a atividade neste segmento tinha pouca relevância dentro da PETROBRAS, uma vez que a importação do petróleo era ainda muito mais barata [1,2].

A partir de 1973, com as mudanças nas atividades de planejamento energético no mundo advindas com a primeira crise do petróleo e seu consequente aumento de preço, a PETROBRAS intensificou seus gastos em P&D nas atividades de exploração e produção, antes mais direcionados para a área do refino. A viabilização da produção *offshore* no Brasil ocorreu ao final da década de 70, impulsionada pela segunda crise do petróleo. Dessa forma, nos cinco primeiros anos da década de 80 a produção em bacias marítimas ultrapassou a produção *onshore* [1].

Com a revelação dos primeiros campos de petróleo na Bacia de Campos (1974-1976), todos com mais de 400 metros de profundidade, começou a se descortinar, em bases objetivas, a possibilidade de se produzir petróleo em volumes capazes de viabilizar a autossuficiência brasileira na produção. [2]

Nos anos e décadas seguintes, o avanço das explorações em águas crescentemente profundas, apoiado por intensos processos de formação de recursos humanos, de realização de pesquisas e por amplos programas de capacitação tecnológica, levou ao firme crescimento das reservas na costa brasileira, que culminou com o início de

uma nova era pela descoberta de novas reservas gigantes de petróleo na camada geológica do pré-sal a partir de 2006. Localizadas na Bacia de Santos, estendem-se por 800 quilômetros da costa brasileira (do Espírito Santo até Santa Catarina) e distam mais de 250 quilômetros do litoral, a 7 mil metros de profundidade – são as reservas mais profundas descobertas até agora em qualquer parte do mundo. [2,3]

Como resultado de mais de 40 anos de explorações, descobertas e inovações tecnológicas nas bacias sedimentares marítimas brasileiras, a PETROBRAS ocupa o primeiro lugar na produção de petróleo em águas profundas e ultraprofundas, com 22% do total mundial. [2]

Juntamente com estes progressos vieram também vários desafios financeiros, logísticos e técnicos a serem enfrentados na produção de petróleo e gás *offshore* em águas profundas e ultraprofundas. Dentre eles pode-se citar a possibilidade de deposição de parafinas, hidratos e asfaltenos nas superfícies internas das grandes linhas de fluxos e *risers* que irão conduzir os hidrocarbonetos do pré-sal desde os poços até as plataformas, podendo restringir ou obstruir a passagem de gás e petróleo. [2,3]

A precipitação e deposição de ceras parafínicas com alto peso molecular é um problema operacional crítico na indústria do petróleo em todo o mundo e provoca grandes perdas econômicas na recuperação do óleo. [4,5] Elas custam anualmente bilhões de dólares em virtude dos gastos com produtos químicos, menor utilização da capacidade e fechamento de poços, redução da produção, falha de equipamentos e bloqueio de linhas, entre outros. [6] Desse modo, os petróleos parafínicos e suas características têm se tornado foco mundial de pesquisas e estudos, sendo de suma importância a compreensão aprofundada do fenômeno de cristalização de parafinas para buscar soluções técnica e economicamente viáveis.

As ceras podem precipitar a partir de fluidos de petróleo quando as condições originais de equilíbrio são alteradas de modo que a sua solubilidade é reduzida. Assim, quando a temperatura do óleo cai abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), ocorrerá a precipitação desses compostos e a possível formação de depósitos no reservatório ou nos oleodutos. Dependendo do fluido e do tipo de processo de

recuperação, o sólido depositado pode conter além de ceras, asfaltenos, óxidos, resinas, areia e água. [7] Esse fenômeno ocorre especialmente na produção *offshore*, onde o petróleo bruto sai do reservatório a uma temperatura de aproximadamente 60 °C e encontra baixas temperaturas no fundo do mar, cerca de 4 °C. [8] A melhor compreensão da composição do petróleo e dos hidrocarbonetos parafínicos presentes nos óleos brutos pode ajudar a enfrentar este problema, tanto de forma preventiva quanto de forma a fornecer remediação sempre que necessária. [9]

Este trabalho apresenta um estudo detalhado sobre a cristalização de parafinas utilizando experimentos de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em alto campo magnético com temperatura variável (VT, do inglês *variable-temperature*). Diferentemente de estudos da literatura envolvendo caracterização e desenvolvimento de modelos termodinâmicos de previsão da precipitação de parafinas derivadas de petróleo (referidos na seção 1.4), aqui reportamos a análise dos espectros de RMN registrados em função da temperatura para amostras de petróleo bruto ou parafina pura sem diluição em qualquer solvente. Se, por um lado, essa abordagem leva a espectros com inferior resolução espectral (em comparação com espectros de soluções, por exemplo), por outro ela torna possível o estudo *in situ* dos processos de cristalização das parafinas no material não influenciado pela ação de solventes. É ainda possível a investigação das alterações nas intensidades, deslocamentos químicos e larguras de linha dos picos associados a diferentes grupos químicos detectados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  registrados em diferentes temperaturas. Primeiramente, as análises foram realizadas em uma amostra de parafina comercial com o objetivo de obter um melhor entendimento sobre essas alterações espectrais em uma matriz menos complexa que o petróleo. Em seguida, como um primeiro passo para estudos de amostras reais de petróleo, os mesmos métodos foram utilizados para análise de um petróleo parafínico, com registro de espectros RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  e medidas de tempos de relaxação em diferentes temperaturas.

## 1.1. Petróleo

Segundo a definição dada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM, 2005) [10], petróleo é uma mistura de ocorrência natural que consiste de hidrocarbonetos, geralmente em estado líquido, a qual pode incluir compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos.

A palavra petróleo, derivada do latim *petra* e *oleum*, significa literalmente óleo de pedra e refere-se aos hidrocarbonetos que ocorrem amplamente em rochas sedimentares na forma de gases, líquidos, semissólidos ou sólidos. Devido à diversa gama de constituintes e proporções, o petróleo apresenta variadas propriedades físicas, bem como cores que podem variar de amarelo-claro até preto [11,12].

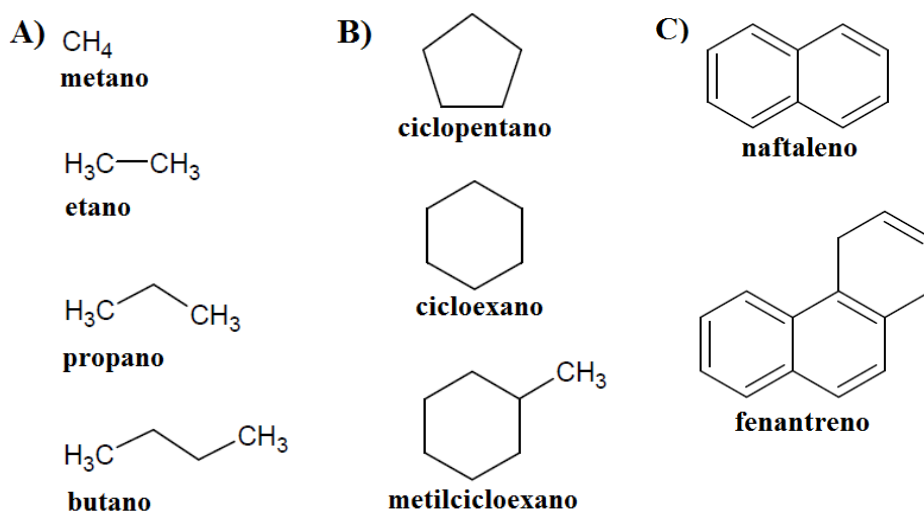
Em termos de sua composição elementar, o carbono constitui-se como elemento majoritário, enquanto que os teores de hidrogênio e heteroátomos são responsáveis pela maioria das diferenças encontradas em cada petróleo. Também podem ocorrer traços de metais, principalmente níquel e vanádio, na forma de sais de ácidos orgânicos. A partir da Tabela 1 pode-se observar que a alta porcentagem de carbono e hidrogênio demonstra que os hidrocarbonetos são os principais constituintes do petróleo e os não-hidrocarbonetos (compostos por moléculas orgânicas complexas contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais) são considerados impurezas pela perspectiva da indústria petrolífera [12].

**Tabela 1.** Composição elementar média de um petróleo cru típico (% em peso) [12].

Hidrogênio	11 – 14%
Carbono	83 – 87%
Enxofre	0,06 – 8%
Nitrogênio	0,11 – 1,7%
Oxigênio	0,1 – 2%
Metais	até 0,3%

Os hidrocarbonetos saturados formam o maior grupo de moléculas no petróleo. Conhecidos também como alcanos ou parafinas são formados de átomos de carbono

unidos somente por ligações simples e ao maior número possível de átomos de hidrogênio, podem ser constituídos de cadeias lineares (*n*-parafinas), ramificadas (isoparafinas) ou cíclicas (cicloparafinas<sup>i</sup>). Outro tipo de hidrocarbonetos são os aromáticos, presentes em menores teores. Estes por sua vez são compostos que contêm um ou mais anéis de benzeno em sua estrutura, tais como o naftaleno e o fenantreno. A Figura 1 ilustra alguns exemplos de hidrocarbonetos saturados e aromáticos [12].

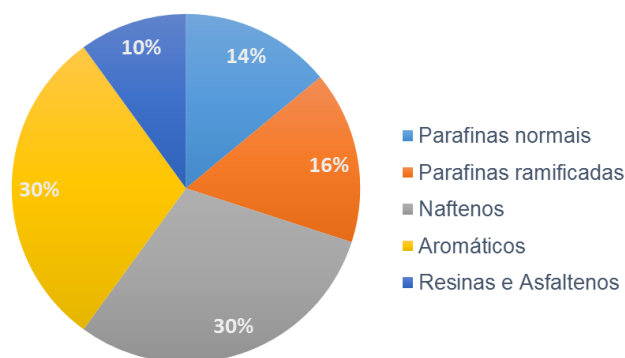


**Figura 1.** Exemplos de A) *n*-parafinas; B) parafinas cíclicas e C) compostos aromáticos.

Dentro do grupo dos não-hidrocarbonetos tem-se dois tipos de constituintes principais: as resinas e os asfaltenos, os quais são moléculas grandes, com altas massas molares e presença de enxofre, oxigênio, nitrogênio, dentre outros elementos em sua estrutura. Os asfaltenos estão dispersos no petróleo na forma coloidal, são sólidos escuros e não-voláteis, em contraposição às resinas que são muito solúveis, líquidos pesados ou sólidos pastosos e muito voláteis [11,12].

O gráfico da Figura 2 apresenta a composição destes principais grupos em um petróleo típico [12].

<sup>i</sup> Na indústria do petróleo, as cicloparafinas são comumente conhecidas como naftenos.



**Figura 2.** Composição química de um petróleo típico [12].

Em operações de refino, os petróleos brutos são submetidos a destilação fracionada pela qual eles são separados em diferentes frações de acordo com o intervalo de ponto de ebulição dos compostos e sua utilização final (Tabela 2).

**Tabela 2.** Frações típicas obtidas do petróleo cru [12].

Fração	Temperatura de ebulição (°C)	Composição aproximada	Usos
Gás residual	-	C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	Gás combustível
Gás liquefeito de petróleo (GLP)	Até 40	C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	Gás combustível engarrafado, uso doméstico e industrial
Gasolina	40 – 175	C <sub>5</sub> – C <sub>10</sub>	Combustível para motores, solventes
Querosene	175 – 235	C <sub>11</sub> – C <sub>12</sub>	Iluminação, combustível de aviões a jato
Gasóleo leve	235 – 305	C <sub>13</sub> – C <sub>17</sub>	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305 – 400	C <sub>18</sub> – C <sub>25</sub>	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400 – 510	C <sub>26</sub> – C <sub>38</sub>	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C <sub>38+</sub>	Asfalto, piche, impermeabilizantes

Devido à ampla variedade de constituintes orgânicos e propriedades do petróleo cru, exibida não apenas em óleos advindos de diferentes campos, mas também de diferentes profundidades em um mesmo poço, existem na literatura diferentes sistemas de classificação. Serão mencionados neste trabalho apenas os mais usuais.

Quanto à composição química do petróleo, uma classificação amplamente usada divide-o em diferentes classes: parafínica, naftênica, parafínico-naftênica, aromática intermediária, aromático-naftênica e aromático-asfáltica Tabela 3 [11,12].

**Tabela 3.** Classificação do petróleo de acordo com a composição química [12].

<b>Classes</b>	<b>Composição</b>
Parafínica	≥ 75% de parafinas e até 10% de resinas e asfaltenos
Naftênica	≥ 70% de naftenos
Parafínico-naftênica	50-70% de parafinas, 25-40% de naftenos e 5-15% de resinas e asfaltenos
Aromática intermediária	≥ 50% de hidrocarbonetos aromáticos e 10-30% de resinas e asfaltenos
Aromático-naftênica	≥ 35% de naftenos e ≥ 25% de resinas e asfaltenos
Aromático-asfáltica	≥ 35% de resinas e asfaltenos

Outro sistema de classificação e nomenclatura comumente usados na indústria do petróleo descreve seus componentes como sendo [11,7]:

- a) *Parafinas*, hidrocarbonetos saturados com cadeias lineares (*n*-parafinas) ou ramificadas (isoparafinas).
- b) *Naftenos*, hidrocarbonetos saturados contendo um ou mais anéis, em que cada um pode conter cadeias laterais de parafinas.
- c) *Aromáticos*, hidrocarbonetos contendo um ou mais estruturas de anéis similares ao benzeno.

- d) *Resinas e asfaltenos*, não-hidrocarbonetos com estrutura base composta principalmente por anéis aromáticos (três ou mais) e um a três átomos de enxofre, oxigênio ou nitrogênio por molécula.

Quanto à densidade, os diferentes tipos de petróleo são classificados segundo uma graduação que vai de leves (menos densos) a extrapesados (mais densos). Essa classificação é convencionada de acordo com as normas do *American Petroleum Institute*, sendo por isso conhecida como “grau API”. Quanto menor a densidade do petróleo maior o °API e maior o seu valor comercial. O grau API é calculado a partir da Equação 1 abaixo:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (\text{Eq. 1})$$

onde  $\rho$  é a razão entre a densidade específica do petróleo e a densidade específica da água à mesma temperatura (60 °F) [13]. A classificação do petróleo depende dos valores de °API e varia entre alguns órgãos importantes do setor petrolífero, como pode ser visto na Tabela 4.

**Tabela 4.** Classificação do petróleo segundo o °API por diferentes órgãos [14].

Órgão	°API			
	Leve	Médio	Pesado	Extrapesado
Alberta Government/Canada	≥ 34	25 – 34	10 – 25	≤ 10
U. S. Department of Energy	≥ 35,1	25 – 35,1	10 – 25	≤ 10
OPEP	≥ 32	26 – 32	10,5 – 26	≤ 10,5
ANP	≥ 31,1	22,3 – 31,1	12 – 22,3	≤ 12

## 1.2. Parafinas

### 1.2.1. Aspectos Gerais

Em Química Orgânica, os hidrocarbonetos saturados são formados por compostos alifáticos ou alicíclicos. As estruturas lineares (*n*-parafinas) e as ramificadas (isoparafinas) possuem fórmula geral  $C_nH_{2n+2}$ , enquanto as cíclicas (cicloparafinas)

são representadas por  $C_nH_{2n}$ , com  $n \geq 3$  para anéis sem grupos substituintes. Estes compostos também são chamados de alcanos ou parafinas. Porém, é importante mencionar que na indústria do petróleo o termo parafina é usado de forma mais genérica e representa o depósito formado por parafinas, resinas, asfaltenos, sais, sulfetos, areia e água [15].

As parafinas são substâncias apolares ou fracamente polares, insolúveis em água e solventes com alta polaridade. Como indica a origem do nome em latim – *parum affinis* – que significa “pouca afinidade”, são compostos estáveis e praticamente não reagem com a maioria das substâncias em condições normais. Em altas temperaturas, podem reagir completamente na presença de excesso de gás oxigênio ou ar dando origem a  $H_2O$  e  $CO_2$  como produtos [15,16].

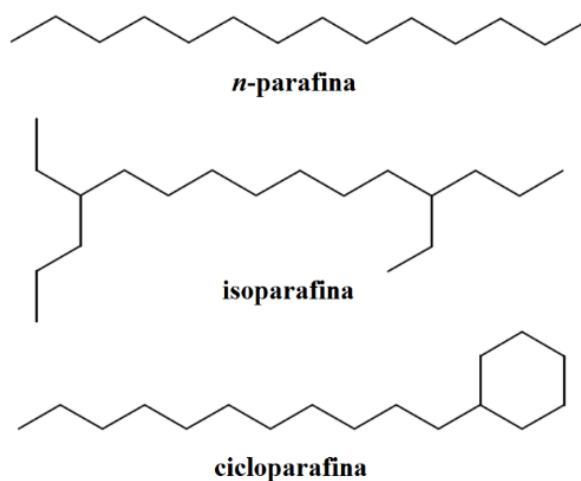
Em temperatura ambiente e pressão atmosférica, os quatro primeiros membros da série de *n*-parafinas (do metano ao *n*-butano) são gases, os próximos treze membros (do *n*-pentano ao heptadecano) são líquidos, e os membros seguintes são sólidos. As *n*-parafinas puras apresentam variações suaves e graduais em suas propriedades físicas conforme mostrado na Tabela 5 [16].

**Tabela 5.** Ponto de Fusão de algumas *n*-parafinas [17].

<b>Nº de átomos de Carbono</b>	<b>Ponto de Fusão (°C)</b>	<b>Nº de átomos de Carbono</b>	<b>Ponto de Fusão (°C)</b>
1	-182	11	-26
2	-183	12	-10
3	-188	13	-5
4	-138	14	6
5	-130	15	10
6	-95	20	36
7	-91	30	66
8	-57	40	82
9	-54	50	92
10	-30	60	99

### 1.2.2. Ceras de petróleo

De acordo com Srivastava et al. (1993) [18], as ceras de petróleo são misturas complexas de *n*-parafinas, isoparafinas e cicloparafinas (Figura 3) com número de carbono entre 18 a 65 aproximadamente. Há duas classes gerais de ceras de petróleo, uma é composta principalmente de *n*-parafinas que cristalizam em grandes placas planas (estruturas macrocristalinas) e são referidas como ceras parafínicas. A outra é composta principalmente de cicloparafinas e isoparafinas que cristalizam como agulhas pequenas e são referidas como ceras microcristalinas.



**Figura 3.** Exemplos de estruturas de componentes que formam as ceras de petróleo.

A Tabela 6 mostra uma comparação da composição e de algumas propriedades das ceras parafínicas e microcristalinas disponíveis comercialmente dada por Gilby (1983) [19].

As ceras de alto peso molecular são caracterizadas por sua baixa solubilidade na maioria dos solventes de bases parafínicas, naftênicas, aromáticas e outros solventes oleosos em temperatura ambiente. No entanto, nas temperaturas do reservatório em que se encontra o petróleo (60 a 70 °C), a solubilidade destes compostos é suficientemente alta para mantê-las dissolvidas na mistura [20].

**Tabela 6.** Composição e propriedades de ceras parafínicas e microcristalinas (adaptada da ref. [19]).

	<b>Ceras Parafínicas</b>	<b>Ceras Microcristalinas</b>
<i>n</i> -parafinas (%)	80 – 95	0 – 15
Isoparafinas (%)	2 – 15	15 – 30
Naftenos (%)	2 – 8	65 – 75
Ponto de fusão (°C)	50 – 65	60 – 90
Peso molecular médio	350 – 430	500 – 800
Números de Carbonos	18 – 36	30 – 60
Grau de cristalinidade (%)	80 – 90	50 – 65

A redução da temperatura é a causa mais comum da deposição de parafinas. O resfriamento do fluido advindo do reservatório pode ocorrer ao longo do sistema de produção, podendo ser causado pela expansão do óleo e do gás; pelo desprendimento de moléculas voláteis da solução; pela radiação de calor liberada pelo fluido à medida que este sobe pelo poço; pela injeção de água ou outros fluidos de perfuração a temperaturas abaixo da que se encontra o reservatório ou pelo escoamento do petróleo através de instalações em baixas temperaturas [7].

Normalmente, mudanças na pressão têm um efeito pequeno nas temperaturas de precipitação das ceras, no entanto, alterações na composição original de equilíbrio dos fluidos pode resultar na diminuição da sua solubilidade. Sabe-se que os componentes leves em um petróleo cru atuam como bons solventes para as ceras. A liberação do gás dissolvido devido à diminuição na pressão tem demonstrado aumentar o ponto de névoa (TIAC) do óleo [7,21].

É importante destacar que a precipitação das ceras não necessariamente conduz à deposição nos oleodutos. Cristais individuais tendem a dispersarem-se no fluido ao invés de depositarem-se na superfície. Se o número de cristais tornar-se grande o suficiente ou se outros materiais que contribuem para a nucleação, como por exemplos alfatenos, resíduos de corrosão ou argila estiverem presentes, os cristais

podem aglomerar-se em partículas maiores. Estas, por sua vez, podem separar-se do fluido e formar depósitos sólidos [7].

A formação do depósito sólido é composta por dois estágios distintos: a nucleação e o crescimento dos cristais. Quando a temperatura do fluido é reduzida até abaixo da TIAC as moléculas de cera formam aglomerados que ao atingirem um tamanho crítico tornam-se estáveis. A estes aglomerados dá-se o nome de núcleos e ao processo de formação de nucleação. Uma vez que os núcleos são formados e a temperatura permanece abaixo da TIAC, o processo de crescimento dos cristais ocorre com mais moléculas sendo incorporados à estrutura lamelar [22].

A nucleação é descrita como homogênea ou heterogênea. A primeira ocorre em líquidos que não estão contaminados com outros materiais de nucleação. Neste caso, o desenvolvimento do fenômeno é dependente do tempo. A segunda ocorre quando há uma distribuição de material de nucleação em todo o líquido. Se houverem partículas suficientes que contribuam para a nucleação heterogênea, esta pode ocorrer de maneira quase instantânea [22].

A cristalização de ceras no petróleo cru pode causar três problemas principais: aumento da viscosidade do fluido, o que conduz a perdas de pressão; estresse de alto rendimento para reiniciar o fluxo; e deposição de cristais nas superfícies das instalações da linha de transporte [6].

O aumento de viscosidade induzido pela precipitação das parafinas (ou ceras) e a deposição destas são a principal causa das quedas de pressão nas linhas de fluxo. Por sua vez, estas perdas de pressão levam a baixas taxas de fluxos que tornam as condições para deposição ainda mais favoráveis. Em casos extremos a pressão de bombeamento pode exceder os limites do sistema e interromper totalmente o fluxo. Um problema relacionado a este fato é o estresse de alto rendimento para reiniciar o escoamento do fluido. Quando o petróleo é deixado em repouso nos dutos em temperaturas abaixo do seu ponto de fluidez, uma certa pressão é necessária para romper o gel formado e retomar o fluxo [6].

A deposição das ceras pode ser controlada ou removida por variados métodos que se enquadram em três categorias principais:

- ✓ **Térmicos.** Devido a precipitação ser extremamente dependente da temperatura, os métodos térmicos podem ser muito eficazes para prevenir ou eliminar problemas causados pela deposição de das ceras parafínicas. Os métodos de prevenção incluem aquecimento elétrico ou passagem de vapor pelas linhas de fluxo em conjunto com isolamento térmico.

Os métodos térmicos para remoção dos depósitos incluem tratamento com óleo quente e com água quente. Este último não é capaz de fornecer os efeitos de solvatação que o tratamento com óleo quente pode, sendo assim surfactantes são muitas vezes adicionados para auxiliar a dispersão da cera na fase aquosa. O tratamento com óleo quente é um dos métodos mais populares de remoção dos depósitos. A cera é fundida e dissolvida no óleo aquecido, o que permite que ela seja distribuída pelo poço e superfícies do sistema de produção. Ceras de maior peso molecular tendem a depositar-se na extremidade inferior de alta temperatura do poço. As frações com pesos moleculares menores depositam-se à medida que a temperatura diminui para partes superiores do poço, que recebem mais calor durante o tratamento [23].

- ✓ **Químicos.** Os tipos de produtos químicos para tratamento dos depósitos de parafina incluem solventes, modificadores de cristal, dispersantes e surfactantes.

Os solventes podem ser usados para tratar a deposição e também podem ser aplicados para remediar danos na formação.

Os modificadores de cristal atuam em um nível molecular para minimizar a tendência das moléculas de cera irem para a rede e formar uma estrutura de treliça dentro do óleo. Estas substâncias são eficazes em concentrações de partes por milhão, ao contrário do tratamento com óleo quente e solventes, que devem ser aplicados em grandes volumes.

Os dispersantes são substâncias que quebram a cera depositada em partículas suficientemente pequenas para serem reabsorvidas na corrente de óleo. Estes produtos são usados em baixas concentrações em solução aquosa, tornando o seu uso seguro e barato.

Surfactantes são agentes tensoativos que podem ser utilizados como inibidores de deposição ou podem atuar como agentes de solubilização de materiais de nucleação no óleo [23].

- ✓ **Mecânicos.** A passagem de *pigs* pelas linhas é um método frequentemente usado na indústria. Os dispositivos são altamente sofisticados e vão desde simples projéteis a equipamentos de telemetria [23]. Eles são impulsionados pelo próprio fluido e possuem a função de limpar internamente os dutos, remover dos sólidos, separar os produtos dissimilares, dentre outras.

Raspadores também são extensivamente usados para remover os depósitos de ceras nos tubos, porque podem ser econômicos e causar danos mínimos na formação. Eles podem ser ligados a unidades de redes fixas ou a hastes de bombeio [7].

Outros métodos incluem o uso de abrasivos, cortadores ou hidrojetos. Todos os meios citados possuem restrições quanto ao uso em águas profundas.

### 1.3. Ressonância Magnética Nuclear

As substâncias analisadas em RMN são compostas de moléculas, que por sua vez são agregados de átomos formados por elétrons e núcleos. Cada núcleo atômico possui quatro propriedades físicas importantes: massa, carga elétrica, magnetismo e spin. As duas últimas são fundamentais para o estudo do fenômeno de ressonância magnética e proporcionam aos cientistas uma excelente ferramenta para investigar microscopicamente diferentes amostras químicas. O magnetismo de um núcleo implica em sua interação com campos magnéticos, como pequenas barras magnéticas e o spin nuclear, vagamente falando, indica que o núcleo atômico comporta-se como se estivesse girando no espaço semelhante a um pequeno planeta [24].

De acordo com a Mecânica Quântica os núcleos atômicos possuem um valor particular de número quântico de spin nuclear, comumente denominado spin nuclear ( $I$ ), sendo este podendo ser zero, inteiro ou semi-inteiro. Apenas núcleos com números pares de prótons e/ou números pares de nêutrons possuem spin nuclear diferente de zero e irão comportar-se como pequenas barras magnéticas. Por outro lado, núcleos com spin nuclear igual a zero não podem ser detectados por RMN [25].

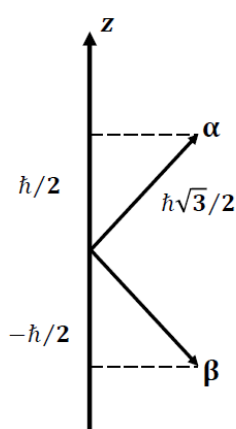
A existência de núcleos atômicos com momento angular que supostamente comportavam-se como pequenos imãs foi sugerida pela primeira vez por Pauli em 1924 [26]. Ao contrário do que se pode pensar, este momento angular é proveniente do spin, uma propriedade intrínseca da partícula, e não é produzido pela sua rotação. O momento angular associado ao spin nuclear é quantizado, ou seja, a sua magnitude é quantizada ( $I$  apenas assume valores restritos) e a orientação associada a ele também é quantizada. Sendo assim, o módulo do momento angular de spin nuclear ( $\vec{L}$ ) pode ser expresso por:

$$L = [I(I + 1)]^{1/2} \hbar \quad (\text{Eq. 2})$$

onde  $\hbar$  ( $\cong 1,054 \times 10^{-34}$  J.s) é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Para um eixo arbitrário  $z$ , somente determinadas componentes  $L_z$  são permitidas:

$$L_z = m_I \hbar \quad (\text{Eq. 3})$$

onde  $m_I$  é o número quântico associado à componente  $z$  do momento angular que assume valores entre  $-I$  e  $+I$ , em etapas inteiras com unidades de  $\hbar$ . Por isso diz-se que é o número quântico  $I$  quem determina o momento angular nuclear e comumente identifica-se de maneira genérica o próprio número  $I$  como spin nuclear [26,27]. Cada valor de  $m_I$  corresponde a um estado de spin nuclear e o número total de possibilidades de estados é igual a  $2I + 1$ . Tomando como exemplo o  $^1\text{H}$  com  $I$  igual a  $\frac{1}{2}$  e  $m_I$  igual a  $-\frac{1}{2}$  e  $+\frac{1}{2}$ , tem-se apenas dois níveis de energia com a seguinte representação vetorial ilustrada na Figura 4:



**Figura 4.** Quantização da componente  $z$  do momento angular de spin nuclear para  $I = \frac{1}{2}$ . [26]

Da mesma forma que os núcleos atômicos possuem spin nuclear, eles também possuem um magnetismo intrínseco, o qual é responsável pelo aparecimento do momento magnético nuclear ( $\vec{\mu}$ ), sendo este proporcional ao momento angular de spin:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (\text{Eq. 4})$$

onde  $\gamma$  é a razão magnetogírica, uma constante para cada nuclídeo, podendo ser positiva para a maior parte deles ou negativa para alguns, como por exemplo  $^{15}\text{N}$  e  $^{17}\text{O}$ . Como tratam-se de vetores paralelos, o momento magnético nuclear e o momento angular de spin possuem mesmo sentido quando  $\gamma > 0$  ou sentido oposto quando  $\gamma < 0$ . [24,26]

Na presença de um campo magnético, os estados de spin nuclear não são degenerados, porém, um estado é mais estável do que o outro. Matematicamente, a

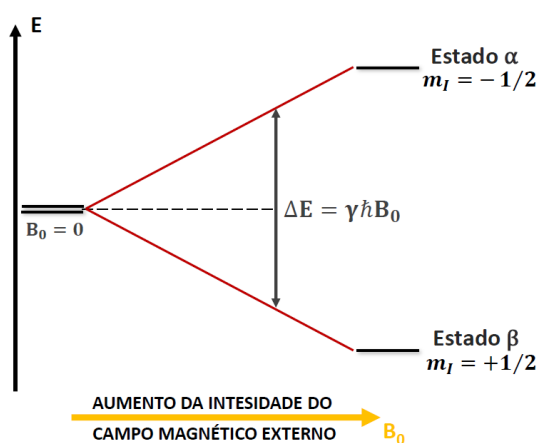
energia de cada estado de spin é diretamente proporcional ao valor de  $m_I$  e da intensidade do campo magnético estático,  $B_0$  (que possui energia quantizada em unidades de  $(\gamma\hbar B_0)/2\pi$ ), segundo a Equação 5: [28]

$$E = -\mu B_0 \text{ ou } E = -m_I \gamma \hbar B_0 \quad (\text{Eq. 5})$$

Para o caso de núcleos com spin nuclear igual a  $\frac{1}{2}$ , a diferença de energia entre os estados de spin é dada por:

$$\Delta E = \gamma \hbar B_0 \quad (\text{Eq. 6})$$

A separação entre os níveis energéticos é chamada de separação nuclear de Zeeman, e constitui a base da espectroscopia de ressonância magnética nuclear. A Figura 5 esboça os níveis nucleares de Zeeman para núcleos com  $I = \frac{1}{2}$  em função do campo magnético aplicado.

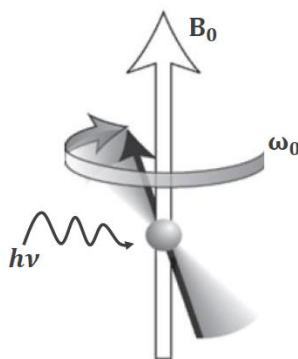


**Figura 5.** Separação nuclear de Zeeman para um núcleo de  $I = \frac{1}{2}$  e a dependência da intensidade do campo magnético aplicado ( $B_0$ ) [adaptada da ref. [26]]

Um conjunto de núcleos atômicos de uma amostra na ausência de um campo magnético estático tem distribuição isotrópica dos momentos magnéticos. Porém, quando um campo magnético é aplicado o vetor do momento magnético inicia um movimento em torno do campo chamado de precessão, o qual mantém um ângulo constante entre  $\mu$  e  $B_0$ . Este movimento possui uma frequência característica chamada frequência de Larmor e é proporcional ao campo magnético estático conforme a Equação 7:

$$\omega_0 = \gamma B_0 \text{ (rad. s}^{-1}\text{)} \quad \text{ou} \quad \nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi} \text{ (Hz)} \quad (\text{Eq. 7})$$

O fenômeno de ressonância ocorre quando o núcleo é irradiado por uma onda de rádio com frequência ( $\nu$ ) igual à frequência de precessão de Larmor ( $\nu_0$ ), o que torna possível as transições de spin nuclear (Figura 6).



**Figura 6.** Movimento de precessão de spin quando ocorre o fenômeno de ressonância ( $\nu \cong \nu_0$ ) [adaptada das ref. [24,29]]

Conforme a Mecânica Quântica, processos de absorção da radiação e, conseqüentemente, transição de spin nuclear ocorrem, desde que haja excesso populacional de spins no estado de menor energia. A Equação 8 que relaciona a razão das populações de spins em cada estado é dada pela distribuição de Boltzmann:

$$\frac{n_\beta}{n_\alpha} = \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{Eq. 8})$$

onde  $n$  é a população de partículas em cada estado ( $\alpha$  é de menor energia e  $\beta$  de maior energia),  $T$  é a temperatura absoluta em Kelvin e  $k_B$  é a constante de Boltzmann. [28]

É importante comentar que a diferença das populações entre os dois estados de spin nuclear para o núcleo  $^1\text{H}$  é extremamente pequena, o que faz com que a técnica de RMN tenha baixa sensibilidade quando comparada a outras espectroscopias como Infravermelho e UV-visível. [25] Outros fatores como pequena razão magnetogírica ou alta temperatura também contribuem para diminuir a sensibilidade.

A Tabela 7 apresenta alguns núclídeos com propriedade e características importantes em RMN, tais como abundância natural, razão magnetogírica ( $\gamma$ ), spin ( $I$ ) e sensibilidade relacionada à  $^1\text{H}$ .

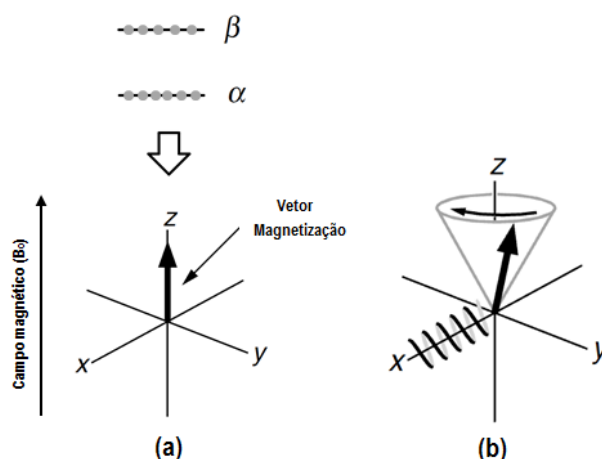
O estudo de núcleos com spin  $I = \frac{1}{2}$  em RMN é muito comum e de fácil realização. Pode-se citar como exemplo, o núcleo  $^1\text{H}$ , o qual é o mais investigado em RMN devido à sua elevada abundância natural (99,98%), razão magnetogírica alta (que possibilita maior interação entre o núcleo e o campo magnético estático) e distribuição esférica e uniforme de carga, ou seja, os campos elétrico e magnético que circundam este tipo de núcleo são esféricos, homogêneos e isotrópicos, o que facilita a obtenção dos espectros. Em contrapartida, núcleos não-esféricos possuem spin  $I > \frac{1}{2}$  e momento de quadrupolo elétrico tornando os espectros mais difíceis de serem interpretados. [26,27]

**Tabela 7.** Propriedades de alguns núclídeos de interesse para RMN

Núclídeo	Spin $I$	Abundância Natural (%)	$\gamma$ ( $10^7 \text{ rad T}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )	Sensibilidade relacionada à $^1\text{H}$
$^1\text{H}$	1/2	99,98	26,752	1,000
$^2\text{H}$	1	0,016	4,107	$1,45 \times 10^{-6}$
$^3\text{He}$	1/2	$1,3 \times 10^{-4}$	-20,380	5,75
$^7\text{Li}$	3/2	92,58	10,3975	0,272
$^{11}\text{B}$	3/2	80,42	8,584	$0,133 \times 10^{-7}$
$^{13}\text{C}$	1/2	1,108	6,728	$1,76 \times 10^{-4}$
$^{14}\text{N}$	1	99,63	1,934	$1,00 \times 10^{-3}$
$^{17}\text{O}$	5/2	0,037	-3,628	$1,08 \times 10^{-5}$
$^{19}\text{F}$	1/2	100	25,18	0,834
$^{29}\text{Si}$	1/2	4,70	-5,3188	$3,69 \times 10^{-4}$
$^{31}\text{P}$	1/2	100	10,84	0,065

A diferença de população entre os dois níveis de energia ( $\alpha$  e  $\beta$ ) gera uma magnetização resultante denominada  $M_0$  paralela ao campo magnético estático

(Figura 7a). A precessão desse vetor magnetização é o que realmente detecta-se em experimentos de RMN. Para isso é necessário que a amostra esteja envolvida por uma bobina com o eixo alinhado ao plano  $xy$  (Figura 7b).



**Figura 7.** (a) Diferença de população gera uma magnetização resultante ao longo do eixo  $z$ ; (b) precessão da magnetização e representação da bobina ao longo do eixo  $x$ . [30]

Através de um campo magnético oscilante  $B_1$  (ondas de radiofrequência – RF) perpendicular a  $B_0$  e com frequência próxima a de Larmor gerado pela bobina,  $M_0$  sofre um desvio de  $\theta$  da direção  $z$ . Este desvio chamado de ângulo de nutação ( $\theta$ ) causa o aparecimento da componente  $M_{xy}$  no plano transversal e é ele que controla a sua magnitude pela relação:

$$M_{xy} = M_0 \sin \theta \quad (\text{Eq. 9})$$

O ângulo  $\theta$  é determinado pela intensidade e pelo tempo de duração do pulso ( $\tau_p$ ) irradiado por  $B_1$  segundo a Equação 10. A máxima intensidade de sinal gerado ocorrerá quando  $\theta$  for igual a  $90^\circ$ .

$$\theta = \gamma B_1 \tau_p \quad (\text{Eq. 10})$$

A rotação do vetor magnetização irá gerar uma fraca tensão oscilante na bobina que circunda a amostra sendo, então, este o sinal elétrico que irá produzir o sinal observado em RMN. Instantes após o desaparecimento de  $B_1$ , o sistema começa a retornar ao equilíbrio, ou seja, reestabelece-se a distribuição de Boltzmann e os momentos magnéticos voltam a precessionar em torno de  $B_0$ . Este retorno é

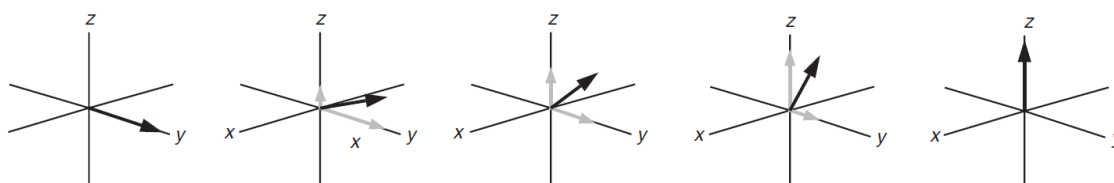
designado de relaxação, e faz com que o sinal de RMN decaia exponencialmente com o tempo, produzindo o FID (do inglês – *Free Induction Decay*). [25]

### 1.3.1. Relaxação longitudinal

A relaxação longitudinal é o processo que corresponde à troca de energia entre os spins nucleares excitados e o meio após a aplicação de  $B_1$ , reestabelecendo o equilíbrio das populações de spins. Ela é caracterizada pela recuperação da componente longitudinal ( $M_z$ ) como pode ser visto pela Figura 8 e possui constante de tempo exponencial  $T_1$  descrita pela Equação 11.

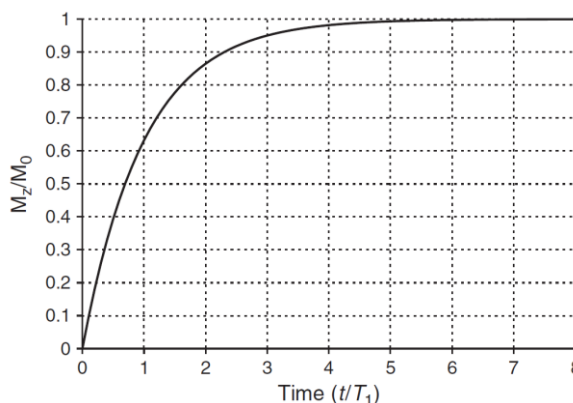
$$M_z(t) = M_0[1 - \exp(-t/T_1)] \quad (\text{Eq. 11})$$

onde  $t$  é o tempo decorrido após a aplicação do pulso de  $90^\circ$  no instante  $t = 0$ .



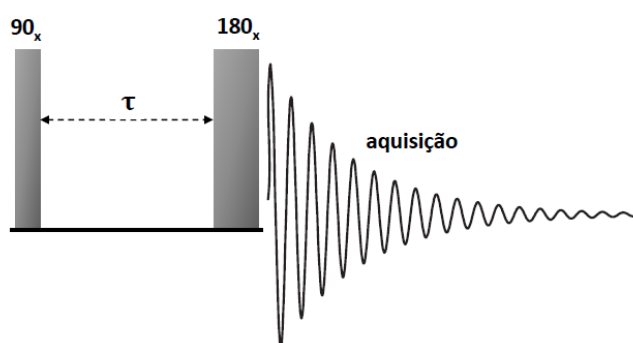
**Figura 8.** Diagrama vetorial da recuperação do vetor magnetização. [25]

$T_1$  é obtido quando  $M_z = M_0$  e seu valor é importante para determinar tempo de espera entre sucessivas aquisições, pois precisa-se de um tempo  $\geq 5T_1$  para fazer com que a magnetização retorne 99,93% da sua intensidade no equilíbrio, o que evita a saturação do sinal (Figura 9).



**Figura 9.** Recuperação da magnetização longitudinal no eixo  $z$  até atingir o equilíbrio ( $M_z = M_0$ ). [25]

O experimento mais utilizado para determinar o tempo de relaxação longitudinal dos spins nucleares é composto pela sequência de pulsos designada inversão-recuperação ilustrada pelo diagrama da Figura 10. Inicialmente, há uma magnetização resultante orientada ao longo do eixo  $z$ , em seguida aplica-se um pulso de  $180^\circ$  que transfere a magnetização para o quadrante oposto ( $-z$ ), espera-se um tempo  $\tau$  e por fim aplica-se um pulso de  $90^\circ$  para possibilitar a aquisição do sinal. Se  $\tau$  for igual a zero, o vetor magnetização terminará com intensidade total ao longo do eixo  $-y$ . O experimento é repetido com valores maiores de  $\tau$ , permitindo a relaxação dos spins. A relaxação completa ocorrerá quando  $\tau$  for suficientemente longo ( $\tau_\infty > 5T_1$ ).



**Figura 10.** Diagrama da sequência de pulsos Inversão-recuperação usada para medir  $T_1$ . [25]

### 1.3.2. Relaxação transversal

O processo de relaxação transversal é caracterizado pelo decaimento da componente da magnetização ( $M_{xy}$ ) a zero e pelo espalhamento dos spins no plano  $xy$ . Este processo leva a perda de coerência de fase dos movimentos de precessão dos spins e pode surgir de duas fontes distintas. A primeira é referente aos campos magnéticos flutuantes advindos de interações inter e intramoleculares na amostra, a qual representa o processo de relaxação natural. A segunda é referente a inhomogeneidade do campo magnético estático. Portanto, o sinal de RMN depende do tempo de relaxação efetivo ( $T_2^*$ ) que é resultado destas duas fontes combinadas, conforme a Equação 12: [24,25]

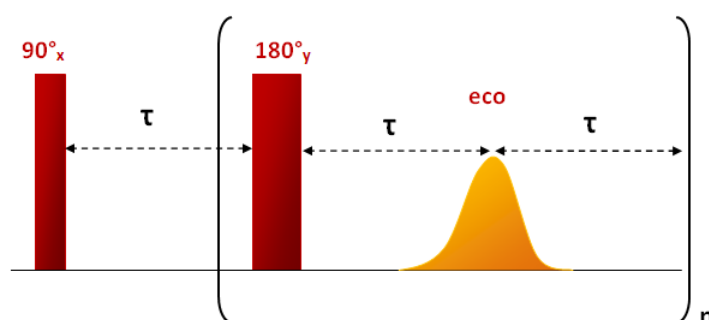
$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{T_{2(\Delta B_0)}} \quad (\text{Eq. 12})$$

onde  $T_2$  refere-se à contribuição do processo de relaxação proveniente das interações moleculares dentro da amostra e  $T_{2(\Delta B_0)}$  à contribuição proveniente da inhomogeneidade do campo.

A fim de obter o sinal com dependência de  $T_2$  e não de  $T_2^*$ , a técnica conhecida como ecos de spin foi proposta inicialmente por Hahn (1950) [31]. Posteriormente, o experimento com um trem de pulsos foi introduzido por Carr e Purcell (1954) [32] e aprimorado por Meiboom e Gill (2004) [33]. A CPMG, como ficou conhecida, vem sendo aplicada com o intuito de reduzir os efeitos da não-homogeneidade de  $B_0$ .

A sequência de Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) é a mais conhecida e utilizada atualmente para medir o tempo de relaxação transversal  $T_2$ . Quando comparada a outras técnicas que utilizam ecos de spin, apresenta a vantagem de ser simples, rápida, pouco dependente da não homogeneidade do campo e da imperfeição dos pulsos e com intensidade de sinal pouco sensível a efeitos de difusão. [33]

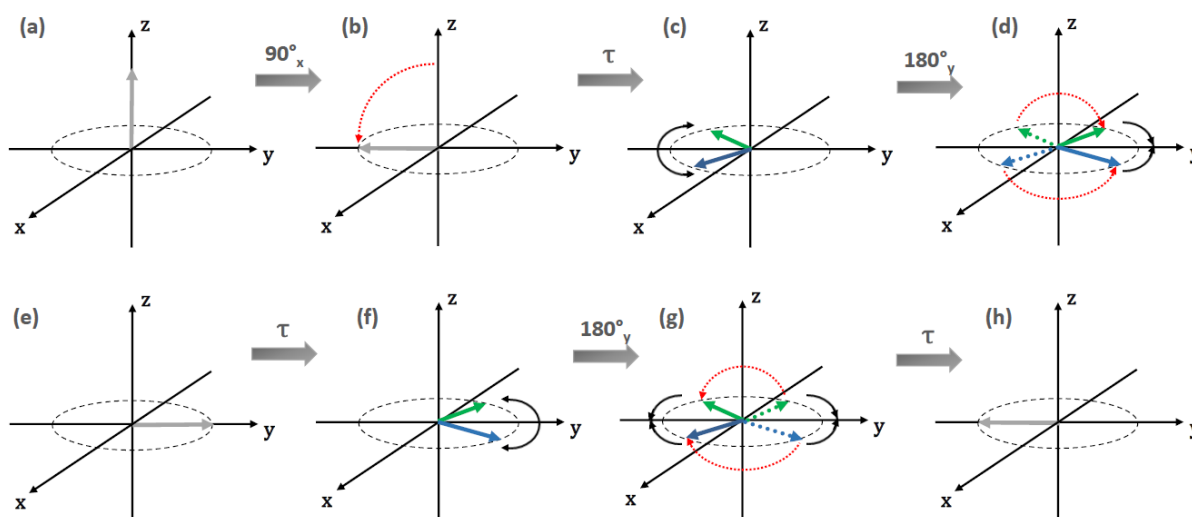
O experimento baseia-se na aplicação de um primeiro pulso de  $90^\circ$ , durante o qual os núcleos são girados a partir da direção de  $B_0$ , seguido por um trem de pulsos de  $180^\circ$  e separados por um tempo  $\tau$  (Figura 11).



**Figura 11.** Diagrama da sequência CPMG. [33]

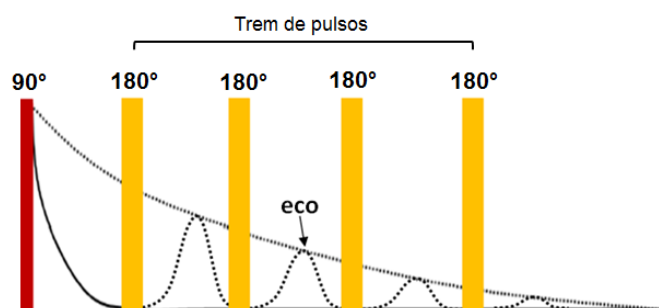
A Figura 12 mostra uma representação vetorial de como ocorre a manipulação do vetor magnetização durante a sequência. Inicialmente aplica-se um pulso de  $90^\circ$  (Figura 12b) que transfere a magnetização para o plano  $xy$ , em seguida os spins começam a perder a coerência de fase (Figura 12c) e se espalham no plano  $xy$  – aqui, somente os spins que precessam com a maior e a menor frequência são

representados, pelos vetores azul e verde. Após um tempo  $\tau$ , aplica-se um pulso de  $180^\circ$  na direção  $y$  (Figura 12d). A magnetização é então refocalizada no tempo  $2\tau$  (Figura 12e), gerando um eco de spin. Espera-se novamente um tempo  $\tau$  e mais uma vez os spins começam a perder coerência de fase (Figura 12f). Aplica-se então outro pulso de  $180^\circ$  na direção  $y$  (Figura 12g), novamente refocalizando a magnetização e gerando um novo eco de spin (Figura 12h).



**Figura 12.** Representação vetorial da magnetização durante a CPMG.

Esse processo é repetido várias vezes e uma série de ecos igualmente espaçados vão sendo registrados. As amplitudes de cada eco resultam no decaimento exponencial da magnetização (curva tracejada da Figura 13) com constante de tempo  $T_2$ .



**Figura 13.** Amplitude dos ecos gerados durante o decaimento CPMG. [33]

A constante de tempo  $T_2$  é dependente da mobilidade molecular. O gráfico da Figura 14 compara o comportamento entre as constantes de tempo  $T_1$  e  $T_2$  em função do

tempo de correlação rotacional ( $\tau_c$ ) que é definido como a média do tempo que uma molécula leva para girar 1 rad. Pode-se observar que à medida que o tempo de correlação aumenta,  $T_1$  atinge um mínimo e depois começa a crescer, ao passo que  $T_2$  continua a diminuir.

Nos limites de movimentos rápidos (no caso de líquidos) as constantes de tempo de relaxação são aproximadamente iguais. Para substâncias com tempo de correlação muito longo como é o caso de sólidos,  $T_1 \gg T_2$ . Geralmente, moléculas pequenas possuem tempos de correlação curtos, em contrapartida, moléculas grandes possuem tempos de correlação longos. [24]

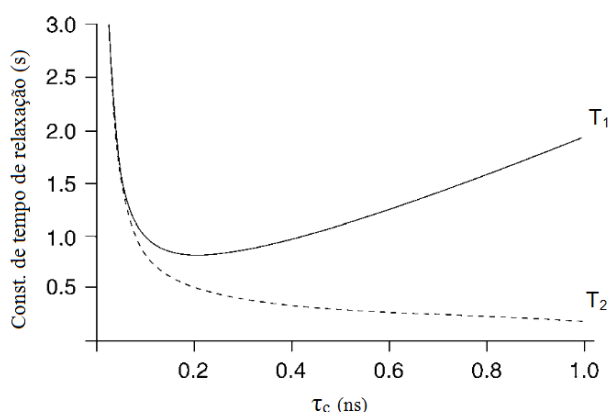


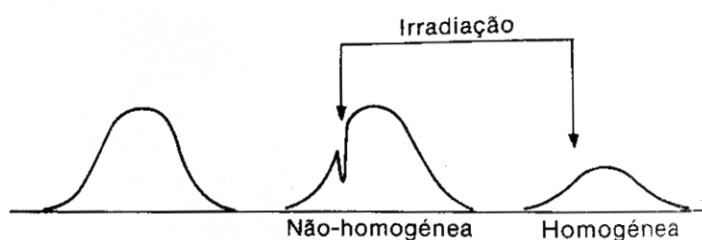
Figura 14. Variação de  $T_1$  e  $T_2$  em função do tempo de correlação. [24]

### 1.3.3. Alargamento homogêneo e inhomogêneo

Todas as contribuições para o alargamento do sinal no espectro de RMN podem ser classificadas em dois tipos: homogêneas e inhomogêneas. Em uma banda homogênea não é possível identificar as diferentes contribuições para diferentes partes da banda. Todos os núcleos podem contribuir de uma maneira idêntica com a sua largura natural, como é o caso dos sinais lorentzianos de alta resolução em líquidos ou podem haver diferentes contribuições impossíveis de serem identificadas devido ao forte acoplamento entre elas, como é o caso das linhas gaussianas com acoplamento dipolar em cristais simples. [26] O alargamento homogêneo é devido a flutuações microscópicas dos campos magnéticos e é quantificado pela constante de tempo de relaxação transversal ( $T_2$ ). [24] Em uma banda inhomogênea é possível identificar suas diferentes partes como devidas a contribuições diferentes. Um exemplo é o

alargamento provocado pela aplicação de um gradiente de campo; a existência de diferentes frequências de ressonância em diferentes partes da amostra resulta em uma não homogeneidade espacial. [26] O alargamento inhomogêneo é devido à variação macroscópica do campo magnético em relação ao volume da amostra, gerado por imperfeições instrumentais ou efeitos de susceptibilidade. [24]

Para saber se uma linha tem um alargamento homogêneo ou inhomogêneo, basta irradiá-la numa dada frequência. Se for homogênea toda a linha é saturada, enquanto se não for somente o local irradiado é saturado. [26] Como pode ser visto pela Figura 15.



**Figura 15.** Efeito da irradiação sobre uma linha com alargamento inhomogêneo e homogêneo. [26]

Em um campo magnético perfeitamente homogêneo a constante de tempo de relaxação  $T_2$  pode ser medida diretamente a partir do FID no domínio do tempo ou da largura a meia altura (FWHM em hertz) do sinal de ressonância no domínio da frequência dado por  $1/\pi T_2$ . Isto sugere que  $T_2$  pode ser estimado pela simples medida da largura do pico no espectro. No entanto, este cálculo raramente fornece uma estimativa confiável de  $T_2$ , pois o campo nunca é totalmente homogêneo. Cada elemento de volume microscópico da amostra está localizado em um campo ligeiramente diferente e, por conseguinte, os *offsets* de frequências de ressonância em cada elemento são ligeiramente diferentes uns dos outros. Então, o efeito líquido no espectro de toda a amostra resulta em sinais mais alargados do que se esperaria do processo de relaxação de  $T_2$  ocorrendo sozinho. Como visto na seção 1.3.2, em um campo magnético não homogêneo, o FID decai mais rapidamente com constante de tempo de relaxação conhecida como  $T_2^*$ , o qual  $1/T_2^*$  tem uma contribuição da taxa de relaxação natural ( $1/T_2$ ) devido a não homogeneidade do campo. Em outras palavras, quando uma amostra é colocada em um campo magnético não homogêneo, os sinais de ressonância são homogêneamente alargados pelo processo de relaxação

natural ( $T_2$ ) e inhomogeneamente alargados pela não uniformidade do campo. Sendo a largura total do sinal no espectro a superposição destes dois efeitos, o método de spin eco permite separar os decaimentos homogêneo e inhomogêneo possibilitando a medida de  $T_2$  mesmo em campos magnéticos pouco homogêneos. [24,25]

#### 1.3.4. Efeito da temperatura no deslocamento químico

É importante examinar a variação de um ou mais deslocamentos químicos da amostra em estudos de RMN conduzidos em temperaturas diferentes da temperatura ambiente da sonda. Com o aumento desta variável, a excitação nos modos vibracional e rotacional pode alterar a blindagem intramolecular das substâncias e, conseqüentemente, seu deslocamento químico não será o mesmo em diferentes temperaturas. [34]

Jameson e Jameson (1973) [35] introduziram um método para determinar o deslocamento químico do tetrametilsilano (TMS) em função da temperatura através da medida de RMN de  $^1\text{H}$  do sinal do TMS puro em relação ao sinal do  $^{129}\text{Xe}$  em gás xenônio (substância em que se acreditava possuir frequência de ressonância independente da temperatura). Mais tarde, Morin et al. (1982) [36] estenderam estes estudos para considerar a susceptibilidade magnética do TMS e reportar um coeficiente de temperatura para o seu deslocamento químico.

Atualmente, Hoffman e Becker (2005) [37] realizaram novas observações experimentais baseadas no conceito de Jameson e Jameson, porém usando gás  $^3\text{He}$  em baixa pressão e um equipamento de RMN mais moderno (400 MHz para  $^1\text{H}$ ). Utilizou-se  $^3\text{He}$  como o padrão não dependente da temperatura por possuir maior sensibilidade que o  $^{129}\text{Xe}$  e ser muito menos susceptível a interações interatômicas. Neste estudo, foi medida a variação do deslocamento químico do TMS com a temperatura em três solventes:  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{CD}_3\text{OD}$  e  $\text{DMSO-d}_6$ , numa faixa de  $-111$  a  $+180$  °C. Foi encontrado um coeficiente de temperatura médio de aproximadamente  $-6 \times 10^{-4}$  ppm/°C para o deslocamento químico do TMS (RMN de  $^1\text{H}$ ), um fator cinco vezes menor que coeficiente reportado por Morin et al. (1982) [36] para TMS puro. [37]

Posteriormente, Hoffman (2006) [38] estendeu as medidas do deslocamento químico do TMS em função da temperatura numa série de solventes orgânicos comumente utilizados como referências secundárias em RMN tais como: CD<sub>3</sub>CN, [2H<sub>6</sub>] DMSO, [2H<sub>6</sub>] acetona e [2H<sub>8</sub>] THF. Também foram investigadas soluções aquosas utilizando duas referências recomendadas pela IUPAC: 3-(trimetilsilil)propanosulfonato de sódio (DSS) e ácido (trimetilsilil)propiónico (TSP).

Estes estudos deixaram claro que o deslocamento químico do TMS e do DSS varia muito pouco com a temperatura (cerca de 0,01 ppm ao longo de um intervalo de aproximadamente 20 °C). Dessa maneira, a maioria dos dados de RMN referenciados com TMS ou DSS não necessitam de nenhum ajuste para aquisições em diferentes temperaturas. No caso da necessidade de realizar comparações do deslocamento químico com respeito à ressonância de <sup>1</sup>H do TMS em uma ampla faixa de temperatura (-20 a 80°C), a *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) recomenda o uso do valor de  $-5 \times 10^{-4}$  ppm/K como coeficiente de temperatura do deslocamento químico do TMS ou, então, consultar os dados reportados por Hoffman e Becker (2005) [37] e Hoffman (2006a) [38] para valores em temperaturas específicas. [34]

### 1.3.5. Efeito da suscetibilidade magnética no deslocamento químico

Muitos objetos apresentam um magnetismo induzido e somente possuem um momento magnético na presença de um campo magnético aplicado. A relação básica entre o campo aplicado B, a magnetização M (momento de dipolo magnético por unidade de volume), a suscetibilidade magnética ( $\chi$ ) e permeabilidade do vácuo  $\mu_0$  (ou constante magnética) é dada pela Equação 13:

$$M = \frac{\chi B}{\mu_0} \quad (\text{Eq. 13})$$

onde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7}$  H.m<sup>-1</sup>. A suscetibilidade magnética expressa como um material desenvolve um momento magnético quando colocado em um campo magnético externo. A maioria dos materiais possuem  $\chi$  negativa e são chamados de

diamagnéticos. Aqueles que possuem  $\chi$  positiva são chamados de paramagnéticos. [24,39,40]

O requisito básico para uma medida válida do deslocamento químico é a obtenção das frequências de ressonância da amostra e da referência sob precisamente o mesmo valor de indução magnética. Em alguns experimentos o  $B_0$  da amostra pode ser diferente do  $B_0$  da referência devido a efeitos de suscetibilidade magnética macroscópica (BMS – do inglês *bulk magnetic susceptibility*), a qual dá origem a campos de desmagnetização. Este é o caso de procedimentos que empregam referenciação externa, nos quais é necessário aplicar uma correção adequada e designar um deslocamento químico corrigido para distingui-lo do valor observado. [34]

O deslocamento observado ( $\delta_{obs}$ ) de um sinal de RMN proveniente de uma amostra líquida homogênea depende de dois fatores: o deslocamento químico  $\delta$  (incluindo efeitos de interações intermoleculares) e o deslocamento BMS  $\delta_\chi$  (que é a suscetibilidade magnética combinada com o fator de forma). O primeiro refere-se à média isotrópica dos efeitos magnéticos na escala atômica e molecular; e o segundo refere-se aos efeitos magnéticos não isotrópicos. [41]

No caso de amostras homogêneas, o deslocamento BMS é idêntico para todos os sinais, independentemente do núcleo em análise desde que expresso em uma proporção no lugar de uma frequência. Sendo assim, nenhuma medida ou correção da suscetibilidade é necessária se o deslocamento químico for reportado utilizando uma referência interna. Porém, quando o deslocamento químico é reportado com referenciação externa, no caso de comparar amostras fisicamente separadas (uso de tubo coaxial, por exemplo), o deslocamento BMS precisa ser levado em consideração. [41]

A Equação 14 mostra a dependência do deslocamento BMS com o fator de forma e a suscetibilidade:

$$\delta = \delta_{obs} + \delta_\chi = \delta_{obs} + \left(\frac{1}{3} - \bar{\alpha}\right)(k - k_{ref}) \quad (\text{Eq. 14})$$

onde  $\bar{\alpha}$  é o fator de forma efetivo médio (sendo a combinação da distribuição espacial do fator de forma com a sensibilidade da bobina),  $k$  é o volume adimensional de suscetibilidade magnética da amostra e  $k_{\text{ref}}$  é a suscetibilidade da solução ou líquido de referência. O conhecimento experimental das suscetibilidades magnéticas e o teórico dos fatores de forma é estritamente necessário para realizar procedimentos de referência externa. [41] A **Tabela 8** lista os fatores de forma teóricos para alguns formatos simples de amostra.

Para o caso de amostras cilíndricas com o eixo do cilindro posicionado no ângulo mágico ( $54,736^\circ$ ) em relação a  $B_0$ , o fator de forma é igual a  $1/3$ , o que torna a correção para BMS ( $\delta_\chi$ ) igual a zero. Este fato torna-se claro quando  $\delta_\chi$  para um cilindro infinito é colocado sob a forma normalmente usada em RMN no estado sólido, conforme a Equação 15:

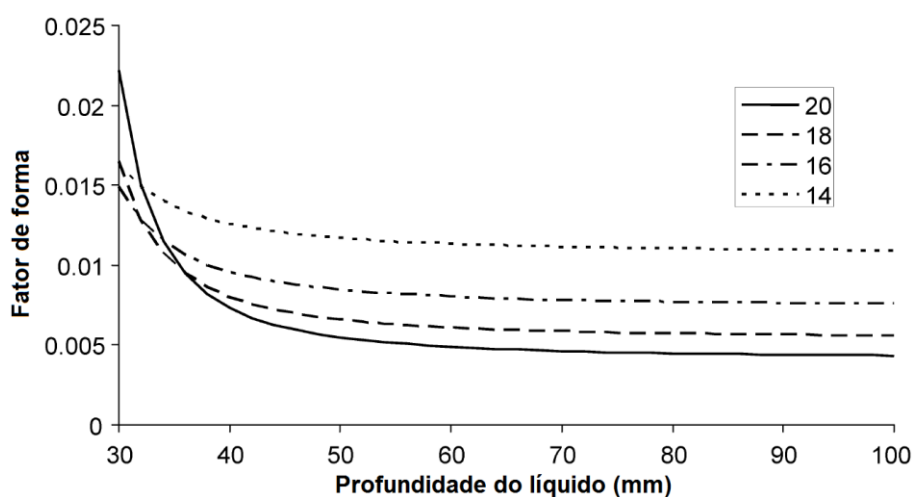
$$\delta_\chi = \frac{k}{3} \left( \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2} \right) \quad (\text{Eq. 15})$$

onde  $\theta$  é o ângulo entre o eixo do cilindro e o campo magnético estático  $B_0$ . Para levar a correção BMS a zero, não apenas o posicionamento da amostra no ângulo mágico é necessário como a rotação também é, pois esta elimina efeitos de borda e de desvios no eixo. [34]

**Tabela 8.** Fatores de forma teóricos para amostras selecionadas [41].

<b>Forma em um campo magnético vertical</b>	<b>Fator de forma</b>
Cilindro vertical infinito	0
Esfera, cilindro infinito no ângulo mágico, ou qualquer forma simetricamente cilíndrica em relação ao ângulo mágico	$\frac{1}{3}$
Cilindro horizontal infinito	$\frac{1}{2}$
Cilindro infinito no ângulo $\theta$ em relação ao campo	$\frac{1}{2} (\cos^2 \theta)$

Recentemente, Hoffman (2006b) [41] desenvolveu um método para tornar a medição da suscetibilidade magnética mais precisa e determinar o fator de forma de alguns tubos usuais em RMN. A Figura 16 (adaptada da ref. [41]) mostra os fatores de forma efetivos calculados para um tubo de RMN em várias profundidades e alturas do líquido com base na geometria e na configuração da bobina receptora. O fator  $(1/3 - \bar{\alpha})$  difere em apenas 2% do valor teórico ( $1/3$ ), essa discrepância pode ser negligenciada em algumas situações, porém pode ser importante quando o BMS precisa ser determinado para comparar deslocamentos químicos em solventes com suscetibilidades magnéticas consideravelmente diferentes.



**Figura 16.** Fatores de forma para um tubo de RMN cujo fundo está em várias profundidades (14, 16, 18 e 20 mm) abaixo do centro da bobina receptora.

No passado, a suscetibilidade magnética era medida usando um equilíbrio de suscetibilidade magnética ou por RMN utilizando um eletroímã alinhado horizontalmente. [42,43] Mais recentemente, alguns métodos por RMN têm sido propostos, os quais empregam um capilar de vidro que é expandido numa extremidade para uma esfera (chamado de capilar-esfera) dentro de um tubo de amostra cilíndrico ou dependem de uma distorção da linha de forma quando o fundo do tubo contendo a amostra está próximo à bobina receptora. [40,44]

#### 1.4. A RMN nos estudos de parafinas

A utilização de experimentos de RMN com variação da temperatura em estudos de hidrocarbonetos tem sido em geral voltada para a quantificação do teor de sólidos ou a análise do comportamento dos tempos de relaxação. Em um estudo de amostras de betume na faixa de temperatura de 8 a 90 °C, Yang e Hirasaki (2008) [45] utilizaram experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  em baixa resolução para determinar as distribuições do tempo de relaxação transversal ( $T_2$ ) e alcançar informações sobre propriedades físico-químicas, como viscosidade e índice de hidrogênio do material. Em relação aos problemas ligados à cristalização e deposição de ceras parafínicas, Pedersen et al. (1991) [46] utilizaram também RMN de  $^1\text{H}$  em baixa resolução para analisar a evolução com a temperatura do teor de sólidos em 17 petróleos crus contendo diferentes teores de parafinas.

Experimentos de espectroscopia de RMN conduzidos em alto campo magnético (e conseqüentemente com resolução superior em comparação com experimentos em RMN de baixo campo) têm também sido utilizados para caracterização da fase sólida formada a partir do petróleo e de seus derivados. Cookson e Smith (1985) [47] foram os primeiros pesquisadores a investigar grupos estruturais das frações de saturados provenientes de diesel e querosene por RMN de  $^{13}\text{C}$  em solução. Para alcanos lineares como a estrutura indicada na Figura 17, os autores encontraram um sinal correspondente aos grupos terminais  $\alpha\text{CH}_3$  e quatro sinais ( $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\epsilon$ ) para os grupos  $\text{CH}_2$ . Também constataram que todo grupo  $\text{CH}_2$  além de  $\epsilon\text{CH}_2$  possui um efeito negligenciável nos deslocamentos químicos dos grupos terminais  $\text{CH}_3$ . Os cinco sinais observados são encontrados no espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  em 14,3 ppm ( $\alpha\text{CH}_3$ ), 23,0 ppm ( $\beta\text{CH}_2$ ), 32,2 ppm ( $\gamma\text{CH}_2$ ), 29,7 ppm ( $\delta\text{CH}_2$ ) e 30,0 ppm ( $\epsilon\text{CH}_2$ ) para a cadeia de hidrocarbonetos do tipo  $(\alpha\text{CH}_3)_2(\beta\text{CH}_2)_2(\gamma\text{CH}_2)_2(\delta\text{CH}_2)_2(\epsilon\text{CH}_2)_y$ . No estudo foram determinadas as frações de átomos de carbono primários, secundários e terciários para realização de cálculos das estruturas médias dos compostos contidos na mistura de hidrocarbonetos saturados ramificados e cíclicos (naftenos). A molécula média consistia, portanto, de 2-4 ramificações e 0,3-1,3 ciclos.



sobre a composição estrutural destes compostos. Os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  revelaram que as ceras estudadas eram formadas essencialmente por cadeias lineares (*n*-parafinas) com uma quantidade muito limitada de carbonos terciários ou em estruturas cíclicas. O trabalho de Hossain et al. (2009) teve como objeto de estudo as ceras parafínicas e as ceras de abelha com o objetivo de comparar substâncias de origem natural e processada baseado em suas estruturas moleculares. Eles utilizaram a RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido e concluíram que ambas as ceras possuíam estruturas similares, sendo constituídas de cadeias longas em que o grupo  $\text{CH}_2$  era predominantemente presente. Mais recentemente, Alcazar-Vara et al. (2012) [54] realizaram um estudo envolvendo misturas sintéticas de asfaltenos e ceras parafínicas, utilizando RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para obter os parâmetros moleculares dos asfaltenos dissolvidos em  $\text{CDCl}_3$  e investigar as interações entre asfaltenos e parafinas e seu efeito na precipitação de depósitos parafínicos.

Experimentos de RMN VT, combinando espectroscopia e relaxometria, têm sido também aplicados para análise de ceras de origens não relacionadas a petróleos. Lourens e Reynhardt (1979) [55] analisaram as variações com a temperatura do segundo momento e do tempo de relaxação longitudinal ( $T_1$ ) obtidos em experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  em baixa resolução para ceras produzidas via processo de Fischer-Tropsch. Duas contribuições foram detectadas para o sinal de RMN de  $^1\text{H}$  em temperaturas ligeiramente inferiores a temperatura de fusão da cera: uma linha estreita foi atribuída à fase oleosa amorfa contida nas ceras, enquanto uma contribuição larga foi associada à fase sólida. Uma queda acentuada do segundo momento foi observada em torno da temperatura de fusão da cera e o mínimo de  $T_1$  foi detectado em temperaturas abaixo do ponto de fusão. Em um estudo similar envolvendo ceras de abelha, Basson e Reynhardt (1988) [56] combinaram métodos de relaxometria de RMN de  $^1\text{H}$  e espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  no estado sólido, juntamente com DSC e difração de raios X, para analisar os aspectos estruturais e as dinâmicas moleculares das ceras estudadas e para avaliar a variação de temperatura no teor de líquidos contidos nas ceras. Speight et al. (2011) [57] utilizaram a RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em solução e no estado sólido para medir as informações sobre a média estrutural dos hidrocarbonetos parafínicos produzidos na reação de Fischer-Tropsch e identificar os produtos minoritários tipicamente presentes nestes tipos de ceras.

Foram obtidos valores similares para o número médio de átomos de carbono na cadeia de hidrocarbonetos ( $N_C$ ) usando as duas técnicas, e isso sugeriu que a composição de carbonos em solução é consistente com a do estado sólido, embora os efeitos de pouca resolução e diferenças na dinâmica de polarização cruzada tivessem criado uma larga incerteza nos resultados de RMN de  $^{13}C$  no estado sólido. Baseado nestes resultados, a RMN de  $^1H$  em solução foi utilizada como uma abordagem alternativa para determinar o  $N_C$  com uma maior acurácia, bem como obter informações sobre os constituintes minoritários. As ceras estudadas possuíam um  $N_C$  em torno de 20 a 21 e continham pequenas quantidades de olefinas (alcenos) e compostos oxigenados. Mais recentemente, Kameda e Tamada (2009) [58] utilizaram espectroscopia de RMN de  $^{13}C$  no estado sólido em diferentes temperaturas para estudar as variações estruturais ocorrendo em ceras de abelha. Foi encontrado que os deslocamentos químicos dos principais picos observados nos espectros de RMN de  $^{13}C$  (associados a grupos metileno internos) apresentavam uma dependência com relação ao tipo de ordenamento estrutural das cadeias parafínicas; analisando a variação dos deslocamentos químicos desses picos em função da temperatura, foi então possível identificar a coexistência de duas fases cristalinas e as transições estruturais ocorrendo nas ceras de abelha investigadas.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo geral estudar o fenômeno de cristalização das parafinas em petróleos por RMN de alto campo magnético de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em experimentos conduzidos em temperaturas variáveis.

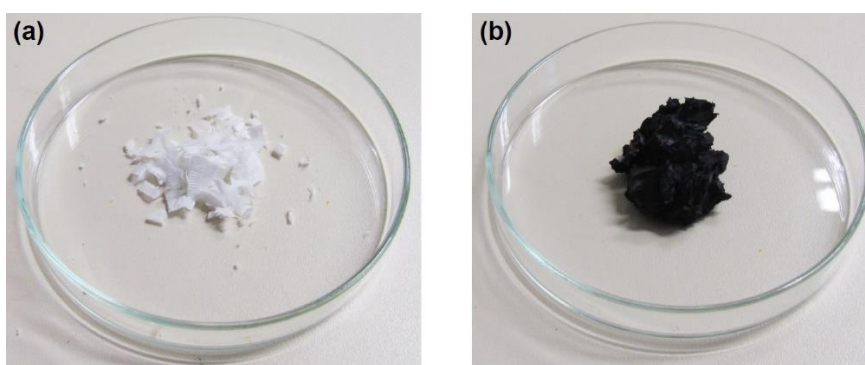
Para alcançar o objetivo geral tem-se como objetivos específicos:

- Analisar uma amostra de parafina comercial por RMN em alto campo magnético, utilizando  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  como núcleos-sonda para obter os espectros.
- Realizar experimentos de RMN *in situ* em diferentes temperaturas durante o aquecimento e resfriamento da parafina comercial, visando detectar as alterações espectrais associadas à ocorrência de cristalização.
- Analisar um petróleo parafínico por RMN em alto campo magnético, utilizando  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  como núcleos-sonda e combinando o uso de métodos de espectroscopia e de relaxometria.
- Realizar experimentos de RMN *in situ* em diferentes temperaturas durante o resfriamento do petróleo parafínico, visando detectar as alterações espectrais associadas à precipitação das fases sólidas.

### 3. METODOLOGIA

#### 3.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizadas uma amostra de parafina comercial da marca QEEL (**Figura 18a**) com ponto de fusão na faixa 56-58 °C (especificação estabelecida pelo fabricante) e uma amostra de um petróleo parafínico brasileiro (**Figura 18a**), cujas características básicas são fornecidas na Tabela 9.



**Figura 18.** Amostras de parafina comercial (a) e petróleo parafínico (b).

**Tabela 9.** Caracterização físico-química do petróleo utilizado.

BSW <sup>a</sup> (v/v)	°API	Densidade a 20 °C (g.cm <sup>-3</sup> )	Ponto de Fluidez (°C)
0,20	32,9	0,8568	43,0

<sup>a</sup>BSW – do inglês *Bottom Sediments Water* – expressa a porcentagem (v/v) de água e sedimentos em amostras de petróleo.

#### 3.2. Métodos

##### 3.2.1. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram registradas em um instrumento DSC Q200 (TA Instruments) para parafina comercial e petróleo. As análises foram realizadas sob fluxo de nitrogênio a uma vazão de 100 mL.min<sup>-1</sup>.

Inicialmente a amostra a ser analisada foi aquecida até 80 °C e depois a curva de DSC foi registrada durante o resfriamento a uma taxa de 1,0 °C.min<sup>-1</sup> até -20 °C.

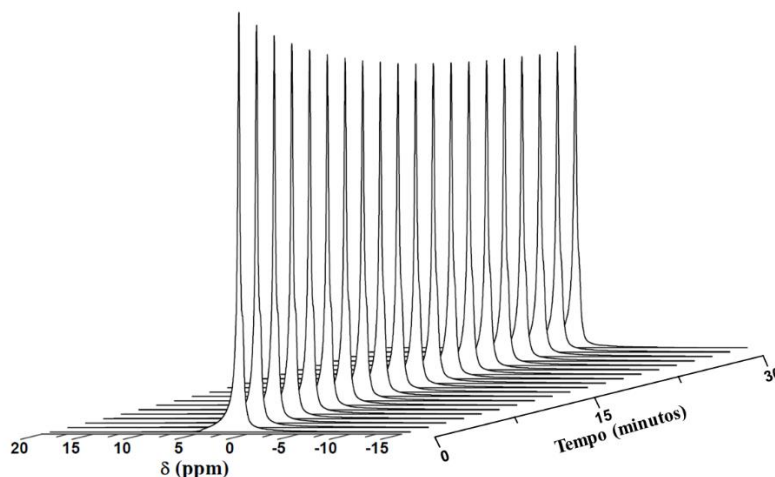
### 3.2.2. RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C

Os experimentos de RMN foram conduzidos em um espectrômetro comercial VNMRS 400 (Varian/Agilent), operando em um campo magnético de 9,4 T, o que corresponde a uma frequência de 399,73 MHz para <sup>1</sup>H e 100,52 MHz para <sup>13</sup>C. Os experimentos com variação de temperatura (na faixa de 10 a 80 °C) foram realizados com a parafina comercial e o petróleo utilizando uma sonda de líquidos apropriada para tubos com 10 mm de diâmetro. Para comparação, foram registrados espectros de RMN de <sup>13</sup>C em temperatura ambiente para a amostra de parafina comercial utilizando uma sonda de líquidos (com tubo com 5 mm de diâmetro contendo a amostra em solução) e uma sonda de sólidos (com a amostra sólida empacotada em um rotor com 4 mm de diâmetro).

**Experimentos RMN VT.** É importante ressaltar que, diferentemente de estudos anteriores [4, 9-11], a estratégia utilizada neste trabalho envolveu a realização de experimentos de RMN sem diluição da parafina comercial ou do petróleo em qualquer solvente, o que certamente prejudicou a resolução espectral, mas, por outro lado, permitiu a obtenção de informações não afetadas pela interação do material em questão com solventes. Isso também possibilitou a investigação sobre a cristalização das parafinas, o que não seria possível se as amostras fossem dissolvidas em um solvente orgânico.

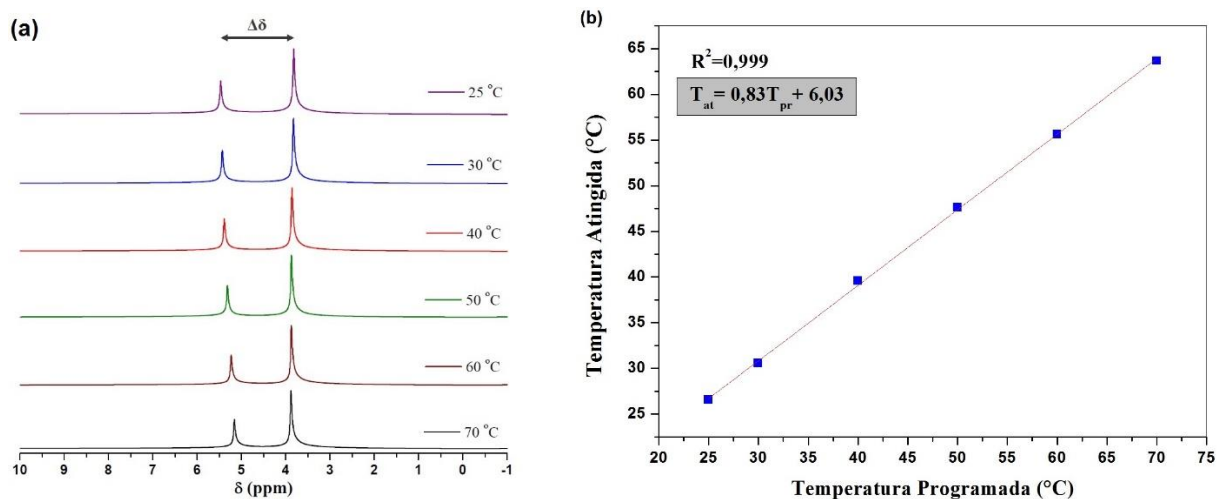
Para esses experimentos, cerca de 3 g das amostras de parafina e de petróleo foram aquecidas a 80 °C em estufa e posteriormente transferidas com o auxílio de uma pipeta de Pasteur para tubos separados de RMN com diâmetro de 10 mm. Com a amostra ainda líquida, foi adaptado um tubo de inserção de 5 mm de diâmetro contendo o solvente deuteroado de interesse, cujo espectro de RMN seria usado para realização de *shimming* e fixação da referência de deslocamentos químicos. Cada amostra foi colocada no equipamento à temperatura de 25 °C e, em seguida, levada até 80 °C. Os espectros foram coletados após ajuste de *shimming* e em regime isotérmico em cada temperatura desejada durante o resfriamento até 10 °C.

Foram realizados cerca de 20 experimentos numa mesma temperatura com duração total de 30 minutos a fim de determinar o tempo ideal para que fosse atingido regime estacionário para a amostra em cada temperatura (**Figura 19**). Dessa forma foram determinados os tempos de espera de 7 e 4 minutos para a parafina e petróleo, respectivamente, não sendo observadas alterações espectrais após esses intervalos.



**Figura 19.** Efeito do gradiente térmico no interior da amostra de parafina comercial.

A temperatura real da amostra foi determinada a partir do registro em experimentos separados de calibração envolvendo o registro de espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do etilenoglicol (**Figura 20a**). A separação entre os sinais dos grupos OH e  $\text{CH}_3$  foi medida em diferentes temperaturas, sendo então, possível calcular as temperaturas reais atingidas pela amostra [59] (**Figura 20b**).



**Figura 20.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  do etilenoglicol em diferentes temperaturas (a); curva de calibração da temperatura (b).

Para as análises de RMN de  $^1\text{H}$  foi utilizada uma sequência de excitação com pulso simples, com a duração do pulso de  $90^\circ$  de  $28\ \mu\text{s}$ , 4 aquisições, tempo de repetição de 7 ou 5 s, tempo de aquisição de 0,7 ou 0,5 s e 35000 ou 25000 pontos registrados para a amostra de parafina comercial ou de petróleo, respectivamente. Os espectros foram referenciados utilizando água deuterada,  $\text{D}_2\text{O}$  contida em um tubo de inserção coaxial. Os valores de deslocamento químico do sinal residual de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{D}_2\text{O}$  foram calculados para cada temperatura desejada de acordo com a relação previamente reportada por Gottlieb et al. [60].

Para a amostra de petróleo também foram realizados experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  visando a determinação dos tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ , utilizando as sequências de pulsos: (a) inversão-recuperação [25], com duração dos pulsos de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  iguais a 27 e  $56\ \mu\text{s}$ , respectivamente, tempo de repetição de 20 s e variação do intervalo entre os pulsos de 0,01 a 40 s, para a obtenção de informações sobre os processos de relaxação longitudinal na faixa de temperatura de 22 a  $70\ ^\circ\text{C}$ ; (b) Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) [32,33], com duração dos pulsos de  $90^\circ$  e  $180^\circ$  iguais a 27 e  $56\ \mu\text{s}$ , respectivamente, tempo de repetição de 15 s, tempo de espera ( $\tau$ ) igual a 1 ms e 1024 ecos para obtenção de informações sobre os processos de relaxação transversal na faixa de temperatura de 27 a  $70\ ^\circ\text{C}$ .

Para as análises de RMN de  $^{13}\text{C}$  foi utilizada uma sequência de pulso simples com a duração do pulso de  $90^\circ$  de  $14,5\ \mu\text{s}$ , 16 aquisições, tempo de repetição de 10 s, tempo de aquisição de 0,7 s e 35000 pontos registrados para a parafina e petróleo. Os espectros foram referenciados utilizando piridina deuterada ( $\text{C}_5\text{D}_5\text{N}$ ) contida em um tubo de inserção coaxial. Foi feito o estudo da variação do deslocamento químico referente aos três sinais do espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  da piridina deuterada em função da temperatura na faixa de 20 a  $80\ ^\circ\text{C}$ . Observou-se que a maior variação foi menor que 0,3 ppm, sendo portanto, negligenciada.

**Experimentos com amostra de parafina em solução.** Experimentos de espectroscopia de RMN de  $^{13}\text{C}$  em alta resolução foram conduzidos em temperatura ambiente para a amostra de parafina em solução. Cerca de 20 mg da amostra de parafina foram diluídos em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) e o experimento foi conduzido em  $25\ ^\circ\text{C}$  utilizando uma sequência de excitação com pulso simples com

duração do pulso de 30° de 3,63  $\mu$ s, tempo de aquisição de 1,2845 s, 32768 pontos registrados, tempo de repetição de 2 s e 5000 aquisições.

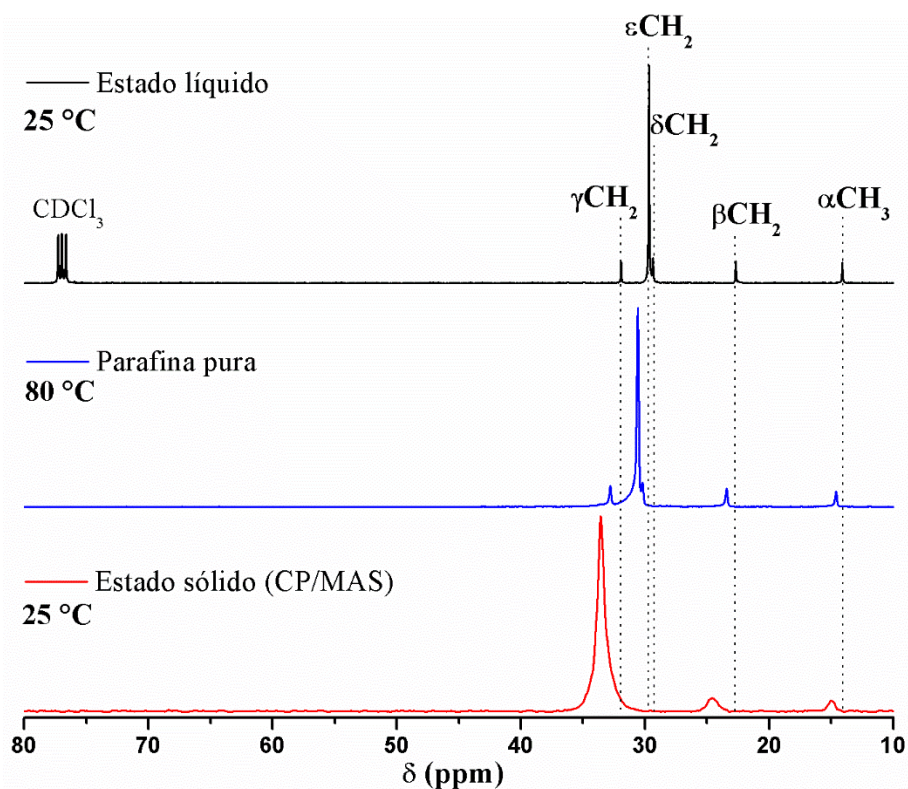
**Experimentos com amostra de parafina sólida.** Para comparação, foram também realizados experimentos de espectroscopia de RMN com a amostra de parafina no estado sólido. O espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  para a parafina comercial foi registrado em temperatura ambiente utilizando uma sequência de polarização cruzada (CP) via núcleos  $^1\text{H}$  com desacoplamento heteronuclear e rotação em torno do ângulo mágico (MAS) [61]. Os parâmetros utilizados nessa sequência foram: duração do pulso de 90° de 3,6  $\mu$ s, tempo de aquisição de 0,0614 s, 3072 pontos registrados, tempo de repetição de 5 s, 64 aquisições, tempo de contato de 1 ms (determinado a partir de experimentos com variação do tempo de contato, sendo o valor escolhido aquele que levou à maior intensidade do sinal de RMN de  $^{13}\text{C}$ ). Uma massa de 0,0348 g de amostra de parafina foi misturada com 0,1011 g de sílica para conferir estabilidade mecânica ao pó e, em seguida, a mistura foi empacotada em um rotor de zircônia com diâmetro de 4 mm para realização do experimento com MAS à frequência de rotação de 14 kHz.

**Processamento dos espectros de RMN.** Os dados obtidos nos experimentos de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  acima descritos foram processados utilizando o software ACD/NMR Processor Academic Edition [62] seguindo as etapas: apodização (função exponencial) com constante de alargamento (LB, do inglês line broadening) igual a 0,5 e 2 Hz (RMN de  $^1\text{H}$ ) para petróleo e parafina, respectivamente, 5 Hz (experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$  com amostra de parafina em solução) e 10 Hz (demais experimentos de RMN de  $^{13}\text{C}$ ), preenchimento com zeros (até 131072 pontos), transformada de Fourier, ajuste da fase e correção da linha de base. Para os experimentos em temperaturas variáveis foram feitas deconvoluções dos espectros em cada temperatura utilizando curvas com contribuições Gaussianas e Lorentzianas.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Espectros comparativos – parafina comercial

A Figura 21 mostra uma comparação dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  registrados para a parafina comercial em três condições: experimento com amostra diluída em  $\text{CDCl}_3$ , em 25 °C; experimento CP/MAS com amostra sólida, em 25 °C; experimento com amostra não diluída, em 80 °C. É interessante comparar, em primeiro lugar, a resolução espectral observada em cada um desses espectros. Como esperado, o espectro registrado para a amostra em solução apresentou as linhas de ressonância mais estreitas em 25 °C; uma resolução comparável foi atingida para o caso da amostra não diluída após aquecimento a uma temperatura suficientemente alta (80 °C) para completa fusão da parafina. As linhas mais largas foram encontradas no experimento com a amostra sólida (a 25 °C), mesmo com realização de CP/MAS.



**Figura 21.** Comparação entre os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  registrados para a parafina comercial nas condições indicadas.

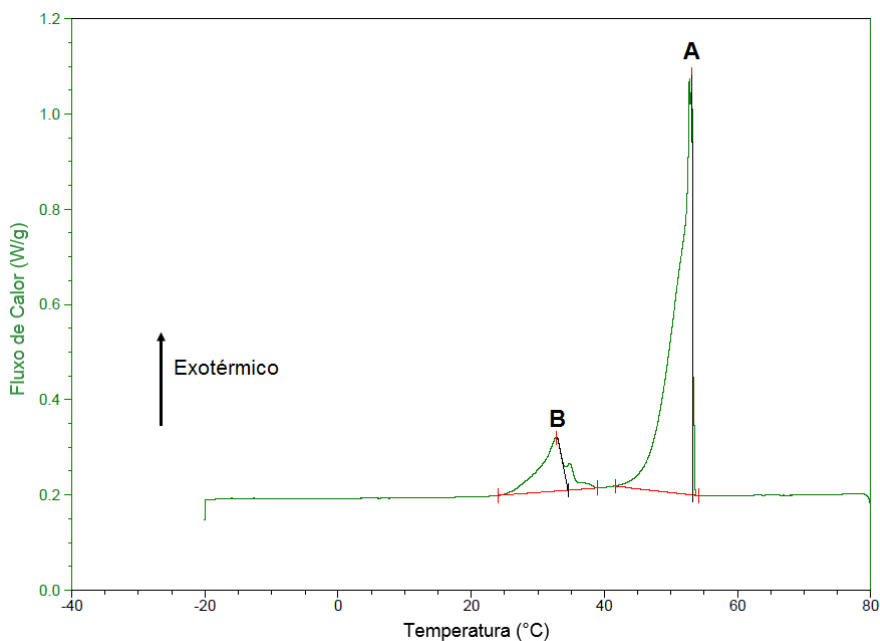
Nos três espectros foram detectados sinais bem resolvidos em deslocamentos químicos similares, mas não exatamente coincidentes. No caso da amostra sólida as diferenças são esperadas em comparação com a solução, uma vez que as interações intermoleculares são afetadas pelo empacotamento das cadeias parafínicas no material sólido, o que altera os deslocamentos químicos dos sinais associados aos mesmos grupos químicos em comparação com o material diluído [57]. No caso do experimento conduzido com a amostra de parafina não diluída no estado líquido, além de possíveis efeitos intermoleculares também aí presentes, há que se considerar a possível alteração nos deslocamentos químicos causada pela variação de temperatura da amostra.

A interpretação detalhada da ocorrência dos vários sinais nos espectros mostrados na Figura 21 é possível por comparação dos deslocamentos químicos obtidos para amostra diluída em  $\text{CDCl}_3$  com resultados reportados na literatura [47].

Utilizando esses assinalamentos, para todos os três espectros mostrados na Figura 21 foi possível atribuir os deslocamentos químicos de cinco sinais, um para o  $\alpha\text{CH}_3$  em 14-15 ppm, outro para o  $\beta\text{CH}_2$  em 23-25 ppm e outros três em 29-34 ppm correspondendo à faixa dos grupos carbonos  $\gamma$ ,  $\delta$  e  $\varepsilon\text{CH}_2$ .

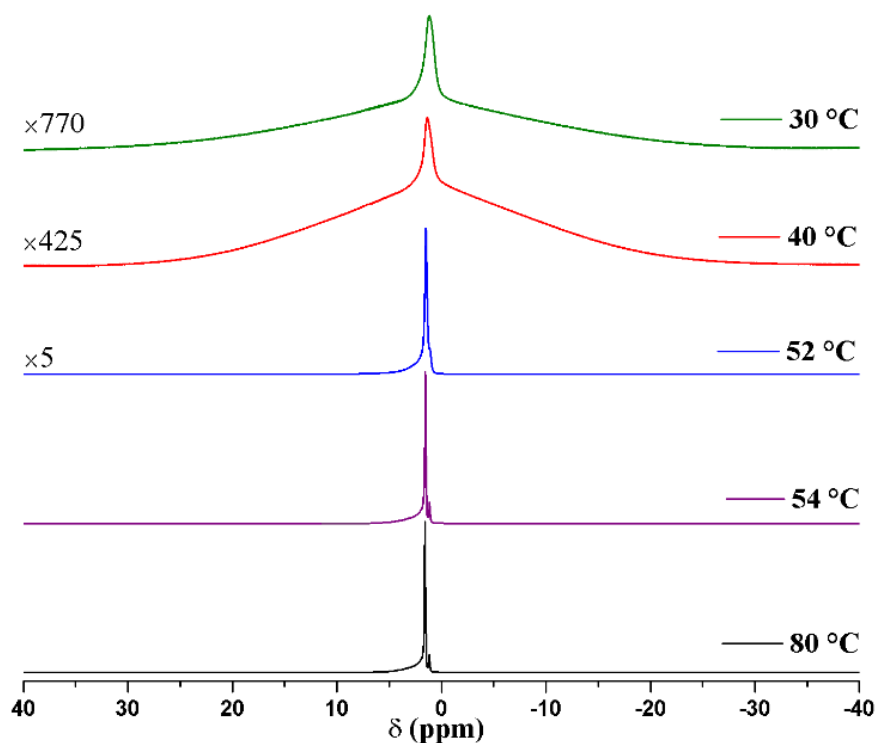
## 4.2. Experimentos RMN VT – parafina comercial

A curva de DSC mostrada na Figura 22 exhibe dois eventos exotérmicos, um dominante em 53,4 °C (indicado por A) e outro de menor intensidade, em 34,5 °C (indicado por B). O evento A ocorre na faixa de temperatura esperada para a cristalização da parafina. Já o evento B ocorre já com a amostra no estado sólido, sendo atribuído a transições estruturais de forma similar ao reportado para outras ceras parafínicas. [18]



**Figura 22.** Curva de DSC registrada para a parafina.

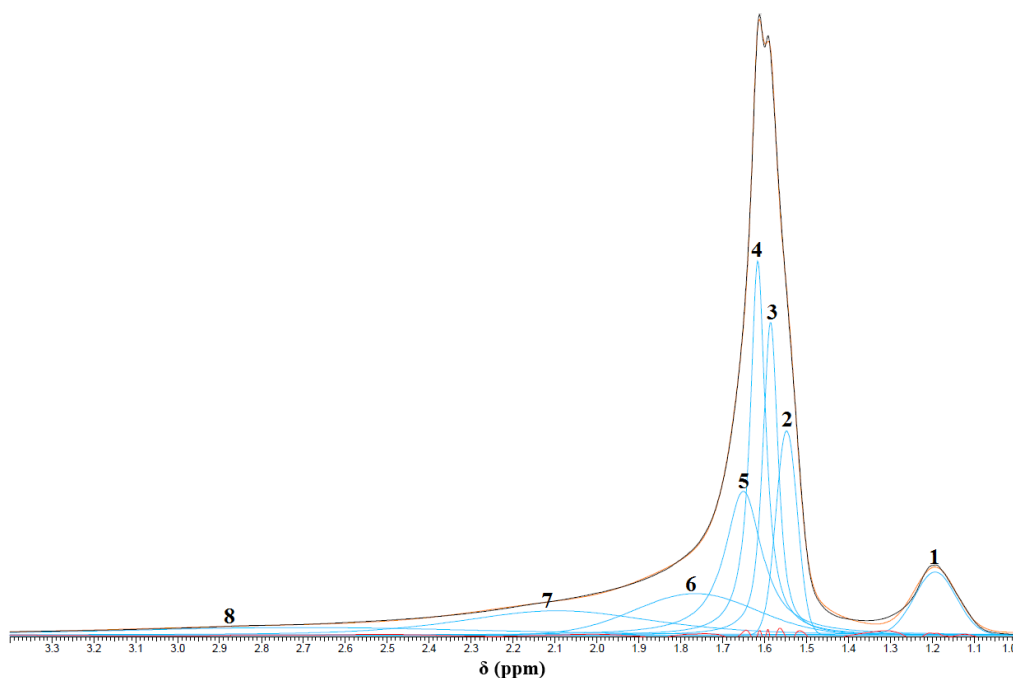
A Figura 23 mostra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  registrados em diferentes temperaturas para a amostra de parafina comercial. Em temperaturas superiores à TIAC (em torno de  $53\text{ }^\circ\text{C}$ , segundo os resultados de DSC) os espectros apresentam-se estreitos, com intensidade alta e observam-se sinais com deslocamentos químicos associados aos diversos grupos presentes na parafina (que serão discutidos na sequência). À medida que se diminui a temperatura é possível observar um alargamento e uma redução da intensidade do sinal de RMN e em  $30\text{ }^\circ\text{C}$  a amostra encontra-se completamente sólida. A redução na intensidade do sinal de RMN com a formação de fases sólidas é devida ao alargamento excessivo das contribuições dessas fases para o sinal (com o associado decréscimo em  $T_2$ ), o que impossibilita a detecção dessas contribuições nas condições experimentais empregadas. É por essa razão que os métodos de RMN podem ser usados para determinações simples e rápidas do teor de sólidos em misturas heterogêneas como petróleos parafínicos. [46,56] Observa-se nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  mostrados na Figura 23 a coexistência, em temperaturas abaixo da temperatura de fusão da parafina, de duas linhas sobrepostas com larguras bem distintas, similar ao reportado por Lourens e Reynhardt [55] em ceras obtidas pelo processo de Fischer-Tropsch, as quais são atribuídas a contribuições associadas a regiões amorfas com alta mobilidade (linha estreita) e regiões rígidas, estruturalmente ordenadas (linha larga).



**Figura 23.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  de uma amostra de parafina comercial em diferentes temperaturas.

A Figura 24 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  registrado para a amostra de parafina na temperatura de 80 °C, a partir do qual podem ser determinados os parâmetros espectrais (intensidades, deslocamentos químicos e larguras) dos diferentes sinais obtidos por deconvolução espectral. De acordo com resultados anteriormente publicados [53,52,57], os sinais referentes aos grupos metileno e metila estão localizados em 1,03-1,80 e 0,4-1,03 ppm, respectivamente, quando a análise de RMN de  $^1\text{H}$  é feita com diluição da amostra e em temperatura ambiente. Esses valores estão em bom acordo com o espectro mostrado na Figura 24, podendo-se identificar os sinais principais: sinal 1 localizado em 1,19 ppm como sendo devido a grupos  $\text{CH}_3$  e os sinais 2, 3 e 4, na faixa de 1,55 a 1,62 ppm, como associados aos grupos  $\text{CH}_2$ . Devem ser feitas aqui, entretanto, as mesmas ressalvas mencionadas em relação à análise dos deslocamentos químicos nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ : como se trata de uma amostra não diluída e considerando que é possível ocorrer variação dos deslocamentos químicos observados no material com a alteração da temperatura (discutidos a seguir), a comparação direta com valores de literatura obtidos para amostras em solução à temperatura ambiente deve ser encarada com cautela e não

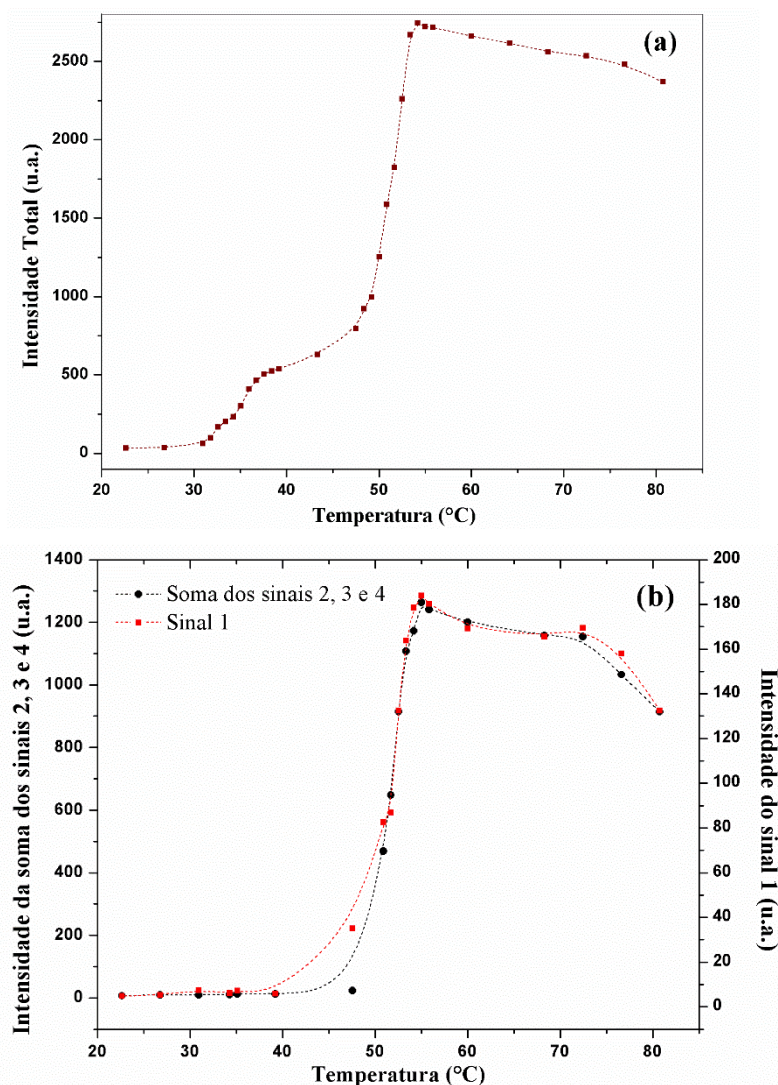
é surpreendente que os valores de deslocamento químico de cada grupo não coincidam exatamente.



**Figura 24.** Deconvolução do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido na temperatura de 80 °C para a amostra de parafina comercial.

A Figura 25(a) apresenta a variação da intensidade total do sinal de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra de parafina em função da temperatura durante o processo de resfriamento, enquanto que na Figura 25(b) são mostradas as evoluções das intensidades correspondentes aos principais picos obtidos por deconvolução. Por esses gráficos, é possível observar um abrupto decréscimo de intensidade logo abaixo de 54 °C, indicando que esta é a temperatura inicial de aparecimento de cristais obtida por RMN (TIAC-RMN). É interessante notar que há um pequeno decréscimo da intensidade total em torno de 38 °C no gráfico da Figura 25(a), o qual ocorre em torno da mesma temperatura do evento B detectado na curva de DSC (Figura 22). Assumindo em um modelo simplificado que esta é uma parafina linear, a observação da Figura 25(b) nos permite estimar o tamanho médio da cadeia pela relação da intensidade dos sinais dos grupos  $\text{CH}_2$  com a intensidade do sinal do grupo  $\text{CH}_3$  [57]. É possível inferir que o número médio de carbonos na cadeia é de 23 átomos em temperaturas superiores à TIAC-RMN, enquanto que em torno de 50 °C, quando pelo menos parte da amostra já está em um regime de baixa mobilidade, o número médio de carbonos na cadeia é de 19 átomos. Esse resultado evidencia que parafinas com maiores massas molares

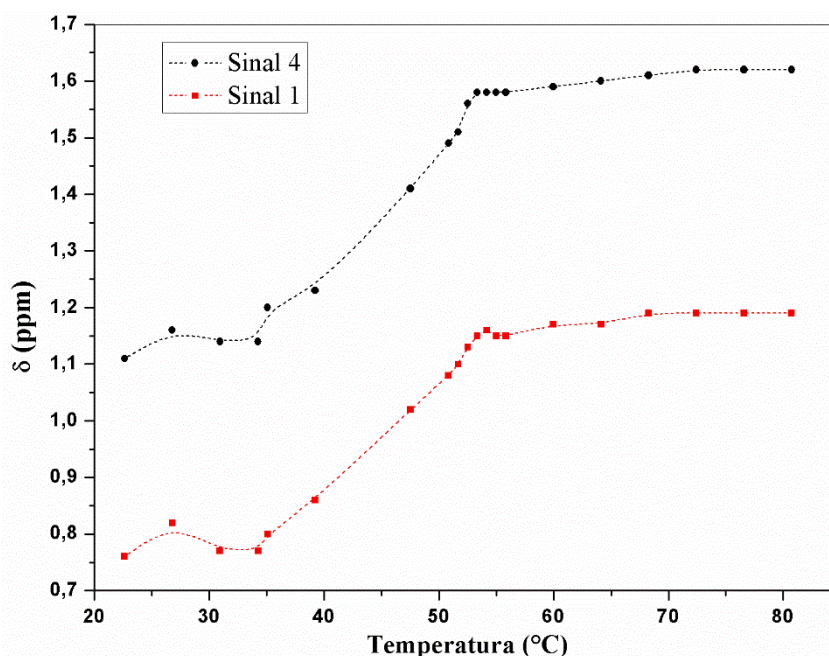
cristalizaram na primeira etapa indicada por A na curva de DSC da Figura 22. Também verifica-se que o valor da TIAC-RMN está em excelente acordo com o valor da temperatura correspondente a esta etapa de cristalização para a parafina comercial.



**Figura 25.** Variação da intensidade do sinal de RMN de  $^1\text{H}$  em função da temperatura para a parafina comercial.

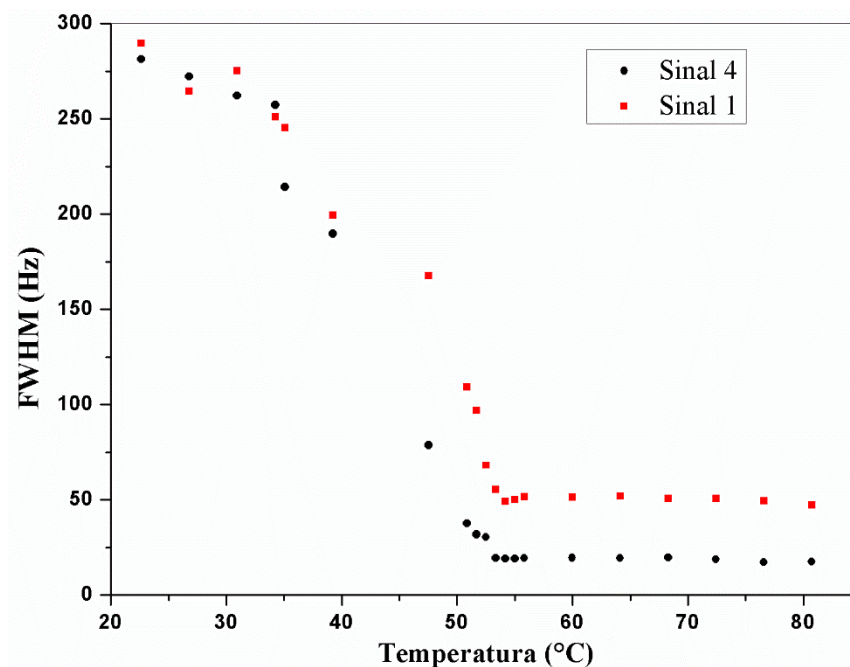
Foi feita uma investigação mais detalhada da variação do deslocamento químico em função da temperatura para os sinais 1 e 4 indicados na Figura 24. Utilizou-se água deuterada como padrão externo, a qual possui deslocamento químico conhecido em várias temperaturas. [60] Os resultados são apresentados na Figura 26. Inicialmente, é possível observar o decréscimo lento dos deslocamentos químicos dos dois sinais à medida que a temperatura diminui até  $\approx 53$  °C. Observa-se que a partir desta

temperatura há uma grande variação do deslocamento químico até  $\approx 34$  °C, comportamento que ocorre de forma similar às variações de intensidade discutidas acima. Os deslocamentos químicos de 0,82 ppm (sinal 1) e 1,16 (sinal 4) ppm encontrados em 25 °C (Figura 26), correspondentes aos grupos metila e metileno, respectivamente, para a parafina comercial sem diluição, também estão em bom acordo com os valores previamente publicados para deslocamentos químicos observados para amostras dissolvidas em solvente deuterado e em temperatura ambiente. [53,51]



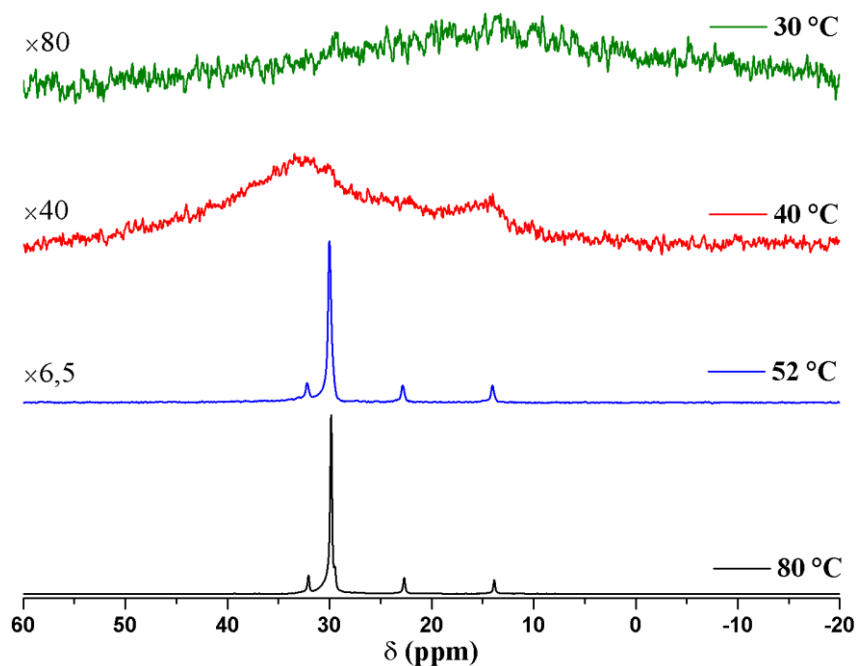
**Figura 26.** Deslocamento químico referente aos sinais 1 e 4 obtidos por deconvolução do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  da parafina comercial em função da temperatura.

A Figura 27 apresenta a variação das larguras a meia altura (FWHM – do inglês *full width at walf maximum*) dos sinais 1 e 4 do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos pela deconvolução mostrada na Figura 24 para a amostra de parafina em função da temperatura durante o processo de resfriamento. Nota-se um crescimento acentuado na largura a partir de  $\approx 54$  °C à medida que a temperatura é reduzida, correspondendo a uma forte redução na mobilidade molecular [12, 13].



**Figura 27.** Variação das larguras a meia altura dos sinais 1 e 4 do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em função da temperatura para a parafina.

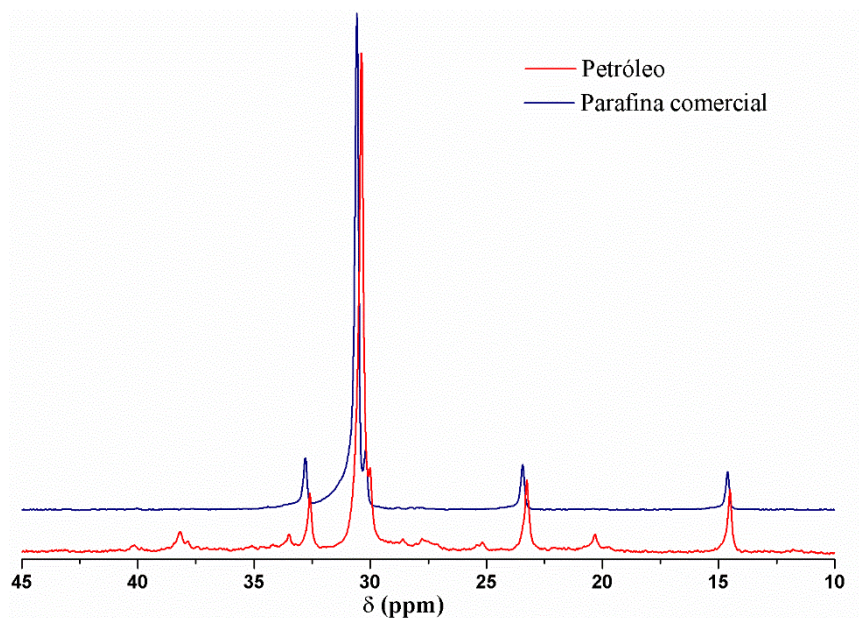
A Figura 28 mostra os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  registrados em diferentes temperaturas para a amostra de parafina. Em 80 °C a amostra está líquida e é possível observar picos com deslocamentos químicos associados aos diversos grupos presentes na amostra, como já discutido na análise da Figura 21. À medida que se diminui a temperatura ocorre um alargamento de todos os picos e a diminuição da sua intensidade. Novamente, nas condições em que os experimentos com variação de temperatura foram realizados, as porções da amostra que cristalizam, passando para a fase sólida, deixam de contribuir para o sinal de RMN de  $^{13}\text{C}$ . Nota-se também uma relação sinal/ruído bem inferior nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  em comparação com os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 23) em temperaturas abaixo da TIAC-RMN. Devido a essa baixa relação sinal-ruído, não foram conduzidas análises detalhadas das variações das características espectrais dos vários sinais de RMN de  $^{13}\text{C}$ , como foi feito com os espectros de RMN de  $^1\text{H}$ .



**Figura 28.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  de a amostra de parafina comercial em diferentes temperaturas.

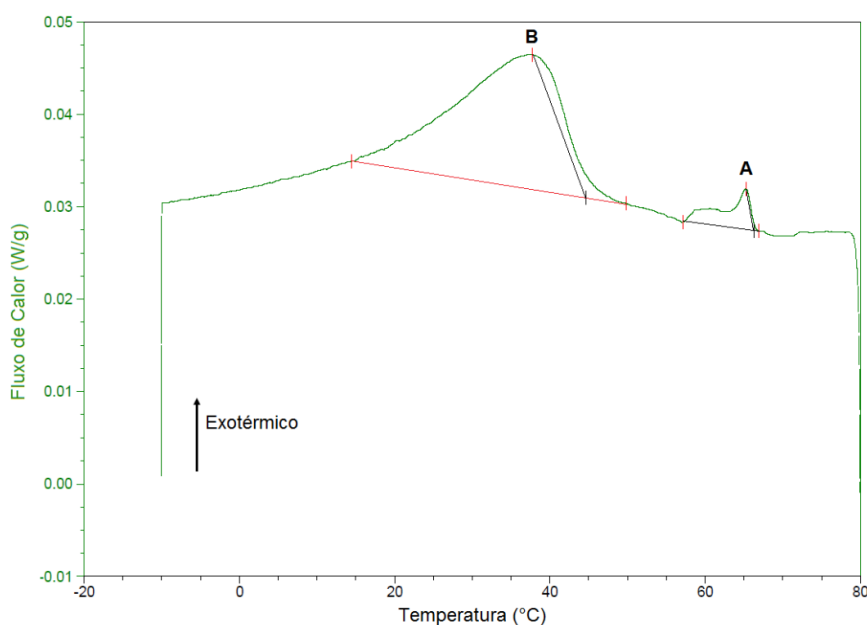
### 4.3. Experimentos RMN VT – petróleo parafínico

A Figura 29 mostra uma comparação dos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos para as amostras de petróleo e parafina comercial à temperatura de 80 °C, ambas analisadas sem adição de qualquer solvente. Os sinais mais intensos no espectro obtido para o petróleo coincidem aproximadamente com os respectivos sinais observados para a parafina comercial, o que indica a natureza parafínica deste petróleo. O sinal mais intenso em 30,38 ppm é também devido a grupos  $\text{CH}_2$  em cadeia, como apresentado na Figura 17 e na Figura 21. Além disso, observam-se outros sinais menos intensos, o que está associado à estrutura quimicamente mais complexa do petróleo em comparação com a parafina pura. O sinal em 20,32 ppm é um indicativo de ramificações metílicas na cadeia de metilenos, e o sinal em 33,50 é o grupo metino associado a essa ramificação conforme encontrado por Musser e Kilpatrick [48]. Esse petróleo parafínico não exibiu nenhum sinal aromático devido à alta concentração necessária numa mesma região para que um pico seja formado.



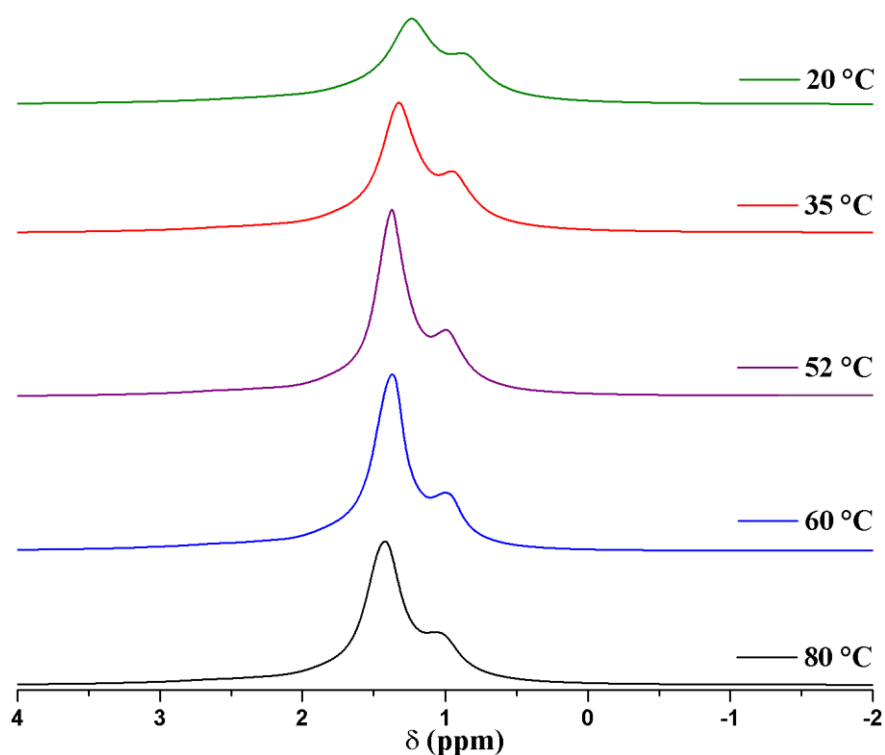
**Figura 29.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  para o petróleo e parafina em 80 °C.

A curva de DSC registrada para a amostra de petróleo (mostrada na Figura 30) exibe mais uma vez dois eventos exotérmicos observados no resfriamento da amostra, mas com relação de intensidades diferentes da observada para a parafina comercial. O evento B (mais intenso, em 44,6 °C) ocorre próximo do ponto de fluidez dessa amostra (43 °C) e indica a principal etapa de formação de cristais de parafinas nessa amostra. O evento A (de menor intensidade, em 66,3 °C) sugere a formação inicial de cristais de parafina com a amostra ainda em um estado aparentemente fluido.



**Figura 30.** Curva de DSC registrada para petróleo.

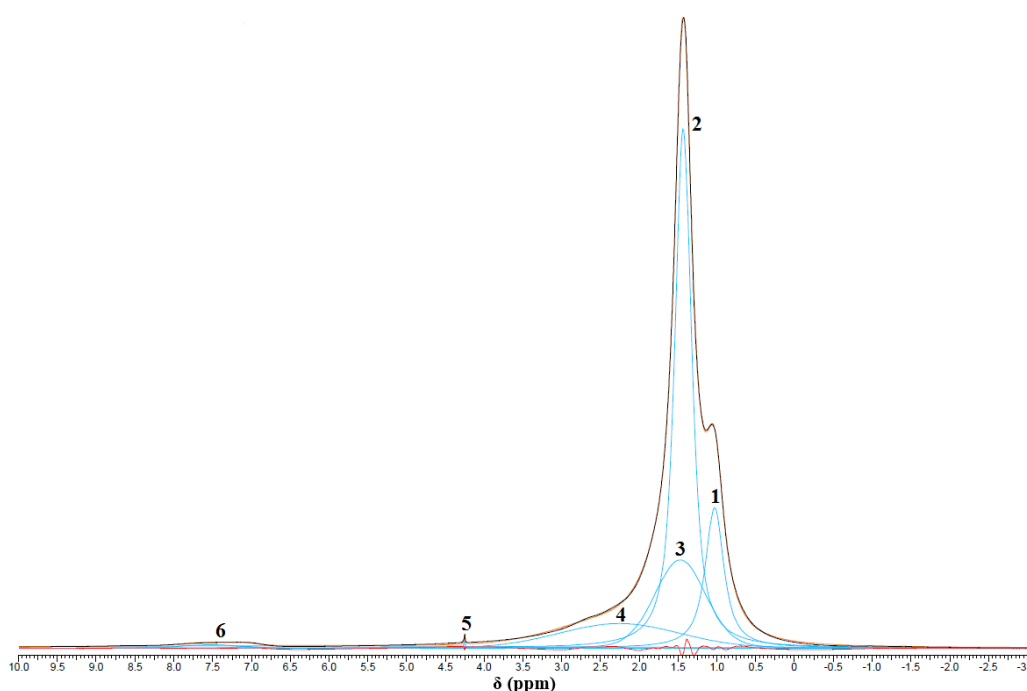
A Figura 31 mostra os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  registrados em diferentes temperaturas para a amostra de petróleo. Em  $80\text{ }^\circ\text{C}$  a amostra está líquida e o espectro apresenta-se ligeiramente mais alargado e com intensidade reduzida em relação às temperaturas pouco superiores à temperatura do evento dominante ( $44,5\text{ }^\circ\text{C}$ ) na curva de DSC (Figura 30). À medida que a temperatura decresce é possível observar uma diminuição da intensidade do sinal de RMN e um alargamento dos picos detectados. Entretanto, esses efeitos são bem menos acentuados do que os observados na Figura 23 para a parafina comercial, o que mais uma vez está relacionado à natureza mais complexa do petróleo, contendo uma distribuição de componentes que se comportam de forma diferente com a variação da temperatura. Observa-se que mesmo à temperatura ambiente o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  ainda apresenta intensidade relativamente alta, indicando a presença de componentes com alta mobilidade molecular mesmo abaixo da TIAC desse petróleo.



**Figura 31.** Espectros de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra de petróleo em diferentes temperaturas.

A Figura 32 mostra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  registrado para a amostra de petróleo na temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , a partir do qual podem ser determinados os deslocamentos químicos e as larguras de linha dos diferentes picos obtidos por deconvolução

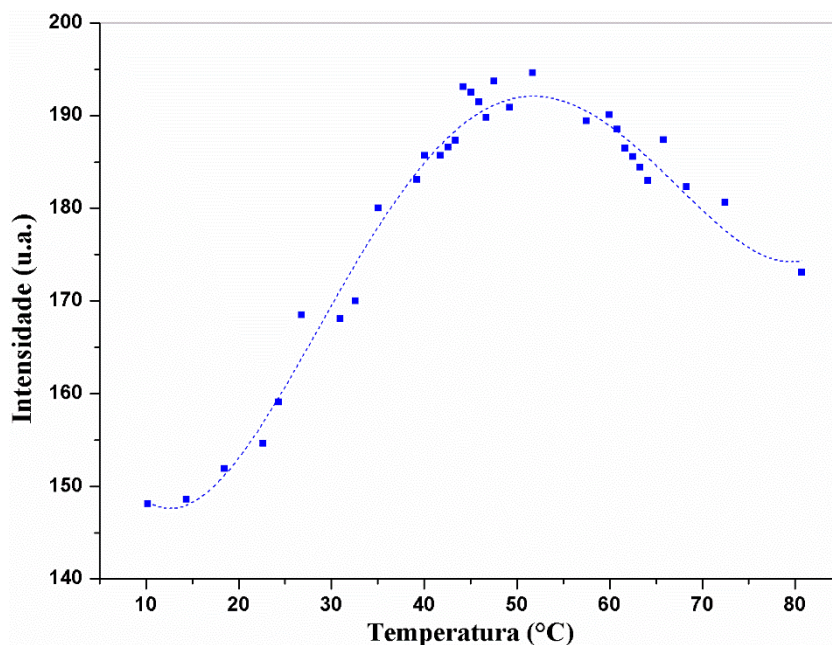
espectral. Segundo resultados previamente publicados, [53,51] os picos referentes aos grupos metileno e metila e hidrogênios aromáticos estão localizados em 1,03-1,80; 0,40-1,03 e 6,5-8,0 ppm, respectivamente, quando a análise de RMN de  $^1\text{H}$  é feita com diluição da amostra e em temperatura ambiente. Considerando a diferença de temperatura e do método de registro dos espectros de RMN efetuados neste trabalho, esses valores estão em bom acordo com o espectro mostrado na Figura 32, podendo-se identificar o sinal 1 localizado em 1,03 ppm como sendo devido a grupos  $\text{CH}_3$ , o sinal 2 em 1,43 ppm (o mais intenso do espectro) associado aos grupos  $\text{CH}_2$  e o sinal 6 associado a átomos de hidrogênio em grupos aromáticos.



**Figura 32.** Deconvolução do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido na temperatura de  $80\text{ }^\circ\text{C}$  para a amostra de petróleo.

A Figura 33 apresenta a variação da intensidade total do sinal de RMN de  $^1\text{H}$  da amostra de petróleo em função da temperatura durante o processo de resfriamento. É possível observar que a partir da temperatura de  $\approx 43\text{ }^\circ\text{C}$  há um suave decréscimo de intensidade, indicando que essa é a TIAC-RMN para este petróleo parafínico, a qual está em ótimo acordo com o valor da temperatura do evento dominante na curva de DSC obtida para o petróleo. É interessante perceber que o decréscimo da intensidade do sinal de RMN de  $^1\text{H}$  acompanhando a formação dos cristais de parafina é mais acentuado para a parafina (Figura 25) do que para o petróleo (Figura 33); esse

resultado pode ser relacionado à maior magnitude do calor envolvido na etapa de cristalização em 53,4 °C para a parafina (conforme os resultados de DSC da **Erro! Fonte de referência não encontrada.**) quando comparada com a etapa de cristalização dominante na curva de DSC para o petróleo (Figura 30).

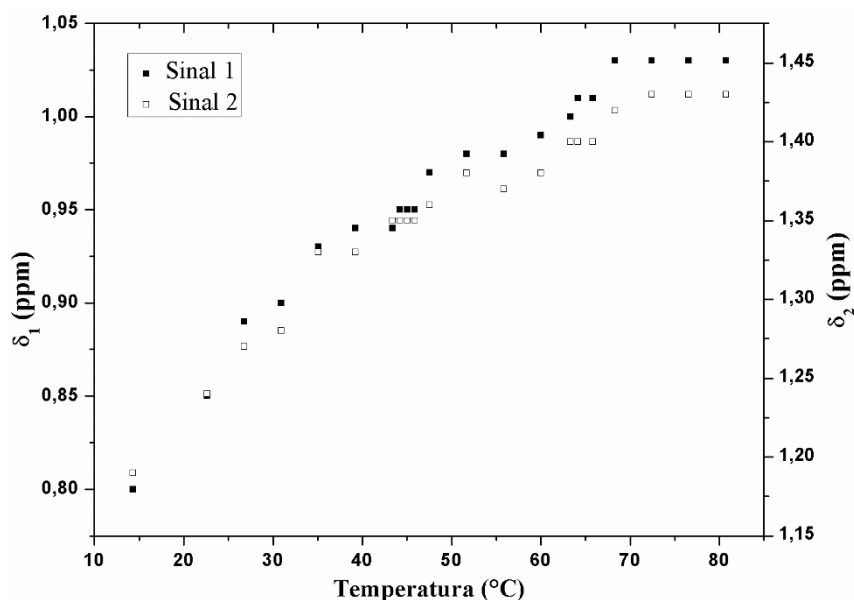


**Figura 33.** Variação da intensidade total do sinal de RMN de  $^1\text{H}$  em função da temperatura para o petróleo.

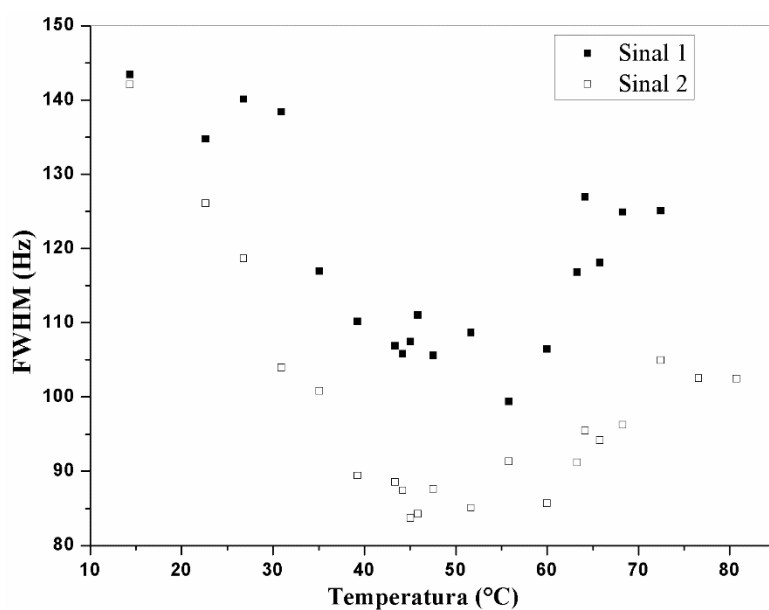
A Figura 34 apresenta a variação dos deslocamentos químicos referentes aos sinais 1 e 2 indicados na Figura 32 para o petróleo em função da temperatura. Pode ser observado o decréscimo gradual dos deslocamentos químicos dos dois picos durante o processo de resfriamento do material. Diferentemente do observado para a parafina (Figura 26), a variação de  $\delta$  é pequena com a temperatura, cerca de 0,2 ppm. Deve ser observado, entretanto, que no caso do petróleo os picos apresentam-se mais largos em altas temperaturas e mesmo em temperaturas abaixo da TIAC-RMN ainda restam componentes com alta mobilidade molecular, dando origem a sinais de RMN mais intensos em comparação com a parafina, como pode ser observado por uma comparação entre as Figura 23 e Figura 31.

A Figura 35 apresenta a variação das larguras a meia altura (FWHM) dos sinais 1 e 2 do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  (Figura 32) do petróleo em função da temperatura durante o seu resfriamento. É possível observar um crescimento gradual na largura a partir de

$\approx 45\text{ }^{\circ}\text{C}$  que acompanha o decréscimo da intensidade do sinal de RMN (Figura 33) à medida que a temperatura é reduzida, correspondendo a uma redução na mobilidade molecular. [55,56] Mais uma vez esse efeito é qualitativamente similar ao observado para a parafina; porém, o crescimento relativo das larguras de linha é muito inferior no caso do petróleo, devido à presença em temperaturas abaixo da TIAC-RMN de componentes com alta mobilidade molecular no caso do petróleo.

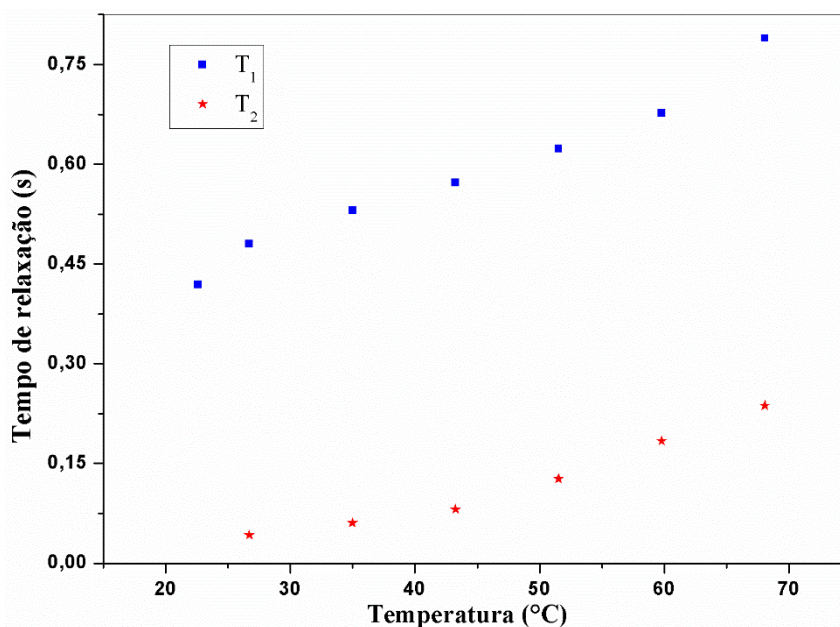


**Figura 34.** Deslocamento químico referente aos sinais 1 e 2 obtidos por deconvolução do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  do petróleo em função da temperatura.



**Figura 35.** Variação das larguras a meia altura dos sinais 1 e 2 do espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em função da temperatura para o petróleo.

Foram realizados experimentos com a amostra de petróleo para obtenção dos tempos de relaxação longitudinal ( $T_1$ ) e transversal ( $T_2$ ) em diferentes temperaturas (Figura 36). Observa-se no gráfico a redução progressiva dos valores de  $T_1$  e de  $T_2$  com a redução na temperatura. Para toda a faixa de temperaturas investigada o valor de  $T_1$  permaneceu sempre superior a  $T_2$ , sendo que a razão  $T_1/T_2$  aumentou de  $\approx 3$  para  $\approx 11$  com a redução na temperatura de 70 a 22 °C, indicando mais uma vez que a amostra vai se aproximando de um regime de mobilidade molecular reduzida à medida que a temperatura decresce. O decréscimo de  $T_2$  seguiu o comportamento geral observado para o aumento da largura de linha (Figura 35) na região abaixo do ponto de fluidez desse petróleo; entretanto, o inverso de  $T_2$  permaneceu sempre bem inferior à largura de linha, indicando que o alargamento observado no petróleo puro (sem qualquer diluição) é de natureza predominantemente inhomogênea. [24]

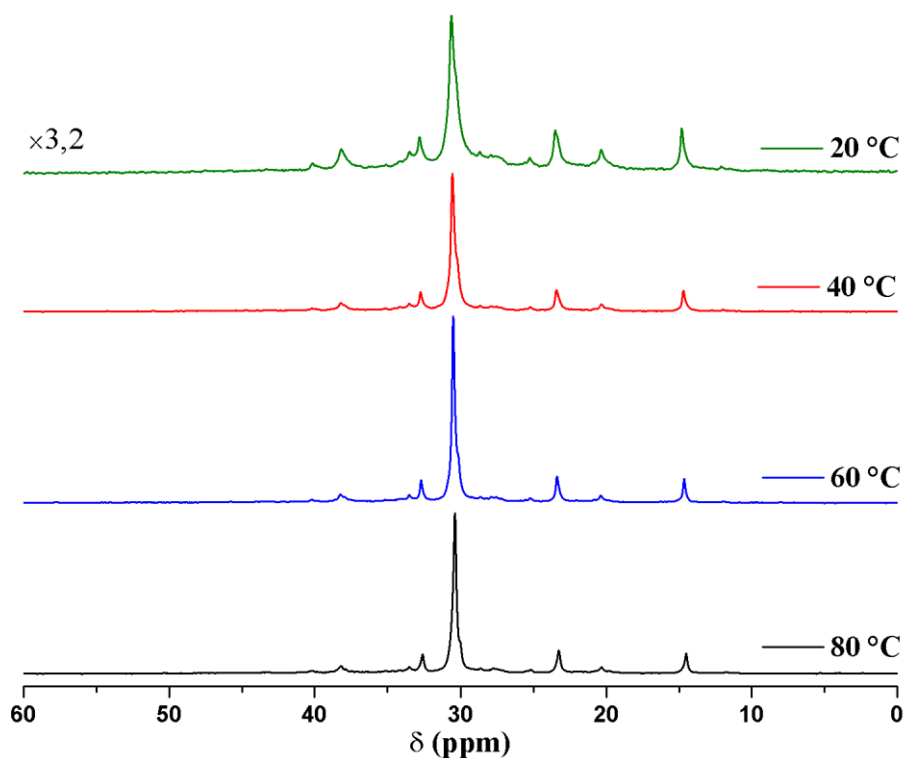


**Figura 36.** Variação de  $T_1$  e  $T_2$  com a temperatura para o petróleo (RMN de  $^1\text{H}$ ).

Basson e Reynhardt (1988) [56] realizaram investigações a respeito de variações de  $T_1$  em função da temperatura na faixa de -163 a 60 °C para ceras de abelha. Quando o gráfico da Figura 36 é comparado com os resultados obtidos pelos autores, os quais encontraram um valor mínimo de  $T_1$  em aproximadamente -117 °C e logo acima desta temperatura observaram um aumento de  $T_1$  com o aumento da temperatura, verifica-se que a faixa de temperaturas estudada para a amostra de petróleo possivelmente encontra-se acima da temperatura correspondente ao valor de  $T_1$  mínimo. Lourens e

Reynhard (1979) [55] estudaram o comportamento de  $T_1$  em função da temperatura para ceras obtidas por processos de Fischer-Tropsch e observaram que logo abaixo do ponto de fusão da cera,  $T_1$  decresce rapidamente até alcançar um mínimo e, em seguida começa a crescer com a diminuição da temperatura. Esse comportamento não foi observado para a faixa de temperatura estudada para esse petróleo.

A Figura 37 mostra os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  registrados em diferentes temperaturas para a amostra de petróleo. Em temperaturas superiores à TIAC (em torno de  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , segundo os resultados de DSC) os espectros apresentam-se mais estreitos e com intensidade relativamente alta. À medida que se diminui a temperatura é possível observar uma redução da intensidade do sinal de RMN e um alargamento dos picos detectados. Também observa-se que em temperaturas baixas a relação sinal/ruído dos espectros é maior do que a relação sinal/ruído dos espectros da Figura 28, indicando que o petróleo possui componentes com maior mobilidade molecular em relação à parafina comercial.



**Figura 37.** Espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  da amostra de petróleo em diferentes temperaturas.

## 5. CONCLUSÃO

O uso da espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  em temperaturas variáveis permitiu o monitoramento do processo de cristalização ocorrido em amostras de parafina comercial e petróleo, ilustrando o potencial desse método para a investigação das alterações ocorridas em petróleos parafínicos de diferentes composições durante a deposição de cristais de parafina.

A metodologia desenvolvida demonstrou ser útil para a obtenção de informações não afetadas pela interação do material em questão com qualquer solvente, sendo adquirida uma concordância entre temperatura de formação dos cristais obtida por RMN de alto campo para a parafina comercial e para o petróleo com a obtida por um método mais tradicional como a DSC. No caso do petróleo estudado, as alterações de intensidade e largura de linha com a temperatura foram menos abruptas do que o observado para a parafina comercial, mas foi observada uma variação significativa desses parâmetros na região de temperaturas próxima ao ponto de fluidez do petróleo. As perspectivas de continuação deste trabalho envolvem a realização de estudos comparativos com outros petróleos contendo diferentes teores de ceras parafínicas.

## 6. REFERÊNCIAS

1. NETO, J. B. O.; SHIMA, W. T. Trajetórias Tecnológicas no Segmento Offshore: ambiente e oportunidades. **R. Econ. Contemp.**, v. 12, p. 301-332, 2008. ISSN 2.
2. MORAIS, J. M. D. **Petróleo em águas profundas: uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção offshore.** Brasília: Ipea; Petrobras, 2013.
3. TECNOLÓGICAS, I. D. P. **Desafios do Pré-sal.** Diretoria de Gestão Estratégica (DGE); Centro de Tecnologias Ambientais e Energéticas (CETAE). [S.l.]. 2009.
4. ALCAZAR-VARA, L. A.; GARCIA-MARTINEZ, J. A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E. Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems. **Fuel**, v. 93, p. 200-212, 2012. ISSN 0.
5. MERINO-GARCIA, D.; CORRERA, S. Cold flow: A review of a technology to avoid wax deposition. **Pet. Sci. Technol.**, v. 26, p. 446-459, 2008.
6. MISRA, S.; BARUAH, S.; SINGH, K. Paraffin problems in crude oil production and transportation: a review. **SPE Prod. Facil.**, v. 10, p. 50-54, 1995.
7. LAKE, L. W.; FANCHI, J. R. (Eds.). **Petroleum Engineering Handbook: General Engineering.** Texas: Society of Petroleum Engineers, 2006.
8. ISMAIL, L.; WESTACOTT, R. E.; NI, X. On the effect of wax content on paraffin wax deposition in a batch oscillatory baffled tube apparatus. **Chem. Eng. J.**, v. 137, p. 205-213, 2008.
9. ALGHANDURI, L. M.; ELGARNI, M. M.; DARIDON, J.; COUTINHO, J. A. P. Characterization of Libyan Waxy Crude Oils. **Energy Fuels**, v. 24, p. 3101-3107, 2010.

10. ASTM. Standard ASTM D4175. Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants. In: \_\_\_\_\_ **Annual Book of Standards**. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, v. 05.02, 2005.
11. SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4th. ed. Boca Raton: CRC Press , 2006.
12. THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.
13. ASTM. D287-92. Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum Products (Hydrometer Method). West Conshohocken: ASTM Internacional, v. 05.01, 2005.
14. MOTHÉ, C. G.; JUNIOR, C. S. S. Petróleo pesado e ultrapesado: Reserva e produção mundial. **TN Petróleo**, v. 53, p. 76-81, 2005.
15. ROCHA, N. D. O.; GONZÁLEZ, G. Efeito do campo magnético na precipitação de parafinas. **Química Nova**, v. 21, p. 11-15, 1998.
16. LYONS, W. C. (Ed.). **Standard Handbook of Petroleum & Natural Gas Engineering**. Houston: Gulf Publishing Company, v. 1, 1996.
17. SPEIGHT, J. G. **Handbook of petroleum product analysis**. New Jersey: Wiley-Interscience, 2002.
18. SRIVASTAVA, S. P.; HANDOO, J.; AGRAWAL, K. M.; JOSHI, G. C. Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes - A review. **J. Phys. Chem. Solids**, v. 54, p. 639-670, 1993.
19. GILBY, G. The use of ethylene-vinyl acetate copolymers as flow improvers in waxy crude oil. **Chem. Oil Ind.**, p. 108-124, 1983.

20. SINGH, P.; FOGLER, H. S. Prediction of the wax content of the incipient wax-oil gel in a pipeline: An application of the controlled-stress rheometer. **J. Rheol.**, v. 43, p. 1437-1459, 1999.
21. VIEIRA, L. C.; BUCHUID, M. B.; LUCAS, E. F. Effect of Pressure on the Crystallization of Crude Oil Waxes. II. Evaluation of Crude Oils and Condensate. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2213-2220, 2010.
22. LIRA-GALEANA, C.; HAMMAMI, A. Wax Precipitation from Petroleum Fluids: A Review. In: YEN, T. F.; CHILINGARIAN, G. V. **Developments in Petroleum Science: Asphaltenes and Asphalts**, 2. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier B.V., v. 40B, 2000. Cap. 21, p. 557-608.
23. BECKER, J. R. **Crude Oil Waxes, Emulsions, and Asphaltenes**. Tulsa: PennWell Publishing Company, 1997.
24. LEVITT, M. H. **Spin dynamics: basics of nuclear magnetic resonance**. 2. ed. Chichester: John Wiley & Sons LTd, 2008.
25. CLARIDGE, T. D. **High-resolution NMR techniques in organic chemistry**. 2. ed. Amsterdam: Elsevier, v. 27, 2009.
26. GIL, V. M. S.; GERALDES, C. F. D. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear: fundamentos, métodos e aplicações**. Lisboa: Fundação Calouste, 1987.
27. FREITAS, J. C. C.; BONAGAMBA, T. J. **Fundamentos e Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear: os núcleos atômicos e a RMN**. Rio de Janeiro: AUREMN, v. 1, 1999.
28. MACOMBER, R. S. **A complete introduction to modern NMR spectroscopy**. New York: Wiley-Interscience, 1998.
29. PAVIA, D. L. et al. **Introdução à espectroscopia**. 4. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2010.

30. KEELER, J. **Understanding NMR Spectroscopy**. Chichester: John Wiley & Sons, 2002.
31. HAHN, E. L. Spin echoes. **Phys. Rev.**, v. 80, p. 580, 1950.
32. CARR, H. Y.; PURCELL, E. M. Effects of diffusion on free precession in nuclear magnetic resonance experiments. **Phys. Rev.**, v. 94, p. 630-638, 1954.
33. MEIBOOM, S.; GILL, D. Modified spin-echo method for measuring nuclear relaxation times. **Rev. Sci. Instrum.**, v. 29, p. 688-691, 2004.
34. HARRIS O. K.; BECKER, E. D.; MENEZES, S. M. C.; GRANGER, P.; HOFFMAN, R. E.; ZILM, K. W. Further Conventions for NMR Shielding and Chemical Shifts. **Pure Appl. Chem.**, v. 80, p. 59-84, 2008. ISSN 1.
35. JAMESON, A. K.; JAMESON, C. J. Absolute temperature dependence of chemical shifts of lock solvents. Tetramethylsilane, hexafluorobenzene, and 1,4-dibromotetrafluorobenzene. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 95, p. 8559-8561, 1973. ISSN 26.
36. MORIN, F. G.; SOLUM, M. S.; WITHERS, J. D.; GRANT, D. M.; DALLING, D. K. The temperature dependence of the magnetic susceptibility and proton and carbon-13 chemical shifts of tetramethylsilane. **J. Magn. Reson.**, v. 48, p. 138-142, 1982. ISSN 1.
37. HOFFMAN, R. E.; BECKER, E. D. Temperature dependence of the <sup>1</sup>H chemical shift of tetramethylsilane in chloroform, methanol, and dimethylsulfoxide. **J. Magn. Reson.**, v. 176, p. 87-98, 2005.
38. HOFFMAN, R. E. Standardization of chemical shifts of TMS and solvent signals in NMR solvents. **Magn. Reson. Chem.**, v. 44, p. 606-616, 2006.
39. DOTY, F. D.; ENTZMINGER, G.; YANG, Y. A. Magnetism in high-resolution NMR probe design. I: general methods. **Concepts in Magnetic Resonance**, v. 10, p. 133-156, 1998.

40. KUCHEL, P. W.; CHAPMAN, B. E.; BUBB, W. A.; HANSEN, P. E.; DURRANT, C. J.; HERTZBERG, M. P.. Magnetic Susceptibility: Solutions, Emulsions and Cells. **Conc. Magn. Reson.**, v. 18A, p. 56-71, 2003.
41. HOFFMAN, R. E. Measurement of magnetic susceptibility and calculation of shape factor of NMR tubes. **J. Magn. Reson.**, v. 178, p. 237-247, 2006.
42. ROBERT ENGEL; DONALD HALPERN; SUSAN BIENENFELD. Determination of Magnetic Moments in Solution by Nuclear Magnetic Resonance Spectrometry. **Anal. Chem.** , v. 45, n. 2, p. 367-369, 1973.
43. R. ZIMMERMAN; M. R. FOSTER. Standardization of NMR High Resolution Spectra. **J. Phys. Chem**, v. 61, p. 282-289, 1957.
44. HOFFMAN, R. E. Variations on the chemical shift of TMS. **J. Magn. Reson.**, v. 163, p. 325-331, 2003.
45. YANG, Z.; HIRASAKI, G. J. NMR measurement of bitumen at different temperatures. **J. Magn. Reson.**, v. 192, p. 280-293, 2008.
46. PEDERSEN, W. B. et al. Wax Precipitation from North Sea Crude Oils. 2. Solid-Phase Content as Function of Temperature Determined by Pulsed NMR. **Energy Fuels**, v. 5, p. 908-913, 1991.
47. COOKSON, D. J.; SMITH, B. E. Determination of structural characteristics of saturates from diesel and kerosine fuels by carbon-13 nuclear magnetic resonance spectrometry. **Anal. Chem.**, v. 57, p. 864-871, 1985.
48. MUSSER, B. J.; KILPATRICK, P. K. Molecular characterization of wax isolated from a variety of crude oils. **Energy Fuels**, v. 12, p. 715-725, 1998.
49. SPERBER, O.; KAMINSKY, W.; GEIßLER, A. Structure Analysis of Paraffin Waxes by <sup>13</sup>C-NMR Spectroscopy. **Pet. Sci. Technol.**, v. 23, p. 47-54, 2005.

50. RANDALL, J. C. A review of high resolution liquid <sup>13</sup>carbon Nuclear Magnetic Resonance characterizations of ethylene-based polymers. **Rev. Macromol. Chem. Phys. Part C**, v. 29, p. 201-317, 1989.
51. MARTOS, C.; COTO, B.; ESPADA, J. J.; ROBUSTILLO, M. D.; GÓMEZ, S.; PEÑA, J. L. Experimental Determination and Characterization of Wax Fractions Precipitated as a Function of Temperature. **Energy Fuels**, v. 22, p. 708-714, 2008.
52. MARTOS, C.; COTO, B.; ESPADA, J.; ROBUSTILLO, M.; PEÑA, J.; MERINO-GARCIA, D. Characterization of Brazilian Crude Oil Samples To Improve the Prediction of Wax Precipitation in Flow Assurance Problems. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2221-2226, 2010.
53. ESPADA, J. J.; COUTINHO, J. A.; PENA, J. L. Evaluation of methods for the extraction and characterization of waxes from crude oils. **Energy Fuels**, v. 24, p. 1837-1843, 2010.
54. ALCAZAR-VARA, L. A.; GARCIA-MARTINEZ, J. A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E. Effect of asphaltenes on equilibrium and rheological properties of waxy model systems. **Fuel**, v. 93, p. 200-212, 2012.
55. LOURENS, J. A. J.; REYNHARD, E. C. NMR investigation in Fischer-Tropsch waxes. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 12, p. 1963-1972, 1979. ISSN 11.
56. BASSON, I.; REYNHARDT, E. An investigation of the structures and molecular dynamics of natural waxes. I. Beeswax. **J. Phys. D: Appl. Phys.**, v. 21, p. 1421-1428, 1988.
57. SPEIGHT, R. J.; ROURKE, J. P.; WONG, A.; BARROW, N. S.; ELLIS, P.; BISHOP, P.; SMITH, M. E. <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C solution-and solid-state NMR investigation into wax products from the Fischer-Tropsch process. **Solid State Nucl. Magn. Reson.**, v. 39, p. 58-64, 2011.

58. KAMEDA, T.; TAMADA, Y. Variable-temperature  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR study of the molecular structure of honeybee wax and silk. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 44, p. 64-69, 2009.
59. AMMANN, C.; MEIER, P.; MERBACH, A. A simple multinuclear NMR thermometer. **J. Magn. Reson.**, v. 46, p. 319-321, 1982.
60. GOTTLIEB, H. E.; KOTLYAR, V.; NUDELMAN, A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities. **J. Org. Chem.**, v. 62, p. 7512-7515, 1997.
61. STEJSKAL, E. O.; SCHAEFER, J. Magic-angle spinning and polarization transfer in proton-enhanced NMR. **J. Magn. Reson.**, v. 28, p. 105-112, 1977.
62. ACD/NMR Processor Academic Edition. Version 12.01. Disponível em: <[http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr\\_proc/](http://www.acdlabs.com/resources/freeware/nmr_proc/)>. Acesso em: 23 junho 2013.