

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE MECÂNICA

CURSO DE ENGENHARIA MECÂNICA

LUAN PEDRO SAUBERLICH KUCHANOVICZ

**METODOLOGIA PARA VISUALIZAÇÃO DE CRISTAIS DE
PARAFINAS EM ÓLEO FORMULADO ATRAVÉS DE MICROSCOPIA
ÓPTICA DE CAMPO CLARO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

(TCC2)

CURITIBA

2019

LUAN PEDRO SAUBERLICH KUCHANOVICZ

**METODOLOGIA PARA VISUALIZAÇÃO DE CRISTAIS DE
PARAFINAS EM ÓLEO FORMULADO ATRAVÉS DE MICROSCOPIA
ÓPTICA DE CAMPO CLARO**

Monografia do projeto de Pesquisa apresentada à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para aprovação na disciplina.

Orientador: Prof. PhD. Cezar Otaviano Ribeiro Negrão

Co-orientador: Tainan Gabardo Miranda dos Santos, MsC

Co-orientador: Diogo Elias da Vinha Andrade, Dr.

CURITIBA

2019

TERMO DE APROVAÇÃO

Por meio deste termo, aprovamos a monografia do Projeto de Pesquisa " Metodologia para visualização de cristais de parafinas em óleo formulado através de microscopia óptica de campo claro", realizado pelo aluno Luan Pedro Sauberlich Kuchanovicz, como requisito parcial para aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso - Tcc2, do curso de Engenharia Mecânica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Prof. Dr., César Otaviano Ribeiro Negrão

DAMEC, UTFPR

Orientador

Prof. Dr, Admilson Teixeira

DAMEC, UTFPR

Avaliador

Prof. Dr., Eduardo Matos Germer

DAMEC, UTFPR

Avaliador

Curitiba, 09 de dezembro de 2019.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, por ter me dado a vida e a oportunidade dessa jornada, fornecendo coragem, perseverança e saúde. Aos meus pais João Pedro e Rosely que sempre me apoiaram e me amaram incondicionalmente, estando do meu lado nos momentos difíceis e me ajudando em tudo que fosse possível. Ao meu irmão por sempre me incentivar e me auxiliar a cada dia ser melhor. A minha querida Sabrina, por sempre ser companheira e amorosa por sempre estar ao meu lado, sem ela essa jornada não seria a mesma. Agradeço especialmente ao Professor Cezar Negrão que, generosamente me aceitou em sua orientação e, de forma impecável, dedicada, paciente e profissional, me supervisionou, auxiliou e repassou seu conhecimento durante o curso, entendendo minhas dificuldades e, principalmente, acreditando em mim. Ao Tainan e Diogo, pelo apoio e incentivo em sua coorientação e auxílio sempre que era necessário, me auxiliando em todas as minhas dificuldades. Agradeço a todos os meus colegas e amigos da Universidade Tecnológica Federal do Paraná que me apoiaram. À UTFPR pela concessão da bolsa de auxílio a realização de TCC.

RESUMO

Kuchanovicz, Luan Pedro Sauberlich. Metodologia para visualização de cristais de parafinas em óleo formulado através de microscopia óptica de campo claro. 73 f. Trabalho de conclusão de curso – Tcc2, Bacharelado em Engenharia Mecânica, Departamento Acadêmico de Mecânica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Grande parte da produção de petróleo brasileiro é proveniente de plataformas *offshore* (de águas profundas). Esses petróleos, de alto teor de parafina, são transportados à costa terrestre por tubulações que passam pelo leito do mar, onde a temperatura média é da ordem de 4 °C. Durante o transporte, devido à redução da temperatura, a solubilidade das parafinas no óleo diminui ocorrendo a precipitação. Com a cristalização, deposições da parafina podem ocorrer nas paredes internas das tubulações assim como a gelificação do óleo. O foco desse trabalho é elaborar uma metodologia para melhorar a visualização dos cristais de parafina que se formam em um sistema de óleo formulado com 5 e 10% de parafina em peso na solução. Utiliza-se a técnica de microscopia óptica de campo claro, com auxílio do MATLAB para tratamento e processamento das imagens. A metodologia foi desenvolvida através dos testes reológicos realizados com taxa de resfriamento de 1, 0,5 e 0,2 K/min e obtendo imagens ao fim do resfriamento, sendo possível melhorar a nitidez e contraste das imagens obtidas através do método de microscopia óptica de campo claro a fim de se obter uma melhor visualização da disposição e formação dos cristais de parafina.

Palavras-chave: óleo parafínico, gelificação, cristalização da parafina, visualização dos cristais, microscopia, RGB, MCC, Matlab.

ABSTRACT

Kuchanovicz, Luan Pedro Sauberlich. Methodology for visualization of paraffin crystals in formulated oil by light field optical microscopy. 73 p. Undergraduate Thesis, Mechanical Engineering, Academic Department of Mechanical, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2019.

Much of the Brazil oil production comes from offshore (deepwater) platforms. These oils, rich in paraffin, are transported to the Earth coast by pipelines that pass through the seabed, where the average temperature is around 4 ° C. During transport, due to the temperature reduction due to contact with seawater, the solubility of paraffins in the oil decreases and wax precipitates. Crystallization causes paraffin depositions on the pipe inner walls and oil gelling. A methodology for visualize paraffin crystals that form in formulated oil system with 5 and 10% of paraffin in the solution. The MATLAB-aided bright-field optical microscopy technique is used to treat and process images. The methodology was developed through rheological tests performed with cooling rate of 1, 0.5 and 0.2 K / min and obtaining images at the end of the cooling. It was possible to improve the sharpness and contrast of the images obtained through the optical microscopy method. of bright field for better visualization of the arrangement and formation of paraffin crystals.

Key words: waxy oil, gelling, paraffin crystallization, crystal visualization, microscopy, RGB, MCC, Matlab.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Evolução das profundidades alcançadas para extração de petróleo	13
Figura 2 - Duto bloqueado pela deposição de parafina.	15
Figura 3 – Óleo formulado com 5% de parafina em peso resfriado a 6,4 K/min até a temperatura de 4 °C e após 1 hora de tempo de repouso, os cristais de parafina estão em preto e o óleo na coloração cinza claro.....	16
Figura 4 - Estruturas de cristalização: (a) triclinica, (b) hexagonal, (c) ortorrômbica e (d) monoclinica.	19
Figura 5 - Microscopia de campo claro das emulsões resfriadas com taxa de resfriamento de 1 K/min e imposição de rotação de 600 rpm: (a) 80 °C, (b) 40 °C, (c) 25 °C, (d) parafina MA 25 °C, (e) parafina MI 25 °C.....	20
Figura 6 - MCC do tricosano com e sem a presença de inibidor: (a) sem inibidor e (b) com inibidor.....	21
Figura 7 - MLP dos cristais formados em um queijo maturado devido à ação de bactérias.	22
Figura 8 - Microscopia de luz polarizada do petróleo bruto com 4% em massa de parafina.	23
Figura 9 - Esquema de funcionamento MLP.....	23
Figura 10 – MEV realizado do petróleo bruto para visualização das parafinas: (a) estrutura macro cristalina e (b) estrutura microcristalina.	24
Figura 11 - MET do petróleo bruto para visualização dos cristais de parafina.	25
Figura 12 – Efeito da taxa de resfriamento no tamanho dos cristais de um óleo formulado com 5 wt% de parafina: (a) resfriamento de 1,8 °F/min e (b) resfriamento de 10,8 °F/min.	27
Figura 13 - Efeito do cisalhamento no tamanho dos cristais em um óleo formulado com 5 wt% de parafina. (a) Sem cisalhamento, (b) Taxa de cisalhamento de 0,1s ⁻¹ , (c) Taxa de cisalhamento de 1s ⁻¹	28

Figura 14 - Influência da taxa de cisalhamento durante o resfriamento no tamanho dos cristais de parafina de um petróleo bruto. Taxas de cisalhamento de (a) 10 s ⁻¹ e (b) 500 s ⁻¹	29
Figura 15 - Representação de pixel.	30
Figura 16 - Exemplos de processamento de imagens.....	31
Figura 17 - Representação de uma imagem como uma matriz de N × M.	32
Figura 18 - Modificação da imagem de RGB para 8bit.	32
Figura 19 – Processamento de imagem para aperfeiçoamento da figura para melhor visualização.	33
Figura 20 - Amostras de óleo formulado preparada para realização dos testes: (a) 5 wt% e (b) 10 wt%.	36
Figura 21 - Reômetro Haake Mars III utilizado nos testes reológicos.	37
Figura 22 - Placa inferior com janela de vidro para passagem da luz e superior polida para refletir a luz.....	38
Figura 23 - Gráfico do módulo de armazenamento G' em função do tempo para amostra com 5% de parafina.	42
Figura 24 - Gráfico do módulo de armazenamento G' em função do tempo para amostra com 10% de parafina.	42
Figura 25 - Cristalização da parafina durante o resfriamento da amostra com 5 wt% de parafina, resfriamento a 1 K/min estático: (a) 60 °C, (b) 27,5 °C, (c) 25 °C e (d) 20 °C.....	44
Figura 26 - Cristalização da parafina durante o resfriamento da amostra com 10 wt% de parafina, resfriamento a 1 K/min estático: (a) 60 °C, (b) 33 °C, (c) 25 °C e (d) 20 °C.	44
Figura 27 - Amostra com 5 wt% de parafina em várias temperaturas: (a) 20 °C, (b) 15 °C, (c) 10 °C e (d) 5 °C.....	45
Figura 28 - Amostra com 10 wt% de parafina em várias temperaturas: (a) 20 °C, (b) 15 °C, (c) 10 °C e (d) 5 °C.	46

Figura 29 - Hipótese adotada: A parafina é a parte escura e o óleo a parte clara na imagem. (a) óleo formulado com 10% de parafina, (b) óleo formulado com 5% de parafina. Ambos resfriados com taxa de 1 K/min e temperatura de 10 °C.....	47
Figura 30 – Geometria com indicação da região onde a câmera realiza a captura de imagens. A região em vermelho e a flecha indica a direção em que a câmera se movimenta ao longo do raio.	48
Figura 31 - Exemplificação do sistema Rheoscope.....	49
Figura 32 - Exemplo de varredura do raio: (a) câmera na posição inicial e (b) câmera indo em direção ao centro da amostra.	51
Figura 33 - Exemplo da mudança na altura da amostra: (a) câmera visualizando uma região e (b) câmera visualizando uma região um pouco a baixo da anterior.	51
Figura 34 – Exemplificação do problema de alinhamento da câmera. Cada retângulo em vermelho, representa uma imagem retirada. (a) situação ideal de alinhamento da câmera, (b) situação real do desalinhamento da câmera no sistema Rheoscope.	52
Figura 35 - Problema de velocidade de deslocamento da câmera não constante. Cada retângulo em vermelho, representa uma imagem retirada. (a) situação que a velocidade de movimentação da câmera é constante, (b) situação real da velocidade no sistema Rheoscope que não se move a uma velocidade constante.....	53
Figura 36 - Diferença de altura durante a varredura do raio. (a) Um ponto marcado como um “X” na figura. (b) uma figura seguinte à figura (a) com o mesmo ponto, estando um pouco abaixo do que na figura anterior.	53
Figura 37 - Montagem de imagens mostrando a diferença de altura através do raio.	54
Figura 38 - Apresenta as diferenças de velocidade da câmera. (a) a primeira imagem evidenciando a posição do ponto marcado com um “X”, (b) a segunda imagem mostra a nova posição do ponto “X”, (c) a terceira imagem revela que a velocidade de como o ponto se movimenta não é constante.	55
Figura 39 - Utilização da correlação para verificar onde uma região se encontra na próxima imagem: (a) primeira imagem para referência, (b) imagem com a câmera se movendo em direção ao centro da amostra.	56

Figura 40 - Montagem automática de 10 imagens retiradas através do raio para a amostra com 10% de parafina, resfriada a 1 K/min a 10 °C.	57
Figura 41 – Algoritmo aplicado para rotação e corte da montagem: (a) rotação da montagem, (b) corte da rotação da montagem.	58
Figura 42 - Imagem selecionada para se realizar os tratamentos. Amostra com 5% de parafina, resfriamento de 1 K/min e temperatura de 10 °C.	61
Figura 43 - Imagem selecionada para se realizar os tratamentos. Amostra com 10% de parafina, resfriamento de 1 K/min e temperatura de 10 °C.	61
Figura 44 - Utilização dos 5 tratamentos descritos para 5% de parafina: (a) imagem original, (b) Adapthisteq, (c) Imadjust, (d) Histeq, (e) Threshold e (f) subtração da imagem inicial da final.	62
Figura 45 - Utilização dos 5 tratamentos descritos para 10% de parafina: (a) imagem original, (b) Adapthisteq, (c) Imadjust, (d) Histeq, (e) Threshold e (f) subtração da imagem inicial da final.	63
Figura 46 - Combinação dos tratamentos de imagem para 5% de parafina: (a) Adapthisteq, (b) Imadjust, (c) Histeq, (d) Adapthisteq + Subtração, (e) Imadjust + Subtração, (f) Histeq + Subtração.	64
Figura 47 - Combinação dos tratamentos de imagem para 10% de parafina: (a) Adapthisteq, (b) Imadjust, (c) Histeq, (d) Adapthisteq + Subtração, (e) Imadjust + Subtração, (f) Histeq + Subtração.	64
Figura 48 – Comparação das amostras com composição de parafina diferente aplicando o mesmo tratamento adapthisteq, mesma taxa de resfriamento 1 K/min e à temperatura de 10 °C, (a) amostra com 5% de parafina e (b) amostra com 10% de parafina.	66
Figura 49 – Comparação de amostras com mesma concentração de parafina, aplicado taxas de resfriamento diferentes, (a) taxa de 1 K/min sem tratamento, (b) taxa de 0,5 K/min sem tratamento, (c) taxa de 0,2 K/min sem tratamento, (d) taxa de 1 K/min com tratamento, (e) taxa de 0,5 K/min com tratamento, (f) taxa de 0,2 K/min com tratamento.	66
Figura 50 - Sólido 3D montado a partir de planos retirados na amostra.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Testes que foram realizados para aquisição das propriedades e tempo para realização do número total de testes.	40
Tabela 2 - Testes que foram realizados para aquisição de imagens e tempo para realização do número total de testes.	40

Sumário

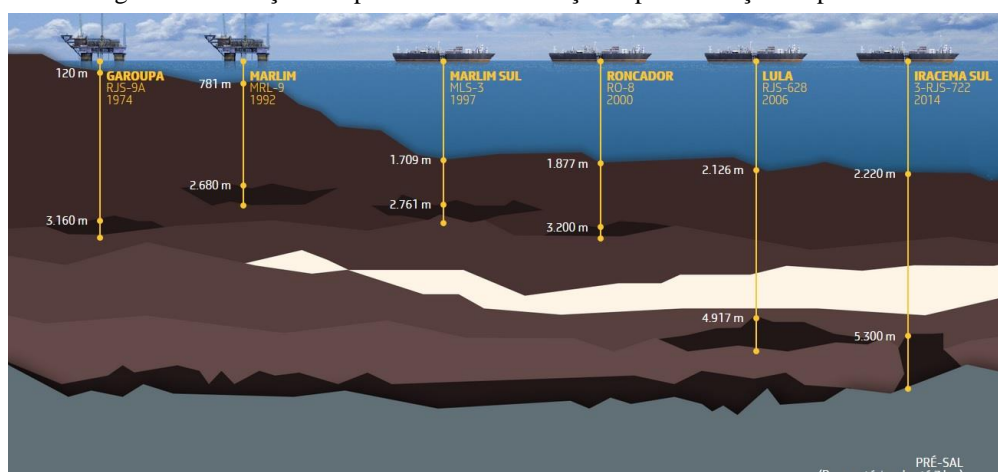
1	INTRODUÇÃO	13
1.1	OBJETIVOS	16
1.2	ESTRUTURA DO TRABALHO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	18
2.1	NOMENCLATURA E CLASSIFICAÇÕES DO PETRÓLEO	18
2.2	COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS ÓLEOS	19
2.2.1	Técnicas de visualização	19
2.2.2	Parâmetros que influenciam no comportamento/estrutura	26
2.3	PROCESSAMENTO E TRATAMENTO DE IMAGENS	29
2.4	SÍNTESE DO CAPÍTULO	33
2.5	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	MATERIAIS TESTADOS	35
3.2	EQUIPAMENTOS	36
3.3	TESTES EXPERIMENTAIS	38
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1	RESULTADOS REOLÓGICOS	41
4.1.1	Análise do tempo de repouso	41
4.1.2	VISUALIZAÇÃO	43
4.2	CONSIDERAÇÕES PARA DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA	46
4.3	METODOLOGIA	47
4.3.1	Aquisição das imagens	48
4.3.2	Problemas na aquisição das imagens	52
4.3.3	Agrupamento das imagens	55
4.3.4	Rotação e corte das imagens	57
4.3.5	Criação do volume	58
4.3.6	Tratamento das imagens	58
4.3.7	Utilização e comparação dos tratamentos	60
4.4	SÍNTESE DO CAPÍTULO	68
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	69
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	70
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	71

1 INTRODUÇÃO

O petróleo ainda é a principal fonte de energia utilizada no mundo (BP Global, 2017). Por se tratar de energia não renovável, a demanda pelo uso energético do petróleo gera a necessidade de perfurar novos poços para suprir o consumo constante.

A exploração de petróleo está dividida em dois tipos: *onshore* e *offshore*. A extração *onshore* é realizada em terra, enquanto que a *offshore* diz respeito à realizada sobre lâmina d'água marítima, que os equipamentos de perfuração necessitam descer da plataforma instalada na superfície da água até o início do poço de perfuração localizado no leito do mar. A Figura 1 mostra a evolução das distâncias alcançadas para extração do petróleo no fundo do mar (do tipo *offshore*) ao longo dos anos.

Figura 1 - Evolução das profundidades alcançadas para extração de petróleo



Fonte: Petrobras (2016)

Segundo Venkatesan et al. (2005), os reservatórios de petróleo na extração *offshore* se encontram a altas temperaturas, entre 70 e 150 °C, e pressões na faixa de 50 a 100 MPa. Durante o transporte do petróleo para a terra, as linhas de produção encontram-se em contato com o fundo do mar, que está à temperatura aproximada de 4 °C, o que acarreta na diminuição da temperatura do óleo.

O petróleo produzido na região do pré-sal é composto por cadeias de hidrocarbonetos aromáticos e saturados, como as parafinas e os asfaltenos (Rosso, 2014).

Segundo Rønningesen (1992), quando o petróleo está escoando em altas temperaturas, toda a parafina se dissolve e passa a apresentar comportamento newtoniano. À medida que a temperatura é reduzida, cristais de parafina se precipitam, ocasionando aumento da viscosidade do petróleo, modificando, assim, o seu comportamento de newtoniano para não-newtoniano.

Petróleos parafínicos possuem proporções significativas de parafina. Com o resfriamento, as parafinas tendem a cristalizar e a se depositar nas superfícies frias por conta da menor solubilidade em baixas temperaturas. A primeira temperatura de aparecimento da parafina é chamada de temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC) (Kasumu, Arumugam e Mehrotra, 2013). Essa temperatura é importante para se prever a deposição de sólidos. A parafina precipitada no petróleo forma uma matriz de cristais, indicando intensificação de ligações intermoleculares das parafinas, que proporciona o aumento da viscosidade e maior resistência do fluido a escoar, o que tornará o material parecido com um gel (Davidson *et al.*, 2004). No cenário *offshore*, a temperatura para que esse fenômeno ocorra está na ordem de 10 a 30 °C (Rosso, 2014).

A deposição de parafina nas paredes da tubulação causa diminuição da seção útil de escoamento, conforme pode-se observar na Figura 2. Essa redução demanda um aumento da pressão necessária para bombear o óleo, reduzindo, assim, a eficiência de produção e até mesmo, em casos críticos, impossibilitando o escoamento do petróleo (Kasumu, Arumugam e Mehrotra, 2013; Singh *et al.*, 2001). A prevenção e a remoção das parafinas, geralmente são realizadas por meios mecânicos, térmicos ou químicos.

Figura 2 - Duto bloqueado pela deposição de parafina.



Fonte: Duncke (2015)

A gelificação do petróleo na tubulação no fundo do mar pode afetar o reinício do escoamento. Para se quebrar a estrutura gelificada e retomar o escoamento, a pressão no interior da tubulação pode atingir valores significativamente mais elevados do que as pressões usuais de trabalho, o que pode danificar a tubulação e causar problemas de ordem ambiental, social e econômica.

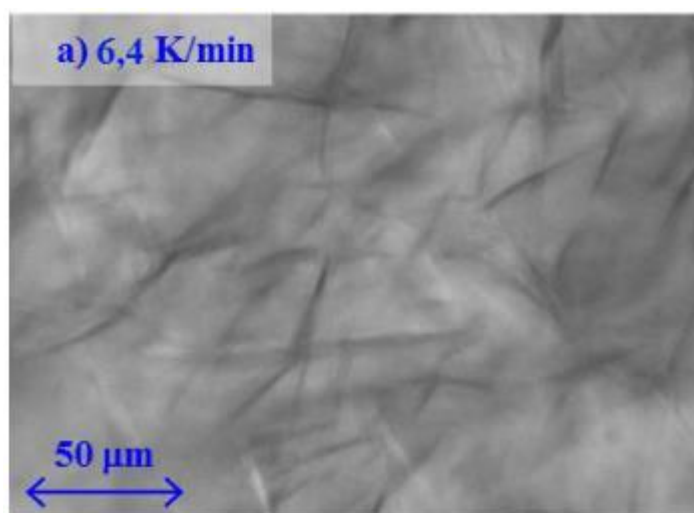
Dessa forma, é importante entender e prever o comportamento do petróleo nas condições de trabalho e durante eventuais paradas. Para isso, o estudo do reinício de escoamento, normalmente é realizado através de três frentes:

- a) Estudo experimental do reinício do escoamento;
- b) Modelagem matemática do reinício do escoamento;
- c) Estudo reológico do material gelificado.

O escopo do presente trabalho é o estudo reológico de óleos parafínicos e a visualização das parafinas formadas. A Figura 3, gerado por Andrade (2017), apresenta um exemplo do foco do trabalho. É apresentada a microscopia de campo claro de um óleo formulado com 5% de parafina resfriando a 6,4 K/min até a temperatura de 4 °C. É possível ver os cristais de parafina como as regiões pretas na imagem e as regiões mais

claras como óleo formulado, a ideia é melhorar o contraste e nitidez de imagens como essa. A cristalização de parafina na indústria de petróleo vem sendo estudada há bastante tempo por diversos pesquisadores, porém, ainda é necessário muito estudo sobre quais relações existem entre o comportamento reológico, a morfologia das parafinas, o histórico de cisalhamento e térmico imposto ao material. Os trabalhos realizados nesse ramo buscam uma solução para inibir a deposição das parafinas nos dutos e reiniciar o escoamento após paradas na produção de petróleo.

Figura 3 – Óleo formulado com 5% de parafina em peso resfriado a 6,4 K/min até a temperatura de 4 °C e após 1 hora de tempo de repouso, os cristais de parafina estão em preto e o óleo na coloração cinza claro.



Fonte: Andrade (2017)

1.1 OBJETIVOS

O objetivo do presente trabalho é desenvolver metodologia para melhorar as imagens obtidas a partir de microscópio de campo claro instalado no reômetro Mars III da Haake, a fim de contabilizar e medir o tamanho dos cristais de parafina que se formam em um óleo parafínico formulado. E, também, analisar qual a influência da concentração de parafina no óleo (5 e 10%) e da taxa de resfriamento (1, 0,5 e 0,2 K/min) na formação dos cristais.

1.2 ESTRUTURA DO TRABALHO

Este trabalho está subdividido em cinco capítulos.

No primeiro capítulo refere-se à contextualização do tema em que o trabalho está inserido e à definição dos objetivos.

O segundo capítulo diz respeito à revisão bibliográfica, onde são descritos os principais pontos dos trabalhos já publicados, relacionados ao tema, além de especificar os objetivos desta proposta, expondo suas oportunidades.

No terceiro capítulo são apresentados os materiais e os métodos necessários para a realização do trabalho, como: os materiais testados, os equipamentos e os testes que foram realizados para a solução do problema.

No quarto capítulo são mostrados os resultados, indicadas as imagens obtidas das amostras, e ainda, as hipóteses, a metodologia para a visualização dos cristais e o tratamento aplicado às imagens, assim como a análise da influência da taxa de resfriamento e a variação da concentração de parafina no óleo.

O quinto capítulo apresenta as considerações finais do trabalho, evidenciando os tópicos mais importantes abordados e explicitando a importância e a viabilidade da metodologia.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo está dividido em três seções que abordam a fundamentação teórica sobre a estrutura da parafina em óleos parafínicos, a microscopia e o tratamento de imagens. No fim do capítulo, apresentou-se uma síntese com os aspectos mais relevantes dos trabalhos, de forma a identificar os pontos que podem ser melhor investigados.

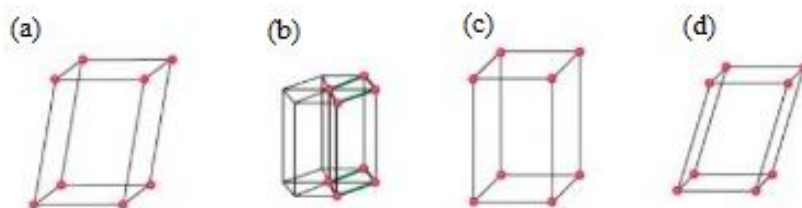
2.1 NOMENCLATURA E CLASSIFICAÇÕES DO PETRÓLEO

Uma forma tradicional de se caracterizar a composição de petróleos é pela “análise SARA”, que o classifica como: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Ungar, 2012). Os saturados são constituídos de hidrocarbonetos compostos somente por ligações simples entre o hidrogênio e o carbono e, também são chamados de alcanos. Podem ser divididos em alcanos de cadeias normais (n-parafinas) e de cadeias ramificadas (isoparafina) (Tarantino *et al.*, 2016).

Os petróleos parafínicos são classificados como os que possuem teores de alcanos maiores que 50% (Tissot e Welte, 1984), e são compostos por hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, possuindo teores de enxofre na faixa de 1% e teores de parafina maiores que o de naftenos (Zílio e Pinto, 2002).

A cristalização é o processo pelo qual a fase líquida (desordenada) se torna uma estrutura sólida (ordenada) (Hammami e Mehrotra, 1994), e ocorre em dois estágios: nucleação e crescimento dos cristais. A nucleação acontece em função da queda da temperatura, aproximando as moléculas que tendem a colidir e unir núcleos. O crescimento acontece depois que os núcleos são formados, basicamente agregando mais moléculas a esse núcleo. De acordo com Plomp *et al.* (2003), há quatro estruturas diferentes em que os alcanos puros podem se cristalizar: triclínica, hexagonal, ortorrômbica e monoclínica, como são ilustradas na Figura 4.

Figura 4 - Estruturas de cristalização: (a) triclinica, (b) hexagonal, (c) ortorrômbica e (d) monoclinica.



Fonte: Adaptado SEI (Sistema de Ensino Interativo).

2.2 COMPORTAMENTO REOLÓGICO DOS ÓLEOS

2.2.1 Técnicas de visualização

Frequentemente, busca-se na literatura formas de visualizar as parafinas presentes nos óleos (Freitas *et al.*, 2018; Hutter *et al.*, 2004; Kané *et al.*, 2003; Venkatesan *et al.*, 2005), para se aprimorar o entendimento da influência da morfologia dos cristais de parafina no comportamento mecânico do óleo.

Duncke (2015) menciona que as técnicas mais utilizadas de microscopia óptica são: Microscopia de Campo Claro (MCC), Microscopia Óptica de Luz Polarizada (MLP), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Na sequência, as técnicas serão descritas, juntamente com suas vantagens e desvantagens.

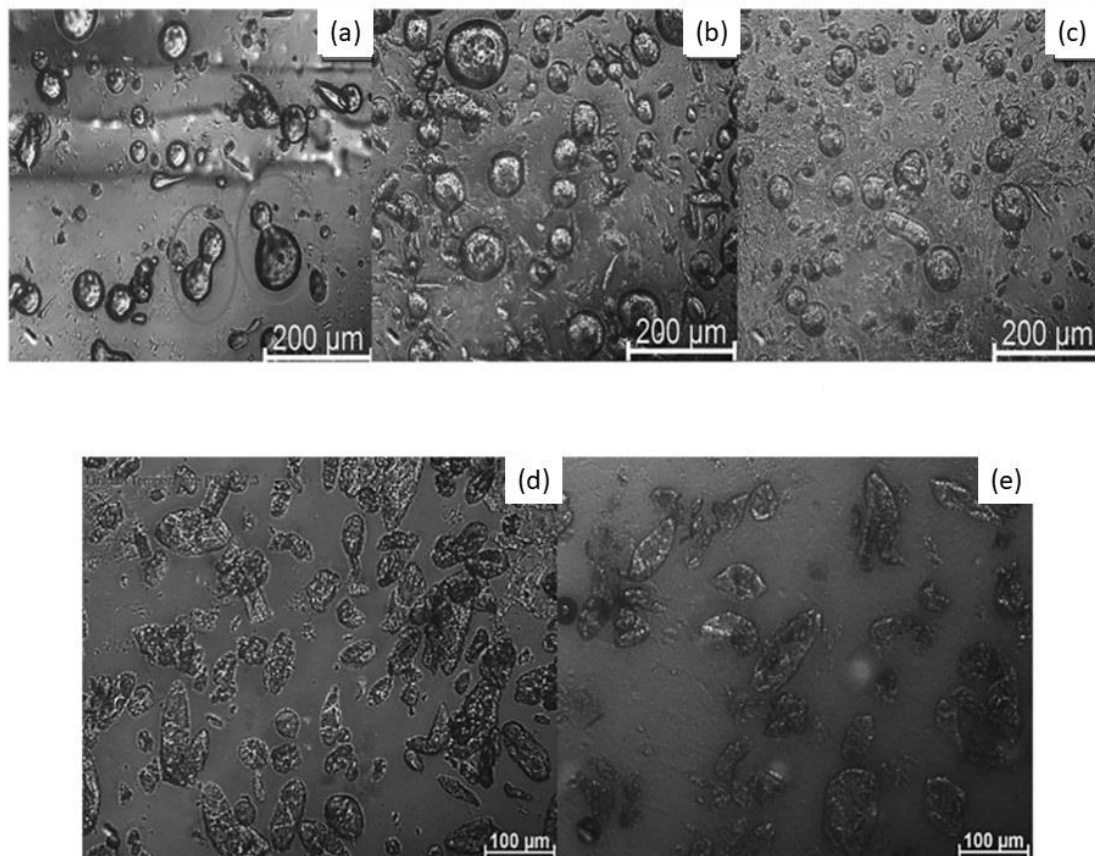
2.2.1.1 Microscopia de campo claro (MCC)

A microscopia de campo claro é a técnica mais simples de um microscópio. Consiste basicamente em passar um feixe de luz através da amostra sem utilizar nenhum tipo de filtro. Nessa técnica, o material opaco observado na imagem, aparece escuro sobre um fundo claro. Essas imagens formadas apresentam pouco contraste. Por este motivo, este tipo de técnica é indicado para materiais que possuam contraste natural.

Freitas *et al.* (2018) verificaram a influência da taxa de cisalhamento na microscopia de emulsões, durante o resfriamento, utilizando o método de microscopia de campo claro. Na Figura 5 estão apresentadas imagens obtidas através de MCC de emulsões de água e óleo sem parafina (a, b, c) e de água e óleo com parafina (d e e) na mistura. Dois tipos de

parafina foram adicionados: a parafina macro cristalina (d) e a microcristalina (e). Pode-se notar a forma alongada das parafinas devido à rotação imposta de 600 rpm.

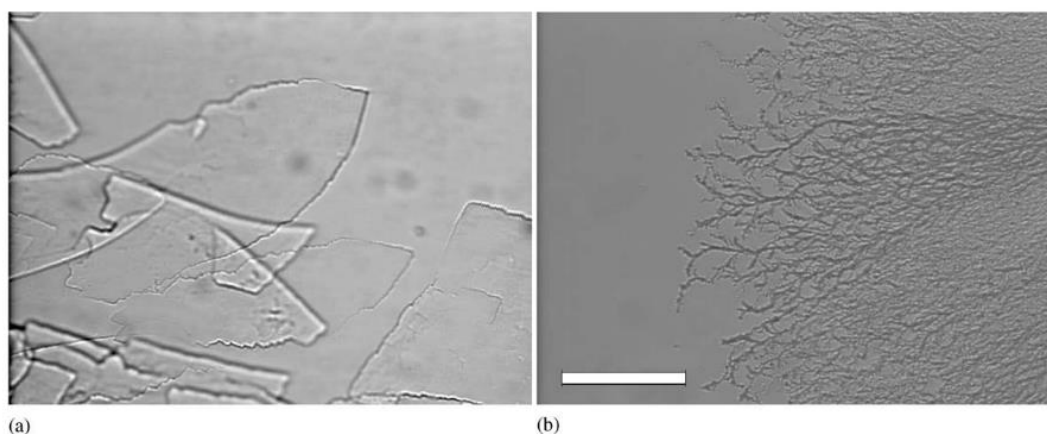
Figura 5 - Microscopia de campo claro das emulsões resfriadas com taxa de resfriamento de 1 K/min e imposição de rotação de 600 rpm: (a) 80 °C, (b) 40 °C, (c) 25 °C, (d) parafina MA 25 °C, (e) parafina MI 25 °C.



Fonte: Adaptado de: Freitas et al., (2018).

Hutter et al. (2004) notaram diferenças nas formas cristalinas do tricoseno com e sem inibidor através de microscopia de campo claro. Na Figura 6 é apresentada essa diferença. Na Figura 6 (a), em que não há presença de inibidor, os cristais formados possuem forma semelhante a placas (estrutura hexagonal) e na Figura 6 (b), com a presença do inibidor, a estrutura se modifica e os cristais passam a se apresentar na forma de agulhas.

Figura 6 - MCC do tricosano com e sem a presença de inibidor: (a) sem inibidor e (b) com inibidor.



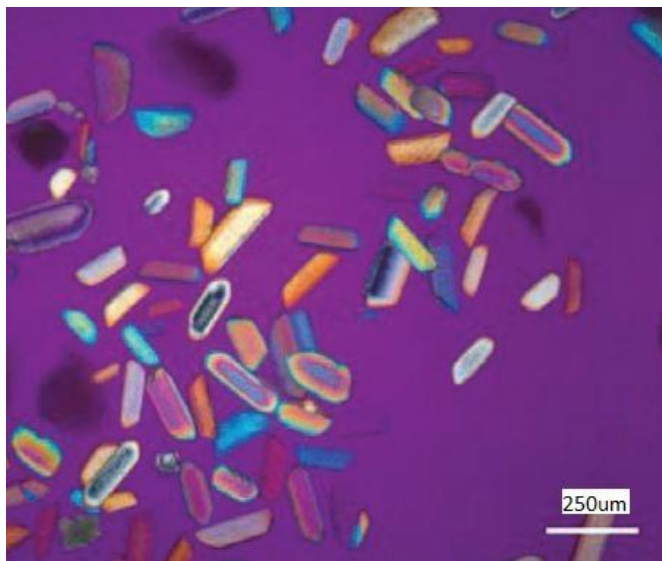
Fonte: Adaptado de Hutter et al., (2004).

A vantagem da técnica é que a amostra não precisa de nenhum tipo de tratamento prévio para a visualização e possui baixo custo quando comparada à microscopia eletrônica. Os limitantes da técnica são a pequena ampliação, em comparação com microscópios eletrônicos, e o pequeno contraste.

2.2.1.2 Microscopia óptica de luz polarizada (MLP)

Segundo Polowsky et al. (2018) a microscopia de luz polarizada é um método simples, barato e bem estabelecido para detectar e identificar cristais simples. A Figura 7 ilustra os cristais formados por bactérias na superfície de um queijo maturado, visualizado através da técnica de luz polarizada.

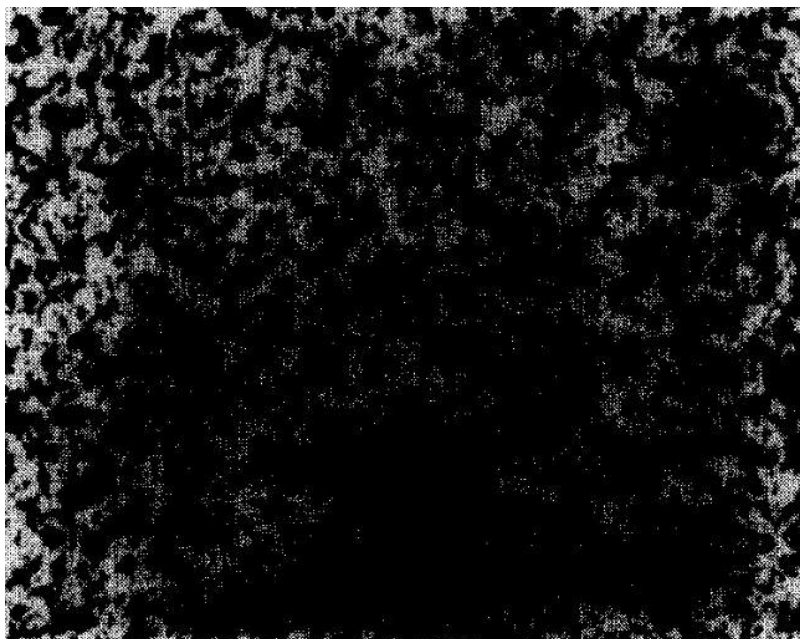
Figura 7 - MLP dos cristais formados em um queijo maturado devido à ação de bactérias.



Fonte: Adaptado de Polowsky et al. (2018).

A MLP é uma técnica muito utilizada para a visualização das parafinas. Létoffé et al. (1995), dizem que com essa técnica é possível verificar o comportamento óptico anisotrópico dos materiais cristalinos que possuem mais de um índice de refração. Pequenas regiões dentro da amostra podem parecer brancas ou coloridas sob luz polarizada, e a estrutura molecular pode ser aparente. Por este método, podem ser caracterizadas áreas altamente cristalinas correspondentes aos n-alcanos precipitados na matriz de hidrocarbonetos. No trabalho, os autores apresentam a Figura 8 que trata da MLP do petróleo bruto com 4% em massa de parafina em sua composição. As regiões brancas correspondem à parafina cristalizada no petróleo, e a parte preta corresponde à parte líquida.

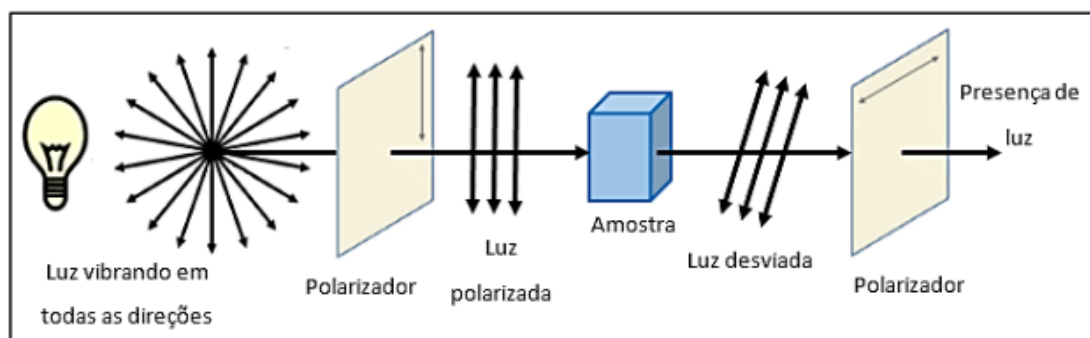
Figura 8 - Microscopia de luz polarizada do petróleo bruto com 4% em massa de parafina.



Fonte: Adaptado Létoffé et al., (1995).

A Figura 9 apresenta o funcionamento da MLP. Pode-se observar que a amostra é posicionada entre dois polarizadores. Como os cristais de parafina de estrutura não cúbica são anisotrópicos, estes sólidos rotacionam o plano da luz transmitida antes de passar pelo segundo polarizador, o que possibilita a formação da imagem (Duncke, 2015). Os polarizadores funcionam como uma fenda, permitindo que a luz passe somente em um plano. Se acontecer de dois polarizadores estarem alinhados na mesma direção, a luz passa pelo primeiro, mas no segundo não se vê nada, pois não haverá emergência de luz (Duncke, 2015).

Figura 9 - Esquema de funcionamento MLP.



Fonte: adaptado Duncke (2015).

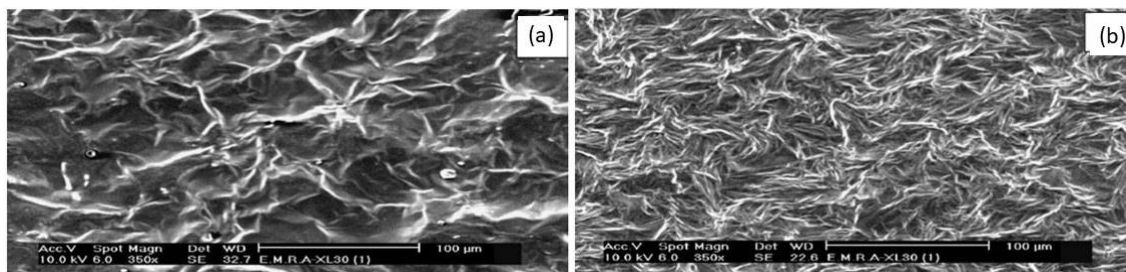
A vantagem da técnica é que a amostra não precisa de nenhum tipo de tratamento prévio para a visualização e o aparato experimental é barato, quando comparado a um microscópio eletrônico, uma vez que necessita apenas de polarizadores adicionados ao microscópio óptico. Os limites da técnica são a menor ampliação em comparação com microscópios eletrônicos e o menor contraste. Além disso, se a amostra não possuir anisotropia nenhuma imagem será observada.

2.2.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

De acordo com Mannheimer (2002), a microscopia eletrônica de varredura funciona através de feixes de elétrons que irão passar pela superfície da amostra, mapeando-a e gerando uma imagem detalhada da superfície 3D. O feixe quando interage com a amostra, produz elétrons e fótons que são coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo. O MEV é capaz de analisar tanto superfícies polidas como imagens rugosas com aumento de até 150.000 vezes. Como se trata de um feixe de elétrons, a superfície precisa, necessariamente, ser metálica, caso não seja, a amostra deve ser desidratada e recoberta com uma camada de metal, um dos motivos pelos quais não é considerada uma técnica simples.

Zaky & Mohamed (2010) conduziram experimentos com MEV para petróleo bruto. A Figura 10 ilustra os resultados de MEV de diferentes parafinas: (a) macrocristalinas e (b) microcristalinas.

Figura 10 – MEV realizado do petróleo bruto para visualização das parafinas: (a) estrutura macrocristalina e (b) estrutura microcristalina.



Fonte: Adaptado Zaky & Mohamed (2010).

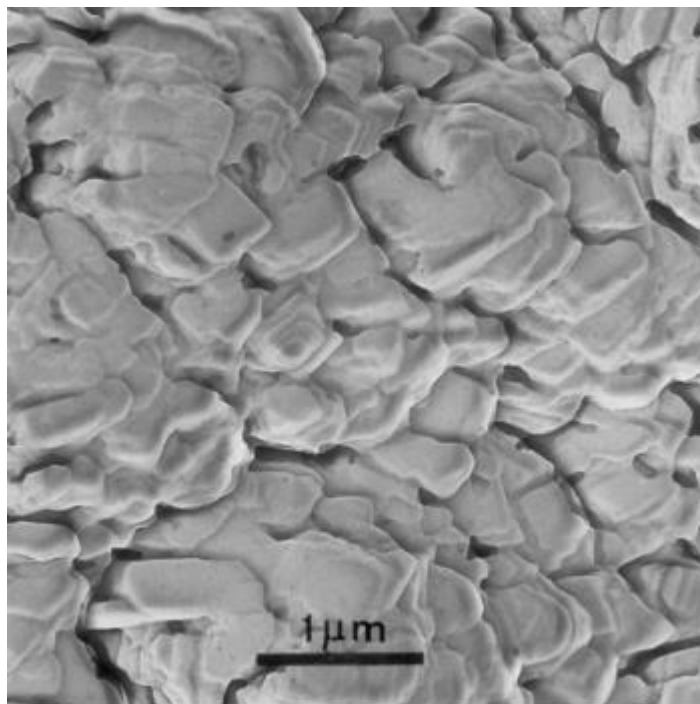
A vantagem da técnica é que a superfície pode ser mapeada, por isso, grandes ampliações com excelentes resoluções de imagem são obtidas. As limitações são o elevado custo em comparação com microscópios ópticos, e o preparo necessário para analisar amostras não metálicas.

2.2.1.4 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão (MET), ao contrário do MEV, deve-se preparar amostras muito finas com espessuras na ordem de centenas de nanômetros. O feixe de elétron passa, então, pela fatia, em vez de mapear a superfície. O MET é utilizado, muitas vezes, para se conseguir imagens detalhadas das estruturas internas das células (Mannheimer, 2002).

Kané et al. (2003) visualizaram a estrutura tridimensional dos cristais de parafina presentes em petróleos brutos submetidos a baixas temperaturas e à criogenia. A Figura 11 apresenta a microscopia eletrônica de transmissão de um cristal de parafina, desse material, submetido a 5 °C, mostrando a estrutura em forma de placas dos cristais de parafina.

Figura 11 - MET do petróleo bruto para visualização dos cristais de parafina.



Fonte: Adaptado Kané et al. (2003).

A vantagem dessa técnica é o nível de detalhamento das estruturas internas da amostra devido às grandes ampliações com altas resoluções. A técnica pode ser utilizada para a visualização da estrutura de um único cristal de parafina. Os limitantes são o elevado custo do equipamento e a preparação para visualização da amostra.

2.2.2 Parâmetros que influenciam no comportamento/estrutura

Segundo Andrade (2017) existem seis fatores que influenciam as propriedades reológicas dos petróleos parafínicos: a composição, a temperatura de teste, a taxa de resfriamento, a taxa de cisalhamento durante o resfriamento, o tempo de repouso e a temperatura inicial de resfriamento.

Em petróleos com teores de parafina elevados, a parafina se encontra em forma de agulhas (ortorrômbica). Por outro lado, as parafinas isoladas e dissolvidas em uma matriz, segundo Kané et al. (2003) se encontram na estrutura hexagonal e se assemelham a placas. O mesmo é afirmado por Srivastava et al. (1997), que observaram que a estrutura predominante no petróleo é a ortorrômbica, e na presença de solventes, formam géis e, então, a estrutura passa a ser hexagonal.

Létoffé et al. (1995) verificaram que a temperatura de cristalização aumenta com a concentração de parafina no óleo. Petróleos parafínicos contêm quantidades de parafina na ordem de 10 a 20% em massa, dissolvidas no próprio óleo (Kané *et al.*, 2003).

Hou e Zhang (2010) e Ghannam et al. (2012) observaram que a diminuição da temperatura de teste causa aumento da tensão limite de escoamento, do módulo de armazenamento G' , do módulo de dissipação G'' e da viscosidade do material. Os autores perceberam que essa temperatura tem influência no tamanho dos cristais de parafina formados, ou seja, quanto menor a temperatura de teste, maior o tamanho dos cristais.

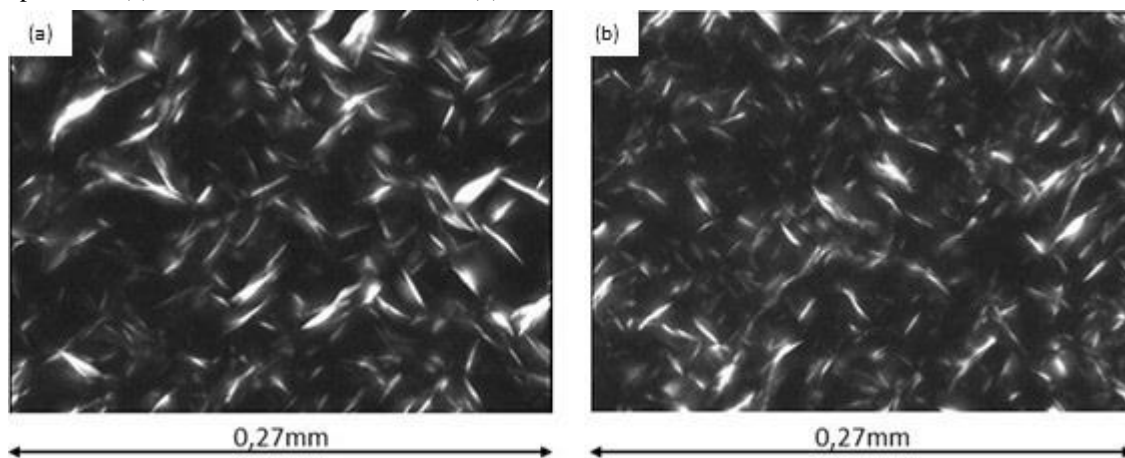
Hammami & Mehrotra (1994) verificaram através de calorimetria diferencial de varredura (DSC) que, durante a cristalização da parafina, a TIAC aumenta de forma linear com o aumento da taxa de resfriamento. Já a tensão limite de escoamento¹, diminui com o aumento da taxa de resfriamento. O mesmo fenômeno do aumento da TIAC e da diminuição da tensão limite de escoamento é observado por outros autores (Rønningsen,

¹ Menor tensão que necessita ser aplicada ao material para que ocorra escoamento

1992; Venkatesan *et al.*, 2005). Então, para tubulações que são resfriadas lentamente, durante o transporte de petróleo em áreas submarinas, as precipitações de parafinas, possivelmente acontecem em temperaturas menores com maiores tensões limite de escoamento. Segundo Kané *et al.* (2003) a taxa de resfriamento pode afetar não somente a TIAC, mas também a morfologia dos cristais, pois, resfriamentos lentos geram cristais maiores. Venkatesan *et al.* (2005) verificaram que, para taxas de resfriamentos menores, as estruturas formadas são maiores e, por consequência, as redes cristalinas são mais rígidas, acarretando aumento na tensão limite de escoamento.

Venkatesan *et al.* (2005) observaram, através de microscopia de luz polarizada em um óleo formulado com 5 wt% de parafina, menor quantidade de cristais para resfriamento lento (Figura 12 (a)) e maior quantidade de cristais com tamanho menores para um resfriamento mais rápido (Figura 12 (b)). Na imagem as parafinas se apresentam na coloração branca em meio a um fundo preto que representa o óleo.

Figura 12 – Efeito da taxa de resfriamento no tamanho dos cristais de um óleo formulado com 5 wt% de parafina: (a) resfriamento de 1,8 °F/min e (b) resfriamento de 10,8 °F/min.

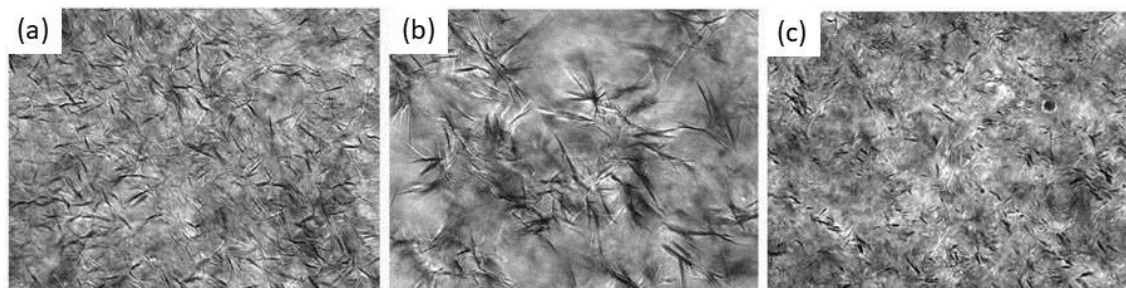


Fonte: Adaptado de Venkatesan *et al.* (2005).

Outro fator que modifica o tamanho e a estrutura dos cristais de parafina é a taxa de deformação que foi observado por Venkatesan *et al.* (2005). Os autores mostraram que, mantendo a taxa de resfriamento constante, e aplicando uma taxa de cisalhamento (resfriamento dinâmico), constata-se redução no tamanho dos cristais formados em óleo formulado com 5 wt% de parafina. Portanto, para maiores taxas de cisalhamento, percebe-se cristais menores quando submetidos à mesma taxa de resfriamento. Os autores

apresentam três imagens sob influência da taxa de cisalhamento durante o resfriamento: 0; 0,1 e 1 s^{-1} na Figura 13 (a), (b) e (c), respectivamente. Pode-se verificar que o aumento do cisalhamento diminui o tamanho dos cristais formados.

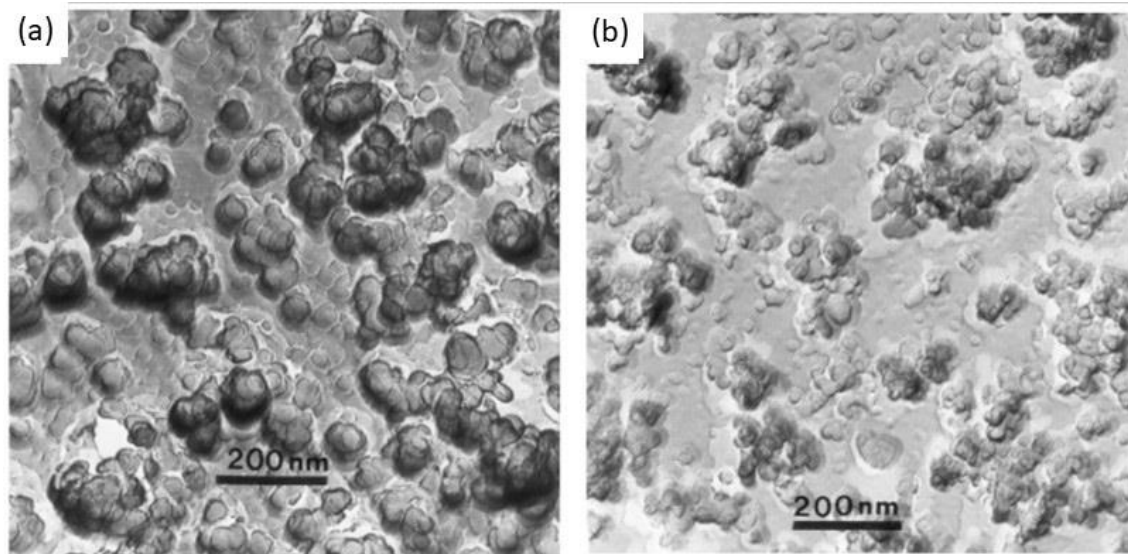
Figura 13 - Efeito do cisalhamento no tamanho dos cristais em um óleo formulado com 5 wt% de parafina. (a) Sem cisalhamento, (b) Taxa de cisalhamento de 0,1 s^{-1} , (c) Taxa de cisalhamento de 1 s^{-1} .



Fonte: Adaptado de: Venkatesan et al. (2005).

O mesmo efeito também foi observado por Kané et al (2003). Os autores identificaram a diminuição do tamanho dos cristais de parafina ao se aplicar uma taxa de cisalhamento a um petróleo bruto proveniente da França. A Figura 14 mostra que, para a mesma temperatura de 10 °C, quando imposto uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} durante o resfriamento, o diâmetro dos discos de parafina foram da ordem de 30 a 40 nm e, quando imposto taxa de 500 s^{-1} , o tamanho diminuiu para a ordem de 20 a 30 nm, ou seja, com o aumento da taxa de cisalhamento o tamanho dos cristais de parafina diminuiu.

Figura 14 - Influência da taxa de cisalhamento durante o resfriamento no tamanho dos cristais de parafina de um petróleo bruto. Taxas de cisalhamento de (a) 10 s⁻¹ e (b) 500 s⁻¹.



Fonte: adaptado de Kané et al (2003).

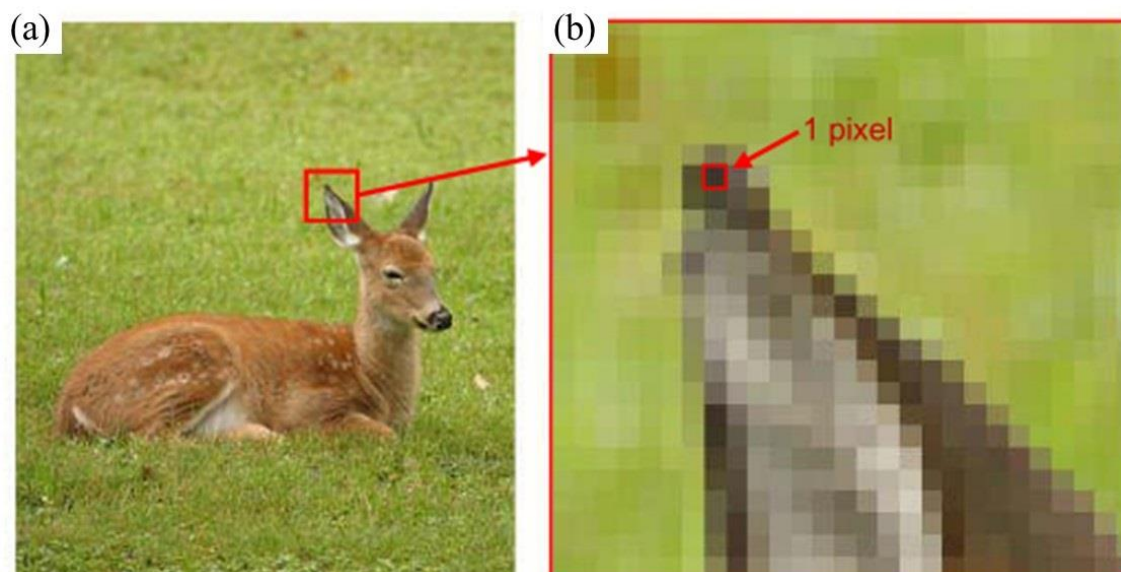
Andrade (2017) verificou que outro fator que influencia nas características do petróleo é a temperatura inicial em que se realiza o teste, ou seja, a temperatura de aquecimento da amostra para dissolver todas as parafinas antes de começar o teste.

Andrade (2017) também, observou que a viscosidade, a tensão crítica, o módulo de armazenamento, o módulo de dissipação e a temperatura de gelificação são influenciados diretamente pela temperatura inicial do teste. Além disso, os óleos possuem uma temperatura inicial crítica, que é a temperatura que fornece os valores máximos para essas propriedades.

2.3 PROCESSAMENTO E TRATAMENTO DE IMAGENS

Imagem digital é a representação de uma imagem bidimensional de um número finito de valores digitais chamados de pixels. A Figura 15 exemplifica o que é definido como pixel. A Figura 15 (b) mostra um zoom da região em vermelho da Figura 15 (a). Os valores desses pixels geralmente representam as escalas de cinza, de cores, de opacidade, entre outros. A digitalização implica que a imagem digital é uma aproximação da cena real, de tal forma que se possa tentar representar a realidade (Gonzalez, 2002).

Figura 15 - Representação de pixel.



Fonte: adaptado de Gonzalez (2002).

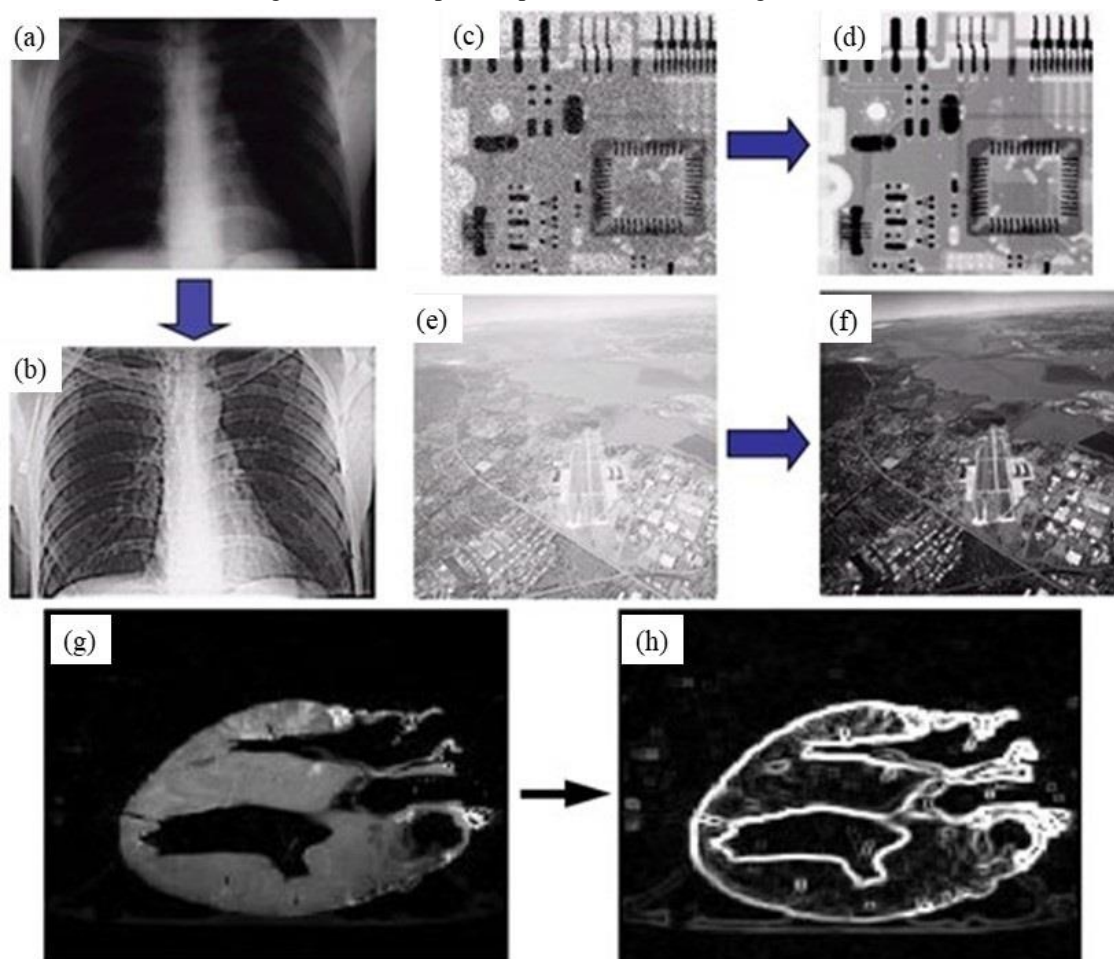
Formatos típicos de imagens são do tipo binárias (B&W), 8 bits e RGB (Red, Green, and Blue). As imagens binárias como o nome sugere, são imagens que contêm somente dois valores atribuídos para os pixels: 0 ou 1, que se referem a preto e a branco, respectivamente. Já as imagens de 8 bit são aquelas do tipo escalas de cinza, nas quais o valor do pixel varia de 0 a 255, preto e branco, respectivamente. Valores intermediários como 127 indicam cinza. Por fim, nas escalas de cores RGB, cada pixel vai possuir 3 valores (exemplo: 1,150,200), um para cada escala (vermelho, verde e azul). O conjunto representa uma cor específica (Hlavac, 2011).

O processamento da imagem digital tem dois focos principais: O primeiro é a melhoria das informações contidas na imagem para facilitar a interpretação humana. O segundo o processamento da imagem para armazenar, transmitir ou representar, de forma a serem percebidas por máquinas autônomas, como é o caso de sensores que detectam automaticamente problemas de fabricação.

Segundo Ingot (2012) o uso das técnicas de processamento de imagens melhorou muito, e agora são utilizadas para diversas tarefas, como melhoria ou restauração, efeitos artísticos, visualização médica e inspeção em indústrias. A Figura 16 mostra exemplos dos tratamentos de imagens. Da Figura 16 (a) para Figura 16 (b), pode ser visualizado um exemplo de melhoria da qualidade da imagem. Da Figura 16 (c) para Figura 16 (d),

observa-se a eliminação de ruídos de uma imagem. Da Figura 16 (e) para Figura 16 (f), nota-se a melhoria de contraste da imagem. Finalmente, da Figura 16 (g) para Figura 16 (h), verifica-se a definição de bordas de uma imagem. Esses são alguns exemplos de tratamento de imagens que são muito utilizados.

Figura 16 - Exemplos de processamento de imagens.



Fonte: adaptado de Inglot (2012).

A Figura 17 demonstra a representação de imagem como matriz de M linhas por N colunas de pixels. Cada pixel na matriz assume um valor dependendo da intensidade que representa para a formação da imagem. Por exemplo, uma imagem de 480×640 pixels em escala de cinza resulta em uma matriz com $N = 480$ e $M = 640$, em que cada pixel assume um valor entre 0 e 255 (Hlavac, 2011).

Figura 17 - Representação de uma imagem como uma matriz de $N \times M$.

$$\begin{pmatrix} a_{11} & \cdots & a_{1N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{M1} & \cdots & a_{MN} \end{pmatrix}$$

Fonte: autoria própria.

Imagens obtidas através do computador, apesar de poderem aparentar somente preto e branco, são imagens coloridas do tipo RGB. A Figura 18 exemplifica que, com a utilização de funções de processamento, as imagens podem ser modificadas para outros formatos, como por exemplo, 8bits em que se altera os valores de cada pixel para se obter a nova imagem equivalente em escalas de cinza. A Figura 19 apresenta como essas imagens podem ser posteriormente tratadas com a aplicação de redução de ruídos e melhoria de contraste, com o intuito de facilitar a visualização pelo olho humano (Gonzalez, 2002).

Figura 18 - Modificação da imagem de RGB para 8bit.



Fonte: adaptado de Naik & Murthy (2003).

Figura 19 – Processamento de imagem para aperfeiçoamento da figura para melhor visualização.



Fonte: adaptado de Naik & Murthy (2003).

2.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO

No começo do capítulo foram apresentadas as classificações e as nomenclaturas utilizadas na área de extração de petróleo e de cristalização de parafina. Em seguida, foram expostas as principais técnicas utilizadas para visualização da parafina, com o objetivo de verificar o tamanho e a morfologia dos cristais formados em baixas temperaturas. Na sequência, foram apresentados os efeitos de diversas variáveis (taxa de resfriamento, taxa de cisalhamento durante o resfriamento, tempo de repouso, temperatura inicial) no comportamento do material (morfologia, tamanho dos cristais, tensão limite de escoamento, viscosidade e temperatura de gelificação).

Com base na revisão da literatura verificou-se que a microscopia de campo claro é uma técnica fácil de se aplicar sem a necessidade de preparo muito grande da amostra como no MEV ou no MET, e possui menor custo em relação às outras técnicas, devido à simplicidade do aparato experimental. Portanto, a MCC foi selecionada para aquisição de imagens.

A lacuna observada na literatura foi que poucos trabalhos definem o tamanho médio dos cristais formados e poucos melhoram uma técnica de simples aplicação na visualização (MCC), para obter imagens com melhor contraste e, facilitando assim, a visualização.

2.5 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O objetivo específico do trabalho tratar as imagens obtidas pelo MCC, retiradas através do sistema Rheoscope acoplado ao reômetro, melhorando a visualização dos cristais de parafina cristalizados no óleo mineral. O objetivo é visualizar como os cristais estão dispostos no óleo e identificar a sua morfologia. O tempo de repouso, tempo que a amostra vai permanecer em repouso antes de realizar a captura das imagens, será definido através de testes reológicos analisando a mudança do módulo de armazenamento ao longo da temperatura e do tempo. Será analisado a influência da composição e da taxa de resfriamento na disposição, morfologia, quantidade e tamanho dos cristais formados no óleo mineral.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentados os materiais utilizados para o desenvolvimento do trabalho, e os métodos selecionados para resolver o problema da visualização da parafina em óleos.

3.1 MATERIAIS TESTADOS

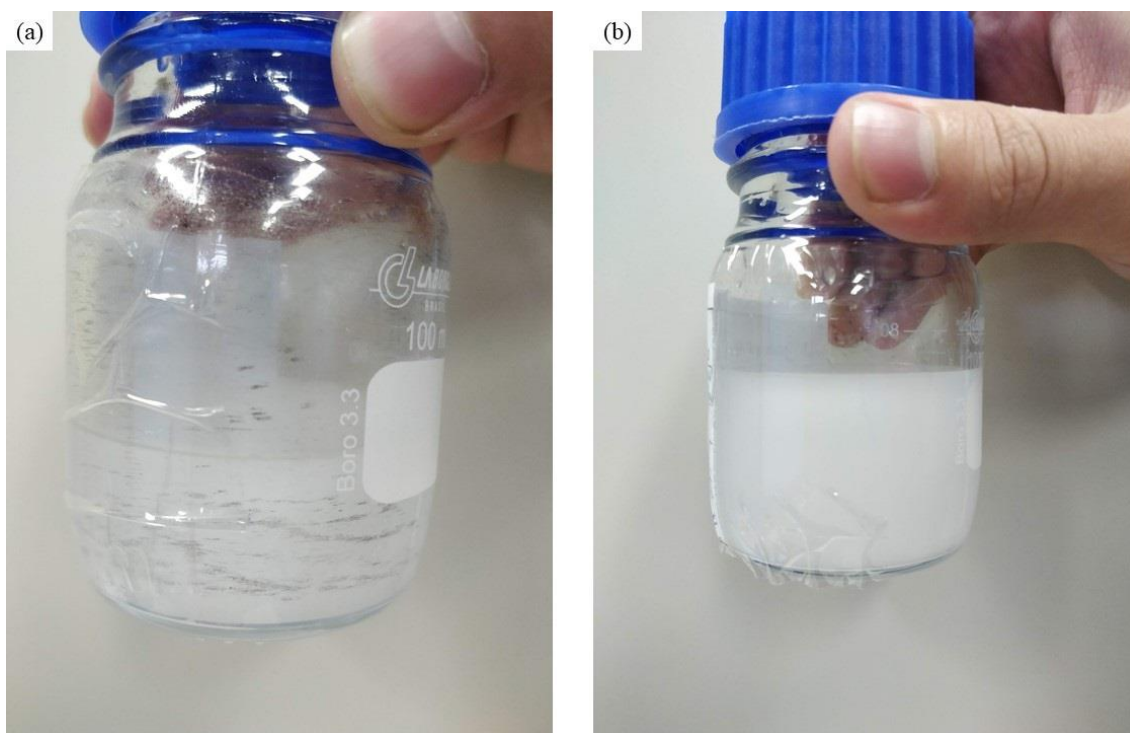
Os experimentos reológicos foram realizados com óleo formulado para se obter melhor visualização dos cristais de parafina. Foram formulados dois óleos com 5 e 10% de parafina (em massa).

As amostras foram compostas por parafina branca (temperatura de fusão entre 58 e 62 °C) do fabricante Sigma Aldrich, código 327217 (CAS-No: 8002-74-2) e óleo mineral transparente do mesmo fabricante com código 330779 (CAS-No: 8042-47-5).

A formulação foi realizada colocando-se em um recipiente fechado, tanto o óleo como a parafina branca com as suas respectivas quantidades, e aquecidas e mantidas à 60 °C em uma estufa por 2 horas, para a total solubilização da parafina no óleo.

A Figura 20 apresenta as duas amostras de óleo à temperatura ambiente. A amostra (a) possui 5 wt% e a (b) 10 wt% de parafina. Como a temperatura de cristalização dessas amostras são abaixo da temperatura ambiente, visualiza-se na Figura 20, que ambas as amostras possuem parafina cristalizada.

Figura 20 - Amostras de óleo formulado preparada para realização dos testes: (a) 5 wt% e (b) 10 wt%.

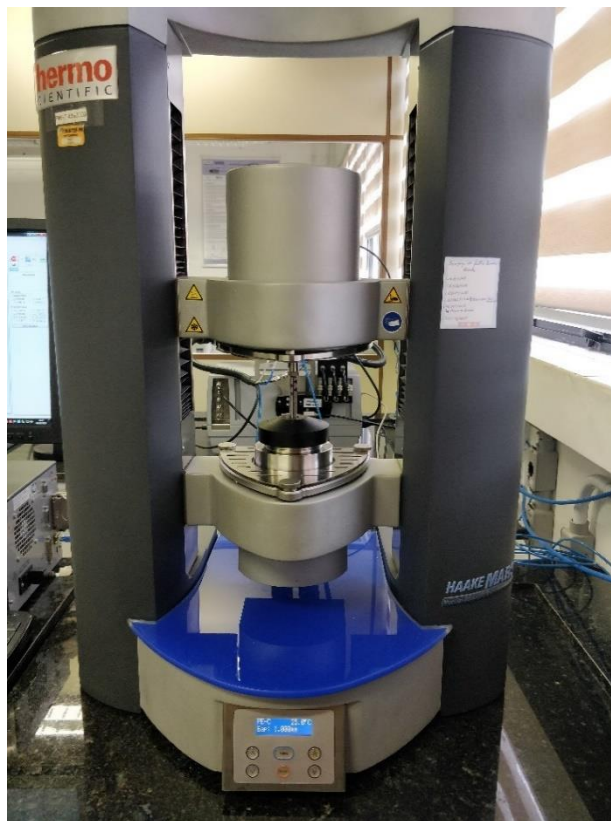


Fonte: autoria própria.

3.2 EQUIPAMENTOS

Os experimentos foram realizados no reômetro rotacional Haake Mars III (do fabricante Thermo Scientific), com controle direto de tensão de cisalhamento e indireto de taxa de deformação, possuindo torque mínimo de $5 \cdot 10^{-8}$ N.m, apresentado na Figura 21. A temperatura do teste de visualização é controlada por resistência elétrica em conjunto com banho termostático.

Figura 21 - Reômetro Haake Mars III utilizado nos testes reológicos.



Fonte: autoria própria.

As imagens microscópicas foram obtidas através de um equipamento acoplado ao reômetro que tem o nome de Rheoscope™. O sistema foi equipado com lentes de 10 vezes de ampliação, resolução de 1 μm e equipado com câmera “Black-and-white 'progressive' scan CCD” de 1024×768 pixels. A Figura 22 mostra a geometria que foi utilizada nos testes para a visualização. Para possibilitar a reflexão e a passagem da luz proveniente do sistema Rheoscope™, a placa paralela superior é polida com 35 mm de diâmetro, e a placa inferior de vidro, possui uma janela para passagem da luz possibilitando a visualização.

Figura 22 - Placa inferior com janela de vidro para passagem da luz e superior polida para refletir a luz.



Fonte: autoria própria.

3.3 TESTES EXPERIMENTAIS

Antes de cada experimento foi realizada uma preparação em todas as amostras que foram utilizadas nos testes, a fim de que tivessem o mesmo histórico térmico e que estivessem na mesma temperatura inicial de teste. A seguinte preparação foi executada:

- i. Aquecimento da amostra em recipiente fechado dentro da estufa até a temperatura inicial (T_i) de 60 °C;
- ii. Manutenção da amostra por 30 minutos a 60 °C, tempo suficiente para dissolver toda a parafina no óleo, homogeneizando a amostra;
- iii. Inserção da amostra no reômetro (previamente aquecido a T_i), com a utilização de seringa;
- iv. Posicionamento da placa superior à distância de 0,3 mm da placa inferior. Para valores superiores a 0,3 mm, o sistema de visualização Rheoscope™ tem como limitação que não consegue realizar foco adequado, não sendo

possível capturar a imagem, pois a luz não é refletida na geometria superior polida;

- v. Limpeza de todo excesso de amostra que transborde a região entre as geometrias do teste;
- vi. Manutenção da temperatura T_i por 5 minutos para homogeneização da temperatura da amostra.

Após a preparação foram realizados dois experimentos separados. O primeiro consistiu em resfriar a amostra com teste oscilatório durante todo o resfriamento, sendo que ocorreu parada nos resfriamentos nas temperaturas de 25, 20, 15, 10 e 5 °C e, manteve-se por 1 hora em cada temperatura, a fim de se verificar quanto tempo levou para a amostra estabilizar através do módulo de armazenamento.

Com o tempo de repouso definido realizou-se testes para a visualização, resfriando de 60 °C até 25, 20, 15, 10 e 5 °C e, após o tempo de repouso imposto, retirou-se imagens para que fosse possível a realização da análise de quando, através da visualização, a imagem se estabilizou.

Os experimentos descritos consistem das seguintes etapas:

Experimento 1 (para obtenção do tempo de repouso):

- i. Resfriamento com teste oscilatório com frequência de 1,0 Hz, impondo deformação de 5×10^{-5} da temperatura T_i até a temperatura final 1 (T_{f1}) de 25 °C com taxa de resfriamento \dot{T} ;
- ii. Manutenção da temperatura da amostra em T_{f1} por uma hora (t_{rep1}) aplicando-se o teste oscilatório com frequência de 1,0 Hz, e impondo deformação de 5×10^{-5} para estabilização da estrutura da amostra;
- iii. Resfriamento com teste oscilatório com frequência de 1,0 Hz, impondo deformação de 5×10^{-5} da amostra de T_{f1} até a temperatura final 2 (T_{f2}) de 20 °C com taxa de resfriamento \dot{T} ;
- iv. Repetição dos passos ii e iii para as temperaturas de 15, 10 e 5 °C.

Experimento 2 (para visualização das imagens):

- i. Gravação do resfriamento da amostra para retirada das imagens;
- ii. Resfriamento em repouso da amostra de T_i até a temperatura final 1 (T_{f1}) de 25 °C com taxa de resfriamento \dot{T} . Esse resfriamento é estático e garante a aquisição de imagens na mesma posição da amostra;
- iii. Manutenção da temperatura da amostra em T_{f1} por uma hora (t_{rep1}) para estabilização da estrutura da amostra. Após esse repouso, as imagens são capturadas através do espaçamento entre as placas e do raio da amostra. O tempo estimado para aquisição das imagens (t_{cap}) é de 10 minutos;

- iv. Resfriamento da amostra até a temperatura final 2 (T_{f2}) 20 °C, mantendo-se nesta temperatura pelo tempo de repouso (t_{rep2}). Em seguida, realização da aquisição de imagens através do espaçamento entre as placas e do raio durante t_{cap} ;
- v. Repetição do passo iv, resfriando de 20 para 15 (T_{f3}), de 15 para 10 (T_{f4}) e de 10 para 5 °C (T_{f5}). Em todas estas etapas, realizou-se a aquisição de imagens ao longo do espaçamento entre as placas e ao longo do raio.

Para avaliar a variação do tamanho dos cristais, as seguintes taxas de resfriamento foram utilizadas $\dot{T} = 1, 0,5$ e $0,2$ K/min.

A Tabela 1 e Tabela 2 apresenta o resumo dos testes que foram realizados, a quantidade, o tempo para cada teste e o tempo total para realização de todos os testes.

Tabela 1 - Testes que foram realizados para aquisição das propriedades e tempo para realização do número total de testes.

Amostra	\dot{T} (K/min)	T_i (°C)	T_{f1} (°C)	T_{f_i} (°C)	t_{rep1} (hora)	Nº Testes	Tempo do teste (horas)
5 wt%	1	60	25	20, 15, 10, 5	1	3	5,92
	0,5						6,83
	0,2						9,59
10 wt%	1	60	25	20, 15, 10, 5	1	3	5,92
	0,5						6,83
	0,2						9,59
Tempo Total							134 Horas

Fonte: autoria própria.

Tabela 2 - Testes que foram realizados para aquisição de imagens e tempo para realização do número total de testes.

Amostra	\dot{T} (K/min)	T_i (°C)	T_{f1} (°C)	T_{f_i} (°C)	t_{rep1} (hora)	t_{rep2}	t_{cap} (min)	Nº Testes	Tempo do teste (horas)
5 wt%	1	60	25	20, 15, 10, 5	1	1 hora	10	3	3,42
	0,5								4,33
	0,2								7,08
10 wt%	1	60	25	20, 15, 10, 5	1	10 min	10	3	3,42
	0,5								4,33
	0,2								7,08
Tempo Total									89 Horas

Fonte: autoria própria.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O método apresentado no Capítulo 3 foi utilizado para obter os resultados apresentados neste capítulo, que está dividido em: resultados reológicos, considerações para desenvolvimento da metodologia e metodologia.

4.1 RESULTADOS REOLÓGICOS

4.1.1 Análise do tempo de repouso

A Figura 23 e Figura 24 mostram resultados de G' ao longo do tempo para as amostras com 5 e 10% de parafina, respectivamente, ambas resfriadas a taxa de 1 K/min. Antes de se iniciar o teste foi realizada a preparação das amostras, como mencionado no capítulo anterior, que consistiu de: aquecimento da amostra a 60 °C, inserção da amostra no reômetro previamente aquecido à mesma temperatura de 60 °C, e manutenção da amostra por 5 minutos para homogeneização da temperatura. Foi realizado o teste após essa preparação. As amostras foram resfriadas de 60 até 25 °C e mantidas nessa temperatura por 1 hora. Após essa manutenção foram resfriadas de 25 até 20 °C e mantidas novamente por 1 hora. Estas etapas foram repetidas para resfriamento até 15, 10 e 5 °C. Durante todo o tempo foi realizado teste oscilatório com frequência de 1,0 Hz, impondo deformação de 5×10^{-5} , obtendo-se valores de G' ao longo do teste.

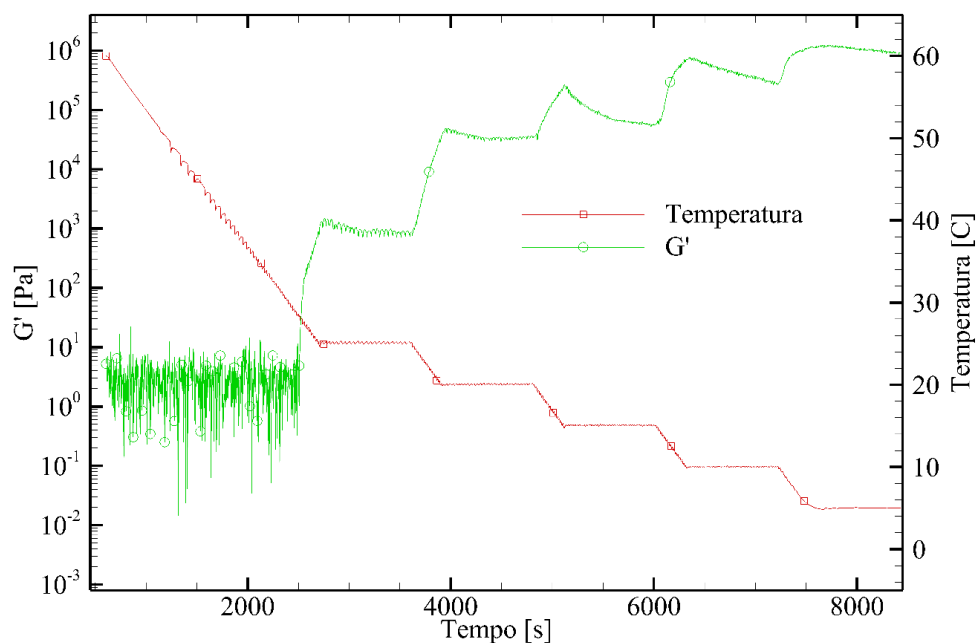
Nos gráficos é possível observar duas curvas. As curvas em verde representam a variação G' ao longo do tempo, e as curvas em vermelho, das rampas de temperatura impostas às amostras ao longo do tempo.

Para o óleo com 5% de parafina, Figura 23, percebe-se que, mesmo com tempo de repouso de 1 hora e, reduzindo-se a temperatura para 5 °C, não ocorreu a estabilização do módulo de armazenamento (G'). Porém, a partir da temperatura de 10 °C, a variação do G' foi relativamente pequena, isto é, de $0,8 \times 10^6$ Pa na temperatura de 10 °C a $1,1 \times 10^6$ Pa na temperatura de 5 °C.

Por outro lado a amostra com 10% de parafina, Figura 24, a partir da temperatura de 20 °C a mudança de G' não sofreu alterações significativas, variando-se de $1,3 \times 10^6$ Pa à 20 °C para $1,8 \times 10^6$ Pa à 5 °C. Observou-se também, que, a partir da temperatura de

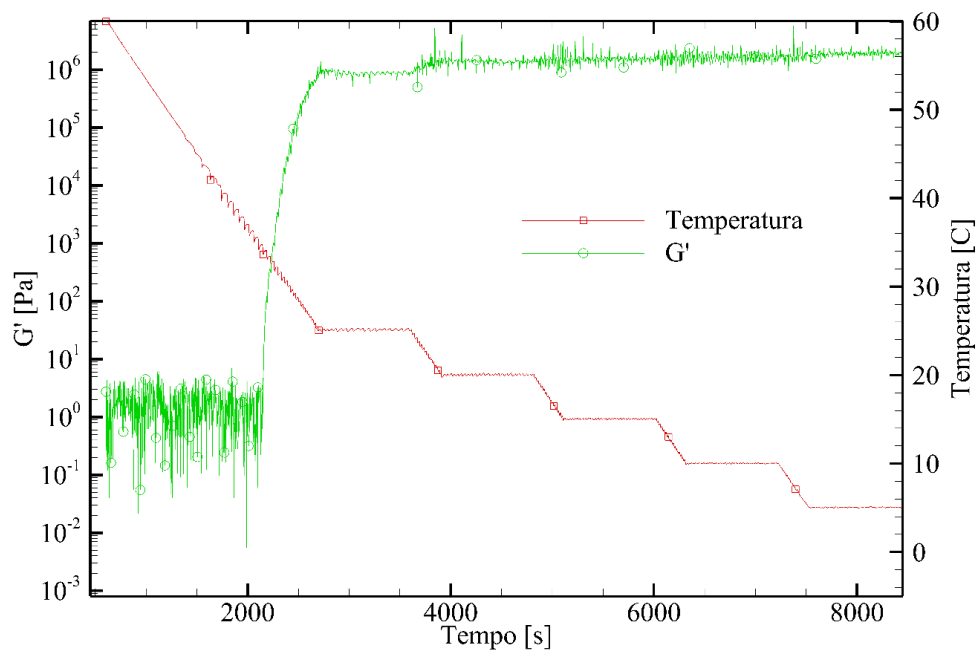
20 °C, o tempo para que o G' da amostra se estabilizasse após chegar na temperatura é rápido, menor do que 10 minutos para temperaturas menores que 20 °C.

Figura 23 - Gráfico do módulo de armazenamento G' em função do tempo para amostra com 5% de parafina.



Fonte: autoria própria.

Figura 24 - Gráfico do módulo de armazenamento G' em função do tempo para amostra com 10% de parafina.



Fonte: autoria própria.

Ao se analisar os testes que foram apresentados anteriormente, a fim de se definir uma mesma temperatura, como temperatura final de teste, a partir dos resultados de G' , para ambas as concentrações de parafina, foi selecionado a temperatura de 10 °C. Essa temperatura foi a escolhida, pois foi a partir dessa temperatura que foram obtidas as menores variações de G' em função da temperatura.

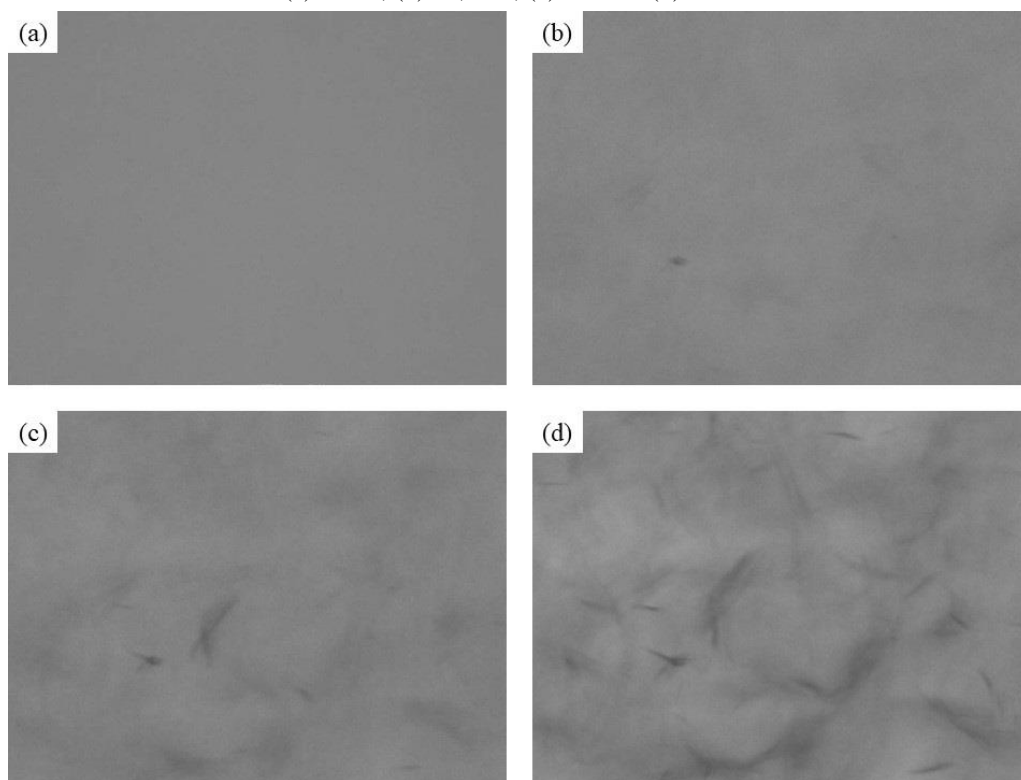
Em contrapartida, as duas amostras tiveram tempos de repouso diferentes, ou seja, na amostra com 10% de parafina, que se estabilizou com maior velocidade, o tempo de repouso escolhido foi de 10 minutos, após atingir a temperatura, e para a amostra de 5%, o tempo de repouso foi definido como 1 hora, garantindo-se assim, que a estrutura da parafina se estabilizasse.

4.1.2 VISUALIZAÇÃO

Após a preparação da amostra para o teste realizou-se o experimento 2 (aquisição das imagens), que consistiu no resfriamento da amostra de 60 °C até 25 °C, na manutenção da amostra durante o tempo de repouso definido pelo experimento 1, seguido de resfriamento até 20, 15, 10 e 5 °C, realizando-se manutenção pelo tempo de repouso em cada temperatura e procedendo-se a gravação da amostra durante todo o resfriamento, surgem, então, a Figura 25 e Figura 26.

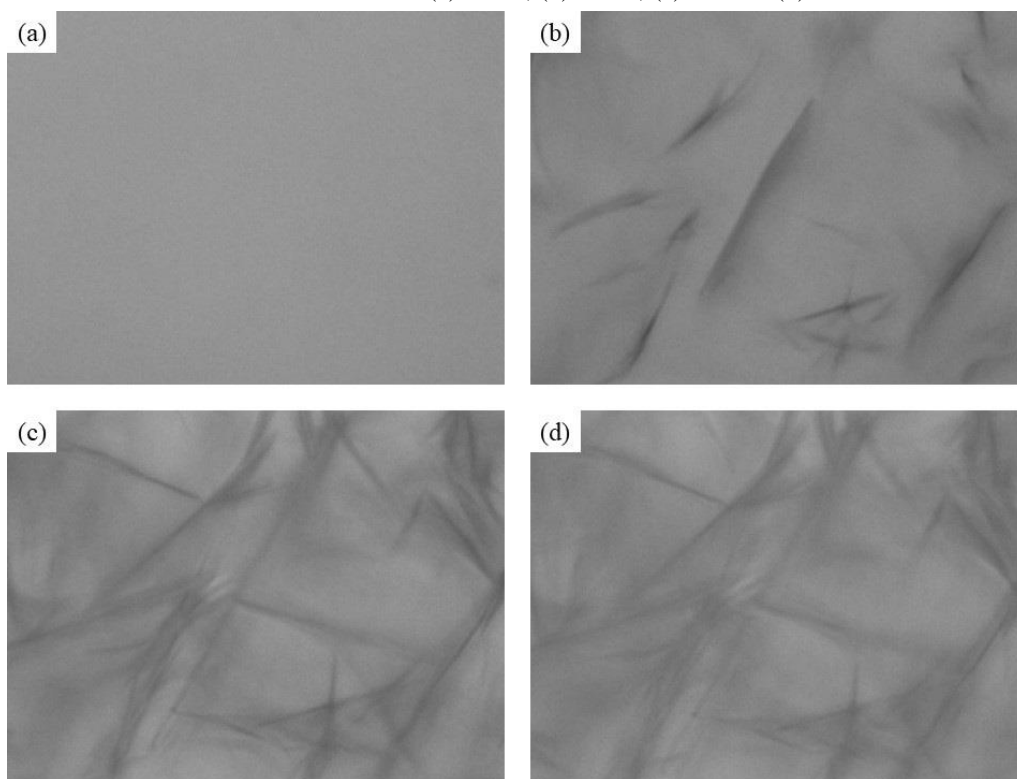
As referidas figuras mostram a cristalização da parafina ao longo do resfriamento de 60 a 20 °C, aplicando-se taxa de resfriamento de 1 K/min. É possível visualizar os cristais de parafina se formando, representados com a cor preta em meio a um fundo mais claro que representa o óleo mineral. Para a análise, foi escolhida a taxa de 1 K/min por se tratar da maior taxa de resfriamento utilizada, que resultou em um menor tempo para a amostra atingir a temperatura. Por conta disso, os cristais tiveram menos tempo para se cristalizar durante o resfriamento.

Figura 25 - Cristalização da parafina durante o resfriamento da amostra com 5 wt% de parafina, resfriamento a 1 K/min estático: (a) 60 °C, (b) 27,5 °C, (c) 25 °C e (d) 20 °C.



Fonte: autoria própria.

Figura 26 - Cristalização da parafina durante o resfriamento da amostra com 10 wt% de parafina, resfriamento a 1 K/min estático: (a) 60 °C, (b) 33 °C, (c) 25 °C e (d) 20 °C.

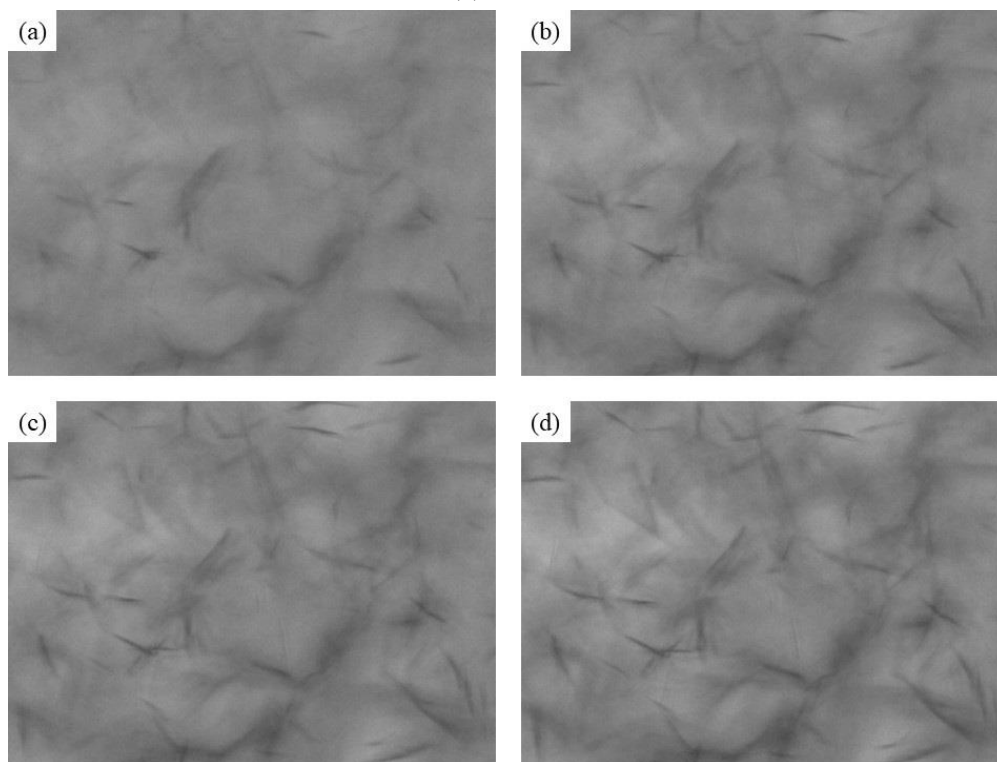


Fonte: autoria própria.

Observando-se as imagens obtidas durante todo o resfriamento de 60 a 20 °C percebeu-se que as amostras com 5 e 10% de parafina possuem temperatura de cristalização diferentes, 27,5 e 33 °C respectivamente. Esse fato ocorreu em função de que as amostras com maior concentração de parafina tiveram maior temperatura de aparecimento de cristais. Além disso, para ambas as amostras a 25 °C, na Figura 26, que representa a amostra com 10% de parafina, foi possível visualizar maior quantidade de parafina cristalizada do que na Figura 25 com 5% de parafina.

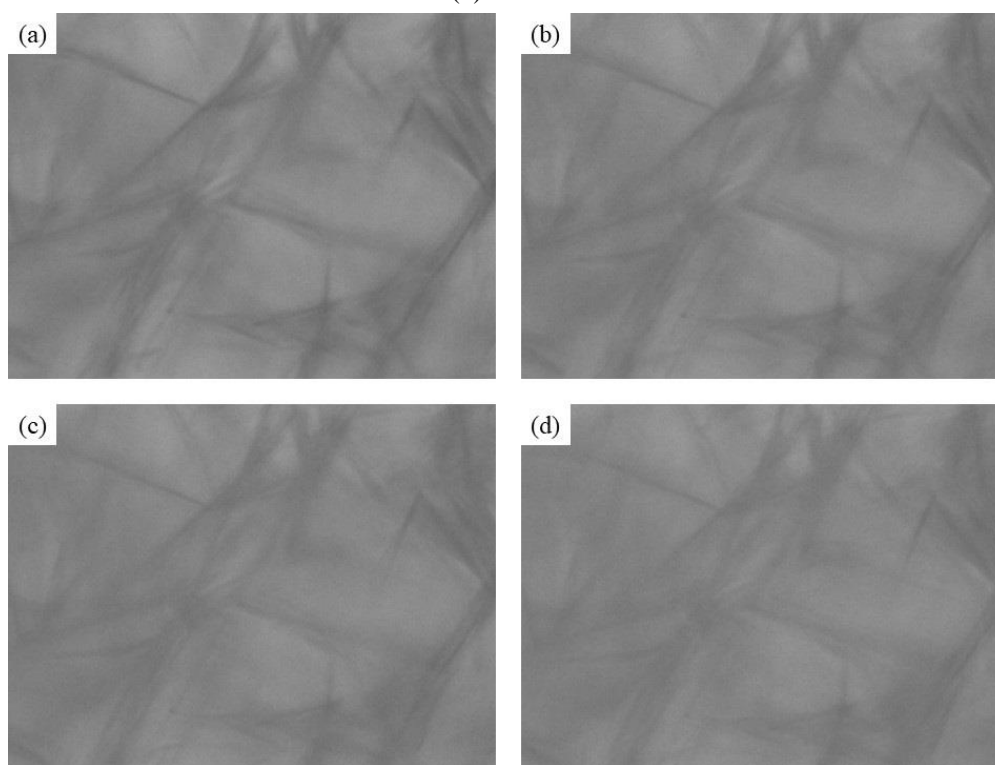
Para verificar se toda a parafina se encontrava cristalizada, resfriou-se as amostras até 5 °C, observando se houve alteração visível na quantidade de parafina. A partir da Figura 27 e Figura 28, notou-se que, para 5% de parafina a partir da temperatura de 10 °C, não foi visível uma mudança significativa da quantidade de parafina cristalizada na amostra. De outra forma, para a amostra com 10% de parafina, essa temperatura se elevou para 20 °C, sendo que não foi possível observar mudança visível na quantidade de parafina cristalizada a partir de 20 °C.

Figura 27 - Amostra com 5 wt% de parafina em várias temperaturas: (a) 20 °C, (b) 15 °C, (c) 10 °C e (d) 5 °C.



Fonte: autoria própria.

Figura 28 - Amostra com 10 wt% de parafina em várias temperaturas: (a) 20 °C, (b) 15 °C, (c) 10 °C e (d) 5 °C.



Fonte: autoria própria.

4.2 CONSIDERAÇÕES PARA DESENVOLVIMENTO DA METODOLOGIA

Constatou-se uma correlação entre os resultados do experimento 1 (propriedades) e os dos obtidos com o experimento 2 (visualização de imagens).

Verificou-se através do experimento 1, que, para a amostra com 5% de parafina a partir da temperatura de 10 °C, os valores de G' não tiveram alterações significativas, e no experimento 2, também a partir de 10 °C, que a quantidade de parafina cristalizada não apresentou variações visuais significativas. Então, definiu-se como hipótese, que a temperatura em que toda a parafina encontra-se precipitada na amostra foi de 10 °C.

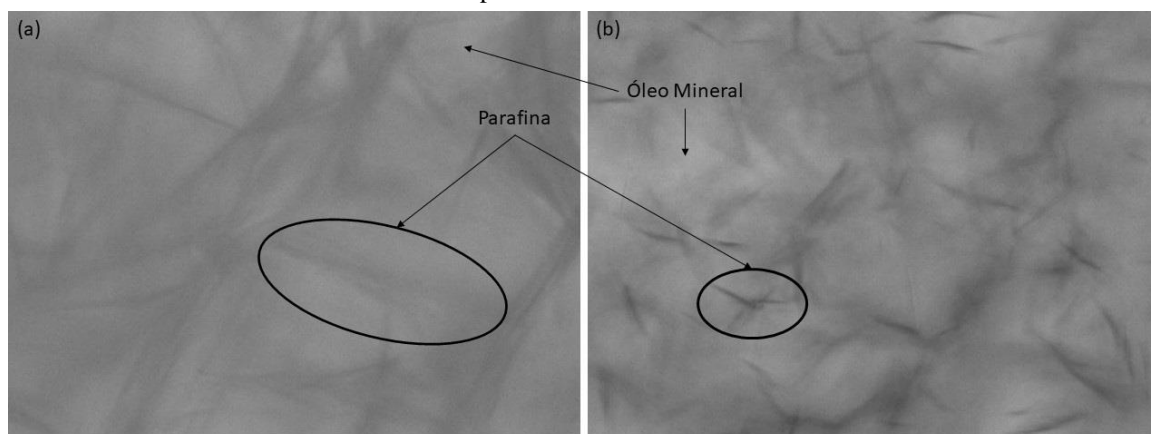
Resultados similares foram observados para a amostra com 10% de parafina. Sendo que, a partir da temperatura de 20 °C, os valores de G' não apresentaram alterações significativas, e no experimento 2, também a partir de 20 °C, a quantidade de parafina cristalizada não apresentou variações visuais significativas. Definindo-se, então, como hipótese, que a temperatura em que toda a parafina encontrou-se precipitada na amostra foi de 20 °C.

Por conseguinte, a temperatura de 10 °C foi selecionada como temperatura final de teste, pois nesta temperatura não houve diferenças visíveis na parafina cristalizada em ambas as concentrações, e também, foi a temperatura onde o G' se estabilizou para as duas amostras.

É importante ressaltar que, mesmo que essa hipótese não seja válida, a metodologia desenvolvida não foi comprometida. Como será descrito na metodologia, a quantidade de parafina precipitada é apenas um parâmetro numérico do algoritmo que pode ser alterado conforme interesse.

A segunda hipótese para a metodologia consta na Figura 29, e trata-se de imagem do óleo formulado com 5 e 10% de parafina resfriados a 1 K/min na temperatura de 10 °C. De acordo com outros autores que realizaram MCC (Duncke, 2015; Venkatesan *et al.*, 2005), a parafina na foto é representada pela parte escura e o óleo, pela parte mais clara.

Figura 29 - Hipótese adotada: A parafina é a parte escura e o óleo a parte clara na imagem. (a) óleo formulado com 10% de parafina, (b) óleo formulado com 5% de parafina. Ambos resfriados com taxa de 1 K/min e temperatura de 10 °C.



Fonte: autoria própria.

4.3 METODOLOGIA

A hipótese de que a quantidade de parafina presente na amostra em massa é igual à porcentagem ocupada em uma única figura, pode acarretar em erro, pois, não necessariamente a parafina está disposta uniformemente ao longo da amostra.

Mas, ao se analisar o volume como um todo impondo a porcentagem em massa de parafina na amostra, esta porcentagem ocupada no volume seria mais coerente.

Na Figura 30, a região por onde a câmera captura as imagens da amostra está circulado em vermelho. Para se criar esse volume, retirou-se imagens através do raio, conforme mostrado na Figura 30 como uma flecha vermelha indicando a possibilidade de se mover por esse raio, também, imagens foram produzidas através do espaçamento entre a placa inferior com uma janela de vidro para visualização, e a placa superior polida.

Portanto, uma melhor aproximação, seria agrupar essas imagens através do espaçamento entre as placas e do raio, criar um volume e impor que esse volume tenha a mesma porcentagem da amostra ocupado por parafina ou seja, se a amostra tem 10% de parafina, 10% do volume será ocupado por parafina.

Figura 30 – Geometria com indicação da região onde a câmera realiza a captura de imagens. A região em vermelho e a flecha indica a direção em que a câmera se movimenta ao longo do raio.

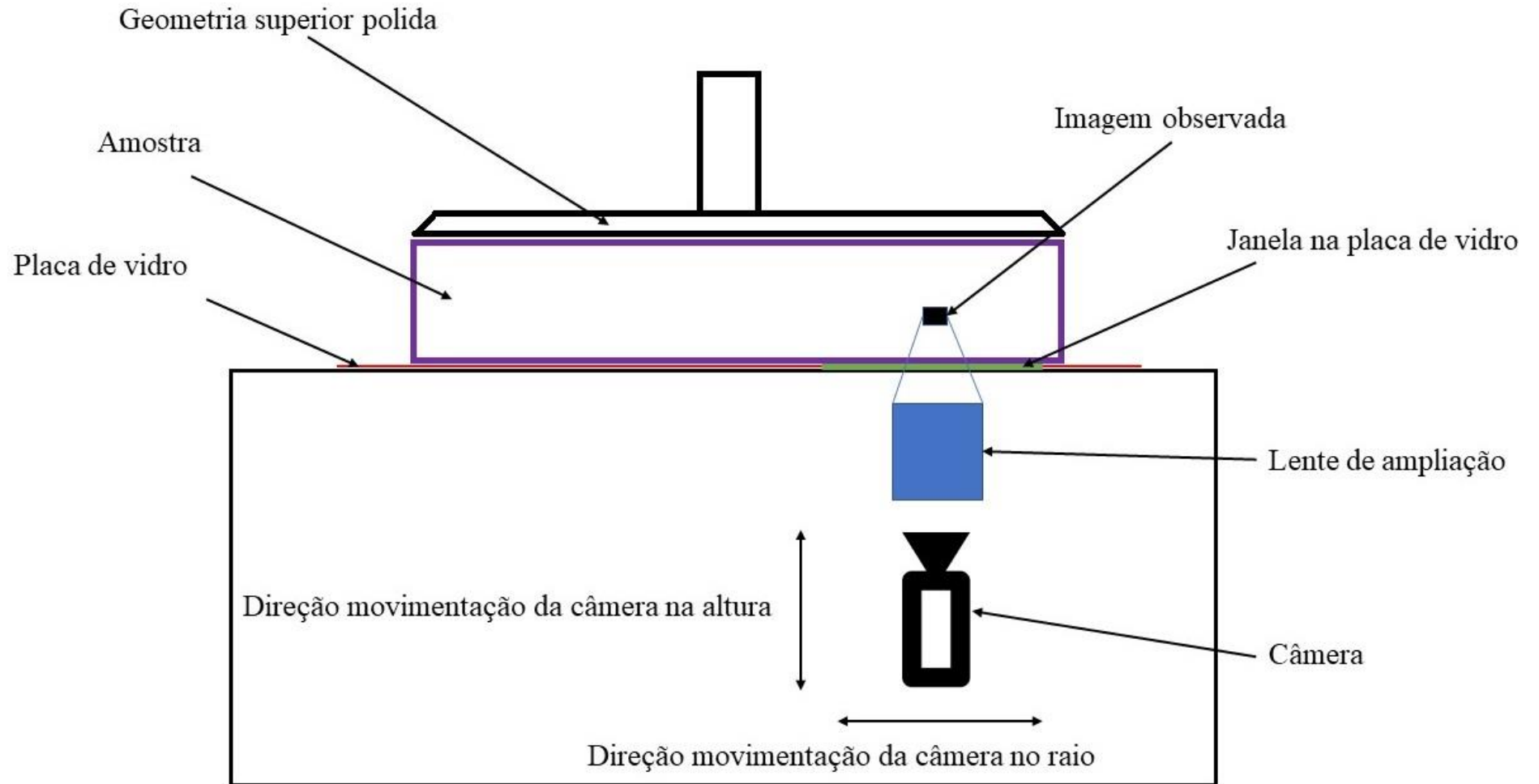


Fonte: autoria própria.

4.3.1 Aquisição das imagens

Para aquisição das imagens foi utilizado o sistema Rheoscope conforme exemplificação é apresentado na Figura 31.

Figura 31 - Exemplificação do sistema Rheoscope.



Fonte: autoria própria.

O sistema Rheoscope consiste de um equipamento acoplado ao reômetro rotacional Haake Mars III que possui câmera e lente de ampliação para realizar a visualização. O sistema é alimentado com uma fonte luminosa que irá gerar a imagem conforme a Figura 31. A luz passa pela lente, pela janela de vidro na superfície inferior, e é refletida na geometria superior polida gerando a imagem na câmera. A câmera pode se movimentar tanto no raio como na altura para captar diferentes regiões da amostra.

Os testes foram executados conforme o protocolo proposto no capítulo 3, com resfriamento de 60 a 10 °C, taxas de resfriamento de 1, 0,5 e 0,2 K/min e lente com ampliação de 10× para os óleos formulados com 5 e 10 wt% de parafina.

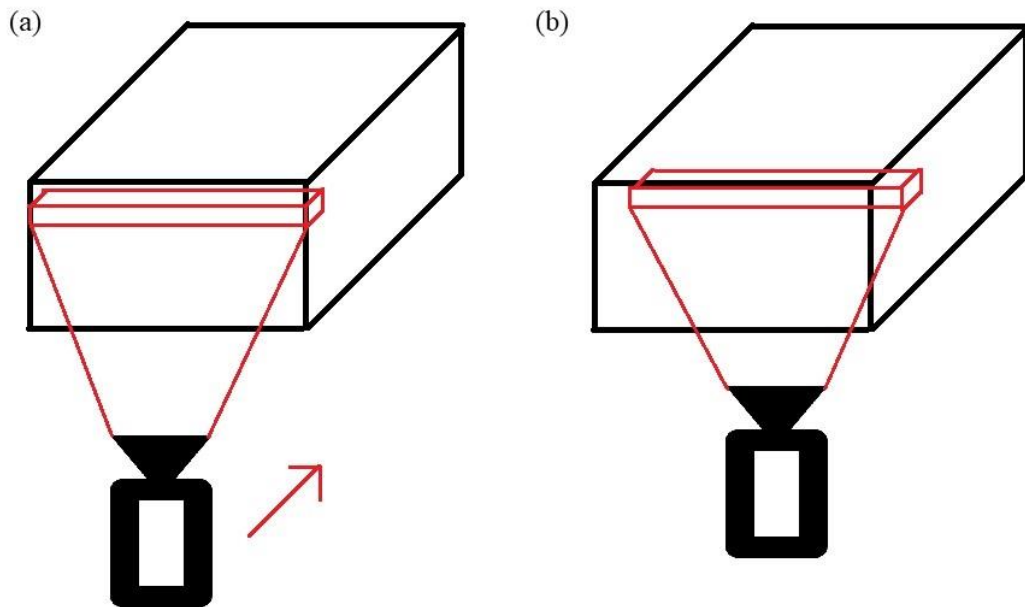
O funcionamento da câmera no sistema Rheoscope é limitado a dois movimentos. A câmera pode se movimentar no sentido do raio para realização da varredura da amostra, exemplificado na Figura 32, e mostrado na Figura 30, como uma flecha em vermelho, o sentido que foi adotado como raio. O outro movimento da câmera possibilita a variação de altura em relação à amostra, como evidenciado na Figura 33, para realização da varredura das imagens através do espaçamento das placas.

Na Figura 32 e Figura 33 os paralelepípedos em vermelho, exemplificam a região que a câmera visualiza da amostra, ou seja, cada paralelepípedo representa a imagem da amostra na região.

O procedimento para a aquisição das imagens, foi capturar imagens no espaçamento das placas e varrer o raio em cada altura, produzindo fotos para, posteriormente, montar um volume da junção destas imagens. Para facilitar a captura de imagens, foi criado o seguinte protocolo:

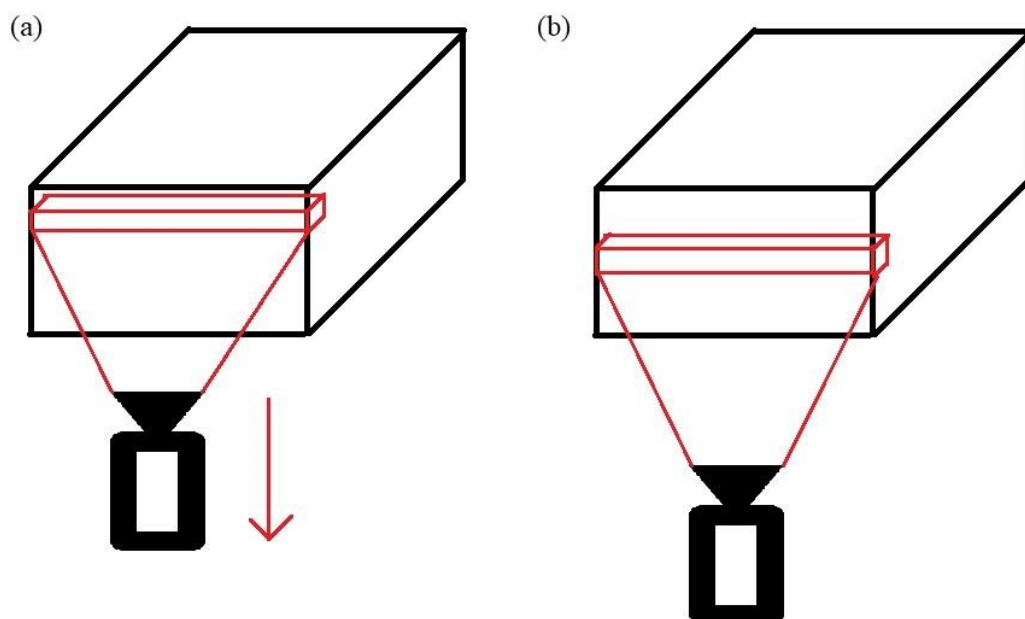
- Iniciar a gravação do processo;
- Posicionar a câmera na altura inicial e no centro da amostra, como exemplificado na Figura 32;
- Deslocar a câmera do centro para a borda da amostra gravando a tela;
- Mudar a posição da altura entre as placas, como exemplificado na Figura 33, e repetir o processo;
- Transformar o vídeo em figuras de tal forma que cada frame do vídeo forme uma figura.

Figura 32 - Exemplo de varredura do raio: (a) câmera na posição inicial e (b) câmera indo em direção ao centro da amostra.



Fonte: autoria própria.

Figura 33 - Exemplo da mudança na altura da amostra: (a) câmera visualizando uma região e (b) câmera visualizando uma região um pouco a baixo da anterior.



Fonte: autoria própria.

4.3.2 Problemas na aquisição das imagens

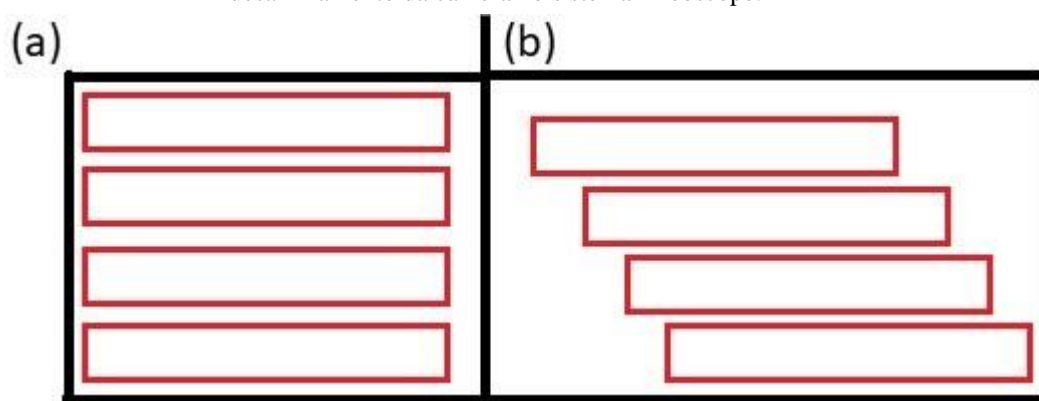
Com a realização dos testes, foram coletadas as imagens através do raio e da altura. A partir desse ponto, foi escolhido o Matlab como software para selecionar, processar e tratar as imagens.

O procedimento consistiu em agrupar as imagens ao longo do raio em uma altura constante a fim de formar um plano e, juntar os planos em diferentes alturas para formar um sólido que represente o volume da amostra.

Ao se montar o primeiro plano foram encontrados dois problemas físicos do sistema Rheoscope:

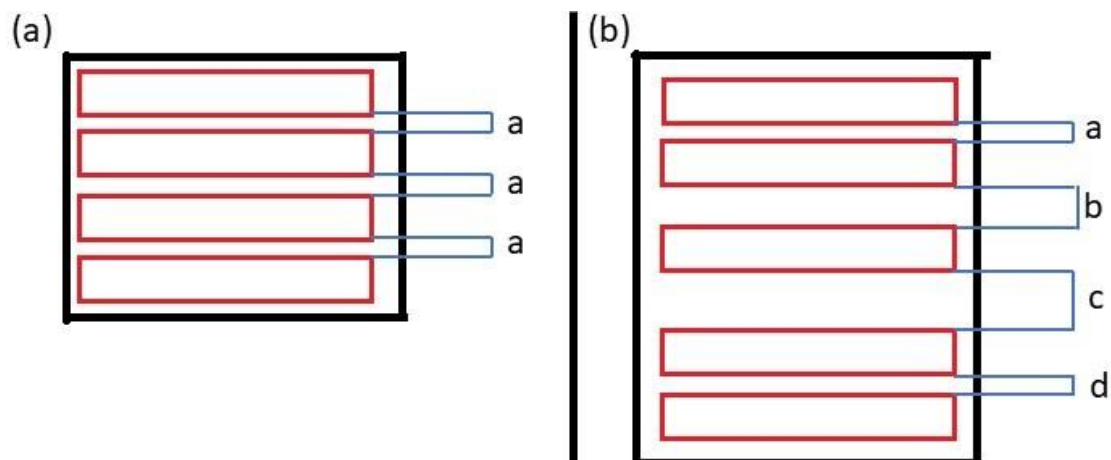
1. A câmera não está corretamente alinhada, como exemplificado na Figura 34. A Figura 34 (a), ilustra a situação ideal de alinhamento, e a Figura 34 (b), a situação atual de alinhamento da câmera do Rheoscope;
2. A velocidade de deslocamento da câmera no sistema Rheoscope não é constante, como ilustrado na Figura 35 (b). Se a velocidade fosse constante como exemplificado na Figura 35 (a), a distância percorrida por um ponto em uma imagem, até esse mesmo ponto na imagem seguinte, seria o equivalente a um valor constante. Então, na montagem, a quantidade de pixels adicionada imagem após imagem, seria a mesma, porém, devido a essa velocidade não constante a cada figura, quantidade de pixels adicionada, variou.

Figura 34 – Exemplificação do problema de alinhamento da câmera. Cada retângulo em vermelho, representa uma imagem retirada. (a) situação ideal de alinhamento da câmera, (b) situação real do desalinhamento da câmera no sistema Rheoscope.



Fonte: autoria própria.

Figura 35 - Problema de velocidade de deslocamento da câmera não constante. Cada retângulo em vermelho, representa uma imagem retirada. (a) situação que a velocidade de movimentação da câmera é constante, (b) situação real da velocidade no sistema Rheoscope que não se move a uma velocidade constante.

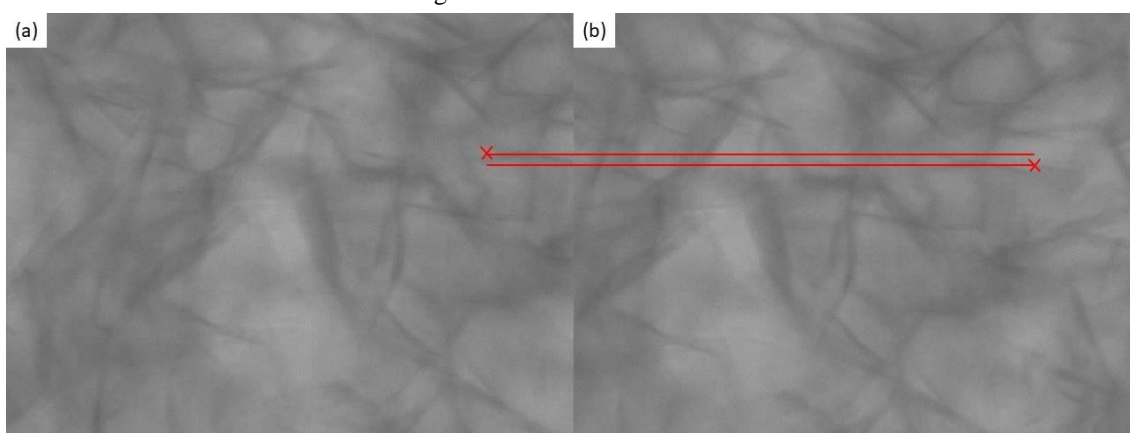


Fonte: autoria própria.

O primeiro problema da câmera causou o desalinhamento entre duas imagens consecutivas, impossibilitando a simples montagem das imagens lado a lado.

O referido problema pôde ser visualizado na Figura 36, em que o mesmo ponto na Figura 36 (a) mostrado como um “X” em vermelho, está abaixo na Figura 36 (b).

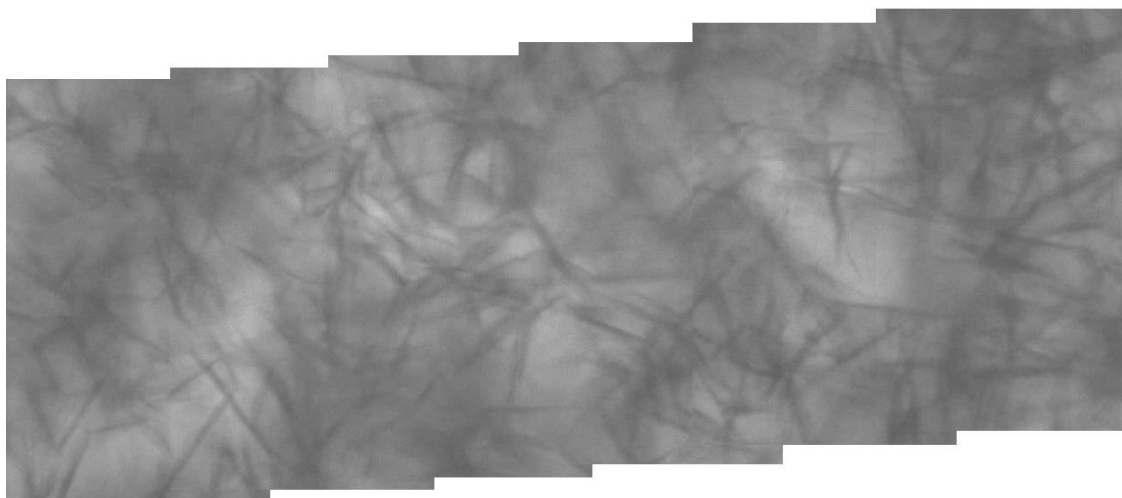
Figura 36 - Diferença de altura durante a varredura do raio. (a) Um ponto marcado como um “X” na figura. (b) uma figura seguinte à figura (a) com o mesmo ponto, estando um pouco abaixo do que na figura anterior.



Fonte: autoria própria.

O problema fica mais visível quando se sobrepõem várias imagens para formar o plano. A Figura 37, mostra a sobreposição de 6 imagens montadas manualmente, formando-se uma área maior, o que possibilitou melhor visibilidade desse problema de desalinhamento da câmera. Pode-se notar, também, que a diferença de altura não segue um valor constante, então, para cada imagem existe um novo valor, não sendo possível assumir um único valor para toda a montagem.

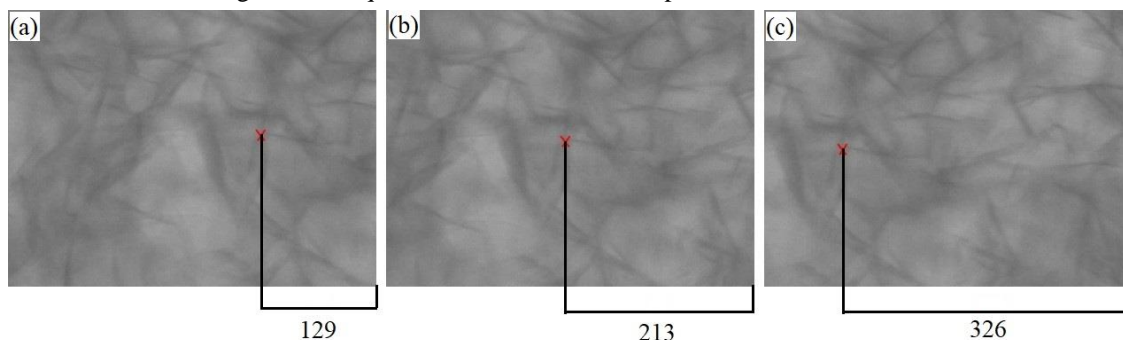
Figura 37 - Montagem de imagens mostrando a diferença de altura através do raio.



Fonte: autoria própria.

O segundo problema citado, refere-se à velocidade de deslocamento variável da câmera, exemplificado na Figura 38, onde pode-se perceber nas 3 imagens, o mesmo ponto desenhado como um “X” vermelho. As escalas mostradas nas ilustrações são dadas em números de pixels de cada figura. Então, pode-se visualizar que da imagem (a) para (b), o ponto move-se 84 pixels para a esquerda e de (b) para (c), 113 pixels. Isto comprova que a velocidade de movimentação da câmera no sistema Rheoscope, não é constante. Portanto, não se pode assumir uma distância uniforme de deslocamento entre as imagens.

Figura 38 - Apresenta as diferenças de velocidade da câmera. (a) a primeira imagem evidenciando a posição do ponto marcado com um “X”, (b) a segunda imagem mostra a nova posição do ponto “X”, (c) a terceira imagem revela que a velocidade de como o ponto se movimenta não é constante.



Fonte: autoria própria.

Por sua vez, para que seja possível automatizar o processo de montagem dos planos, tornou-se necessário a identificação de quanto foi a variação da altura devido ao desalinhamento da câmera, e definir a cada imagem quanto foi o deslocamento que a câmera realizou.

4.3.3 Agrupamento das imagens

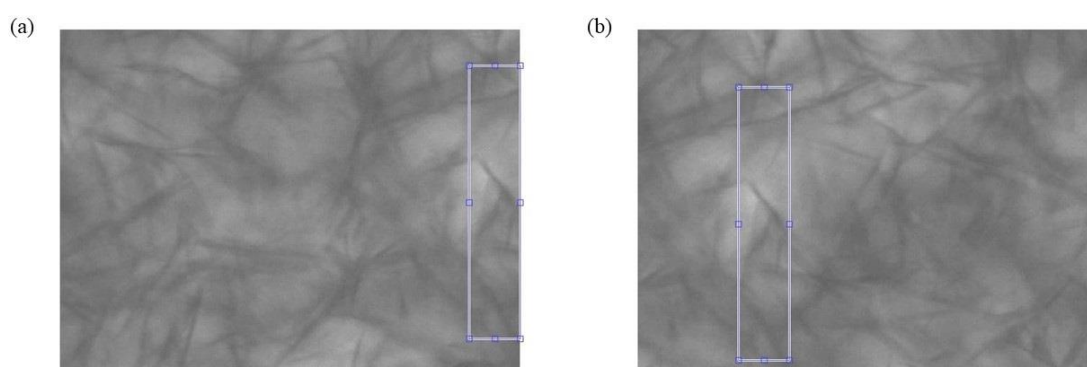
Para se dar início à metodologia, o primeiro passo foi converter o vídeo gravado em imagens. Como foi realizado a filmagem do deslocamento da câmera através do raio, e o programa utilizado para converter o vídeo em imagens converte cada frame do vídeo em uma imagem, ocorreu de várias imagens serem iguais, pois a câmera grava 60 frames por segundo (frequência da câmera de 60 Hz).

Após a conversão do vídeo em imagens, foi necessário selecionar todas as imagens únicas que foram utilizadas para a formação dos planos. A seguir, aplicou-se um *loop* para se comparar as imagens uma a uma e selecionar quais foram as diferentes para cada altura através de toda a varredura do raio.

Após a seleção das imagens, foi necessário definir a variação da altura resultante do desalinhamento da câmera, e a variação do deslocamento de imagem para imagem, a fim de se agrupar as imagens e de formar os planos através do espaçamento entre as placas. Para isto, foi utilizado a função *normxcorr2* da biblioteca do Matlab, que é uma correlação cruzada que mede a semelhança entre matrizes, e como tal, as imagens tratadas como matrizes podem ser utilizadas diretamente na função. Retirou-se uma região de uma

imagem e identificou-se onde essa região se encontrava na próxima imagem (após deslocamento da câmera). Definiu-se então aonde a região se encontrava, podendo-se calcular quanto foi o deslocamento de imagem para imagem e, quanto a região variou de altura em relação à anterior. A correlação utilizada, apresentada na Figura 39, onde pode ser visualizado que a região na imagem (a) se encontra na extrema direita, e a mesma região em (b) se encontra no lado esquerdo da figura e um pouco abaixo em relação aonde estava em (a).

Figura 39 - Utilização da correlação para verificar onde uma região se encontra na próxima imagem: (a) primeira imagem para referência, (b) imagem com a câmera se movendo em direção ao centro da amostra.



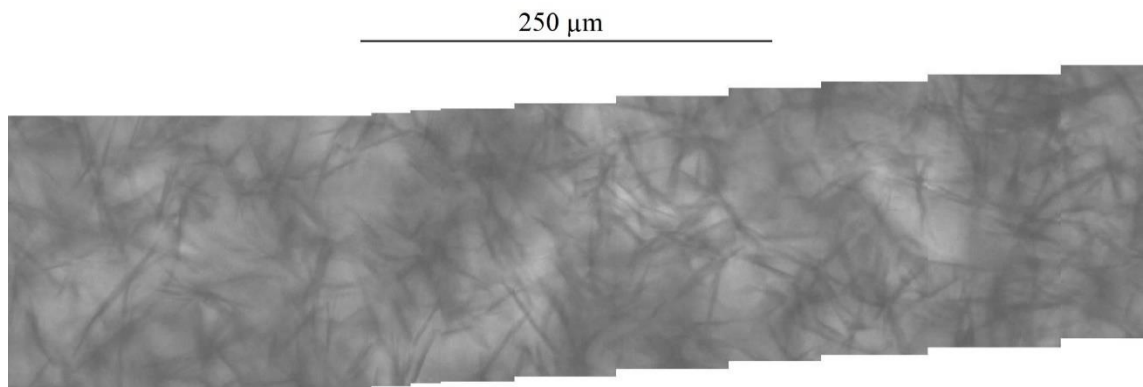
Fonte: autoria própria.

Definindo como resolver os dois problemas da câmera, e a montagem das imagens, foi possível gerar um algoritmo no Matlab para construção de um plano para cada altura no espaçamento entre as placas.

O algoritmo consiste dos seguintes passos:

- O Matlab irá ler as imagens uma a uma;
- Irá comparar as imagens e selecionar quais são as diferentes, ou seja, vai verificar quando elas estão se movimentando no raio;
- Através da correlação nas imagens selecionadas, descobre-se qual o deslocamento no raio e a variação de altura das imagens;
- E, finalmente, a Figura 40 mostra o resultado que é a montagem de uma única imagem a partir da junção de 10 imagens através do raio.

Figura 40 - Montagem automática de 10 imagens retiradas através do raio para a amostra com 10% de parafina, resfriada a 1 K/min a 10 °C.



Fonte: autoria própria.

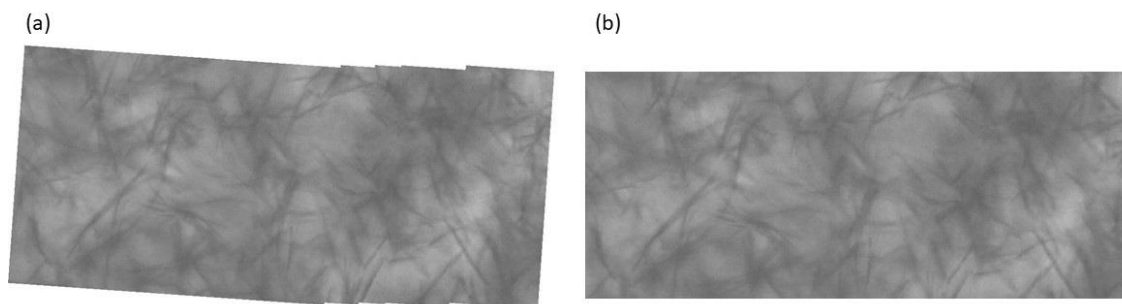
Foram mostradas somente 10 imagens montadas para se ter uma imagem menor e melhor visualização, pois, por altura, são geradas cerca de 160 imagens através do raio.

4.3.4 Rotação e corte das imagens

Para juntar cada plano formado pelas imagens entre o espaçamento das placas, foi necessário rotacionar e cortar a montagem, com a finalidade de se obter uma figura que contivesse somente as imagens obtidas no reômetro.

Foi criado no Matlab um algoritmo para se realizar a rotação e o corte de cada plano. O algoritmo consiste em rotacionar a figura e, posteriormente, recortar a montagem pelos 4 lados até que não se tenha mais nenhuma região branca na imagem. Utilizando a montagem representada na Figura 40, foi possível gerar a Figura 41. Em (a) apresenta-se a rotação da montagem, e em (b) ilustra-se o corte da imagem até não existir mais nenhuma região branca.

Figura 41 – Algoritmo aplicado para rotação e corte da montagem: (a) rotação da montagem, (b) corte da rotação da montagem.



Fonte: autoria própria.

4.3.5 Criação do volume

Com os planos formados, rotacionados e recortados, foi criada uma matriz tridimensional no Matlab e, indexado cada plano a uma posição da matriz. Como por exemplo: plano 1 indexado na matriz $A(:, :, 1)$, plano 2 na matriz $A(:, :, 2)$, e assim por diante.

Para a visualização do sólido 3D formado na matriz, foi utilizado o algoritmo desenvolvido por James Ryland em 3 de maio de 2018, publicado no fórum do Matlab (<https://www.mathworks.com/>), com o nome de Volumetric 3.

O algoritmo foi desenvolvido para visualização de sólidos 3D, a partir de imagens de FMRI (do inglês *Functional Magnetic Resonance Imaging*), que são obtidas em ressonâncias magnéticas. A alteração realizada no algoritmo foi a de definir qual o valor de intensidade luminosa que iria ficar como transparente na imagem, ou seja, foi definido que as regiões brancas das imagens ficam transparentes na projeção 3D.

4.3.6 Tratamento das imagens

Para realizar o tratamento das imagens, foram utilizados 5 métodos:

- *Adapthisteq* da biblioteca do Matlab;
- *Imadjust* da biblioteca do Matlab;
- *Histeq* da biblioteca do Matlab;
- *Threshold* da biblioteca do Matlab;
- Subtração da imagem inicial da final.

4.3.6.1 *Adaphisteq*

A função *Adaphisteq* do Matlab, melhora o contraste de uma imagem em escala de cinza, mudando os valores das imagens, utilizando o método CLAHE (equalização do histograma adaptativo com contraste limitado). O CLAHE funciona com pequenas parcelas da imagem, ao invés da imagem inteira. A função calcula qual deve ser a mudança do contraste para cada bloco individualmente, e aprimora o contraste de cada bloco.

4.3.6.2 *Imadjust*

A função *Imadjust*, mapeia e altera os valores da intensidade de cada pixel na imagem em escala de cinza. Por padrão, o *imadjust* está programado para saturar os 1% inferior e superior de todos os valores de cada pixel, ou seja, os pontos mais claros serão convertidos para mais claros ainda, e os mais escuros para mais escuros ainda, aumentando o contraste na imagem.

4.3.6.3 *Histeq*

A função *histeq*, ajusta os valores de intensidade automaticamente, equalizando o histograma da imagem. Ela transforma os valores de intensidade para que o histograma da imagem de saída, tente corresponder a um histograma pré-definido com 64 posições no intervalo de intensidades.

4.3.6.4 *Threshold*

A função *threshold* (tradução como limite), é uma maneira simples, mas eficaz, de particionar uma imagem em primeiro plano e em plano de fundo. Essa técnica de análise de imagem é um tipo de segmentação de imagem que isola objetos, convertendo imagens em escala de cinza, em imagens binárias. Neste método, define-se um valor limite como referência. Toda intensidade acima vai para 1 e toda intensidade abaixo vai para 0.

4.3.6.5 Subtração da imagem inicial da final

O método é um algoritmo desenvolvido nesse trabalho, que consiste das seguintes etapas:

- i. Seleciona-se a imagem do início do resfriamento a temperatura de 60 °C, em que toda a parafina encontra-se dissolvida no óleo;
- ii. Seleciona-se a imagem do mesmo ponto no final do resfriamento, a temperatura de 10 °C;
- iii. Converte-se ambas as imagens de RGB para 8bits;
- iv. Converte-se ambas as imagens para matriz de pontos com intensidade de 0 a 255 (8bits), como foi mostrado na revisão bibliográfica;
- v. Subtrai-se da imagem inicial (na temperatura de 60 °C) a imagem final do teste (na temperatura de 10 °C).

A ideia desse método é aumentar o contraste entre o óleo e a parafina. Com o óleo formulado aquecido, toda a parafina encontra-se diluída no óleo que irá apresentar uma intensidade luminosa com valor “X”. Com o resfriamento, ocorre a cristalização da parafina, que se torna opaca ao se cristalizar, dificultando, assim, a passagem da luz e acarretando menor intensidade luminosa “Y”.

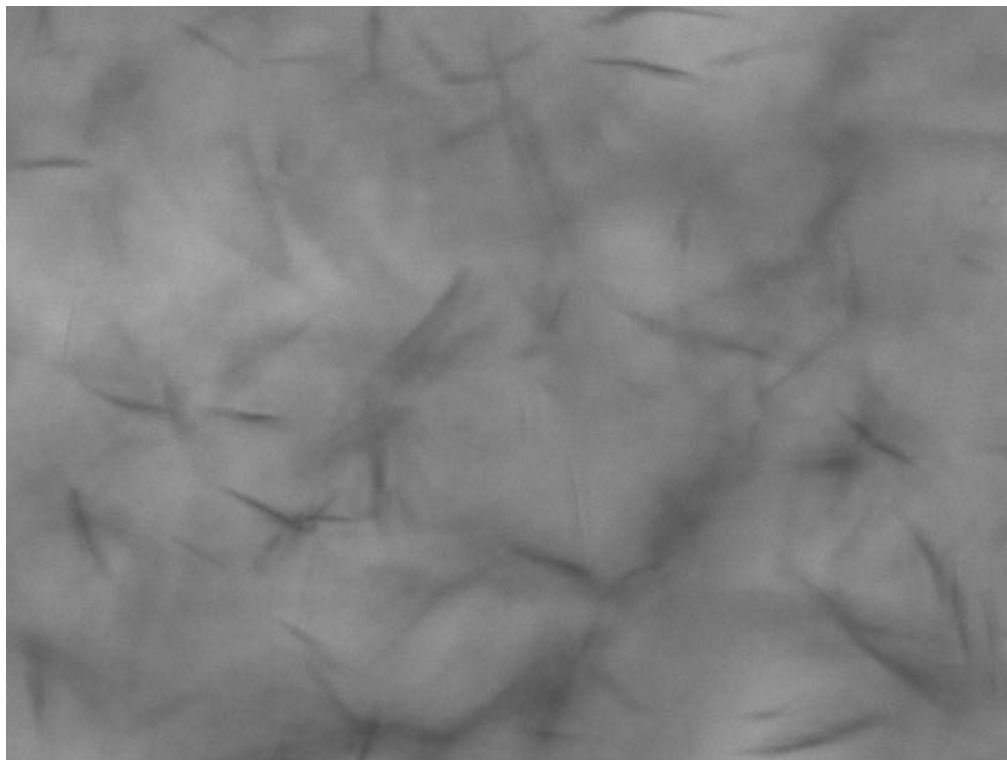
Ao se realizar a subtração da imagem final da imagem inicial ($Z = X - Y$), os pontos na amostra em que não houve precipitação de parafina, irão ter valor de intensidade luminosa igual ao do óleo aquecido, tendendo a zero nestes pontos. Os pontos que tiveram alteração da intensidade luminosa em função da precipitação da parafina, terão alteração nos seus valores devido à subtração das imagens, mas terão valores maiores que zero, acarretando em aumento do contraste entre o óleo mineral e a parafina.

4.3.7 Utilização e comparação dos tratamentos

Para facilitar a comparação dos tratamentos, foi selecionada apenas uma imagem de cada amostra (5 e 10% de parafina), a fim de se realizar o tratamento e se analisar os resultados.

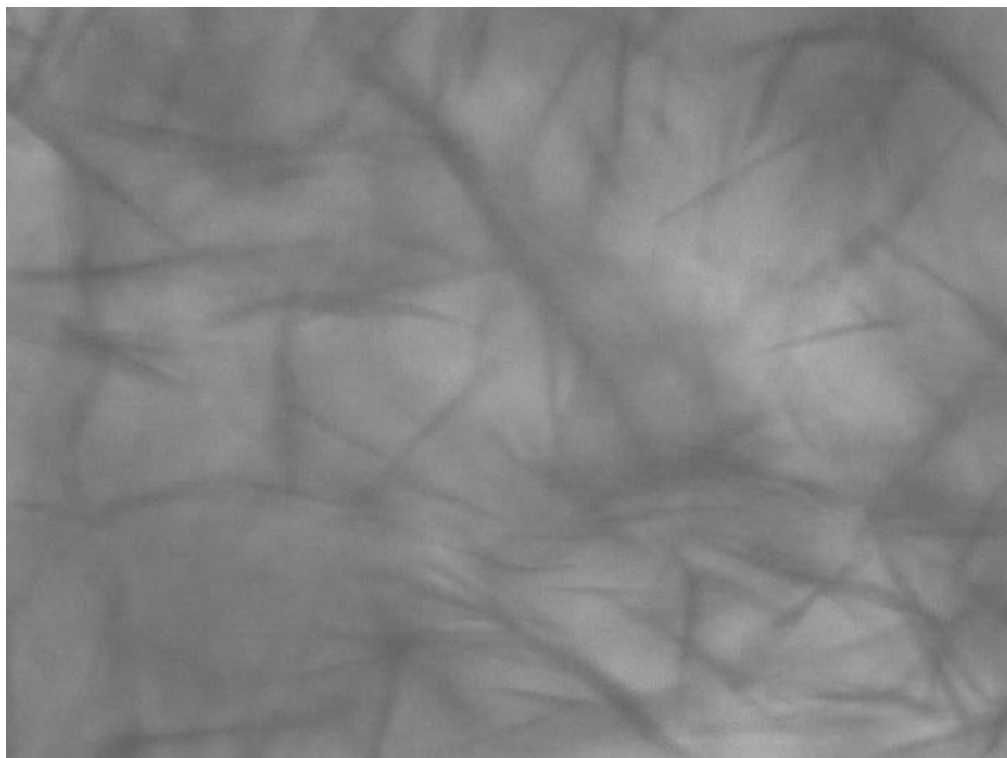
Foi selecionado as Figura 42 e Figura 43, para aplicar os tratamentos e verificar como cada um se comporta em concentrações diferentes.

Figura 42 - Imagem selecionada para se realizar os tratamentos. Amostra com 5% de parafina, resfriamento de 1 K/min e temperatura de 10 °C.



Fonte: autoria própria.

Figura 43 - Imagem selecionada para se realizar os tratamentos. Amostra com 10% de parafina, resfriamento de 1 K/min e temperatura de 10 °C.

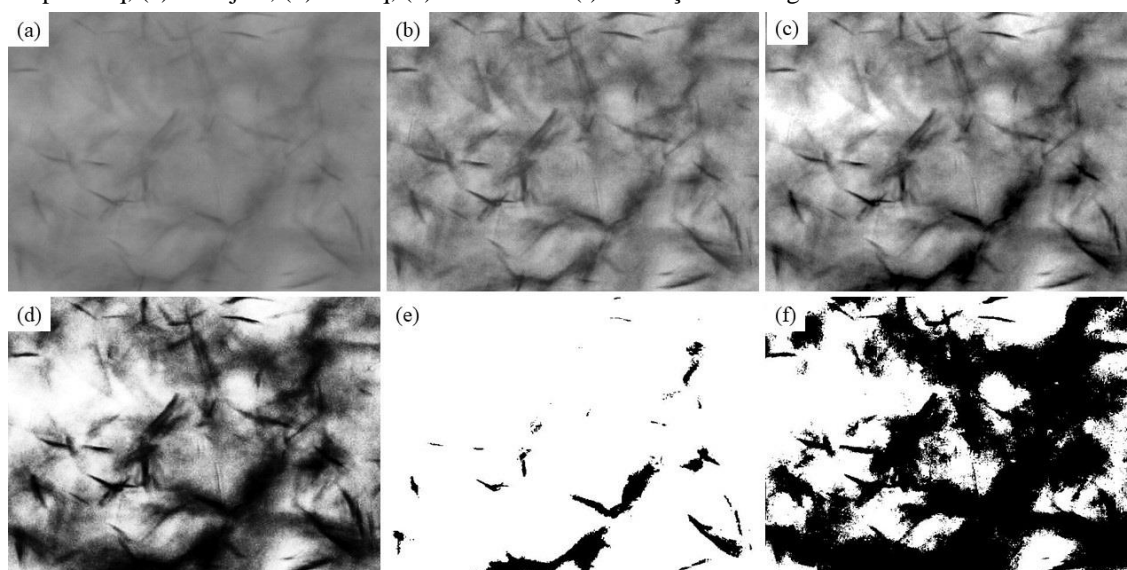


Fonte: autoria própria.

O primeiro procedimento realizado foi aplicar os 5 tratamentos isoladamente para cada concentração. Os resultados de cada tratamento são mostrados na Figura 44 e Figura 45. Nos tratamentos, a parafina se apresentou como região mais escura e o óleo, como região mais clara. Os tratamentos *adaphisteq*, *imadjust* e *histeq*, foram os que apresentaram melhores resultados isoladamente para ambas as concentrações, pois melhoraram o contraste entre o óleo e a parafina sem ocasionar supressão de parafinas ou aglomeração de cristais menores, como um único cristal maior. Para o tratamento *threshold*, foi dado como valor de referência 5 ou 10% da imagem como parafina, dependendo da composição da amostra. A região preta refere-se à parafina, porém, pôde-se perceber, que em comparação com a imagem original, muitos pontos visíveis onde havia parafina, foram suprimidos da imagem.

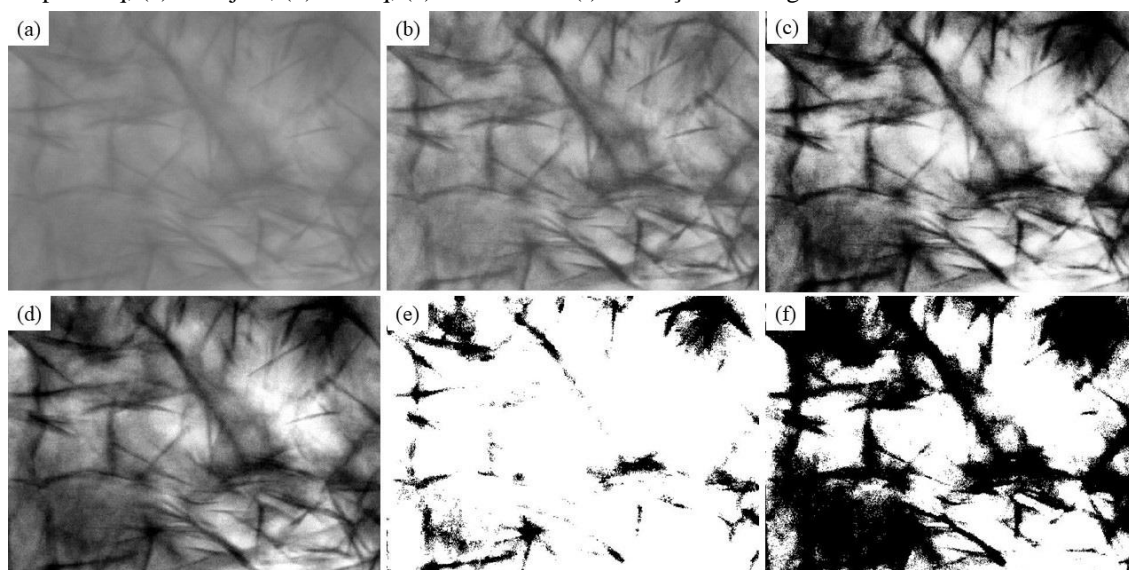
No método de subtração ocorreu a aglomeração de cristais menores, constituindo únicos cristais grandes, devido ao baixo contraste entre a parafina e o óleo, acarretando que sua intensidade luminosa fosse muito próxima, que ocasionou erros na visualização dos cristais.

Figura 44 - Utilização dos 5 tratamentos descritos para 5% de parafina: (a) imagem original, (b) *Adaphisteq*, (c) *Imadjust*, (d) *Histeq*, (e) *Threshold* e (f) subtração da imagem inicial da final.



Fonte: autoria própria.

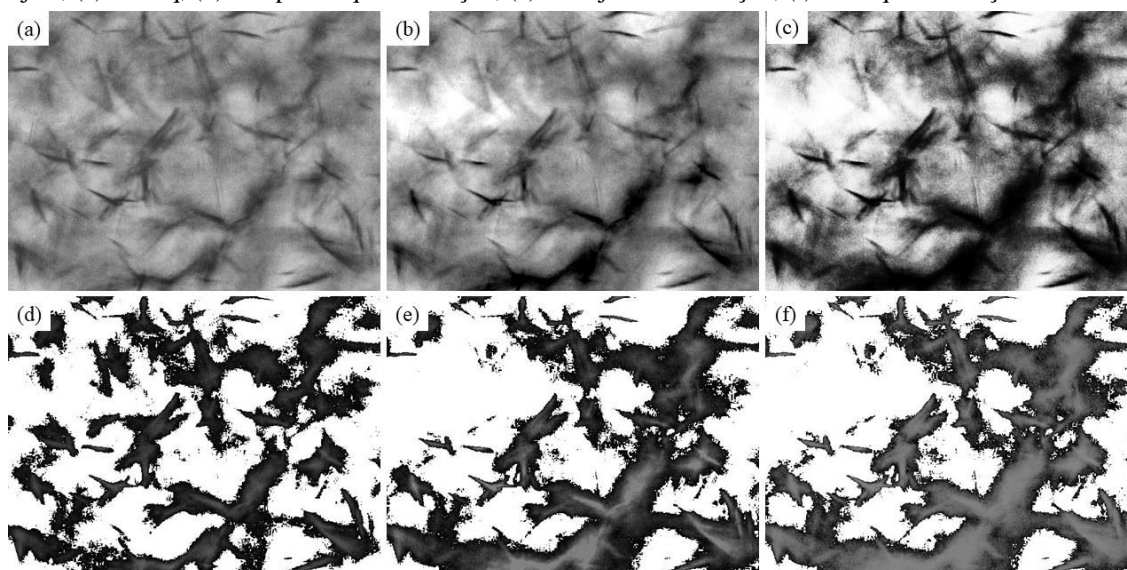
Figura 45 - Utilização dos 5 tratamentos descritos para 10% de parafina: (a) imagem original, (b) *Adaphisteq*, (c) *Imadjust*, (d) *Histeq*, (e) *Threshold* e (f) subtração da imagem inicial da final.



Fonte: autoria própria.

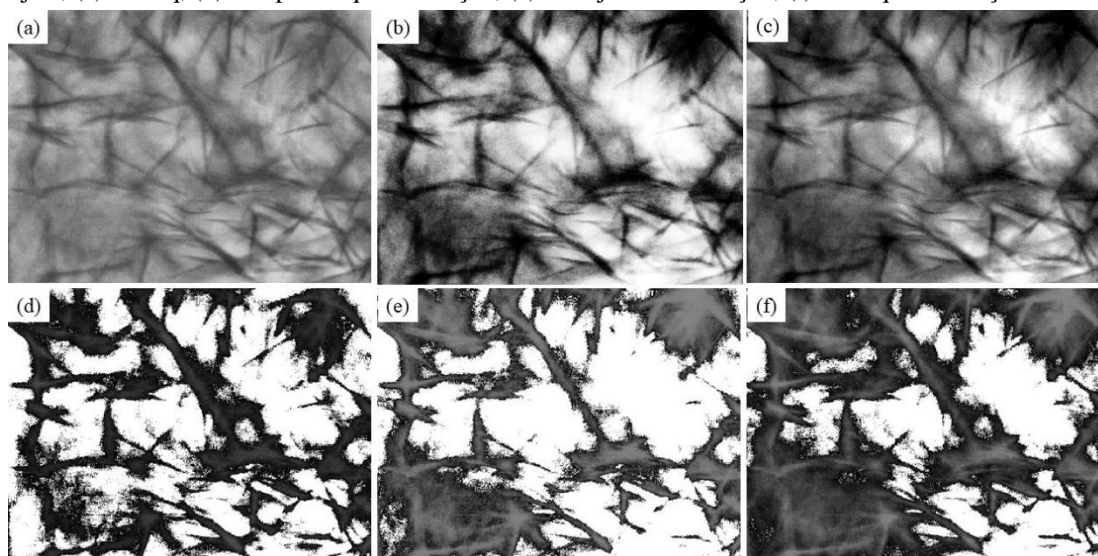
A seguir, foram realizados 3 novos tratamentos com a seleção das 3 imagens que forneceram os melhores resultados, na Figura 44 e Figura 45, *Adaphisteq*, *Imadjust* e *Histeq*, e aplicado o método de subtração. Como no método de subtração os cristais se aglomeraram devido ao baixo contraste entre o óleo e a parafina, aplicou-se antes os tratamentos *Adaphisteq*, *Imadjust* e *Histeq*, que melhoram o contraste, com a finalidade de diminuir esse erro. Como resultado foi possível obter a Figura 46 e Figura 47. Elas mostram a comparação do tratamento isolado (a), (b) e (c) com os seus tratamentos combinados com o método da subtração (d), (e) e (f), respectivamente.

Figura 46 - Combinação dos tratamentos de imagem para 5% de parafina: (a) Adaphisteq, (b) Imadjust, (c) Histeq, (d) Adaphisteq + Subtração, (e) Imadjust + Subtração, (f) Histeq + Subtração.



Fonte: autoria própria.

Figura 47 - Combinação dos tratamentos de imagem para 10% de parafina: (a) Adaphisteq, (b) Imadjust, (c) Histeq, (d) Adaphisteq + Subtração, (e) Imadjust + Subtração, (f) Histeq + Subtração.



Fonte: autoria própria.

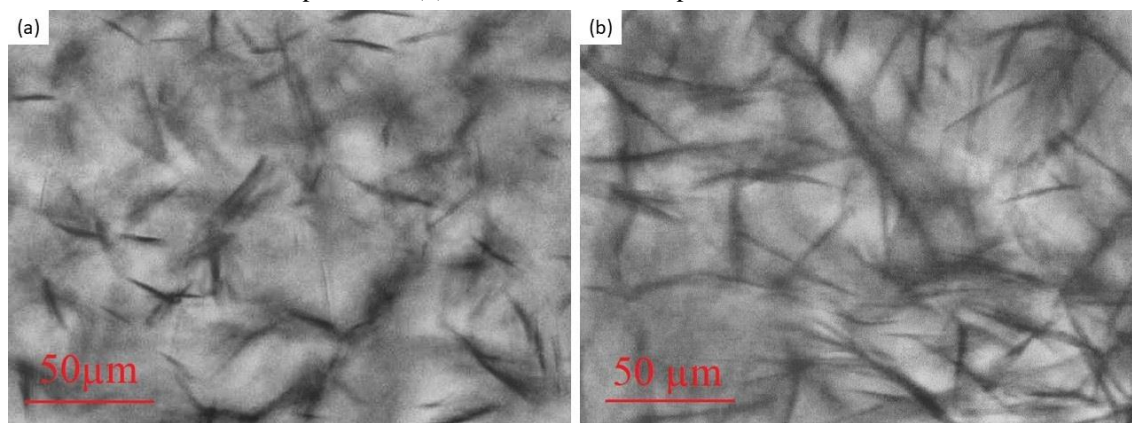
Ao se aplicar os tratamentos para a melhoria do contraste, foi possível diminuir a quantidade de cristais aglomerados que ocasionavam problemas na hora da visualização dos cristais. Também, notou-se que, ao se subtrair a imagem inicial, a imagem produzida se resumiu basicamente à região branca que representa o óleo mineral e à região escura que representa a parafina.

Portanto, para essa segunda sequência de tratamentos, para ambas as concentrações, pode se concluir: para os tratamentos *adapthisteq*, *imadjust* e *histeq*, sozinhos, a imagem produzida teve um pouco mais de brilho que a original (aparentou mais clara) e obteve um aumento do contraste entre a parafina e o óleo mineral (um dos objetivos do trabalho devido ao MCC ser uma técnica com pouco contraste), porém, os tratamentos *imadjust* e *histeq*, acarretaram que, em regiões que originalmente são mais escuras, houve a tendência de aglomerar pequenos cristais como um só. Nos tratamentos que realizaram a subtração após as 3 funções citadas, suprimiu a intensidade luminosa do óleo tendo como resultado uma imagem somente com parafina em preto sobre um fundo branco, que representa o óleo mineral.

O *adapthisteq*, foi escolhido como o tratamento isolado que proporcionou melhor resultado, pois melhorou o contraste entre a parafina e o óleo, que era o objetivo principal da metodologia, sem ocasionar aglomeração de cristais menores como únicos cristais maiores. Como tratamento combinado, foi selecionado o tratamento de *adapthisteq* + subtração, tendo o melhor resultado para visualização apenas da parafina na imagem, pois, apesar de ter ocorrido a supressão dos cristais em algumas regiões e em outras, ter ocorrido a aglomeração dos cristais, obteve-se bons resultados, sendo possível perceber a melhora na visualização dos cristais formados em comparação com a imagem original.

Realizando o tratamento de *adapthisteq* para comparar as mesmas condições de resfriamento e temperatura para os dois óleos com 5 e 10% de parafina, como apresentado na Figura 48, foi possível concluir, que o aumento da concentração de parafina na amostra, acarreta na formação de maior quantidade de cristais formados e com maiores tamanho.

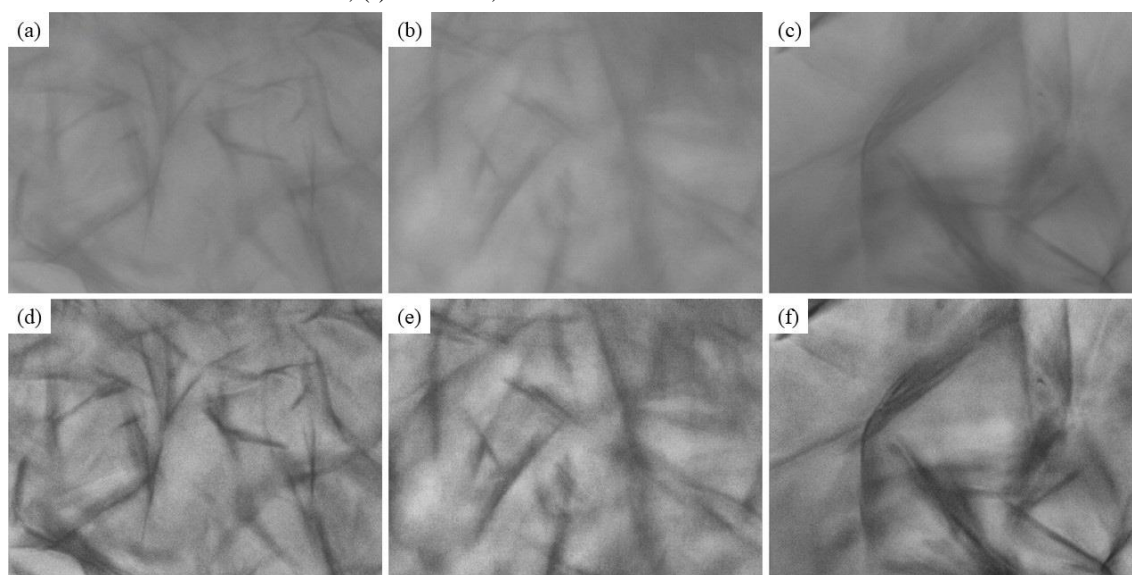
Figura 48 – Comparação das amostras com composição de parafina diferente aplicando o mesmo tratamento adaptisteq, mesma taxa de resfriamento 1 K/min e à temperatura de 10 °C, (a) amostra com 5% de parafina e (b) amostra com 10% de parafina.



Fonte: autoria própria.

Comparou-se a amostra com a mesma concentração de parafina, submetida às 3 taxas de resfriamento (1, 0,5 e 0,2 K/min), o que gerou a Figura 49. Percebeu-se que, à medida que se diminuiu a taxa de resfriamento, a quantidade de cristais presentes no óleo diminuiu, mas o seu tamanho aumentou.

Figura 49 – Comparação de amostras com mesma concentração de parafina, aplicado taxas de resfriamento diferentes, (a) taxa de 1 K/min sem tratamento, (b) taxa de 0,5 K/min sem tratamento, (c) taxa de 0,2 K/min sem tratamento, (d) taxa de 1 K/min com tratamento, (e) taxa de 0,5 K/min com tratamento, (f) taxa de 0,2 K/min com tratamento.

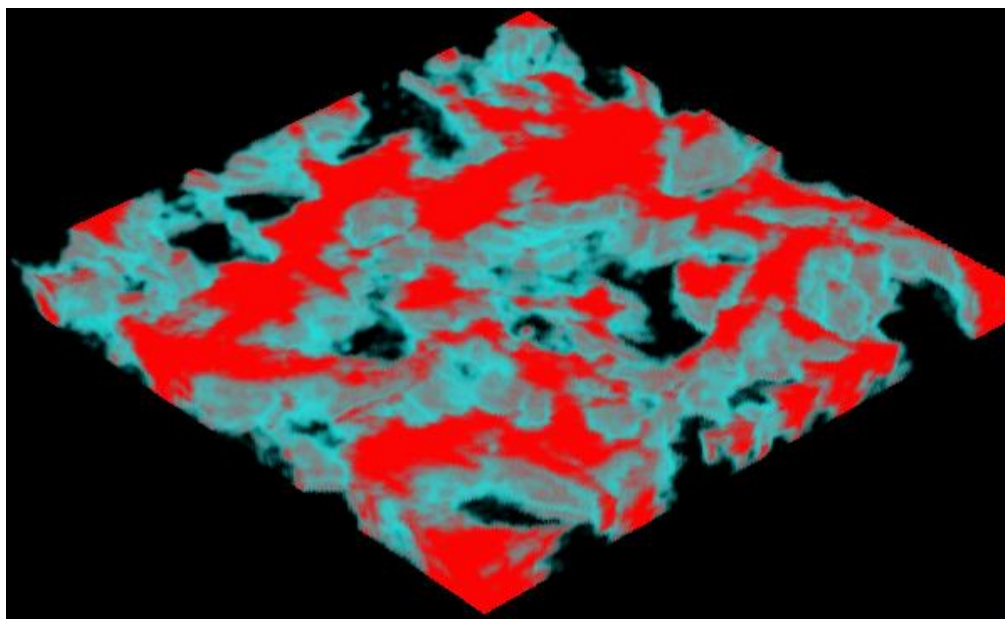


Fonte: autoria própria.

E, por fim, para aplicar o algoritmo do James Ryland, com o intuito de criar um volume 3D renderizado, foi necessário utilizar os tratamentos com subtração, pois, no algoritmo modificado, quanto mais próximo da coloração branca está a região da imagem, mais transparente esta região irá apresentar-se na renderização. Ou seja, se a região for unicamente branca, ela aparentará totalmente transparente. Então, foi escolhido o tratamento de *Adapthisteq* + Subtração, como o que teve melhor desempenho para utilização do algoritmo do James Ryland, ao se realizar o tratamento das imagens obtidas através do Rheoscope e sistema de MCC.

Escolhido o tratamento, foi montado um sólido 3D. O resultado é apresentado na Figura 50, que exibe a sobreposição de vários planos formando um sólido para representar uma região da amostra, e observar como os cristais estão dispostos no volume.

Figura 50 - Sólido 3D montado a partir de planos retirados na amostra.



Fonte: autoria própria.

Apesar de conseguir formar um sólido 3D montado a partir de planos retirados da amostra, não foi possível tirar conclusões da estrutura real do material formado através do volume, sendo necessário, provavelmente, alguma mudança na forma de junção dos planos ou, até mesmo, alguma melhoria no tratamento para que o perímetro dos cristais fique melhor definido.

4.4 SÍNTESE DO CAPÍTULO

Neste capítulo foram apresentados os resultados obtidos a partir dos testes reológicos realizados com as amostras, e a metodologia para melhorar a visualização dos cristais de parafina em óleo formulado.

Foram mostrados os testes realizados para auxiliar na escolha das hipóteses adotadas.

Dentro da metodologia, apresentou-se como foi realizado a aquisição das imagens, assim como, os problemas encontrados e a forma de solucioná-los através da utilização da linguagem de programação em Matlab.

Expôs-se como foi realizado a montagem das imagens através do raio e do espaçamento, para formar um sólido 3D, com o intuito de representar a amostra como um todo.

Foram descritos os principais tratamentos determinados como relevantes para o escopo do trabalho, e a comparação destes para se decidir quais proporcionaram melhores resultados.

Foram aplicados tratamentos em diferentes concentrações de parafina e taxas de resfriamento, a fim de verificar como essas variações impactaram na quantidade e no tamanho dos cristais formados.

E, por fim, foi apresentada a construção de um sólido 3D para visualização da amostra como um volume.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A utilização do petróleo pelo mundo é cada vez maior. Com a necessidade de se explorar novas reservas de petróleo, tecnologias são essenciais para resolver os desafios encontrados na produção em águas profundas, como é o caso das extrações *offshore*. Devido às baixas temperaturas do fundo do mar durante a produção, ocorre a precipitação da parafina e, em casos específicos a gelificação do óleo, dificultando, assim, a sua produção.

A precipitação de parafina deve ser estudada e avaliada de forma que se possa prever a gelificação e a deposição nas paredes dos dutos, a fim de se evitar possíveis danos às tubulações durante o transporte do óleo, e em reinícios de escoamento. Dentro do contexto, buscou-se uma metodologia para tratamento de imagens de cristais de parafina precipitados nos óleos, de forma a, posteriormente, entender como a morfologia dos cristais se altera, dependendo da concentração e da taxa de resfriamento imposta.

Desenvolveu-se uma metodologia para a visualização dos cristais de parafina através de MCC, disponível em Reômetro, com algoritmos computacionais disponíveis na linguagem Matlab.

Selecionou-se o método MCC, devido à disponibilidade dos equipamentos no laboratório e, por ser uma técnica relativamente simples e barata. Trata-se de um importante auxílio científico o aperfeiçoamento desta técnica de simples utilização e com baixo valor agregado, para melhor visualização dos cristais.

Desenvolveu-se uma metodologia que, a partir de imagens obtidas com o reômetro, realizou manipulação e tratamento para formar planos através do espaçamento da amostra, de forma a ter uma visão maior do que está acontecendo na amostra, ao invés da visualização somente uma pequena área.

Realizou-se tratamento dessas imagens para melhorar o contraste e a nitidez da técnica MCC, para uma solução de óleo e parafina, o que facilitou a visualização da distribuição, do tamanho e da quantidade dos cristais dispostos na amostra.

E, por fim, executou-se a montagem de um sólido 3D e a sua renderização, com o objetivo de visualizar como os cristais estão dispostos no volume.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros, propõe-se melhorias no tratamento das imagens para que, em regiões onde os cristais se mesclam ou estão em contato, possa haver melhor distinção de cada cristal. Também, há a necessidade de uma forma automatizada de contabilizar e, fornecer o tamanho e a quantidade de cristais em cada imagem.

Outra possível contribuição, seria correlacionar as imagens microscópicas (morfologia e disposição dos cristais de parafina) com o comportamento macroscópico do material (tensão limite de escoamento, módulo de armazenamento e módulo de dissipação).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, D. E. V. **Influência do histórico térmico na morfologia dos cristais de parafina e nas características reológicas de óleos parafínicos em baixas temperaturas.** Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica e de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2017.

DAVIDSON, M. R. *et al.* **A model for restart of a pipeline with compressible gelled waxy crude oil.** *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 123, n. 2–3, p. 269–280, 2004.

DUNCKE, A. C. **Morfologia de parafinas em petróleo, sistemas modelo e emulsões água/óleo por meio de microscopia óptica.** 2015.

FREITAS, G. B. *et al.* **Influence of wax chemical structure on W/O emulsion rheology and stability.** *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 558, n. March, p. 45–56, 2018.

GHANNAM, M. T. *et al.* **Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability.** *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 81, p. 122–128, 2012.

GONZALEZ, R. C. **Digital Image Processing**, 2002.

HAMMAMI, A.; MEHROTRA, A. K. **Thermal behaviour of polymorphic n-alkanes: effect of cooling rate on the major transition temperatures.** v. 74, n. 1, p. 96–101, 1994.

HLAVAC, V. **Fundamentals of Image Processing. Optical and Digital Image Processing: Fundamentals and Applications**, p. 71–96, 2011.

HOU, L.; ZHANG, J. **A study on creep behavior of gelled daqing crude oil.** *Petroleum Science and Technology*, v. 28, n. 7, p. 690–699, 2010.

HUTTER, J. L. *et al.* **Banded crystallization of tricosane in the presence of kinetic inhibitors during directional solidification.** *Journal of Crystal Growth*, v. 273, n. 1–2, p. 292–302, 2004.

INGLOT, J. **Advanced Image Processing with Matlab.** 2012.

KANÉ, M. *et al.* **Morphology of paraffin crystals in waxy crude oils cooled in quiescent conditions and under flow.** Fuel, v. 82, n. 2, p. 127–135, 2003.

KASUMU, A. S.; ARUMUGAM, S.; MEHROTRA, A. K. **Effect of cooling rate on the wax precipitation temperature of “waxy” mixtures.** Fuel, v. 103, p. 1144–1147, 2013.

LÉTOFFÉ, J. M. *et al.* **Crude oils: characterization of waxes precipitated on cooling by d.s.c. and thermomicroscopy.** Fuel, v. 74, n. 6, p. 810–817, 1995.

MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais.** [s.l.: s.n.].

NAIK, S. K.; MURTHY, C. A. **Hue-preserving color image enhancement without gamut problem.** IEEE Transactions on Image Processing, v. 12, n. 12, p. 1591–1598, 2003.

PLOMP, M. *et al.* **Morphology of and dislocation movement in n-C40H82 paraffin crystals grown from solution.** Journal of Crystal Growth, v. 249, n. 3–4, p. 600–613, 2003.

POLOWSKY, P. J. *et al.* **Characterization and identification of surface crystals on smear-ripened cheese by polarized light microscopy.** Journal of Dairy Science, v. 101, n. 9, p. 7714–7723, 2018.

RØNNINGSEN, H. P. **Rheological behaviour of gelled, waxy North Sea crude oils.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 7, n. 3–4, p. 177–213, 1992.

ROSSO, N. **Análise experimental do reinício do escoamento de petróleo parafínico em tubulações.** p. 130, 2014.

SINGH, P. *et al.* **Morphological evolution of thick wax deposits during aging.** AIChE Journal, v. 47, n. 1, p. 6–18, 2001.

SRIVASTAVA, S. P. *et al.* **Crystallization behaviour of n-paraffins in Bombay-Haigh middle-distillate wax/gel.** v. 71, p. 533–537, 1997.

TARANTINO, G. B. *et al.* **Characterization and evaluation of waxy crude oil flow.** Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 33, n. 4, p. 1063–1071, 2016.

TISSOT, B. P. H.; WELTE, D. **Petroleum Formation and Occurrence.** [s.l.: s.n.].

UNGAR, G. C. **Separação e Caracterização de Frações de Petróleo (SARA) para Modelagem de Unidade de Coqueamento Retardado.** 2012.

VENKATESAN, R. *et al.* **The strength of paraffin gels formed under static and flow conditions.** Chemical Engineering Science, v. 60, n. 13, p. 3587–3598, 2005.

ZAKY, M. T.; MOHAMED, N. H. **Comparative study on separation and characterization of high melting point macro- and micro-crystalline waxes.** Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers, v. 41, n. 3, p. 360–366, 2010.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. **Identification and distribution of the main groups of components present in brazilian crude oils.** Boletim Técnico Petrobras, v. 45, n. 1, p. 21–25, 2002.