



Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA

EFEITO DO ENVELHECIMENTO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DE EMULSÕES DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA-EM-ÓLEO

Dilson da Costa Maia Filho

Dissertação submetida ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciência e Tecnologia de Polímeros, sob orientação da Professora Elizabete Fernandes Lucas.

Rio de Janeiro

2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Dissertação de Mestrado:

Efeito do envelhecimento sobre as características de emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo

Autor: Dílson da Costa Maia Filho

Orientador: Elizabete Fernandes Lucas

Data da defesa: 08 de julho de 2010

Aprovado por:

Professora Elizabete Fernandes Lucas, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ
Orientador/ Presidente da Banca Examinadora

Professor Ricardo Cunha Michel, DSc
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Yure Gomes de Carvalho Queirós, DSc
Fundação COPPETEC

Gloria Maria Santos Lucas, DSc
Centro de Pesquisas Leopoldo Miguez de Melo – CENPES/PETROBRAS

Rio de Janeiro

2010

Maia Filho, Dilson da Costa.

Efeito do Envelhecimento Sobre as Características de Emulsões de Petróleo do Tipo Água-em-Óleo / Dilson da Costa Maia Filho – Rio de Janeiro, 2010.

xii, 134 f.: il.; 30cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010.

Orientador: Elizabete Fernandes Lucas.

1. Envelhecimento de emulsão de petróleo. 2. Desemulsificantes. 3. Asfaltenos. 4. Reometria Oscilatória. I. Elizabete Fernandes Lucas (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano. III. Título.

Esta Dissertação de Mestrado foi desenvolvida nos Laboratórios do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, com o apoio do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), e nos Laboratórios do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Miguez de Melo da PETROBRAS – CENPES.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha família, especialmente a minha irmã, Tatiane, e aos meus pais, Dona Odilea (Tia Léia) e ao Sr. Dilson C. Maia.

AGRADECIMENTOS

Agradeço eternamente a meus pais pela criação, apoio e educação que eles me deram.

Agradeço a minha orientadora, Elizabete Fernandes Lucas, pela grande oportunidade, apoio, paciência e pela compreensão na realização deste trabalho.

Agradeço ao Químico de Petróleo João Ramalho pela importantíssima ajuda no desenvolvimento dos trabalhos experimentais e no direcionamento e orientação em todas as etapas desta dissertação.

Agradeça a Química de Petróleo Gloria Maria Santos Lucas pelas sugestões e pela ajuda na realização e interpretação dos ensaios de reometria oscilatória.

Agradeço a todos aos professores que me passaram o conhecimento, ao longo de minha existência.

Agradeço aos integrantes do Laboratório de Separação Gravitacional da TPAP do CENPES, que me ajudaram na realização dos ensaios de caracterização dos petróleos, extração dos asfaltenos dos petróleos e desemulsificação.

Agradeço aos técnicos da Gerência de Química do CENPES, que me ajudaram na realização dos ensaios de caracterização química dos petróleos, dos asfaltenos e do desemulsificante.

Agradeço a todos que contribuíram para o andamento deste trabalho. Inclusive aqueles que ajudaram indiretamente, com conselhos, companheirismo e orientações durante o curso, como a Lenise, a Barbara, os integrantes do laboratório J-112, a Soraia, o Paulo, a Marlucy, a Ana Catarina, o Caio, o Professor Karim, meus amigos... Agradeço a todos.

Agradeço à Jeane Viana Machado pelo carinho, paciência e apoio durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao CNPq, à FAPERJ e à Petrobras, pelo apoio financeiro para a realização deste trabalho.

“A Universidade deve ser flexível, pintar-se de negro, de mulato, de operário, de camponês ou então ficar sem portas, e o povo invadirá a Universidade e a pintará com as cores que quiser”.

(E. Che Guevara)

Resumo da Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (MSc), em Ciências e Tecnologia de Polímeros.

EFEITO DO ENVELHECIMENTO SOBRE AS CARACTERÍSTICAS DE EMULSÕES DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA-EM-ÓLEO

Dílson da Costa Maia Filho

Orientadora: Elizabete Lucas Fernandes

A produção de petróleo contendo água emulsionada apresenta problemas tais como a corrosão dos sistemas de transporte e o envenenamento de catalisadores na etapa de refino. A facilidade de separação água - petróleo varia com o envelhecimento da emulsão, entretanto este assunto não é muito explorado na literatura. Esta dissertação tem como objetivo avaliar a relação entre o envelhecimento e a estabilidade das emulsões, verificando a contribuição do teor de asfaltenos e a variação do tamanho das gotas de água da emulsão, da viscosidade dinâmica das fases oleosas e das emulsões e do comportamento reológico (sob ensaio oscilatório). O efeito do envelhecimento sobre o desempenho de um desemulsificante comercial também foi avaliado. Para tanto, foram preparadas emulsões sintéticas a partir de um petróleo nacional e a partir de dispersões de asfaltenos em diferentes fases oleosas. As emulsões foram avaliadas logo após o preparo e, ao longo de 60 dias, a cada 15 dias. Foi observado que a presença de asfaltenos no petróleo exerce importante papel na estabilização das emulsões do tipo água em petróleo e essa estabilização é função do teor de asfaltenos que se adsorvem na interface água-óleo. Além disso, a capacidade do meio petróleo de manter os asfaltenos dispersos induz à formação de emulsões menos estáveis. Com relação ao efeito do envelhecimento, foi observado que o tempo de estocagem das emulsões parece promover um aumento da concentração de asfaltenos na interface, provavelmente, entre outros fatores, devido a variações na composição do petróleo. O efeito mais expressivo do envelhecimento ocorre devido às alterações no filme interfacial, não sendo observadas variações significativas no teor de água emulsionada, na mediana da distribuição do tamanho das gotas de água nem tão pouco na viscosidade dinâmica das emulsões ou de suas fases oleosas. Foi constatado que um aditivo desemulsificante de alto desempenho pode se tornar ineficiente no tratamento de emulsões envelhecidas.

Abstract of dissertation submitted to the Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano of Universidade Federal do Rio de Janeiro, as partial fulfillment of the requirements for the degree of Master in Science (MSc), Science and Technology of Polymer.

EFFECT OF AGING ON THE PROPERTIES OF THE WATER-IN-CRUDE OIL EMULSIONS

Dílson da Costa Maia Filho

Adviser: Elizabete Lucas Fernandes

The production of petroleum as water in oil emulsion causes some problems such as the corrosion of the transportation pipes and the catalysts poisoning at the refine step. The emulsion aging makes difficult the water-oil separation, nevertheless such subject is not well discussed in the literature. So, the objective of this Thesis is to study the relationship between aging and stability of the emulsions, verifying the contribution of the asphaltenes content and the changes in size of the emulsion water droplet, dynamic viscosity of the oil phases and the respective emulsions, and rheological behavior (under oscillatory mode). The effect of aging on the performance of a commercial demulsifier was also evaluated. In the experimental part of the thesis, synthetic emulsions were prepared using a Brazilian crude oil and asphaltenes dispersed in different organic phases. The emulsions were evaluated just after preparing them and at every 15 days, for 60 days. It was observed that the asphaltenes play an important role on the stabilization of the water in oil emulsions, and such stabilization depends on the asphaltenes content that adsorbs at the water-oil interface. Furthermore, more stable emulsions are formed when the asphaltenes are kept dispersed in crude oil. Concerning to the emulsion aging effect, it seems that the longer the storage, the higher the asphaltenes concentration at the water-oil interface, probably due to the variation of the petroleum composition, among others. During the emulsion aging, the main changing occurs in the interfacial film, that is, it was not observed significant changes in the water droplet size neither in the dynamic viscosity of the emulsions or their oily phases. It was verified that a demulsifier, that presents very good performance in separating water-oil, can become inefficient when treating aging emulsions.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVO	6
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	7
3.1	CARACTERÍSTICAS DO PETRÓLEO.....	7
3.1.1	Composição empregando o método sara.....	9
3.1.1.1	Hidrocarbonetos saturados e aromáticos.....	10
3.1.1.2	Resinas.....	11
3.1.1.3	Asfaltenos.....	11
3.1.1.3.1	Macromoléculas de asfaltenos: solubilidade e agregação.....	12
3.2	PRODUÇÃO SIMULTÂNEA DE ÓLEO E ÁGUA.....	17
3.3	EMULSÕES.....	20
3.3.1	Definição e classificação de emulsões.....	20
3.3.2	Estabilidade de emulsões de água em petróleo.....	21
3.3.3	Caracterização da estabilidade de emulsões.....	28
3.3.4	Tratamento de emulsões.....	34
3.3.4.1	Tratamento térmico.....	36
3.3.4.2	Tratamento eletrostático.....	36
3.3.4.3	Tratamento químico – desemulsificantes.....	37
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1	PRODUTOS QUÍMICOS.....	42
4.3	METODOLOGIA.....	45
4.3.1	Caracterização do petróleo.....	45
4.3.2	Extração de Asfaltenos do petróleo.....	52
4.3.3	Caracterização dos asfaltenos.....	54
4.3.4	Caracterização do produto desemulsificante.....	61
4.3.5	Estudo do efeito do envelhecimento sobre as características das emulsões.....	63
4.3.5.1.4	Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta por 0,79% m/v de asfaltenos em 40% de tolueno em óleo mineral (Emulsão 4).....	67

4.3.5.1.5	Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta por 0,10% m/v de asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral (Emulsão 5).....	67
4.3.5.1.6	Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta por 0,050% m/v de asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral (Emulsão 6).....	68
4.3.5.1.7	Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta por 0,0050% m/v de asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral (Emulsão 7).....	69
4.3.5.2	Determinação do teor de água nas emulsões	69
4.3.5.3	Determinação do tamanho de gotas de água nas emulsões.....	70
4.3.5.4	Determinação da viscosidade dinâmica das fases oleosas e das emulsões	72
4.3.5.5	Determinação da estabilidade das emulsões	72
4.3.5.6	Ensaio de desemulsificação – teste de garrafa	73
4.3.5.7	Reometria oscilatória.....	74
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
5.1	CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO PETRÓLEO	77
5.2	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO ASFALTENO.....	78
5.3	CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO DESEMULSIFICANTE COMERCIAL	82
5.4	EFEITO DO ENVELHECIMENTO EM EMULSÕES DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO	85
5.4.1	Considerações sobre as emulsões formadas.....	85
5.4.2	Efeito do envelhecimento sobre o teor de água e sobre o tamanho de gotas de água.....	88
5.4.3	Efeito do envelhecimento sobre a viscosidade dinâmica das emulsões e das fases oleosas.....	93
5.4.4	EFEITO DO ENVELHECIMENTO SOBRE PARÂMETROS REOLÓGICOS ASSOCIADOS À VISCOELASTICIDADE DAS EMULSÕES	96
5.4.4.1	Avaliação reológica das emulsões não envelhecidas.....	96
5.4.4.2	Efeito do envelhecimento sobre os parâmetros reológicos	99
5.4.5	Efeito do envelhecimento sobre desempenho do desemulsificante na separação de fases	103
5.4.6	Correlação dos resultados para investigação da estabilização da emulsão de petróleo com o tempo.....	106

6	CONCLUSÕES	109
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	111
	REFERÊNCIAS	112
	ANEXOS	122
	ANEXO A – TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS DE ÁGUA NAS EMULSÕES DOS PETRÓLEOS	122
	ANEXO B – CURVAS DE MÓDULO COMPLEXO, MÓDULO ELÁSTICO E MÓDULO VISCOSO DAS EMULSÕES.....	129
	ANEXO C – VISCOSIDADE DAS FASES OLEOSAS E DAS EMULSÕES.....	133

1 INTRODUÇÃO

A importância do petróleo para a sociedade contemporânea é incontroversa. As matérias primas resultantes do processamento do petróleo são essenciais para abastecer diversos setores da indústria. A atual civilização depende em praticamente tudo de sua capacidade energética e de sua transformação nos mais variados artigos, indispensáveis ao dia-a-dia [1, 2].

A indústria de petróleo inicia-se na exploração de um reservatório de petróleo. O reservatório pode ser caracterizado por um meio poroso e permeável que armazena água salgada, petróleo e gás acumulados nos poros de uma rocha sedimentar. O petróleo, ou óleo cru como também pode ser chamado, tenderia naturalmente a migrar para a superfície, entretanto, devido às características das rochas-reservatório, no caminho para a superfície ele encontra uma estrutura impermeável (armadilha) que provoca o seu confinamento e impede a sua migração [3, 5]. As metodologias que permitem extrair os fluidos do reservatório são denominadas de métodos de recuperação e são considerados convencionais quando o petróleo é recuperado como resultado da energia natural do reservatório ou da injeção de água e gás. Alguns métodos foram aprimorados visando um aumento de rentabilidade e prolongamento da vida útil dos campos petrolíferos, nesses casos os métodos de recuperação são chamados de avançados ou especiais [4].

O processo de produção do petróleo normalmente é acompanhado da coprodução de água, visto que, usualmente, a água é concomitantemente obtida com o petróleo, seja esta oriunda do próprio reservatório (água presente originalmente nos poros das rochas) ou originada em função da injeção de água nos projetos de recuperação. Verifica-se ainda que a quantidade de água produzida junto com o petróleo aumenta à medida que o reservatório envelhece, podendo variar de 0,5% em volume a valores próximos a 100% no fim da vida econômica do poço [2].

O volume mundial de água coproduzida em campos de óleo e gás é estimado como superior a 250 milhões de barris por dia, ao passo que a produção de petróleo é estimada em aproximadamente 80 milhões de barris diários. Esses números equivalem a uma razão de 3:1 entre as quantidades de água e óleo, ou seja, a proporção de água produzida chega a 75%. Além disso, a produção de água

atualmente é superior à produção média registrada na última década e tende a aumentar com o amadurecimento dos poços. O gráfico mostrado na Figura 1 apresenta uma estimativa do volume de água produzido em campos *onshore* e *offshore*, desde 1990, e a previsão anual até 2015 [6, 7].

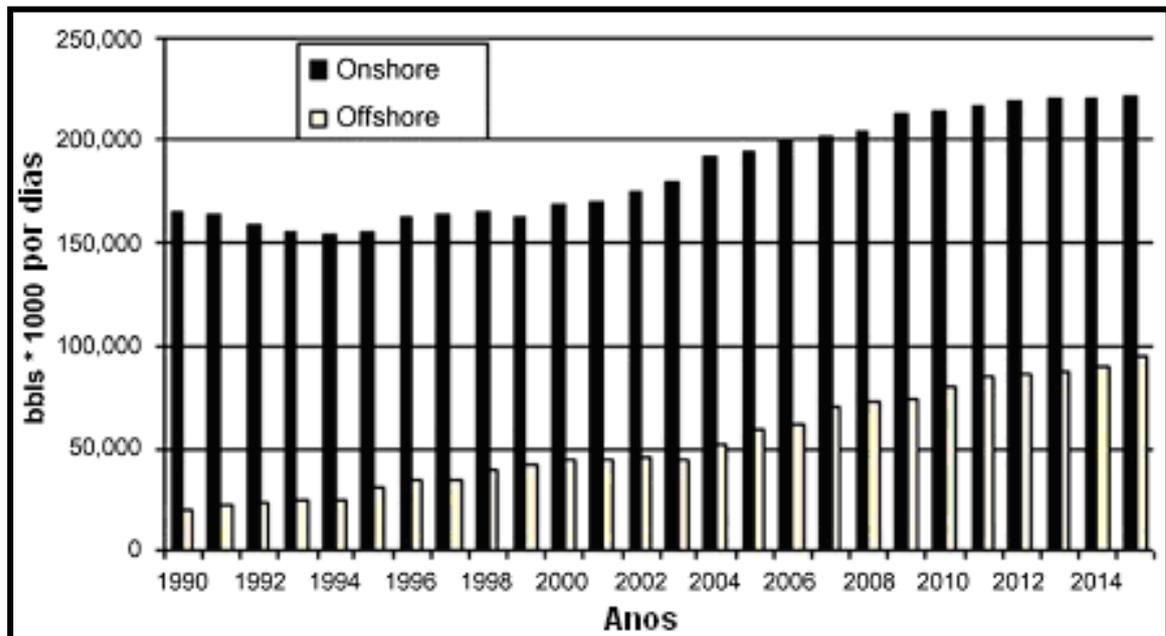


Figura 1 - Produção global de água associado ao petróleo em campos *onshore* e *offshore* [7]

A água e o petróleo produzido por um poço produtor podem chegar à Unidade de Produção na forma de emulsões. Os fluidos escoam do reservatório para o poço, e posteriormente pela coluna de produção, seguindo para a superfície, através de dutos, válvulas, conexões e acessórios de tubulações, até chegar às plantas de processamento primário. Todo este percurso acidentado promove a dispersão da água no petróleo, sob a forma de diminutas gotas, resultando no aparecimento das emulsões do tipo água-óleo (A/O) [8]. Segundo Shaw, as emulsões são definidas como sistemas dispersos de dois ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, com as gotas da fase dispersa com diâmetros que variam entre 0,1 e 10 μ m aproximadamente [9]. A emulsificação da água no petróleo ocorre devido à imiscibilidade entre essas duas fases líquidas, ao cisalhamento imposto aos fluidos durante o escoamento da produção e à existência de surfactantes naturais na composição do petróleo. Esses surfactantes naturais, com caráter anfifílico, são adsorvidos na superfície das gotas de água e criam uma barreira física (filme

interfacial com propriedades viscoelásticas), que impede a coalescência entre as gotas de água [13]. Segundo Kilpatrick e colaboradores as principais espécies responsáveis pela estabilização dessas emulsões são os agregados obtidos a partir da interação entre macromoléculas de asfaltenos [14]. A denominação de asfaltenos refere-se aos componentes mais pesados e polares que podem ser extraídos do petróleo; macromoléculas insolúveis em n-heptano (e em outros alcanos lineares como n-nonano, n-pentano ou n-propano) e solúveis em tolueno [11, 12].

Segundo Triggia e coautores a água é um dos contaminantes mais indesejados no processo de produção de petróleo. A fração aquosa, que é produzida associada a hidrocarbonetos, varia em função de uma série de fatores, tais como, a característica do reservatório de onde os fluidos são produzidos, a idade dos poços produtores e o método de recuperação utilizado (injeção de água, vapor etc.) [4]. A água presente no petróleo é considerada uma carga sem valor econômico e, ao ser transportada com petróleo, sobrecarrega o sistema de bombeamento e oleodutos onerando o custo do transporte. Como, normalmente, a água coproduzida contém sais inorgânicos em sua composição, que podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de transporte e refino, faz-se necessário promover a separação da água e a quebra de emulsões antes de enviar o petróleo às refinarias. A presença dessa água salina na refinaria acarretaria, principalmente, a corrosão e a formação de depósitos salinos (incrustação) nos equipamentos de processo, bem como o envenenamento de alguns catalisadores [13, 15].

A separação entre petróleo e água é realizada pelos equipamentos de separação, geralmente instalados em série nas plantas de processamento primário instaladas na Unidade de Produção. Para haver a desestabilização das emulsões, é injetado, à corrente produzida, produto químico desemulsificante. As matérias-ativas desses produtos são principalmente substâncias tensoativas formadas por copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno/óxido de propileno) acrescidos de solventes aromáticos e/ou alifáticos. A desestabilização das emulsões se dá pela ação interfacial das moléculas poliméricas contidas no desemulsificante. Os tensoativos adsorvem-se na interface água-óleo, removendo os surfactantes naturais da superfície das gotas, modificando as propriedades do filme interfacial e permitindo que haja a coalescência entre as gotas de água [13].

Nas últimas décadas inúmeros artigos sobre emulsões de petróleo e tecnologias de tratamento foram publicados, entretanto poucos trabalhos foram

realizados com o intuito de investigar o efeito do envelhecimento sobre as características das emulsões. Apesar disso, nos poucos trabalhos disponíveis os autores reconhecem a relevância de tais estudos e propõem que as emulsões de petróleo sofrem mudanças em suas propriedades com o tempo e que essas mudanças podem influenciar na estabilidade e nos processos de separação. Um dos primeiros trabalhos sobre o tema foi realizado por Rønningsen e colaboradores [17] que verificaram que o petróleo e, conseqüentemente, a emulsão formada a partir dele, sob determinadas condições, pode sofrer mudanças de propriedades com o envelhecimento. Posteriormente, estes estudos foram complementados pelo trabalho de Midittun e colaboradores [16], que observaram o efeito do aumento da estabilidade devido ao envelhecimento de emulsões. O estudo citado foi realizado com emulsões de petróleo e emulsões-modelo e indicaram um aumento de estabilidade atribuído ao tempo necessário para que ocorram as migrações dos asfaltenos e resinas para a interface das gotas, sendo que a extensão do efeito de envelhecimento estava relacionada com a natureza do petróleo e com a razão entre resinas e asfaltenos. Um dos raros trabalhos sobre o tema com petróleos nacionais foi publicado por Ramalho e evidenciou um grande aumento de estabilidade e viscosidade em função do envelhecimento em emulsões de petróleo. Segundo o autor, à medida que uma emulsão envelhece aumenta-se a estabilidade devido à oxidação, perda de frações leves, precipitação de alguns componentes e, principalmente, maior adsorção dos emulsificantes naturais na interface, o que propicia a formação de películas interfaciais mais elásticas [18]. Baseado nestes poucos trabalhos Aske sugere, por segurança, que para evitar que as emulsões fiquem mais estáveis e difíceis de serem tratadas, o processo de desestabilização das emulsões de petróleo deve ser realizado o mais cedo possível [19].

Portanto, um melhor entendimento do efeito do envelhecimento sobre as características e sobre a estabilidade das emulsões extraídas de um determinado poço pode ajudar as empresas produtoras a saber como tratar o petróleo produzido de maneira mais eficiente. Tais estudos podem permitir, por exemplo, através de testes laboratoriais, a mensuração de tempo que as emulsões podem ser armazenadas ou transportadas antes de serem submetidas ao tratamento primário para separação de água, auxiliando na tomada de decisões em relação à logística a ser adotada. Estas pesquisas podem contribuir ainda para elucidar o mecanismo de emulsificação, que é premissa importante para o desenvolvimento de novas

tecnologias, desenvolvimento de formulações de desemulsificantes e otimização de variáveis operacionais de processos de tratamento existentes em várias etapas da cadeia produtiva de petróleo. Assim sendo, neste trabalho é discutida a preparação de uma emulsão de petróleo e emulsões-modelo de asfaltenos e o efeito do envelhecimento sobre suas principais propriedades, destacando a análise por reometria oscilatória, técnica relativamente recente que visa correlacionar as características e estabilidade de emulsões em função do tempo de envelhecimento.

2. OBJETIVO

O principal objetivo dessa Dissertação de Mestrado é estudar a influência do envelhecimento sobre as características de emulsões preparadas em laboratório a partir de um petróleo nacional e a partir de fases oleosas contendo asfaltenos extraídos do petróleo (denominadas de emulsões-modelo de asfaltenos).

Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar o petróleo em estudo
- Selecionar e caracterizar um aditivo desemulsificante
- Obter uma emulsão de água em petróleo
- Extrair e caracterizar os asfaltenos do petróleo
- Obter emulsões-modelo de água em fase oleosa contendo asfaltenos
- Variar o tipo de fase oleosa da emulsão-modelo
- Variar a concentração de asfaltenos na fase oleosa da emulsão
- Avaliar o efeito do envelhecimento das emulsões estáveis produzidas sobre as seguintes características: teor de água, tamanho e distribuição do tamanho de gotas, viscosidade dinâmica, parâmetros reológicos associados à viscoelasticidade e desempenho do desemulsificante na separação de fases.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica dos trabalhos relacionados com o tema da dissertação, os constituintes do petróleo, a formação, a caracterização e desestabilização de emulsões de petróleo.

3.1. CARACTERÍSTICAS DO PETRÓLEO

Petróleo é uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos cuja composição e propriedades físico-químicas variam continuamente de estruturas parafínicas simples a moléculas compostas de um grande número de átomos de carbono, heteroátomos e metais [60]. Segundo a ASTM o petróleo é definido como *“uma mistura de ocorrência natural, constituído predominantemente de hidrocarbonetos, derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser extraída em estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas como água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá ser mais considerado petróleo”* [21].

A composição de petróleos, além de extremamente complexa, varia de acordo com o tipo de petróleo. Os óleos obtidos de diferentes reservatórios possuem características distintas e sua composição pode variar com o tempo após a extração, mesmo quando retirado de um mesmo poço. Alguns são pretos, densos, viscosos e liberando pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade, baixa densidade e liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios podem, ainda, produzir somente gás [4]. No entanto, todos os petróleos originam análises elementares semelhantes à apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição elementar típica do petróleo [20]

Elemento	Teor
Carbono	83 - 87%
Hidrogênio	10 - 14%
Nitrogênio	0,1 - 2%
Oxigênio	0,05 - 1,5%
Enxofre	0,05 - 6%
Metais (Ni e V)	< 1000 ppm

Nitrogênio, oxigênio, enxofre e metais são encontrados em pequena quantidade. As altas porcentagens de carbono e hidrogênio existente no petróleo são evidências de que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos contendo heteroátomos. Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos [4, 20].

Por apresentar uma composição que inviabiliza a caracterização individual de cada componente, é comum classificar o petróleo com base em análises de caracterização de propriedades físicas ou considerando sua composição química geral [22].

Uma das principais características físicas do petróleo é a sua densidade, pois é amplamente empregada e serve de parâmetro para prever como o mesmo vai se comportar durante o processo de produção [20].

Existe uma escala de densidade medida em relação à água para petróleos e derivados de petróleo, conhecida como °API, a qual foi desenvolvida pelo Instituto Americano de Petróleo (API, do inglês American Petroleum Institute). É comum a utilização da densidade °API para classificar os petróleos em leves, médios e pesados, e diferentes critérios de classificações estão disponíveis e podem variar de acordo com as diferentes instituições ligadas a indústria do petróleo. Na PETROBRAS utilizam-se os critérios definidos na Tabela 2, na qual se apresenta as 6 divisões existentes e a relação com a densidade relativa, outra forma de expressar a densidade [21- 23].

Tabela 2 – Critérios adotados pela PETROBRAS para classificação do petróleo quanto à densidade [23]

Classificação do petróleo	°API	$d_{20/4^{\circ}\text{C}}$ (*)
Extraleve	> 40,0	< 0,821
Leve	40,0 > °API > 33,0	0,821 – 0,857
Médio	33,0 > °API > 27,0	0,857 - 0,889
Pesado	27,0 > °API > 19,0	0,889 – 0,937
Extrapesado	19,0 > °API > 15,0	0,937 - 0,962
Asfáltico	< 15,0	> 0,962

*Densidade relativa $d_{20/4^{\circ}\text{C}}$: razão entre a massa específica do petróleo a 20°C e a massa específica da água a 4°C.

Além da densidade °API, um estudo preliminar de caracterização do petróleo fornece cerca de 20 propriedades. Existem propriedades específicas que são acompanhadas durante a fase exploratória, fase de produção e/ou fase do refino, além das propriedades: °API, BSW (Button Sediments and Water, em inglês, expressa a quantidade de água e sedimentos contidos em 100 mL de amostra); teor de sal; viscosidade; ponto de fluidez; teor de enxofre; teor de nitrogênio; número de acidez total (NAT); quantidade de saturados; aromáticos; resinas e asfaltenos (SARA); a curva de ponto de ebulição verdadeiro (PEV) e a destilação simulada. Em relação à composição química geral, o petróleo é usualmente dividido em frações de acordo com solubilidade, ponto de ebulição e propriedades cromatográficas em sílica gel. Um método amplamente empregado é o método de SARA em que o petróleo é dividido em frações do tipo saturados, alifáticos, resinas e asfaltenos [24, 55].

3.1.1. Composição empregando o método sara

O petróleo bruto possui em sua composição cadeias de hidrocarbonetos, cujas frações leves formam os gases e as frações pesadas, o óleo cru. A caracterização precisa do óleo bruto, cuja composição varia de acordo com a sua natureza intrínseca é uma tarefa muitas vezes complexa. Uma maneira comumente

utilizada para caracterizá-lo é através da separação em quatro classes de compostos químicos de acordo com sua polaridade e solubilidade, são eles: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos conhecida como frações SARA. O esquema simplificado da separação está representado na Figura 2. A primeira etapa trata-se do isolamento dos compostos asfálticos por precipitação com n-hexano, em seguida os outros compostos são separados através da técnica de cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC [13, 25].

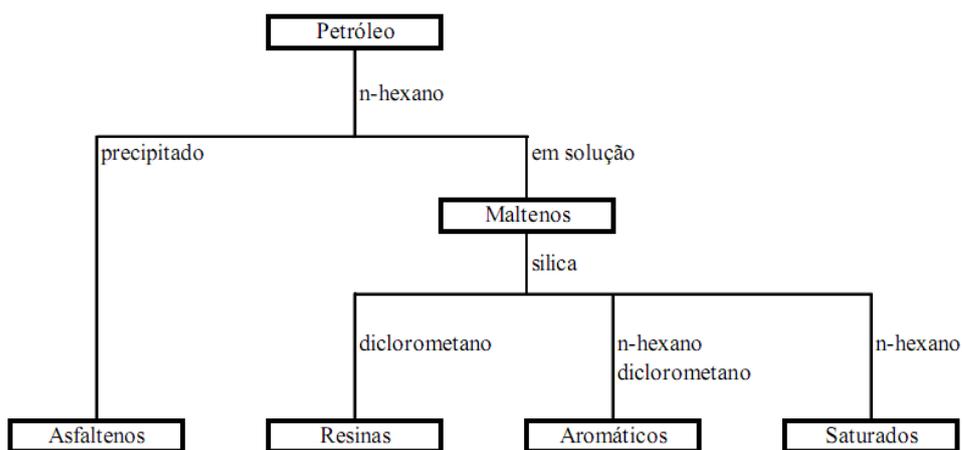


Figura 2 – Esquema da separação SARA [26]

3.1.1.1. Hidrocarbonetos saturados e aromáticos

A fração separada do petróleo pela adsorção em sílica e extração com n-alcenos é rica em hidrocarbonetos saturados. Os hidrocarbonetos saturados, também denominados de alcanos ou parafínicos, são compostos apolares e isentos de dupla ligação, cujos átomos de carbono são unidos por ligações simples ao maior número possível de átomos de hidrogênio. Estão incluídos nesta fração os compostos parafínicos (alcanos normais), ramificados (iso-parafínicos) e os cicloalcanos e naftênicos.

Por outro lado, os compostos mais abundantes encontrados na fração aromática do petróleo são os hidrocarbonetos aromáticos, solúveis em tolueno. Possuem um ou mais anéis benzênicos na sua estrutura, isolados ou condensados, além de radicais alquilas e anéis de cicloalcanos-aromáticos (naftenoaromáticos), e, usualmente, compostos cíclicos de enxofre. Possuem massa molecular variada,

podendo atingir massas moleculares equivalentes às frações de resinas e asfaltenos [4].

3.1.1.2. Resinas

As resinas constituem um grupo de compostos com característica aromáticas e polares que podem conter heteroátomos em sua estrutura. São definidos como compostos solúveis em alcanos leves como pentano, mas insolúveis em propano liquefeito [20, 21, 25]. As resinas possuem estruturas semelhantes às moléculas de surfactantes com uma parte da molécula com característica hidrofílica, contendo grupos funcionais polares, enquanto a outra parte é hidrofóbica e constituída por cadeias saturadas [26]. Os ácidos naftênicos fazem parte dessa fração.

Ácidos naftênicos: Ácidos naftênicos são ácidos carboxílicos presentes no petróleo. Integram uma fração constituída por milhares de compostos diferentes, sendo mais comuns os ácidos monocarboxílicos com a carboxila ligada a uma cadeia alicíclica contendo um ou mais cicloalcanos geminados. A carboxila pode estar ligada diretamente à estrutura naftênica, ou estar separada por um determinado número de unidades $-CH_2-$. Dependendo da origem do petróleo podem existir ácidos carboxílicos de cadeia aberta ou contendo anéis aromáticos. Possuem temperatura de ebulição variando entre 177 e 343 °C e, quase sempre, são responsáveis pela acidez total do petróleo [20, 52].

3.1.1.3. Asfaltenos

Os asfaltenos são definidos como um sólido amorfo de coloração variando entre o marrom escuro a preto que é precipitado pela adição de um excesso de solventes específicos e é solúvel em tolueno e benzeno a quente. Solventes como o n-pentano, n-hexano e n-heptano são frequentemente empregados para provocar a precipitação dos asfaltenos que podem ser extraídos de óleos crus ou de resíduos finais de uma unidade de destilação a vácuo [20, 27].

A fração asfaltênica é constituída de macromoléculas do petróleo de alta massa molar, tipicamente entre 500 e 1500 g/mol, formadas predominantemente de anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre (Figura 3). Os heteroátomos ocorrem nesses

compostos em grupos polares tais como aldeído, carbonilas, ácidos carboxílicos e amidas. Vários estudos propõem também a presença de metais como vanádio e níquel [26, 27]. A proporção de carbonos aromáticos é tipicamente entre 40 e 60%, que corresponde a uma razão atômica H/C de 1,0 a 1,2 [20].

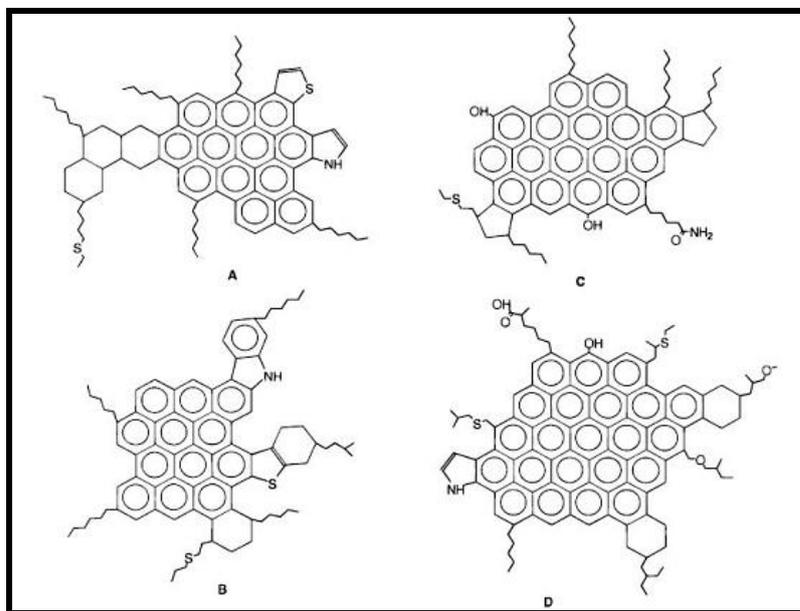


Figura 3 – Modelos estruturais típicos de moléculas de asfaltenos [30, 94]

3.1.1.3.1. Macromoléculas de asfaltenos: solubilidade e agregação

Devido à diferença de solubilidade é possível obter diversos tipos de frações asfálticas a partir de um mesmo óleo, como os asfaltenos insolúveis em propano, n-pentano, n-hexano, n-heptano, etc. As duas subclasses de asfaltenos mais comumente relatadas na literatura são os precipitados com n-pentano e n-heptano, algumas vezes designadas respectivamente por C5I (insolúveis em pentano) e por C7I (insolúveis em heptano). A fração solúvel nesses solventes é denominada genericamente como maltenos e encontra-se concentrada em resinas. Na Figura 4 é apresentado um diagrama hipotético representando as características dos asfaltenos precipitados pelos n-alcenos, onde se pode observar que a massa molar, a polaridade e aromaticidade dos precipitados de asfaltenos geralmente aumentam com o número de carbonos no alcano utilizado na precipitação [28, 29, 30].

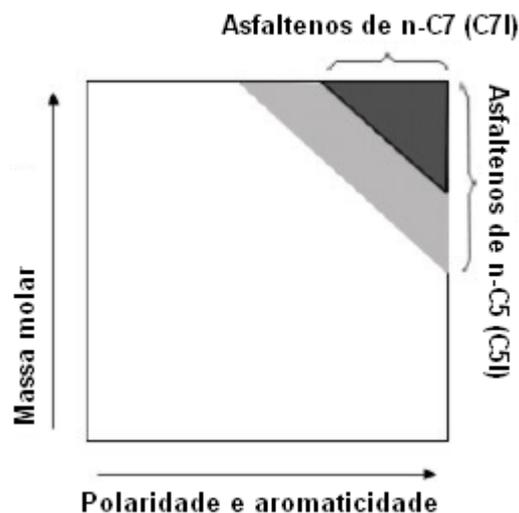


Figura 4 – Característica molecular dos asfaltenos precipitados pela adição de alcanos [31]

Por caracterizar a fração mais pesada do petróleo e por esta se distinguir das demais pela elevada quantidade de grupos funcionais polares, as moléculas de asfaltenos possuem pouca afinidade com o meio orgânico. Devido a esta pouca tendência à interação com o meio, essas macromoléculas, quando dissolvidas no óleo cru, são organizadas em estruturas formadas por um processo de auto-associação induzido por interações intermoleculares. Ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações de troca de carga estão envolvidas na associação de asfaltenos [22, 32].

A auto-associação das moléculas de asfaltenos tem sido estudada em detalhes por diversos autores [27, 36-48] onde se destacam estudos de agregação de asfaltenos desenvolvidos com base em observações experimentais obtidas de métodos calorimétricos [36], medidas de tensão interfacial [37-42] e viscosidade [43-48], como o trabalho realizado por Mohamed e colaboradores que investigaram o comportamento da agregação de duas frações asfaltênicas em nitrobenzeno e tolueno, variando-se a concentração dos asfaltenos e a temperatura, por viscosidade cinemática. Os autores verificaram um aumento abrupto da viscosidade em função do aumento na concentração, refletindo mudanças no comportamento reológico desses sistemas, as quais foram atribuídas à possível formação de agregados maiores de asfaltenos na solução, como mostrado na Figura 5.

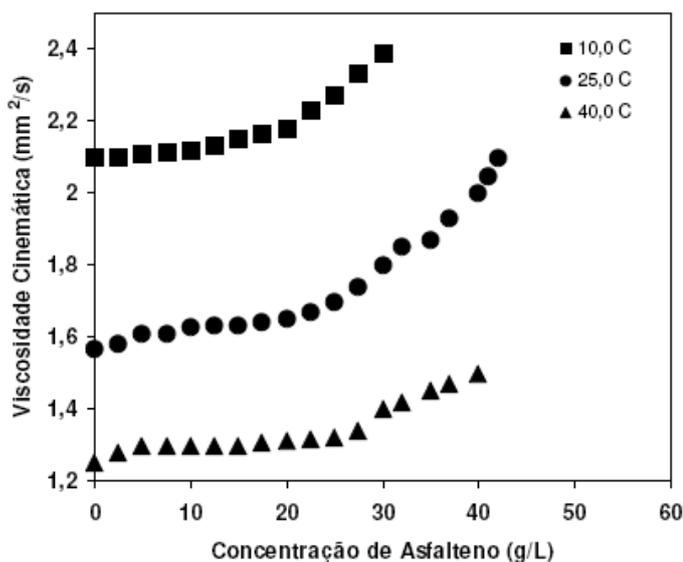


Figura 5 - Viscosidade cinemática de solução de asfalto em nitrobenzeno a diferentes temperaturas [41].

Evidências da formação de agregados moleculares de asfaltenos também foram encontradas nos estudos para determinação de valores de massa molecular. Fenômeno de associação das moléculas individuais tem sido apontado como justificativa para resultados discordantes obtidos por diferentes técnicas. Aparentemente, em muitos dos casos, o valor de massa molar quantificado é influenciado pelo estado de agregação das macromoléculas de asfaltenos [33]. Shue ressalta que as técnicas convencionais para determinação de valores de massa molar apresentam limite inferior de detecção geralmente muito superior à concentração em que ocorre a formação de agregados em solução. O autor apresenta inclusive uma técnica que permite determinar a concentração inicial em que ocorre a agregação de asfaltenos. A Figura 6, publicada por estes autores, apresenta o resultado típico de medidas de tensão interfacial para diferentes concentrações de asfaltenos. O ponto em que ocorre a descontinuidade da reta obtida pelo ajuste dos valores experimentais é interpretado como sendo o ponto correspondente ao início da formação de agregados [33, 49].

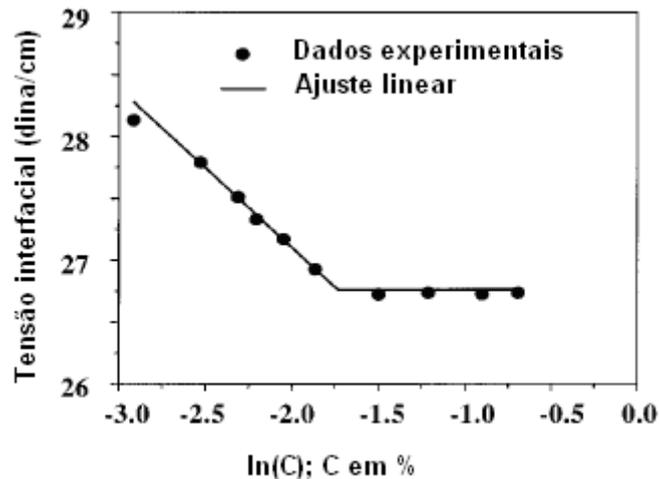


Figura 6 – Tensão interfacial em função da concentração de asfaltenos [50]

Leontaritis e Mansoori [30] propuseram um modelo para explicar a estabilização de agregados de asfaltenos, sugerindo que colóides estéricos são formados quando grandes quantidades de moléculas de asfaltenos são estabilizadas pela adsorção de resinas em sua superfície. A formação dessas estruturas é justificada pelo efeito estérico provocado pelas resinas solvatadas, que, dependendo do meio solvente, pode limitar as forças de atração de van der Waals entre as moléculas de asfaltenos minimizando a agregação e impedindo portanto a formação de agregados maiores não estabilizados e com grande tendência à precipitação. Na Figura 7 é ilustrada a formação de agregados de asfaltenos estabilizados pelas moléculas de resina.

Outro modelo de estabilização foi proposto por Hirschberg e colaboradores que não sugeriram a formação de colóides estabilizados estericamente, mas sim a ocorrência de um fenômeno de estabilização termodinâmica em que os agregados e moléculas de asfaltenos estariam em equilíbrio e solvatados pelo meio solvente formando micelas. Esse fenômeno de formação de micelas é normalmente observado com a adição de compostos tensoativos presentes em solução a partir de uma determinada concentração crítica (CMC - concentração micelar crítica). Sjöblom destaca que neste modelo as resinas não devem ser consideradas explicitamente, mas tratadas como uma parte indistinguível do meio solvente. A diferença entre esses dois modelos de estabilização se baseia principalmente em considerar que os asfaltenos estariam solvatados ou em suspensão no meio hidrocarbônico [27].

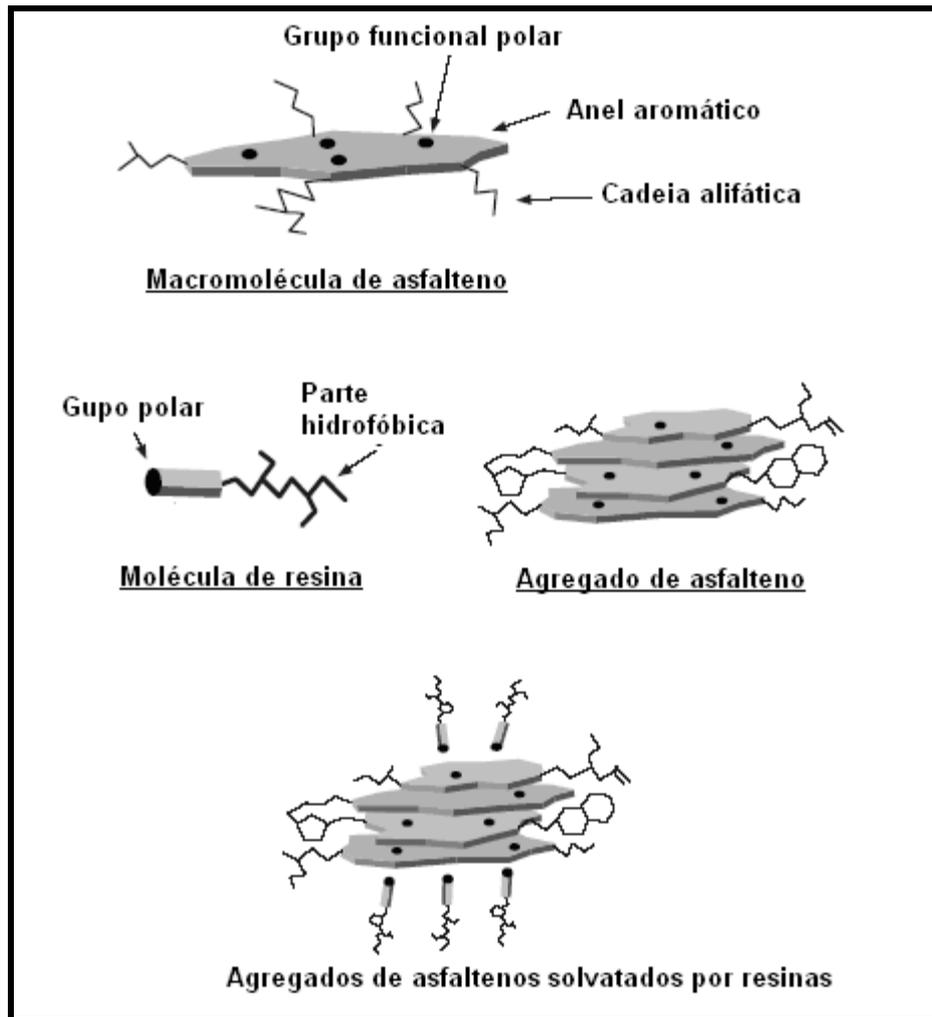


Figura 7 – Esquema ilustrativo de agregados de asfaltenos solvatados por moléculas de resinas [51]

Segundo Auflem e colaboradores, além das resinas, outras moléculas presentes nos petróleos também apresentam tendência a estabilizar estericamente as partículas ou agregados de asfaltenos. Em seus estudos mostraram que ácidos carboxílicos sintéticos de cadeia longa ou ácidos naftênicos naturais também podem atuar dispersando os asfaltenos e reduzindo o tamanho de suas partículas. Esses autores propuseram a ocorrência de interações do tipo ácido base entre os asfaltenos e os ácidos naftênicos resultando em um efeito de solvatação similar ao proporcionado pela presença das resinas proposto pelo modelo de estabilização estérica [61].

De acordo com Sjöblom e colaboradores a agregação de asfaltenos em fase orgânica é geralmente determinada por variáveis como pressão, temperatura e a presença de solventes e espécies capazes de desempenhar o papel de

surfactantes. A aromaticidade do meio e a pressão foram destacadas como fatores mais determinantes para a agregação; verifica-se o aumento do tamanho de agregados com o aumento da proporção de solventes alifáticos e redução de pressão [27].

Segundo Ramos [52], estudos sobre a macroestrutura dos asfaltenos em diferentes solventes, como óleo mineral e benzeno, tetraidrofurano, mistura de piridina e tolueno e tolueno puro indicam geralmente a presença de agregados com alta polidispersão. Foi observado que o tamanho médio dos agregados varia com a natureza do asfaleno, presença de resinas ou aromaticidade do meio. Simon [53] destacou que os agregados de asfaltenos já foram medidos por diferentes técnicas, como difração de raios-X, espalhamento de nêutrons e raios-x em baixo ângulo (SANS e SAXS respectivamente) e que muitos dos valores encontrados sugerem tamanho dos agregados na ordem de 3-10nm dependendo da origem do asfaleno e de condições termodinâmicas. A geometria dos agregados tem sido bastante debatida e são encontrados trabalhos em que os agregados são modelados como cilindros elipsóidicos polidispersos (*polydisperse prolate cylinders*) ou seguindo uma geometria extremamente irregular no sentido da rugosidade ou fragmentação denominada estrutura fractal, cuja forma e estrutura são mantidas, independente da escala de observação [52, 53].

3.2. PRODUÇÃO SIMULTÂNEA DE ÓLEO E ÁGUA

O petróleo é encontrado acumulado no interior dos poros de uma rocha sedimentar, denominada de reservatório, e em geral encontra-se sobre a água salgada e embaixo de uma camada gasosa. Em função das diferentes densidades esses três fluidos se distribuem em camadas sem que exista uma fronteira definida entre elas [55]. A Figura 8 representa a geologia de um reservatório de petróleo destacando as três fases geralmente encontradas e o fluxo migratório do petróleo (da rocha geradora até a rocha sedimentar, ou rocha reservatório) que provoca o acúmulo do petróleo na armadilha geológica sob a rocha selante [55].

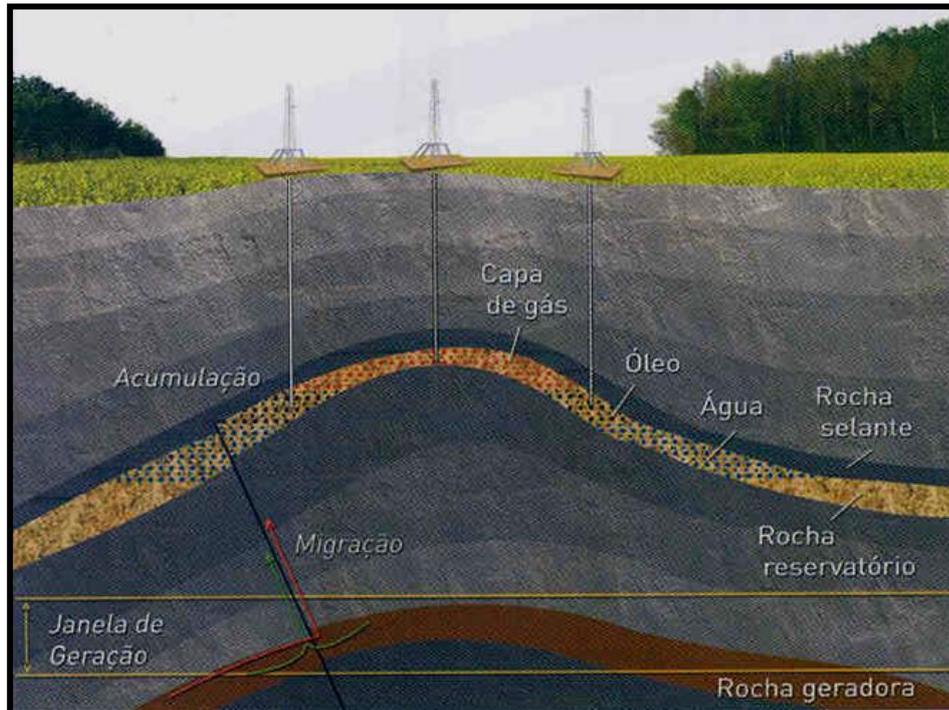


Figura 8 – Esquema ilustrativo da geologia de um reservatório de petróleo [55]

No processo de produção, durante o qual o petróleo flui do reservatório até a superfície, é comum a coprodução de água, gás e sedimentos. Essa mistura é então conduzida a uma planta de processamento primário de petróleo (PPP), localizada no campo marítimo ou terrestre, onde são realizados processos de separação desses componentes através de um conjunto de equipamentos e de operações unitárias [4, 13].

A água coproduzida com o petróleo pode ser proveniente do próprio reservatório de petróleo ou consequente do processo de recuperação adotado. Além disso, a quantidade de água produzida junto com o petróleo aumenta à medida que o reservatório envelhece, podendo variar de 0,5% em volume a 100% no fim da vida econômica do poço [4]. Uma das etapas do método convencional de produção, considerando uma divisão cronológica da vida produtiva de um reservatório é a chamada etapa secundária da recuperação convencional. Na etapa secundária a produção é resultante da injeção de água ou gás, diferindo do processo adotado inicialmente (etapa primária), em que a produção resulta da energia natural do reservatório. Inicia-se a recuperação secundária geralmente para garantir a manutenção da pressão do reservatório, impedindo que ocorra um declínio de produção [4, 56].

O aumento da energia natural de um reservatório mediante a injeção de água é a técnica de recuperação secundária mais empregada. O processo consiste na injeção de água proveniente de quatro origens diferentes: água subterrânea (coletada de mananciais); água de superfícies (rios, lagos etc); água do mar ou a própria água produzida no reservatório de petróleo (água conata) [4]. Após passar por tratamento para torná-lo mais adequado ao reservatório o fluido é introduzido em poços localizados nas extremidades dos reservatórios [4, 56]. A água injetada desloca o óleo do reservatório na direção do poço produtor tornando a extração mais eficiente. Após certo tempo, a água injetada começa a ser produzida. Este tempo depende da injeção realizada, do tipo de reservatório e da razão de mobilidade entre o óleo e a água. [56]

Triggia e coautores [4] relataram em seu livro que a água é um dos contaminantes mais indesejados no processo de produção de petróleo. Segundo os autores a fração aquosa que é produzida associada a hidrocarbonetos varia em função de uma série de fatores, como a característica do reservatório de onde os fluidos são produzidos, a idade dos poços produtores e o método de recuperação utilizado (injeção de água, vapor, etc). Em alguns casos, os fluidos de produção podem estar numa faixa de 0-70% de água ou mais [4].

A água presente no petróleo é considerada uma carga sem valor econômico e, ao ser transportada com petróleo, sobrecarrega o sistema de bombeamento e oleodutos onerando o custo do transporte. Também apresenta sais em sua composição, que podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de transporte e refino. Além disso, a presença da água emulsificada pode ocasionar problemas nas operações de separação por favorecer a solubilização de contaminantes indesejáveis presentes no petróleo [13, 55].

A água coproduzida com petróleo pode estar presente na forma livre, solúvel ou emulsificada. A água livre é facilmente separada por decantação, pois não houve tempo suficiente para um íntimo contato com o óleo ou as gotas de água possuem um diâmetro que torna fácil sua coalescência. Em função da temperatura, do tipo dos hidrocarbonetos e dos compostos com heteroátomos presentes no petróleo, uma pequena quantidade de água apresenta-se solúvel no mesmo. Esta água só pode ser separada por destilação. Por último, quando água e petróleo são submetidos à agitação e ao cisalhamento, a água é dispersa em gotículas muito pequenas dando origem a uma emulsão do tipo água-em-óleo [2-4, 12-15]. A

separação de água das emulsões é uma etapa fundamental para o processo de produção de petróleo. Provoca-se a quebra dos sistemas estáveis empregando-se as tecnologias de tratamento de emulsões que estão apresentadas no item 3.3.4.

As emulsões podem ser geradas durante o escoamento poroso dentro do reservatório (devido ao escoamento bifásico através de um complexo sistema de gargantas de poros interconectadas) [12], no fundo do poço de produção ou durante a passagem através de dutos e válvulas nas instalações de superfície [4, 13]. Kokal e Al-Juraid apresentaram dados e uma análise dos custos associados às etapas de desemulsificação, com projeções para os próximos anos [57]. Segundo os autores a produção não controlada e indesejada de emulsões origina problemas e aumento nos custos de produção associados com corrosão nas linhas e equipamentos, frequência na parada dos equipamentos para manutenção e a necessidade de processos de desemulsificação [56-57].

3.3. EMULSÕES

3.3.1. Definição e classificação de emulsões

Emulsões são definidas como sistemas dispersos de dois ou mais líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, com as gotas da fase dispersa com diâmetros que variam entre 0,1 e 10,0 μm aproximadamente [9]. A maioria das emulsões é composta por uma fase aquosa e uma fase oleosa. Quando o meio orgânico é a fase dispersa e a água é a fase contínua, a emulsão é dita óleo em água (O/A); e quando o meio disperso é a água e a fase oleosa é a fase contínua a emulsão é dita água em óleo (A/O). Múltiplas emulsões, como por exemplo, água em óleo em água (A/O/A) consiste em gotículas de água suspensas em gotas maiores de óleo que, por sua vez, estão suspensas na fase aquosa [9, 10, 12]. Como na indústria de petróleo as emulsões tipo A/O são as mais comuns, muitas vezes estas são chamadas também de emulsões normais enquanto que as emulsões O/A são ditas emulsões reversas [57].

As emulsões classificadas como diluídas são aquelas em que a concentração da fase dispersa é menor que 0,1% v/v; as emulsões concentradas apresentam concentração entre 0,1% e 74% v/v e as altamente concentradas, também chamadas de emulsões gelificadas, possuem concentração da fase dispersa

superior a 74%. Geralmente quanto maior a concentração de uma das fases maior a sua tendência em se tornar a fase contínua. No entanto, o líquido com maior volume não é necessariamente o meio contínuo como relatado no trabalho de Peker e colaboradores que demonstraram ser possível preparar emulsões gelificadas estáveis com concentração da fase dispersa chegando a 95% v/v [59, 60].

3.3.2. Estabilidade de emulsões de água em petróleo

No processo de formação de emulsões, a variação de energia livre envolvida na formação das gotas, ΔG , é descrita através da Equação 1, onde ΔA representa a variação de área interfacial, γ a tensão interfacial entre os dois líquidos e ΔS a contribuição entrópica resultante do aumento de número de gotas. Geralmente o produto $\gamma\Delta A$ é muito superior ao produto $T\Delta S$, levando a valores positivos de variação de energia livre de Gibbs, o que é interpretado como uma evidência da não espontaneidade do processo de formação de emulsões [60].

$$\Delta G = \Delta A\gamma - T\Delta S \quad (1)$$

Considerando que as partículas com dimensões coloidais possuem uma grande área superficial em relação ao seu volume, a Equação 1 sugere que as emulsões apresentam uma grande instabilidade termodinâmica, pois a formação de interface entre as fases contínua e dispersa provoca um aumento na energia livre do sistema. Em função disso, espera-se que esses sistemas líquido-líquido apresentem uma elevada tendência à segregação, ou seja, os sistemas tendem a um estado de menor área interfacial e conseqüentemente, menor energia interfacial [62].

Os aspectos termodinâmicos indicam que uma emulsão estável não pode ser formada sem que haja a influência de mecanismos que reduzam a tendência natural de se alcançar menores níveis de energia livre de Gibbs. Nas emulsões razoavelmente estáveis, além das fases água e óleo, existe a presença de um terceiro componente conhecido como emulsificante ou surfactante, que favorece a atuação de forças contrárias à desestabilização [9]. Nas emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo, compostos como resinas, ácidos naftênicos e, principalmente, asfaltenos são compostos considerados emulsificantes naturais que mais se destacam na formação e na estabilização das emulsões de petróleo do tipo água-

em-óleo. Esses compostos emulsificantes migram e alojam-se na superfície das gotas de água geradas, formando um filme adsorvido em torno das gotículas dispersas. Esse filme atua como uma barreira, impedindo a floculação e a coalescência e mantendo as diminutas gotas estabilizadas na fase dispersa [14]. Uma abordagem clássica do processo de estabilização considera ainda o Efeito Marangoni-Gibbs, que propõe que quando duas gotas aproximam-se uma da outra, o deslocamento da fase contínua entre elas faz com que alguns agentes emulsificantes sejam dessorvidos da interface criando um gradiente de tensão interfacial. Entretanto, imediatamente um fluxo difusivo é gerado em oposição à drenagem da fase contínua para restaurar a concentração de surfactante na interface. Dessa maneira, o afinamento do filme intersticial e a deformação da interface não prosseguem [13].

Estudos reológicos indicam que as películas de proteção formadas ao redor das gotas apresentam, geralmente, viscoelasticidade elevada. O filme seria formado por uma rede tridimensional de moléculas de asfaltenos que estariam interagindo pela ação de forças intermoleculares formando agregados ou micelas na interface água-óleo [57, 58].

Outros estudos avaliaram a influência das resinas na estabilização de sistemas A/O. Como a presença de água em petróleo provoca perturbações nas relações de equilíbrio e que, por sua vez, leva à mudanças na estabilidade da fase orgânica, Coutinho ressalta que as resinas, sendo o menor constituinte da fração polar do óleo e por apresentarem relativa hidrofiliabilidade, difundem-se rapidamente para a interface água-óleo [26, 27]. Porém, Kilpatrick e colaboradores afirmaram que apesar das resinas apresentarem grande capacidade de redução de tensão interfacial, isoladamente não proporcionam suficiente estabilização das gotas [14].

Sjöblom e colaboradores confirmaram a formação de emulsões bem mais estáveis na presença de asfaltenos do que na presença de resinas apenas [27]. Estes resultados são concordantes com aqueles observados por Mohammed e Midttun [16, 64]. Ambos os estudos foram realizados avaliando a estabilidade de emulsões modelos constituídas de asfaltenos ou resinas dispersas em solventes orgânicos. Midttun e colaboradores estudando a estabilidade de emulsões com misturas de resinas e asfaltenos, observaram que até os primeiros 50 minutos a estabilidade se situava entre a estabilidade dos sistemas constituídos apenas por resinas e apenas por asfaltenos. A partir de 50 e até 300 minutos a estabilidade

aumentava, sendo atribuída à interação das resinas com os asfaltenos na interface. Estas emulsões em alguns casos tornaram-se mais estáveis do que aquelas constituídas por teores maiores de asfaltenos, mas isentas de resinas [16, 26].

De acordo com Bobra e colaboradores, as resinas sozinhas podem atuar como agentes emulsificantes, mas, juntamente com os asfaltenos, o seu poder de emulsificação aumenta [65]. Segundo Sullivan e Kilpatrick as resinas adsorvem rapidamente na interface das gotículas de água atrasando a coalescência das gotas, proporcionando tempo suficiente para que agregados de asfaleno depositem-se sobre o filme interfacial deslocando as moléculas de resina e formando uma película rígida que evita a coalescência das gotas por períodos bastante longos [14].

Os primeiros estudos a cerca da estabilidade das emulsões já indicavam que o efeito de estabilização estava relacionado com a presença de espécies na superfície das gotas, como os trabalhos realizados por Pickering, em 1907, que atribuía a estabilidade à presença de partículas finamente divididas na superfície das gotas constituintes do sistema disperso [66]. Mais tarde, Waarden [67] observou que alguns petróleos apresentavam seus asfaltenos próximos da condição de precipitação, o que o levou a sugerir que essas partículas de asfaltenos se depositavam na superfície das gotas de água e eram as responsáveis pelo mecanismo de estabilização das emulsões obtidas a partir desses petróleos [13, 67].

O efeito de estabilização provocado por moléculas individuais de asfaltenos é menor que o provocado por agregados de asfaltenos na forma coloidal. MClean e Kilpatrick [34] estudaram o efeito da solvência dos asfaltenos na estabilização de emulsões do tipo A/O. Utilizando 4 tipos de petróleos com diferentes propriedades prepararam emulsões com diferentes misturas de n-heptano e tolueno, ou seja, meios com diferentes graus de aromaticidade (parâmetros de solubilidade). O estudo mostrou que os asfaltenos estabilizam as emulsões formadas apenas se estiverem próximos ou acima de seu ponto de floculação. Os autores sugeriram que a modificação do grau de solvência dos asfaltenos (do estado de agregação para o estado molecular) reduziria sua influência na estabilização. Portanto, os agregados parcialmente solvatados pelas resinas podem se adsorver nas interfaces água-óleo. A Figura 9 ilustra a ação dos asfaltenos na superfície de gotas de emulsões estáveis; agregados de asfaltenos solvatados por resinas adsorvem sobre a interface aquosa pelas ligações hidrogênio ou outras interações entre a água e porções polares dos agregados.

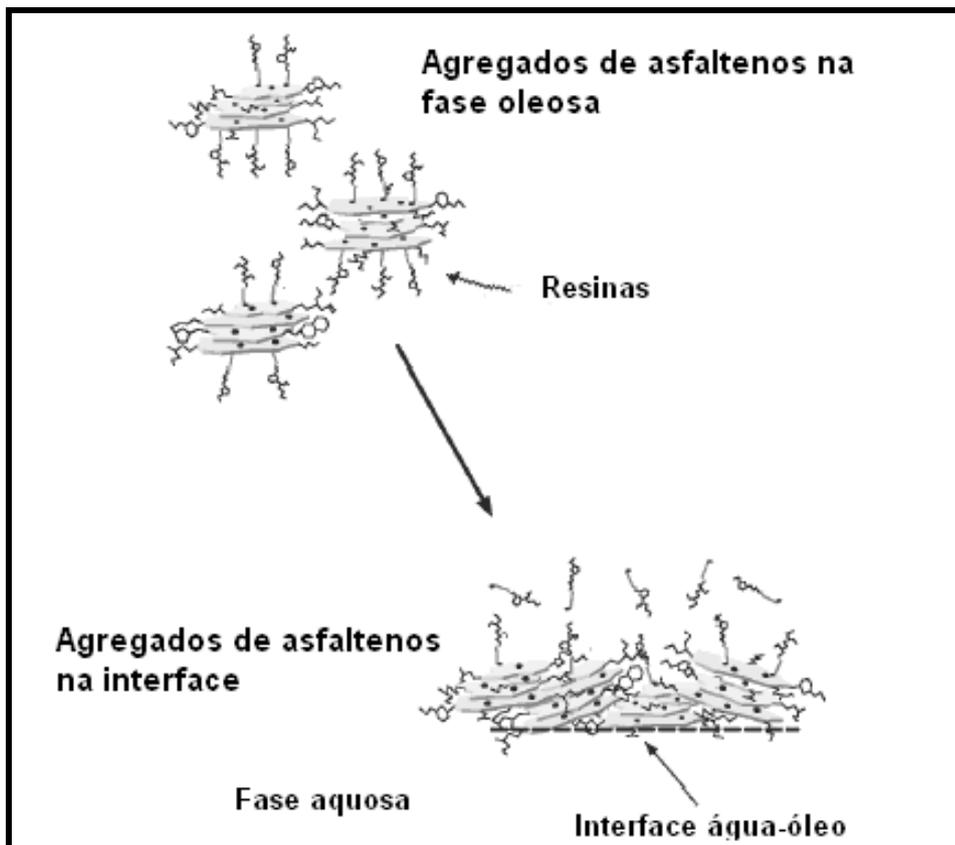


Figura 9 – Mecanismo proposto para a estabilização das emulsões de petróleo por macromoléculas de asfaltenos solvatadas por resinas [14]

Além de aspectos relacionados à formação do filme interfacial, à adsorção e à solubilidade de agentes emulsificantes naturais, os seguintes fatores são igualmente importantes para a estabilidade das emulsões:

- Quantidade da fase dispersa (Relação entre os volumes das fases)

A relação entre os volumes das fases, também denominada de WOR (water-oil-ratio) que em emulsões representa a razão entre as fases oleosa e aquosa, está relacionada com a estabilidade do sistema visto que o volume de fase dispersa influencia a quantidade de gotas formadas [68, 69].

Com o aumento do número de gotas ocorre redução da distância entre as mesmas, favorecendo os fenômenos de desestabilização, como colisões, coalescência e sedimentação [69].

- Temperatura

O aumento de temperatura contribui para desestabilizar a emulsão, pois a adição de calor reduz a viscosidade do óleo (fase contínua) e permite uma coalescência mais rápida, e para reduzir a resistência das películas interfaciais e desestabilizá-las, uma vez que influencia a solubilidade dos tensoativos [58].

A redução da viscosidade do óleo facilita a aproximação e sedimentação das gotas de água. O aumento da temperatura é também responsável pela redução da viscosidade do filme interfacial o que facilita a coalescência entre as gotas de água [60]. Verifica-se, ainda, que o aumento de temperatura acentua a diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa de modo a aumentar a velocidade de sedimentação das gotas de água [58].

O papel da temperatura sobre a formação de emulsões é maior em petróleos parafínicos, principalmente em petróleos produzidos em alto mar, onde os poços encontram-se em águas profundas e, portanto, o petróleo, ao sair do poço, experimenta temperaturas muito baixas. Nestes óleos, em temperaturas abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), os cristais de parafina atuam como agentes sólidos causando estabilização e repulsão estérica entre as gotas [70].

- Viscosidade da fase contínua

A mobilidade das gotas da fase dispersa é inversamente proporcional à viscosidade da fase contínua, influenciando na taxa de colisão e coalescência [13].

- Tamanho e distribuição do tamanho de gotas (DTG)

Os tamanhos das gotas de água dispersas na fase oleosa interferem significativamente na estabilidade da emulsão. Quanto maior o tamanho das gotas menor será a área interfacial e menor será a ação dos agentes emulsificantes, além disso, gotas maiores apresentam maior força de atração, favorecendo a coalescência [68, 69].

As gotas das emulsões de petróleo são geralmente maiores que 0,1 μm e podem ser bem maiores que 50 μm . Além disso, as emulsões do tipo A/O formadas em campo são normalmente polidispersas. O tamanho das gotas de água e a DTG dependem de vários fatores, entre eles a tensão interfacial, o grau de cisalhamento (turbulências, obstáculos etc), a natureza do emulsificante, a presença de sólidos, além das propriedades do óleo e da fase aquosa [13].

Segundo Sjöblom a estabilização das emulsões é favorecida quando a distribuição do tamanho de gotas é estreita e as gotas são pequenas, pois em sistemas polidispersos ocorre o fenômeno de maturação de Ostwald (*Ostwald Ripening*), caracterizado pelo crescimento das gotas maiores em detrimento das gotas menores [27].

Segundo Kokal, a distribuição do tamanho de gotas exerce influência na viscosidade da emulsão, ou seja, estas se apresentam mais viscosas quando as gotas são menores e também quando a distribuição é estreita, isto é, com tamanho de gotas mais uniforme [57, 58]. De acordo com Becker [70] o aumento da estabilidade pode ser atribuído às elevadas viscosidades encontradas em emulsões com tamanho de gotas pequenos.

- Acidez e teor de sais na fase dispersa

Segundo Ghannam [72] o aumento do teor de sais na água da fase dispersa provoca aumento de força iônica e pode reduzir a atração eletrostática entre as gotículas de água e, portanto, impedem a floculação e o crescimento dessas gotículas. Entretanto este efeito é significativo principalmente para baixos teores de sal, para elevadas concentrações a variação da força iônica resultante do aumento de concentração pode ser considerada pequena [71].

A grande influência do pH da água emulsionada se dá no filme interfacial. A adição de ácidos e bases inorgânicas ioniza fortemente o filme de asfaltenos, resinas e principalmente qualquer espécie tensoativa ácida ou básica, as quais possuam grupos iônicos, podendo, em algumas situações,

destruir as propriedades mecânicas que dificultam a coalescência das gotas [60].

Estudos experimentais realizados por Kokal mostraram a interferência do pH da salmoura na estabilização de emulsão A/O. Segundo o autor, existe para muitas emulsões de petróleo e solução aquosa uma faixa ótima de pH e salinidade onde o filme interfacial exibe um mínimo na estabilização da emulsão (onde se alcança máxima separação de fases) [57].

- Tempo de envelhecimento da emulsão

Na literatura são encontrados alguns estudos a respeito do efeito do envelhecimento de emulsões água-óleo [16,18-19].

Midittun e colaboradores apresentaram em seu estudo o efeito do aumento da estabilidade devido ao envelhecimento de emulsões. O aumento de estabilidade, nesse trabalho, foi atribuído ao tempo necessário para que ocorram as migrações dos asfaltenos e resinas para a interface da gota, sendo o tempo para atingir o equilíbrio dependente da natureza da resina presente e da razão entre o teor de resinas e asfaltenos [16].

Segundo Ronningsen e colaboradores [17], o petróleo, e conseqüentemente as emulsões formadas a partir desse petróleo, pode sofrer mudanças de propriedades com o envelhecimento. Os autores destacam três possíveis alterações de características do óleo cru durante o envelhecimento de petróleos quando expostos ao ar, ou exposto à luz: (1) perda de frações leves (evaporação); (2) precipitação de componentes pesados como parafinas e asfaltenos; (3) alterações químicas resultantes de oxidação e fotólise.

Segundo Ramalho à medida que uma emulsão do tipo A/O envelhece ocorre, gradativamente, incremento da viscosidade e aumento na estabilidade. Este efeito foi atribuído a maior adsorção de emulsificantes naturais e de finos na interface com o tempo. Segundo o autor o excessivo envelhecimento das emulsões poderá ocasionar perda de eficiência no tratamento, aumento de consumo de produto desemulsificante, aumento de temperatura e de tempo do processo de separação e perda de eficiência de escoamento [18].

Segundo Aske, para evitar que as emulsões fiquem mais estáveis e difíceis de serem tratadas o processo de desestabilização das emulsões de petróleo devem ser realizado o mais cedo possível [19].

3.3.3. Caracterização da estabilidade de emulsões

Existem diferentes metodologias que podem ser empregadas para examinar a estabilidade de emulsões. Três destas metodologias são apresentadas a seguir: monitoramento da separação de fases, distribuição do tamanho de gotas e avaliações reológicas.

A separação de fases é comumente avaliada em laboratório através do método conhecido por *bottle test*, ou seja, teste de garrafa. A finalidade deste teste é fornecer informações a respeito da eficiência de tratamentos químicos para a quebra de determinada emulsão e é vastamente empregado para determinar a estabilidade de emulsões mediante a adição de desemulsificante e definir a dosagem adequada [5, 13, 64].

Existem diferentes maneiras de realizar os testes de garrafa. Geralmente, os procedimentos envolvem a adição e homogeneização de desemulsificantes, a uma determinada temperatura, e constatação visual do volume de água separada ao longo do tempo. A separação de fases após a adição do desemulsificante pode ser provocada pelo campo gravitacional ou por meio de processo de centrifugação. Os princípios envolvidos nos testes de garrafa são similares aos encontrados nos separadores gravitacionais, porém, conforme ressaltado por Mansur [5], diferenças de resultados podem ser encontradas. Tais diferenças são influenciadas por diversos fatores tais como: dimensões dos vasos separadores, que são maiores que as dos tubos empregados nos testes; diferença entre o grau de dispersão do produto injetado em campo em relação à dispersão obtida em laboratório; disparidade entre a taxa de cisalhamento aplicada na formação das emulsões. Além disso, o teste de garrafa, de natureza estática, não leva em conta os efeitos dinâmicos no interior dos vasos separadores [5, 14, 60].

A determinação da distribuição e do tamanho de gotas de um sistema emulsionado pode fornecer valiosas informações a respeito de sua estabilidade devido à influência destes parâmetros sobre os processos de coalescência e

sedimentação [5, 14]. Técnicas visuais (microscopia e fotografia), de difração de luz, ressonância magnética nuclear e técnicas acústicas estão disponíveis para este fim. Alguns métodos fazem a medição direta do tamanho, enquanto outros fazem uso de funções de distribuição para ajuste do sinal medido [5]. Sjöblöm e colaboradores fizeram uma revisão extensa dos métodos disponíveis reportando suas vantagens e desvantagens [27].

A microscopia óptica envolve o uso de luz transmitida e refletida. Pode-se citar como problemas potenciais, ao se utilizar as técnicas de microscopia ótica, a baixa resolução relativa e o aquecimento local da amostra, que pode afetar na estabilidade da emulsão analisada [86].

Espalhamento de luz, espalhamento de nêutrons e de raios-x são técnicas usadas como instrumentos de dimensionamento e são baseadas no contraste entre as fases, sendo a faixa de tamanho dependente do processo de medida.

Metodologias que empregam o espalhamento de luz podem ser utilizadas para obter informações sobre tamanho de gotas e são baseadas no fato de que, quando submetidas a um feixe de luz, sob determinadas condições experimentais, as partículas espalham luz a diferentes ângulos, dependendo do seu tamanho. Partículas maiores espalham a ângulos menores e vice-versa. Aplicando-se expressões e modelos teóricos sobre a intensidade da luz espalhada é possível determinar o diâmetro das gotas que podem ser apresentados na forma de uma distribuição de volume [8, 87]. Ramalho e Oliveira [86] fizeram um estudo comparativo das técnicas de difração a laser e microscopia óptica para determinação da DTG em emulsões de petróleo do tipo A/O. Foi utilizado um microscópio Zeiss equipado com objetiva 63%. Os resultados de DTG obtidos por ambas as técnicas foram similares. Segundo os autores uma possível forma de minimização da influência da obscuridade da emulsão nos resultados da determinação baseia-se no uso de um diluente adequado e na determinação do volume conveniente para que a amostra se torne translúcida e a medida possa ser realizada.

Na técnica de difração a laser um feixe de luz gerado por um laser atravessa a emulsão gerando-se um padrão de espalhamento da luz ou difração da luz. A intensidade da luz espalhada é medida em função do ângulo de espalhamento e relacionada com a distribuição do tamanho de gotas, segundo modelos matemáticos baseados em teorias clássicas da física, como as teorias de Mie e Fraunhofer [69,

88]. A análise é relativamente rápida e permite a determinação de diâmetros de gotas na faixa 0,6 nm a 2000 μm , sendo que a faixa de detecção do equipamento utilizado nesta Dissertação é de 0,02 μm a 2000 μm . Os resultados obtidos podem ser expressos em percentual relativo de volume de material na forma de histogramas, curvas de frequência acumulada ou como parâmetros estatísticos da curva de distribuição. Um parâmetro amplamente utilizado é denominado de $D[0,5]$ que é um parâmetro estatístico relacionado à mediana da distribuição do tamanho de gotas, dividindo, portanto, a distribuição obtida exatamente na metade, ou seja, 50% do volume total das partículas encontram-se abaixo deste valor e 50% encontram-se acima [69, 86].

As propriedades reológicas, bem como propriedades elásticas e viscosas, são também importantes para a caracterização das emulsões. Por definição, aceita pela Sociedade Americana de Reologia, estudos reológicos são aqueles que visam entender a deformação e o escoamento de materiais, em termos da elasticidade e da viscosidade do material. A deformação de um corpo é a alteração de sua forma e/ou de seu tamanho pela ação de um sistema de forças externas. E o escoamento de um corpo se caracteriza pela variação contínua do grau de deformação com o tempo. Assim a reologia busca prever o sistema de forças que corresponde a uma dada deformação ou escoamento de um corpo, ou inversamente, prever a deformação ou escoamento resultante da aplicação de um sistema de forças ao corpo [95, 96].

Técnicas experimentais usadas para a determinação dos parâmetros reológicos são chamadas de reometria. Estas técnicas podem ser divididas em dois tipos: estudos realizados por meio de ensaios rotacionais (estudo de fluxo) ou aqueles realizados por ensaios oscilatórios.

A reometria rotacional é empregada para obtenção de dados de viscosidade ou para analisar ou simular o comportamento dos fluidos em processos de cisalhamento. Os fluidos (e as emulsões) são classificados em função do comportamento viscoso analisando-se a relação entre a viscosidade e a taxa de cisalhamento. As emulsões com baixa proporção de fases dispersa normalmente apresentam a viscosidade dinâmica independente da taxa de cisalhamento e nestes casos o comportamento é classificado como Newtoniano. Entretanto, a maioria das emulsões apresenta o comportamento oposto, ou seja, a viscosidade varia em função da taxa de cisalhamento aplicada. Os fluidos não-Newtonianos podem ser: a)

pseudoplásticos ou “shear-thinning”, cuja viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de cisalhamento; b) dilatantes ou “shear-thickening” (ou Power Law), cuja viscosidade aparente desses fluidos aumenta com a taxa de cisalhamento; c) viscoplastico e Bingham com tensão limite de escoamento que requerem uma tensão inicial, denominada de tensão limite de escoamento (*yield stress*), para que o fluido comece a escoar. Um exemplo de emulsões com comportamento visco-plástico com tensão limite de escoamento são as lamas de perfuração que possuem uma estrutura inerente que só é destruída aplicando tensão acima de um valor crítico. Por outro lado, o comportamento dilatante é difícil de ser observado em emulsões. Nos estudos de fluxo é comum ainda a aplicação de modelos teóricos para representar o comportamento dos fluidos, com isso, diversos modelos ou equações constitutivas já foram propostas [92, 93].

Com a realização de ensaios oscilatórios (reometria oscilatória) são obtidas informações sobre a estrutura, dependência do tempo, estabilidade e parâmetros viscoelásticos. A viscosidade caracteriza a resistência ao fluxo enquanto que a elasticidade caracteriza como o sistema reage às tensões. As emulsões de água em óleo apresentam ambas as características. Estas propriedades fornecem informações sobre como os gradientes de tensão se desenvolvem nas interfaces submetidas a tensões e como elas serão anuladas [26, 27, 91]. As contribuições elásticas e viscosas podem ser medidas simultaneamente se a amostra ou a interface é submetida a pequenas oscilações periódicas numa dada frequência que causarão uma pequena deformação na área.

Para os ensaios oscilatórios a tensão e a deformação são dadas como funções senoidais representadas pelas equações 2 e 3.

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t) \quad (2)$$

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t - \delta) \quad (3)$$

Onde: ω é velocidade angular (rad/s);

δ , representa o ângulo de fase entre a tensão e a deformação;

γ_0 , corresponde à amplitude máxima de deformação;

τ_0 , representa a amplitude máxima de tensão.

Os comportamentos-limite para os materiais são sólido hookeano, quando a tensão está em fase com a deformação ($\delta = 0$), e fluido newtoniano, no qual a tensão está defasada em relação à deformação ($\delta = 90^\circ$). As emulsões geralmente não apresentam comportamento de sólidos ou líquidos ideais, mas, sim, uma combinação dos mesmos, denominado comportamento viscoelástico ($0 < \delta < 90^\circ$). A Figura 10 representa as funções senoidais da deformação aplicada e da tensão resposta para materiais (a) elásticos lineares, (b) viscosos lineares e (c) viscoelásticos [90].

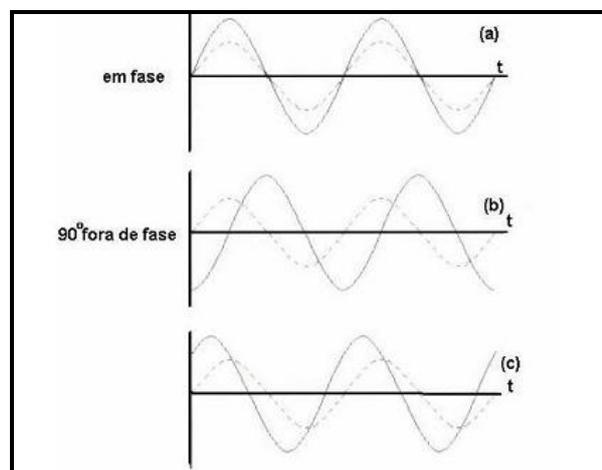


Figura 10 - Representação das funções senoidais da deformação aplicada (γ) e da tensão resposta (τ) para materiais (a) elásticos ideais, (b) fluidos viscosos lineares e (c) viscoelásticos [92].

Dividindo-se a tensão pela deformação e desenvolvendo algebricamente a expressão o resultado é um número complexo G^* ($G^* = G' + iG''$), definido como módulo complexo, o qual pode ser dividido em duas componentes, real e imaginária. A componente real (G') é denominada de módulo de armazenamento ou módulo elástico e a componente imaginária (G'') é denominada de módulo de perda ou módulo viscoso. Estas duas componentes que compõem o módulo complexo podem ser expressas de acordo com as equações 4 e 5 e estão associadas às características elásticas e viscosas do material respectivamente.

$$G' = (\tau_0/\gamma_0) \cos \delta \quad (4)$$

$$G'' = (\tau_0/\gamma_0) \sin \delta \quad (5)$$

Estes parâmetros viscoelásticos podem ser correlacionados com a formação de estruturas tridimensionais na interface das gotas, com a estrutura interna e com a estabilidade das emulsões [89-91, 93]. Por exemplo, como mostrado na Figura 11, emulsões A/O com elevada concentração de fase dispersa, quando submetidas a um aumento gradativo de amplitude de tensão a uma frequência constante, apresentam, em baixos valores de amplitude, módulo complexo independente da amplitude de tensão aplicada. Porém, em elevados valores de amplitude de tensão, ocorre uma desestruturação da estrutura interna e o G^* deixa de ser constante, pois o módulo elástico passa a diminuir com o aumento da amplitude de tensão [90]. Segundo os autores este é um comportamento típico de diferentes sistemas coloidais. A Figura 11 mostra ainda que, com o aumento de concentração da fase aquosa, verifica-se um deslocamento da curva para valores maiores de G^* e um prolongamento da região linear, devido ao aumento de interações entre as gotas e de alterações na configuração das gotas de água.

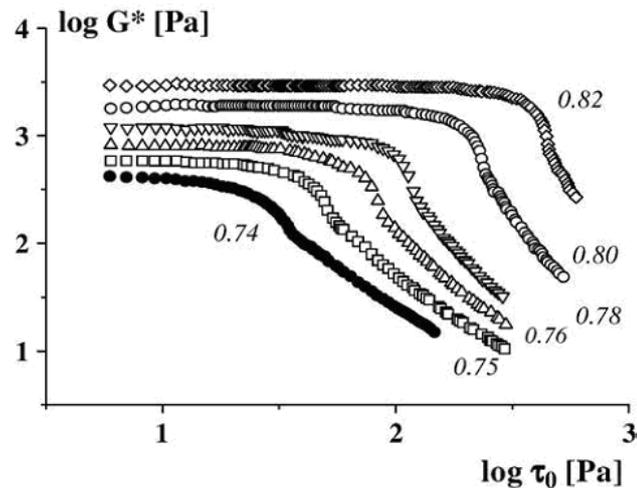


Figura 11 – Módulo complexo de emulsões água em óleo com elevada concentração de fase dispersa [90]

Segundo Torres [90], considera-se que uma emulsão apresenta maior estabilidade quando o comportamento elástico é predominante ao viscoso, ou seja, $G' > G''$.

Pode ser citada como grande vantagem dos ensaios reológicos oscilatórios a possibilidade de se analisar a estrutura interna e molecular dos materiais. Além disso, os ensaios são considerados não destrutivos, diferente do observado nos ensaios rotacionais [92].

3.3.4. Tratamento de emulsões

Normalmente dois processos são empregados para separação da fase aquosa produzida com o petróleo: a desidratação e a dessalgação. A desidratação é um tratamento primário realizado nas unidades de produção, tendo como objetivo principal remover grande parte da água produzida. Nesta etapa, o teor de sal do petróleo tratado deve ser de 285mg de sal/L (água + petróleo) e 1% de BSW (teor de água e sedimentos). A principal característica desse tratamento é a combinação de efeitos objetivando a remoção de agentes estabilizadores de emulsão e o aumento da taxa de coalescência. A próxima etapa de tratamento do petróleo é o processo de dessalgação. A dessalgação, normalmente realizada nas refinarias, consiste na lavagem da corrente oleosa com água para remoção do sal residual. A especificação exigida para o petróleo após a dessalgação deve ser de BSW entre 0,2%-0,5% e teor de sal inferior a 3mg de sal/L (água + petróleo) [4, 26].

A separação de água é inicialmente realizada em separadores trifásicos (petróleo / água salina / gás) de grande volume que propiciam tempo de residência para o processo de decantação, fazendo com que grande parte da água que vem associada ao petróleo se deposite no fundo dos tanques de separação gravitacional. Esta fração aquosa facilmente separada é denominada de água livre. Entre a água livre e a camada superior (oleosa e isenta de água) encontra-se a fração de água restante, associada ao óleo na forma de emulsão. Para remoção da água emulsionada é necessário utilizar processos físicos ou químicos para promover a quebra das gotas, o que pode ser realizado submetendo-se a corrente emulsionada à ação de calor, eletricidade ou aditivos químicos desemulsificantes [4, 60, 69].

Segundo Melo [69], os principais métodos de desestabilização de emulsões do tipo água-em-óleo em estudo atualmente são: tratamento químico; métodos mecânicos; separação gravitacional/centrifugação; ajuste de pH; tratamento eletrostático; filtração; tratamento térmico; separação por membrana e radiação por microondas.

De acordo com as revisões de Coutinho e Melo [26, 69], na prática, a grande maioria dos processos industriais para desestabilização de emulsões ainda considera principalmente a ação do campo gravitacional (separadores

gravitacionais) ou de campo centrífugo (hidrociclone), sendo este último, segundo Melo[69], particularmente útil para a separação de emulsão O/A. Campos eletrostáticos são também aplicados durante o tratamento primário do petróleo e nas unidades de dessalgação existentes nas refinarias. O uso de produtos químicos, conhecidos também como desmulsificantes, é bastante comum na indústria do petróleo, os quais são empregados em associação com outros processos [13].

Com o uso das tecnologias para desestabilização de emulsões é desejado que ocorram os processos de sedimentação, espessamento, floculação e coalescência, conforme ilustrado na Figura 12. A separação de fases usualmente envolve três passos: (i) crescimento das gotas de água por coalescência ou floculação, (ii) coalescência com a interface aquosa e (iii) sedimentação [13, 26]. Durante a floculação ocorre a aproximação das gotas de água com formação de aglomerados de gotas, porém sem força de atração suficiente para que as gotas percam sua integridade, ou seja, as gotas permanecem próximas, mas sem que ocorra ruptura da interface e formação de uma nova gota de maior volume. Já no mecanismo de coalescência as gotas após se aproximarem se fundem em gotas maiores por meio de um processo irreversível que acarreta na diminuição do número de gotas. As gotas com maiores dimensões, devido à coalescência, estão mais sujeitas a sofrerem sedimentação pela ação da força gravitacional [13, 14].

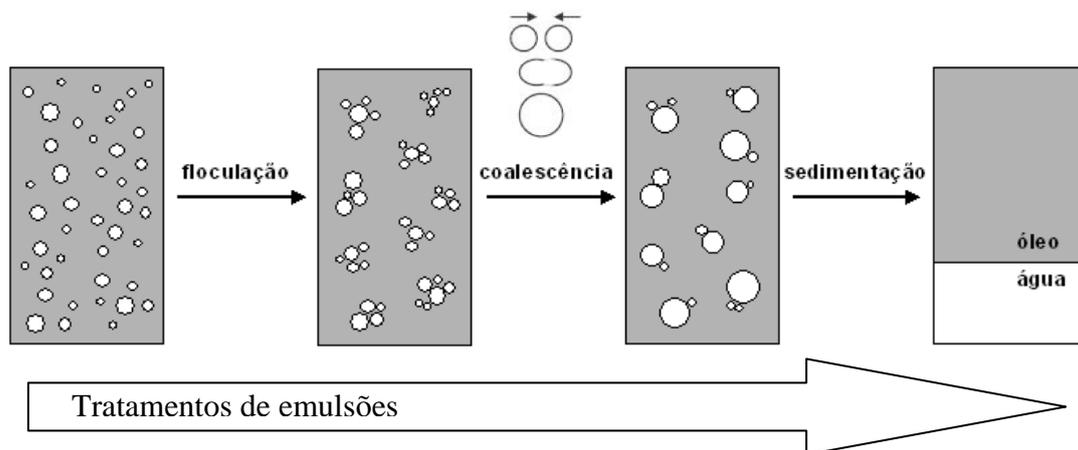


Figura 12 – Ilustração do processo de desmulsificação de emulsões água-em-óleo [13]

A velocidade em que ocorre a sedimentação (v) é função do raio da gota r , da diferença de densidade entre a fase aquosa e oleosa ($\Delta\rho$), da viscosidade do óleo

μ , e da aceleração da gravidade (g) seguindo a relação de Stokes expressa pela Equação 6 [73].

$$v = \frac{2r^2 \Delta \rho}{9\mu} g \quad (6)$$

De acordo com a equação, petróleos mais densos, isto é, com menor valor de densidade API, e mais viscosos apresentam maior dificuldade em ter a água separada, uma vez que a velocidade de sedimentação das gotas de água nos petróleos mais pesados e mais viscosos será menor [13, 57, 73].

Cabe ressaltar que os processos de tratamento são geralmente aplicados em associações, isto é, dificilmente são aplicados isoladamente. A melhor combinação depende da estabilidade da emulsão e dos custos envolvidos. Uma associação muito comum é a utilização conjunta de separação gravitacional com tratamento químico ou com tratamento térmico. Os tratamentos conduzidos por métodos térmico, eletrostático e/ou químico [60] também são empregados para quebrar emulsões A/O nos processos de separação de água do petróleo.

3.3.4.1. Tratamento térmico

A Equação 6, Lei de Stokes, revela a importância da temperatura no processo de separação de água em petróleos já que favorece a diminuição da viscosidade da fase contínua e, portanto, a velocidade de sedimentação das gotas.

É comum o uso de tratamento térmico para desestabilizar emulsões, mas como em muitos casos somente o ajuste de temperatura não consegue especificar os óleos adequadamente, geralmente este tratamento é conjugado com o uso de outras tecnologias [69].

3.3.4.2. Tratamento eletrostático

O tratamento eletrostático de quebra de emulsões consiste na aplicação de um campo elétrico de alta voltagem a uma emulsão fazendo com que as gotículas de água dispersas no óleo adquiram uma forma elíptica, alinhadas na direção do campo com polos induzidos de sinais contrários que criam uma força de atração

provocando a coalescência. A Figura 13, publicada por Sjöblöm, ilustra o efeito do aumento do campo elétrico sobre as gotas das emulsões [26, 27].

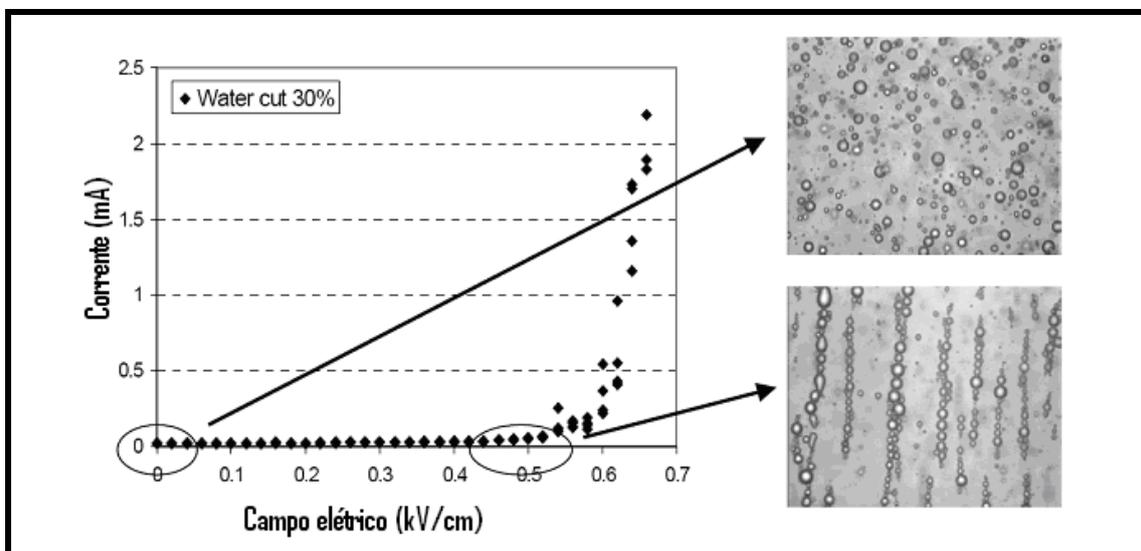


Figura 13 – Configuração das gotas da emulsão quando submetidas ao campo elétrico em tratamento eletrostático [27]

3.3.4.3. Tratamento químico – desemulsificantes

A aplicação de aditivos químicos (desemulsificantes) para desestabilizar emulsões é bastante comum. Trata-se da adição de pequena quantidade de produtos específicos formulados com um ou mais ingredientes ativos, além de solventes para diminuir a viscosidade das substâncias contidas, facilitando o manuseio e a dosagem. Os solventes desempenham principalmente o papel de carrear as moléculas ativas, mas, dependendo de sua natureza, também podem influenciar a performance do produto ativo no tratamento [26, 61].

Os primeiros trabalhos sobre a desemulsificação provocada por produtos químicos abordavam o efeito da adição de solventes comuns, que atuavam na mudança de solubilidade dos componentes presentes na interface água óleo, tais como alcoóis e aminas de cadeia média, benzeno e álcool benzílico. Nas últimas décadas pesquisas têm possibilitado o desenvolvimento de substâncias mais efetivas, que podem ser aplicadas em quantidades cada vez menores [74-79].

Atualmente, os componentes ativos dos desemulsificantes comerciais são geralmente oligômeros tensoativos com diversas estruturas químicas e diferentes faixas de massa molar e, devido à salinidade da água, os mais empregados são de natureza não-iônica. Tais compostos apresentam em sua estrutura uma parte com característica hidrofílica, com maior tendência a interagir com moléculas de água, e outra lipofílica, que tende a interagir com a fase oleosa das emulsões. Os grupos funcionais mais comuns que compõem as partes hidrofílicas dos desemulsificantes são o óxido de etileno, hidroxilas, carboxilas ou aminas. A parte lipofílica é formada por grupos alquilas, alquilaromáticos e óxido de propileno [13, 60, 78, 79, 98, 99].

Um importante avanço no campo de síntese de desemulsificantes foi alcançado ao serem desenvolvidos métodos de produção de copolímeros em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno (PEO-b-PPO) que possibilitaram o preparo de uma grande variedade de derivados poliméricos, controlando a massa molar e o balanço hidrofílico-lipofílico dessas macromoléculas (HLB).

A Figura 14 representa a estrutura molecular de alguns polímeros usados em formulações de desemulsificantes comerciais.

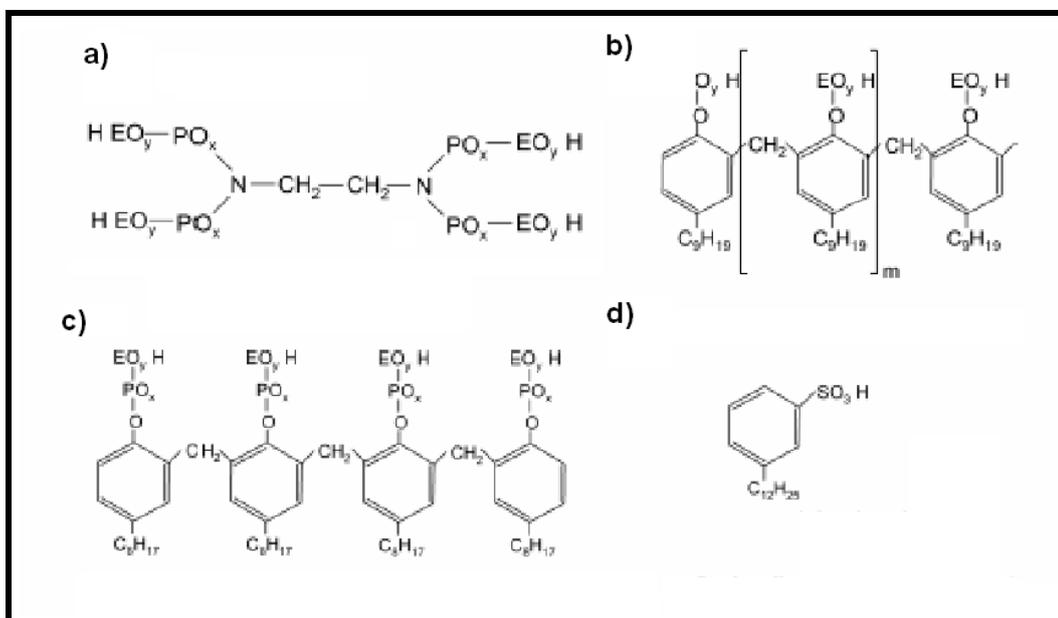


Figura 14 – Fórmula estrutural de moléculas empregadas como demulsificantes: a) Amina polifuncional propoxilada e etoxilada; b) Resina de nonilfenol etoxilada; c) Resina de octilfenol propoxilado e etoxilado; d) Ácido dodecilbenzeno sulfônico [97].

A relação entre as partes hidrofílicas e lipofílicas na estrutura molecular de polímero tensoativo não-iônico constituinte do desemulsificante é importante, pois definirá o seu comportamento em solução. Esta relação pode ser estudada em termos da medida empírica chamada de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), que é o resultado de estudos desenvolvido por Griffin [85]. Dois compostos foram escolhidos como padrões primários: ao mais lipofílico, o ácido oléico, foi atribuído um valor de HLB mínimo (1,0), enquanto que ao mais hidrofílico, oleato de sódio, foi atribuído um valor de HLB máximo (20,0). Desta escala, ou seja, variando entre 1,0 e 20, derivaram os valores de HLB de todos os outros compostos. Em relação à aplicação como desemulsificantes, buscam-se tensoativos com baixo HLB para desestabilizar emulsões óleo/água e com alto valor de HLB para desestabilizar emulsões água/óleo. Num tensoativo de alto HLB há uma molécula, por exemplo, mais etoxilada (maior cadeia hidrofílica) do que num tensoativo de baixo HLB [5, 80]

Apesar de ajudar na escolha do tensoativo, o HLB não é o único fator a ser considerado. Uma variedade de parâmetros é usada para selecionar desemulsificantes e predizer seu desempenho para dado sistema de dispersão. Dentre eles estão: a massa molar, o coeficiente de partição (razão entre as concentrações de equilíbrio que se estabelecem nas fases oleosa e aquosa), a sinergia entre os componentes e as propriedades do óleo (tais como número de átomos de carbono equivalente e conteúdo de asfaltenos). Normalmente, cada petróleo exige uma formulação específica [5]. Segundo Nordvik [81], a eficiência de um desemulsificante é função dos seguintes fatores:

- Formulação e natureza dos desemulsificantes
- Características do óleo
- Condições ambientais
- Método de aplicação
- Tempo de aplicação

Muitos mecanismos são propostos para a ação dos desemulsificantes, sendo ponto comum entre eles a rápida adsorção na interface água-óleo, o deslocamento dos emulsificantes naturais que estabilizam as emulsões e a formação de películas finas e frágeis na interface [13, 60, 82]. A Figura 15 ilustra o mecanismo de

desestabilização proposto por Ramalho, que contribui para o entendimento de como o desemulsificante vence a barreira física dos emulsificantes naturais e chega até a superfície das gotas de água: a) as macromoléculas do desemulsificante atravessam os vazios entre os agregados de asfaltenos depositados na superfície das gotas; b) macromoléculas do desemulsificante começam a ser adsorvidos na interface e anulam as interações entre os agregados de asfaltenos e as moléculas de água; com isso, c) os agregados de asfaltenos são desorvidos da superfície das gotas de água anulando-se, assim, os efeitos envolvidos na estabilização, resultando na d) coalescência das gotas de água [13].

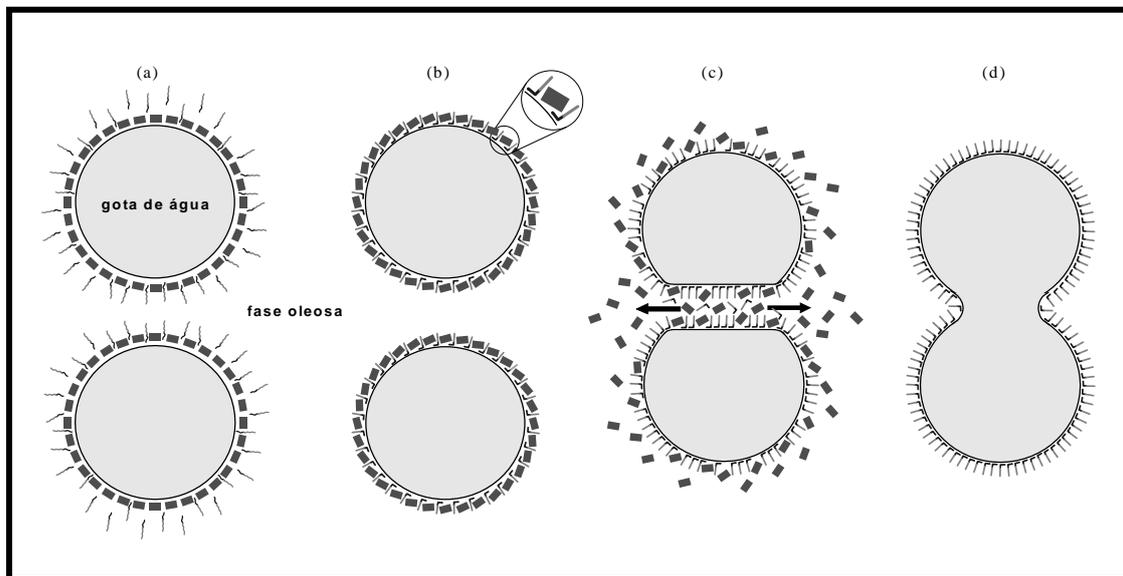


Figura 15 – Mecanismo de desemulsificação [13]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo descreve os reagentes e equipamentos utilizados bem como os procedimentos adotados no desenvolvimento deste trabalho. A seguir é apresentado um sumário das etapas experimentais desenvolvidas.

Etapas desenvolvidas:

- Caracterização do petróleo
- Extração dos asfaltenos (uma fração asfáltica)
- Caracterização dos asfaltenos
- Caracterização do desemulsificante
- Produção das emulsões de petróleo com 40% de água
 - Estocagem para envelhecimento.
 - Caracterização da emulsão de petróleo imediatamente após o preparo e em intervalos de 15 dias até completar o tempo total de estocagem (pelo menos 60 dias).
 - Quantificação do teor de água
 - Determinação da distribuição do tamanho de gotas
 - Determinação da viscosidade
 - Análise reológica oscilatória
 - Adição de desemulsificante e avaliação da separação de fase (teste de garrafa)
- Preparo das fases oleosas dos sistemas-modelo de tolueno:nujol
 - Fase oleosa preparada com 0,79 %m/v (mesma quantidade de asfalto do petróleo), 0,10 %m/v, 0,05 %m/v e 0,005 %m/v de asfaltenos dispersos em mistura de óleo mineral, tolueno e/ou n-heptano em diferentes proporções.
- Produção das emulsões-modelo a 40% de água
 - Estocagem para envelhecimento de 60 dias.
 - Caracterização da emulsão imediatamente após o preparo em intervalos de 15 dias até completar o tempo total de estocagem.
 - Quantificação do teor de água
 - Determinação da distribuição do tamanho de gotas
 - Determinação da viscosidade
 - Análise reológica oscilatória
 - Adição de desemulsificante e avaliação da separação de fase (teste de garrafa)

4.1. PRODUTOS QUÍMICOS

Para a realização desta dissertação foram utilizados os reagentes e os solventes listados a seguir.

- Ácido sulfúrico. Proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: P.A. 95-99%. Usado como recebido.
- Clorofórmio deuterado. Proveniente da Cambrigde Isotopic Laboratory (CIL). Usado como recebido.
- Clorofórmio. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: HPLC/SPECTRO 99,9%. Usado como recebido.
- Desemulsificante comercial à base de copolímero em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno. Proveniente da Clariant.
- Diclorometano ABSOLV. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: 99,9%. Usado como recebido.
- Dióxido de carbono supercrítico. Proveniente da White Martins. Grau de pureza: 99,99%. Usado como recebido.
- Dissulfeto de carbono. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: SPECTRO 99,9%. Usado como recebido.
- Hélio gasoso. Proveniente da White Martins. Grau de pureza: 99,999%. Usado como recebido.
- Metanol. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: HPLC/SPECTRO 99,9%. Usado como recebido.
- n-Heptano. Proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: P.A. 99,5%. Usado como recebido.
- n-Hexano ABSOLV. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: 95,0%. Usado como recebido.
- Óleo mineral Nujol. Proveniente da Mantecorp. Grau de pureza: puríssimo. Usado como recebido.
- Óxido de alumínio. Proveniente da LECO. Grau de pureza: COM-AID. Usado como recebido.
- Oxigênio gasoso. Proveniente da White Martins. Grau de pureza: 99,999%. Usado como recebido.
- Padrão multielementar S-21 900 ppm. Proveniente da Conostan. Usado como

recebido.

- Petróleo desidratado, denominado P1. Proveniente do CENPES/Petrobras. Usado como recebido.
- Reagente de Karl Fisher. Proveniente da Vetec Química Fina. Usado como recebido.
- Tetracloroetileno. Proveniente da Sigma-Aldrich. Grau de pureza: 99%. Usado como recebido.
- Tolueno. Proveniente da Tedia Brazil. Grau de pureza: 99,9%. Usado como recebido.

4.2. EQUIPAMENTOS E INSTRUMENTOS DE MEDIÇÃO

Além das vidrarias comuns de laboratório, foram utilizados os equipamentos, instrumentos de medição e materiais listados a seguir, todos pertencentes ao Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES).

- Analisador de CHN EA Flash 1112 Serie, da Thermo Finnigan.
- Analisador de enxofre SC 632 acoplado a um amostrador automático SC 632 Sample Loader, da LECO.
- Analisador IATROSCAN MK-6 de cromatografia de camada fina com detector de ionização de chama (TLC-FID), da Mitsubishi Kagaku Iatron.
- Balança analítica AB204-S, da Mettler Toledo.
- Balança analítica AT261, da Mettler Toledo.
- Balança analítica CP124S, da Sartorius.
- Balança analítica CP225D, da Sartorius.
- Barquete de cerâmica, da LECO.
- Bastão de sílica Chromarod-SIII, da Mitsubishi Kagaku Iatron.
- Cápsula de estanho (tin capsule 5 x 8 mm), da IVA.
- Cartucho de extração de celulose de 33 mm x 93 mm, da Whatman.
- Cartucho de vidro revestido de sílica Sep-Pak Vac Sílica 3cc, da Waters.
- Centrífuga K61002, da Koehler.
- Conjunto de titulação por Karl Fisher 841 Titrand, da Metrohm.
- Cromatógrafo em Fluido Supercrítico de Alta Eficiência Analytix (SFC-HPLC), da Berger Instruments.

- Densitômetro digital DMA 5000, da Anton Paar.
- Espectrômetro de fluorescência de raios-X PW 2400, da Philips.
- Estufa de secagem modelo LBC 400-1 NDE, marca Nova Ética.
- Estufa de secagem ROD DRYER TK-5, da Mitsubish Kagaku Iatron.
- Evaporador de nitrogênio N-EVAP 11250-G, da Organomation Associates.
- Extrator Soxhlet, da Vidroquímica.
- Filtro descartável de PTFE UNIFLP RS/0.2, da Schleicher & Schuell.
- Funil de Buchner de 90 mm de diâmetro, da Chiarotti.
- Homogeneizador Polytron PT 3100 com haste 3020/2T, da Kinemática.
- Manta de aquecimento Modelo 102, da Fisatom.
- Papel de filtro qualitativo, da Whatman.
- Prensa Atlas Power T25, da Specac.
- Viscosímetro programável DV III Ultra, da Brookfield com o elemento cisalhante *spindle* SC4-18/13R.
- Reômetro Anton Paar modelo MCR301 com sensor DG 26.7.
- Rotaevaporador R-121, da Büchi.
- Tubo de centrifuga graduado, da Qalyta.

4.3. METODOLOGIA

A seguir, serão descritas as metodologias utilizadas nesta dissertação para: caracterização do petróleo; extração e caracterização de asfaltenos do petróleo; caracterização do desemulsificante comercial; preparo da emulsão de petróleo; preparo de emulsões-modelo; ensaio de quantificação do teor de água; ensaio de desempenho de desemulsificação (teste de garrafa); determinação de tamanhos de gotas de água nas emulsões; e análise reológica.

4.3.1. Caracterização do petróleo

Certas características físicas e químicas do petróleo foram determinadas para realizar uma completa caracterização do petróleo e para fornecer informações que, dependendo dos demais resultados, podem servir para a discussão dos resultados sobre o envelhecimento das emulsões. Os procedimentos dos ensaios executados para caracterização do petróleo estão descritos neste tópico.

4.3.1.1. Determinação do teor de água

A determinação do teor de água no petróleo foi realizada por titulação potenciométrica, a partir do emprego do conjunto de titulação pelo reagente de Karl Fisher. Para tanto foi utilizado um titulador potenciométrico fabricado pela Metrohm modelo Titrand 841, conforme ilustrado na Figura 16.

A determinação do teor de água baseia-se na reação química entre o álcool, o dióxido de enxofre, uma base nitrogenada, o iodo e a água. O equipamento determina o ponto final da reação pelo aumento abrupto do potencial químico no meio reacional. A metodologia empregada está baseada no método ASTM D 4377 [100].

Aproximadamente 30 mL da mistura de clorofórmio e metanol (4:1 v/v), ambos com o grau HPLC/SPECTRO, foram adicionados ao reator e neutralizados com o Reagente de Karl Fisher. Em seguida, uma seringa, contendo aproximadamente 10 mL de petróleo, foi pesada, o petróleo foi injetado no meio reacional e foi acionado o comando para iniciar a titulação potenciométrica. A seringa vazia foi pesada, determinou-se a massa de petróleo injetada e inseriu-se no

equipamento o valor da quantidade de petróleo injetada no meio reacional. O equipamento determina a percentagem mássica de água no petróleo. A análise foi realizada à temperatura ambiente (25°C).



Figura 16 – Titulador Karl Fisher 841 Titrando

4.3.1.2. Determinação da densidade

A densidade no petróleo foi determinada por meio do uso do densitômetro digital DMA 5000, da Anton Paar (Figura 17). O procedimento utilizado para quantificar a densidade do petróleo se baseia no método ASTM D 4052, para o uso de tubo em U oscilante como o elemento para medir a densidade [101].



Figura 17 – Densitômetro DMA 5000

Inicialmente, o densitômetro digital DMA 5000 foi calibrado à temperatura de 20°C, com ar e água destilada e deionizada, que foram injetados, separadamente, no compartimento de amostra (tubo em U). Em seguida, o petróleo foi injetado no compartimento de amostra e ativou-se o comando do equipamento para a análise. O equipamento quantificou a densidade do petróleo, em g/cm³ e em escala de densidade API. A Equação 7 mostra como a densidade API é calculada a partir do valor de densidade (g/cm³).

$$API = \frac{141,5}{\rho_{15,6^{\circ}C}} - 131,5 \quad (7)$$

onde, $\rho_{15,6^{\circ}C}$ é a densidade a 15,6°C.

4.3.1.3. Determinação da viscosidade dinâmica do petróleo

Para as medidas de viscosidade utilizou-se o viscosímetro programável DV III Ultra, da Brookfield, adaptado com elemento cisalhante *spindle* SC -18/13R e banho termostatizado TC-502, Brookfield (Figura 18). O procedimento utilizado para quantificar a viscosidade dinâmica do petróleo se baseia no método ASTM D 341 [102].

Inicialmente, a temperatura do viscosímetro foi ajustada, aproximadamente 8 mL do fluido foram transferidos para o reservatório de amostra no viscosímetro e o elemento cisalhante *spindle* SC 18 foi inserido na amostra. Após a estabilização da temperatura do fluido, a viscosidade dinâmica foi quantificada, pelo emprego do equipamento, na velocidade de rotação do *spindle* em que o torque da rotação sobre o *spindle* apresentasse próximo do valor de 20%. Esta velocidade de rotação do *spindle* foi a mesma empregada nos demais ensaios de quantificação da viscosidade realizados neste trabalho (item 4.3.5.10), para que se tivesse a mesma taxa de cisalhamento imposta sobre os fluidos estudados. A viscosidade dinâmica foi quantificada às temperaturas de 25 e 40°C.

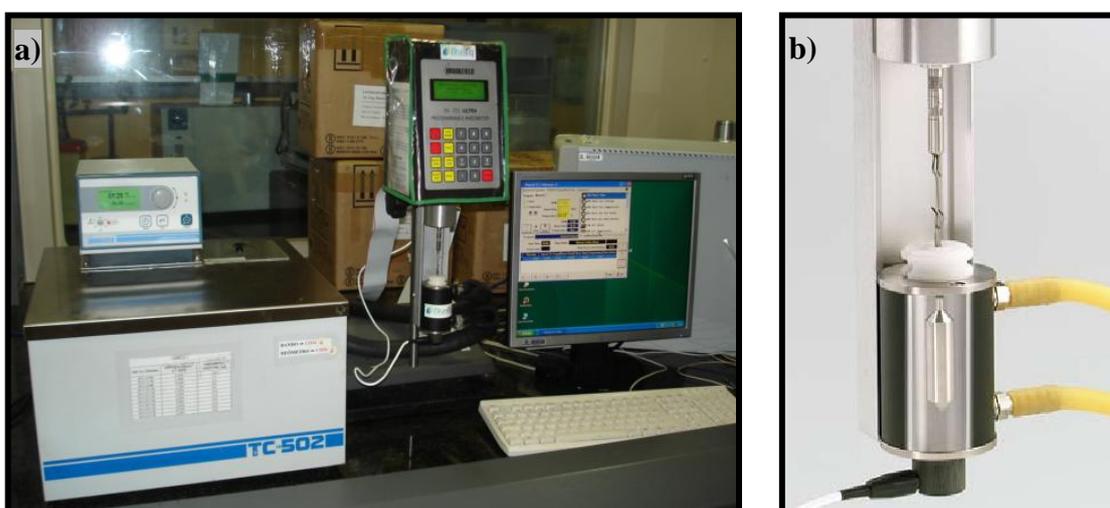


Figura 18 – a) Viscosímetro programável Brookfield DVIII Ultra acoplado com banho termostático. b) Elemento cisalhante *spindle* SC 18.

4.3.1.4. Determinação de SARA

A separação e a quantificação das frações SARA do petróleo foram realizadas executando-se o procedimento desenvolvido pelo Instituto de Tecnologia da Petrobras [13, 26].

O método consiste em duas etapas: (1) quantificação de saturados e aromáticos por cromatografia em fluido supercrítico (SFC) e detecção com ionização em chama (FID); e (2) separação das resinas e asfaltenos por cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (TLC-FID). A metodologia é esquematizada de forma resumida na Figura 19.

A primeira etapa do método é a quantificação dos saturados e aromáticos e

inicia-se com a desasfaltação que consiste na remoção de toda fração de asfaltenos, além de uma parte de resinas. Para tanto, certa quantidade do petróleo foi diluída em dissulfeto de carbono (CS_2) e a solução formada foi então passada por um cartucho de extração em fase sólida empacota com sílica para haver a retenção das frações resinas e asfaltenos. O volume de dissulfeto de carbono foi ajustado de forma a não provocar uma diluição excessiva que inviabilizaria a caracterização cromatográfica da amostra. A amostra desasfaltada foi posteriormente injetada no cromatógrafo Analytix de HPLC (Figura 20), com fluido supercrítico como fase móvel e uma coluna de sílica como fase estacionária. Por meio de detecção por ionização em chama, o equipamento forneceu o cromatograma contendo os picos relativos às frações saturados e aromáticos extraídos do petróleo.

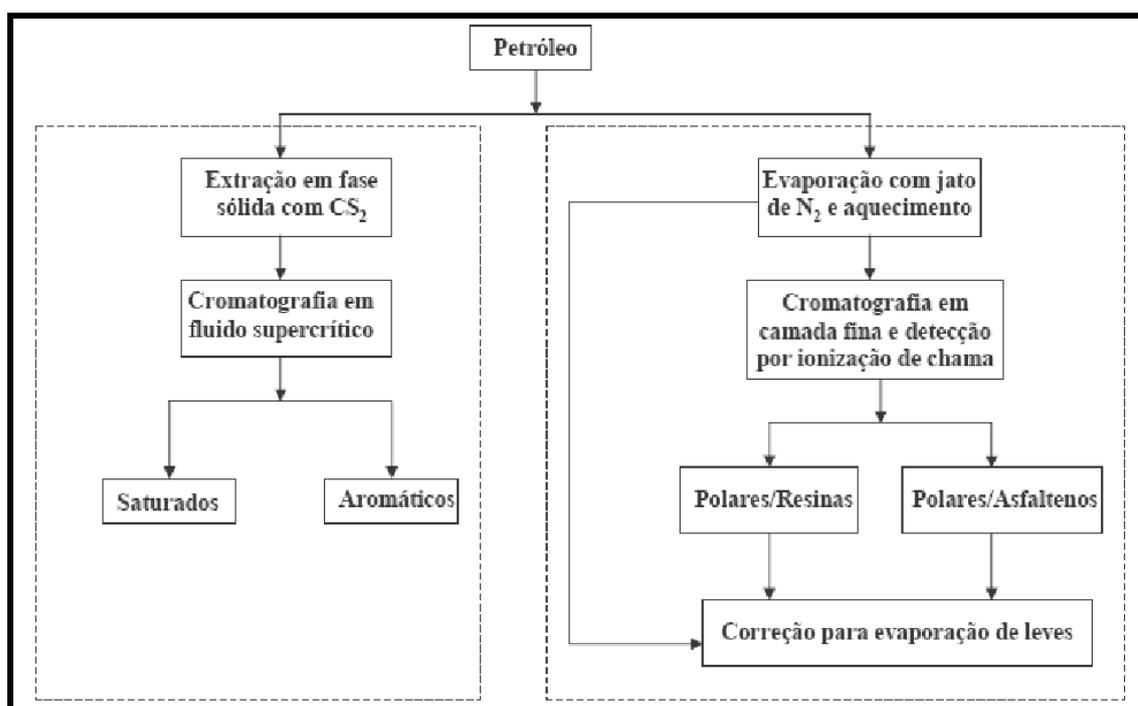


Figura 19 – Esquema experimental da caracterização de petróleo pelo método de SARA [26]

Na segunda etapa, para quantificação das resinas e dos asfaltenos, certa quantidade de petróleo foi inicialmente submetida a um processo de evaporação por três horas sob a temperatura de 60°C e sopro de nitrogênio (N_2), pelo emprego do evaporador de nitrogênio (Figura 21) para remover partes dos saturados e aromáticos de massas molares mais baixas. A amostra evaporada foi então pesada novamente e injetada em bastão de sílica para extração total dos saturados e

aromáticos pela eluição com n-hexano, ácido sulfúrico e solução de diclorometano (95%) e metanol(5%). Após secagem dos solventes em estufa a 60°C o bastão foi inserido no analisador com o detector de ionização em chama (Figura 22) e o comando de início do equipamento foi acionado. O equipamento forneceu o cromatograma contendo os picos relativos às frações resinas e asfaltenos contidos no bastão de vidro, que foram então corrigidos para expressar a teor de resinas e asfaltenos no petróleo considerando a perda de massa pela evaporação de leves.

Os principais equipamentos usados na realização deste ensaio foram o Cromatógrafo em Fluido Supercrítico Analytix, o evaporador de nitrogênio N-EVAP 11250-G e o Analisador TLC-FID IATROSCAN MK-6, os quais são mostrados, respectivamente, nas Figuras 20, 21 e 22.



Figura 20 – Cromatógrafo em Fluido Supercrítico Analytix



Figura 21 – Evaporador de nitrogênio N-EVAP 11250-G



Figura 22 – Analisador IATROSCAN MK-6

4.3.1.5. Determinação do teor de níquel e vanádio (fluorescência de raios-X)

A determinação do teor de níquel e vanádio no petróleo foi realizada empregando o espectrômetro de fluorescência de raios-X (Figura 23). Inicialmente, foi verificado se o espectrômetro estava calibrado, inserindo 20 mL do padrão multielementar diluído no óleo mineral no equipamento, nas concentrações de 10 ppm e 100 ppm, e acionando o comando para que o equipamento quantificasse os teores de metais nas soluções de padrão. Em seguida, 20 mL de amostra do petróleo foram inseridos no espectrômetro, para que o equipamento quantificasse os teores de Ni e V no petróleo. A análise foi realizada à temperatura ambiente (25°C).



Figura 23 – Espectrômetro de fluorescência de raios-X Philips PW 2400

4.3.2. Extração de asfaltenos do petróleo

A fração asfáltica do petróleo foi extraída por meio de diferença de solubilidade, promovendo a precipitação dos asfaltenos com excesso de n-heptano grau de pureza 99,5% P.A, seguida de filtração à vácuo em temperatura ambiente e utilização de extrator de soxhlet.

A metodologia empregada foi baseada no método IP 143/01 [102]. As etapas desenvolvidas estão apresentadas a seguir:

- a. Foram preparados 20 frascos contendo um litro de n-heptano;
- b. 50 mL do petróleo foram transferidos para cada frasco contendo um litro de n-heptano;
- c. Os frascos foram agitados durante dez minutos e deixados no escuro durante uma noite;
- d. O resíduo foi filtrado à vácuo, à temperatura ambiente (25°C), com o emprego de funil de Buchner e utilizando papel de filtro qualitativo;
- e. O resíduo foi, então, transferido para o cartucho de celulose;
- f. O cartucho foi envelopado com o papel de filtro qualitativo;

- g. O cartucho foi, então, transferido para o interior do tubo de extração do Soxhlet (Figura 24);
- h. Uma quantidade de n-heptano, correspondente a um volume de 2/3 da capacidade máxima do balão, foi vertida para o balão de fundo redondo do Soxhlet;
- i. O conjunto foi deixado em refluxo, até que o n-heptano se apresentasse incolor no interior do tubo extrato;
- j. O resíduo, contido no interior do cartucho, foi transferido para o interior da estufa de aquecimento (Figura 25) e deixado secando à 60°C, por uma noite para evaporação do excesso de n-heptano.

Este procedimento de extração foi realizado quatro vezes, ou seja, os asfaltenos foram extraídos de quatro litros de petróleo. Esses asfaltenos foram então submetidos aos ensaios de caracterização química e empregados no preparo das emulsões-modelo.



Figura 24 – Extrator Soxhlet.



Figura 25 – Estufa de secagem LBC 400-1 NDE.

4.3.3. Caracterização dos asfaltenos

Os asfaltenos extraídos do petróleo foram caracterizados, ou seja, suas características químicas mais relevantes para a formação de agregados e estabilização de emulsões foram quantificadas empregando-se os procedimentos descritos neste tópico.

4.3.3.1. Determinação da massa molar ponderal média $\langle M_w \rangle$

A massa molar ponderal média $\langle M_w \rangle$ dos asfaltenos foi determinada em cromatógrafo de exclusão por tamanho (Figura 26), de permeação em gel (GPC), usando os padrões de calibração de poliestireno na faixa de 162 Dalton a 35000 Dalton.



Figura 26 – Sistema Waters de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Inicialmente, a vazão de injeção do THF no Sistema de GPC da Waters foi ajustada para o valor de 0,6 mL/min e o equipamento foi calibrado, por meio da injeção de 50 μ L de cada padrão de poliestireno. Em seguida, foram injetados 50 μ L de solução de asfaltenos, que foi preparada na concentração de 7000 ppm m/m em THF, para que o equipamento quantificasse o valor de $\langle M_w \rangle$ dos asfaltenos. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (25°C).

4.3.3.2. Determinação de CHNO

A determinação do teor de carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio (CHNO) nos asfaltenos extraídos do petróleo foi realizada pelo uso do analisador de CHN EA Flash 1112 Series (Figura 27) controlado pelo software Eager 300. Resumidamente, o analisador de CHN apresenta: (1) um compartimento onde ocorre a combustão da amostra; (2) um tubo de quartzo, que se encontra recheado, de baixo para cima, com 20 mm de lã de quartzo, 50 mm de óxido de prata e cobalto, 10 mm de lã de quartzo, 100 mm de cobre puro, 10 mm de lã de quartzo, 60 mm de óxido de cromo e 10 mm de lã de quartzo; (3) um alojador para a coluna cromatográfica Pack Ed Column CHN 2M; (4) um detector de condutividade térmica. A amostra é inserida na região de combustão do equipamento, que se encontra aquecida à temperatura de, aproximadamente, 900°C. Paralelamente, o oxigênio é injetado na região de combustão da amostra, na vazão de 250 mL/min, durante cinco segundos, e a

combustão da cápsula de estanho faz com que a temperatura do meio reacional atinja o valor de, aproximadamente, 1800°C, o que causa a combustão total da amostra. O carbono é convertido a dióxido de carbono (CO₂), o nitrogênio é convertido a óxidos e o hidrogênio é convertido a água (H₂O). O gás hélio, injetado na vazão de 100 mL/min, arrasta os gases da combustão através da coluna de quartzo recheada, fazendo com que os óxidos de nitrogênio sejam reduzidos ao gás nitrogênio (N₂) e o excesso de oxigênio, os compostos halogenados e o óxido de enxofre (SO₂) sejam retidos. O CO₂, a H₂O e o N₂ são arrastados pelo hélio através da coluna cromatográfica, chegam ao detector (na seguinte ordem: N₂, CO₂ e H₂O) e são identificados por meio da sua condutividade térmica. A percentagem em massa de CHN é calculada pelo equipamento através da integração da área de cada pico e da massa da amostra.



Figura 27 – Analisador de CHN EA Flash 1112 Series

A análise baseia-se no método ASTM D 5291-0 [104]. Inicialmente, o analisador de CHN foi calibrado, pesando-se de 2 a 3 mg de acetanilida em uma cápsula de estanho, inserindo a cápsula no interior do equipamento e acionando o comando de início de operação de calibração do equipamento. Em seguida, foi checada a calibração do equipamento, inserindo-se de 2 a 3mg de atropina no equipamento, para que fosse determinado o teor de CHN no padrão de atropina. Finalmente, de 2 a 3 mg da amostra de asfaltenos foram inseridos no equipamento e foi determinada a percentagem de CHN na amostra. O teor de oxigênio, O, foi

determinado indiretamente, diminuindo de 100% a soma dos teores de C, H e N.

4.3.3.3. Determinação do teor de enxofre

O teor de enxofre elementar nos asfaltenos foi determinado empregando-se analisador de enxofre SC 632 acoplado a um amostrador automático SC 632 Sample Loader (Figura 28).



Figura 28 – Analisador de enxofre LECO SC 632

Resumidamente, o analisador de enxofre LECO SC 632 é constituído de: (1) um compartimento para a combustão da amostra; (2) uma coluna de vidro contendo perclorato de magnésio, para retirar os contaminantes; (3) um detetor de infravermelho. A amostra é colocada no amostrador automático, sendo levada para o interior do equipamento. A amostra inserida na região de combustão do analisador, que se encontra aquecida à temperatura de, aproximadamente, 1450°C, sofre combustão na presença do oxigênio, que é injetado na pressão de 40 psi. O enxofre existente na amostra é oxidado a óxido de enxofre (SO₂), os gases da combustão são arrastados pelo o oxigênio e passam através das colunas de perclorato de magnésio, antes de serem direcionados ao detetor. Finalmente, os gases passam pelo detetor de infravermelho e a percentagem em massa de enxofre (S) é calculada pelo equipamento, através da integração da área do pico do SO₂ e da massa da amostra.

A análise baseia-se no método ASTM D 1552-03 [105]. Inicialmente, a

barquete de cerâmica foi parcialmente preenchida com o óxido de alumínio, aproximadamente 100 mg da amostra foram sobrepostos sobre o óxido de alumínio e recobertos por mais óxido de alumínio. A barquete foi automaticamente inserida no interior do equipamento e foi acionado o comando para iniciar a análise. Em seguida, cerca de 150 mg do padrão de calibração, contendo 1,00% m/m de enxofre, recebeu o mesmo tratamento de amostra e foi inserida no analisador, para checar a calibração do equipamento. O teor de enxofre foi determinado pelo equipamento em percentagem mássica.

4.3.3.4. Determinação do teor de níquel e vanádio por fluorescência de raios-X

O espectrômetro de fluorescência de raios-X (Figura 23) também foi utilizado para determinar os teores de níquel e vanádio nos asfaltenos. Inicialmente, verificou-se se o espectrômetro de fluorescência de raios-X já se encontrava calibrado, inserindo, individualmente, cada pastilha dos padrões de óxido de metais e quantificando-se o teor dos metais pelo equipamento. Em seguida, a pastilha contendo os asfaltenos foi preparada, misturando aproximadamente 5 mg do asfaltenos a 2 g do ácido bórico no molde da prensa Atlas Power e submetendo o material à prensagem com 20 ton de força. A pastilha foi inserida individualmente no espectrômetro e foi acionado o comando para que o equipamento quantificasse os teores de Ni e V na amostra de asfaltenos. O equipamento determinou o teor de Ni e V em mg/kg.

4.3.3.5. Determinação do teor de carbonos aromáticos por ressonância magnética nuclear (RMN)

O teor de carbonos aromáticos nos asfaltenos foi determinado por ressonância magnética nuclear de carbono (^{13}C -RMN), utilizando o espectrômetro Varian 400-MR (Figura 29).

Aproximadamente 0,7 mL de solução contendo 15% de asfaltenos em clorofórmio deuterado contendo acetilacetonato de cromo III 0,05 M foram transferidos para o tubo de 5 mm e foram inseridos no interior do espectrômetro. Foram ajustadas as condições de análise e o equipamento foi acionado para iniciar

o levantamento do espectro de RMN de ^{13}C dos asfaltenos. As condições de operação do espectrômetro para as análises foram as seguintes:

- a) frequência de observação de 50,3 MHz;
- b) janela espectral de 12,5 kHz;
- c) pulso de 90° (13,0 μs);
- d) intervalo entre pulsos de 10,0 s;
- e) tempo de aquisição de 1,5 s;
- f) número de transientes de 24000;
- g) temperatura ambiente (25°C).



Figura 29 – Espectrômetro de RMN Varian 400-MR

As áreas correspondentes aos picos de carbonos saturados foram integradas entre 0 ppm e 70 ppm de deslocamento químico e áreas correspondentes aos carbonos aromáticos foram integradas entre 100 ppm e 180 ppm, nos espectros de RMN de ^{13}C . O teor de carbonos aromáticos foi quantificado a partir da relação entre as áreas dos picos de carbonos aromáticos e a área total dos picos de carbonos aromáticos e saturados.

4.3.3.6. Determinação do teor de hidrogênios aromáticos por ressonância magnética nuclear

O teor de hidrogênios aromáticos nos asfaltenos foi determinado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (^1H -RMN), também utilizando-se o espectrômetro Varian 400-MR (Figura 29).

Aproximadamente 0,7 mL de solução contendo 5% m/m de asfaltenos em mistura volumétrica de 1:1 de clorofórmio deuterado e tetracloroetileno foram transferidos para o tubo de 5 mm, o qual foi inserido no interior do espectrômetro. Foram ajustadas as condições de análise e o equipamento foi acionado para iniciar a aquisição do espectro de RMN de ^1H dos asfaltenos. As condições de operação do espectrômetro para as análises foram as seguintes:

- a) frequência de observação de 200 MHz;
- b) janela espectral de 3000 Hz;
- c) pulso de 45° (7,0 μs);
- d) intervalo entre pulsos de 1,0 s;
- e) tempo de aquisição de 2,0 s;
- f) número de transientes de 500;
- g) temperatura ambiente (25°C).

As áreas correspondentes aos picos de hidrogênios saturados foram integradas entre 2 ppm e 6 ppm de deslocamento químico e áreas correspondentes aos hidrogênios aromáticos foram integradas entre 6,4 ppm e 9 ppm, nos espectros de RMN de ^1H . O teor de hidrogênios aromáticos foi quantificado a partir da relação entre as áreas dos picos de hidrogênios aromáticos e a área total dos picos de hidrogênios aromáticos e hidrogênios saturados.

4.3.4. Caracterização do produto desemulsificante

O desemulsificante empregado nos testes de estabilidade é um produto comercial tipicamente empregado em sistemas de tratamento primário e foi fornecido pela Clariant. Sobre a composição e características químicas do produto fornecido foi informado apenas que trata-se de uma mistura de copolímeros à base de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) e solventes. A seguir são descritos os procedimentos executados que permitiram elucidar as características químicas do produto, complementando-se as poucas informações disponibilizadas pelo fabricante.

4.3.4.1. Remoção de solventes e determinação do teor de matéria-ativa

O desemulsificante comercial foi inicialmente submetido à evaporação a vácuo, para remover eventuais solventes existentes na amostra, isolando-se assim a matéria-ativa para ser caracterizada. Aproximadamente 50 mL do desemulsificante comercial foram inicialmente transferidos para o balão de amostra do rotavapor R-121 (Figura 30). O balão contendo o desemulsificante foi pesado e a amostra foi submetida a vácuo e aquecida à temperatura de, aproximadamente, 150°C. A amostra do desemulsificante permaneceu no rotavapor até que não houvesse mais condensação de solvente no frasco coletor e, principalmente, até que o peso da amostra submetida à evaporação apresentasse valor constante. A partir da remoção do solvente, determinou-se o teor de matéria-ativa na amostra do desemulsificante. A amostra sem solventes foi usada nos ensaios de caracterização química.



Figura 30 – Conjunto rotavapor R-121

4.3.4.2. Determinação do teor de óxido de etileno (EO)

O teor de óxido de etileno do desemulsificante comercial foi determinado por espectrometria de RMN de ^{13}C , empregando o espectrômetro Varian 400-MR (Figura 29).

Aproximadamente 0,7 mL de solução contendo 40% da matéria-ativa do desemulsificante em clorofórmio deuterado foram transferidos para um tubo de 5 mm. O tubo foi inserido no espectrômetro, foram ajustadas as condições de análise e o equipamento foi acionado para iniciar o levantamento do espectro de RMN de ^{13}C do copolímero. As condições de operação do espectrômetro para a análise da base desemulsificante foram as seguintes:

- a) frequência de observação de 100,5 MHz;
- b) janela espectral de 24,5 kHz;
- c) pulso de 14,8 μs (90°) para a aquisição do espectro;
- d) intervalo entre pulsos de 10,0 s para a aquisição do espectro;
- e) tempo de aquisição de 1,3 s para a aquisição do espectro;
- f) número de transientes de 4000 para a aquisição do espectro;
- g) ^1H como o núcleo desacoplado;
- h) modo de desacoplador *gated*;
- i) *line broadening* de 0,5 Hz;
- j) temperatura ambiente (25°C).

O teor de óxido de etileno no desemulsificante foi determinado em termos de percentagem molar de EO (%EO). As áreas correspondentes a cada pico do espectro foi integrada pelo equipamento e a %EO foi quantificada pela razão entre a intensidade do pico correspondente aos carbonos de grupamento do óxido de etileno dividido pela soma da intensidade deste pico com a intensidade dos picos correspondentes aos carbonos do grupo do óxido de propileno [5].

4.3.4.3. Determinação das massas molares $\langle M_n \rangle$ e $\langle M_w \rangle$

A massa molar numérica média $\langle M_n \rangle$ e a massa molar ponderal média $\langle M_w \rangle$ do desemulsificante comercial também foram determinadas com o uso do cromatógrafo de GPC (Figura 26), utilizando-se os padrões de calibração de poliestireno na faixa de 162 Dalton a 35000 Dalton.

Inicialmente, a injeção do THF no Sistema de GPC da Waters foi ajustada para o valor de 0,6 mL/min e o equipamento foi calibrado por meio da injeção de 50 μ L de cada padrão de poliestireno. Em seguida, foram injetados 50 μ L de solução do desemulsificante, que foi preparada na concentração de 40 mg/mL em THF, para que o equipamento quantificasse a massa molar. A análise foi realizada à temperatura ambiente (25°C).

4.3.5. Estudo do efeito do envelhecimento sobre as características das emulsões

O estudo do envelhecimento consistiu em analisar certas características das emulsões estáveis produzidas em laboratório, por meio de ensaios realizados ao longo do tempo. Para tanto, o teor de água, a distribuição do tamanho de gotas (DTG), a mediana da DTG, a viscosidade dinâmica, os parâmetros reológicos e o desempenho do produto desemulsificante na separação de fases foram quantificados ao longo de 60 dias, em intervalos de 15 dias.

A preparação das emulsões, e os procedimentos adotados na caracterização das emulsões, estão apresentados neste tópico.

4.3.5.1. Preparo das emulsões

Um conjunto de emulsões foi preparado para o estudo. No total, foram preparadas sete emulsões, sendo uma emulsão produzida a partir do petróleo e 6 emulsões-modelo. A Tabela 3 mostra um resumo dessas emulsões preparadas.

Tabela 3. Resumo das emulsões preparadas e avaliadas

Emulsão	Fase oleosa 60%	Fase aquosa 40%
1	Petróleo contendo 0,79% m/m de asfalto	Solução salina (50 g/L NaCl)
2	0,79 m/v asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral	
3	0,79 m/v asfaltenos em 18% de tolueno:n-heptano 1:1 em óleo mineral	
4	0,79 m/v asfaltenos em 40% de tolueno em óleo mineral	
5	0,10 m/v asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral	
6	0,05 m/v asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral	
7	0,005 m/v asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral	

As emulsões água-em-óleo foram preparadas de modo a conter o teor de água de 40,0% v/v, na qual a fase aquosa era constituída de solução de 50 g/L de NaCl que foi incorporada à respectiva fase oleosa mediante a adição de alíquotas para promover uma melhor homogeneização das fases. As emulsões foram preparadas à temperatura ambiente (25°C), submetendo-se os fluidos ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100 (Figura 31), na rotação de 10.000 rpm, durante três minutos. O procedimento empregado no preparo das emulsões baseia-se na metodologia empregada para a avaliação do desempenho de desemulsificantes em petróleos em laboratório [106]. As quantidades dos componentes utilizados e as etapas adotadas no preparo de cada uma das emulsões são descritos nos subtópicos seguintes.



Figura 31 – Homogeneizador Polytron PT 3100

4.3.5.1.1. Preparo das emulsões de petróleo (Emulsão 1)

Preparam-se 2000 mL de emulsão do petróleo, contendo cerca de 40% v/v de água, executando-se as seguintes etapas:

- a. 1200 mL do petróleo foram adicionados a um recipiente de plástico com tampa rosqueada, com capacidade para cinco litros;
- b. 800 mL da solução aquosa salina, contendo 50 g de NaCl/L, foram incorporadas ao petróleo, mediante adição em alíquotas de 200 mL, seguida de agitação manual;
- c. toda a dispersão foi vertida para um béquer de plástico de 2000 mL de capacidade;
- d. a dispersão foi submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100 (Figura 31), na taxa de cisalhamento de 10000 rpm durante três minutos;
- e. a homogeneização da emulsão foi promovida com o uso de espátula metálica. A emulsão assim preparada foi designada de Emulsão 1.

4.3.5.1.2. Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta por 0,79% m/v de asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral (Emulsão 2)

2000 mL de emulsão-modelo, contendo cerca de 40% v/v de água, foram preparados da seguinte maneira:

- a. 9,48 g dos asfaltenos extraídos do petróleo foram pesados;
- b. os asfaltenos foram dispersos em 216 mL de tolueno;
- c. 984 mL de óleo mineral foram adicionados à dispersão de asfaltenos, contida em um recipiente de plástico com tampa rosqueada, com capacidade para cinco litros;
- d. 800 mL de solução aquosa salina, contendo 50 g de NaCl/L, foram incorporados à fase oleosa, mediante a adição em alíquotas de 100 mL, seguida de agitação manual;
- e. toda a dispersão foi vertida para um béquer de plástico de 2000 mL de capacidade;
- f. a dispersão foi submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100, na taxa de cisalhamento de 10000 rpm durante três minutos;
- g. a homogeneização da emulsão foi promovida com o uso de espátula metálica. A emulsão assim preparada foi designada de Emulsão 2.

4.3.5.1.3. Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta por 0,79% m/v de asfaltenos em 18% de tolueno e n-heptano 1:1 v/v em óleo mineral (Emulsão 3)

2000 mL de emulsão-modelo com cerca de 40% v/v de água foram preparadas da seguinte maneira:

- a. 9,48 g dos asfaltenos extraídos do petróleo foram pesados;
- b. os asfaltenos foram dispersos em 108 mL de tolueno;
- c. 108 mL de n-heptano foram adicionados à dispersão de asfaltenos em tolueno;
- d. 984 mL do óleo mineral foram adicionados à dispersão de asfaltenos em tolueno e n-heptano (1:1), contida em um recipiente de plástico com tampa rosqueada, com capacidade para cinco litros;

- e. 800 mL de solução aquosa salina, contendo 50 g de NaCl/L, foram incorporados à fase oleosa, mediante a adição em alíquotas de 100 mL, seguida de agitação manual;
- f. toda a dispersão foi vertida para um béquer de plástico de 2000 mL de capacidade;
- g. a dispersão foi submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100, na taxa de cisalhamento de 10000 rpm durante três minutos;
- h. a homogeneização da emulsão foi promovida com o uso de espátula metálica. A emulsão assim preparada foi designada de Emulsão 3.

4.3.5.1.4. Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta por 0,79% m/v de asfaltenos em 40% de tolueno em óleo mineral (Emulsão 4)

2000 mL de emulsão-modelo com cerca de 40% v/v de água foram preparados da seguinte maneira:

- a. 9,48 g dos asfaltenos extraídos do petróleo foram pesados;
- b. os asfaltenos foram dispersos em 480 mL de tolueno;
- c. 720 mL de óleo mineral foram adicionados à dispersão de asfaltenos em tolueno, contida em um recipiente de plástico com tampa rosqueada, com capacidade para cinco litros;
- d. 800 mL de solução aquosa salina, contendo 50 g de NaCl/L, foram incorporados à fase oleosa, mediante a adição em alíquotas de 100 mL, seguida de agitação manual;
- e. toda a dispersão foi vertida para um béquer de plástico de 2000 mL de capacidade;
- f. a dispersão foi submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100, na taxa de cisalhamento de 10000 rpm durante três minutos;
- g. a homogeneização da emulsão foi promovida com o uso de espátula metálica. A emulsão foi designada de Emulsão 4.

4.3.5.1.5. Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta

por 0,10% m/v de asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral (Emulsão 5)

2000 mL de emulsão-modelo com cerca de 40% v/v de água foram preparados da seguinte maneira:

- a. 1,20 g dos asfaltenos extraídos do petróleo foram pesados;
- b. os asfaltenos foram dispersos em 216 mL de tolueno;
- c. 984 mL de óleo mineral foram adicionados à dispersão de asfaltenos em tolueno, contida em um recipiente de plástico com tampa rosqueada, com capacidade para cinco litros;
- d. 800 mL de solução aquosa salina, contendo 50 g de NaCl/L, foram incorporados à fase oleosa, mediante a adição em alíquotas de 100 mL, seguida de agitação manual;
- e. toda a dispersão foi vertida para um béquer de plástico de 2000 mL de capacidade;
- f. a dispersão foi submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100, na taxa de cisalhamento de 10000 rpm durante três minutos;
- g. a homogeneização da emulsão foi promovida com o uso de espátula metálica. A emulsão assim preparada foi designada de Emulsão 5.

4.3.5.1.6. Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta por 0,050% m/v de asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral (Emulsão 6)

2000 mL de emulsão-modelo com cerca de 40% v/v de água foram preparados da seguinte maneira:

- a. 0,60 g dos asfaltenos extraídos do petróleo foram pesados;
- b. os asfaltenos foram dispersos em 216 mL de tolueno;
- c. 984 mL de óleo mineral foram adicionados à dispersão de asfaltenos em tolueno, contida em um recipiente de plástico com tampa rosqueada, com capacidade para cinco litros;

- d. 800 mL de solução aquosa salina, contendo 50 g de NaCl/L, foram incorporadas à fase oleosa, mediante a adição em alíquotas de 100 mL, seguida de agitação manual;
- e. toda a dispersão foi vertida para um béquer de plástico de 2000 mL de capacidade;
- f. a dispersão foi submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100, na taxa de cisalhamento de 10000 rpm durante três minutos;
- g. a homogeneização da emulsão foi promovida com o uso de espátula metálica. A emulsão assim preparada foi designada de Emulsão 6.

4.3.5.1.7. Preparo de emulsão-modelo com a fase oleosa composta por 0,0050% m/v de asfaltenos em 18% de tolueno em óleo mineral (Emulsão 7)

2000 mL de emulsão-modelo com cerca de 40% v/v de água foram preparados da seguinte maneira:

- a. 0,060 g dos asfaltenos extraídos do petróleo foram pesados;
- b. os asfaltenos foram dispersos em 216 mL de tolueno;
- c. 984 mL de óleo mineral foram adicionados à dispersão de asfaltenos em tolueno, contida em um recipiente de plástico com tampa rosqueada, com capacidade para cinco litros;
- d. 800 mL de solução aquosa salina, contendo 50 g de NaCl/L, foram incorporados à fase oleosa, mediante a adição em alíquotas de 100 mL, seguida de agitação manual;
- e. e toda a dispersão foi vertida para um béquer de plástico de 2000 mL de capacidade;
- f. a dispersão foi submetida ao cisalhamento no homogeneizador Polytron PT 3100, na taxa de cisalhamento de 10000 rpm durante três minutos;
- g. a homogeneização da emulsão foi promovida com o uso de espátula metálica. A emulsão assim preparada foi designada de Emulsão 7.

4.3.5.2. Determinação do teor de água nas emulsões

O teor de água nas emulsões foi quantificado por titulação potenciométrica, a partir do emprego do conjunto de titulação pelo reagente de Karl Fisher, mostrado na Figura 16. O princípio da técnica e a metodologia utilizada estão descritos no item 4.3.1.1 sobre a determinação do teor de água no petróleo, sendo que, para a determinação do teor de água nas emulsões, foi utilizada uma seringa contendo cerca de 0,4 g da emulsão.

4.3.5.3. Determinação do tamanho de gotas de água nas emulsões

A distribuição e quantificação do tamanho das gotas de água nas emulsões foram determinadas à temperatura ambiente (25°C), com o uso do analisador de tamanho de partículas Mastersizer 2000 (Figura 32) da Malvern Instruments operado por software. O princípio de funcionamento do equipamento é o espalhamento de laser através de um dispositivo óptico pelo qual escoava uma amostra de emulsão (Figura 33).



Figura 32 – Analisador de tamanho de partícula Mastersizer 2000

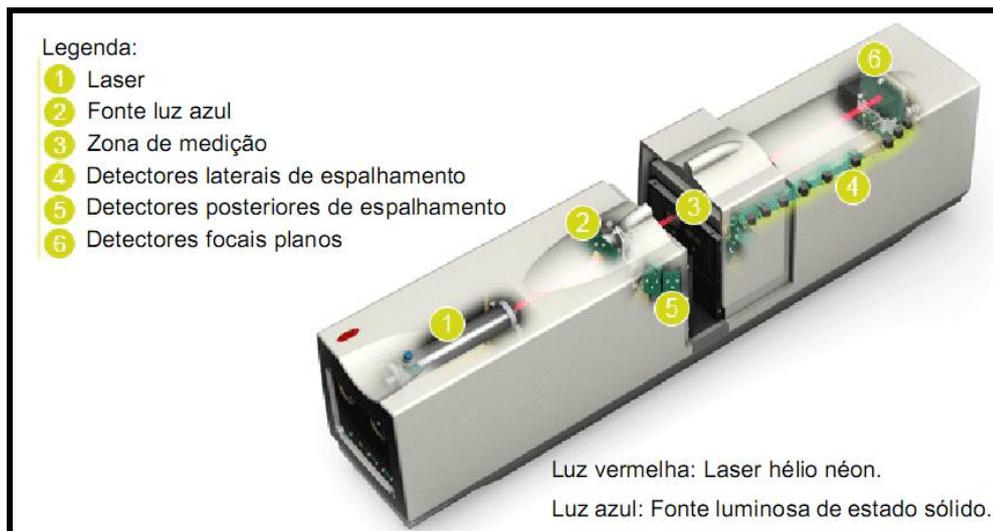


Figura 33 – Detalhes do funcionamento do Mastersizer 2000

Na técnica de difração de laser um feixe de laser é enviado em direção à amostra líquida a ser analisada. Quando o feixe colimado encontra as partículas, parte do laser é difratado e, subseqüentemente, focado, por meio de lentes, nos detectores situados em diferentes ângulos. Como mostrado na Figura 33 os detectores podem ser laterais, posteriores ou focais planos. Quanto menor o tamanho da partícula, maior será o ângulo de difração [86]. A intensidade da luz espalhada em distintos ângulos é relacionada através de teorias da física com a distribuição volumétrica do diâmetro de gotas.

Como as emulsões de petróleo e emulsões de asfaltenos são normalmente escuras e opacas à luz visível, este ensaio requer a diluição da amostra em óleo mineral Spindle para que não haja excessivo espalhamento da luz.

Cerca de 0,1 mL da fase oleosa da emulsão foi adicionada a 200 mL do óleo mineral Spindle, que se encontravam no interior do reservatório de amostra do equipamento. Nesta condição, verifica-se os tipos de fases e valores de índice de refração sugeridos pelo software e o comando para o equipamento realizar o *background* da análise foi acionado. A mistura de óleo mineral e fase oleosa foi removida e, em seguida, mais 200 mL do óleo mineral foram transferidos para o reservatório de amostra e cerca de 0,14 mL da emulsão água-em-óleo foi adicionada ao óleo mineral. Nesta nova condição, o comando para o equipamento realizar a análise foi acionado. A distribuição do tamanho de gotas de água na emulsão foi

quantificada em termos de distribuição volumétrica apresentados graficamente neste trabalho na forma de histogramas. Pelo software do equipamento foi calculada a mediana da distribuição do tamanho de gotas (parâmetro estatístico $D[0,5]$) para cada histograma obtido. A análise baseia-se na metodologia de determinação do tamanho de gotas de água de petróleo por difração de laser [86].

4.3.5.4. Determinação da viscosidade dinâmica das fases oleosas e das emulsões

A quantificação da viscosidade das fases oleosas e das emulsões para o estudo do envelhecimento foi realizada por meio do emprego do viscosímetro DV III Ultra (Figura 18), da Brookfield, com elemento cisalhante *spindle SC 18*. Inicialmente, a temperatura do viscosímetro foi ajustada, aproximadamente 8 mL do fluido foram transferidos para o reservatório de amostra do viscosímetro e o elemento cisalhante *spindle SC 18* foi inserido na amostra. Após a estabilização da temperatura do fluido, a viscosidade dinâmica foi quantificada, pelo emprego do equipamento, na velocidade de rotação do *spindle* em que o torque da rotação sobre o *spindle* apresentasse próximo do valor de 20%. Esta velocidade de rotação do *spindle* foi a mesma empregada na quantificação da viscosidade do petróleo e foi fixada também para a quantificação da viscosidade de todas as fases oleosas e emulsões, para que se tivesse a mesma taxa de cisalhamento imposta sobre o fluido a ser analisado. A viscosidade dinâmica foi quantificada à temperatura de 40°C, ao longo de 60 dias, em intervalos de tempo de 15 dias.

4.3.5.5. Determinação da estabilidade das emulsões

A estabilidade das emulsões foi avaliada por meio da observação da separação de água durante os 60 dias, sem a adição de desmulsificante. Para tanto, 50 mL de cada emulsão foram transferidos para cada tubo de teste de garrafa (Figura 34) e foi quantificada a separação de água ao longo de 60 dias, em intervalos de tempo de 15 dias. A estabilidade das emulsões foi avaliada à temperatura de 40°C, em termos da percentagem de água separada.

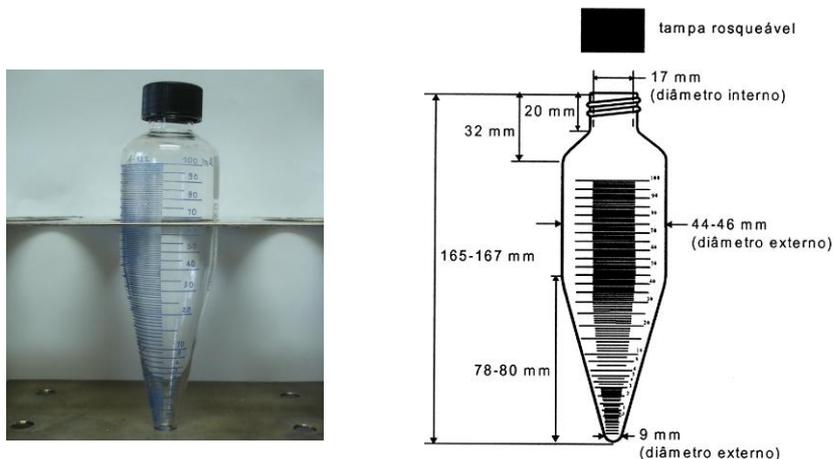


Figura 34 – Tubo graduado de teste de garrafa

4.3.5.6. Ensaios de desemulsificação – teste de garrafa

Os ensaios de desemulsificação foram realizados baseados na metodologia empregada para a avaliação do desempenho de desemulsificantes em petróleos em laboratório [106], na qual se quantifica a água separada da emulsão ao longo do tempo. O índice de separação de água (ISA), que é uma quantificação da eficiência do desemulsificante em promover a separação de fases, foi calculado a partir do emprego da Equação 8.

$$\text{ISA (\%)} = \frac{\sum AS \times (AS / 100)}{n} \quad (8)$$

onde, AS é a percentagem de água separada no tempo de leitura do volume de água separada e n é o número de leituras realizadas de separação de água.

O desempenho do desemulsificante comercial foi avaliado na separação da água da emulsão preparada a partir do petróleo, na dosagem de 100 ppm à temperatura de 40°C. O ensaio de avaliação do desempenho foi realizado da seguinte maneira:

- a. 50 mL da emulsão preparada a partir do petróleo foram transferidas para um tubo de teste de garrafa;
- b. o tubo era imerso no banho líquido circulante, com a temperatura estabilizada em 40°C, deixando-se o tubo no banho durante 30 min;
- c. 5,0 µL da solução do desemulsificante foram adicionados;
- d. O tubo foi retirado do banho e agitado, manualmente, por um minuto;

- e. imediatamente, o tubo foi retornado para o banho, iniciando-se a contagem de tempo, por meio do emprego de cronômetro;
- f. a separação de água foi quantificada ao longo de 30 min, em intervalos de tempo de cinco minutos.

O desempenho do desmulsificante comercial também foi avaliado na desmulsificação das emulsões-modelo. O procedimento empregado foi similar ao usado na avaliação do desempenho do produto na separação de fases da emulsão de petróleo, ou seja, a quantificação da água separada foi feita ao longo de 30 min, à temperatura de 40°C. Porém com as emulsões-modelo outras quantidades de desmulsificante foram testadas. Com isso o produto foi adicionado às seguintes dosagens: 100ppm, 200 ppm, 1000 ppm, 2000 ppm e 4000 ppm.

4.3.5.7. Reometria oscilatória

Para realização dos ensaios de avaliação reológica oscilatória foi utilizado um reômetro de tensão controlada modelo MCR 301 fabricado pela Anton Paar – Physica, Alemanha, equipado com sensor de geometria Double Gap DG 26.7. O reômetro e o sensor utilizados estão mostrados nas Figuras 35 e 36. Este sensor foi escolhido devido à sua elevada superfície de contato que é mais apropriada para caracterizar amostras que apresentam visualmente baixa viscosidade, tal como observado com as amostras de emulsões estudadas nesse trabalho. A aquisição de dados e toda a programação do tipo de ensaio realizado foi feita por microcomputador acoplado ao reômetro, operando o software RheoPlus/32 V2.66. Todos os testes oscilatórios foram realizados à temperatura de 25°C, controlada pela placa peltier do equipamento.



Figura 35 – Reômetro MCR 301



Figura 36 – Sensor Double Gap DG 26.7

Cerca de 100 mililitros de cada amostra das emulsões foram separados em frascos de vidro devidamente identificados, e estocados à temperatura ambiente para a realização dos ensaios ao longo do envelhecimento. Inicialmente a amostra de emulsão foi homogeneizada manualmente, e utilizando-se uma seringa de vidro, foram transferidas alíquotas até o preenchimento do reservatório de amostra do sensor. Operando-se o software do equipamento foram acionados os comandos para posicionamento do sensor na amostra e para inicialização do ensaio. Antes de iniciar a aquisição de dados, o equipamento condicionou a amostra à temperatura de 25 °C (com tolerância de 0,1°C) por 15 min. para estabilização da temperatura da emulsão. Variou-se o valor de tensão de cisalhamento de 0,0001 Pa até 1,0Pa, mantendo-se uma frequência de oscilação constante de 1,0 Hz (6,283 rad/s). Eram

medidos 25 pontos para esta faixa de tensão e, a partir dos resultados obtidos, traçado os gráficos lineares (ou log-log) do módulo complexo (G^*), módulo elástico (G') e módulo viscoso (G'') em função da amplitude de tensão (*shear stress*, τ). Após cada ensaio a amostra era devolvida para o frasco de origem. Os testes foram realizados em duplicata ou até que os últimos dois ensaios apresentassem resultados similares. A maioria dos resultados foi obtida com grande repetibilidade.

Como mencionado anteriormente, a obtenção dos parâmetros reológicos foi feita, com cada emulsão estável formada, em intervalos de 15 dias durante 60 dias.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Primeiramente, são apresentados e discutidos os resultados das caracterizações químicas. Ou seja, os ensaios laboratoriais realizados para elucidação das características químicas do petróleo utilizado no preparo das emulsões, a análise da fração asfáltica extraída do petróleo e as determinações feitas no produto desemulsificante comercial utilizado nas avaliações de estabilidade. Estes ensaios foram realizados com o objetivo de fornecer informações detalhadas sobre os sistemas estudados. Tais dados podem ser úteis para o entendimento do efeito do envelhecimento realizado neste trabalho.

Após esta exposição inicial, serão apresentados e discutidos os resultados referentes à investigação sobre a influência do envelhecimento sobre determinadas propriedades da emulsão preparada a partir do petróleo e sobre as propriedades dos sistemas-modelo de asfaltenos estáveis produzidos em laboratório.

5.1. CARACTERÍSTICAS FÍSICAS E QUÍMICAS DO PETRÓLEO

Foram realizados ensaios laboratoriais com o intuito de quantificar as principais características do petróleo estudado. Os resultados destas caracterizações estão apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 – Características físicas e químicas do petróleo

Propriedade	Valor
Teor de água (% m/m)	0,090
Viscosidade dinâmica (cP, 25 °C)	30,5
Densidade API (°API)	28,3
Saturados (% m/m)	58,4
Aromáticos (% m/m)	26,2
Resinas (% m/m)	14,6
Asfaltenos (% m/m)	0,79
Resinas/asfaltenos	18,5
Teor de níquel (mg/kg)	4
Teor de vanádio (mg/kg)	6

Uma das caracterizações realizadas foi a quantificação do teor de água na amostra de óleo cru e o resultado obtido foi de 0,09% m/m. Esta quantidade de água mostra-se muito pequena, próprio de amostra desidratada. A quantidade de água presente na amostra pode ser considerada desprezível, não interferindo nos resultados obtidos a partir da medição dos volumes de água incorporados à fase oleosa durante os procedimentos experimentais executados neste trabalho.

O valor de densidade API encontrado foi de 28,3 e, segundo a ANP, petróleos cujos valores de densidade API estejam entre 22,3 e 31,1 são classificados como convencionais médios [21]. De acordo com ARNOLD e SMITH [3], trata-se de um óleo não pesado, já que, segundo estes autores, o petróleo é considerado pesado quando apresenta grau API inferior a 20.

Além da densidade e do teor de água, os demais parâmetros contidos na Tabela 4, tais como a quantificação das frações extraídas do petróleo, a razão entre o teor de resinas e asfaltenos e o teor de metais, são relevantes para a caracterização do petróleo e podem ser úteis para elucidação dos sistemas emulsionados estudados nesta dissertação.

5.2. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO ASFALTENO

Os asfaltenos foram extraídos do petróleo pela adição de excesso de n-heptano em quantidade suficiente para a preparação das emulsões-modelo e realização dos ensaios de caracterização. Algumas características químicas dos asfaltenos extraídos do petróleo foram determinadas e estão reunidas na Tabela 5.

Tabela 5 – Características químicas dos asfaltenos

Propriedade	Valor
<Mw> (g/mol)	4430
Carbono total (% m/m)	85,4
Hidrogênio total (% m/m)	8,70
Oxigênio (% m/m)	3,53
Nitrogênio (% m/m)	1,50
Enxofre (% m/m)	0,87
Heteroátomos (m/m %)	5,90
Níquel (mg/kg)	3

Vanádio (mg/kg)	10
-----------------	----

O valor de massa molar ponderal média ($\langle M_w \rangle$) mostrado na Tabela 5 foi determinado por cromatografia de exclusão por tamanho (GPC) na temperatura de 25°C. Como esperado, o valor de massa molar determinado é considerado relativamente elevado, o que confirma a presença de macromoléculas com elevada massa molar na fração asfáltica do petróleo e/ou a possível agregação de moléculas asfálticas devido às suas características anfífilas [83].

O teor de heteroátomos, de 5,9 m/m%, foi calculado pela soma dos teores de oxigênio, nitrogênio e enxofre. Estes átomos, provavelmente, são os constituintes dos grupos funcionais presentes nas moléculas de asfalto. Os grupamentos funcionais juntamente com os metais são apontados por muitos autores como os que mais contribuem para a polaridade característica das moléculas de asfalto, sendo responsáveis inclusive pela precipitação dessas moléculas em meio altamente hidrofóbico [2, 3].

O espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio ($^1\text{H-RMN}$) do asfalto (Figura 37) apresentou picos em aproximadamente 0,85: 0,90: 1,25 e 1,30 ppm, que são típicos de hidrogênios de grupos alifáticos. Além disso, foi observado um pico em 7,25 ppm, de maior deslocamento químico (δ), correspondente, portanto, a núcleos desblindados, que são relativos a hidrogênios aromáticos presentes nas estruturas das moléculas de asfalto [80, 84].

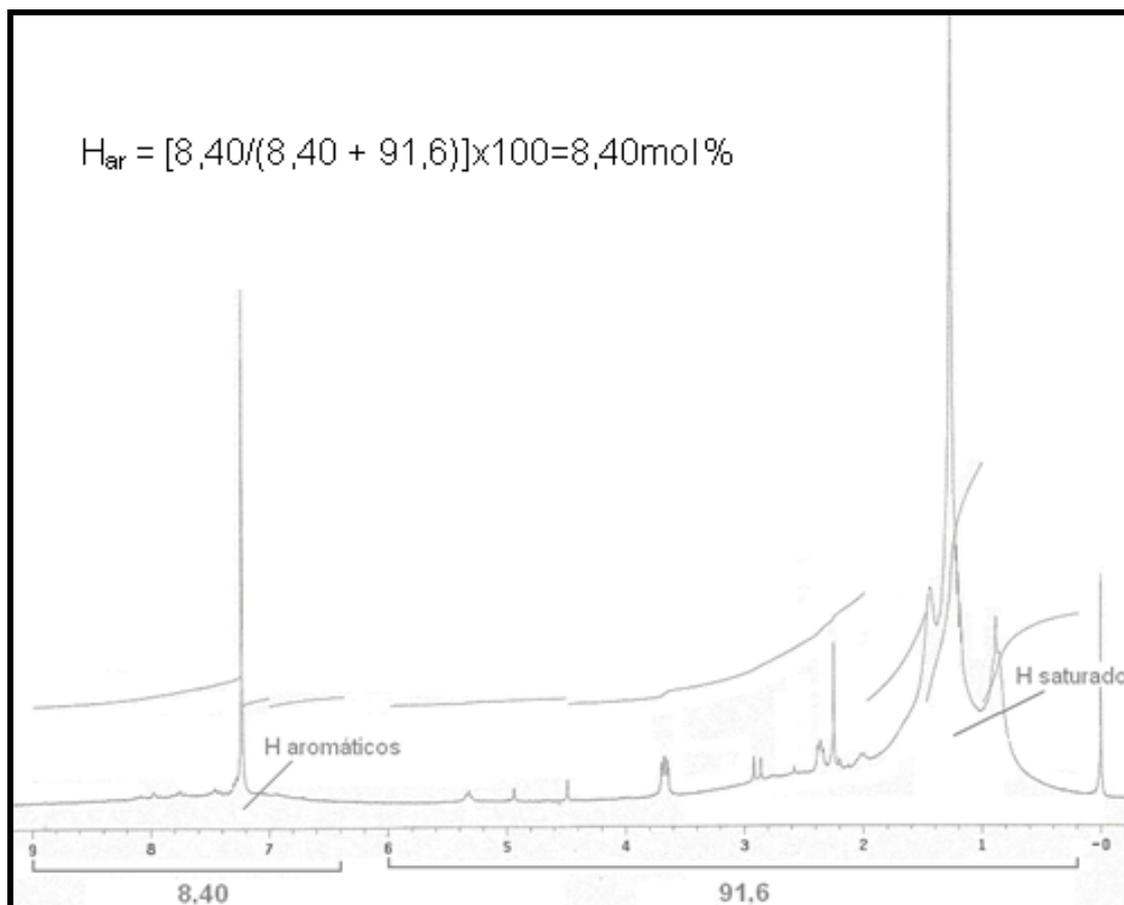


Figura 37 – Espectro de RMN de ^1H dos asfaltenos extraídos do petróleo; H_{ar} = Teor de hidrogênios aromáticos

Assim como possibilitou a constatação da presença de hidrogênios aromáticos e alifáticos, os resultados contidos no espectro permitiram ainda quantificar a porcentagem molar de cada um desses tipos de núcleos atômicos de hidrogênio. O teor de hidrogênios aromáticos foi quantificado a partir da relação entre as áreas dos picos de hidrogênios aromáticos e a área total dos picos. A área correspondente aos hidrogênios aromáticos foi calculada pela integração entre 6,4 e 9 ppm, enquanto que as áreas dos picos de hidrogênios saturados, pela integração da área entre 0,2 e 6 ppm. Assim, o teor de hidrogênios aromáticos na amostra de asfalto (H_{ar}) é de 8,40 mol %.

Na Figura 38 é apresentado o espectro de ressonância magnética nuclear de carbono 13 (^{13}C -RMN) dos asfaltenos. Os picos observados evidenciam a presença de dois tipos de núcleos de átomos de carbono: (1) os associados aos menores deslocamentos químicos, ou seja, núcleos mais blindados, característicos de carbonos alifáticos, e (2) os núcleos menos blindados, como os carbonos

aromáticos, associados a picos observados nas regiões de maiores deslocamentos químicos. Os picos indicativos de carbonos alifáticos foram observados em 36,50; 29,70; 22,80 e 14,20 ppm, enquanto que o pico de carbonos aromáticos, mais pronunciado, foi observado na região de 126,0 ppm.

A integração da região do espectro de RMN de ^{13}C compreendida entre 100 e 180 ppm fornece a área correspondente aos carbonos aromáticos, enquanto que as áreas correspondentes aos carbonos saturados foram integradas entre 0 e 70 ppm. A relação entre a área corresponde aos carbonos aromáticos e a área total fornece o teor de átomos de carbonos aromáticos (C_{ar}) de 54,3 mol %.

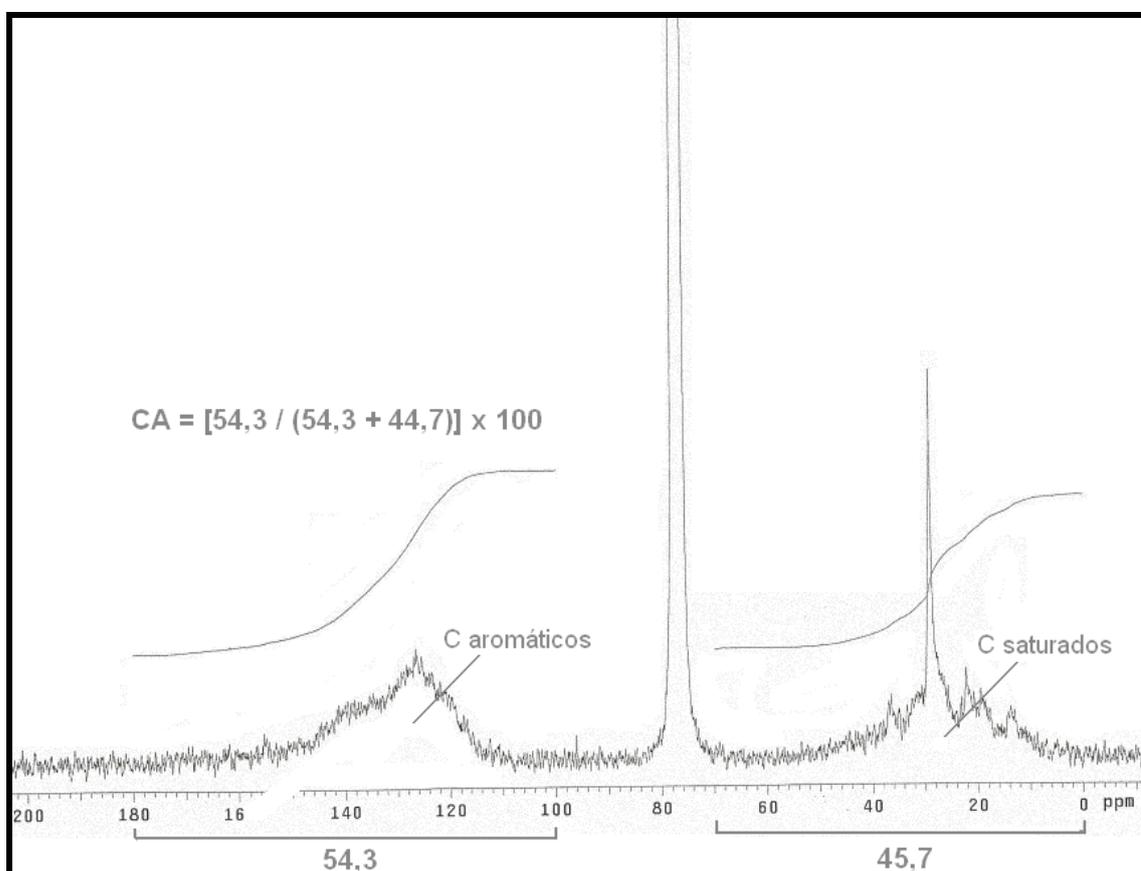


Figura 38 – Espectro de RMN de ^{13}C dos asfaltenos extraídos do petróleo

Os resultados da caracterização química da fração asfáltica extraída do petróleo, contidos na Tabela 5 e nos espectros de RMN das Figuras 37 e 38, indicaram a presença de quantidades quantificáveis de heteroátomos (N, S, O), metais, como Ni e V, e carbonos e hidrogênios saturados e aromáticos em estruturas de elevada massa molar. Estes resultados estão coerentes com aqueles

observados por outros autores [20, 26, 27] e, portanto, os compostos extraídos apresentam semelhanças com a estrutura dos asfaltenos apresentada na revisão bibliográfica (Figura 3, página 23).

5.3. CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DO DESEMULSIFICANTE COMERCIAL

Segundo informações do fornecedor, a formulação do produto químico desemulsificante empregado neste trabalho é basicamente composta de copolímero à base de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno), além de solventes. A composição exata e estrutura dos polímeros empregados são informações industriais sigilosas, entretanto determinações em laboratório permitiram elucidar algumas características químicas do produto comercial utilizado, como apresentado a seguir.

O teor de matéria-ativa do desemulsificante foi determinado em 46,84% m/m, valor este que foi calculado por gravimetria após a evaporação completa do solvente em evaporador rotatório.

Foi obtido o espectro de ^{13}C -RMN da matéria-ativa do desemulsificante (Figura 39) que apresentaram picos característicos de copolímeros que contêm grupamentos de óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) arranjados em blocos em sua cadeia. Os picos em torno de 16ppm são correspondentes aos carbonos do grupo metila (CH_3) da ramificação de óxido de propileno, enquanto que os picos na região de 70-78ppm são relativos aos carbonos dos grupos metilênicos ($\text{CH}_2\text{-O}$) e (CH-O) dos óxidos de etileno e propileno [84].

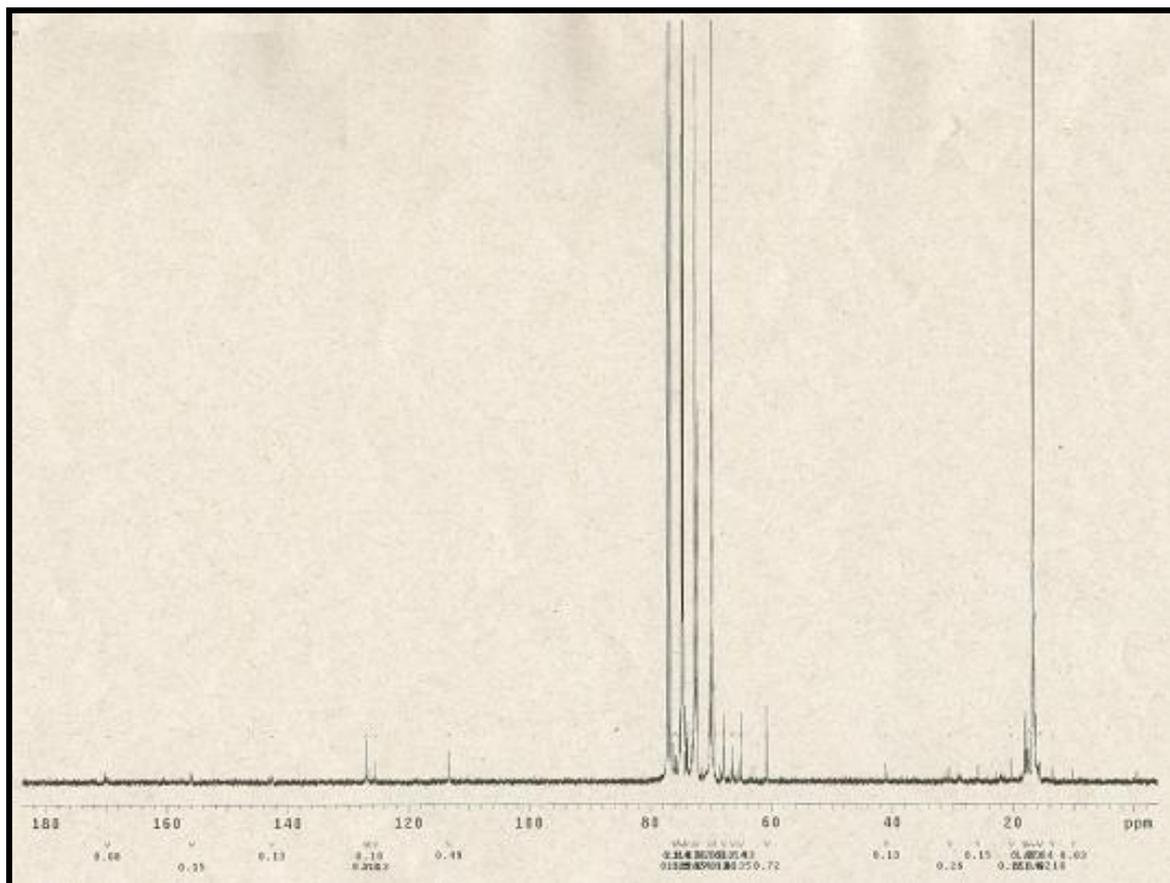


Figura 39 – Espectro de RMN de ^{13}C do desemulsificante comercial

Pela análise quantitativa do espectro de RMN de ^{13}C , obteve-se ainda o valor percentual médio de unidades de óxido de etileno nos copolímeros contidos na amostra que foi de 33 mol%. Consequentemente, este valor corresponde a um teor de PO de 67 mol% e uma razão EO/PO média de 0,49. A relação EO/PO é um importante parâmetro relativo à estrutura dos polímeros tensoativo não iônicos utilizados na formulação dos desemulsificantes, uma vez que quanto maior for a razão EO/PO maior será o caráter hidrofílico da molécula [84].

O resultado de cromatografia de exclusão por tamanho (GPC) da amostra de desemulsificante comercial, apresentado na Figura 40, forneceu os seguintes dados:

- Massa molar numérica média ($\langle M_n \rangle$): 2330 g/mol;
- Massa molar ponderal média ($\langle M_w \rangle$): 11450 g/mol;
- Polidispersão ($\langle M_w \rangle / \langle M_n \rangle$): 4,91

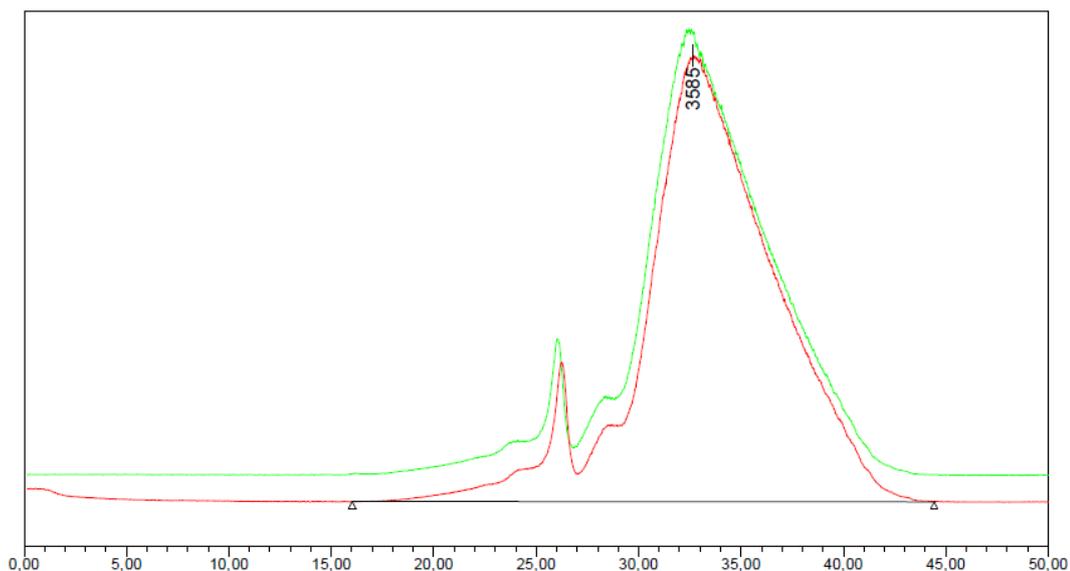


Figura 40 – Curva de GPC do desemulsificante comercial – Tempo de retenção (TR) x Intensidade..

O cromatograma do desemulsificante apresentou picos com tempos de retenção (TR) distintos o que reflete o fato da amostra ser constituída por uma mistura de copolímeros, cada qual com sua dispersão característica. Estes resultados indicam a presença de macroestruturas com diferenças expressivas no tamanho molecular.

Os resultados podem ser interpretados da seguinte maneira: o método de determinação da massa molar empregado, GPC, consiste na permeação de uma amostra através de uma fase estacionária sólida formada por um gel poroso de poliestireno reticulado. Com a permeação do desemulsificante comercial os polímeros de massa molar mais elevada que constituem sua formulação eluiram primeiro, gerando, portanto, o pico com menor TR no cromatograma. Em contrapartida, o pico com maior TR foi gerado pelos polímeros com as menores cadeias, uma vez que são os constituintes que têm um caminho maior a percorrer através dos poros da fase estacionário.

Cabe ressaltar que a utilização de misturas de polímeros como matéria-ativa na formulação dos desemulsificantes é uma prática comumente adotada pelos fabricantes uma vez que efeitos sinérgicos positivos podem ser alcançados combinando duas ou mais moléculas com características químicas diferentes [8].

5.4. EFEITO DO ENVELHECIMENTO EM EMULSÕES DE PETRÓLEO DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados do efeito do envelhecimento em emulsões de petróleo do tipo água em óleo sobre o teor de água, o tamanho das gotas de água, a separação de água, a viscosidade da emulsão e alguns parâmetros da reologia oscilatória.

5.4.1. Considerações sobre as emulsões formadas

Foram preparadas sete emulsões com 40% de água salina em fases oleosas distintas, sendo uma emulsão de petróleo e 6 emulsões-modelo com diferentes composições da fase oleosa e diferentes teores de asfaltenos. As emulsões-modelo preparadas podem ser divididas em dois grupos: emulsões com fases oleosas de composição diferentes, mas contendo o mesmo teor de asfaltenos; e emulsões com a mesma composição de fase oleosa, porém com diferentes teores de asfaltenos. Todas as emulsões preparadas estão apresentadas na Tabela 3 e os aspectos relacionados à composição e formação são discutidos a seguir.

O procedimento de preparo da emulsão de petróleo consistiu em submeter a fase aquosa e o petróleo ao cisalhamento assim como ocorre com os fluidos no reservatório ou nos dutos durante a produção e transporte. A condição de cisalhamento aplicada foi de 10.000 rpm por 3 min. Após a agitação, verificou-se que a água salina ficou retida no petróleo não apresentando separação de fases. O produto resultante da agitação entre petróleo e água foi então denominado de Emulsão 1.

Confirmada a formação da emulsão de petróleo, foram preparados sistemas-modelo a fim de investigar o efeito dos asfaltenos sobre a formação e sobre as propriedades durante o envelhecimento. Na preparação das emulsões-modelo, a fase oleosa foi composta da fração asfáltica extraída do petróleo, da mistura de óleo mineral e heptano, para simular as características apolares do petróleo, e/ou tolueno, para simular o grau de aromaticidade.

Os sistemas-modelo com mesmo teor de asfaltenos foram denominados de Emulsão 2, 3 e 4 e foram obtidas de fases oleosas contendo 0,79% m/m de asfaltenos em respectivamente: (a) 18% de tolueno em óleo mineral; (b) 18% de

tolueno + n-heptano 1:1 v/v em óleo mineral e (c) 40% de tolueno em óleo mineral. O meio com maior grau de aromaticidade é o da Emulsão 4 que contém o maior teor de tolueno. A Emulsão 2 apresenta um grau intermediário de aromaticidade, enquanto que a Emulsão 3 apresenta n-heptano em sua composição e por isso maior caráter alifático. O teor de asfaltenos de 0,79 %m/m foi estabelecido de modo que essas emulsões sintéticas apresentem o mesmo teor de asfaltenos do petróleo (Tabela 4).

As emulsões-modelo sintetizadas com a mesma composição de fase oleosa, porém com diferentes teores de asfaltenos foram denominadas de Emulsão 5, 6 e 7. Os teores de asfaltenos empregados foram respectivamente 0,10%m/m, 0,05%m/m e 0,005%mm dispersos em 18% de tolueno em óleo mineral.

Durante a execução do procedimento de preparo das emulsões-modelo, assim como ocorreu com a emulsão de petróleo, verificou-se que a agitação das fases provocou a incorporação de água na fase oleosa de tal forma que não houve separação de fases após o cisalhamento. Os resultados que serão apresentados posteriormente confirmam que a solução aquosa foi incorporada ao óleo formando gotas com dimensões coloidais, caracterizando a formação de emulsões água em óleo.

Apenas durante a preparação da emulsão com menor teor de asfaltenos, Emulsão 7, observou-se a separação de fases: houve separação imediata de quase toda a solução aquosa, de tal forma que em cinco minutos já havia a separação de 87,5% da água, valor que permaneceu ao longo de 24 h.

A separação de fases das emulsões estáveis produzidas (Emulsão 1 - 6) foi monitorada ao longo de 2 meses em intervalos de 15 dias na temperatura de 40 °C e os resultados estão apresentados na Tabela 6. Verifica-se que não houve separação de fases dois meses após o preparo das emulsões.

Tabela 6 – Porcentagem de separação de fases das emulsões à temperatura de 40 °C durante o envelhecimento

Tempo (dia)	Emulsão 1	Emulsão 2	Emulsão 3	Emulsão 4	Emulsão 5	Emulsão 6
1	0	0	0	0	0	0
15	0	0	0	0	0	0
30	0	0	0	0	0	0
45	0	0	0	0	0	0
60	0	0	0	0	0	0

Estes resultados evidenciam o papel dos asfaltenos na estabilização das emulsões confirmando resultados obtidos por outros autores [14]. Observa-se que a fração asfáltica extraída do petróleo estabilizou as emulsões-modelo uma vez que apenas com o sistema com menor teor de asfaltenos verificou-se uma significativa separação de água. Acredita-se que os componentes da fração asfáltica do petróleo sejam responsáveis pela formação de um filme viscoelástico na interface líquido-líquido impedindo a coalescência das gotas [13, 14]. Mais evidências de que os asfaltenos atuam na interface das gotas serão apresentadas na discussão sobre resultados obtidos nas avaliações de viscosidade dinâmica e na determinação dos parâmetros associados à viscoelasticidade das emulsões.

Além de avaliar a separação de fases natural do sistema, examinou-se o grau de estabilização das emulsões estáveis, quantificando o desempenho de um produto comercial sobre a separação de fases ao longo do envelhecimento. Tais resultados estão discutidos no item 5.4.5.

5.4.2. Efeito do envelhecimento sobre o teor de água e sobre o tamanho de gotas de água

Todas as emulsões foram preparadas dispersando-se 40% de água nas respectivas fases oleosas. Verificou-se uma pequena diferença entre o valor desejado e o obtido experimentalmente, como pode ser observado na Tabela 7 que apresenta os resultados dos ensaios de quantificação do teor de água. Esses erros podem estar associados principalmente à propagação dos erros de medição do volume de água e de fase oleosa durante a execução do procedimento de preparo das emulsões ou devido a evaporação do solventes empregados no preparo das fases oleosas (tais como tolueno e heptano) o que está coerente com o aumento da proporção de fase aquosa. Com relação aos resultados obtidos ao longo do tempo (efeito do envelhecimento), observa-se na Tabela 7 que o teor de água manteve-se estável em todos os casos.

Tabela 7 – Teor de água das emulsões e sua variação temporal

Tempo (dias)	Emulsão 1 (% m/m)	Emulsão 2 (% m/m)	Emulsão 3 (% m/m)	Emulsão 4 (% m/m)	Emulsão 5 (% m/m)	Emulsão 6 (% m/m)
1	41,8	42,6	43,2	44,7	41,8	44,2
15	41,1	42,8	42,6	41,7	42,3	43,3
30	41,5	43,2	43,7	43,8	41,3	43,3
45	41,9	43,5	44,5	45,0	41,7	43,7
60	41,4	42,7	43,3	44,0	40,6	42,3

Ao longo do período de envelhecimento foram realizados também ensaios de difração de laser para quantificação dos tamanhos das gotas de água das emulsões. Os ensaios foram realizados por dois meses em intervalos de 15 dias, sendo o primeiro ensaio realizado no dia em que as emulsões foram produzidas. A distribuição do tamanho de gotas da emulsão (DTG) de petróleo não envelhecida e o gráfico da emulsão com 60 dias de envelhecimento estão apresentados na Figura 41. Os gráficos da distribuição do tamanho de gotas obtidos durante o envelhecimento, da emulsão de petróleo e das emulsões-modelo, estão apresentados no Anexo A.

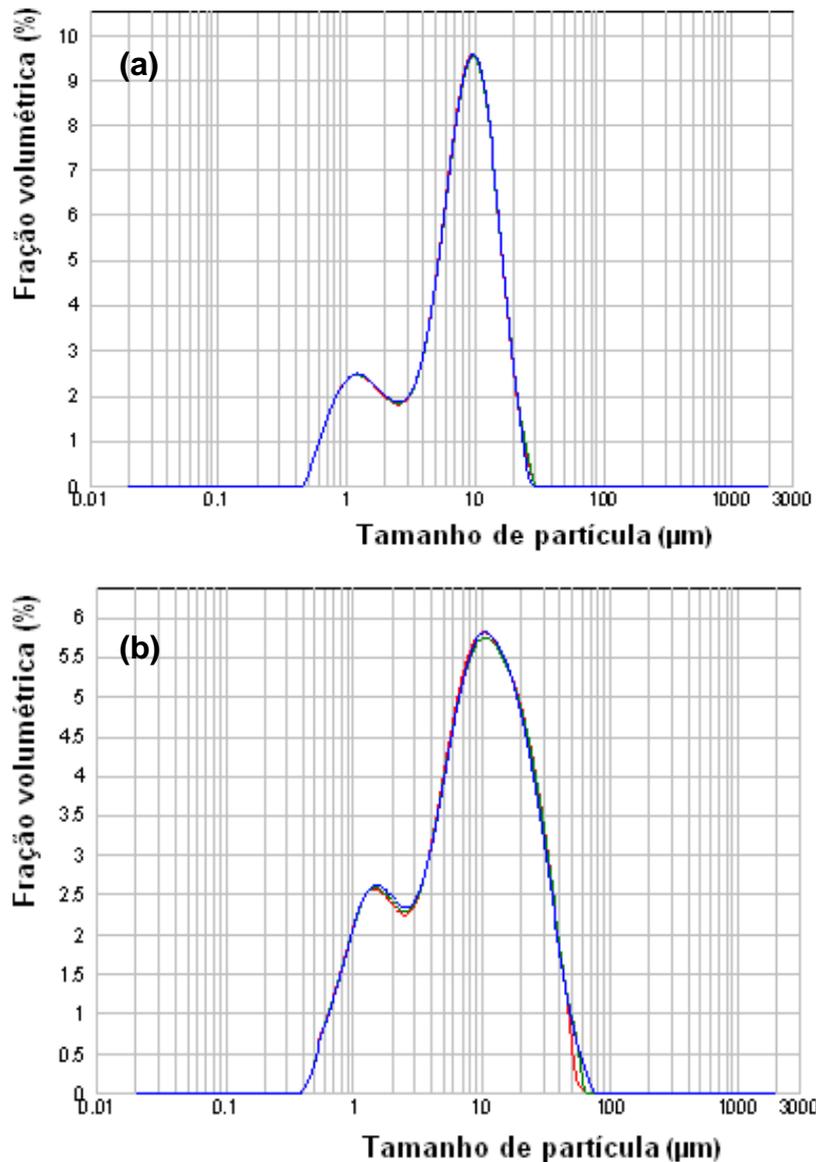


Figura 41 – Distribuição do tamanho de gotas da emulsão de petróleo não envelhecida (a) e com 60 dias de envelhecimento (b).

Como mostrado na Figura 41 os ensaios de determinação do tamanho das gotas das emulsões indicaram que a DTG da emulsão de petróleo não envelhecida apresentou-se próxima a uma distribuição bimodal. Para este sistema disperso a maior frequência de diâmetros ocorre em torno de 10,0 e 1,3 µm correspondendo a aproximadamente 9,5 e 2,5% das observações respectivamente. Com o envelhecimento de 60 dias o perfil do histograma foi mantido praticamente o mesmo, entretanto observa-se um deslocamento da curva de distribuição para a direita, revelando que houve influência do envelhecimento sobre as gotas maiores, reflexo da ocorrência de fenômenos de coalescência e do efeito de maturação de Ostwald

no qual, devido intrínseca instabilidade termodinâmica das emulsões a polidispersão no tamanho de gotas, as gotas maiores tendem a crescer em detrimento às menores [27].

Em relação aos resultados obtidos com as emulsões-modelo, com exceção da Emulsão 6, pode-se dizer que todas apresentaram perfil de distribuição similares e que sofreram muito pouca variação com o envelhecimento. A Emulsão 6 por outro lado apresentou grande variação do seu perfil de distribuição ao longo do tempo uma vez que na emulsão não envelhecida apresentou-se próximo a uma distribuição bimodal e após 60 dias apresentou-se similar ao das demais emulsões-modelo.

Por meio da técnica de difração do laser foi determinada também a mediana da distribuição do tamanho de gotas, expresso em termos do parâmetro estatístico $D[0,5]$, que corresponde ao diâmetro de 50% da população de gotas, ou seja, divide a distribuição obtida exatamente na metade (50% do volume total das partículas encontram-se abaixo deste valor e 50% acima). Os parâmetros calculados em cada um dos histogramas de distribuição estão apresentados na Tabela A.1 (Anexo A), e na Figura 42 é apresentada uma representação gráfica da variação temporal da mediana da DTG da emulsão de petróleo e das emulsões-modelo.

Os tamanhos das gotas extraídos dos histogramas contidos no Anexo A estão mostrados na Figura 42 que apresenta graficamente a variação temporal da mediana da DTG da emulsão de petróleo e das emulsões-modelo com diferentes composições da fase oleosa.

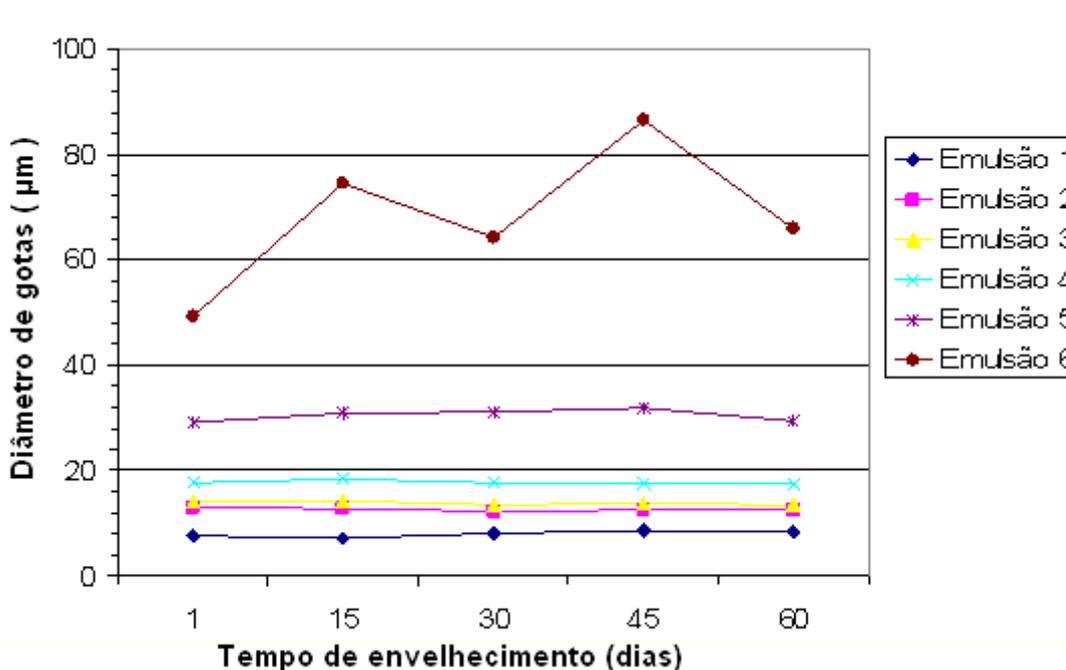


Figura 42 – Mediana (D[0,5]) da distribuição do tamanho das gotas de água em função do tempo de envelhecimento

Os resultados apresentados na Figura 42 mostram que:

- a) A mediana do tamanho de gotas da emulsão de petróleo apresentou-se em aproximadamente 8,0 μm , permanecendo praticamente constante ao longo dos 60 dias de análise, ou seja, não houve grande influência do tempo sobre este parâmetro nos ensaios realizados com a Emulsão 1.
- b) Os sistemas-modelo preparados com fases oleosas de diferentes polaridades, mas contendo o mesmo teor de asfaltenos que o determinado no óleo cru (Emulsões 2, 3 e 4), apresentaram medianas próximas às obtidas com a emulsão de petróleo e também não sofreram influência do envelhecimento. Observa-se ainda que, apesar de próximos, o tamanho das gotas da Emulsão 4 apresentou-se um pouco superior ao das Emulsões 2 e 3.
- c) Nos sistemas-modelo preparados com fases oleosas com diferentes teores de asfaltenos (Emulsão 2, 5 e 6), observa-se que com o aumento do teor de asfaltenos verifica-se uma diminuição do diâmetro de gotas. A Emulsão 6, por exemplo, produzida com menor teor de asfaltenos, foi a que apresentou o maior diâmetro de gotas.
- d) As emulsões-modelo (emulsões 2, 3, 4 e 5) não sofreram grande influência do envelhecimento. Ao passo que, os resultados da emulsão-modelo 6 evidenciam uma clara variação do diâmetro de gotas com o tempo: os valores obtidos com a Emulsão 6 envelhecida foram superiores aos resultados obtidos com esse mesmo sistema no dia em que foram preparadas. Observou-se também flutuação dos resultados obtidos com a Emulsão 6, ou seja, em alguns casos a variação entre dois períodos subsequentes representou um aumento

do tamanho das gotas enquanto em outros casos representou uma diminuição.

Os ensaios de determinação do tamanho de gotas mostraram que a emulsão de petróleo apresentou medianas $D[0,5]$ da ordem de micrômetros, que é o tamanho típico das gotas de água em emulsões do tipo água em petróleo [9]. Apesar de ter sido observado um deslocamento da curva de distribuição, o perfil da curva e a mediana da distribuição não sofreram grande variação com o tempo. As emulsões 2, 3, e 4, produzidas pelo mesmo método de dispersão, com mesmo teor de água e mesmo teor de asfaltenos, apresentaram comportamento semelhante ao observado com a emulsão de petróleo: as medianas da distribuição do tamanho de gotas obtido apresentaram-se da mesma ordem de grandeza e próximos aos da emulsão de petróleo, entretanto não evidenciaram mudanças provocadas pelo envelhecimento. Observa-se que o efeito do envelhecimento sobre os histogramas de distribuição das emulsões-modelo foram ainda menos significativo, que é um indicativo de maior estabilização destes sistemas.

Os resultados das emulsões-modelo com mesmo teor de asfaltenos não foram exatamente os mesmos muito provavelmente por apresentarem distintas composições. A Emulsão 4, por exemplo, foi a que apresentou o maior diâmetro de gotas entre as emulsões com mesmo teor asfaltenos devido à elevada proporção de tolueno, solvente de baixa viscosidade, que propicia maiores taxas de coalescência e maior velocidade de difusão das gotas na fase externa durante a aplicação do cisalhamento, resultando, portanto em maior tamanho final das gotas [52]. As emulsões com maior teor de asfaltenos apresentaram os menores tamanhos de gotas, muito provavelmente pela maior concentração de asfaltenos na interface água-óleo que contribuiu para formação de filmes mais rígidos e resistentes dificultando a coalescência das gotas.

A Emulsão 6 foi a que sofreu maior influência do envelhecimento e maior flutuação dos resultados, apresentando incremento do tamanho de gotas com o tempo, muito provavelmente devido à baixa resistência do filme interfacial que é formado por baixa concentração de asfaltenos e que se apresenta incapaz de impedir o rompimento e, posterior, crescimento das gotas com o passar do tempo. Além disso, os resultados obtidos com os sistemas com baixa concentração de asfaltenos estão provavelmente mais sujeitos às interferências do método de

análise, o que explica a flutuação nos resultados de tamanho de gotas. O aumento do tamanho de gotas das emulsões com o tempo reflete a instabilidade natural dos sistemas dispersos. A extensão do aumento do tamanho de gotas está relacionada com a concentração dos agentes emulsificantes e com a capacidade dessas espécies em reduzir os efeitos de coalescência [52].

5.4.3. Efeito do envelhecimento sobre a viscosidade dinâmica das emulsões e das fases oleosas

Os ensaios de viscosidade dinâmica (μ) das fases oleosas e das emulsões foram executados no dia em que as emulsões foram preparadas e nos dias subsequentes. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 43 juntamente com as curvas que melhor ajustam os pontos experimentais por regressão linear (linhas contínuas mostradas na figura). Os coeficientes angulares das retas (α) estão apresentados na Tabela 8.

A variabilidade dos valores de viscosidade com o envelhecimento foi analisada por meio do ajuste linear dos pontos experimentais, onde se espera que um conjunto de valores constantes ao longo tempo ajuste-se a uma reta com coeficiente angular igual ou próximo de zero.

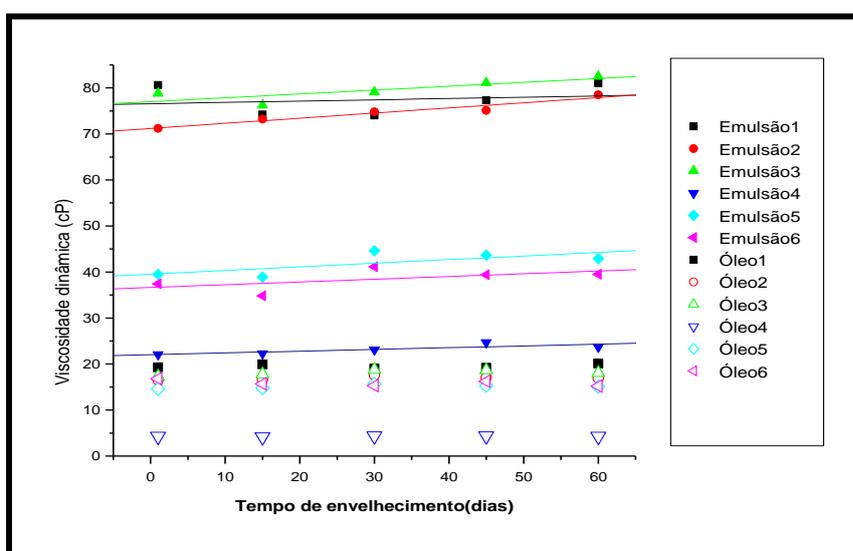


Figura 43 - Variação temporal da viscosidade dinâmica a 40 °C. As linhas contínuas representam as retas obtidas por regressão linear dos pontos experimentais. Óleo significa a fase oleosa correspondente das emulsões

Tabela 8 – Coeficientes angulares das retas obtidas por regressão linear

Sistema	Fase oleosa	Emulsão
Emulsão 1	0,006	0,028
Emulsão 2	0,008	0,111
Emulsão 3	0,017	0,084
Emulsão 4	0,001	0,038
Emulsão 5	0,010	0,078
Emulsão 6	0,000*	0,060

*Desprezando o primeiro ponto da fase oleosa.

Pela análise dos resultados da Figura 43 e da Tabela 8 observa-se que:

- a) Os valores de viscosidade de todas as fases oleosas foram similares entre si, com exceção da viscosidade da fase oleosa 4, que apresentou menor valor de viscosidade devido ao elevado teor de tolueno (solvente menos viscoso). Os valores ligeiramente mais baixos obtidos para as fases oleosas 5 e 6 em relação às fases 1, 2 e 3 estão associados, provavelmente, à menor quantidade de asfaltenos, o que contribui para uma discreta redução da resistência ao fluxo.
- b) As viscosidades das fases oleosas não sofreram influência significativa do envelhecimento, por isso as curvas de ajuste dos valores de viscosidade das fases oleosas apresentaram coeficientes angulares muito próximos de zero. Observa-se também que esses coeficientes apresentaram-se inferiores aos coeficientes dos respectivos sistemas emulsionados.
- c) Como esperado, os valores de viscosidade dinâmica dos sistemas emulsionados foram maiores que os obtidos com as fases oleosas puras, além disso, variaram significativamente entre si. Os valores obtidos com as emulsões, e as variações em função dos diferentes teores de asfaltenos e diferentes composições do meio dispersante, parecem seguir a mesma tendência observada na análise dos

resultados das fases oleosas, porém apresentaram diferenças bem mais acentuadas.

- d) Entre as emulsões produzidas com a mesma composição de fase oleosa e diferentes teores de asfaltenos (Emulsões 2, 5 e 6), apresentaram maior viscosidade aquelas preparadas com maior teor de asfaltenos. A ordenação considerando a viscosidade é a mesma considerando a concentração de fração asfáltica nas emulsões: $\mu_{\text{Emulsão2}} > \mu_{\text{Emulsão5}} > \mu_{\text{Emulsão6}}$. Este efeito de aumento de viscosidade devido ao aumento de concentração de asfaltenos mostrou-se um fenômeno mais evidente com as emulsões, ou seja, mais pronunciado na presença de fase aquosa, uma vez que, como comentado no item anterior, independentemente da concentração de asfaltenos as fases oleosas com mesma composição apresentaram valores de viscosidade muito próximos e diferenças muito menos perceptíveis.
- e) Em nenhum dos sistemas estudados os valores experimentais evidenciaram grande variação com o tempo (a maior variação percentual entre o 1º e o 60º dia foi em torno de 10%). Entretanto a análise das curvas do ajuste linear dos pontos experimentais das emulsões revela uma ligeira inclinação positiva evidenciando a tendência a incremento da viscosidade com o tempo. Os coeficientes angulares das curvas foram sempre positivos e superiores aos das respectivas fases oleosas.

Apesar do aumento de viscosidade com o envelhecimento, a variação observada ao longo de dois meses foi muito pequena. Os resultados sugerem que a extensão do efeito do envelhecimento sobre a viscosidade depende da natureza do óleo cru, uma vez que efeitos mais pronunciados já foram publicados na literatura para sistemas produzidos com outros petróleos, como os resultados publicados por Ramalho [18], que mostraram um incremento de viscosidade aparente a 60°C e a 25°C superior a 200% e 500%, respectivamente.

A análise dos coeficientes angulares das retas que melhor ajustam os pontos experimentais por regressão linear revela que o incremento de viscosidade com o

tempo ocorre mais expressivamente com as emulsões do que com suas fases oleosas. Provavelmente o pequeno aumento de viscosidade com o tempo possui relação com a presença de fase aquosa, e com a adsorção e organização dos asfaltenos na interface.

5.4.4. EFEITO DO ENVELHECIMENTO SOBRE PARÂMETROS REOLÓGICOS ASSOCIADOS À VISCOELASTICIDADE DAS EMULSÕES

Emulsões normalmente apresentam comportamento reológico entre sólidos ideais (Hookeanos) e líquidos ideais (Newtonianos), ou seja, comportamento típico de materiais viscoelásticos. A fim de melhor caracterizar e avaliar a viscoelasticidade das emulsões formadas, foram determinados por meio de testes oscilatórios o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e o módulo complexo (G^*), variando-se a amplitude de tensão de 0,0001 a 1 Pa e mantendo-se a frequência constante em 1 rad/s.

O estudo do efeito do envelhecimento sobre os parâmetros reológicos associados à viscoelasticidade das emulsões está apresentado em dois subtópicos: a) caracterização reológica das emulsões não envelhecidas (tópico 5.4.4.1) e o b) estudo da variação destes parâmetros com o tempo (tópico 5.4.4.2).

5.4.4.1. Avaliação reológica das emulsões não envelhecidas

Os resultados obtidos com os ensaios executados no dia em que as emulsões foram preparadas, isto é, emulsões não envelhecidas, estão mostrados na Figura 44. Os parâmetros reológicos são apresentados em função da amplitude de tensão, sendo os valores de G^* mostrados na Figura 44a e os valores de G' e G'' na Figura 44b. São apresentados os resultados para as Emulsões 1, 2, 3, 4 e 5.

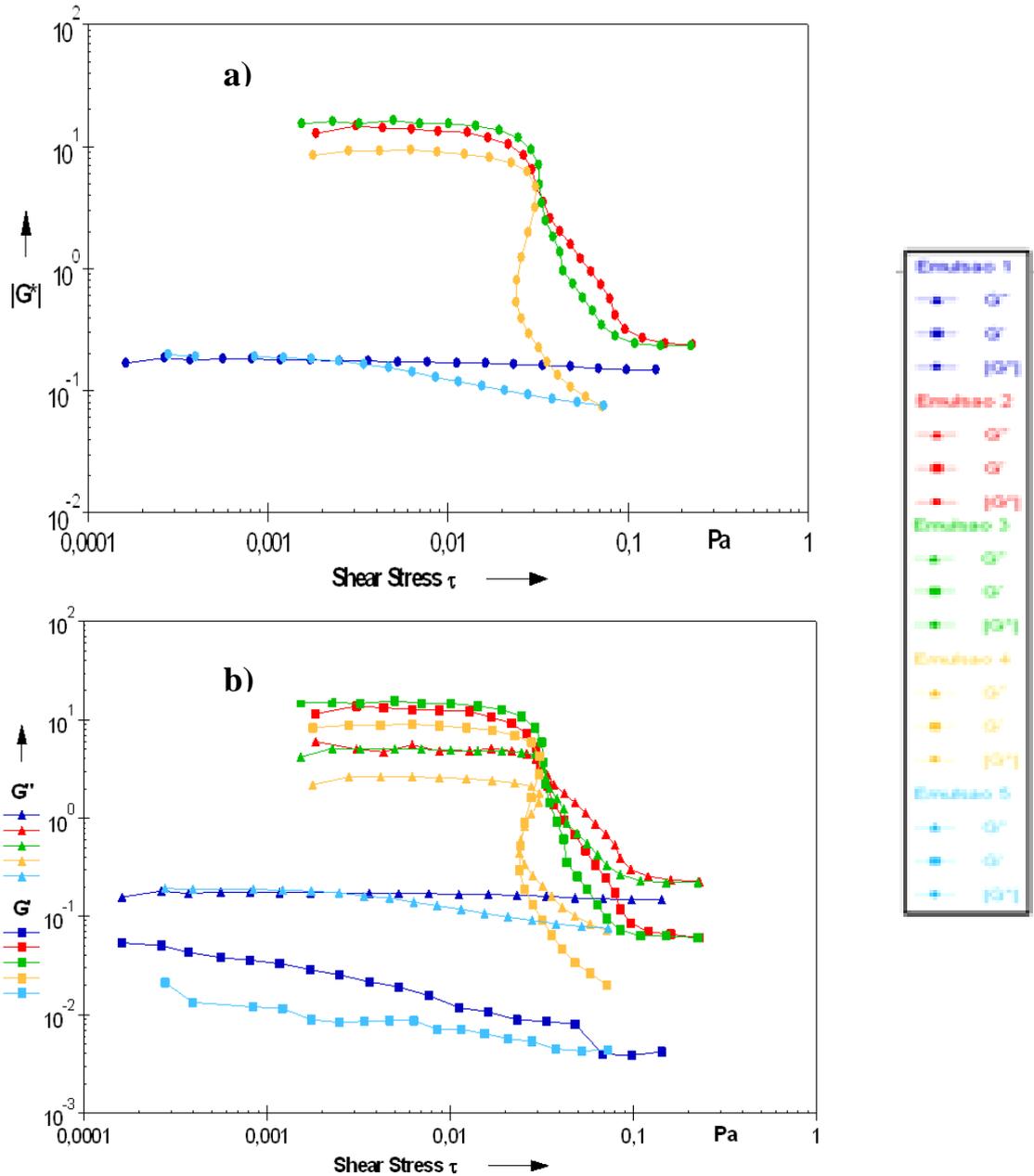


Figura 44 – Curvas de módulo a 20°C das emulsões 1, 2, 3, 4 e 5 não envelhecidas. Amplitude de tensão (*shear stress*) de 0,001 a 1 Pa e frequência angular constante e igual a 1 rad/s: (a) módulo complexo - G^* e (b) módulo de armazenamento - G' e módulo de perda - G''

Não foram realizados ensaios de avaliação reológica com a Emulsão 6 não envelhecida devido à indisponibilidade do instrumento de medição para a realização da análise. Esse sistema foi, portanto, ensaiado apenas a partir do 15º dia para o estudo do envelhecimento como será discutido posteriormente.

Os resultados das emulsões não envelhecidas evidenciam o efeito do teor de asfaltenos e da composição da fase oleosa sobre a estrutura interna das emulsões.

Observa-se que, entre as emulsões modelo, a emulsão com menor teor de asfaltenos (Emulsão 5) apresentou os menores valores de módulo complexo e valor de módulo de armazenamento inferior ao módulo de perda, caracterizando estruturas internas menos elásticas, muito provavelmente devido a menor quantidade de material depositado na superfície das gotas. Segundo Derkach, a camada de tensoativos adsorvidos nas interfaces líquido-líquido gera um gradiente de tensão durante o cisalhamento da emulsão, resultante do aumento do componente elástico (G') no módulo complexo (G^*) [93].

As emulsões-modelo com o mesmo teor de asfaltenos (Emulsões 2, 3 e 4) apresentaram curvas similares, com módulo complexo dependente da amplitude de tensão acima de aproximadamente 0,03 Pa e caráter elástico mais pronunciado que o viscoso ($G' > G''$ em baixos valores de amplitude de tensão). Observa-se ainda que os valores de módulo complexo, na região linear da curva, apesar de muito próximos, revelam o efeito da composição sobre o comportamento reológico, pois os menores valores de G^* foram obtidos com a emulsão cuja fase oleosa foi preparada com maior proporção de tolueno (Emulsão 4), devido ao maior grau de aromaticidade. Por outro lado, a emulsão com meio dispersante mais apolar (Emulsão 3) apresentou maior valor de módulo na região linear da curva, indicando sistemas mais elásticos. Em meio dispersante com maior grau de aromaticidade, os asfaltenos estão mais solvatados e as interações com a superfície das gotas são menos efetivas, resultando em sistemas com menores valores de módulo elástico [14, 13, 16].

A emulsão de petróleo (Emulsão 1) não envelhecida apresentou comportamento reológico diferente do observado com as emulsões-modelo preparadas com o mesmo teor de asfaltenos quantificado no petróleo. Na Emulsão 1 o perfil reológico é diferenciado, os valores de G^* são menores e independentes da amplitude de tensão, e o comportamento elástico é menos pronunciado, uma vez que os valores de G'' são maiores que os de G' . Por outro lado, a Emulsão 5, preparada com apenas ~13% do teor de asfaltenos quantificado no petróleo, apresentou o perfil reológico mais similar ao da emulsão de petróleo. Estes resultados indicam que o meio dispersante da emulsão de petróleo é menos favorável à adsorção de agregados na interface das gotas. Com isso, apenas uma porção do teor total de asfaltenos contido no petróleo contribuem para o

enrijecimento do filme interfacial, fazendo com que o perfil reológico assemelhe-se ao do sistema-modelo com menor teor de asfaltenos.

5.4.4.2. Efeito do envelhecimento sobre os parâmetros reológicos

Para estudar o efeito do envelhecimento, além da caracterização reológica das emulsões não envelhecidas, os parâmetros reológicos foram quantificados também por um período de 60 dias após o preparo das emulsões, em ensaios subsequentes executados em intervalos de 15 dias. As curvas do módulo complexo em função da amplitude de tensão estão apresentadas na Figura 45.

Nas curvas de G' e G'' em função da amplitude de tensão, como apresentado no Anexo B, observa-se que em nenhuma das emulsões houve mudança na relação entre os módulos com o envelhecimento. Para todos os ensaios realizados ao longo do tempo foi mantida a mesma relação observada na Figura 44, ou seja, o valor de G'' é superior ao de G' apenas na Emulsão 1 e na Emulsão 5.

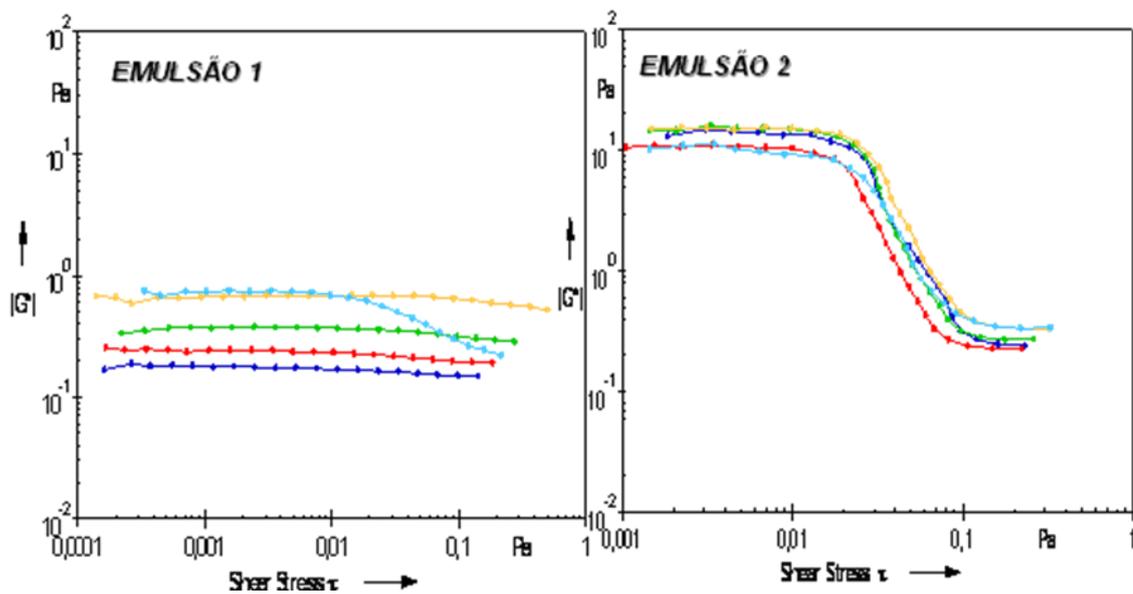


Figura 45a – Emulsão não envelhecida (-●-) e efeito do envelhecimento 15 (-●-), 30 (-●-), 45 (-●-) e 60 (-●-) dias após o preparo das emulsões 1 e 2.

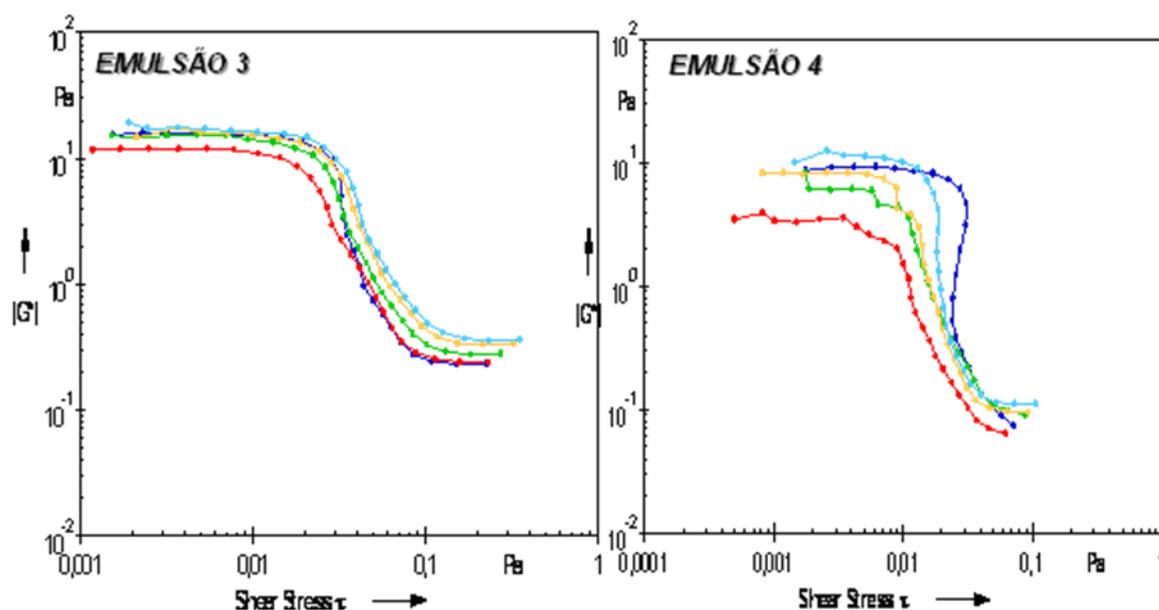


Figura 45b – Emulsão não envelhecida (-●-) e efeito do envelhecimento 15 (-●-), 30 (-●-), 45 (-●-) e 60 (-●-) dias após o preparo das emulsões 3 e 4.

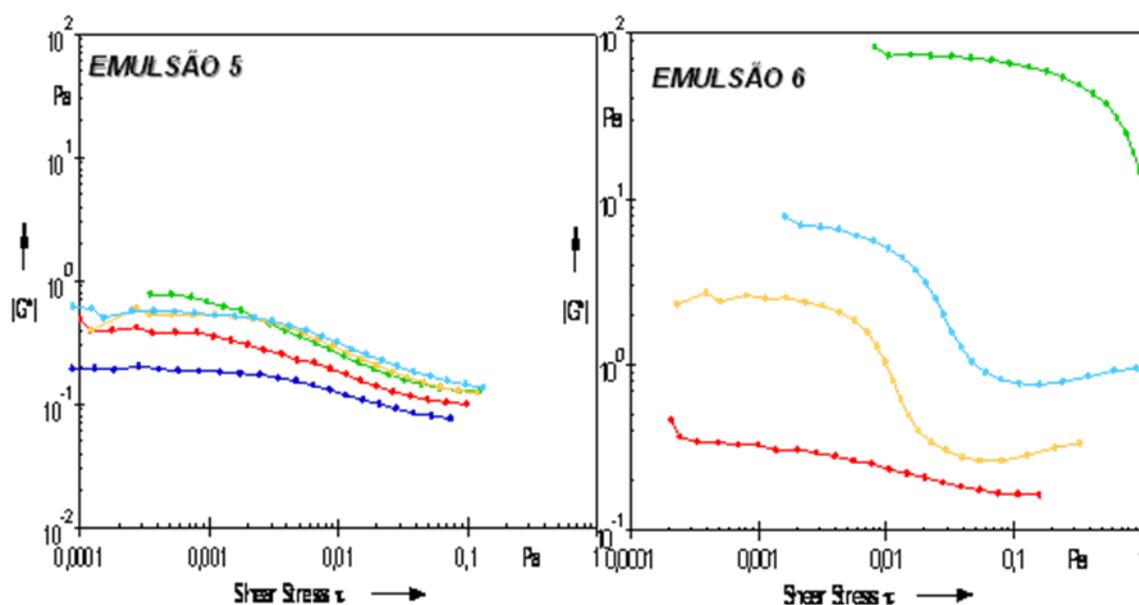


Figura 45c – Emulsão não envelhecida (-●-) e efeito do envelhecimento 15 (-●-), 30 (-●-), 45 (-●-) e 60 (-●-) dias após o preparo das emulsões 5 e 6.

Pela análise dos dados contidos na Figura 45, verifica-se que:

- A emulsão de petróleo (Emulsão 1) apresentou variação significativa do módulo complexo com o envelhecimento. Observa-se, com o passar do tempo, um deslocamento gradativo da curva de módulo complexo, resultando em valores

maiores de G^* . Além disso, no 60^o dia a curva de G^* apresenta um valor de tensão limite de escoamento quando a amplitude de tensão é de aproximadamente 0,01Pa. Neste ponto inicia-se uma região não linear de viscoelasticidade e o módulo complexo diminui com o aumento da amplitude de tensão.

- b) As emulsões-modelo com mesmo teor de asfaltenos (Emulsões 2, 3 e 4) sofreram menor influência do envelhecimento que a emulsão de petróleo. Todas as curvas obtidas durante o envelhecimento das Emulsões 2 e 3 apresentaram o mesmo perfil e valores muito próximos. O sistema-modelo Emulsão 4 foi o que sofreu, entre os sistemas com mesmo teor de asfaltenos, maior influência do envelhecimento, muito provavelmente devido ao elevado grau de aromaticidade do meio dispersante que possui mais interação com asfaltenos fazendo com a migração dessas espécies para a superfície ocorra de forma gradual, em um período de tempo maior.
- c) A Emulsão 5 apresentou baixos valores de G^* e sofreu efeito do envelhecimento que provocou o deslocamento da curva para valores maiores de módulo. Os valores de módulo complexo, o comportamento reológico ($G' < G''$ conforme Figura 44) e o efeito do envelhecimento foram os mais similares aos obtidos com emulsão de petróleo, entre todos os sistemas analisados.
- d) Os resultados obtidos com a Emulsão 6 exibiram uma grande flutuação e variações resultantes do envelhecimento. Como discutido anteriormente este sistema foi o único que apresentou grande variação do tamanho das gotas com o tempo. Devido ao baixo teor de asfaltenos, as gotas formadas neste sistema estão mais instáveis e tendem a coalescer com o tempo, influenciando os valores dos parâmetros reológicos da emulsão.
- e) Especialmente na Emulsão 4, verifica-se que os valores de G^* no primeiro dia de ensaio se apresentaram superiores aos obtidos após determinado período de envelhecimento. A explicação desses resultados exige outras avaliações que não foram realizadas neste trabalho, como a avaliação do efeito da metodologia e da manipulação da amostra nos ensaios reológicos. Apesar da reometria oscilatória

ser considerada um ensaio não destrutivo [92], os resultados indicam que a manipulação das amostras pode influenciar os resultados obtidos, sobretudo nos sistemas menos estáveis.

A avaliação do efeito do envelhecimento sobre o comportamento reológico mostra que a emulsão de petróleo apresentou menores valores de módulo complexo e sofreu mais influência do envelhecimento que os sistemas-modelos preparados com mesmo teor de asfaltenos. Os menores valores dos parâmetros reológicos indicam provavelmente que as emulsões de petróleo foram formadas com filmes interfaciais inicialmente menos resistentes, que, com o passar do tempo, recebem mais agregados que contribuem para o enrijecimento do filme e incremento do módulo complexo da emulsão. Além disso, o perfil reológico da emulsão de petróleo envelhecida, quando comparado com este mesmo sistema em menores períodos de envelhecimento, apresenta maior evidência da formação de uma estrutura tridimensional na interface das gotas. Ou seja, a curva após 60 dias de envelhecimento apresenta um ponto de tensão limite de escoamento que pode ser associado à desestruturação e reorganização das macromoléculas presentes na camada interfacial, contribuindo para a diminuição do módulo de perda com o aumento da amplitude de tensão [93].

A menor influência do envelhecimento sobre o comportamento reológico das emulsões-modelo com o mesmo teor de asfaltenos é devido, provavelmente, à diferença de interação da fase dispersante com os asfaltenos. O meio dispersante nos sistemas-modelo favorece a formação de filmes interfaciais mais elásticos em curtos períodos de envelhecimento, ocorrendo pouca mudança estrutural com o tempo.

É importante ressaltar que a emulsão de petróleo, com 60 dias de envelhecimento, apresentou perfil reológico similar ao do sistema-modelo produzido com menor teor de asfaltenos (Emulsão 5), que também sofreu efeito significativo do envelhecimento. Estes resultados sugerem que provavelmente existem similaridades entre as estruturas internas desses sistemas. Presume-se, portanto, que na Emulsão 1, apesar da maior quantidade de asfaltenos contida no petróleo, apenas uma pequena porção destes é adsorvida na interface, o que justifica os baixos valores de módulo complexo e a predominância do comportamento viscoso em relação ao elástico. Provavelmente no petróleo as macromoléculas de asfaltenos

possuem mais interação com o meio solvente que nos sistemas-modelo. Os principais componentes do meio solvente que tendem a manter os asfaltenos dispersos são a fração aromática e a fração resinas. Segundo Spiecker e colaboradores [51] as resinas contribuem para a solubilização ou solvatação dos asfaltenos e seus agregados, como consequência da interação com porções polar e aromática de suas moléculas. Os resultados de caracterização do petróleo apresentados no tópico 5.1 (Tabela 4) revelam uma elevada razão entre o teor de resinas e asfaltenos, o que está coerente com o resultado observado. Outra evidência de que os agregados de asfaltenos sofrem grande interação com o meio são os resultados obtidos com as emulsões com mesmo teor de asfaltenos, em que se observa que o maior efeito do envelhecimento foi sobre os parâmetros reológicos da Emulsão 4, sistema emulsionado produzido a partir de fase oleosa com condições mais favoráveis de solvência aos asfaltenos .

5.4.5. Efeito do envelhecimento sobre desempenho do desemulsificante na separação de fases

Como discutido anteriormente, os sistemas de 1 a 6 formaram emulsões relativamente estáveis, de tal forma que não se verificou aparecimento natural de uma camada de água livre durante pelo menos dois meses após o preparo das emulsões. Neste tópico, a estabilidade das emulsões formadas será melhor avaliada, uma vez que serão apresentados e discutidos os resultados dos ensaio de desemulsificação que visam monitorar a separação de fases das emulsões mediante a adição de produto químico.

Primeiramente, avaliou-se o desempenho do desemulsificante comercial de natureza polimérica na separação de fases das emulsões de petróleo não envelhecidas. Adicionou-se 100ppm do produto à emulsão preparada a partir do petróleo e a ação do produto foi avaliada na temperatura de 40°C durante 30 min., sendo que a separação de fases foi monitorada em intervalos de 5 minutos. O resultado obtido com a Emulsão 1 não envelhecida está apresentado na Tabela 9. O desemulsificante comercial à base de copolímero de PEO-b-PPO selecionado foi adequado para observar a separação de fases ao longo do tempo de 30 minutos da emulsão de petróleo preparada. Ocorreu um aumento progressivo da porcentagem

de água separada desde 5 min. (40%) até 15 min. (90%), evidenciando que a eficiência máxima desse sistema desemulsificante, para a emulsão em teste, foi de 90 %, uma vez que esta foi a porcentagem máxima obtida desde 15 até 30 min. de ensaio.

Posteriormente, para avaliação do efeito do envelhecimento sobre a separação de fases das emulsões de petróleo, os ensaios de desemulsificação foram repetidos nas mesmas condições em intervalos de 15 dias durante 60 dias. A porcentagem de separação de fases e o índice de separação de água (ISA, calculado pelo emprego da Equação 8 tópico 4.3.5.6) estão apresentados na Figura 46 que evidência a variação dessas propriedades com o tempo.

Tabela 9 – Desempenho do desemulsificante comercial na separação de água da emulsão de petróleo com 40% de água (Emulsão 1 não envelhecida)

Água separada (%)					
5 min	10 min	15 min	20 min	25 min	30 min
40,0	85,0	90,0	90,0	90,0	90,0

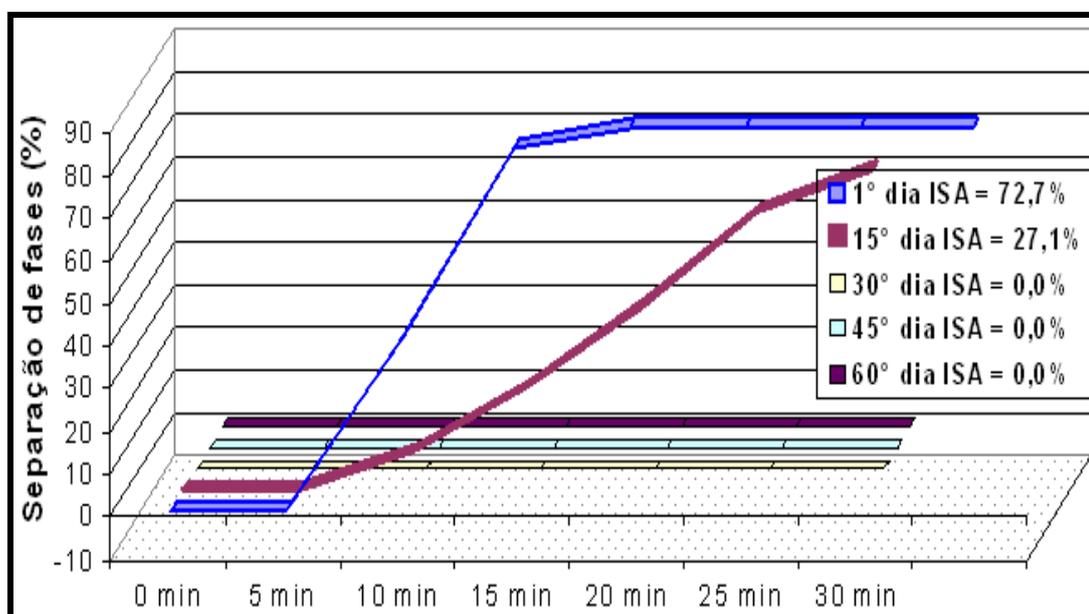


Figura 46 – Porcentagem de separação de fases e índice de separação de água (ISA) em função do tempo de análise da emulsão de petróleo (Emulsão 1) contendo desemulsificante para diferentes dias de envelhecimento.

A avaliação da ação do desemulsificante comercial na desestabilização das emulsões-modelo consistiu em observar a separação de fases por um período de 30 min, a 40°C, mediante a adição do desemulsificante comercial nas dosagens de 100, 200, 1000, 2.000 e 4.000 ppm. O procedimento empregado foi similar ao seguido na execução dos ensaios de desemulsificação da emulsão preparada a partir do petróleo, entretanto, com as emulsões-modelo não se verificou separação de água em nenhum dos ensaios realizados, nem mesmo com as emulsões não envelhecidas.

Dos dados contidos na Tabela 9, Figura 46 e dos resultados referentes à desestabilização das emulsões-modelos verifica-se que:

- a) O desemulsificante foi eficiente na separação de fases da emulsão de petróleo não envelhecida. Verificou-se no ensaio realizado no dia que a emulsão foi preparada que, após 15 min da adição do desemulsificante, 90 % de água já havia sido separada. Os resultados da Tabela 9 correspondem a um índice de separação de água (ISA) igual a 72,7%.
- b) Houve variação de estabilidade da emulsão de petróleo com o tempo: verifica-se diminuição gradativa do ISA que passou de 72,7% no primeiro dia para 0% no 30º dia de envelhecimento.
- c) Todas as emulsões-modelo formadas apresentaram elevada estabilidade frente ao produto quebrador de emulsão, estabilidade inclusive superior à apresentada pela emulsão de petróleo. Avaliou-se o desempenho do produto com diferentes dosagens e não houve separação de fases nem com dosagem 40 vezes superior à que se observou separação de fases na emulsão do petróleo correspondente (Emulsão 1).
- d) A maior estabilidade das emulsões-modelo é mais um indicativo de que nestes sistemas, em relação ao observado com a emulsão de petróleo, os asfaltenos migram mais facilmente para a interface. Nos sistemas-modelo a maior parte da migração ocorre ainda durante a aplicação do

cisalhamento ou pouco tempo após a formação das emulsões, resultando em sistemas não envelhecidos com elevada estabilidade, e como discutido anteriormente elevados valores dos parâmetros viscoelásticos.

O produto utilizado apresentou ação desemulsificante sobre a emulsão de petróleo não envelhecida. De acordo com o mecanismo de desemulsificação proposto por Ramalho [13] a ação dos desemulsificantes está relacionada com os vazios entre as espécies adsorvidas na superfície das gotas. Segundo autor as macromoléculas que constituem o desemulsificante adsorvem-se em monocamada na interface das gotas passando através dos vazios deixados entre os agregados de asfaltenos. Como as porções hidrofílicas das moléculas de desemulsificante interagem mais fortemente com as moléculas de água na interface e anulam as interações entre água e os agregados de asfaltenos, estes agregados são então substituídos na interface por uma camada de moléculas de tensoativos, diminuindo significativamente a tensão interfacial das gotas e favorecendo sua coalescência e a separação de fases. Por outro lado, um comportamento diferente foi observado nos ensaios de desemulsificação das emulsões-modelo que apresentaram estabilidade muito superior àquela observada com a emulsão de petróleo. Não houve separação de fases nos sistemas-modelo muito provavelmente devido à adsorção mais efetiva de asfaltenos na interface em curtos períodos de envelhecimento que faz com que poucos vazios sejam deixados na superfície das gotas, impedindo a ação das moléculas desemulsificantes.

Com os ensaios de laboratório realizados, verificou-se a influência do envelhecimento sobre o desempenho do produto desemulsificante na separação de fases da emulsão preparada a partir do petróleo, qual seja, o sistema apresentou aumento de estabilidade com o passar do tempo, confirmando que o armazenamento do petróleo antes do processamento primário pode causar sérios prejuízos ao tratamento [18].

5.4.6. Correlação dos resultados para investigação da estabilização da emulsão de petróleo com o tempo

Correlacionando-se as observações realizadas nesta dissertação (os asfaltenos são responsáveis pela formação de emulsões água-em-óleo estáveis; a

estabilização e rigidez do filme interfacial estão relacionadas com o teor de asfaltenos; os parâmetros viscoelásticos da emulsão de petróleo (Emulsão 1) sofreram grande variação com o tempo; características, tais como, a viscosidade, o teor de água, e a media da da distribuição do tamanho de gotas não sofreram variação significativa com o tempo), sugere-se que a estabilização da emulsão de petróleo (redução do desempenho do desmulsificante) com o envelhecimento é, provavelmente, decorrente das alterações ocorridas na interface das gotas (filme interfacial) com o passar do tempo. A Figura 47 ilustra o efeito do envelhecimento sobre as características da emulsão de petróleo e as mudanças ocorridas na interface líquido-líquido e no mecanismo de desestabilização.

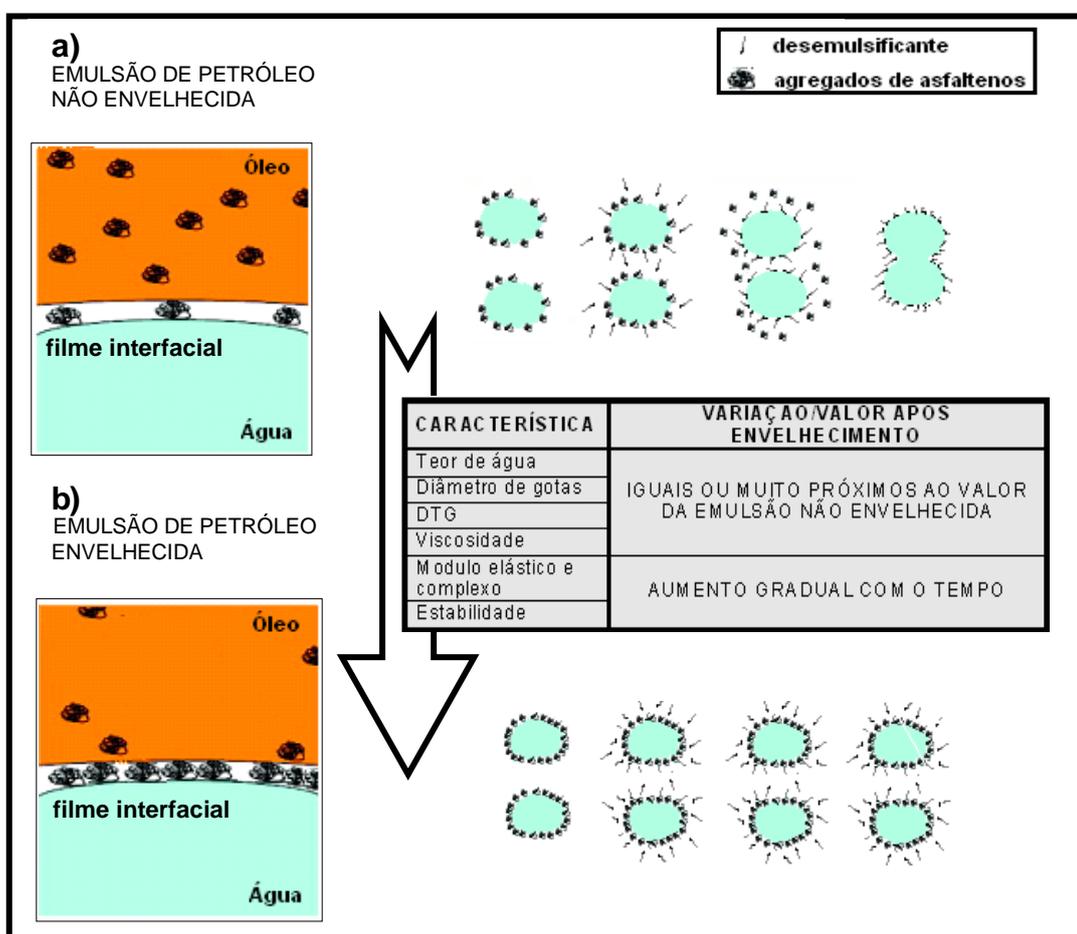


Figura 47 – Ilustração simplificada do efeito do envelhecimento sobre as características da emulsão de petróleo, sobre o filme interfacial e sobre a ação do desmulsificante. a) Filme interfacial e desmulsificação da emulsão de petróleo não envelhecida. b) Filme interfacial e desmulsificação da emulsão de petróleo com pelo menos 30 dias de envelhecimento.

Provavelmente, conforme ilustrado na Figura 47, à medida que a emulsão de petróleo envelhece mais agregados de asfaltenos (que se apresentam inicialmente solvatados no meio devido ao efeito de solvência da fase oleosa) migram para superfície das gotas preenchendo os vazios deixados pelas primeiras espécies adsorvidas na interface. Dessa forma, no 30^o dia e nos dias posteriores, o filme interfacial da Emulsão 1 apresentou-se suficientemente coeso a ponto de não possibilitar o acesso e interação efetiva dos desemulficantes com a fase aquosa. Para desestabilizar a emulsão as moléculas de tensoativo do desemulsificante precisam adsorver na interface, promovendo com isso a dessorção dos agregados de asfaltenos, formando-se assim uma camada interfacial menos resistente (Figura 47a) [13]. Portanto, pode-se dizer que em duas situações foram formadas emulsões de elevada estabilidade com filmes interfaciais coesos e resistentes, que comprometem a eficiência do tratamento químico com o produto desemulsificante avaliado:

- Nas emulsões-modelo não envelhecidas; devido às características das fases oleosas modelo que favorecem uma rápida adsorção dos agregados na superfície das gotas durante o preparo das emulsões, formando filmes resistentes;
- E com a emulsão de petróleo somente a partir de um determinado período de envelhecimento; devido à migração gradativa de espécies, do meio solvente para superfície das gotas, que contribuem para o enrijecimento do filme interfacial e preenchimento dos vazios entre as espécies adsorvidas na interface.

6. CONCLUSÕES

- A presença de asfaltenos no petróleo exerce importante papel na estabilização das emulsões do tipo água-em-petróleo e essa estabilização é função do teor de asfaltenos capaz de se adsorver na interface água-óleo. A capacidade do meio petróleo de manter os asfaltenos dispersos induz à formação de emulsões menos estáveis.

- A emulsão de petróleo não envelhecida apresenta menor estabilidade que as correspondentes emulsões-modelo devido à solvatação dos asfaltenos no meio de dispersão, o que dificulta a migração destes agentes emulsificantes em curtos períodos de envelhecimento, com isso apenas uma porção do teor total de asfaltenos contido no petróleo contribui para a estabilização da emulsão..

- O envelhecimento das emulsões parece promover um aumento da concentração de asfaltenos na interface, provavelmente, entre outros fatores, devido a variações na composição do petróleo.

- Certas características da emulsão preparada a partir do petróleo estudado não sofrem efeito expressivo do envelhecimento. Parâmetros quantificados na emulsão de petróleo, tais como o teor de água, a mediana da distribuição do tamanho de gotas e a viscosidade dinâmica apresentam valores praticamente constantes ao longo do tempo.

- O efeito mais expressivo do envelhecimento ocorre devido às alterações no filme interfacial da emulsão, conforme evidenciado pela pequena tendência de incremento de viscosidade que se apresenta mais significativa nos sistemas emulsionados do que em suas correspondentes fases oleosas e pela influência do envelhecimento, da composição da fase dispersante e da quantidade de asfaltenos sobre os parâmetros associados à viscoelasticidade.

- O produto desemulsificante comercial avaliado, à base de copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno/óxido de propileno), apresentou alto desempenho somente na separação de fases da emulsão de petróleo não envelhecida. Isto significa que o armazenamento do petróleo emulsionado pode causar sérios prejuízos ao seu tratamento primário

- A correlação dos resultados obtidos contribui para o entendimento da variação da estabilização das emulsões em função do tempo. Pode-se concluir que

o aumento de estabilidade está relacionado com as mudanças ocorridas no filme interfacial das gotas das emulsões. As emulsões de petróleo apresentam inicialmente menor quantidade de asfaltenos adsorvido na interface e à medida que envelhecem ocorre mais migração de agregados do meio disperso para a interface, resultando em filmes interfaciais mais coesos e aumento de estabilidade.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Desenvolver metodologia baseada em técnicas de espalhamento de raios-x em baixos ângulos (SAXS) para avaliação do efeito do envelhecimento sobre o estado de agregação (tamanho e forma) dos asfaltenos e sobre as características do filme interfacial.
2. Avaliar o efeito do envelhecimento sobre as características do filme interfacial por microscopia eletrônica de varredura ou por microscopia de força atômica.
3. Determinar os coeficientes de difusão dos asfaltenos em emulsões de petróleo e em emulsões-modelo.
4. Avaliar o efeito da manipulação de amostras nos ensaios de quantificação de parâmetros viscoelásticos de emulsões.
5. Avaliar o efeito de envelhecimento sobre as características de emulsões preparadas a partir de petróleos com diferentes características físico-químicas.
6. Avaliar o desempenho de novos desemulsificantes na separação de fases de emulsões envelhecidas e com elevada estabilidade, tais como desemulsificantes biodegradáveis de formulações inovadoras.
7. Avaliar o efeito da adição de petróleos com elevado teor de aromáticos em emulsões envelhecidas e com elevada estabilidade para avaliação do desempenho de processos de desemulsificação.
8. Avaliar o efeito do envelhecimento sobre as propriedades viscoelásticas do filme interfacial (reometria interfacial).
9. Avaliar o efeito do envelhecimento sobre a separação de fases por meio de tratamento eletrostático, ajuste de temperatura e aquecimento por microondas.

REFERÊNCIAS

- [1] BARBOSA, A. R. A Responsabilidade Objetiva na Exploração do Petróleo. **Revista Brasil Energia**, Rio de Janeiro, n. 230, p. 45, 2000.
- [2] Revista TN petróleo - Revista Brasileira de Tecnologia e Negócios de Petróleo, Gás, Petroquímica, Química Fina e Indústria de Plástico, ano V, n. 27, 2002.
- [3] SMITH, H. V.; ARNOLD, R. E. Crude oil emulsion In: BRADLEY, H. B. **Petroleum engineering handbook**. Richardson: Society of Petroleum Engineers, p. 19-1-19-37. 1987.
- [4] TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A.D.; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V.M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAM, R. V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001.
- [5] MANSUR, C. R. E. **Avaliação de propriedades físico-químicas de tensoativos à base de polióxidos e sua aplicação na desestabilização de emulsões de petróleo**. 2002. 300 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros com ênfase ao setor de petróleo e gás) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Rio de Janeiro, 2002.
- [6] FAKHRU'L-RAZI A.; PENDASHTEH A.; ABDULLAHA L. C.; BIAKA D. R. A.; MADAENI S. S.; ABIDINA Z. Z. Review of technologies for oil and gas produced water treatment. **Journal of Hazardous Materials**, Volume 170, Issues 2-3, p. 530-551, 2009.
- [7] FERRO, B. D.; SMITH, M. **Global Onshore and Offshore Water Production**, Disponível em: <<http://www.touchoilandgas.com/global-onshore-offshore-water-a7137-1.html>>. Acesso em: 16 nov. 2009.
- [8] SPINELLI, L. S. **Avaliação da compatibilidade química de aditivos poliméricos usados na indústria de petróleo**. 2005. 163 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros com ênfase ao setor de petróleo e gás) - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [9] SHAW, D. J. **Colloid and Surface Chemistry**, 4th ed , Butterworth, Oxford, 1992
- [10] SALAGER, J. L. Teoria de Emulsões e sua Aplicação na Indústria de Petróleo. CENPES. Rio de Janeiro. 1956.
- [11] PEÑA, T.J. Establecimiento de un modelo de caracterización de fracciones pesadas para crudos provenientes del norte de monagas. Trabajo especial de grado, Universidad Simon Bolívar, Caracas, Venezuela, 2003.

- [12] PEÑA, B. T. J. **Geração de emulsões durante a produção de petróleo de petróleo**. 100 p. 2007. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007. Orientadores Márcio da Silveira Carvalho e Vladimir Alvarado
- [13] RAMALHO, J. B. V. S. **Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli(óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação**. 2009. 120 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.
- [14] KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, M. Asphaltene emulsions. In: SJÖBLOM, J. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**. New York: Marcel Dekker, 736 f. p. 701-707. 2001.
- [15] MARFISI, S.; SALAGER, J. L. Deshidratación de crudo. Principios y tecnología. **Cuaderno FIRP S853-PP**. Mérida: Universidad de Los Andes, 37 p., 2004.
- [16] MIDTTUN, Ø.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J.; KVALHEIM, O. M. Multivariate Screening Analysis of Water-in-Oil Emulsions in High External Electric Fields as Studied by Means of Dielectric Time Domain Spectroscopy III. Model Emulsions Containing Asphaltenes and Resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, 227, p. 262–271, 2000.
- [17] RØNNINGSEN, P. H.; SJÖBLOM, J.; MINGYUAN L. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 11. Ageing of crude oils and its influence on the emulsion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, 97-2, p. 119-128, 1995.
- [18] RAMALHO, J. B. V. S. Avaliação de desempenho de produtos desemulsificantes em laboratório. Rio de Janeiro: PETROBRAS-CENPES-DILOT. Comunicação Técnica SEPROT 014/2000 (2000).
- [19] ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsions stability by critical electric measurements. Correlation to physico-chemical parameters and infra-red spectroscopy. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 36, p. 1-17, 2002.
- [20] SPEIGHT, J.G., **The Chemistry and Technology of Petroleum**, New York, Marcel Dekker, 1999.
- [21] FARAH, M. A. Caracterização do petróleo e seus derivados – Petróleo e Combustíveis, Comunicação interna PETROBRAS S.A, 2000.
- [22] PESARINI, P. F. **Fotoquímica de Asfalteno**, 2008. 131 f. Tese (Doutorado em Química orgânica) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

- [23] GUIMARÃES, R. C.; PINTO, U. B. Curso de Caracterização e Análise de Petróleo. CENPES/PDP/TPAP – PETROBRAS, Rio de Janeiro, RJ, 2007. 99 p.
- [24] GILL, R. A.; ROBOTHAM, P. W. J. Composition sources and source identification of petroleum hydrocarbons and their residues. In: Green, J. and Trett, M. W. **The fate and effects of oil in freshwater** 2. 1989. p. 11-40.
- [25] ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Determination of saturate, aromatic, resin and asphaltenic (SARA) components in crude oils by means of infrared and near-infrared spectroscopy. **Energy and Fuels**, v. 15, p. 1304-1312, 2001.
- [26] COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**. 2005. 112 f. Tese (Mestrado em engenharia química) - COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2005.
- [27] SJOBLÖM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100-102 p. 399-473, 2003.
- [28] CHANG, C. L.; FOGLER, S. H.; Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived 1. Effect of the chemical structure of amphiphiles on asphaltenes stabilization. **Langmuir**, v. 10, p. 1749-1757, 1994.
- [29] CHANG, C. L.; FOGLER, S. H.; Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived 2. Study of the asphaltene-amphiphile interactions and structures using Fourier transform infrared spectroscopy and small angle X-ray techniques. **Langmuir**, v. 10, p. 1758-1766, 1994.
- [30] LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. Asphaltene flocculation during oil production and processing: a thermodynamic colloidal model. In: SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 1987, San Antonio. **Proceedings of...** Texas: SPE, p. 149-158. SPE 16258.
- [31] LONG, B. R. The Concept of Asphaltenes, in **Chemistry of Asphaltenes**, J.W. Bunger and N.C. Li, Editors. 1981, American Chemical Society: Washington, DC. p. 17-27.
- [32] CARAUTA, A. N. M.; SEIDL, P. R.; Chrisman, E. C. A. N.; CORREIA, J. C. G.; MENECHINI, P. O.; SILVA, D. M.; LEAL, K. Z.; MENEZES, S. M. C.; SOUZA, W. F.; TEIXEIRA, M. A. G. Modeling Solvent Effects on Asphaltene Dimers **Energy & Fuels** 19: p. 1245-1251, 2005.

- [33] MIDDEA, A. **Estudo da influência do meio solvente sobre o fenômeno de agregação de macromoléculas asfálticas e determinação de sua massa molar**. Dissertação (Mestrado em ciência e tecnologia de polímeros) - Instituto de Macromoléculas, Universidade federal do rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2006
- [34] MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluenemixtures on stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, p. 23-34. 1997.
- [35] HONG, E.; WATKINSON, P. A study of asphaltene solubility and precipitation. **Fuel**, v. 83, p. 1881-1887, 2004.
- [36] ANDERSEN, S. I.; BIRDEI, K. S. Aggregation of asphaltenes as determined by calorimetry. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 142 (2), p. 497-502. 1991.
- [37] LOH, W.; MOHAMED, R. S.; RAMOS, A. C. (1999); Aggregation of asphaltenes obtained from a brazilian crude oil in aromatic solvents. **Petroleum Science and Technology** v. 17, p. 147-163, 1999.
- [38] SHEU, E. Y.; TAR, M. M.; STORM, D. A.; DECANIO, S. J. Aggregation and kinetics of asphaltenes in organic solvents. **Fuel** v. 71, p. 299-302, 1992.
- [39] SZABÓ, G. H.; MASLIYAH, J. H.; ELLIOTT, J. A. W.; YARRANTON, H. W.; CZARNECKI, J. Adsorption isotherms of associating asphaltenes at oil/water interfaces based on the dependence of interfacial tension on solvent activity. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 283, p. 5-17, 2005.
- [40] ZHANG, L.L.; YANG, G.H.; QUE, G.H. The conglomerating characteristics of asphaltenes from residue during thermal reaction. **Fuel** v. 84, 55, p. 1023-1026, 2005.
- [41] Bauget, F.; Langevin, D.; Lenormand, R. Dynamic surface properties of asphaltenes and resins at the oil-air interface. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 239, p. 501-508, 2001.
- [42] Adebisi, F. M.; Asubiojo, O. I.; Ajayi, T. R. Multielement analysis of Nigerian bitumen by TXRF spectrometry and physical constants characterization of its hydrocarbon component. **Fuel** 85 (3), p. 396-400, 2006.
- [43] Evdokimov, I. N.; Eliseev, N. Y.; Akhmetov, B. R. Asphaltene dispersion in dilute oil solution. **Fuel** 85, p. 1465-1472. 2006.
- [44] Pierre, C.; Barré, L.; Pina, A.; Moan, M. Composition and heavy oil rheology. **Oil & Gas Science and Technology** 59 (5), p. 489-501, 2004.
- [45] Escobedo, J.; Mansoori, G.A. ; Theory of viscosity as a criterion for determination of onset of asphaltene flocculation. **Society of Petroleum Engineers SPE** 28729, p. 1-6, 1996.

- [46] Dehghani, S. A. M.; Riazi, M. R.; Sefti, M. V.; Mansoori, G.A. An analysis of methods for determination of onsets of asphaltene phase separations. **Journal of Petroleum Science and Engineering** 42, p. 145-156, 2004.
- [47] Evdokimov, I. N.; Bifurcated correlations of the properties of crude oils with their asphaltene content. **Fuel** 84, p. 13-28, 2005.
- [48] ZHAO, S.; Xu, Z.; Xu, C.; Chung, K. H.; Wang, R. Systematic characterization of petroleum resudua based on SFEF. **Fuel** 84, 635-645, 2005.
- [49] SHEU, E. Y.; Physics of asphaltene micelles and microemulsions – theory and experiment. **Journal of Physics and Condensed Matter** 8, p. A121-A141, 1996.
- [50] SHEU, E. Y. Petroleum asphaltenes properties, characterization, and issues. **Energy & Fuels** 16, p. 74-82, 2002.
- [51] SPIECKER, P. M. **The Impact of Asphaltene Chemistry and Solvation on Emulsion and Interfacial Film Formation**. PhD thesis, University in Raleigh, 2001.
- [52] RAMOS A. C. **Asfaltenos em petróleo brasileiro: agregação em solventes aromáticos, desenvolvimento de aditivos e estabilização de emulsões**. 284 p. Tese (doutorado) - Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2001.
- [53] TANAKA, R.; SODEGAURA K.; HUNT, E. J.; WINANS E. R.; THIYAGARAJAN P.; SATO, S.; TAKANOHASHI T. Aggregates Structure Analysis of Petroleum Asphaltenes with Small-Angle Neutron Scattering. **Energy & Fuels** v.17, p. 127-134, 2003.
- [54] HUNT, J. E.; RANDALL, E.; WINANS, S. S.; TOSHIMASA T. R. T.; EISAKU S. Characterization of Asphaltene Aggregates Using X-ray Diffraction and Small-Angle X-ray Scattering. **Energy & Fuels**, 18, p. 1118-1125, 2004.
- [55] ANDRADE, G. H. **Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química UFRJ/EQ, 125p 2009.
- [56] CURBELO, F. D. S. **Recuperação Avançada de petróleo utilizando tensoativos**. Tese (doutorado em engenharia química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, UFRN, 2009.
- [57] KOKAL, S.; AL-JURAJID J. Quantification of various factors affecting emulsion stability: Watercut, temperature, shear, asphaltene content, demulsifier dosagem and mixing different crudes. **SPE**, 56641, 1999.

- [58] KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review, **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, 77497, San Antonio, Texas, USA, 29 September 2002.
- [59] PEKER, S.; BORA, K.; OVER, Y. Effect of Interfacial Properties on the Drop Size Distribution of High Internal Phase Ratio Emulsions. **Colloids and Surface A**, v. 182, p. 43-56, 2001.
- [60] CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática de separação gravitacional de emulsões de petróleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes (SE), 2007.
- [61] AUFLEM, I. H. **Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability**. PhD. dissertation, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2002
- [62] GALEMBECK, F. **Química Aplicada, Curso de Química Aplicada. Universidade Estadual de Campinas**, 2001. Disponível em: <<http://www.fgq.iqm.unicamp.br/quimicaplic.htm>>, Acessado em: 23 de dezembro de 2009.
- [63] DICHARRY, C. *et al.* Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 785-791, 2006.
- [64] MOHAMMED, R. A. *et al.* Dewatering of crude oil emulsions 2. Interfacial properties of the asphaltic constituents of crude oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 80, p. 237-242, 1993.
- [65] FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B.; BOBRA, M.; TENNYSON, E. The physics and chemistry of emulsions. In Proceedings of the Workshop on Emulsion, 1993, Washington, E.U.A. **Proceedings...** Washington: Marine Spill Response Corporation, 1993.
- [66] PICKERING, S. U. Emulsions. **Journal of Chemical Society**, v. 91, p. 2001-2021, 1907.
- [67] VAN DER WAARDEN, M. Stability of emulsions of water in mineral oils containing asphaltenes. **Kolloid Z. Z. Polymer**, v. 156, n. 2, p. 116-122, 1958.
- [68] SANTOS, A. F.; HEREDIA, M. F.; MELO, R., Relatório Bibliográfico estabilidade de emulsões, ITP – Instituto de tecnologia e pesquisa Universidade Tiradentes, Aracaju, Brasil, 2006.
- [69] MELO, E. M., **Estabilidade de emulsões de petróleo em sistemas pressurizados**. 2007. 96 f. Dissertação (Mestrado em engenharia de processos). Universidade Tiradentes (SE). 2007.

- [70] BECKER, J. R. **Crude oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes**, PennWell Books, Tulsa, USA, 1997.
- [71] IIDA, P. H., Estudo do **efeito da água em emulsões de petróleo**. 4º PDPETRO, Campinas, SP. 21-24 de Outubro de 2007
- [72] GHANNAN, M. T. Water-in-crude oil emulsion stability investigation. **Petroleum Science and Technology**, v. 23, p. 649-667, 2005.
- [73] SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsion: basic principles. In: SCHRAMM, L. L. **Emulsions: fundamentals and applications in petroleum industry**. Washington: American Chemical Society, 428 p. p. 1-49. 1992.
- [74] RONDÓN, M. et al. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 2. Asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action. **Energy & Fuels**, v. 22, p. 702-701, 2008.
- [75] HOECHST A. **Crude oil demulsifiers**. GB 1,500,825. Feb. 15, 1978.
- [76] STALSS, F.; BÖHM, R.; KUPFER, R. Improved demulsifier chemistry: a novel approach in the dehydration of crude oil. SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 1989, Houston. **Proceedings of...** Texas: SPE, p. 334-338, 1991. SPE 18481.
- [77] TAYLOR, S. E. Resolving crude oil emulsions. **Chemistry & Industry**, v. 20, p. 770-773, 1992.
- [78] BHARDWAJ, A., HARTLAND, S. Application of surfactants in petroleum industry. **Journal of Dispersion Science**, v. 14, n. 1, p. 87-116, 1993.
- [79] MIKULA R. J., MUNOZ, V. Characterization of demulsifiers. In: SCHRAMM, L. L. **Surfactants: fundamentals, and applications in the petroleum industry**. Cambridge: Cambridge University Press, 2000, 621 p. p. 51-77.
- [80] SANTOS FILHO, M. **Avaliação quantitativa da razão EO PO em Copolímeros em Bloco por técnicas instrumentais**. 2005. Dissertação (Mestrado engenharia aeronáutica e mecânica). Instituto tecnológico da aeronáutica. 2005
- [81] NORDVIK, A. B.; SIMMONS, J. L.; BITTING, K. R.; LEVIS, A.; KRISTIANSEN, T. S. Oil and water separation in marine oil spill clean-up operations. **Spill science & Technology** 3 (3), 107-122.
- [82] URDHAL, O.; MØVIK, A. E.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion from Norwegian continental shelf 8. Surfactant and macromolecular destabilization. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 74, p. 293-302, 1993.
- [83] MULLINS, O. C. **Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics**. Florida: Sringer, 2007. 670p. cap. 21.

- [84] MANSUR, C. R. E.; Lucas E. F. Interação tensoativo/hidrotropo em sistemas aquosos, utilizando ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C . **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 47-54, 2001.
- [85] GRIFFIN, W. C. Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists** 5: 259-85, 1954.
- [86] RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para a determinação do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. **Boletim Técnico da Petrobras**, v. 42, n. 1/4, p. 72-76, 1999.
- [87] MIKULA, R. J. Emulsion Characterization. In: SCHRAMM, L. L. **Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry**. Washington: American Chemical Society, 1992. p. 79-129.
- [88] FRAUNHOFER THEORY. Disponível em: <http://www.particle-size-analyzer.com/cilas_fraunhofer_mie.htm>. Acessado em: 16 de novembro de 2009.
- [89] TADROS. T. Fundamental principles of emulsion rheology and their applications. **Colloids and Surfaces A** 91, p. 39-55, 1994.
- [90] TORRES, L.G.; ITURBE, R.; SNOWDEN, M. J.; CHOWDHRY, B. Z.; LEHARNE, S. A. Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by oscillatory rheology, **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 302, 1-3, 20, p. 439-448, 2007.
- [91] FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B.; WANG, Z.; The Long Term Weathering of Water-in-Oil Emulsions, **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 8, n. 2, p. 137-143, 2003.
- [92] SANTOS F. J. C. **Análise da reologia e filtração de fluidos de fraturamento hidráulico e sua influência na otimização de projetos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório de Exploração de Petróleo) - Universidade Estadual Do Norte Fluminense. Macaé, RJ. 2004.
- [93] DERKACH S. R. Rheology of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science** 151, pp 1-2, 2009.
- [94] HENRIQUES, C. B. **Espectrometria de raios-X aliada a quimiometria na determinação de parâmetros de petróleo**. Dissertação (Mestrado Engenharia química) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, SP, 2008. Orientadores: Rubens Maciel Filho e Maria Izabel Maretti Silveira Bueno.
- [95] SILVIA, R. P. **Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projetos de Separadores**

Gravitacionais. Dissertação (Mestrado) Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Unicamp, São Paulo, 143p, 2004.

- [96] AMUI, S.. **Reologia**. Divisão de Ensino – DIVEN PETROBRAS. 1979.
- [97] KELLAND M. Production Chemicals for the Oil and Gas Industry. Taylor & Francis Group 2009.
- [98] ZHANG, Z. *et al.* Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) copolymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 464-470, 2004.
- [99] KANG, W. I. *et al.* Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 27-31, 2006.
- [100] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test method for water crude oils by potentiometric Karl Fisher Titration**. West Conshohocken, 2000. ASTM D 4377
- [101] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter**. West Conshohocken, 2002. ASTM D 4052
- [102] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test method for viscosity-temperature charts for liquid petroleum products**. West Conshohocken, 2003. ASTM D 341
- [103] INSTITUTE OF PETROLEUM. **Standard test method for determination of asphaltenes (heptane insoluble) in crude petroleum and petroleum products**. London, 2001. IP 143/01
- [104] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test methods for instrumental determination of carbon, hydrogen and nitrogen in petroleum products and lubricants**. West Conshohocken, 2002. ASTM D 5291-02
- [105] AMERICAN STANDARD TEST METHOD. **Standard test method for sulfur in petroleum products (high-temperature method)**. West Conshohocken, 2003. ASTM D 1552-03
- [106] PETROBRAS. **Desemulsificante – avaliação do desempenho de petróleo (teste de garrafa)**. Rio de Janeiro, 2004. PETROBRAS N-2401 C

ANEXOS

ANEXO A – TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS DE ÁGUA NAS EMULSÕES DOS PETRÓLEOS

ANEXO B – CURVAS DE MÓDULO COMPLEXO, MÓDULO ELÁSTICO E MÓDULO VISCOSO DAS EMULSÕES.

ANEXO C – VISCOSIDADE DAS FASES OLEOSAS DE DAS EMULSÕES.

**ANEXO A – TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS DE ÁGUA
NAS EMULSÕES DOS PETRÓLEOS**

1º dia

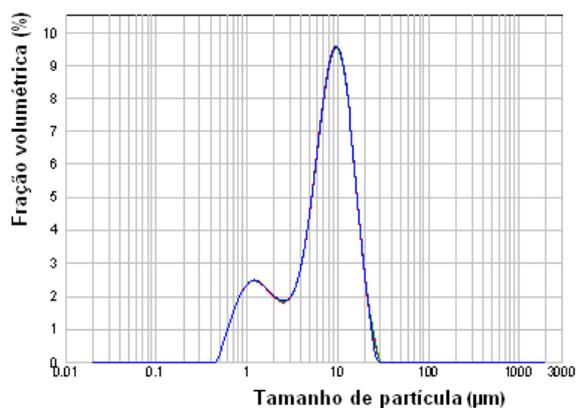


Figura A.1 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 1 no 1º dia em que emulsão foi sintetizada

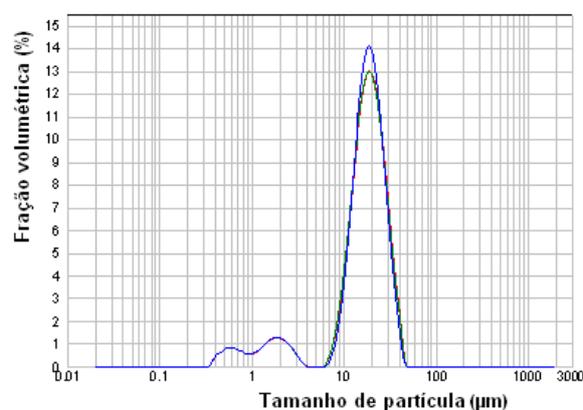


Figura A.4 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 4 no 1º dia em que emulsão foi sintetizada

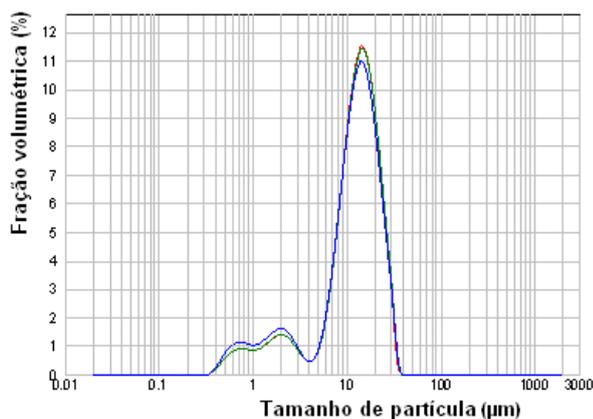


Figura A.2 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 2 no 1º dia em que emulsão foi sintetizada

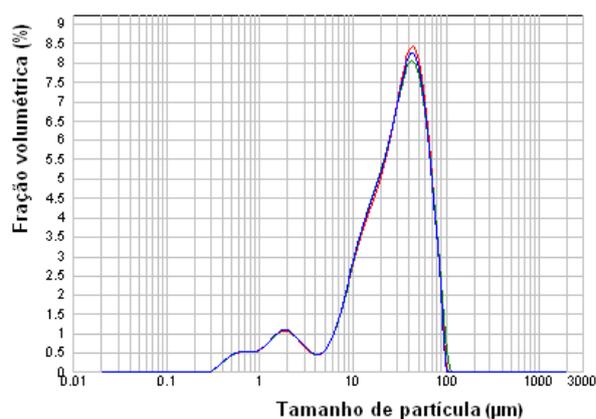


Figura A.5 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 5 no 1º dia em que emulsão foi sintetizada

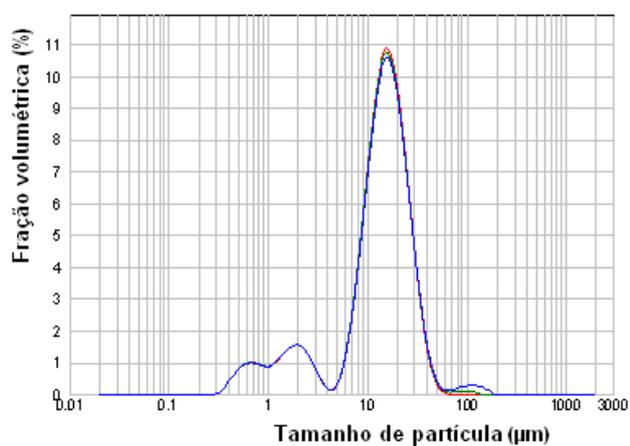


Figura A.3 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 3 no 1º dia em que emulsão foi sintetizada

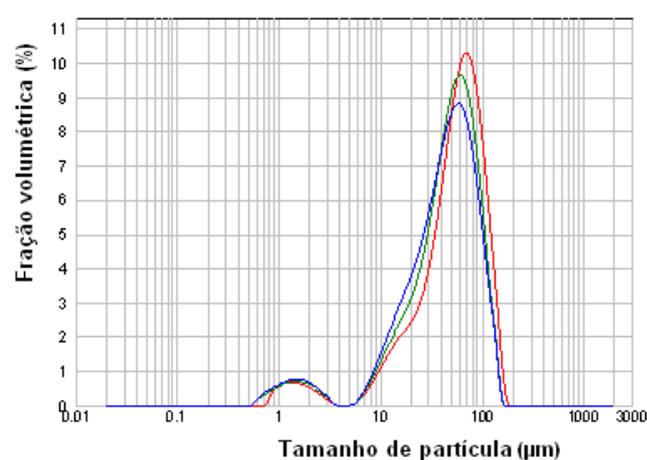


Figura A.6 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 6 no 1º dia em que emulsão foi sintetizada

15º dia

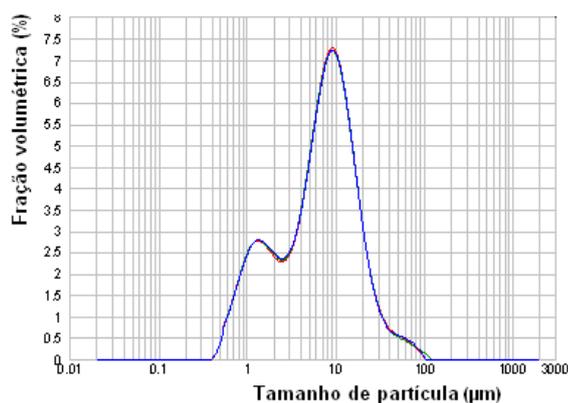


Figura A.7 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 1 no 15º dia em que emulsão foi sintetizada

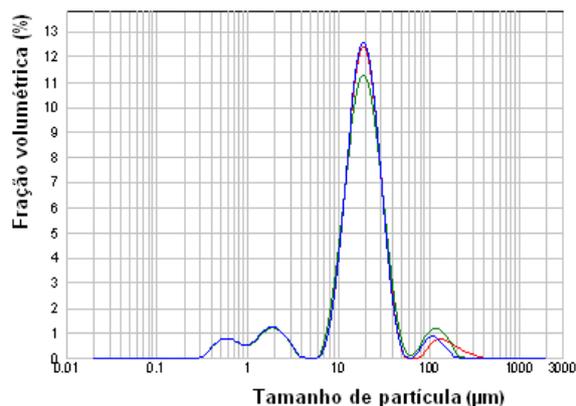


Figura A.10 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 4 no 15º dia em que emulsão foi sintetizada

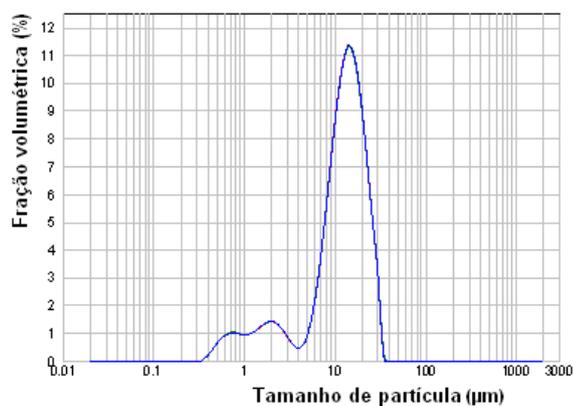


Figura A.8 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 2 no 15º dia em que emulsão foi sintetizada

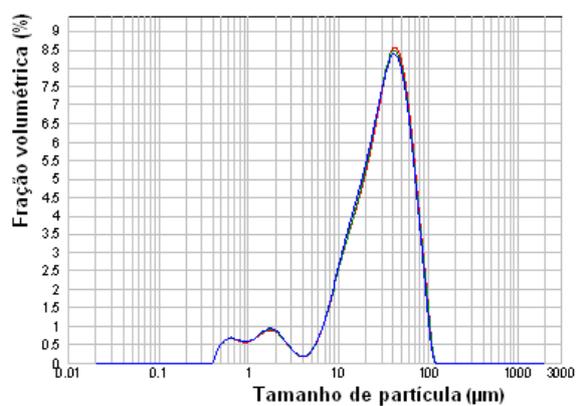


Figura A.11 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 5 no 15º dia em que emulsão foi sintetizada

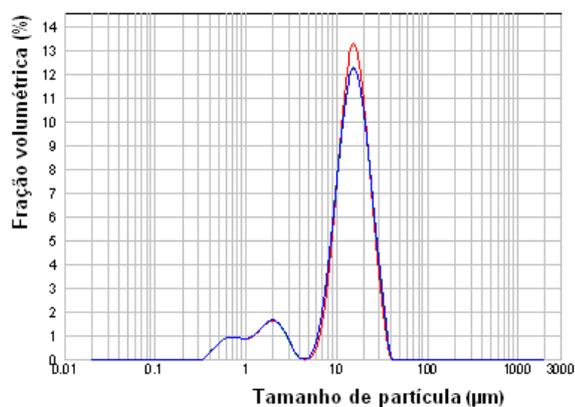


Figura A.9 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 3 no 15º dia em que emulsão foi sintetizada

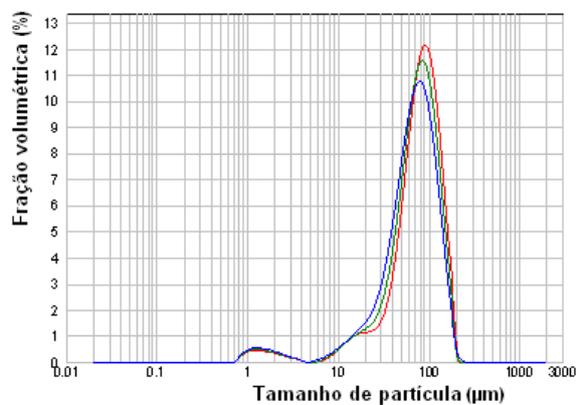


Figura A.12 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 6 no 15º dia em que emulsão foi sintetizada

30º dia

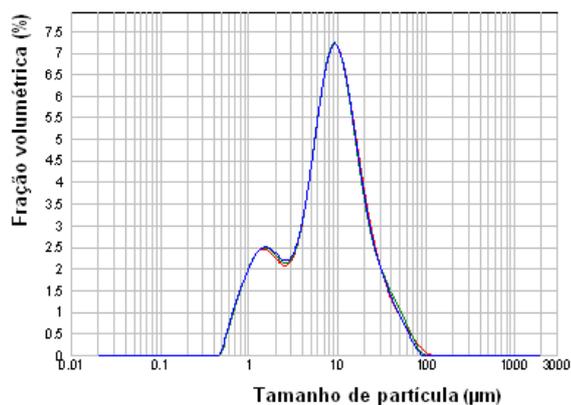


Figura A.13 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 1 no 30º dia em que emulsão foi sintetizada

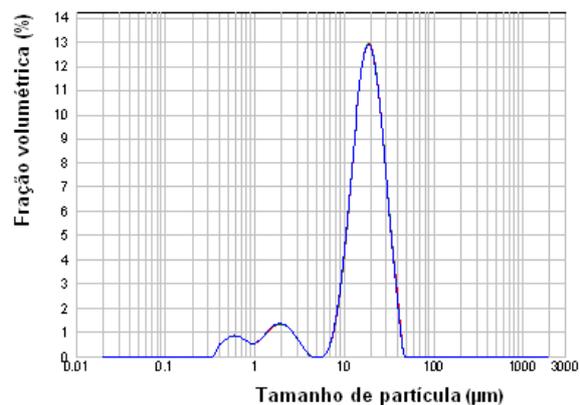


Figura A.16 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 4 no 30º dia em que emulsão foi sintetizada

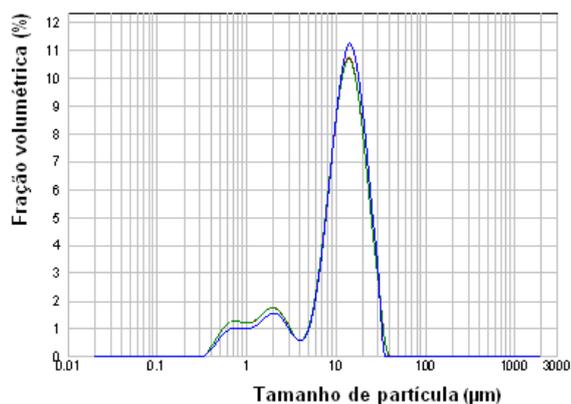


Figura A.14 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 2 no 30º dia em que emulsão foi sintetizada

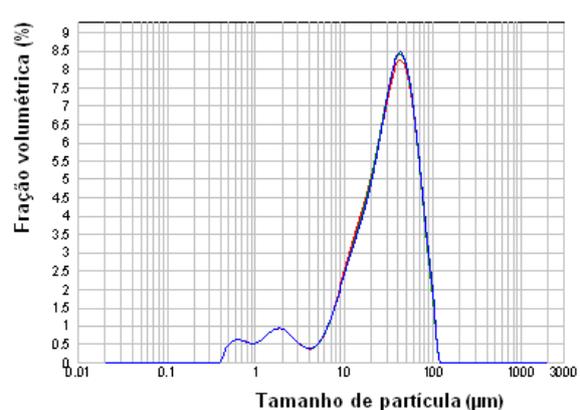


Figura A.17 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 5 no 30º dia em que emulsão foi sintetizada

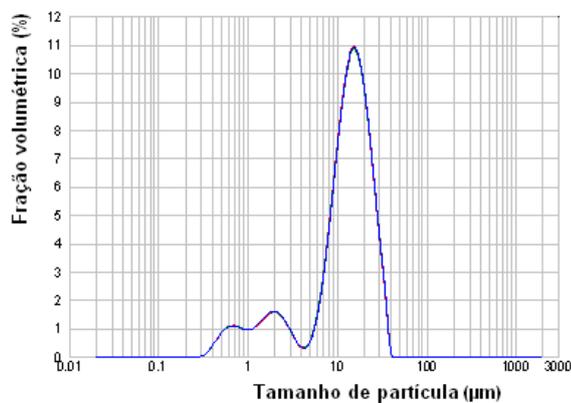


Figura A.15 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 3 no 30º dia em que emulsão foi sintetizada

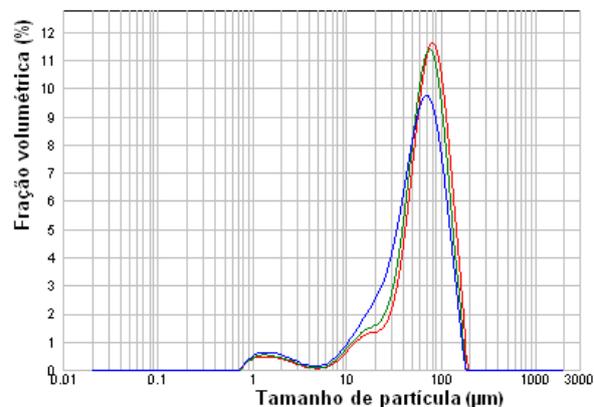


Figura A.18 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 6 no 30º dia em que emulsão foi sintetizada

45º dia

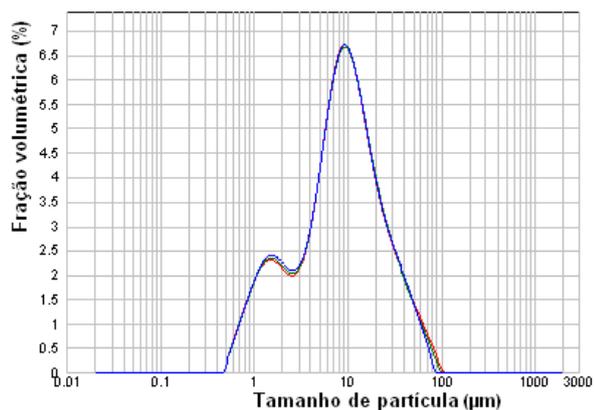


Figura A.19 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 1 no 45º dia em que emulsão foi sintetizada

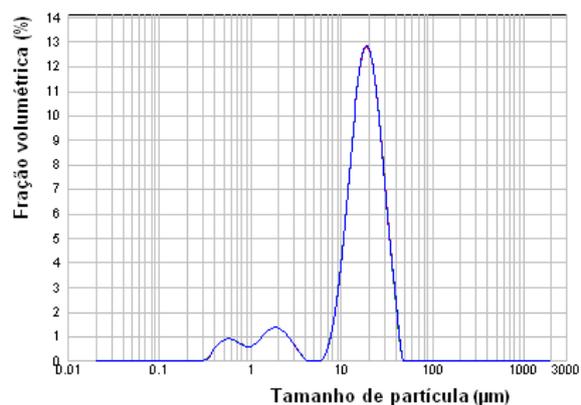


Figura A.22 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 4 no 45º dia em que emulsão foi sintetizada

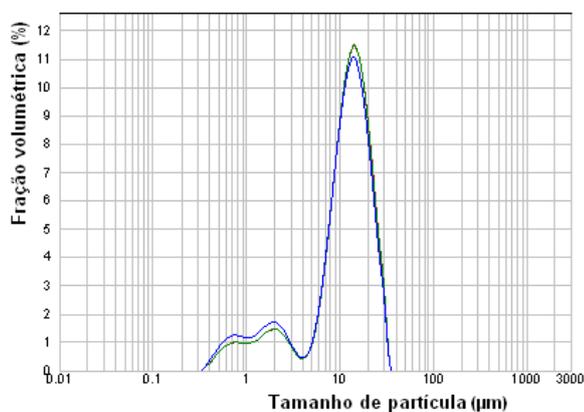


Figura A.20 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 2 no 45º dia em que emulsão foi sintetizada

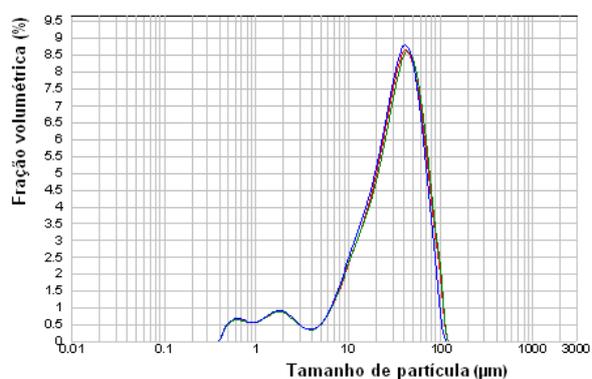


Figura A.23 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 5 no 45º dia em que emulsão foi sintetizada

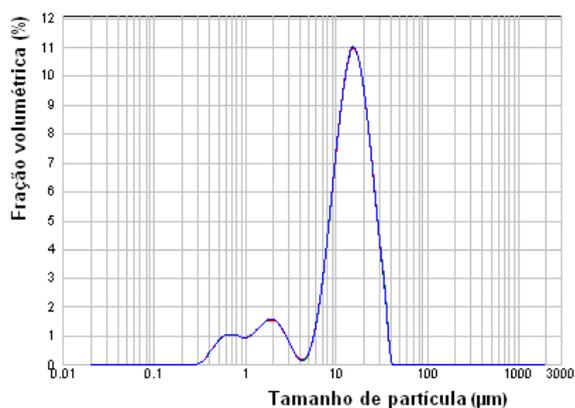


Figura A.21 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 3 no 45º dia em que emulsão foi sintetizada

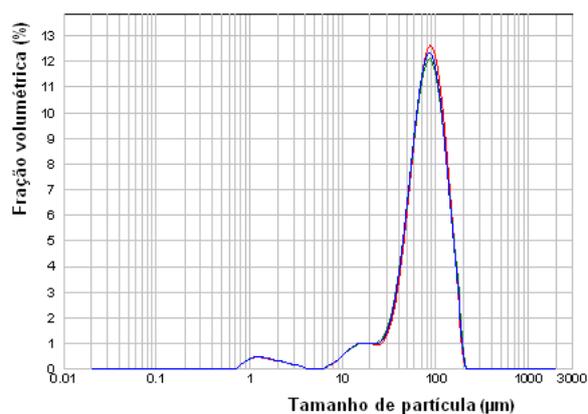


Figura A.24 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 6 no 45º dia em que emulsão foi sintetizada

60º dia

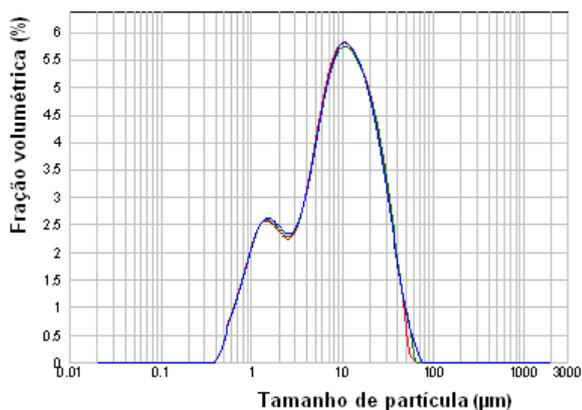


Figura A.25 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 1 no 60º dia em que emulsão foi sintetizada

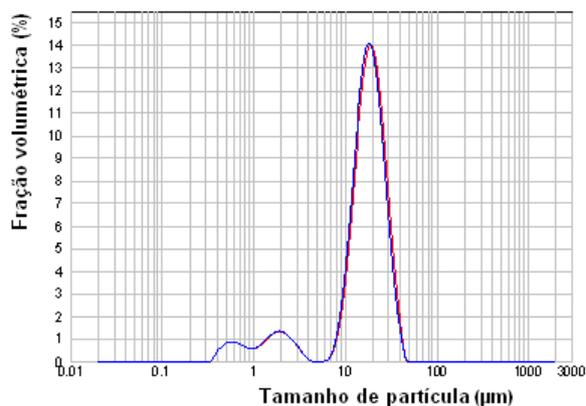


Figura A.27 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 4 no 60º dia em que emulsão foi sintetizada

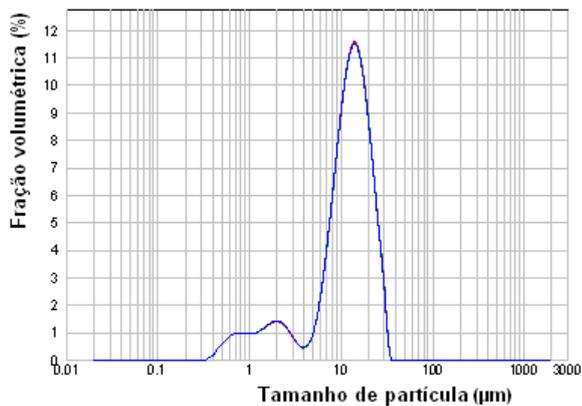


Figura A.26 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 2 no 60º dia em que emulsão foi sintetizada

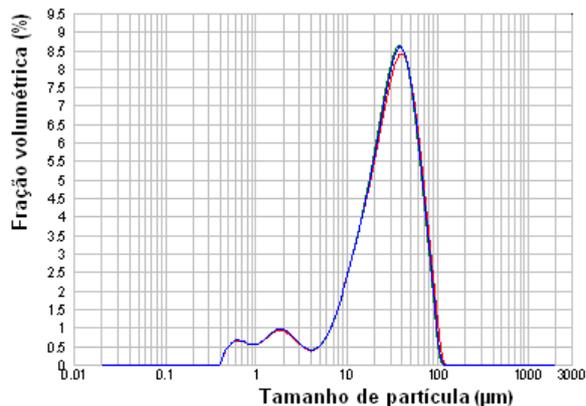


Figura A.28 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 5 no 60º dia em que emulsão foi sintetizada

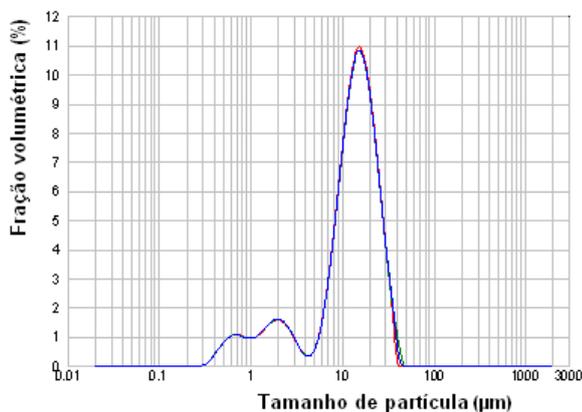


Figura A.27 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 3 no 60º dia em que emulsão foi sintetizada

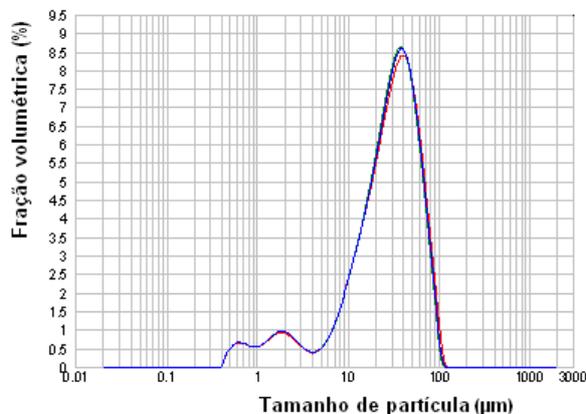


Figura A.29 – Distribuição do tamanho de gotas de água na Emulsão 6 no 60º dia em que emulsão foi sintetizada

Tabela A.1 – Mediana da distribuição do tamanho de gotas (D[0,5]) das emulsões ao longo do tempo. Valores expressos em μm .

Tempo (dia)	Emulsão 1	Emulsão 2	Emulsão 3	Emulsão 4	Emulsão 5	Emulsão 6
1	7,67	12,9	14,3	17,7	29,1	49,3
15	7,19	12,8	14,3	18,4	30,8	74,5
30	8,14	12,3	13,6	17,6	31,2	64,1
45	8,66	12,5	13,7	17,5	31,9	86,6
60	8,45	12,6	13,6	17,4	29,4	65,9

ANEXO B – CURVAS DE MÓDULO ELÁSTICO E MÓDULO VISCOSO DAS EMULSÕES.

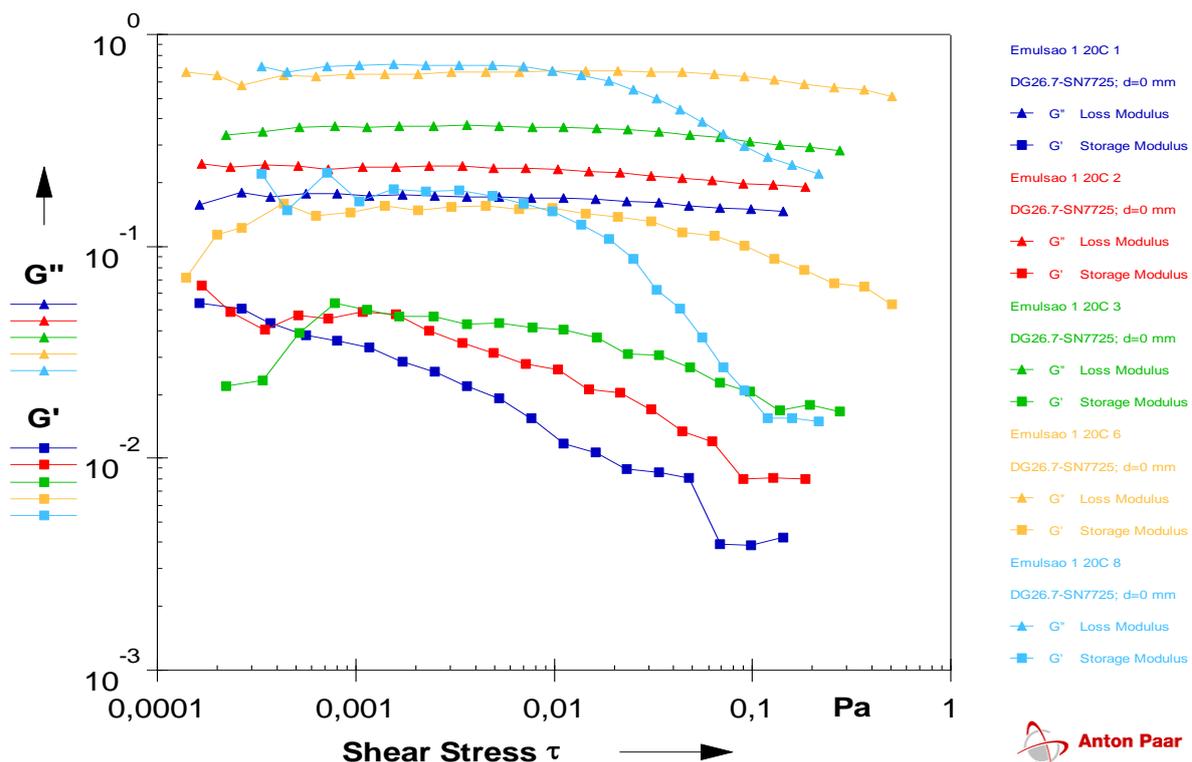


Figura B.1 – Curvas de módulo de armazenamento – G' e módulo de perda – G'' em função da amplitude de tensão (*shear stress*). Emulsão 1 não envelhecida (-●-) e efeito do envelhecimento: 15 (-●-), 30 (-●-), 45 (-●-) e 60 (-●-) dias após o preparo.

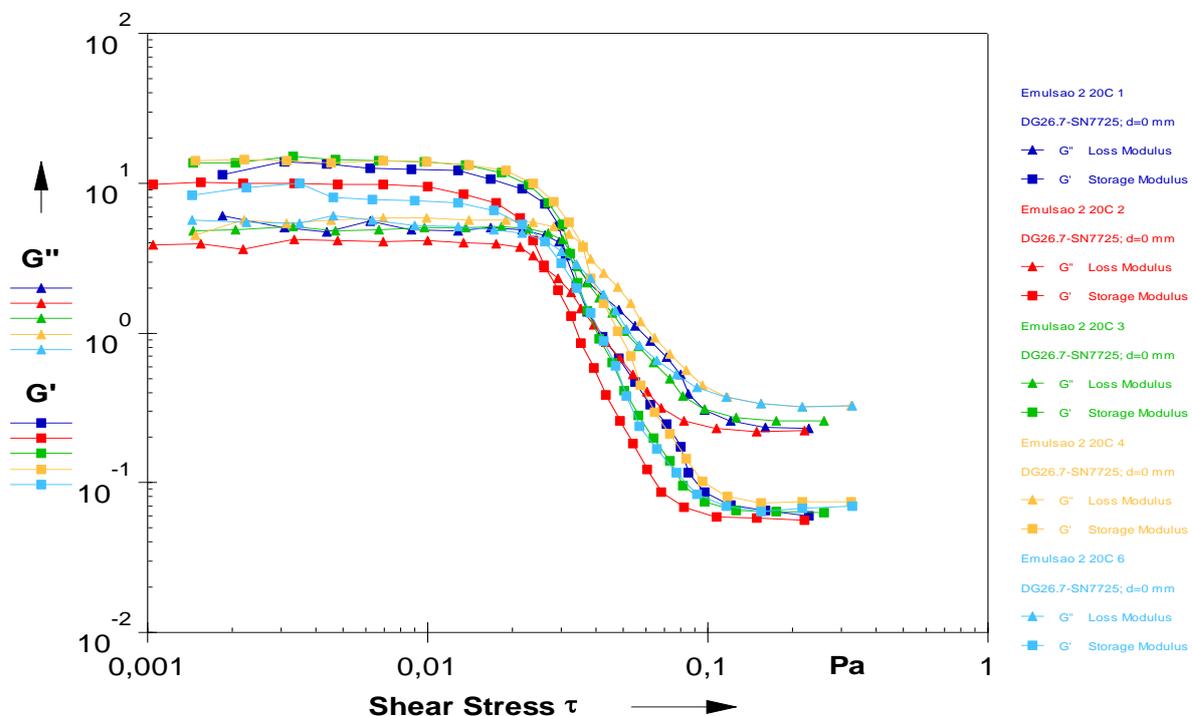


Figura B.2 – Curvas de módulo de armazenamento – G' e módulo de perda – G'' em função da amplitude de tensão (*shear stress*). Emulsão 2 não envelhecida (-●-) e efeito do envelhecimento: 15 (-●-), 30 (-●-), 45 (-●-) e 60 (-●-) dias após o preparo.

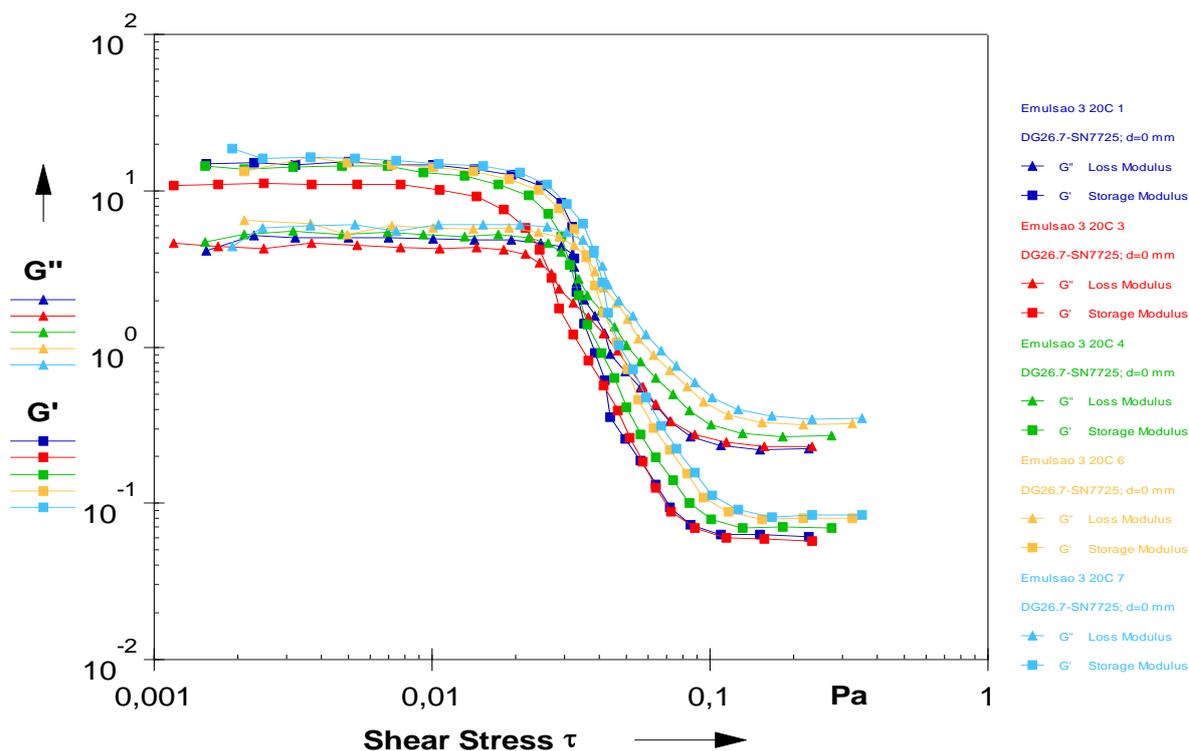


Figura B.3 – Curvas de módulo de armazenamento – G' e módulo de perda – G'' em função da amplitude de tensão (*shear stress*). Emulsão 3 não envelhecida (-●-) e efeito do envelhecimento: 15 (-●-), 30 (-●-), 45 (-●-) e 60 (-●-) dias após o preparo.

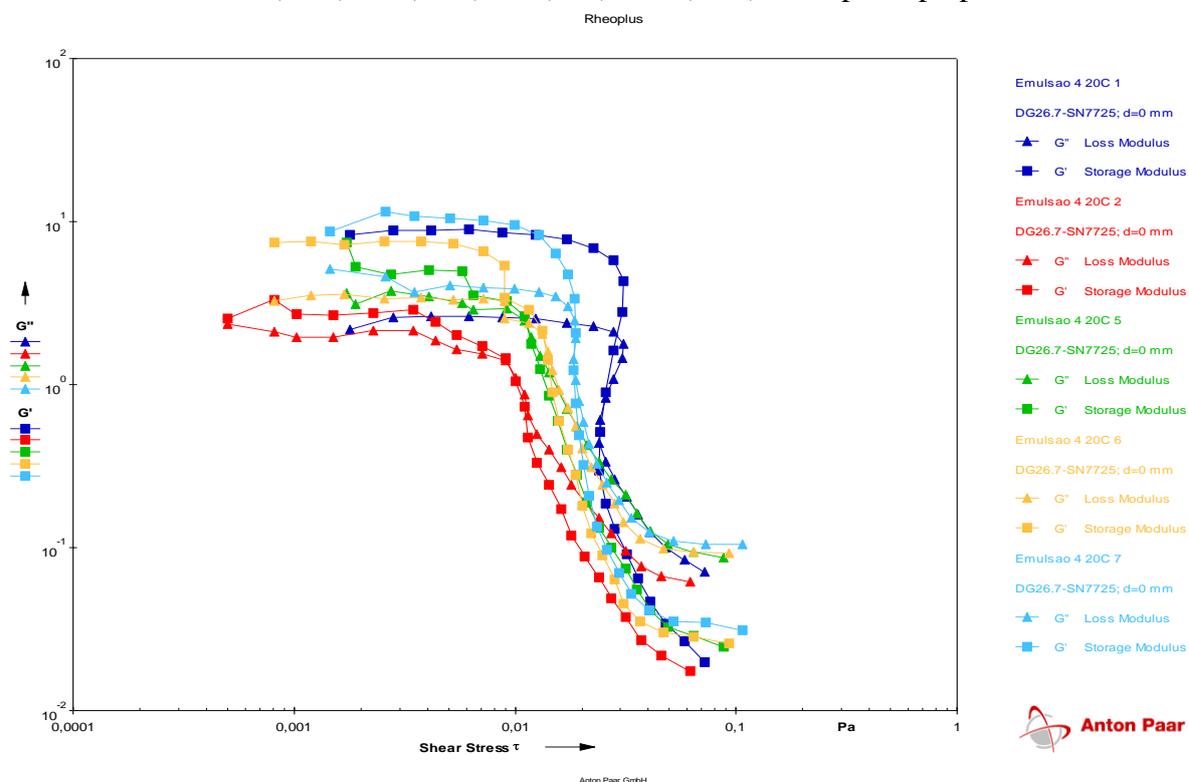


Figura B.4 – Curvas de módulo de armazenamento – G' e módulo de perda – G'' em função da Amplitude de tensão (*shear stress*). Emulsão 4 não envelhecida (-●-) e efeito do envelhecimento: 15 (-●-), 30 (-●-), 45 (-●-) e 60 (-●-) dias após o preparo.

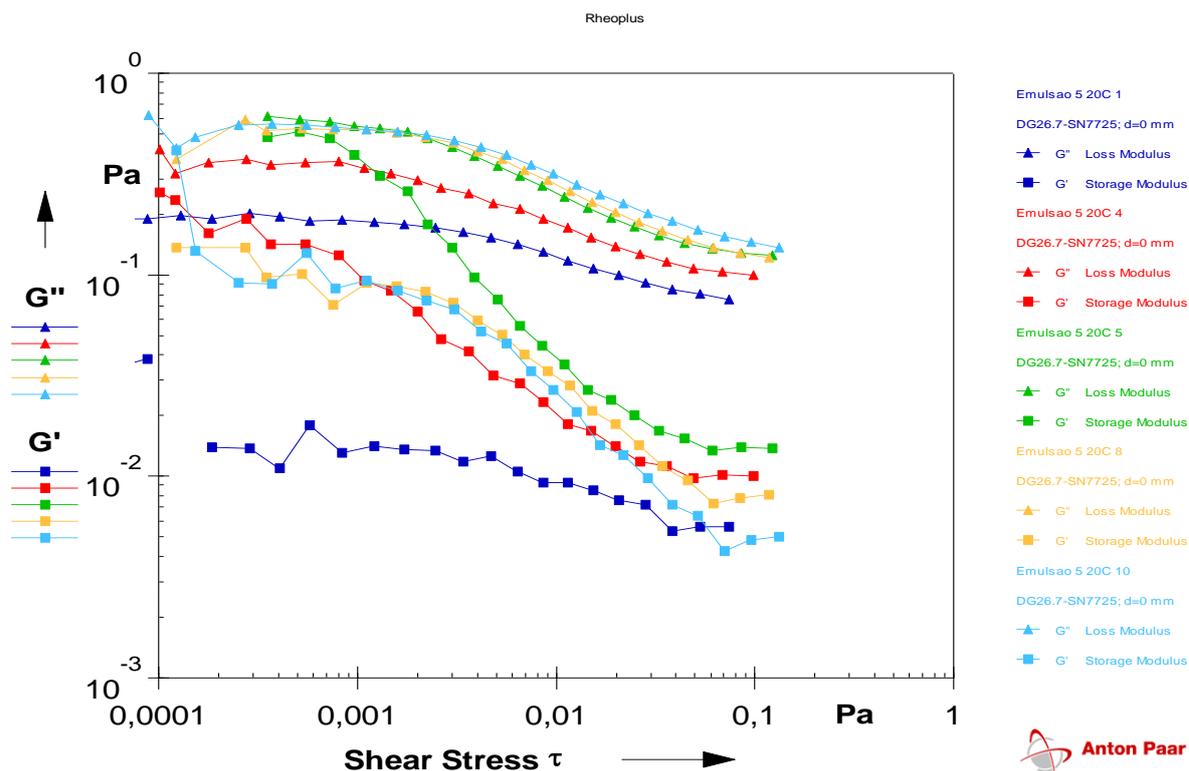


Figura B.5 – Curvas de módulo de armazenamento – G' e módulo de perda – G'' em função da amplitude de tensão (*shear stress*). Emulsão 5 não envelhecida (-●-) e efeito do envelhecimento: 15 (-●-), 30 (-●-), 45 (-●-) e 60 (-●-) dias após o preparo.

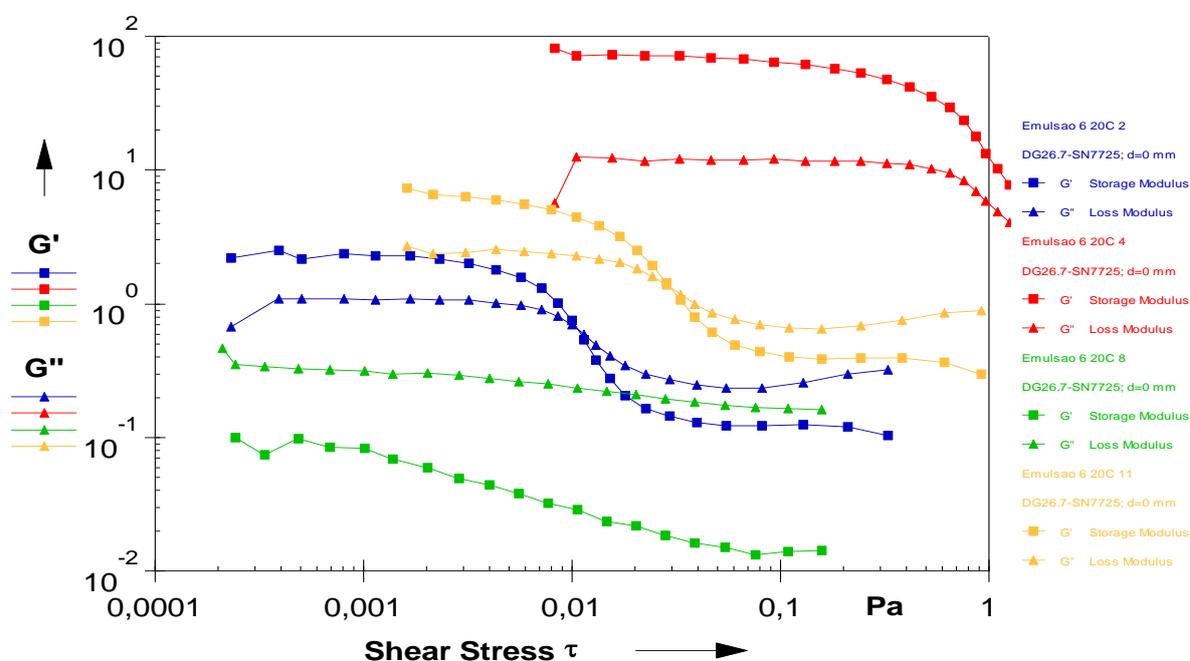


Figura B.6 – Curvas de módulo de armazenamento – G' e módulo de perda – G'' em função da amplitude de tensão (*shear stress*). Emulsão 6 não envelhecida (-●-) e efeito do envelhecimento: 15 (-●-), 30 (-●-), 45 (-●-) e 60 (-●-) dias após o preparo.

ANEXO C – VISCOSIDADE DAS FASES OLEOSAS DE DAS EMULSÕES.

Tabela C.1 – Viscosidade dinâmica(cP) das fases oleosas a 40 °C ao longo do tempo

Tempo (Dia)	Óleo 1	Óleo 2	Óleo 3	Óleo 4	Óleo 5	Óleo 6
1	19,3	16,5	17,3	4,3	14,6	16,8
15	19,9	16,6	17,8	4,2	14,8	15,7
30	19,0	17,6	18,8	4,4	15,7	15,3
45	19,2	17,0	18,7	4,4	15,3	16,2
60	20,1	16,9	18,1	4,3	15,1	15,2

Tabela C.2 – Viscosidade dinâmica(cP) das emulsões a 40 °C ao longo do tempo

Tempo (Dia)	Emulsão 1	Emulsão 2	Emulsão 3	Emulsão 4	Emulsão 5	Emulsão 6
1	80.6	71.2	78.8	22.1	39.5	37.4
15	74.2	73.2	76.2	22.3	38.9	34.8
30	74	74.8	79.1	23.1	44.6	41.1
45	77.3	75.1	81.1	24.7	43.7	39.4
60	81	78.5	82.5	23.7	42.9	39.5
<i>Varição percentual total</i>	<i>0.5%</i>	<i>10.3%</i>	<i>4.7%</i>	<i>7.2%</i>	<i>8.6%</i>	<i>5.6%</i>

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)