

CENTRO UNIVERSITÁRIO FEI
MARIA AUGUSTA GRECCO ZANOTTI

**PROPRIEDADES DE EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA FORMULADAS COM
EMULSIFICANTES RECONFIGURÁVEIS ATRAVÉS DE ALTERAÇÕES NO pH**

SÃO BERNARDO DO CAMPO

2017

MARIA AUGUSTA GRECCO ZANOTTI

**PROPRIEDADES DE EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA FORMULADAS COM
EMULSIFICANTES RECONFIGURÁVEIS ATRAVÉS DE ALTERAÇÕES NO pH**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Centro Universitário FEI para obtenção do título de Mestre em Engenharia Química, orientada pelo Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

São Bernardo do Campo

2017

Zanotti, Maria Augusta Grecco.

Propriedades de emulsões óleo em água formuladas com emulsificantes reconfiguráveis através de alterações no pH / Maria Augusta Grecco Zanotti. São Bernardo do Campo, 2017.

95 f. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos.

1. Emulsão óleo em água. 2. Petróleo extrapesado e viscoso. 3. Transporte e escoamento. 4. pH. 5. Estabilidade/viscosidade/carga superficial. I. Santos, Ronaldo Gonçalves dos, orient. II. Título.

Aluno: Maria Augusta Grecco Zanotti

Matrícula: 415307-8

Título do Trabalho: Propriedades de emulsões óleo em água formuladas com emulsificantes reconfiguráveis através de alterações no pH.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos

Data da realização da defesa: 21/09/2017

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 21 / 09 / 2017.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos Ass.: _____

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini Ass.: _____

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Para meus pais, Romeu e Neusa, os quais sempre me ofereceram todo o apoio e suporte para mais esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Romeu e Neusa, e ao meu irmão, Luís Felipe, pelo incentivo, apoio e por todo o suporte necessário para realização deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Ronaldo Gonçalves dos Santos, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pelo estímulo, pelo seu tempo e sua paciência e por todo o aprendizado.

A todos os professores do programa de mestrado que de alguma forma contribuíram para meu crescimento acadêmico e profissional.

Aos alunos e amigos do curso de mestrado da FEI por todo suporte, estímulo e ajuda ao longo desta jornada.

Aos meus amigos, em especial à Ariane Lemos de Moraes por todo suporte e revisão do texto. À Amanda Torresan por gentilmente ter me recebido em sua casa em Vinhedo durante a realização de experimentos na UNICAMP. Ao Gustavo Oliveri que sempre se mostrou tão prestativo.

Ao Centro de Laboratórios Químicos (CLQ-FEI), aos técnicos do laboratório e demais funcionários, pelo auxílio nas atividades experimentais.

Ao Centro de Laboratórios Mecânicos (CLM-FEI), em especial aos professores Dr. Fernando dos Santos Ortega e Dr. Gilberto José Pereira por terem gentilmente me auxiliado nas atividades experimentais.

Ao Instituto de Pesquisas Industriais (IPEI), em especial ao Sr. Airton Morassi, pelo apoio na parte experimental.

Ao Instituto de Química (IQ) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) por gentilmente ter cedido suas instalações e equipamentos para suporte na parte experimental.

Ao Centro Universitário da FEI pelo incentivo à pesquisa e concessão de bolsa de estudo.

E a todos que, de alguma maneira, estiveram presentes e contribuíram para a realização deste trabalho.

“A educação tem raízes amargas, mas os frutos são doces.”

Aristóteles

RESUMO

Emulsões óleo em água (o/a) estão sendo utilizadas para minimização das adversidades encontradas durante o transporte e bombeamento de petróleo não convencional (extrapesado e viscoso). Os problemas são imputados à alta viscosidade apresentada pelo óleo, dificultando e/ou impossibilitando o seu transporte. Emulsões o/a são constituídas por um sistema em que o óleo se encontra disperso, sob a forma de pequenas gotas, na fase aquosa que contém o agente emulsificante. Desta forma é possível transportar e bombear o óleo sem contato direto com a parede do oleoduto, reduzindo os problemas devido à sua alta viscosidade e melhorando a eficiência na recuperação e produção desse tipo de óleo para o setor petrolífero. No presente trabalho, um estudo experimental foi elaborado para avaliar propriedades de emulsões formuladas com emulsificantes reconfiguráveis através de alterações no pH. Uma mistura de aminas etoxiladas foi utilizada como agente emulsificante para emulsões óleo em água com composição volumétrica de óleo de até 70%. Foram avaliados os efeitos do pH e da salinidade da fase aquosa sobre as seguintes propriedades da emulsão: diâmetro de gota, estabilidade, viscosidade aparente e potencial zeta. Os parâmetros analisados mostraram-se fortemente influenciados pelo pH da fase aquosa, permitindo variar as propriedades da emulsão. O diâmetro médio foi inferior a 20 micrômetros, resultando em emulsões estáveis (quantidade de fase aquosa separada inferior a 12% em volume). As emulsões apresentaram partículas negativamente carregadas em amplo intervalo de pH. O processo de emulsificação produziu emulsões com viscosidade possíveis de serem bombeadas em tubulações comerciais (viscosidade inferior a 400 mPa.s), sendo uma opção tecnicamente viável. A variação de propriedades de emulsões, com as características do agente emulsificante utilizado, permite a adequação dessas propriedades conforme o requerido pelo processo.

Palavras Chaves: Emulsão óleo em água. Petróleo extrapesado e viscoso. Transporte. escoamento. pH. Estabilidade. Carga superficial. Viscosidade.

ABSTRACT

Oil-in-water emulsions (o/w) are being used to minimize adversities encountered through flow and pumping of unconventional oil (extra heavy and viscous). Problems are imputed to the high viscosity hindering and/or blocking the pump potential of this type of oil. O/w emulsions are a system, in which the oil is dispersed, as small droplets, in the aqueous phase, which contain the emulsifying agent. Hence, it is possible to transport and pump the oil without direct contact with the pipeline wall, reducing the problems due to the high viscosity of the oil and improving the efficiency in the recovery and production of unconventional oil for the petroleum industry. For the present work, an experimental evaluation was carried out to analyze properties of emulsions formulated with reconfigurable emulsifiers by changes in the pH. A blend of ethoxylated amines was used as emulsifying agent for oil-in-water emulsions with oil content up to 70% volumetric. Effects of pH and salinity of the aqueous phase on emulsions properties were evaluated, as following: droplets diameter, stability, apparent viscosity and zeta potential. The analyzed parameters were strongly influenced by the pH of the aqueous phase, enabling to manage emulsions properties. Average diameter was under 20 micrometers, resulting in stable emulsions (quantity of aqueous phase separated under 12% volumetric). Emulsions presented negatively charged particles in a wide pH range. The emulsification process produced emulsions with viscosity possible to pump the oil in commercial pipelines (viscosity inferior than 400 mPa.s), being a technical feasible option. Variation of emulsion properties, with the characteristics of the emulsifying agent used, permits the adequacy of these properties as required by the process.

Keywords: Oil-in-water emulsion. Extra-heavy and viscous crude oil. Transport. Pumping. pH. Stability. Surface charge. Viscosity.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ADSA	... <i>Axysymmetric drop shape analysis</i>
ACS <i>American Chemical Society</i>
A/O Água em óleo
ANP Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
API <i>American Petroleum Institute</i>
BBO Bilhões de barril de petróleo
CCD <i>Charge-coupled device</i> (dispositivo de carga acoplada)
CMC Concentração micelar crítica
C5I Frações de asfaltenos insolúveis em <i>n</i> -pentano
C7I Frações de asfaltenos insolúveis em <i>n</i> -heptano
EO Óxido de etileno (C ₂ H ₄ O)
EOR <i>Enhanced oil recovery</i> (recuperação melhorada)
EPE Empresa de Pesquisa Energética
ESA <i>Electrokinetic sonic amplitude</i> (amplitude sônica eletro-cinética)
HLB Balanço hidrofílico-lipofílico
IFT Tensão interfacial
NEO Número de grupos óxido de etileno
NFE Nonilfenol etoxilados
O/A Óleo em água
PA Para análise
PDVSA	.. <i>Petroléos de Venezuela</i>
PIE Ponto isoelétrico
SARA	... Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
ST Tensão superficial
USBM <i>United States Bureau of Mines</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

pH	Potencial hidrogeniônico
d_r	densidade relativa
\sim	Aproximadamente
μ_a	Viscosidade aparente
τ	Tensão de cisalhamento
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento
η	Viscosidade dinâmica do óleo
α	Fator empírico empregado para alcançar correlação linear para baixas viscosidades
Ag^+	Íon (cátion) de prata
Γ	Íon (ânion) de iodo
γ	Tensão superficial/interfacial
Γ_i	Concentração superficial em excesso do componente i na interface
R	Constante universal dos gases
C_i	Concentração molar de i
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
S	Enxofre
®	Marca registrada
NaCl	Cloreto de sódio
$\Delta\rho$	Diferença entre as massas específicas dos fluidos na interface
g	Constante gravitacional
R_0	Raio de curvatura na extremidade da gota
β	Fator de correção referente ao formato da gota
N	Normal
NaOH	Hidróxido de sódio
HCl	Ácido clorídrico
ppm	Parte por milhão
μm	micrômetro (10^{-6} m)

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Matriz energética no Brasil	16
Figura 2 – Consumo mundial de petróleo – 2015	17
Figura 3 – Representação simplificada do fracionamento de petróleo.....	20
Figura 4 – Classificação de óleos convencional (leve) e não convencional (pesado e betume) em função do grau API e viscosidade	21
Figura 5 – Distribuição mundial de reservas recuperáveis de óleo leve, betume e óleo pesado (em bilhões de barris de petróleo)	21
Figura 6 – Estimativa de óleo pesado por região (em bilhões de barris de petróleo).....	22
Figura 7 – Emulsões encontradas na produção e transporte de petróleo.....	34
Figura 8 – Estruturas moleculares dos agentes emulsificantes.....	43
Figura 9 – Esquema ilustrativo do procedimento de fracionamento de asfaltenos.....	44
Figura 10 – Tensão superficial em função da concentração para aminas com diferentes graus de etoxilação, a 20 °C	50
Figura 11 – Tensão superficial em função do pH para aminas com diferentes graus de etoxilação – concentrações de equilíbrio (1×10^{-2} mol/L), a 20 °C.....	51
Figura 12 – Tensão interfacial em função do pH e da temperatura para aminas com diferentes graus de etoxilação – concentrações de equilíbrio (1×10^{-2} mol/L), a 20°C	52
Figura 13 – Estabilidade de emulsões o/a formuladas com nonilfenol etoxilado (NFE), a 20 °C	54
Figura 14 – Estabilidade das emulsões o/a em função do tempo, a 20 °C	54
Figura 15 – Tensão superficial em função da concentração e pH para solução aquosa de uma mistura de aminas etoxiladas contendo 73% TA-150 e 27% da TA-50, a 20 °C ..	56
Figura 16 – Microscopias das emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50% e com solução aquosa em diferentes pHs, a 20 °C	59
Figura 17 – Microscopias das emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60% e com solução aquosa em diferentes pHs, a 20 °C	60
Figura 18 – Microscopia da emulsão o/a preparadas com teor de óleo de 70% e com solução aquosa a pH 7, a 20 °C.....	60
Figura 19 – Microscopias da emulsão o/a preparadas com teor de óleo de 50%, solução aquosa a pH 7 em diferentes concentração de NaCl, a 20 °C	62
Figura 20 – Microscopias da emulsão o/a preparadas com teor de óleo de 60%, solução aquosa a pH 7 em diferentes concentração de NaCl, a 20 °C	62

Figura 21 – Estabilidade das emulsões o/a em função do pH (36h após preparação), a 20 °C	64
Figura 22 – Estabilidade das emulsões o/a preparadas com pH 7 em função da concentração de NaCl (36h após preparação), a 20 °C	66
Figura 23 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50%, a 20 °C	68
Figura 24 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60%, a 19 °C	69
Figura 25 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsão o/a preparadas com teor de óleo de 70%, a 21 °C	69
Figura 26 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50% e diferentes concentrações de NaCl, a 19°C	73
Figura 27 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60% e diferentes concentrações de NaCl, a 20°C	73
Figura 28 – Potencial zeta em função do pH inicial da fase aquosa de emulsões o/a, a 19 °C	75
Figura 29 – Potencial zeta em função da concentração de NaCl da fase aquosa de emulsões o/a, a 19 °C	77
Figura 30 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50%, a 19 °C	78
Figura 31 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60%, a 19 °C	79
Figura 32 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsão o/a preparada com teor de óleo de 70%, a 19 °C	80
Figura 33 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50% e a influência da adição de NaCl, a 19 °C	80
Figura 34 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60% e a influência da adição de NaCl, a 19 °C	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação do petróleo conforme densidade – grau API.....	19
Tabela 2 – Propriedades do petróleo utilizado	42
Tabela 3 – Balanço Lipofílico-Hidrofílico (HLB) dos surfactantes nonilfenóis etoxilados	53
Tabela 4 – Diâmetro médio das emulsões o/a preparadas com diferentes conteúdos de óleo e com diferentes pH da fase aquosa, a 20 °C.....	61
Tabela 5 – Diâmetro médio das emulsões o/a preparadas com pH 7 em função da concentração de NaCl, a 20 °C	63
Tabela 6 – Viscosidade das emulsões o/a preparadas com diferentes conteúdos de óleo e com diferentes pH da fase aquosa, a 19 °C.....	71
Tabela 7 – Viscosidade das emulsões o/a preparadas com diferentes conteúdos de óleo com pH 7 e diferentes concentrações de NaCl da fase aquosa, a 19 °C.....	74
Tabela 8 – pH referente ao ponto isoelétrico (P.I.E.) das emulsões o/a em função da titulação, a 19 °C.....	82

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	RELEVÂNCIA DO TEMA.....	12
1.2	OBJETIVO.....	14
1.3	ESTRUTURA DO TRABALHO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
2.1	PETRÓLEO.....	16
2.1.1	Caracterização e composição química do petróleo	17
2.1.2	Fracionamento do petróleo.....	19
2.1.3	Óleos convencional e não convencional.....	20
2.2	ÓLEOS PESADO E EXTRAPESADO.....	22
2.2.1	Características e composição.....	22
2.2.2	Densidade	23
2.2.3	Viscosidade e comportamento reológico	24
2.3	TRANSPORTE E ESCOAMENTO DE ÓLEOS VISCOSOS	25
2.3.1	Métodos de recuperação e bombeio.....	25
2.3.2	Transporte de óleo não convencional ultraviscoso.....	27
2.3.2.1	<i>Minimização do atrito para melhora do transporte</i>	<i>28</i>
2.3.2.1.1	<i>Aditivos redutores de atrito</i>	<i>28</i>
2.3.2.1.2	<i>Escoamento anular</i>	<i>29</i>
2.3.2.2	<i>Melhoramento “in situ” do óleo</i>	<i>30</i>
2.3.2.3	<i>Redução da viscosidade</i>	<i>30</i>
2.3.2.2.1	<i>Diluição em frações mais leves</i>	<i>30</i>
2.3.2.2.2	<i>Aquecimento</i>	<i>31</i>
2.3.2.2.3	<i>Redução do ponto de fluidez.....</i>	<i>32</i>
2.3.2.2.4	<i>Emulsões óleo em água</i>	<i>32</i>
2.4	EMULSÕES DO PETRÓLEO	34
2.4.1	Classificação e características coloidais das emulsões de petróleo	34
2.4.2	Estabilidade e quebra das emulsões.....	35
2.4.2.1	<i>Caráter surfactante das frações asfálticas.....</i>	<i>39</i>
2.4.3	Emulsão óleo em água aplicada ao transporte de óleo não convencional	40
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	42

3.1	MATERIAIS	42
3.1.1	Petróleo.....	42
3.1.2	Agentes emulsificantes e demais produtos químicos.....	43
3.2	MÉTODOS.....	43
3.2.1	Fracionamento do petróleo.....	43
3.2.2	Determinação das tensões superficial e interfacial.....	44
3.2.3	Preparação das emulsões	45
3.2.4	Estabilidade das emulsões.....	46
3.2.5	Determinação do diâmetro médio das gotas das emulsões	46
3.2.6	Determinação da viscosidade das emulsões	47
3.2.7	Determinação do potencial zeta das emulsões	47
4	RESULTADOS E ANÁLISES	49
4.1	FORMULAÇÃO DAS EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA.....	49
4.1.1	Agentes emulsificantes	49
4.1.2	Determinação do balanço lipofílico-hidrofílico (HLB) ótimo requerido pelo óleo.	53
4.1.3	Parâmetros para formulação das emulsões óleo em água (o/a)	56
4.2	PROTOCOLO PARA PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES.....	57
4.3	EFEITOS DO pH DA FASE AQUOSA E DA CONCENTRAÇÃO SALINA DA FASE AQUOSA SOBRE AS PROPRIEDADES DAS EMULSÕES.....	58
4.3.1	Efeitos do pH e da salinidade da fase aquosa sobre o diâmetro médio das gotas das emulsões o/a.....	58
4.3.1.1	<i>Efeito do pH da fase aquosa sobre o tamanho médio de gotas das emulsões em função de diferentes conteúdos de óleo</i>	<i>59</i>
4.3.1.2	<i>Efeito da salinidade da fase aquosa sobre o tamanho médio das gotas das emulsões para pH 7</i>	<i>62</i>
4.3.2	Efeitos do pH e da salinidade da fase aquosa sobre a estabilidade das emulsões o/a.....	64
4.3.2.1	<i>Efeito do pH da fase aquosa sobre a estabilidade das emulsões em função de diferentes conteúdos de óleo</i>	<i>64</i>
4.3.2.2	<i>Efeito da salinidade da fase aquosa sobre a estabilidade das emulsões para pH 7</i>	<i>66</i>
4.3.3	Efeitos do pH e da salinidade da fase aquosa sobre a reologia das emulsões o/a	67

4.3.3.1	<i>Efeito do pH da fase aquosa sobre a reologia das emulsões em função de diferentes conteúdos de óleo</i>	68
4.3.3.2	<i>Efeito da salinidade da fase aquosa sobre a reologia das emulsões para pH 7.....</i>	72
4.3.4	Efeitos do pH da fase aquosa e da salinidade sobre o potencial zeta das emulsões o/a.....	75
4.3.4.1	<i>Efeito do pH inicial da fase aquosa sobre o potencial zeta das emulsões em função de diferentes conteúdos de óleo.....</i>	75
4.3.4.2	<i>Efeito da salinidade da fase aquosa sobre o potencial zeta das emulsões para pH 7.....</i>	76
4.3.4.3	<i>Efeitos do pH e da salinidade sobre o ponto isoelétrico das emulsões.....</i>	77
5	CONCLUSÕES	83
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	85
	REFERÊNCIAS	86

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo serão abordados a relevância do tema em estudo, o objetivo da pesquisa, bem como a estrutura do trabalho.

1.1 RELEVÂNCIA DO TEMA

O petróleo é considerado uma das principais fontes de energia na sociedade atual. A crescente demanda por energia e combustíveis a partir do processamento do petróleo tem levado a uma diminuição nas reservas mundiais de óleos convencionais (leves e médios) – de maior valor agregado e de mais simples processamento. Recentes descobertas de reservas constituídas por óleo não convencional (pesado, extrapesado e betume) aliado ao constante aumento na demanda de combustível tem levado a indústria petrolífera a uma quebra de paradigma através da exploração de reservas de óleo não convencional, por meio de contínua inovação, impulsionando o desenvolvimento de novas tecnologias para transporte e produção de óleos não convencionas, uma vez que as tecnologias existentes para produção de óleos leves não são normalmente adequadas a óleos pesados (DANDEKAR, 2013).

Como exemplo do crescente aumento na demanda de processamento de petróleo, bem como, da consolidação de reservas de óleo não convencional no Brasil, segundo o Boletim da Produção de Petróleo e Gás Natural (2017) a produção de petróleo nacional em janeiro de 2017 teve um aumento de 14,2% (2.687 Mbbl/d) quando comparada ao mesmo mês de 2016, sendo 33,1% óleo leve, 44,1% óleo médio e 22,8% pesado. A Total S.A. (2006) reporta que óleos não convencionais, em particular extrapesado e betume, representam uma fonte potencial importante para substituição energética no futuro.

O incremento de novas tecnologias para exploração de óleo não convencional também se justifica pelos obstáculos enfrentados para utilização desse tipo de óleo ao longo da cadeia produtiva. Um desses obstáculos é o alto custo de transporte associado à perda de carga ocorrida durante o escoamento do óleo por efeito, entre outros, do atrito entre o fluido (petróleo) e a parede do oleoduto (projetado para transporte de óleo convencional), resultado da alta viscosidade do óleo não convencional. Como consequência direta, exige-se aumento da energia de bombeamento necessária ao transporte do óleo pesado, tornando os custos de transporte não atrativos e em alguns casos, inviabilizando a utilização de óleos não convencionais (BANNWART, 2001). O transporte de óleo pesado através de oleodutos requer

elevada energia para bombeamento devido às baixas mobilidade e fluidez do óleo. Além disso, há a possível deposição de parafina e asfaltenos nas paredes do oleoduto, reduzindo a área de escoamento do óleo (LUO et al., 2016).

Como alternativa para redução da viscosidade, a fim de possibilitar o transporte de óleos pesados, a indústria petrolífera tem utilizado técnicas como o aquecimento ou a diluição com óleos leves. Entretanto, estas aplicações vem se tornando inviável em larga escala, uma vez que óleos leves estão se tornando cada vez mais escassos, além do fato de diluentes (querosene e nafta, por exemplo) apresentarem um elevado custo para aplicação (SANTOS et al., 2011).

Nesse contexto, as emulsões óleo em água – caracterizadas pela dispersão de gotículas de óleo em água, estabilizada por agentes emulsificantes – apresentam-se como alternativas aos métodos convencionais de transporte de petróleo. Neste sistema, a solução aquosa constitui a fase contínua, determinando as características do escoamento. Desta forma, o óleo pode ser transportado sem contato direto com a parede do oleoduto, reduzindo os efeitos de perda de carga provocados pelo atrito entre o fluido viscoso e o duto (SANTOS et al., 2011).

Perrin et al. (2003) reportam que entender o mecanismo de estabilidade e quebra de emulsões é um problema central na ciência de emulsificação e que mudanças apropriadas em parâmetros físico-químicos dos componentes da emulsão, tais como, estrutura, composição, potencial iônico e pH, podem ser fundamentais para alcance do objetivo final. Zarzar et al. (2015) também reportam o interesse de pesquisas em formulação de emulsões complexas que exploraram a viabilidade de se utilizarem compostos em que estímulos externos alterem suas características. Da mesma forma, Brugger e Richtering (2008) relatam a existência de pesquisas centradas na estabilização de emulsões com compostos orgânicos de tal forma que essas emulsões sejam estabilizadas através de estímulos externos, como por exemplo, alterações no pH do meio, temperatura, pressão, entre outros.

Entretanto, apesar das emulsões óleo em águas serem alternativas viáveis para o transporte de petróleo, Luo et al. (2016) relatam a limitação de pesquisas e estudos na literatura com foco no escoamento de sistemas óleo-água para petróleo não convencionais com alta viscosidade. Meyer e Attanasi (2016) acrescentam que os custos extras para produção e transporte de óleos não convencionais limitam o desenvolvimento de novas tecnologias.

Em meio a tantas dificuldades encontradas no transporte de óleo não convencional viscoso e à limitação de alternativas para solucionar essas dificuldades, as emulsões óleo em água destacam-se com grande relevância para viabilizar técnica e economicamente o

transporte desse tipo de óleo, principalmente no que se refere à influência na viscosidade do fluido. Diante do exposto, o presente estudo avalia a utilização de emulsões óleo em água formuladas com emulsificantes reconfiguráveis, como uma alternativa viável em relação aos métodos tradicionais. Já que esse tipo de dispersão pode aumentar a produtividade na produção de petróleo ao propiciar a redução da viscosidade do óleo a ser bombeado, reduzindo drasticamente a pressão necessária a ser aplicada no oleoduto, viabilizando com eficiência o transporte desse tipo de óleo (LUO et al., 2016; SANTOS et al., 2014a; SANTOS et al., 2011).

1.2 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo estudar a formulação, preparação e avaliação de emulsões para aplicação no transporte e escoamento de petróleo não convencional viscoso, através de oleodutos.

O estudo aborda sistemas contendo emulsões óleo em água (o/a), compostas de óleo extrapesado, fase aquosa e surfactante (agente emulsificante). O agente emulsificante foi constituído por compostos com interação específica na interface óleo-água, de forma que sua atividade interfacial possa ser regulada através de parâmetros de processo, tais como pH e salinidade, de modo que mudem seu comportamento interfacial. Dessa forma, as emulsões foram formuladas com emulsificantes reconfiguráveis através de alterações no pH da fase aquosa, tornando mutável o processo de emulsificação.

1.3 ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi dividido em sete capítulos, estruturados da seguinte forma:

- a) capítulo 1: discorre sobre a relevância e importância do tema escolhido, bem como, informa o objetivo pretendido com o presente estudo;
- b) capítulo 2: apresenta a revisão bibliográfica da literatura acerca do tema em questão, principalmente relacionados ao sistema de petróleo e processos de emulsificação;
- c) capítulo 3: informa o aparato experimental utilizado e descreve os métodos utilizados para realização da parte experimental;
- d) capítulo 4: discute e analisa os resultados obtidos experimentalmente, comparando-os com os dados disponíveis na literatura;

- e) capítulo 5: disserta sobre as conclusões obtidas com o trabalho;
- f) capítulo 6: oferece sugestões para pesquisas futuras sobre o tema;
- g) capítulo 7: apresenta as referências bibliográficas utilizadas para elaboração do estudo.

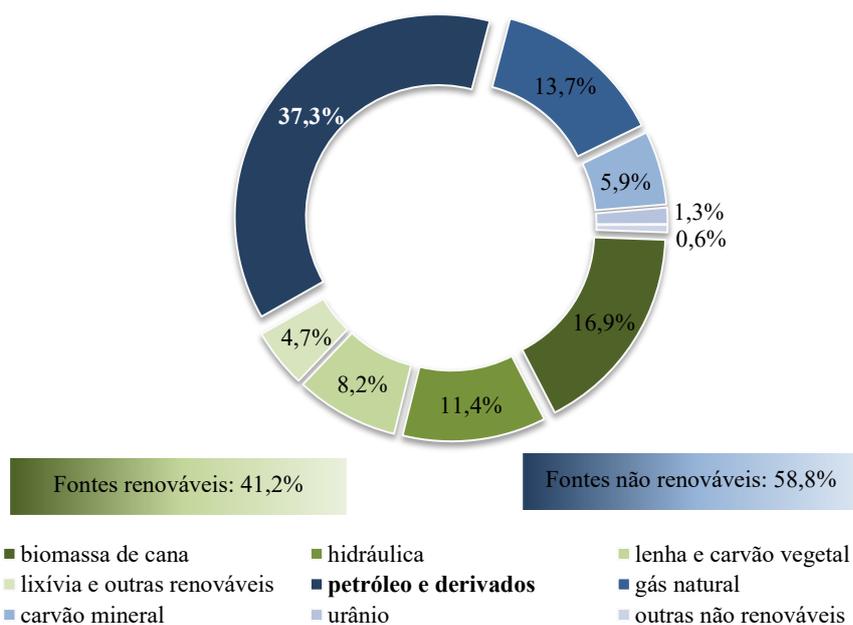
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo discorre acerca da revisão bibliográfica referente ao petróleo, aos óleos pesado e extrapesado, transporte e escoamento de óleos viscosos e por fim sobre as emulsões do petróleo.

2.1 PETRÓLEO

O petróleo pode ser considerado um dos recursos mais consumidos em nossa sociedade. Ele fornece desde matéria-prima para plásticos e outros produtos de uso diário, até combustível e insumo para diversos segmentos industriais. A importância e relevância do petróleo podem ser observadas nas Figuras 1 e 2.

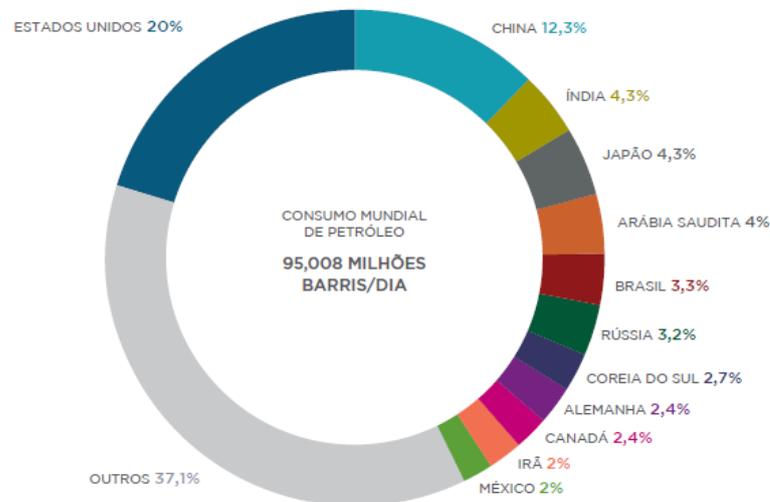
Figura 1 – Matriz energética no Brasil



Fonte: Autor “adaptado de” Ministério de Minas e Energia; Empresa de Pesquisa Energética – EPE, 2016, p. 15

Na Figura 1, nota-se que na matriz energética brasileira, o petróleo representa o recurso mais expressivo, com 37,3% do total e, quando comparado apenas às fontes não renováveis, o petróleo retrata mais de 63% do total desse tipo de insumo.

Figura 2 – Consumo mundial de petróleo – 2015



Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2016

Na Figura 2, observa-se que o consumo mundial em 2015 foi acima de 95.000 milhões de barris por dia. Desse total, os Estados Unidos consumiram 20%, o que pode ser explicado pelo alto nível de industrialização e por sua economia. Observa-se, ainda, que países tão díspares – do ponto de vista econômico, territorial, populacional e industrial – como Japão e Índia apresentaram o mesmo consumo anual, tal fato leva a uma interpretação de que a demanda mundial anual pode vir a aumentar com a melhora de fatores econômicos na Índia, por exemplo. Também é possível observar que o consumo do Brasil não é tão expressivo quando comparado aos Estados Unidos, podendo ser explicado pela diferença de industrialização e consumo de sua população. Muito embora seja válido ressaltar mudanças na matriz energética brasileira, com aumento no consumo de fontes de energia renováveis, proporcionando para que o Brasil tenha uma matriz mais limpa. Porém, a exploração das reservas de óleo pesado ainda se faz necessária para suprir a demanda por outros produtos derivados de petróleo (não exclusivamente o combustível).

2.1.1 Caracterização e composição química do petróleo

De acordo com a legislação nacional, em sua Lei Nº 9.478, de 6 de agosto de 1997, petróleo é definido como “todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural, a exemplo do óleo cru e condensado”.

A ANP¹ caracteriza o petróleo como acúmulo de material orgânico sob condições

¹ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (www.anp.gov.br).

específicas de pressão e isolamento em camadas do subsolo de bacias sedimentares, sofrendo transformações por milhares de anos. As bacias sedimentares devem conter algum tipo de rocha reservatório, em geral porosa, coberta por uma “rocha seladora” (a qual impede que o óleo escape para a superfície).

Ainda conforme a ANP (2016), a composição elementar do petróleo consiste em carbono (82%), hidrogênio (12%), nitrogênio (4%), oxigênio (1%), sais (0,5%) e metais (ferro, cobre, etc.) (0,5%). Speight (2006) define petróleo como uma mistura não uniforme e extremamente complexa de hidrocarbonetos. Logo, como a composição do petróleo apresenta uma enorme faixa devido às inúmeras possíveis composições das misturas de hidrocarbonetos e concentrações dos demais constituintes (enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais), características do óleo bruto tais como volatilidade, gravidade específica e viscosidade também variam de óleo para óleo.

Speight (2006) relata a diversidade química do petróleo em que a composição de hidrocarbonetos pode variar de 97% da massa molar (óleos brutos parafínicos mais leves) a 50% ou menos (óleos brutos asfálticos mais pesados). Assim, devido à variação da composição do petróleo, são os heteroátomos presentes em sua estrutura que detém o papel principal na determinação do método de processamento a ser utilizado para cada óleo.

Diferentes condições do poço, tais como, pressão e temperatura levam a diferentes características físico-químicas do óleo bruto, tornando, portanto, cada óleo único. Ainda, as composições química e física do óleo também podem variar não apenas com a localização e idade do campo petrolífero, como também com a profundidade de cada poço. Logo, dois poços adjacentes podem produzir petróleos com características comerciais distintas entre si (DANDEKAR, 2013; SPEIGHT, 2006).

Quanto à especificação e classificação dos óleos, bem como, dos produtos derivados de petróleo, um dos principais requisitos empregados é a densidade (ou massa específica), sendo que, dentre os métodos existentes, um dos mais utilizados refere-se ao cálculo do grau API (ou gravidade API), estabelecido pelo *American Petroleum Institute* (API).

O grau API é inversamente proporcional à densidade do óleo, ou seja, quanto mais denso o petróleo, menor será seu grau API. Assim, quanto maior o grau API, maior a tendência de produzir frações de elevado valor comercial. A Tabela 1 apresenta a classificação conforme grau API.

Tabela 1 – Classificação do petróleo conforme densidade – grau API

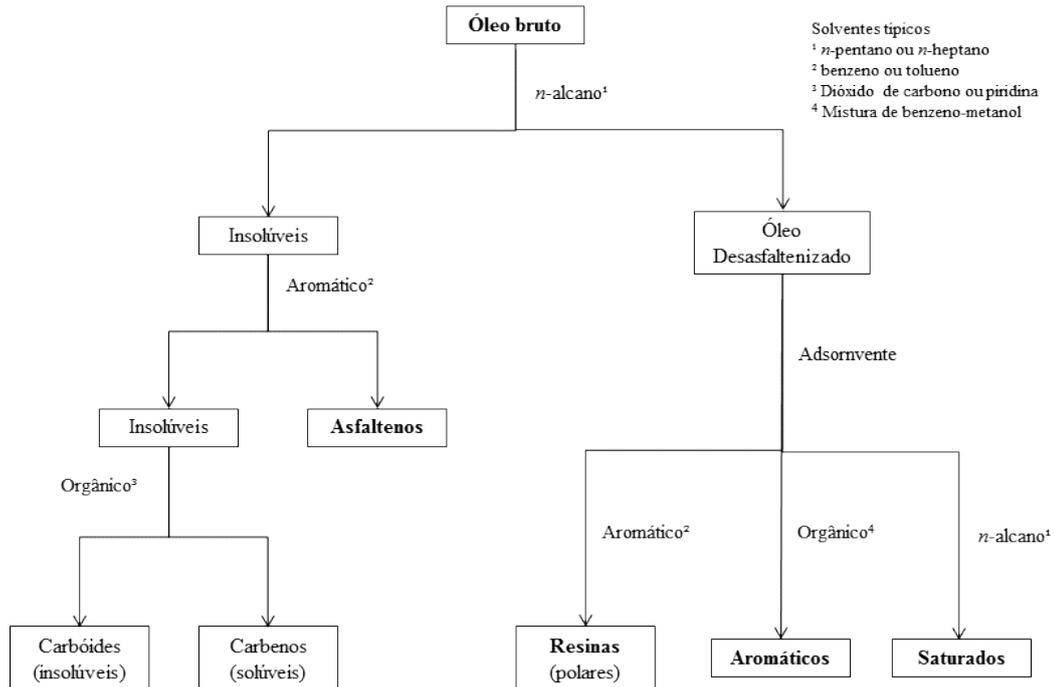
Tipo de Óleo	°API
Leve	$^{\circ}\text{API} \geq 31$
Médio	$22 \leq ^{\circ}\text{API} < 31$
Pesado	$10 \leq ^{\circ}\text{API} < 22$
Extrapesado	$^{\circ}\text{API} < 10$

Fonte: ANP, 2014

2.1.2 Fracionamento do petróleo

Ao longo dos anos, dois métodos se consagraram como padrão para o fracionamento de petróleo: separação do *United States Bureau of Mines – American Petroleum Institute (USBM-API)* e; separação SARA (Saturados–Aromáticos–Resinas–Asfaltenos). Ambos os métodos utilizam a técnica de cromatografia (troca iônica, coordenação e adsorção) para separar as frações de óleo pesado e resinas. Atualmente, o método SARA tem sido o mais empregado, pois a separação pode ser realizada mais rapidamente. Nesse método, o petróleo é fracionado em quatro partes: saturados (compostos apolares, incluindo cadeias lineares, ramificados e cíclicas), aromáticos (compostos mais polarizados devido aos anéis aromáticos), resinas (compostos que apresentam um substituinte polar e miscíveis em pentano ou heptano) e asfaltenos (compostos que apresentam um substituinte polar, porém são insolúveis em excesso de pentano ou heptano) (FAN, WANG, BUCKLEY; 2002; SPEIGHT, 2006). A representação simplificada está ilustrada na Figura 3.

Figura 3 – Representação simplificada do fracionamento de petróleo



Fonte: Autores “adaptado de” Loh, Mohamed, Santos; 2007, p. 2

2.1.3 Óleos convencional e não convencional

A definição de óleos convencional e não convencional vai além de propriedades físicas tais como grau API, análise elementar ou viscosidade. Em geral, são as propriedades do “*bulk*” e o método de recuperação que definem o tipo de óleo presente no reservatório (SPEIGHT, 2006). Sendo assim, óleos convencional e não convencional se diferem basicamente pelas diferentes necessidades e particularidades durante extração, refino e processamento.

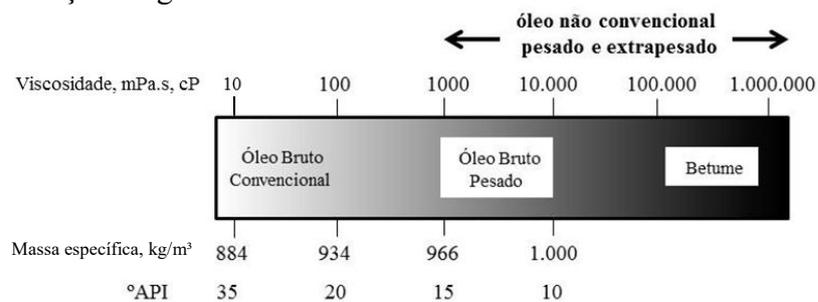
O óleo convencional é caracterizado por reservas de óleos leves e médios, que podem ser recuperados naturalmente, sem aplicação de esforços externos, e cujos processos de produção e refino se constituíam por métodos simples, tecnicamente bem estabelecidos e relativamente fáceis de serem operados. Esse tipo de óleo fornece produtos de alto valor agregado (SANTOS, 2007; DANDEKAR, 2013).

Já o óleo não convencional (óleos pesado, extrapesado e betume) necessita de procedimentos mais complexos para ser extraído do reservatório e processado, uma vez possui viscosidade muito mais alta que de óleo convencional. Por isso, não é possível recuperá-lo naturalmente, sendo necessária aplicação de esforços externos, tais como, aquecimento ou diluição (SPEIGHT, 2006). Uma vez que possuem alta viscosidade,

apresentam menor grau API e como consequência menor valor agregado de mercado. Além de que, para produção de óleos não convencionais, é necessária toda uma reestruturação e adequação dos processos já consolidados para produção de óleo leve.

Segundo Speight (2006), ainda que arbitrária, diante da inexistência de técnicas consolidadas, a classificação de óleo convencional e não convencional é comumente baseada em função da viscosidade e grau API do óleo, conforme ilustrado na Figura 4. Nota-se que óleos não convencionais são extremamente viscosos (valores acima de 1.000 mPa.s) e apresentam baixos valores de grau API (abaixo de 15°). A Figura 4 mostra ainda que óleos pesados apresentam massa específica entre 966 e 1.000 kg/m³, enquanto os óleos extrapesados apresentam massa específica superior a 1.000 kg/m³, sendo, portanto mais densos que a água².

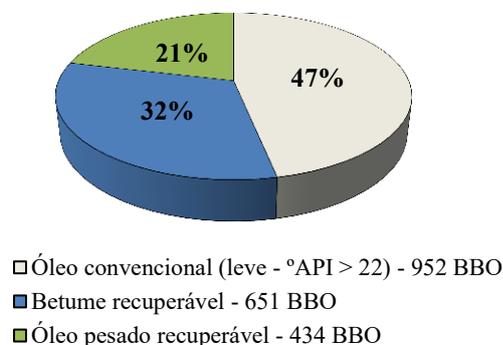
Figura 4 – Classificação de óleos convencional (leve) e não convencional (pesado e betume) em função do grau API e viscosidade



Fonte: Autor “adaptado de” Speight, 2006, p. 75

As Figuras 5 e 6 apresentam a distribuição mundial de reservas recuperáveis de óleo (leve, betume e óleo pesado) e a estimativa de óleo pesado por região, respectivamente.

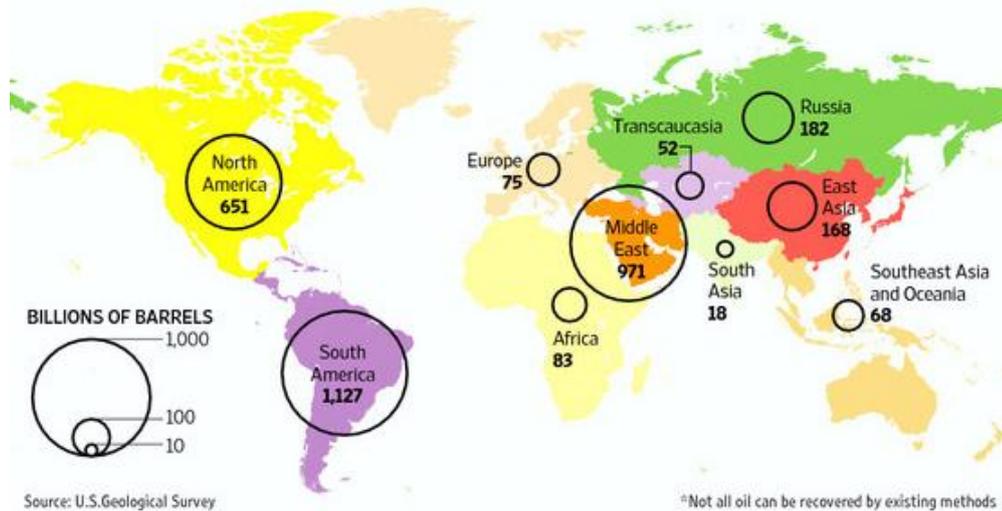
Figura 5 – Distribuição mundial de reservas recuperáveis de óleo leve, betume e óleo pesado (em bilhões de barris de petróleo)



Fonte: Autores “adaptado de” Meyer e Attanasi, 2016, p. 2

² Massa específica da água: 0,9998 kg/m³ a 20°C

Figura 6 – Estimativa de óleo pesado por região (em bilhões de barris de petróleo)



Fonte: U.S. Global Investors, 2011

No que diz respeito à capacidade mundial das reservas de petróleo, segundo Meyer e Attanasi (2016), a soma do volume estimado, considerando-se as reservas conhecidas, de óleo pesado (434 BBO³) e betume (651 BBO) recuperáveis está em torno de 10% acima do volume total das reservas de óleo leve remanescentes no mundo, conforme ilustrado na Figura 5. Complementando, a Figura 6, apresenta a estimativa mundial de óleo pesado distribuído por região, em que é observado uma previsão de cerca de 3.395 BBO, sendo 78% distribuídos em apenas 3 regiões do planeta: 33% localizado na América do Sul (basicamente Venezuela e Brasil), 29% no Oriente Médio e 19% na América do Norte. Tais dados ressaltam a relevância no desenvolvimento de técnicas viáveis para recuperação, transporte e processamento desse tipo de óleo tanto mundialmente, como no Brasil.

2.2 ÓLEOS PESADO E EXTRAPESADO

As principais características e especificidades dos óleos pesado e extrapesado são apresentadas a seguir.

2.2.1 Características e composição

Um dos principais requisitos para caracterizar óleo convencional e não convencional é através do cálculo do grau API, conforme citado anteriormente. Contudo, outro importante aspecto desse tipo de óleo é a alta resistência ao escoamento em função de altos padrões de

³ BBO: bilhões de barril de petróleo.

viscosidade. Os óleos extrapesados podem apresentar uma viscosidade tão elevada que podem vir a se comportarem como sólidos ou semi-sólidos, tornando quase impossível o escoamento desses óleos sob as condições do reservatório, necessitando, portanto, de estímulo externo para fluírem e serem transportados (SPEIGHT, 2006). De acordo com a Total S.A. (2006), para ser tecnicamente viável, a produção de óleos não convencionais (extrapesados e betume) requer instalações industriais robustas e investimentos colossais.

Com relação à composição, óleos pesados e extrapesados apresentam elevadas concentrações de compostos hidrocarbonetos de alta massa molar e dispõe, tipicamente, de *baixas razões hidrogênio-carbono*, alto teor dos seguintes heteroátomos: *nitrogênio*, em geral, quanto mais asfáltico o petróleo, maior o teor de nitrogênio (compostos nitrogenados podem ser responsáveis por contaminação de catalisadores do craqueamento); *enxofre*, um dos heteroátomos mais importantes e que está diretamente relacionado ao cálculo do grau API do óleo (óleos mais pesados tendem a apresentar maior concentração de compostos sulfúricos); *oxigênio*, responsável pelo alto índice de acidez (afeta diretamente o valor comercial do óleo); *contaminantes de metais pesados*, tais como arsênio, níquel, chumbo e vanádio (quando presentes podem contaminar os catalisadores do processo) e *teor salino* (presença de cloreto de sódio pode ocasionar sérios problemas de corrosão durante o refino). Os óleos pesados em geral apresentam em sua estrutura altas proporções de asfaltenos e resinas (de 25% a 75%), que são compostos responsáveis por aumentarem a viscosidade do óleo tornando mais complexo e economicamente mais custoso a sua produção (ABDEL-AAL et al., 2003; SPEIGHT, 2006; DANDEKAR, 2013; SCHLUMBERGER *Oilfield Glossary*, 2017).

Considerando a relevância em todo o sistema produtivo (extração/recuperação, transporte e refino) das frações de asfaltenos e resinas, compreender e entender suas estruturas e características tem importância singular no processo como um todo. Porém, em particular, devido à complexidade dos asfaltenos, determinar precisamente a estrutura molecular desses compostos é extremamente difícil e complicado. Muito embora, Speight (2006) reporta que inúmeros estudos indicam que asfaltenos consistem de núcleos aromáticos condensados que carregam constituintes alquil e ciclo alquil (naftênicos) com heteroátomos distribuídos ao longo de sua estrutura. Em geral, o aumento da massa molar da fração de asfalteno é diretamente proporcional ao aumento de aromaticidade e proporção de heteroátomos.

2.2.2 Densidade

O parâmetro mais utilizado para se expressar a densidade do petróleo é através do grau

API. Conforme mencionado anteriormente, o grau API é inversamente proporcional à densidade do óleo, ou seja, quanto mais denso o petróleo, menor será seu grau API. A Equação 1 apresenta a relação para determinação do grau API, estando relacionada a uma densidade relativa (d_r).

$$\text{grau API} = \frac{141,5}{d_{r(60/60)}} - 131,5 \quad (1)$$

sendo d_r a densidade relativa da substância em relação à água, medida a 60°F (SPEIGHT, 2006).

Se análises físicas e químicas detalhadas estiverem acessíveis, o grau API pode ser utilizado como base comparativa da qualidade entre óleos de composição similares e em seu estado natural, ou seja, sem que tenha sido realizada diluição ou sem que efeitos de mistura estejam presentes no óleo. Desta forma, quando se misturam óleos brutos de diferentes tipos e qualidades, o grau API exerce apenas a medida de densidade do petróleo (ABDEL-AAL et al., 2003; SPEIGHT, 2006 e SANTOS, 2007).

Em geral, o óleo menos denso (ou óleo mais leve) é preferível em relação aos óleos com maior densidade, por conter maior quantidade de hidrocarbonetos possíveis de serem convertidos em produtos de maior valor agregado.

2.2.3 Viscosidade e comportamento reológico

A viscosidade é definida como a medida de resistência de um fluido em “escoar”, indicando o potencial de bombeamento do óleo (ABDEL-AAL et al., 2003). Desta forma, a viscosidade pode ser considerada um dos parâmetros mais importantes dos óleos pesados, já que nesse tipo de óleo, os índices de viscosidade são bastante elevados, observando-se variações de centenas a dezenas de milhões de centipoises (cP) sob as condições do reservatório, conforme reportado por Speight (2006) e ilustrado na Figura 4, apresentada no item 2.1.3.

Machado (2002) define a reologia como a ciência de deformação e fluxo da matéria, ou seja, o estudo do modo como os materiais respondem quando submetidos a uma tensão/deformação. Em função do seu comportamento reológico, os fluidos viscosos podem ser classificados como: *fluido Newtoniano* (relação linear entre tensão e taxa de cisalhamento, sendo a viscosidade constante) e; *fluido não-Newtoniano* (relação não linear entre tensão e

taxa de cisalhamento, sendo a viscosidade função do cisalhamento aplicado). Desta forma, a viscosidade dos óleos pode ser medida através de equipamentos, em que a relação entre tensão e taxa de cisalhamento é representada graficamente a partir das curvas de fluxo.

A viscosidade dos óleos é definida como viscosidade aparente, pois depende da taxa de cisalhamento aplicada (para dada temperatura e pressão). Sendo assim, quando se calcula a viscosidade dos óleos pesados e extrapesados, faz-se necessário indicar a taxa em que tal viscosidade foi medida. A Equação 2 mostra o cálculo da viscosidade aparente (μ_a).

$$\mu_a = \tau / \dot{\gamma} \quad (2)$$

sendo τ a tensão de cisalhamento e $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento (MACHADO, 2002).

Em função do comportamento reológico, os óleos viscosos podem ser classificados ainda como *pseudoplásticos* (viscosidade diminui com aumento da taxa de cisalhamento)⁴. Há alguns modelos matemáticos que determinam o tipo de comportamento que o óleo apresenta. O modelo de *Ostwald-de Waale*, apresentado na Equação 3, o qual apresenta um comportamento de potência, tem uma aplicação bastante efetiva na indústria petrolífera.

$$\tau = K \cdot (\dot{\gamma})^n \quad (3)$$

sendo K o índice de consistência e n o índice de comportamento do fluxo (MACHADO, 2002).

2.3 TRANSPORTE E ESCOAMENTO DE ÓLEOS VISCOSOS

Os métodos de recuperação e bombeio de óleos viscosos, assim como os mecanismos de transporte desse tipo de óleo são apresentados a seguir.

2.3.1 Métodos de recuperação e bombeio

Conforme definido por Speight (2006), a recuperação de petróleo é a capacidade de produção de óleo de um dado reservatório. Há três métodos de recuperação do petróleo (convencional ou não convencional) e o resultado do método a ser aplicado deve ser

⁴ Os fluidos não-Newtonianos ainda podem ser classificados como *dilatantes* (viscosidade aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento).

amplamente considerando antes de sua aplicação. A escolha do método depende de características particulares de cada reservatório. O desempenho de cada recuperação é medido considerando-se o volume de óleo extra que pode ser economicamente recuperado frente ao volume obtido por métodos convencionais (SPEIGHT, 2006; SANTOS, 2007).

O primeiro método é a *recuperação primária* (natural). Em que a recuperação do óleo é realizada, prioritariamente, sob as condições naturais do reservatório, ou seja, a pressão existente no poço é suficiente para que o óleo seja removido dos poros da rocha, possibilitando sua extração. Entretanto essa pressão existente no poço tende a diminuir ao longo do tempo, com a maturidade (envelhecimento) do poço. Soma-se a queda de pressão, o fato de que esse tipo de recuperação depende essencialmente de especificidades das rochas do reservatório e das condições do petróleo. Esse método apresenta baixos rendimentos de recuperação, sendo que até 70% do óleo presente no reservatório acaba por não ser recuperado, podendo ser mais alto quando se trata de óleos pesados. Nesse processo, apenas um sistema de válvulas (“*christmas tree*”) conecta o poço ao oleoduto para armazenamento e processamento, não sendo necessário sistema de bombeamento para extração do óleo (ABDEL-AAL et al., 2003; SPEIGHT, 2006 e SANTOS, 2007).

Com o propósito de se obter maiores taxas de recuperação, intervenções podem e devem ser feitas no poço possibilitando assim controlar artificialmente ou alterar as forças naturais e/ou as propriedades do fluido. Essa recuperação complementar é chamada de *recuperação secundária*, sendo essenciais para esse método as características do reservatório, assim como, os parâmetros operacionais do sistema, além da viabilidade econômica do método. A recuperação secundária apresenta dois objetivos principais: suplementar a pressão necessária no reservatório e retirar o óleo do poço de injeção para o poço de produção. As técnicas mais utilizadas são a implantação de sistema de bombeamento e a injeção de fluidos (água ou gás, dependendo das condições *in loco*) no reservatório. Esse método envolve a adição direta de energia ao reservatório para alcance do óleo remanescente e assim aumentar a recuperação/produção do poço. Juntas, as recuperações primárias e secundárias permitem recuperar de 25 a 35% do óleo do reservatório (ABDEL-AAL et al., 2003; SPEIGHT, 2006 e SANTOS, 2007).

As taxas de produção de poços de petróleo tendem a diminuir ao longo do tempo de exploração, fazendo com que as recuperações primária e secundária se tornem ineficientes. Nesse contexto, a *recuperação terciária* ou melhorada, do inglês EOR (“*enhanced oil recovery*”), vem como o incremento final ao óleo remanescente e possível de ser recuperado de um reservatório após aplicação das técnicas de recuperações primária e secundária. Sendo

utilizada para aumentar a eficiência do poço e dessa forma aumentar a produção de petróleo (SPEIGHT, 2006; ABDEL-AAL et al., 2003; SANTOS et al., 2014b). Essa técnica também é utilizada para recuperação de reservatórios cujos poços são constituídos por óleo pesado ou extrapesado, uma vez que para fluidos extremamente viscosos, a permeabilidade diminui drasticamente, tornando, também, as recuperações primária e secundária bastante deficientes (SPEIGHT, 2006). O método utiliza efeitos térmicos ou químicos ou ainda comportamento de fase do fluido, de modo que sejam atenuadas ou reduzidas as forças capilares – responsáveis por reter o óleo na porosidade da rocha – possibilitando assim diluir o óleo ou alterar sua molhabilidade⁵, tornando dessa maneira possível a recuperação do óleo presente no poço. Esse método tem sido utilizado em conjunto com a recuperação secundária.

Por fim, diante da ineficiência da recuperação primária, dos altos custos para viabilizar a recuperação secundária (bombeamento e solventes) e considerando-se as características e especificidades dos reservatórios contendo óleo não convencional ultraviscoso, torna-se vital para a indústria petrolífera o desenvolvimento de técnicas que possibilitem viabilizar, tanto técnica como economicamente, a produção desse tipo de petróleo. Dentre as técnicas possíveis de serem aplicadas para recuperação terciária, encontra-se a injeção química, que envolve a inserção de uma solução surfactante que pode causar uma queda de tensão na interface óleo/água, contribuindo para melhora da fluidez do petróleo (SCHRAMM, 2005). Logo, a utilização de emulsões óleo em água é uma técnica que pode ser empregada para recuperação melhorada e dessa forma aumentar a eficiência do poço de petróleo.

2.3.2 Transporte de óleo não convencional ultraviscoso

O transporte de óleo bruto é um aspecto fundamental na indústria petrolífera, exigindo investimento tanto tecnológico como financeiro no setor, uma vez que os campos produtores localizam-se distantes de portos, terminas e refinarias (SOUSA Jr., 2008).

Devido às especificidades dos óleos não convencionais, transportá-los é um dos maiores desafios para tornar sua produção viável. Segundo Sousa Jr. (2008), dentre as alternativas tecnicamente viáveis, encontra-se o transporte via tubulações com aquecimento, o qual provoca redução na viscosidade, tornando o óleo mais fluido. Porém devido aos altos custos financeiros para aplicação, tal método torna-se inviável economicamente quando se

⁵ Molhabilidade: tendência de um fluido em movimentar-se quando em contato com um sólido (SHAW, 1992). É a habilidade de um fluido aderir ou espalhar-se sobre uma superfície sólida em presença de outra fase imiscível.

trata de longas distâncias, tais como as distâncias entre os poços de produção e portos/refinarias. Dessa forma, o transporte através de dutovias é a alternativa para transporte de petróleo para distâncias consideráveis. Todavia, as dutovias em geral são projetadas com especificações que consideram viscosidade em torno de 400 mPa.s (a temperatura ambiente), estando aquém das características dos óleos não convencionais.

Portanto, superar as adversidades, para tornar o transporte de óleo não convencional ultraviscoso viável, tanto técnica como economicamente, tem sido objeto de estudo de inúmeras pesquisas. Dentre os métodos exequíveis conhecidos, pode-se separá-los em três grupos principais: *i*) minimização do atrito (resistência em escoar); *ii*) melhoramento *in situ* do óleo e; *iii*) redução da viscosidade (MARTÍNEZ-PALOU et al., 2011).

2.3.2.1 Minimização do atrito para melhora do transporte

O atrito entre o oleoduto e o óleo, principalmente extrapesado, é um fator que dificulta o transporte e escoamento desse tipo de óleo. Para tanto, pode-se reduzir o atrito entre o oleoduto e o petróleo bruto através da adição de substâncias (aditivos) que minimizam a resistência ao escoamento no interior do duto ou através do desenvolvimento de padrões não usuais de escoamento.

2.3.2.1.1 Aditivos redutores de atrito

Quando fluidos são transportados pelo oleoduto, a força que deve ser superada para que o fluido escoe através desse oleoduto é a força de atrito. Tal resistência em escoar é resultado das tensões na parede do duto (devido ao cisalhamento do fluido) ocasionando uma queda na pressão do fluido. Para alcançar a pressão necessária para que o fluido seja transportado por todo o duto, maiores taxas de escoamento são necessárias. Com o aumento da vazão de escoamento, a deformação do fluido é maior, ocasionando aumento na tensão de cisalhamento e, portanto, uma pressão maior precisa ser aplicada para manter a vazão na velocidade desejada. Porém, as especificações de oleodutos apresentam limitações na pressão máxima a ser aplicada, caso contrário, seria necessário um aumento considerável no investimento para tornar o escoamento viável. De maneira geral, os problemas associados à queda de pressão se dão quando fluidos são transportados por longas distâncias, logo, aditivos que reduzem o atrito podem ser incorporados ao fluido a ser transportado. A função desses aditivos é suprir o aumento da turbulência do escoamento por meio da absorção de energia

liberada, resultando em aumento da taxa de vazão a uma pressão de bombeamento constante. Porém, promover um fluxo turbulento – e consequentemente redução do atrito – é extremamente difícil de ser alcançado em óleos não convencionais, sobretudo devido à alta viscosidade desse tipo de óleo (MARTÍNEZ-PALOU et al., 2011).

Martínez-Palou et al. (2011) reportam ainda, que a minimização do atrito pode ser alcançada por fibras ou polímeros, por exemplo. As fibras e polímeros se auto orientam na direção do escoamento. Os polímeros com alta massa molar são os redutores mais eficientes, porém, suas susceptibilidades à degradação, devido à tensão de cisalhamento, limitam sua aplicação.

2.3.2.1.2 Escoamento anular

A técnica de escoamento anular, do inglês *core-flow*, é altamente utilizada para o escoamento de óleo pesados. Esse método consiste no transporte lubrificado bifásico óleo-água, em que há injeção de água junto ao óleo. O objetivo desse método é que se crie uma seção anular de água sendo o óleo transportado na região central do tubo com a água permanecendo em contato com as paredes da tubulação de modo a “lubrificar” as paredes. Possibilitando dessa maneira, o transporte de óleos não convencionais ultra viscosos ao longo do oleoduto (SANTOS et al., 2014a, TREVISAN, 2003).

Muito embora haja extensivos estudos acerca da viabilidade deste método para o transporte de óleo pesado a temperaturas ambientes, pouca atenção é dada ao modo em que esse padrão de escoamento deva ser estabelecido em um oleoduto comercial. Logo, a efetividade comercial do uso desse método está diretamente relacionada à sua adaptabilidade a sistemas/oleodutos existentes. A aplicabilidade desse padrão de escoamento envolve não apenas requisitos técnicos como também metodologias operacionais que aumentem a flexibilidade do método. Em particular, quanto à capacidade de compartilhar o oleoduto com fluidos que não estejam no regime de escoamento anular. Ainda, a aplicação desse método envolve dilemas comerciais, tais como dedicação exclusiva do oleoduto, manutenção da estabilidade do escoamento por longas distâncias, incrustação e corrosão das paredes do tubo e em particular, paradas na linha para manutenção não programada devido à estratificação do sistema⁶ (MARTÍNEZ-PALOU et al., 2011). Sendo assim, tal técnica ainda requer melhorias para completa viabilidade no transporte de óleo não convencional.

⁶ Estratificação do sistema: o método de escoamento anular exibe instabilidade hidrodinâmica em função da instabilidade capilar que propicia a quebra e diminuição da velocidade de escoamento de tal modo que pode ocorrer a estratificação do sistema (MARTÍNEZ-PALOU et al., 2011).

2.3.2.2 Melhoria “in situ” do óleo

Outra técnica utilizada para transporte de óleo não convencional trata-se do melhoramento (*upgrading*) do petróleo bruto. A utilização de tal método promove uma alteração (melhora) físico-química do óleo produzindo um fluido sintético ou semissintético com maior grau API, e conseqüentemente, menor viscosidade. Além da redução no teor de contaminantes (enxofre e nitrogênio, por exemplo) (MARTÍNEZ-PALOU et al., 2011). O melhoramento ocorre a partir da modificação da proporção de hidrocarbonetos presentes no óleo, tornando-o menos viscoso, sem alterar, todavia, as características de refino. Nesse método, a quebra de ligações carbono-carbono produz parafinas e oleofinas menores, reduzindo assim a viscosidade e tornando o óleo mais leve. Em geral, o processo ocorre em duas etapas: hidrocraqueamento e hidrotreatamento. Na primeira, o óleo pesado é aquecido com hidrogênio a alta pressão promovendo quebra das moléculas e formação de estruturas menores e mais simples. Na segunda, promove-se a hidrogenação dos compostos para que não ocorra a quebras dessas estruturas (SPEIGHT, 2006; SANTOS et al., 2014b).

Conforme relatado por Santos et al. (2014b), esse método utiliza metais, como níquel, paládio e platina como catalisadores do processo. Porém, catalisadores metálicos são facilmente contaminados por compostos contendo enxofre. Logo, a utilização de tal método requer apurada técnica e controle do processo.

2.3.2.3 Redução da viscosidade

A redução da viscosidade de óleos não convencionais pode ser obtida a partir de: diluição, aquecimento, redução do ponto de fluidez e formação de emulsões óleo em água.

2.3.2.2.1 Diluição em frações mais leves

A mistura de óleos pesados com outro óleo bruto mais leve ou outros hidrocarbonetos mais leves (derivados do petróleo) é um método muito utilizado e consolidado para redução da viscosidade. Nesse caso, a viscosidade resultante da mistura depende apenas da razão de diluição e, das respectivas massas específicas e viscosidades do óleo e do diluente (ARGILLIER et al., 2005). Segundo Santos et al. (2014b), há uma relação exponencial entre a viscosidade da mistura resultante e a fração de volume do diluente, sendo assim, pequenas concentrações de diluentes podem ocasionar reduções consideráveis na viscosidade do óleo.

Os compostos clássicos utilizados para a diluição são óleo bruto leve, condensados e nafta (ARGILLIER et al., 2005).

Porém, um aspecto negativo à utilização de diluentes está relacionado à escassez de frações de compostos leves, além do alto valor comercial desses compostos. Outro senão para a viabilidade dessa técnica, segundo reportado por Sousa Jr. (2008), está relacionada a dependência de um campo produtor de óleo leve próximo ao local onde está sendo extraído o óleo pesado, prejudicando, dessa maneira, a utilização desse método.

2.3.2.2.2 *Aquecimento*

Conforme reportado por Santos et al. (2014b), o método de redução da viscosidade a partir do aquecimento do óleo tem sido amplamente utilizado para escoamento de óleo não convencional. Sua aplicação fundamenta-se na redução da viscosidade do óleo com o aumento da temperatura do sistema. Conforme relatado por Speight (2006), os efeitos da temperatura dependem intrinsecamente da natureza e composição do óleo. Porém, outros parâmetros, tais como volatilidade, também podem influenciar. A Equação 4 apresenta a relação entre viscosidade e temperatura para óleos não convencionais ($4^\circ < \text{API} < 21^\circ$), definida por Speight (2006).

$$\log[\log(\eta + \alpha)] = A - B \cdot \log(T + 460) \quad (4)$$

onde, η é a viscosidade dinâmica do óleo (cP), T é a temperatura ($^\circ\text{F}$), A e B são constantes que dependem da natureza do fluido e α é um fator empírico empregado para alcançar uma correlação linear para baixas viscosidades.

Trevisan (2003) e Sousa Jr. (2008) separam a técnica de aquecimento em duas etapas:

- a) pré-aquecimento e isolamento térmico do óleo: nesta etapa, a temperatura deve ser suficiente para redução da viscosidade do óleo (aumentando sua fluidez), sem que seja necessária a aplicação de altas pressões, ou seja, sem necessidade de instalação de sistema de bombeamento. O pré-aquecimento é realizado a partir do isolamento térmico da tubulação pelo revestimento de luva metálica ou plástica, mantendo-se a integridade da tubulação;
- b) aquecimento externo do óleo: realizado a partir da injeção de um fluido, previamente aquecido, através de uma tubulação concêntrica ao duto (interna ou

anular) ou através de aquecimento elétrico. Geralmente, utiliza-se o aquecimento externo para manutenção da temperatura do óleo quando a vazão é baixa ou para o reaquecimento da tubulação devido ao seu resfriamento. O aquecimento elétrico, de maneira geral, é utilizado para tubulações de menor extensão, em razão dos altos custos de operação.

Apesar de ser uma técnica amplamente difundida e aplicada, a viabilidade econômica para utilização desse método é desfavorável em razão dos elevados custos envolvidos para geração de calor. Além da complexidade técnica para se projetar esse tipo de sistema, que envolvem estação de bombeamento, expansão dos dutos e considerações relacionadas à perda de calor durante o transporte e escoamento do óleo (SANTOS et al., 2014b).

2.3.2.2.3 Redução do ponto de fluidez

Como alternativa para reduzir os problemas associados à baixa fluidez dos óleos não convencionais, especialmente de instalações *offshore*⁷ para *onshore*⁸, está a utilização de redutores do ponto de fluidez. Os redutores são aditivos químicos, como compostos poliméricos, por exemplo, que afetam a nucleação, adsorção ou solubilidade de alguns compostos do petróleo. A modificação na cristalização desses compostos pode favorecer a redução do ponto de fluidez e da viscosidade do óleo e, como consequência beneficiar o transporte. Entretanto, ainda é uma técnica pouco difundida e que necessita de pesquisas e estudos para torna-se viável tanto do ponto de vista técnico como econômico (MARTÍNEZ-PALOU et al., 2011).

2.3.2.2.4 Emulsões óleo em água

As emulsões óleo em água (o/a) consistem em um método de lubrificação utilizado para o escoamento de óleo pesado. As emulsões o/a são um sistema disperso composto pela mistura de dois líquidos imiscíveis, sendo uma fase dispersa (óleo) e outra fase contínua (fase aquosa) que contém agentes emulsificantes. Schramm (2005) reporta o uso de emulsões em diversas fases do processo petrolífero. Em particular, emulsões o/a são utilizadas para o transporte de petróleo, uma vez que diminuem a viscosidade do sistema, propiciando uma melhor fluidez do óleo.

⁷ *Offshore*: instalações em alto mar.

⁸ *Onshore*: instalações em terra,

Segundo Martínez-Palou et al. (2011), essa técnica é utilizada, principalmente em locais em que diluentes e/ou frações mais leves de óleo não se encontrem disponíveis (ou sejam limitados). Ou se água pura, água marinha ou até água de formação sejam acessíveis, permitindo assim a formulação das emulsões. Uma das vantagens apontada por Schramm (2005) para utilização de emulsões o/a no transporte de óleo pesado é devida a redução da viscosidade do óleo a valores possíveis de serem bombeados sem que seja necessária a utilização de diluentes ou de aquecimento. Adicionalmente, segundo Speight (2006), o óleo bruto, especialmente o óleo pesado, contém altas concentrações de asfaltenos (fração do óleo que possui alta massa molar e que contém grupos polares, sendo, portanto a fração mais polar do petróleo) que podem atuar como agentes emulsificantes naturais.

O uso de surfactante pode aumentar significativamente o custo de produção das emulsões. Porém, o alto teor de compostos presentes nos óleos não convencionais, que podem atuar como surfactantes naturais, possibilita uma redução significativa na quantidade de surfactante a ser utilizada na formulação da emulsão. Tornando dessa maneira, o processo de emulsificação uma opção viável. Martínez-Palou et al. (2011) reportam que a ionização de grupos ácidos presentes nos ácidos naftênicos, assim como os asfaltenos podem promover maior caráter hidrofílico a esses emulsificantes naturais do petróleo, o que promove a redução da tensão interfacial do sistema. Além disso, os surfactantes propiciam um processo simples de quebra da emulsão, etapa que deve ser realizada anteriormente ao refino do óleo, pois a água separada precisa ser tratada para atender aos requisitos ambientais e às regulamentações industriais.

Entretanto, a produção de emulsões o/a não é um processo simples e exige controle em todas as etapas do processo. E apesar do grande avanço científico nos últimos 40 anos, ainda há inúmeras questões não resolvidas relacionadas ao comportamento peculiar desse tipo de dispersão. Sua complexidade vai desde a composição molecular do óleo, passando pelos valores do HLB (balanço hidrofílico-lipofílico)⁹ dos agentes emulsificantes e do petróleo, até as múltiplas possíveis interações entre óleo-água-surfactante e o provável rearranjo molecular na interface óleo-água (MARTÍNEZ-PALOU et al., 2011). Dessa maneira, a utilização de emulsões o/a como alternativa para transporte e escoamento de óleo não convencional ultraviscoso é uma opção exequível que ainda demanda estudos e pesquisas para torná-la viável tanto técnica, como economicamente.

⁹ HLB (balanço hidrofílico-lipofílico): escala empírica utilizada para expressar o caráter anfifílico dos agentes emulsificantes (em particular para os surfactantes não iônicos). Surfactantes com baixo caráter hidrofílico (mais hidrofóbicos) apresentam os menores valores de HLB (SHAW, 1992).

2.4 EMULSÕES DO PETRÓLEO

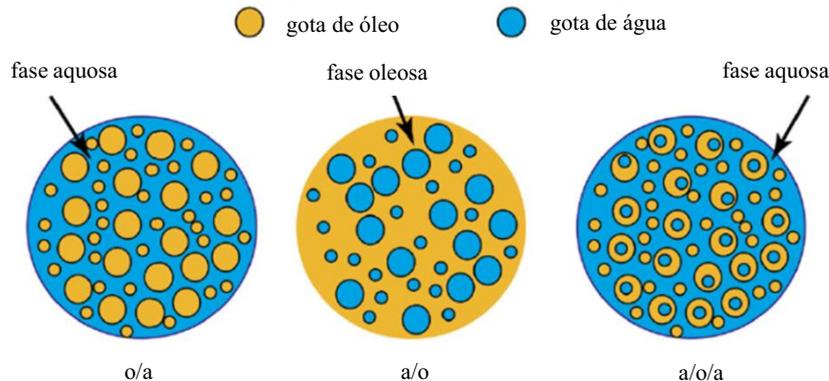
As emulsões consistem em um sistema heterogêneo de dispersão coloidal¹⁰, em que um fluido encontra-se disperso em uma fase contínua, sendo as fases imiscíveis entre si (MEYERS, 2005).

2.4.1 Classificação e características coloidais das emulsões de petróleo

Em função de sua formação, as emulsões podem ser classificadas em dois tipos, diferenciando-se pelo fluido presente na fase contínua: *i) emulsão óleo em água (o/a)* para gotículas de óleo dispersas na fase aquosa e, *ii) emulsão água em óleo (a/o)* para gotículas de água dispersas na fase oleosa (MYERS, 2005; SCHRAMM, 2005). Rosen (2004) descreve a formação de emulsões múltiplas: *i) emulsão água-óleo-água (a/o/a)*, em que os glóbulos do óleo imiscível em água, que se encontram suspensos na fase aquosa, contém gotículas dispersas da fase aquosa e *ii) emulsão óleo-água-óleo (o/a/o)*, em que os glóbulos da solução aquosa suspensa na fase oleosa contém gotículas dispersas de óleo.

Segundo reportado por Martínez-Palou et al. (2011), na produção e transporte de petróleo são encontradas, em geral, emulsões do tipo o/a, a/o e a/o/a, didaticamente ilustradas no Figura 7, uma vez que as emulsões de petróleo são um sistema mais sofisticado em função da complexa estrutura química do óleo. Schramm (2005) relata que a capacidade do óleo em formar emulsões estáveis depende diretamente da composição e concentração dos constituintes do petróleo.

Figura 7 – Emulsões encontradas na produção e transporte de petróleo



Fonte: Autores "adaptado de" Martínez-Palou et al., 2011, p. 276

¹⁰ Dispersão coloidal: sistema em que pequenas partículas, gotas ou bolhas de uma das fases, apresentando dimensões entre 1 e 1000 nm, estão dispersas em uma segunda fase contínua. Uma ou ambas as fases podem estar no estado gasoso, líquido, sólido ou supercrítico (SCHRAMM, 2005).

Conforme reportado por Schramm (2005), a maioria das substâncias passa a apresentar uma superfície eletricamente carregada quando em contato com um meio polar como a água, por exemplo. A origem dessa carga pode ser devido a: *i) ionização* (tal qual a ionização do componente carboxil quando proteínas são adicionadas na água); *ii) adsorção iônica* (quando íons dos surfactantes são adsorvidos em uma superfície); *iii) dissolução iônica* (tal qual quando iodeto de prata é adicionado em água e ocorre dissolução desigual dos íons Ag⁺ e I⁻) ou *iv) difusão iônica* (quando uma partícula de argila, com uma estrutura cristalina interna que carrega uma carga oposta devido à substituição isomórfica, é colocado na água e seus contra-íons difundem-se para formar a dupla camada elétrica).

Do ponto de vista reológico, Schramm (2005) relata que as emulsões o/a apresentam um comportamento bastante complexo, podendo ser atribuído a fatores tais como: tamanho e distribuição das gotas (que impactam diretamente na viscosidade das emulsões), composição e estrutura dos agentes emulsificantes presentes na emulsão, fração volumétrica das fases, espessura e resistência do filme interfacial, forças iônicas das fases e ação conjunta da carga superficial.

2.4.2 Estabilidade e quebra das emulsões

As emulsões são termodinamicamente instáveis, pois a dispersão entre as fases produz um aumento da área interfacial entre os fluidos, resultando num aumento da energia livre do sistema, promovendo um desequilíbrio da tensão interfacial. Por isso, a separação de fases tende a ocorrer naturalmente, levando a reestruturação do sistema original (bifásico, onde há equilíbrio da energia livre). Para aumentar a estabilidade das emulsões, um componente com propriedades superficiais ativas (surfactantes¹¹) pode ser adicionado ao sistema. Esse agente emulsificante formará um filme ao redor das gotas dispersas promovendo uma “barreira” energética que evita a coalescência¹² do sistema (ROSEN, 2004; SCHRAMM, 2005).

Segundo Schramm (2005), os seguintes fatores favorecem a estabilidade das emulsões:

- a) baixa tensão interfacial;
- b) alta viscosidade superficial e/ou filmes interfaciais mecanicamente fortes;
- c) dupla camada elétrica (DCE) ampla e/ou repulsões históricas;

¹¹ Surfactantes: moléculas anfifílicas que apresentam duas partes distintas: grupos polares (grupo hidrofílico) e apolares (grupo hidrofóbico ou lipofílico) (CROSS, 1987).

¹² Coalescência: junção de duas (ou mais) gotas para formar uma única gota de volume maior (MYERS, 2005).

- d) baixa atração das forças de dispersão;
- e) baixo volume da fase dispersa;
- f) tamanho das gotas deve ser pequeno, se ocorrer interação eletrostática ou histérica;
- g) pequena diferença de densidade entre as fases;
- h) alta viscosidade do “*bulk*”.

A tensão superficial/interfacial do meio está relacionada à energia de Gibbs do sistema. Dessa forma, tensão interfacial baixa implica na redução de energia de Gibbs disponível no sistema. Isso favorece a manutenção de maior área interfacial, e como consequência direta aumenta a estabilidade das emulsões. Myers (2005) reporta que a tensão interfacial entre as fases imiscíveis das emulsões reflete a diferença entre as forças de atração (forças atrativas/repulsivas de van der Waals¹³) atuantes nas moléculas presentes na interface óleo-água. Essa diferença pode ser resultante de diferenças na densidade ou na composição química das duas fases.

Myers (2005) apresenta a equação de Gibbs, que relaciona as mudanças na energia interfacial de um sistema com o potencial de adsorção das espécies presentes na interface e a composição das fases do “*bulk*”. A equação de Gibbs, retratada pela Equação 5, é a base para o entendimento termodinâmico do processo de adsorção das emulsões. Essa equação mostra que a tensão superficial ou interfacial (γ) de um sistema pode ser relacionada com a quantidade de materiais com “superfícies-ativas” preferencialmente adsorvidas na interface.

$$d\gamma = -\Gamma_i \cdot R \cdot T \cdot d(\ln C_i) \quad (5)$$

onde Γ_i é a concentração superficial em excesso do componente i na interface, R é a constante universal dos gases, T é a temperatura e C_i é a concentração molar da espécie i . A equação mostra que a adsorção positiva da espécie i na interface resultará na diminuição da tensão superficial/interfacial.

A estabilidade das emulsões é favorecida pela alta viscosidade superficial e/ou por filmes interfaciais mecanicamente fortes. Os surfactantes presentes na fase aquosa formam um filme ao redor das gotas dispersas de óleo, promovendo a manutenção da dispersão e retardando o processo de separação de fases. O filme formado tem caráter elástico e semi-flexível (EVANS e WENNESTRÖN, 1999). Os parâmetros da viscosidade superficial e do filme interfacial atuam como barreira ao processo de coalescência do sistema. Logo, alta

¹³ Forças de van der Waals: forças que contribuem para as ligações intermoleculares, sendo a soma das forças elétricas de atração e repulsão entre átomos e entre moléculas.

viscosidade ou filmes mecanicamente fortes favorecem a manutenção do sistema disperso e como consequência, há um aumento na estabilidade das emulsões, conforme reportado por Schramm (2005).

A dupla camada elétrica (DCE) tem um papel fundamental na formação das emulsões. Uma vez que essas dispersões consistem de um sistema de líquidos imiscíveis em contato mútuo que apresentam alta densidade de cargas na interface. Em particular, nas emulsões óleo em água, a interface é carregada negativamente e uma camada difusa de íons da vizinhança é atraída formando a DCE (VERWEY, 1940; SJÖBLOM, 2006). De maneira simplificada, a DCE pode ser interpretada como sendo composta de duas camadas: uma interna que pode incluir íons adsorvidos e, uma camada difusa onde os íons são distribuídos de acordo com a influência das forças elétricas e do deslocamento térmico (SCHRAMM, 2005).

Evans e Wenneström (1999) relatam que quando duas superfícies carregadas se aproximam entre si em um meio eletrolítico, começa a ocorrer interações entre as cargas. A magnitude dessas interações é definida pelo comprimento de Debye (que mensura o efeito eletrostático em soluções). Quando uma superfície neutra se aproxima de uma superfície carregada, os contra-íons associados na solução tem menos espaço disponível para se movimentarem. Essa restrição espacial implica na diminuição da entropia da distribuição iônica, resultando em forças repulsivas. Dessa maneira, a existência de uma DCE ampla ou a ocorrência de repulsões históricas age para evitar a colisão e agregação das gotas da dispersão e, portanto, evitam a coalescência do sistema. Logo, favorecem a estabilidade das emulsões.

Hunter (1989) relata que a estabilidade das emulsões pode ocorrer através dos mecanismos de estabilização histórica e estabilização eletrostática, os quais dependem da associação superficial dos surfactantes utilizados. A contribuição eletrostática à estabilização é quantificada pelo potencial zeta, que fornece a medida da carga superficial da partícula.

A estabilidade das emulsões pode ser determinada pelo potencial elétrico na superfície das partículas. A adsorção de íons e moléculas dipolares é determinada por (e também determina) essa carga e sua distribuição potencial. A distribuição potencial define a energia de interação entre as partículas influenciando na estabilidade da emulsão. O equilíbrio entre as forças repulsivas e atrativas das partículas determinam a estabilidade das emulsões. Se a estabilidade é causada pela carga das partículas (estabilização eletrostática), a força de repulsão depende de interações na dupla camada elétrica. A força de atração é fornecida pelas forças de Van der Waals. Dessa forma, a energia potencial total de interação pode ser alterada modificando-se a magnitude das forças de repulsão, seja aumentando a força iônica da solução (pela adição de eletrólito, em que ocorre a compressão da dupla camada elétrica e,

consequentemente redução das forças de repulsão) ou alterando o potencial de superfície nas partículas. Desta forma, o potencial zeta é um índice da magnitude da interação repulsiva entre as partículas coloidais, que avalia a estabilidade das emulsões (HUNTER, 1989).

Conforme relatado por Schramm (2005), a incidência de forças de atração fracas na dispersão tendem a diminuir a taxa de agregação das gotas das emulsões, retardando a coalescência do sistema. Dessa forma, beneficiam a estabilidade das emulsões. Analogamente, o baixo volume da fase dispersa reduz a frequência de colisões e agregações das gotas do sistema e por esse motivo, favorecem a estabilidade das emulsões.

Schramm (2005) relata que embora a estabilidade das emulsões não seja necessariamente função do tamanho e da distribuição do tamanho de gotas, há, entretanto, um tamanho ótimo de gota, que maximiza a estabilidade, para cada dispersão. A distribuição e o tamanho das gotas também tem grande influência na viscosidade da emulsão. A viscosidade das dispersões tende a ser maior quando o tamanho das gotas dispersas é relativamente homogêneo, sendo, portanto, interessante que haja uma variação na distribuição do tamanho das gotas das emulsões.

Nas emulsões quando a diferença entre a densidade das fases é pequena, assim como nos casos em que a viscosidade do “*bulk*” é alta, observa-se a redução da taxa de “cremeação”¹⁴/sedimentação. Dessa maneira há uma diminuição nas taxas de colisão e agregação do sistema, favorecendo, portanto a estabilidade das emulsões (SCHRAMM, 2005).

Segundo Evans e Wenneströn (1999), as propriedades das emulsões são amplamente determinadas pelas propriedades do filme interfacial. Esse filme pode ser caracterizado por alguns parâmetros que dependem de variáveis termodinâmicas intensas, tais como temperatura, pressão, concentração eletrolítica, entre outras. A natureza da cabeça do grupo polar influencia a maneira como as alterações nas condições do meio polar (aquoso) afeta a estabilidade das emulsões. Para surfactantes iônicos a concentração eletrolítica do “*bulk*” exerce uma influência expressiva. Já, para os surfactantes não iônicos, os eletrólitos presentes afetam a curvatura do filme, em função da possível compressão da dupla camada elétrica (e, portanto, a estabilidade), sendo que a magnitude dessa influência depende da natureza dos íons. Dessa maneira, as mudanças promovidas pelas alterações no pH da fase aquosa tem importância singular no comportamento das emulsões.

¹⁴ Cremeação (“*creaming*”): processo de migração da fase dispersa de uma emulsão, sob influência de empuxo. As partículas podem migrar para a superfície da solução ou para o fundo, dependendo do tamanho e densidade das partículas em relação a fase contínua (processo semelhante a sedimentação).

Com relação à estabilidade das emulsões frente aos agentes emulsificantes presentes na formulação, Rosen (2004) ressalta que em geral, surfactantes puros formam filmes com baixo nível de empacotamento, os quais não são mecanicamente fortes (não favorecendo a estabilidade). Por isso, uma mistura de dois ou mais surfactantes produz melhores agentes emulsificantes que um surfactante individual.

A quebra das emulsões, necessária para a recuperação do óleo ao final do processo, também depende das características do filme interfacial formado (natureza física do filme, forças intermoleculares, elasticidade do filme, empacotamento) além da salinidade do meio, da temperatura, do pH e da concentração da fase contínua (aquosa). Se houver a ruptura do filme interfacial que envolve as gotículas das fases óleo e água, isso acarretará no processo de coalescências dessas gotas para formar gotas maiores de óleo e água (pois resulta na diminuição da energia livre do sistema). E com a continuação desse processo, as fases dispersas irão se separar da emulsão ocasionando a quebra da emulsão (ROSEN, 2004).

2.4.2.1 Caráter surfactante das frações asfálticas

Na formação de emulsões óleo em água, a fração asfáltica do petróleo (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, entre outros), de maior massa molar e com maior teor de componentes polares, pode atuar como agente emulsificante do sistema (SPEIGHT, 2006). Segundo Lalli et al. (2017) tal fato ocorre porque essas frações apresentam heteroátomos (N, O e S) em sua estrutura, e tais elementos podem se distribuir em ambas as fases – óleo e água – e assim se acumularem na interface óleo-água.

As emulsões estabilizadas por um filme interfacial formado pelos surfactantes naturais do óleo comportam-se como dispersões onde as gotas são formadas por um filme visco-elástico altamente resistente (a estabilidade de uma emulsão está diretamente relacionada às propriedades reológicas do filme interfacial). As moléculas mais pesadas de asfaltenos são preferencialmente adsorvidas, pois a saturação na interface é escassa de moléculas pesadas, já que são moléculas menores que estão distribuídas ao longo da interface (OLIVEIRA et al., 2017).

Além dos asfaltenos formarem agregados estáveis, também pode ocorrer a precipitação dessas frações devido a alterações nas condições do reservatório, tais como pressão, temperatura e composição, interferindo na maneira desses compostos se agregarem, flocularem e depositarem. A formação de depósitos de asfaltenos pode ser extremamente prejudicial para produção e transporte do óleo. Em alguns casos, a deposição de asfalteno

diminui a permeabilidade da rocha, limitando a taxa de produção do poço (GHATEE e SHABIH, 2017; LOH et al., 2007). Dessa forma, há um amplo interesse em entender o comportamento dos asfaltenos e desenvolver métodos economicamente mais efetivos a fim de se resolver ou minimizar os problemas práticos que podem ser ocasionados por essa fração do óleo. Ainda, Zarkar et al. (2015) afirmam que o entendimento da estrutura e da natureza química dos filmes de asfaltenos é de grande importância para seleção da estratégia a ser utilizada para quebra das emulsões, particularmente para aquelas formadas com óleo pesado, sendo essas emulsões objeto desta pesquisa.

2.4.3 Emulsão óleo em água aplicada ao transporte de óleo não convencional

As emulsões aparecem em inúmeras etapas do processo de produção de petróleo, por exemplo, exploração, recuperação, processamento e transporte. Sendo algumas dessas emulsões desejadas (emulsões o/a podem otimizar o potencial de recuperação e transporte do óleo), enquanto que a ocorrência de outras pode ser prejudicial ao processo (emulsões a/o formada na cabeça do poço petrolífero prejudica a extração do óleo, por exemplo) (SCHRAMM, 2005).

Segundo Hasan, Ghannam e Esmail (2010) e Santos et al. (2011), para fins de transporte, as propriedades mais importantes de emulsões o/a são suas estabilidade e viscosidade, pois quanto maior a estabilidade e menor a viscosidade, mais eficiente será o transporte do óleo pesado. Langevin et al. (2004) também aponta o comportamento reológico das emulsões como uma importante questão para o transporte de óleo.

A redução da viscosidade do óleo não convencional é fundamental para que o transporte se torne viável. Além da queda da viscosidade, a formação de uma camada lubrificante ao redor da tubulação também auxilia na viabilidade do transporte de óleo viscoso. Por razões econômicas, almeja-se o transporte do máximo possível de óleo e o mínimo possível de água. Com o intuito de manter a viscosidade de emulsão o/a abaixo dos valores especificados comercialmente e dessa forma possibilitar o escoamento do óleo sem grandes alterações de projeto. O teor máximo de óleo disperso deve ser de 70 a 75% (em volume) na formulação das emulsões (LANGEVIN et al., 2004). Santos et al. (2014b) aponta que o transporte lubrificado pode proporcionar o aumento da produtividade a partir do incremento da taxa de escoamento ou pela redução dos custos associados à produção, manutenção e limpeza.

O caso pioneiro e que obteve viabilidade técnica no transporte de óleo emulsificado,

em escala industrial, foi o projeto ORIMULSION[®], desenvolvido pela PDVSA (*Petroléos de Venezuela*) na década de 80. ORIMULSION[®] consistiu de uma emulsão combustível betume-água, preparada com 30% de água e 70% de óleo extrapesado, utilizada para gerar energia em plantas térmicas daquele país (LANGEVIN et al. (2004); SANTOS et al., 2014b). Langevin et al. (2004) também reportam a viabilidade técnica com a utilização de emulsão para transporte de óleo pesado em um oleoduto na Indonésia em 1963 e em um oleoduto na Califórnia com 21 km de extensão e diâmetro de 8 polegadas (203 mm).

Logo, emulsificar o óleo se torna uma alternativa viável para o transporte de óleo pesado ultraviscoso, uma vez que a emulsificação permite reduzir a viscosidade do óleo, aumentando a sua fluidez aliado ao fato de que a redução da viscosidade pode alcançar valores comerciais (em torno de 400 mPa.s a temperatura ambiente) (LANGEVIN et al., 2004; HASAN, GHANNAM e ESMAIL; 2010). Além de, conforme reportado por Santos et al. (2014b), a emulsificação de petróleo poder melhorar a capacidade de remoção do óleo residual remanescente em campos maduros que não são possíveis de serem eficientemente recuperados por métodos tradicionais que utilizam, por exemplo, aquecimento ou adição de diluentes. Porém, o desenvolvimento de novas tecnologias de emulsificação de óleo pesado ultraviscoso que sejam viáveis do ponto de vista técnico-econômico para aumentar as taxas de exploração e transporte desse tipo de óleo ainda é um desafio da indústria petrolífera, motivando assim o desenvolvimento do presente estudo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais utilizados, bem como os métodos empregados para realização da pesquisa em questão.

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados ao longo da pesquisa estão indicados a seguir.

3.1.1 Petróleo

Para realização deste estudo foi utilizado óleo extrapesado da reserva brasileira fornecido pela Petróleo Brasileiro S.A. – PETROBRAS, cujas propriedades são apresentadas na Tabela 2.

Tabela 2 – Propriedades do petróleo utilizado

Propriedade	Valor
Grau API* (°API)	12,3
Teor de saturados* (% mássica)	37,7
Teor de aromáticos* (% mássica)	34,7
Teor de resinas* (% mássica)	23,3
Teor de asfaltenos C7I* (% mássica)	4,3
Teor de asfaltenos C5I (% mássica)	18,3
Tensão superficial a 20 °C (mN/m)	24,0

Fonte: Autora

(*) Autora “adaptado de” Padula, 2013, p. 23

O grau API e as concentrações de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos foram retirados de Padula (2013). A tensão superficial foi determinada por tensiometria ótica (conforme descrito no item 3.2.2). O teor de asfaltenos C5I¹⁵ foi determinado conforme método IP143/89 modificado por Santos (2007).

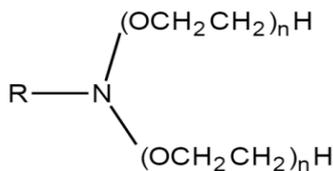
¹⁵ C5I: frações de asfaltenos insolúveis em *n*-pentano (analogamente, C7I são as frações de asfaltenos insolúveis em *n*-heptano).

3.1.2 Agentes emulsificantes e demais produtos químicos

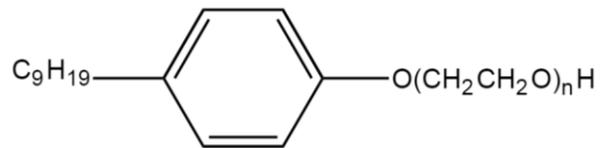
Foram utilizados os seguintes agentes emulsificantes com diferentes graus de etoxilação: (i) aminas etoxiladas (linha ULTRAMINA[®] TA), sendo TA-20, TA-50 e TA-150 com 2, 5 e 15 grupos EOs¹⁶, respectivamente e (ii) nonilfenóis etoxilados (linha ULTRANEX[®] NP), sendo NP-40, NP-80, NP-100 e NP-1000 com 4, 8, 10 e 100 grupos EOs, respectivamente. Todos os surfactantes foram gentilmente cedidos pela OXITENO S.A (Brasil). Os surfactantes foram utilizados conforme recebidos, sem tratamento posterior. As estruturas moleculares dos agentes emulsificantes são apresentadas na Figura 8.

Figura 8 – Estruturas moleculares dos agentes emulsificantes

(a) linha ULTRAMINA[®] TA



(b) linha ULTRANEX[®] NP



Fonte: Autora

Nota: *R* é a cadeia carbônica média da amina (C₁₅H₃₁) e *n* o número de grupo de óxido de etileno.

Os demais produtos químicos utilizados foram: tolueno (99,8%), *n*-pentano (> 99%), *n*-heptano (> 99%), dodecano (> 99%) e hidróxido de sódio (> 97%) obtidos da Sigma-Aldrich, cloreto de sódio (PA¹⁷ – ACS¹⁸) obtido da Dinâmica e ácido nítrico (65%) obtido da Merck. Também foi utilizada água deionizada para preparação das soluções e das emulsões.

3.2 MÉTODOS

Os métodos empregados para realização das análises e experimentos são indicados a seguir.

3.2.1 Fracionamento do petróleo

As frações de asfaltenos foram extraídas, em função de sua solubilidade, por

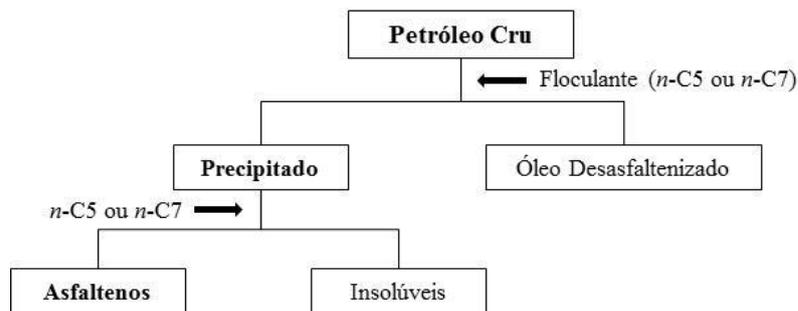
¹⁶ EO: óxido de etileno (C₂H₄O).

¹⁷ PA: para análise.

¹⁸ ACS: *American Chemical Society*.

precipitação com *n*-pentano e *n*-heptano, segundo a metodologia IP 143/89 (2004), conforme descrito a seguir e esquematicamente ilustrada na Figura 9. Em geral, 800 ml de floculante (*n*-pentano ou *n*-heptano) foram adicionados a 20 g de óleo bruto e a mistura foi mantida sob agitação por 24 horas, à temperatura ambiente (~20°C). O precipitado sólido produzido, contendo a fração asfáltica, foi filtrado a vácuo com filtro de papel Whatman 42 e separado da fase solúvel (óleo desasfaltizado). Os asfaltenos foram extraídos do precipitado utilizando-se um extrator Soxhlet com *n*-pentano (para extração da fração C5I) ou *n*-hexano (para extração da fração C7I), por tempo suficiente para garantir que a solução em contato com o sólido apresentasse total translucidez. Na extração Soxhlet foi utilizada uma manta térmica com ajuste de temperatura como fonte de aquecimento. O condensador operou com água a 2 °C.

Figura 9 – Esquema ilustrativo do procedimento de fracionamento de asfaltenos



Fonte: Santos et al. (2006)

3.2.2 Determinação das tensões superficial e interfacial

As medidas das tensões superficial e interfacial foram realizadas por tensiometria, utilizando-se o tensiômetro ótico modelo *Theta Lite* (Biolin Scientific, Suécia). O equipamento utiliza o método da “gota pendente” (*pendant drop*) com suporte do *software OneAttention* para análise através da equação de Young-Laplace, conforme Equação 3.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho \cdot g \cdot R_0^2}{\beta} \quad (6)$$

onde γ é a tensão superficial/interfacial, $\Delta\rho$ a diferença entre as massas específicas dos fluidos na interface, g a constante gravitacional, R_0 o raio de curvatura na extremidade da gota e β o fator de correção referente ao formato da gota (adaptado de MYERS, 2005).

O equipamento captura imagens sucessivas da gota do fluido sob análise, através de

uma câmera com dispositivo de carga acoplada (CCD), e aplica o método ADSA (*Axyssimetric Drop Shape Analysis*) para determinar a tensão superficial ou interfacial. A concentração de equilíbrio foi determinada através da curva de tensão superficial/interfacial em função do tempo.

As medições da tensão superficial foram realizadas com controle da temperatura ambiente em 20 °C, garantindo variação de temperatura inferior a 1 °C. As medidas de tensão interfacial foram realizadas em cubetas com controle de temperatura através de banho termostático nas temperaturas de 10, 20 e 30 °C (variações de temperatura foram inferiores a 1° C).

3.2.3 Preparação das emulsões

As emulsões óleo em água (o/a) foram preparadas dispersando-se óleo bruto em água. O agente emulsificante para preparação das emulsões constituiu-se de mistura de aminas etoxiladas e aditivos, sendo primeiramente solubilizado em água com controle de pH. O pH foi medido com pHmetro MicroNal modelo B474.

Para a preparação das emulsões, uma mistura formada por óleo bruto e fase aquosa, contendo o agente emulsificante e aditivo (cloreto de sódio), foi agitada utilizando-se um dispersor Ultra-Turrax, modelo T18 (IKA, Alemanha), a uma velocidade de agitação de 10.000 rpm por um tempo total de 120 segundos.

As emulsões foram preparadas utilizando-se o método descrito por Santos et al. (2011), que se baseia na adição intermitente da fase aquosa no sistema, ou seja, o processo de emulsificação ocorre em duas etapas. Foram considerados 70%, 60% e 50% mássico de óleo disperso. Primeiramente, 50% em massa da quantidade total pré-estabelecida da fase aquosa foi preparada com uma concentração de agente emulsificante (surfactantes e/ou aditivos) duas vezes maior que a especificada, havendo um leve excesso de emulsificante nesse estágio. A seguir, na primeira etapa é formada uma pré-emulsão o/a, em que a quantidade total estabelecida de óleo foi então adicionada aos 50% da fase aquosa previamente preparada e levada à agitação por 60 segundos. Após agitação, a amostra foi mantida em repouso por 60 segundos. Na segunda etapa, água deionizada (a pH específico), equivalente a 50% restante da massa total de fase aquosa, foi adicionada à dispersão, garantindo a proporção das fases pré-estabelecida 70:30, 60:40 ou 50:50. A dispersão foi então agitada pelo período de 60 segundos restante para completar o tempo total. Nessas razões mássicas, a quantidade de surfactante inicialmente adicionada equivaleu a 0,50%, 0,40% e 0,30% da massa total,

respectivamente.

Depois de finalizado o processo de emulsificação, as emulsões foram mantidas em repouso por 10 minutos antes da realização dos ensaios. Testes de diluição foram realizados previamente à realização dos ensaios para se confirmar o tipo de emulsão formada. Para o teste de diluição, aproximadamente 0,10 ml da dispersão foi diluído em 50 ml de água. Uma vez que as concentrações dos agentes emulsificantes e aditivos foram baseadas na massa total da fase aquosa, as concentrações apresentadas indicam percentuais mássicos. As emulsões foram preparadas com controle da temperatura ambiente em 20 °C, garantindo variação de temperatura inferior a 1 °C.

3.2.4 Estabilidade das emulsões

A estabilidade das emulsões foi medida utilizando o método “*bottle test*” sem centrifugação (conforme SANTOS et al. 2011), o qual consiste na quantificação de água separada da emulsão em função do tempo. Para realização das análises, as emulsões foram dispostas em tubos cônicos de centrífuga graduados de 50 ml, sendo medido o volume de água separada em função do tempo cronometrado. A estabilidade das emulsões foi calculada como sendo o percentual volumétrico de fase aquosa separada, conforme a seguinte relação:

$$AS = \frac{\text{quantidade de fase aquosa separada após o teste [ml]}}{\text{quantidade total de água adicionada [ml]}} \times 100 \quad (7)$$

sendo AS a quantidade de água separada da emulsão após o teste.

As amostras de emulsões foram mantidas em repouso a temperatura ambiente de 20 +/- 1 °C. O *bottle test* foi realizado em duplicata para certificar-se dos valores obtidos.

3.2.5 Determinação do diâmetro médio das gotas das emulsões

O diâmetro médio de gotas das emulsões foi determinado por microscopia ótica, utilizando-se o microscópio modelo BH2-UMA (*Olympus Optical Co., Ltd., Japão*), acoplada ao microcomputador por uma câmera para obtenção das imagens. Foram obtidas aproximadamente 10 imagens para cada emulsão. As imagens foram capturadas tão logo as

emulsões ficaram prontas. Para tratamento das imagens foi utilizado o *software Irfranview*¹⁹.

De posse das micrografias, o diâmetro das gotas de uma amostra, contidas em uma área pré-definida, foi determinado através de contagem direta. Com a determinação dos diâmetros, as medidas foram agrupadas em intervalos de classe. A partir dos dados de intervalo de classes (quantidade de gotas por diâmetro), calculou-se a média ponderada para obtenção dos diâmetros médios das gotas das emulsões o/a.

3.2.6 Determinação da viscosidade das emulsões

A reologia das emulsões foi investigada através da tipificação das propriedades do fluido. Para tanto, foram realizados ensaios rotacionais no viscosímetro rotativo LVDV II + PRO (*Brookfield*, Estados Unidos), com suporte do *software Rheocalc V3.1-1* para análise da viscosidade e da tensão de cisalhamento, ambas em função da taxa de cisalhamento. Nestes ensaios foram utilizados os eixos (*spindles*) SC4-14, SC4-31 ou SC4-18, com volumes de amostra de 8,0, 10,0 e 9,5 ml, respectivamente, sendo as amostras depositadas no compartimento SC4-13RPY. A seleção do eixo utilizado foi conforme viscosidade de cada amostra.

As medições foram realizadas em triplicata para certificação dos valores obtidos. Os experimentos foram realizados sem controle externo da temperatura.

3.2.7 Determinação do potencial zeta das emulsões

O potencial zeta foi medido através do analisador ESA-9800 (*Matec Instrument Companies, Inc*, Estados Unidos), o qual utiliza o método de amplitude sônica eletro-cinética (*Electrokinetic Sonic Amplitude – ESA*), em que o sinal físico “ESA” é medido e convertido em potencial zeta. Simultaneamente, foram medidos pH e temperatura das amostras. Foi realizada a titulação das amostras para meio ácido ou básico a partir da pipeta automática MICROLAB[®] 500 conectada ao analisador. A titulação básica foi realizada até pH 12 com solução de hidróxido de sódio 2N, enquanto a titulação ácida foi realizada até pH 2 com solução de ácido nítrico 2N.

Para realização das medidas foram utilizadas emulsões diluídas em 200 ml de água, a fim de se obter uma concentração final de 2% em volume das emulsões. Os parâmetros

¹⁹ *Irfranview*: disponível em <http://www.irfranview.com>.

utilizados para realização das medições foram: incremento de volume de 0,05 ml; tempo de equilíbrio de 90 s; dosagem inicial de 0,005 ml e dosagem máxima de 10,0 ml.

As medições foram realizadas em duplicata ou triplicata para certificação dos valores obtidos. Os experimentos foram realizados sem controle externo da temperatura.

4 RESULTADOS E ANÁLISES

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos com a pesquisa em questão.

4.1 FORMULAÇÃO DAS EMULSÕES ÓLEO EM ÁGUA

A definição da formulação proposta para as emulsões óleo em água em estudo é apresentada nesta seção.

4.1.1 Agentes emulsificantes

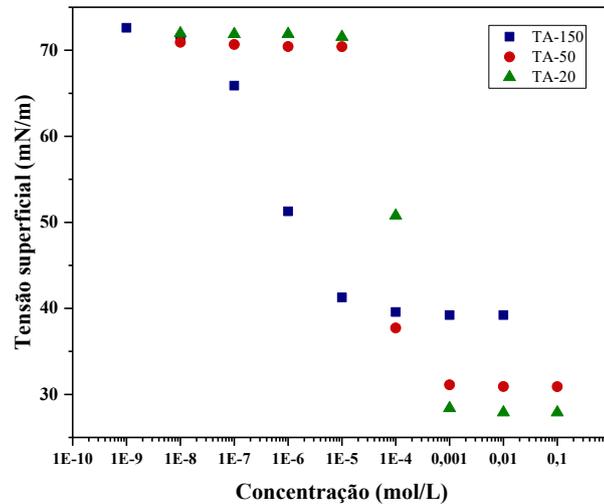
Previamente à preparação e análise das emulsões, objeto desta pesquisa, foi realizado um estudo para definição de qual agente emulsificante deveria ser utilizado para formulação das emulsões. Para tanto, estudou-se três aminas etoxiladas (ULTRAMINA[®]: TA-20, TA-50 e TA-150) por meio da análise das tensões superficial (ST) e interfacial (IFT). As medições foram feitas com ao menos tripla redundância para certificar-se dos valores obtidos, sendo a temperatura ambiente controlada (aproximadamente 20 °C) para não haver variação além de 1 °C entre todas as medições.

As aminas etoxiladas, surfactantes não iônicos²⁰, foram selecionadas como agente emulsificante, os quais são os principais responsáveis pela manutenção da dispersão, que apresentam alta compatibilidade em formulações de base aquosa. A partir da variação do grau de etoxilação é possível obter produtos com ampla faixa de HLB, sendo que o aumento do grau de etoxilação aumenta o caráter hidrofílico da estrutura (maior HLB) (CROSS, 1987).

Tanto a tensão superficial como interfacial foram medidas por tensiometria utilizando-se o método da gota pendente, conforme descrito no item 3.2.2. Para medição da tensão superficial, com o objetivo de se obter a tensão de equilíbrio dos compostos etoxilados, foram preparadas soluções aquosas, a pH 7, com concentração dos surfactantes variando de 10^{-9} a 10^{-1} mol/L. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 10.

²⁰ Surfactantes não iônicos: estruturas moleculares de hidrocarbonetos não polares ligadas a um grupo polar, originando um surfactante não iônico (Cross, 1987).

Figura 10 – Tensão superficial em função da concentração para aminas com diferentes graus de etoxilação, a 20 °C



Fonte: Autora

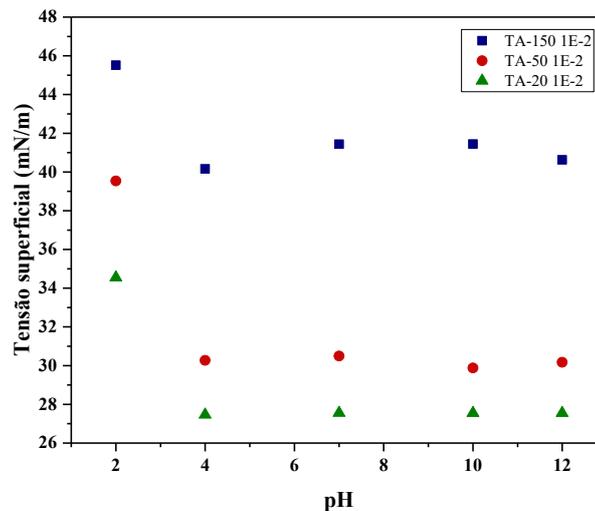
Na Figura 10, a análise dos dados mostra que para as soluções em que a concentração de surfactante se encontra entre 10^{-9} e 10^{-6} (mol/L), a tensão superficial foi bastante próxima ao encontrado para água pura (72 mN/m), indicando que o surfactante apresenta pouca ou nenhuma ação quando em baixíssimas concentrações. Entre 10^{-6} e 10^{-4} (mol/L) observa-se uma queda abrupta da tensão superficial, resultado da adsorção do surfactante na interface. Concentrações de aminas etoxiladas superiores a 10^{-4} (mol/L) mostram que a tensão superficial de equilíbrio foi atingida, uma vez que os valores apresentam-se num patamar praticamente constante. As tensões superficiais de equilíbrio foram aproximadamente 40 mN/m, 30 mN/m e 28 mN/m para as aminas TA-150, TA-50 e TA-20, respectivamente. Os resultados mostram, portanto, diminuição da tensão superficial com a redução do número de grupos de óxido de etileno presentes no composto.

Myers (2005) aponta que um dos fatores responsáveis pela tensão superficial mínima é o alcance da concentração micelar crítica (CMC). E segundo Rosen (2004), a adsorção máxima ocorre próxima a CMC do surfactante. A tensão superficial de uma solução diminuirá com o aumento na concentração de materiais superficialmente-ativos na solução (considerando-se adsorção positiva) até atingir a CMC (efeito Gibbs, conforme apresentado na equação 5 no item 2.4.2). Logo, a adsorção máxima ocorre na CMC do surfactante (ROSEN, 2004; MYERS, 2005). Sendo assim, a quebra nas curvas apresentadas na Figura 10, indica que os surfactantes atingiram sua CMC. Portanto, a partir da concentração de $10^{-4}/10^{-3}$ mol/L, dá-se início a formação das micelas.

Após definição da tensão de equilíbrio de cada amina etoxilada, foram preparadas

soluções aquosas, na concentração de equilíbrio (10^{-2} mol/L), em diferentes pHs para avaliação da influência da basicidade/alcalinidade do meio na tensão de equilíbrio. Também foram realizadas medições da tensão interfacial (contra tolueno) para análise tanto da influência do meio como da temperatura. As Figuras 11 e 12 apresentam os resultados da tensão superficial em diferentes pHs e, a tensão interfacial para diferentes pHs e temperaturas, respectivamente.

Figura 11 – Tensão superficial em função do pH para aminas com diferentes graus de etoxilação – concentrações de equilíbrio (1×10^{-2} mol/L), a 20 °C



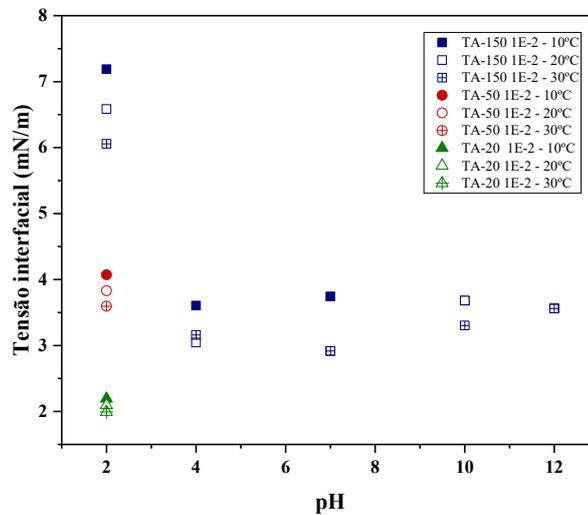
Fonte: Autora

De maneira geral, os resultados da Figura 11 indicam a redução da tensão superficial com o aumento do pH, alcançando um patamar de estabilização a partir do pH = 4. Os valores obtidos para a tensão superficial de equilíbrio foram de aproximadamente 40 mN/m, 30 mN/m e 28 mN/m, para as aminas etoxiladas TA-150, TA-50 e TA-20, respectivamente.

A queda na tensão superficial de equilíbrio indica a desprotonação do grupamento amino, atribuída a pequena variação nos valores encontrados para as tensões superficiais entre pH 4 a 12. Embora as aminas etoxiladas sejam classificadas como surfactantes não iônicos, tais compostos podem se comportar como surfactantes catiônicos em soluções ácidas e baixos graus de etoxilação, devido à presença do átomo de nitrogênio, conforme reportado por Myers (2005) e Gecol et al. (2002).

Em contrapartida, os maiores valores de tensão superficial (aproximadamente 45 mN/m para TA-150, 40 mN/m para TA-50 e 35 mN/m para TA-20) foram obtidos para as soluções preparadas em solução aquosa a pH 2, indicando menor potencial emulsificante dos compostos quando em meios extremamente ácidos.

Figura 12 – Tensão interfacial em função do pH e da temperatura para aminas com diferentes graus de etoxilação – concentrações de equilíbrio (1×10^{-2} mol/L), a 20°C



Fonte: Autora

Na Figura 12 são apresentados os resultados de medidas de tensão interfacial de soluções aquosas de aminas etoxiladas para diferentes valores de pH (2, 4, 7, 10 e 12) e em diferentes temperaturas (10, 20 e 30°C). Para realização das medições, foram preparadas soluções na concentração de 10^{-2} mol/L, em que foi identificado o equilíbrio da tensão superficial, conforme indicado anteriormente. Foi observada a separação de fases para as soluções de TA-50 nos pHs 10 e 12 e para as soluções de TA-20 nos pHs de 4 a 12, motivo pelo qual não foram realizadas as medidas nestas condições para tais soluções. Também não foi possível obter valores de tensão interfacial para as soluções TA-50 nos pHs 4 e 7, pois foi observado um fenômeno anômalo de “rompimento” do filme interfacial e perda da estrutura da gota durante a medição.

De modo geral, a Figura 12 mostra que o aumento da temperatura favorece a tensão interfacial, sendo os menores valores medidos a 30°C . Este comportamento está em concordância com o reportado por Myers (2005) em que o aumento da temperatura altera a mobilidade das moléculas na interface do fluido, reduzindo a tensão superficial. Nota-se o efeito da temperatura sobre a variação da tensão interfacial dependendo do número de grupos de óxido de etileno da amina etoxiladas para um dado pH. Observa-se, para as soluções de TA-50 e de TA-20 a pH 2, uma variação aproximada de 4 mN/m para TA-50 e de 2 mN/m para TA-20 para temperaturas no intervalo de 10 a 30°C . Enquanto que para TA-150, a variação da tensão interfacial para um mesmo pH, nas diferentes temperaturas é mais sensível, sendo observado melhor ação do surfactante para a solução de pH 12 a 30°C ($\sim 2,0$ mN/m). Em contrapartida, a amina etoxilada TA-150 apresentou menor capacidade de ação

surfactante em meio extremamente ácido ($\text{pH} = 2$), pois foram encontrados os maiores valores de tensão interfacial neste pH , estando em concordância com os dados obtidos de tensão superficial para essas soluções.

Por fim, os valores de tensões superficiais e interfaciais encontrados estão de acordo com o reportado por Gecol et al. (2002), de que aminas etoxiladas apresentam ótimas propriedades emulsificantes tanto em pH ácido como básico e por Cross (1987), de que quando surfactantes não iônicos passam a agir como surfactantes iônicos (catiônicos), apresentam maior versatilidade em sua utilização, além de permitir a reversibilidade da característica do surfactante, reduzindo assim os estímulos necessários para quebra da emulsão ao final do processo. Desta forma, tal comportamento das aminas etoxiladas é uma característica positiva desses compostos para o objetivo dessa pesquisa.

4.1.2 Determinação do balanço lipofílico-hidrofílico (HLB) ótimo requerido pelo óleo

O HLB do óleo foi determinado a partir da análise de estabilidade das emulsões preparadas com surfactantes nonilfenóis etoxilados (NFE) contendo diferentes graus de etoxilação. O número de grupos óxido de etileno (NEO) variou de 4 a 100. Os correspondentes HLB dos emulsificantes são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Balanço Lipofílico-Hidrofílico (HLB) dos surfactantes nonilfenóis etoxilados

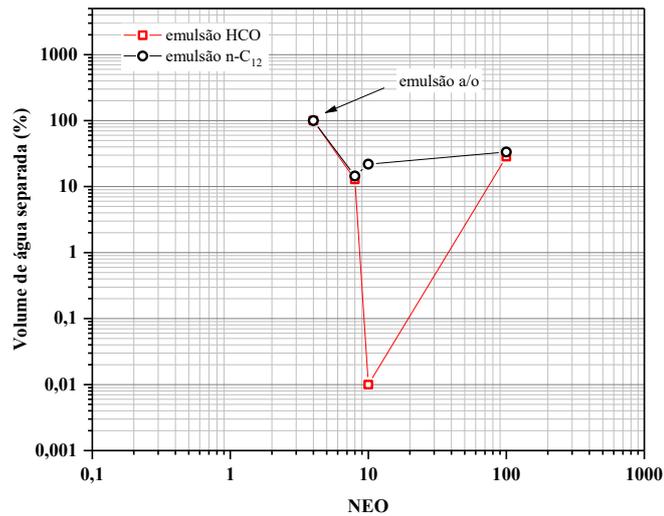
Agente Emulsificante	NEO	HLB
ULTRANEX NP 40	4	8,9
ULTRANEX NP 80	8	12,3
ULTRANEX NP 100	10	13,3
ULTRANEX NP 1000	100	19,0

Fonte: Oxiteno, 2007

Para determinação do HLB do óleo, todas as emulsões foram preparadas na proporção 50-50 de fase óleo-água empregando-se o método de emulsificação descrito no item 3.2.3, com agitação de 10.000 rpm durante 120 segundos e concentração de 1% dos emulsificantes na fase aquosa. A temperatura de mistura foi controlada em 20 °C com variação de +/- 1 °C. O valor da concentração dos surfactantes foi estipulado com base na literatura consultada (SANTOS, 2007). A estabilidade foi medida através do “*bottle test*”, conforme descrito no item 3.2.4, sendo os resultados apresentados nas Figuras 13 e 14.

Como base de comparação para a análise de estabilidade e determinação do HLB foram preparadas emulsões com *n*-dodecano, na proporção 50-50 de fase orgânica-água, sendo velocidade de agitação, tempo de agitação e concentração de surfactantes idênticos ao utilizados para preparar as emulsões óleo-água.

Figura 13 – Estabilidade de emulsões o/a formuladas com nonilfenol etoxilado (NFE), a 20 °C

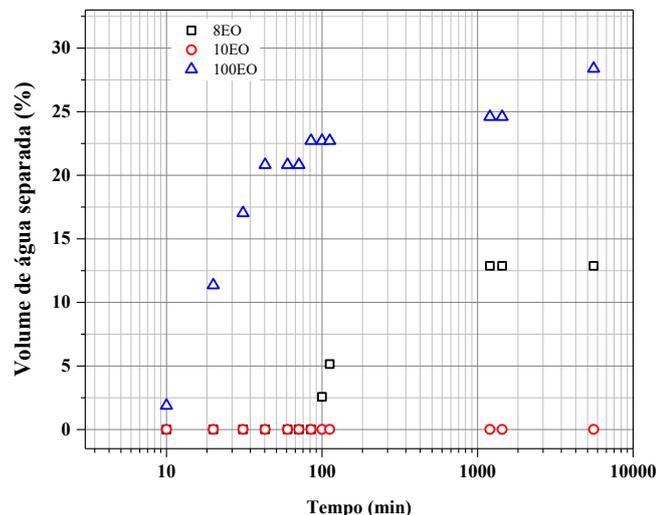


Fonte: Autora

Notas: 1 Emulsão HCO: emulsões preparadas com petróleo;

2 Emulsão *n*-C₁₂: emulsões preparadas com *n*-dodecano.

Figura 14 – Estabilidade das emulsões o/a em função do tempo, a 20 °C



Fonte: Autora

Os resultados das Figuras 13 e 14 apontam que o HLB requerido pelo óleo em estudo encontra-se próximo ao valor de NEO igual a 10 (correspondente ao HLB igual a 13,3). Pois neste valor, as emulsões mostraram maior estabilidade, com percentual de água separada próximo a zero (pontos mínimos). A curva das emulsões preparadas com petróleo (HCO),

apresentada na Figura 13, mostrou comportamento esperado para quantidade de água separada em função do número de grupos de óxido etileno (NEO).

Na Figura 13, nota-se a sobreposição dos pontos para ambas as emulsões preparadas com NEO igual a 4. Este fato se deve à inversão de fases, sendo confirmada a formação de emulsão água em óleo (a/o). Essas emulsões aparecem como as menos estáveis (100% de água separada) na Figura 13 e não foram consideradas na Figura 14. A inversão de fases de uma emulsão é o fenômeno no qual o meio disperso passa a ser a fase contínua e vice-versa (em emulsões o/a, a fase dispersa trata-se do óleo enquanto o meio contínuo trata-se da fase aquosa). Uma possível causa desse fenômeno observado trata-se de mudanças espontâneas no arranjo do surfactante na interface óleo-água, conforme reportado por Preziosi et al. (2013). Tais mudanças são frequentemente observadas em inversão de fases de emulsões. Também foi observada a sobreposição de pontos para as duas emulsões (óleo e *n*-dodecano) preparadas com NEO igual a 100, com volume de água separada em torno de 20%, mostrando que ambas as emulsões apresentam menor estabilidade com o aumento do número de grupos de óxido de etileno na molécula do surfactante.

Diferentemente das emulsões de petróleo, as emulsões com *n*-dodecano apresentaram pouca variação de estabilidade quando preparadas com NEO iguais a 8 e 10 (aproximadamente 10% de água separada). Este fato pode ser atribuído à estrutura de emulsões com *n*-dodecano apresentar moléculas com mesmo tamanho de cadeia e, portanto, as interações na interface orgânico-água das emulsões formadas são menos proeminentes com a variação de 2 grupos de óxido de etileno na molécula do surfactante. Enquanto que o alto grau de polidispersidade da estrutura de moléculas do petróleo mostra que as interações na interface são mais sensíveis à variação de 2 grupos de EO na molécula do agente emulsificante, produzindo emulsões com maior estabilidade.

A Figura 14 reforça a estabilidade apresentada pela emulsão o/a preparada com NEO igual a 10, uma vez que ao longo do tempo praticamente não houve separação de água (porcentuais próximos a zero). As emulsões o/a formadas com NEO 8 e 10 mostraram menor estabilidade. A emulsão contendo NEO igual a 100 foi a menos estável com separação de 20% do volume de água. É possível observar o mesmo comportamento de estabilidade para as emulsões preparadas com NEO 8 e 10 até aproximadamente 100 minutos. A partir deste tempo, começa a ocorrer a separação de fases para a emulsão preparada com NEO 8, enquanto que a preparada com NEO 10 se mantém estável, com separação mínima de fases. O resultado obtido está de acordo com o reportado por Santos et al. (2011), em que o HLB ótimo identificado para emulsificar um óleo extrapesado utilizando surfactantes da linha

nonilfenol etoxilado foi entre 12 e 14, num patamar de 8 a 12 grupos etoxilados presentes na molécula do surfactante.

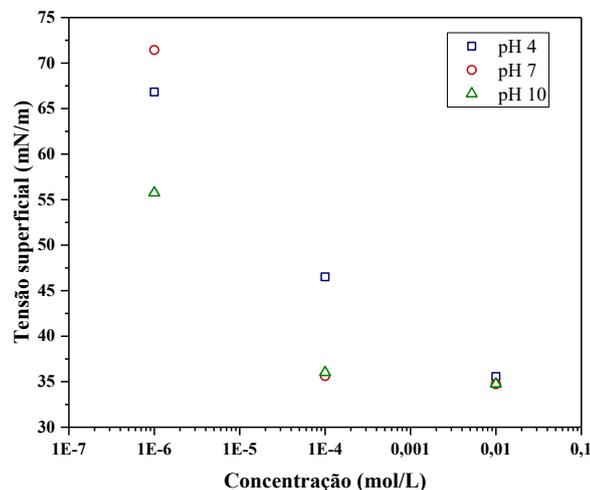
4.1.3 Parâmetros para formulação das emulsões óleo em água (o/a)

A partir dos resultados das análises de tensões superficial e interfacial dos agentes emulsificantes e após determinação do HLB ótimo requerido pelo óleo, optou-se em utilizar na formulação das emulsões uma mistura composta por duas aminas com diferentes graus de etoxilação, sendo 73% mássico de ULTRAMINA TA-150 (15 grupos EOs) e 27% mássico de ULTRAMINA TA-50 (5 grupos EOs). A proporção de cada agente emulsificante foi calculada em função do HLB requerido pelo óleo e do HLB das aminas.

Optou-se por tal mistura de aminas etoxiladas em função dos baixos valores de tensão interfacial medidos para os compostos selecionados (2,0 a 4,0 mN/m, ilustrado pela Figura 12). Desta forma, espera-se que tais agentes emulsificantes produzam emulsões com alta estabilidade para o petróleo em questão. Além de, conforme mencionado no item 2.4.2 e reportado por Rosen (2004), uma mistura de dois ou mais surfactantes produz melhores agentes emulsificantes (produz filmes com maior nível de empacotamento influenciando para maior estabilidade das emulsões) que um surfactante individual.

Após a definição das aminas etoxiladas a serem utilizadas como surfactantes, bem como a proporção de cada composto na mistura, foi medida a tensão superficial dessa mistura. Para tanto, foram preparadas soluções aquosas, em diversas concentrações e nos pHs 4, 7 e 10. A Figura 15 apresenta os resultados obtidos.

Figura 15 – Tensão superficial em função da concentração e pH para solução aquosa de uma mistura de aminas etoxiladas contendo 73% TA-150 e 27% da TA-50, a 20 °C



Fonte: Autora

A Figura 15 mostra que os valores das tensões superficiais medidas para a solução aquosa contendo a mistura de aminas etoxiladas encontram-se no intervalo entre as tensões medidas para cada amina individualmente, apresentadas nas Figuras 11 e 12. Tal comportamento está dentro do esperado. Observa-se que a tensão superficial da mistura se encontra em equilíbrio na concentração de 1×10^{-2} mol/L (35 mN/m), comportamento esse também em concordância com a tensão de equilíbrio das aminas etoxiladas medidas isoladamente.

Nota-se que para as soluções mais diluídas (1×10^{-6} mol/L), o menor valor de tensão superficial foi medido para a solução preparada a pH 10 (55 mN/m), seguidos pelo pH 7 (72 mN/m) e pH 4 (68 mN/m). Esses valores indicam que na referida concentração, a mistura de aminas etoxiladas apresenta maior atividade superficial em meio básico. Já para as medições com soluções aquosas preparadas em meio neutro (pH = 7), o valor da tensão superficial medido foi o mesmo encontrado para água pura, indicando que a mistura de aminas não tem atividade superficial nessa concentração. Em meio ácido, as aminas apresentam estar protonadas, conforme discutido anteriormente, aumentando dessa maneira a versatilidade de utilização desses compostos.

Observa-se uma queda brusca nos valores das tensões superficiais para a concentração de 1×10^{-4} mol/L, resultado da adsorção dos surfactantes na interface. A partir dessa concentração, as curvas mostram que a CMC foi atingida, já que os valores da tensão superficial atingem um patamar de estabilidade (conforme discutido anteriormente no item 4.1.1). Há a sobreposição de pontos nos valores de tensão medidos para as soluções preparadas em pHs 7 e 10, indicando que essas soluções já alcançaram a tensão superficial de equilíbrio (35 mN/m). A solução com a mistura a pH 4 apresenta tensão superficial mais elevada (45 mN/m).

Para as soluções mais concentradas (1×10^{-2} mol/L), observa-se a sobreposição dos pontos do valor medido da tensão superficial (35 mN/m) para a três soluções em análise. Indicando que o equilíbrio foi alcançado e a variação do pH da solução não afeta a tensão superficial nessa concentração.

4.2 PROTOCOLO PARA PREPARAÇÃO DAS EMULSÕES

O protocolo escolhido para preparação das emulsões óleo em água, indicado no item 3.2.3, foi definido com base nos resultados obtidos por Santos et al. (2011). Os autores mostraram que a adição intermitente de água a uma alta rotação produziu o menor diâmetro

médio de gota e a maior estabilidade das emulsões, além de produzir emulsões com a viscosidade aparente adequada ao bombeio em tubulações (viscosidade menor que 400 mPa.s), sendo, portanto, um método eficiente para redução da viscosidade do óleo.

Por fim, as propriedades físico-químicas das emulsões foram analisadas variando-se parâmetros previamente definidos: teor do óleo na composição, pH da fase aquosa e salinidade da fase aquosa, bem como a relação de agentes emulsificantes selecionada. Através da varredura dos impactos causados pelas variáveis foi possível analisar o comportamento das emulsões e do sistema ao qual elas estão inseridas. Desta forma, foi preparada uma sequência de emulsões com composição e formulação idênticas, excetuando-se o parâmetro a ser analisado.

4.3 EFEITOS DO pH DA FASE AQUOSA E DA CONCENTRAÇÃO SALINA DA FASE AQUOSA SOBRE AS PROPRIEDADES DAS EMULSÕES

As propriedades das emulsões (diâmetro médio, estabilidade, viscosidade e potencial zeta) foram analisadas em duas etapas. Primeiramente, em função do efeito do pH da fase aquosa e posteriormente em função da concentração salina da fase aquosa para um pH fixado. Para tanto, a fase aquosa foi preparada com adição de NaOH ou HCl para ajuste do pH estipulado, a saber: 4, 7 e 10. Na segunda etapa foram preparadas emulsões em pH 7 variando-se a concentração de sal (NaCl) em 0, 10.000 e 100.000 ppm. As emulsões foram preparadas com 50, 60 e 70% de óleo disperso (em volume), empregando-se o método de emulsificação descrito no item 3.2.3 e formulação indicada no item 4.1.3. A partir deste ponto, as indicações em porcentagem no texto referem-se à fração volumétrica de óleo utilizada no preparo das emulsões, exceto quando indicado em contrário.

Optou-se em estudar os efeitos da salinidade da fase aquosa nas propriedades das emulsões devido à possibilidade de se utilizar água do mar ou água de formação presente nos reservatórios de petróleo para preparação das emulsões (assim como água do mar, a água de formação pode apresentar elevadas concentrações de sal).

4.3.1 Efeitos do pH e da salinidade da fase aquosa sobre o diâmetro médio das gotas das emulsões o/a

Os resultados do efeito do pH e da salinidade sobre o tamanho médio das gotas das emulsões o/a formuladas com diferentes parâmetros são apresentados a seguir. Para tanto, foi

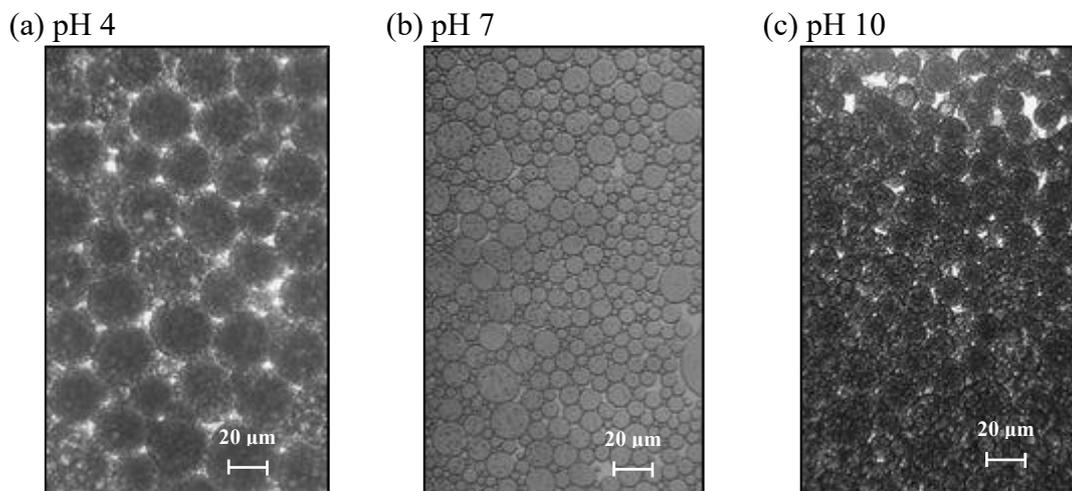
utilizado o método descrito no item 3.2.5.

4.3.1.1 Efeito do pH da fase aquosa sobre o tamanho médio de gotas das emulsões em função de diferentes conteúdos de óleo

A influência do pH sobre o tamanho médio das gotas foi analisada para as emulsões formuladas com diferentes conteúdos de óleo (50, 60 e 70%) e soluções aquosas preparadas em diferentes pHs (4, 7 e 10). As micrografias obtidas são apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18. Os diâmetros médios das gotas são apresentados na Tabela 4.

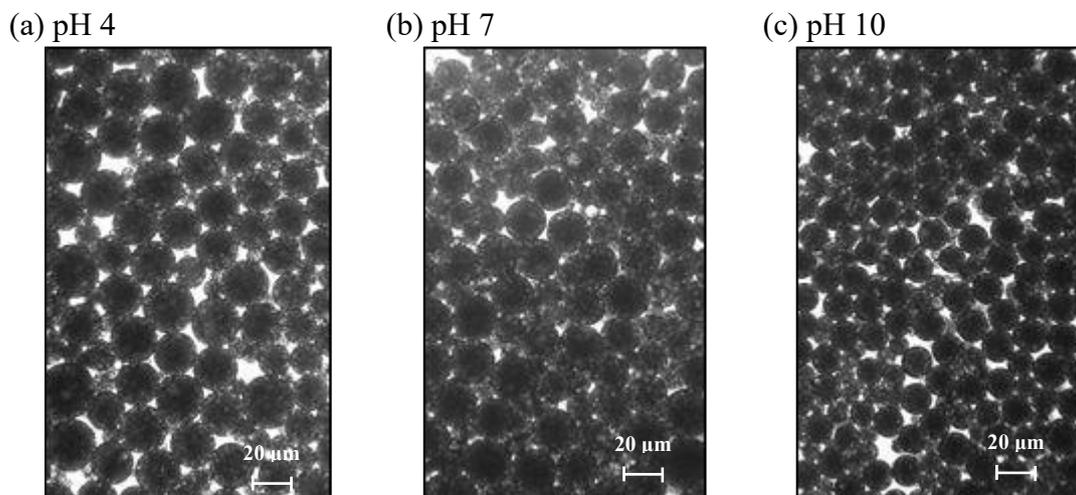
Não foram obtidas micrografias para as emulsões preparadas com 70% de óleo com fase aquosa em pH 4 e 7, uma vez que foi observada a inversão de fases para essas emulsões. A inversão de fases pode ser comprovada através de testes de diluição onde se confirmou a formação de emulsões água em óleo (não houve a diluição da emulsão em água).

Figura 16 – Microscopias das emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50% e com solução aquosa em diferentes pHs, a 20 °C



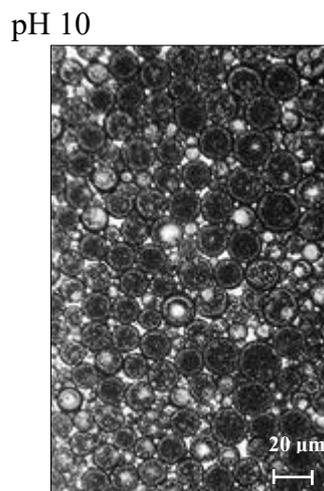
Fonte: Autora

Figura 17 – Microscopias das emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60% e com solução aquosa em diferentes pHs, a 20 °C



Fonte: Autora

Figura 18 – Microscopia da emulsão o/a preparadas com teor de óleo de 70% e com solução aquosa a pH 7, a 20 °C



Fonte: Autora

Nota: Foi observada a inversão de fases para as emulsões 70-30 em pHs 4 e 7 (confirmada formação de emulsão a/o através do teste de diluição)

Tabela 4 – Diâmetro médio das emulsões o/a preparadas com diferentes conteúdos de óleo e com diferentes pH da fase aquosa, a 20 °C

Teor de óleo (%)	pH da fase aquosa	Diâmetro médio (µm)	Quantidade média de gotas avaliada
50	4	14	110
	7	6	555
	10	4	362
60	4	17	91
	7	14	122
	10	8	217
70	10	8	380

Fonte: Autora

As micrografias apresentadas nas Figuras 16, 17 e 18 mostram emulsões preparadas com diferentes parâmetros de formulação e como consequência, cada emulsão apresenta uma morfologia com característica própria. De modo geral, as emulsões apresentaram gotas com diâmetro médio muito pequeno, menor que 20 µm, e de tamanho relativamente homogêneo.

Para as emulsões formadas com 50% de teor de óleo, conforme Figura 16 e Tabela 4, observa-se que o aumento no pH proporcionou uma redução no tamanho do diâmetro médio das gotas, havendo um aumento significativo para a emulsão preparada em meio ácido.

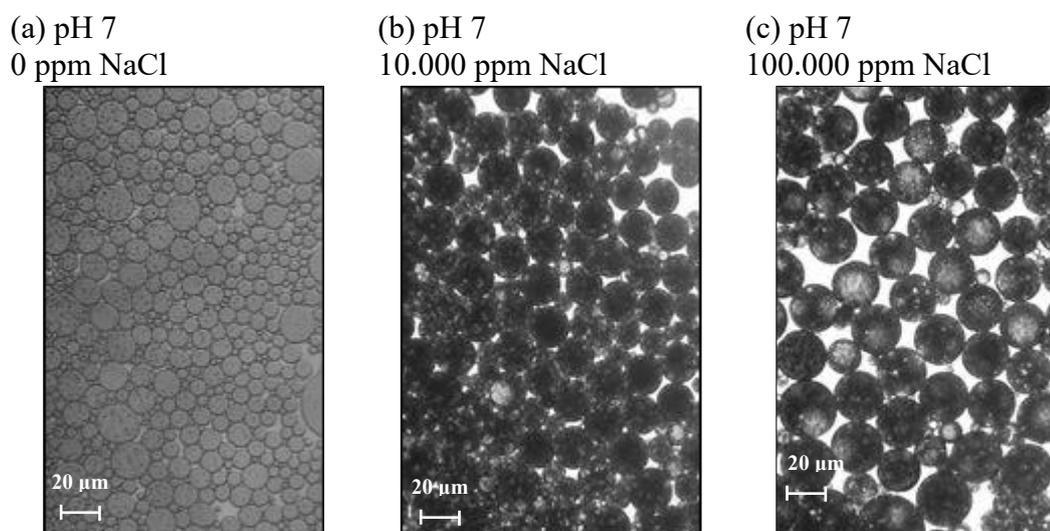
Assim como nas emulsões preparadas com 50% de óleo disperso, o diâmetro médio das gotas diminuiu com a redução do pH da fase aquosa para as emulsões formuladas com 60% de teor de óleo, conforme observado pelas Figuras 17 e Tabela 4. Porém, diferentemente das emulsões com 50% de óleo, quando há 60% de óleo disperso nas emulsões, nota-se uma redução brusca no diâmetro médio para a amostra preparada em pH 10, com uma redução de 75% frente à emulsão preparada em pH 7 e redução de praticamente 50% se comparada à emulsão com pH 4. De maneira geral, as emulsões preparadas com 60% de óleo disperso apresentaram tamanho de gotas relativamente homogêneo.

A Figura 18 e a Tabela 4 mostram que a emulsão formulada com 70% de óleo disperso em meio básico apresenta um diâmetro médio (8 µm) similar ao da emulsão com 60% de óleo disperso.

4.3.1.2 Efeito da salinidade da fase aquosa sobre o tamanho médio das gotas das emulsões para pH 7

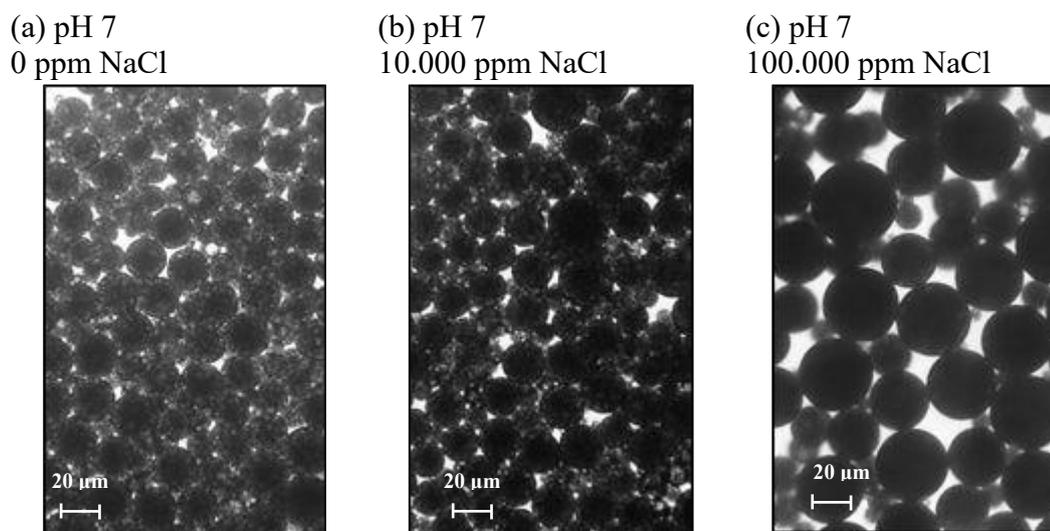
As micrografias obtidas para as emulsões formuladas em pH 7, variando-se a concentração salina e o teor de óleo, são apresentadas nas Figuras 19 e 20. A Tabela 5 apresenta os diâmetros médios das gotas.

Figura 19 – Microscopias da emulsão o/a preparadas com teor de óleo de 50%, solução aquosa a pH 7 em diferentes concentração de NaCl, a 20 °C



Fonte: Autora

Figura 20 – Microscopias da emulsão o/a preparadas com teor de óleo de 60%, solução aquosa a pH 7 em diferentes concentração de NaCl, a 20 °C



Fonte: Autora

Tabela 5 – Diâmetro médio das emulsões o/a preparadas com pH 7 em função da concentração de NaCl, a 20 °C

Teor de óleo (%)	pH da fase aquosa	Concentração de NaCl (ppm)	Diâmetro médio (µm)	Quantidade média de gotas avaliada
50	7	0	6	555
		10.000	11	234
		100.000	18	90
60	7	0	14	122
		10.000	8	306
		100.000	18	90

Fonte: Autora

Assim como observado para as emulsões formuladas sem adição de sal, nota-se que mesmo com aumento da concentração de sal, o protocolo e os parâmetros selecionados para formulação das dispersões manteve o diâmetro médio das gotas pequeno ($< 20 \mu\text{m}$), conforme Figuras 19 e 20 e Tabela 5.

Para as emulsões preparadas com 50% de óleo, observa-se aumento do diâmetro médio das gotas com o aumento da concentração de sal na fase aquosa. A adição de 10.000 ppm de NaCl praticamente dobrou o diâmetro médio das gotas, enquanto que a adição de 100.000 ppm de NaCl triplicou o tamanho do diâmetro médio das gotas para as emulsões formuladas a pH 7, conforme ilustrado na Figura 19 e na Tabela 5.

Comparando-se as emulsões preparadas com 60% de teor de óleo sem sal e com adição de sal, a Figura 20 e a Tabela 5 mostram que houve uma redução no diâmetro médio das gotas para a emulsão preparada com 10.000 ppm de NaCl. Diferentemente do observado para as emulsões preparadas com 50% de óleo. Para a emulsão formulada com 60% de óleo e 100.000 ppm de NaCl, observa-se um aumento no tamanho do diâmetro médio da gota.

O aumento no tamanho do diâmetro médio das gotas com aumento da concentração de sal é um comportamento esperado, conforme reportado por Santos et al. (2011). Os sais são comumente utilizados nas formulações de soluções desmulsificantes, já que promove o aumento no tamanho de gotas por meio de processos de desestabilização, tais como coalescência e *Ostwald ripening*, favorecendo a separação de fases.

A influência do diâmetro médio das gotas sobre as demais propriedades em estudo foram analisadas nos itens a seguir.

4.3.2 Efeitos do pH e da salinidade da fase aquosa sobre a estabilidade das emulsões o/a

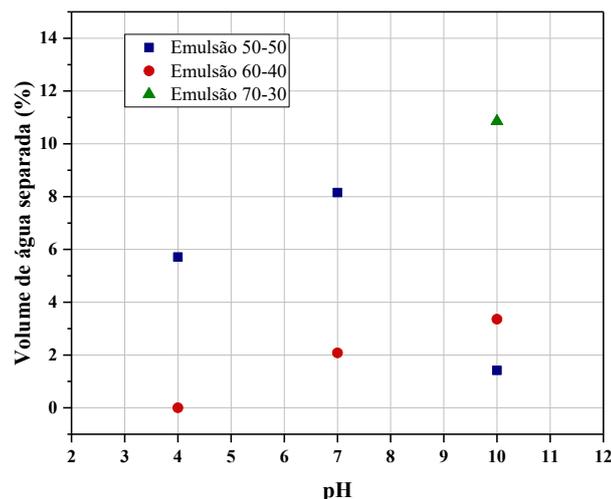
Os resultados do efeito do pH e da salinidade sobre a estabilidade das emulsões o/a formuladas com diferentes parâmetros são apresentados a seguir. Para tanto, foi utilizado o “*bottle test*”, conforme descrito no item 3.2.4.

4.3.2.1 Efeito do pH da fase aquosa sobre a estabilidade das emulsões em função de diferentes conteúdos de óleo

Os resultados do efeito do pH sobre a estabilidade das emulsões o/a formuladas com 50, 60 e 70% de teor de óleo, em diferentes pHs (4,7 e 10) são apresentados na Figura 21.

A Figura 21 apresenta os dados de estabilidades das emulsões para o tempo no qual a estabilidade (equilíbrio) das emulsões foi alcançada. Sendo considerada a porcentagem do volume de água separada após 36 horas de preparação das emulsões. Foi observada a inversão de fases para as emulsões com 70% de óleo em pH 4 e 7, conforme informado no item 4.3.1.1. Essas emulsões foram consideradas instáveis (100% de água separada), motivo pelo qual não aparecem na Figura 21. Não foi observado separação da fase aquosa para a emulsão preparada com 60% de teor de óleo preparada com fase aquosa a pH 4 (0% de água separada).

Figura 21 – Estabilidade das emulsões o/a em função do pH (36h após preparação), a 20 °C



Fonte: Autora

- Notas: 1 Foi observada a inversão de fases para as emulsões 70-30 em pHs 4 e 7 (confirmada formação de emulsão a/o através do teste de diluição);
2 Não foi observada a separação de fases para a emulsão 60-40 em pH 4.

De maneira geral, a Figura 21 mostra que as emulsões apresentaram comportamento

bastante estável, com pequena variação entre a emulsão mais estável (0% de separação de fases para a emulsão 60-40 a pH 4) e a menos estável (11% de fase aquosa separada para a 70-30 a pH 10).

Para as emulsões com teor de óleo de 50%, observa-se maior estabilidade em meio básico (pH = 10), em que houve apenas 1% de separação da fase aquosa. Sendo a menos estável em meio ácido (pH = 4), com 6% de fase aquosa separada. A maior estabilidade da emulsão formulada a pH 10 está em concordância com o pequeno tamanho médio de gotas medido para a emulsão (4 μm). A menor estabilidade em meio ácido (pH = 4) pode ser atribuída ao fato das aminas etoxiladas utilizadas na formulação apresentarem menor capacidade de emulsificação em meio ácido, devido à protonação do grupamento amino. A emulsão 50-50 a pH 4 apresentou o maior diâmetro médio de gotas dentre as emulsões preparadas com esse teor de óleo. Logo, os resultados da estabilidade concordam com os dados de tamanho médio de gota. Para a emulsão 50-50 a pH 7, a alta estabilidade também está condizente ao pequeno diâmetro médio encontrado (6 μm).

Para as emulsões com 60% de óleo, a mais estável foi observada na amostra preparada em meio ácido (pH = 4), em que não foi verificada separação de fases (*bottle test* realizado em triplicata para duas amostras diferentes). Enquanto que a estabilidade para as emulsões preparadas com pH 7 e 10 foram praticamente a mesma, com 2 e 3% de fase aquosa separada, respectivamente. De modo geral, observa-se que para as emulsões preparadas com 60% de teor de óleo, a estabilidade das emulsões é menos influenciada pelo pH da fase aquosa, constatado pela pequena variação no percentual de fase aquosa separada. Conforme reportado por Santos (2007), essa invariância da estabilidade com o pH da fase aquosa pode ser atribuída à formação de uma camada superficial (composta por asfaltenos, ácidos naftênicos, bem como pelos surfactantes utilizados na formulação da emulsão) que promove propriedades elásticas à interface, atuando como uma barreira à coalescência, evitando, portanto, o rompimento da gota.

As emulsões com teor de óleo de 70% apresentaram-se como as menos estáveis. Sendo inclusive observada a inversão de fases com a formação de emulsões a/o para ambos os pHs 4 e 7. A amostra preparada em meio básico (pH = 10) foi a menos estável dentre todas as emulsões óleo em água analisadas, com 11% de separação da fase aquosa. Mesmo sendo a emulsão que apresentou a menor estabilidade, o percentual é baixo. Logo, esse resultando está coerente com os dados de diâmetro médio calculado, com tamanho médio de 8 μm para a emulsão 70-30 a pH 10.

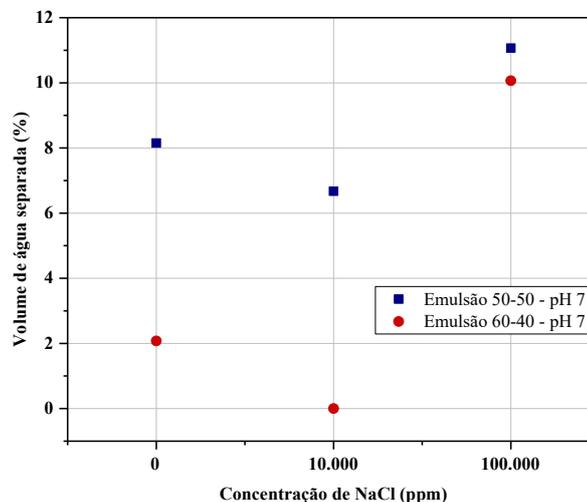
Por fim, os resultados obtidos para a estabilidade das emulsões o/a mostram que o

protocolo escolhido para preparação das emulsões, conforme descrito no item 4.2, é capaz de produzir emulsões altamente estáveis (< 12% de separação de fases). A estabilidade das emulsões também está em concordância com os baixos valores encontrados para o diâmetro médio das gotas (< 20 μm), assim como os baixos valores de tensão interfacial (IFT < 5 mN/m). Diâmetros pequenos favorecem a estabilidade das emulsões, retardando a quebra da emulsão e separação de fases do sistema.

4.3.2.2 Efeito da salinidade da fase aquosa sobre a estabilidade das emulsões para pH 7

Os resultados do efeito da salinidade da fase aquosa sobre a estabilidade das emulsões o/a formuladas com diferentes teores de óleo e diferentes concentrações de sal em fase aquosa a pH 7 são apresentados na Figura 22. Não foi observado separação da fase aquosa para a emulsão preparada com 60% de teor de óleo preparada com 10.000 ppm de NaCl na fase aquosa (a pH 7) (0% de água separada).

Figura 22 – Estabilidade das emulsões o/a preparadas com pH 7 em função da concentração de NaCl (36h após preparação), a 20 °C



Fonte: Autora

Nota: Não foi observada a separação de fases para a emulsão 60-40 em pH 7 com adição de 10.000 ppm de NaCl.

Assim como para as emulsões formuladas com diferentes conteúdos de óleo e diferentes pHs, a Figura 22 apresenta os dados de estabilidades das emulsões o/a para o tempo no qual o equilíbrio de separação de fases das emulsões foi alcançado. Foi considerada a porcentagem do volume de água separada após 36 horas de preparação das emulsões.

Comparando-se as emulsões formuladas sem sal e com adição de 10.000 ppm de

NaCl, para o mesmo teor de óleo, observa-se que o aumento na concentração de sal apresentou pouca influência na estabilidade das emulsões. Pois, para as emulsões 50-50, a separação de fases para as amostras formuladas sem sal e com adição de 10.000 ppm de NaCl foi de 8 e 7%, respectivamente. E, para as emulsões 60-40, muito embora não tenha sido observada a separação de fases para a amostra preparada com adição de 10.000 ppm de sal, o percentual de volume de água separada da emulsão formulada sem sal foi de apenas 2%, (próximo à não separação de fases). O aumento do diâmetro médio causado pelo aumento na concentração de sal, sem necessariamente interferir de forma significativa na estabilidade das emulsões pode ser atribuído à compressão da dupla camada elétrica em função do aumento da concentração de íons em solução (ROSEN, 2004; SANTOS, 2007).

A estabilidade de ambas as emulsões formuladas com solução aquosa a pH 7 e adição de 10.000 ppm de NaCl está condizente com os dados de tamanho de diâmetro médio de gotas encontrados: 8 μm e 11 μm para as emulsões 60-40 e 50-50, respectivamente.

A Figura 22 mostra que o aumento da concentração de sal, com adição de 100.000 ppm de NaCl, promove maior influência na estabilidade das emulsões quando comparado às emulsões formuladas com adição de 10.000 ppm ou sem sal. Porém, o percentual de água separada ainda foi pequeno. A emulsão 50-50 apresentou 11% de separação de fases enquanto foram observados 10% de separação na emulsão 60-40 (ambas formuladas a pH 7 e adição de 100.000 ppm de NaCl).

Tanto para a emulsão 50-50, quanto para a 60-40, foi observada redução na estabilidade com o aumento no diâmetro médio das gotas e com a elevação da concentração de NaCl. Esse comportamento pode estar relacionado aos efeitos da presença do sal tanto sobre as interações interfaciais dos surfactantes como sobre a solubilidade desses compostos na fase aquosa. Isso ocorre, pois, o sal presente na fase aquosa pode favorecer ao fenômeno conhecido por *salting-out*, no qual a adição do sal diminui a solubilidade dos surfactantes presentes na fase aquosa da emulsão o/a (SANTOS et al., 2011). Por isso as emulsões formuladas com maior concentração de sal tendem a apresentar menor estabilidade.

4.3.3 Efeitos do pH e da salinidade da fase aquosa sobre a reologia das emulsões o/a

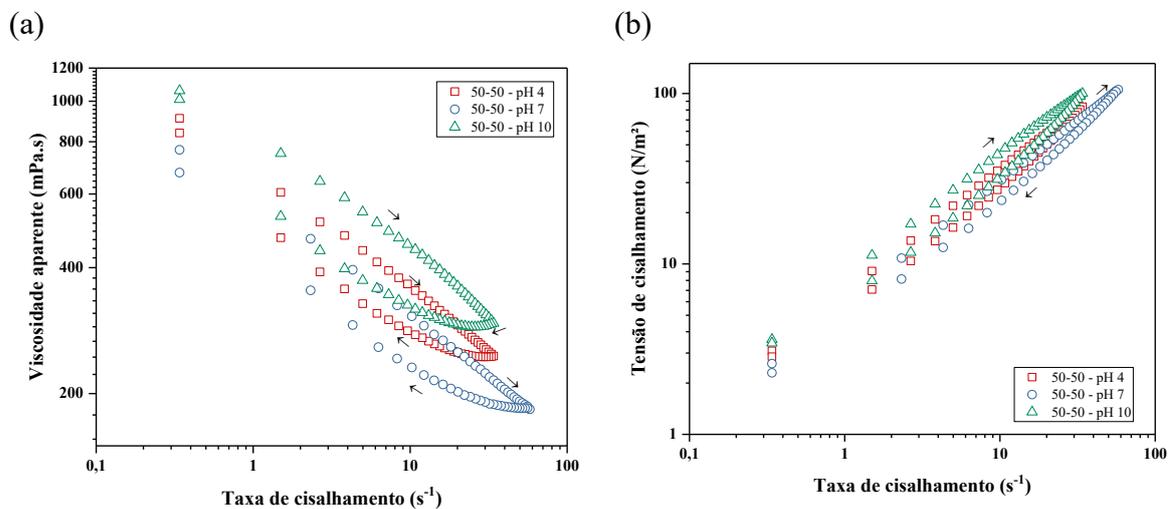
Os resultados do efeito do pH e da salinidade sobre a viscosidade das emulsões o/a formuladas com diferentes parâmetros são apresentados a seguir. Para tanto, foi utilizado o método descrito no item 3.2.6. Não foi possível analisar o comportamento das emulsões através de um modelo reológico, devido à limitação do equipamento em relação ao intervalo

de taxa de cisalhamento aplicada ($0-60 \text{ s}^{-1}$).

4.3.3.1 Efeito do pH da fase aquosa sobre a reologia das emulsões em função de diferentes conteúdos de óleo

Foram realizados ensaios reológicos para emulsões o/a com diferentes percentuais de óleo disperso e diferentes pHs da fase aquosa. A curva de fluxo (tensão de cisalhamento *versus* taxa de cisalhamento) e a curva de viscosidade (viscosidade aparente *versus* taxa de cisalhamento) são apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25, estudadas num intervalo de taxas de cisalhamento de até 60 s^{-1} . A curva de ida representa o aumento da taxa de cisalhamento enquanto a curva de volta representa a redução da taxa, representadas pelas setas nas figuras. Não foram realizados ensaios reológicos para as amostras de pH 4 e 7 para emulsões com 70% de teor de óleo, uma vez que foi observada a inversão de fases para essas emulsões, conforme descrito anteriormente.

Figura 23 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50%, a $20 \text{ }^\circ\text{C}$

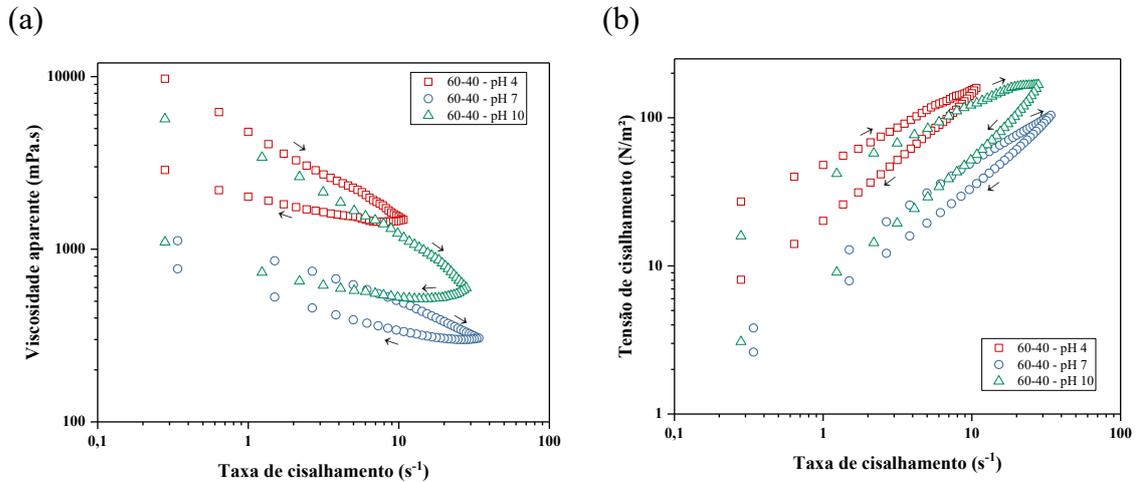


Fonte: Autora

Notas: 1 As curvas superiores referem-se às curvas de ida (aumento da taxa de cisalhamento);

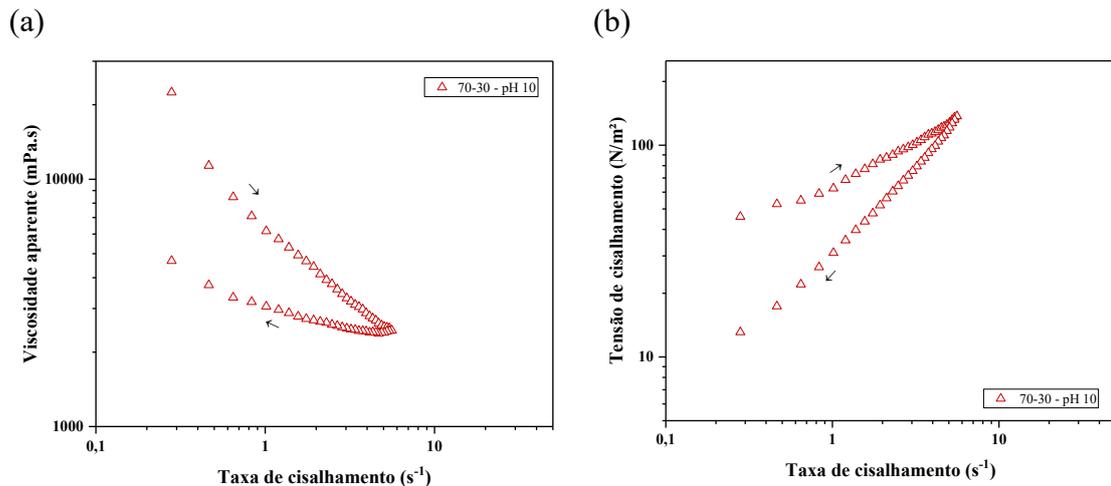
2 As curvas inferiores referem-se às curvas de volta (redução da taxa de cisalhamento).

Figura 24 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60%, a 19 °C



Fonte: Autora

Figura 25 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsão o/a preparadas com teor de óleo de 70%, a 21 °C



Fonte: Autora

De modo geral, observa-se redução da viscosidade e aumento da tensão de cisalhamento com o aumento da taxa de cisalhamento. Assim, as curvas de viscosidade apontam que as emulsões apresentam comportamento pseudoplástico. O “afinamento” (*shear-thinning*) das emulsões é o comportamento de fluidos pseudoplásticos, atribuído à orientação ou alinhamento das partículas na direção do fluxo, o qual supera o efeito aleatório do movimento Browniano. (MACHADO, 2002; PADULA, 2013).

Para o intervalo de taxa de cisalhamento aplicada, as curvas indicam que as emulsões o/a apresentam comportamento não-Newtoniano.

As curvas, apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25, mostram a presença da histerese,

fenômeno verificado pela diferença entre os valores da curva de ida e volta, tanto para a viscosidade como para a tensão de cisalhamento, quando aplicada uma mesma taxa de cisalhamento, ou seja, pela não sobreposição das curvas. A área entre as curvas define a magnitude da tixotropia do fluido, sendo que o comportamento tixotrópico pode estar associado à habilidade do fluxo de cisalhamento em quebrar estruturas mais ordenadas (SANTOS et al., 2011).

Os resultados mostram que a histerese é mais acentuada na emulsão formulada em meio básico (pH = 10) com teor de óleo de 60%, indicando que a dependência com o tempo é mais acentuada na emulsão preparada com essa formulação. A ocorrência da histerese pode estar associada à emulsão com elevado tamanho das gotas, que leva à deformação das gotas durante o intervalo de aplicação da taxa de cisalhamento. Para diâmetros de gota similares, a elasticidade do filme interfacial deve ser o principal responsável pela deformação da gota. A elasticidade do filme está relacionada ao pH da fase aquosa.

A partir das Figuras 23 (b) e 24 (b), é possível observar que a maioria das emulsões formuladas com 50% e 60% de óleo recuperou seu estado inicial ao cessar o cisalhamento. Esse resultado está condizente com a elevada estabilidade apresentada pelas emulsões. Para a emulsão preparada com 70% de óleo disperso, observa-se que a emulsão não retornou ao seu estado inicial após aplicação da taxa de cisalhamento, conforme ilustrado na Figura 25 (b). Esse comportamento está de acordo com os dados de estabilidade, já que a emulsão 70-30 a pH 10 foi a menos estável das emulsões em análise (11% de separação de fases).

Nas Figuras 23 a 25, observa-se que o “afinamento” é mais acentuado nas emulsões o/a com maiores teores de óleo, estando esse comportamento em consonância com o reportado por Santos, Brinceño e Loh (2017). A variação da viscosidade em função da concentração de óleo está associada ao fato de que o comportamento reológico das emulsões depende fortemente das propriedades do óleo e da hidrodinâmica do processo de emulsificação.

A partir de modelos matemáticos por meio de ajustes exponenciais, utilizando-se os dados das curvas de volta da viscosidade, foi determinada a viscosidade aparente da emulsão extrapolada para uma taxa de cisalhamento de 500 s^{-1} , indicada na Tabela 6. Os intervalos de cisalhamento utilizados para o ajuste do modelo são apresentados também na Tabela 6.

Tabela 6 – Viscosidade das emulsões o/a preparadas com diferentes conteúdos de óleo e com diferentes pH da fase aquosa, a 19 °C

Teor de óleo (%)	pH da fase aquosa	Viscosidade (mPa.s, $\gamma = 500 \text{ s}^{-1}$)	R ²
50	4	243	0,99962 (0,34 – 30 s^{-1})
	7	183	0,99987 (0,34 – 58 s^{-1})
	10	289	0,99878 (0,34 – 34 s^{-1})
60	4	1.438*	0,99226 (0,28 – 11 s^{-1})
	7	300	0,99883 (0,34 – 33 s^{-1})
	10	515	0,99531 (0,28 – 28 s^{-1})
70	10	2.382*	0,99836 (0,28 – 5,6 s^{-1})

Fonte: Autora

(*) Dados oriundos de ajustes com baixa representatividade em função da limitada taxa de cisalhamento.

Em função das limitações do equipamento, os valores da viscosidade aparente apresentados na Tabela 6 são apenas comparativos entre si. Essa limitação pode ser confirmada pelos elevados valores de viscosidade aparente calculados para as emulsões 60-40 a pH 4 (1.438 mPa.s, $\gamma = 500 \text{ s}^{-1}$) e 70-30 a pH 10 (2.382 mPa.s, $\gamma = 500 \text{ s}^{-1}$), em que o valor máximo da taxa de cisalhamento aplicada foi de apenas 11 s^{-1} e 5,6 s^{-1} , respectivamente. Logo, esses valores não representam a viscosidade real das emulsões.

Todavia, considerando-se os valores de viscosidade aparente extrapolados para uma taxa de cisalhamento de 500 s^{-1} , observa-se que para as emulsões formuladas com o mesmo pH da fase aquosa e variando-se a concentração de óleo, há aumento da viscosidade com o aumento da concentração de óleo, sendo esse o comportamento esperado.

Para as emulsões preparadas em meio básico (pH = 10), observa-se aumento de 78% na viscosidade da amostra preparada com 60% de óleo e aumento de 8 vezes para a emulsão com 70% de óleo, quando comparadas à emulsão preparada com 50% de óleo disperso. Para as emulsões preparadas em meio ácido (pH = 4), nota-se um aumento de 6 vezes na viscosidade da emulsão preparada com 60% de óleo frente à emulsão preparada com 50%. Enquanto que para as emulsões preparadas em meio neutro (pH = 7), o aumento da viscosidade é de 64% com o aumento do teor de óleo disperso.

Observa-se que o efeito do pH da fase aquosa é mais proeminente nas emulsões preparadas com 60% de teor de óleo quando comparadas às emulsões contendo 50% de óleo. Notam-se maiores variações nos valores da viscosidade entre as emulsões preparadas com teor de óleo de 60%. Também é possível observar que a tixotropia é mais acentuada nas

emulsões preparadas com 60% de óleo, quando comparadas às emulsões compostas por 50%.

A Figura 23 e a Tabela 6 mostram que para as emulsões preparadas com 50% de teor de óleo, a variação entre a amostra menos viscosa e a mais viscosa foi de aproximadamente 58%. Sendo a emulsão mais viscosa aquela formulada em meio básico (pH = 10) e a menos viscosa em meio neutro (pH = 7). Para a emulsão 50-50, o aumento da viscosidade concorda com a redução de tamanho de gotas e com a estabilidade com aumento do pH.

As emulsões preparadas com 60% de teor de óleo, conforme apresentado na Figura 24 e na Tabela 6, foram as mais estáveis na faixa de pH estudado. Contudo a previsão da viscosidade em elevada taxa de cisalhamento é comprometida pelo pequeno intervalo de taxa em que o modelo matemático é aplicado.

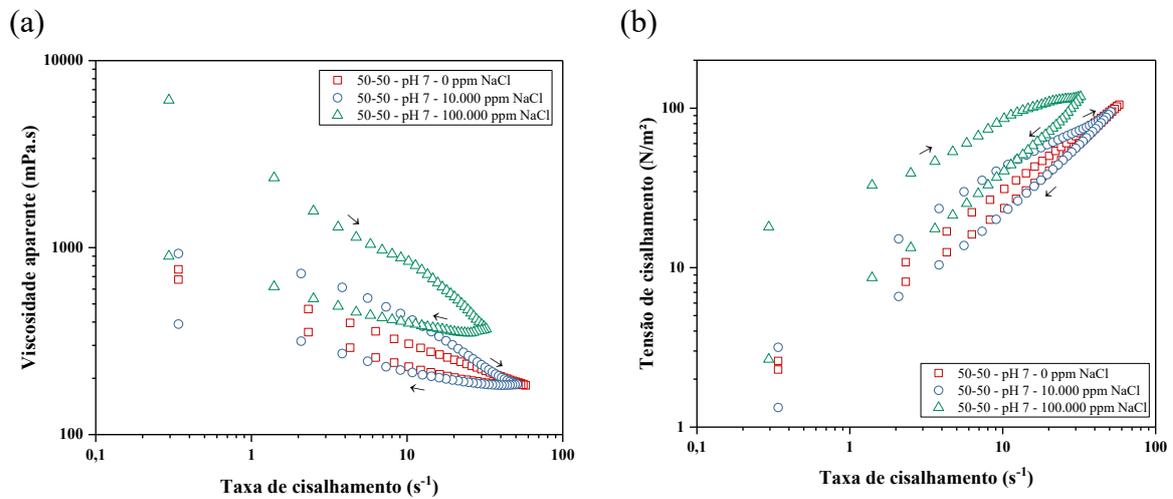
De modo geral, pela Tabela 6, observa-se que, a maioria das emulsões estudadas apresentou viscosidade dentro dos valores exigidos para operações em tubulações comerciais (viscosidade menor que 400 mPa.s), a partir de um óleo bruto com viscosidade extremamente alta ($\eta = 4.10^4$ mPa.s, 40 °C, dados de Padula, 2013).

Outro aspecto que torna as emulsões o/a em análise uma possibilidade interessante para aplicação prática, trata-se da economia de energia possível de ser alcançada através da emulsificação do óleo. Conforme reportado por Santos, Brinceño e Loh (2017), óleo bruto requer alta energia para bombeamento devido a sua alta viscosidade. Emulsões contendo 70% de teor de óleo necessitam de cerca de 30 vezes menos potência para bombeamento que o óleo bruto nas mesmas condições. Ou seja, a economia de energia pode ser muito mais alta durante o bombeamento de óleo disperso na fase aquosa.

4.3.3.2 Efeito da salinidade da fase aquosa sobre a reologia das emulsões para pH 7

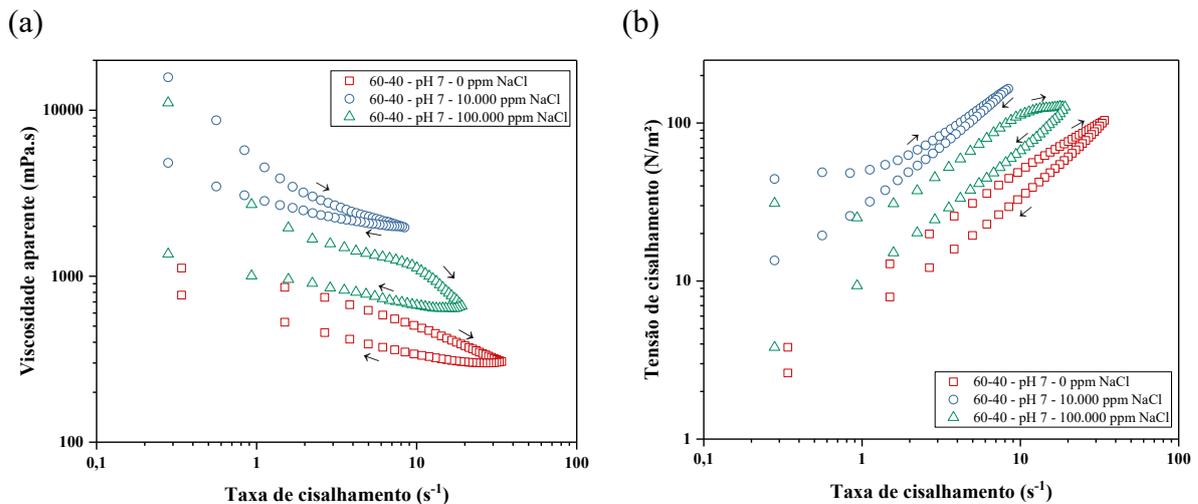
O comportamento das emulsões o/a, formuladas com diferentes conteúdos de óleo e diferentes concentrações de sal em fase aquosa a pH 7, foi analisado a partir de ensaios reológicos. Sendo as curvas de fluxo e de viscosidade em função da taxa de cisalhamento apresentadas nas Figuras 26 e 27, estudadas num intervalo de taxas de cisalhamento de até 60 s⁻¹. A curva de ida representa o aumento da taxa de cisalhamento enquanto a curva de volta representa a redução da taxa.

Figura 26 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50% e diferentes concentrações de NaCl, a 19°C



Fonte: Autora

Figura 27 – Curva de viscosidade aparente (a) e curva de fluxo (b) para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60% e diferentes concentrações de NaCl, a 20°C



Fonte: Autora

De maneira análoga às emulsões preparadas sem adição de sal, a salinidade presente na fase aquosa manteve o comportamento não-Newtoniano, pseudoplástico e tixotrópico (presença de histerese) das emulsões.

As Figuras 26 e 27 mostram que o aumento da concentração de NaCl na fase aquosa produz maior histerese das curvas de fluxos. Uma vez que a histerese pode estar associada com a deformabilidade de gotas maiores presentes nas emulsões, o aumento na magnitude da tixotropia das emulsões, em função do aumento da concentração de sal na fase aquosa, está em concordância com os resultados de tamanho de gotas.

De modo geral, é possível observar que o aumento da concentração de sal leva a um aumento da viscosidade, assim como a um aumento no tamanho das gotas. Tal comportamento pode estar relacionado ao efeito do *salting-out*, mencionado anteriormente no item 4.3.2.2 e reportado por Santos et al. (2011), em que o aumento na concentração de NaCl pode ser responsável pela redução da solubilidade dos emulsificantes presentes na fase aquosa, de tal modo que pode levar à formação de estruturas micelares alongadas na fase aquosa, as quais causariam aumento na viscosidade da fase contínua.

Assim como para as emulsões preparadas sem adição de NaCl, foi determinada a viscosidade das emulsões preparadas com adição de sal a partir de modelos matemáticos por meio de ajustes exponenciais, utilizando-se os dados das curvas de volta da viscosidade, conforme indicado na Tabela 7. Os intervalos de cisalhamento utilizados para o ajuste do modelo são apresentados também na Tabela 7.

Tabela 7 – Viscosidade das emulsões o/a preparadas com diferentes conteúdos de óleo com pH 7 e diferentes concentrações de NaCl da fase aquosa, a 19 °C

Teor de óleo (%)	pH da fase aquosa	Concentração de NaCl (ppm)	Viscosidade (mPa.s, $\gamma = 500 \text{ s}^{-1}$)	R ²
50	7	0	183	0,99987 (0,34 – 58 s ⁻¹)
		10.000	183	0,9996 (0,34 – 51 s ⁻¹)
		100.00	354	0,99792 (0,34 – 32 s ⁻¹)
60	7	0	300	0,99883 (0,34 – 33 s ⁻¹)
		10.000	1.953*	0,9995 (0,28 – 9 s ⁻¹)
		100.00	635	0,9953 (0,28 – 19 s ⁻¹)

Fonte: Autora

(*)Dados oriundos de ajustes com baixa representatividade em função da limitada taxa de cisalhamento.

A extrapolação da viscosidade para uma taxa de cisalhamento de 500 s⁻¹ mostra que as emulsões 50-50 formuladas com adição de NaCl na fase aquosa apresentam viscosidade aparente dentro dos valores exigidos para operações em tubulações comerciais (viscosidade menor que 400 mPa.s).

A Figura 26 e a Tabela 7 mostram que para as emulsões 50-50 a pH 7 o aumento na concentração de sal de zero para 10.000 ppm praticamente não modifica a viscosidade das amostras (nota-se que a curvas estão praticamente sobrepostas para essas emulsões). A mesma tendência foi observada quanta à estabilidade dessas emulsões. Foi identificada pouca

variação na estabilidade das emulsões pela adição de sal (detalhado no item 4.3.2.2). Para a emulsão 50-50 a pH 7 formulada com adição de 100.000 ppm de NaCl, o efeito do *salting-out* pode ser identificado como possível responsável tanto pelo aumento na viscosidade, como pelo aumento da magnitude da tixotropia.

Por fim, assim como nas emulsões preparadas com variação do pH da fase aquosa, os valores encontrados para a viscosidade das emulsões preparadas com adição de sal mostram-se uma opção viável para utilização em tubulações comerciais.

4.3.4 Efeitos do pH da fase aquosa e da salinidade sobre o potencial zeta das emulsões o/a

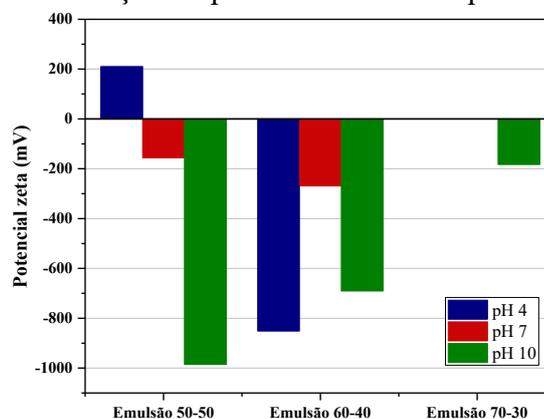
O efeito do pH e da salinidade sobre a carga superficial das emulsões formuladas com diferentes parâmetros foi analisado a partir da medição do potencial zeta. Os resultados são apresentados a seguir. Foi utilizado o método descrito no item 3.2.7.

4.3.4.1 Efeito do pH inicial da fase aquosa sobre o potencial zeta das emulsões em função de diferentes conteúdos de óleo

A medição do potencial zeta foi realizada para as emulsões formuladas com 50, 60 e 70% de óleo em diferentes pHs: 4, 7 e 10.

Os resultados do potencial zeta em função do pH inicial da fase aquosa são apresentados na Figura 28. Para a emulsão com 70% de teor de óleo foram realizadas medições apenas para a amostra preparada em meio básico (pH = 10).

Figura 28 – Potencial zeta em função do pH inicial da fase aquosa de emulsões o/a, a 19 °C



Fonte: Autora

Nota: Foi observada a inversão de fases para as emulsões 70-30 em pHs 4 e 7, logo não foi medido o potencial zeta para essas emulsões

A Figura 28 mostra que o pH inicial tem forte influência na carga superficial das emulsões. Nota-se que todas as emulsões apresentaram carga negativa nos pHs 4, 7 e 10, com exceção da emulsão preparada em pH 4 com 50% de óleo. De modo geral, os valores medidos para os potenciais zeta indicam que as forças repulsivas são predominantes, o que leva a maior estabilidade do sistema coloidal (HUNTER, 1989). A carga positiva pode ser devido à adsorção preferencial de íons “potencialmente-determinantes” na superfície da gota a partir do “*bulk*”, conforme reportado por Zouboulis e Avranas (2000).

Quando comparadas as emulsões preparadas com o mesmo teor de óleo, nota-se que as emulsões formuladas com 50% de óleo apresentaram a maior variação do potencial zeta medido. Para essa concentração de óleo, foi observado diminuição no potencial zeta com o aumento do pH da fase aquosa. Esse resultado concorda com os dados obtidos para a estabilidade das emulsões com 50% de óleo. A redução do potencial zeta com o aumento do pH foi reportado por Stachurski e Michałek (1996).

Nas emulsões preparadas com teor de óleo de 60%, o menor potencial zeta foi medido para a emulsão preparada em meio ácido (pH = 4), seguidas pelas emulsões preparadas em meios básico (pH = 10) e neutro (pH = 7). Esse resultado está de acordo com a estabilidade encontrada para as emulsões formuladas com teor de óleo de 60%.

Para as emulsões preparadas com o mesmo pH da fase aquosa e diferentes conteúdos de óleo, observa-se que o potencial zeta diminui com o aumento do teor do óleo para as emulsões preparadas em meios ácido e neutro. Em contrapartida, para as emulsões preparadas em meio básico, nota-se um aumento do potencial zeta com aumento do teor de óleo.

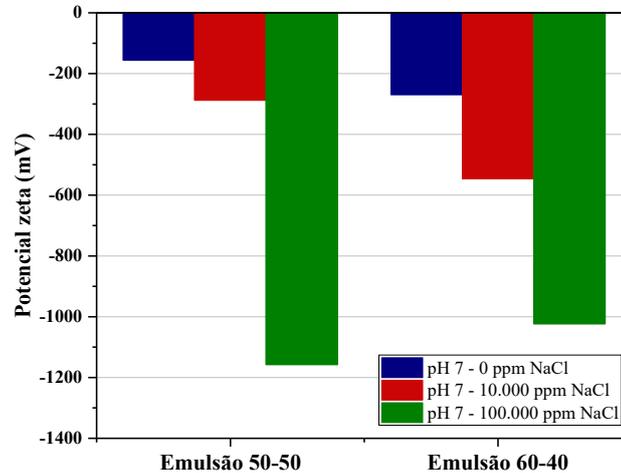
Os valores negativos de potencial zeta podem ser atribuídos à adsorção seletiva de íons OH^- , fazendo com que um excesso de carga negativa seja acumulado na vizinhança da interface óleo-água, conforme relatado por Stachurski e Michałek (1996) e Acedo-Carrillo et al. (2006). Acedo-Carrillo et al. (2006) relatam que as diferenças entre os valores medidos para o potencial zeta sugerem interações muito específicas entre os componentes do surfactante e os componentes do óleo.

4.3.4.2 Efeito da salinidade da fase aquosa sobre o potencial zeta das emulsões para pH 7

A carga superficial das gotas das emulsões o/a foi analisada a partir da medição do potencial zeta para conteúdos de óleo de 50% e 60%. O método de emulsificação foi descrito no item 3.2.3 e a formulação está indicada no item 4.1.3. A análise avaliou formulações de emulsões sem a adição de sal e com adição de 10.000 e 100.000 ppm de NaCl na fase aquosa.

Os dados obtidos estão apresentados na Figura 29.

Figura 29 – Potencial zeta em função da concentração de NaCl da fase aquosa de emulsões o/a, a 19 °C



Fonte: Autora

Observa-se, a partir da Figura 29, que todas as emulsões apresentaram carga superficial negativa. Os valores estão em concordância com os resultados de estabilidade encontrados para as emulsões formuladas com adição de sal na fase aquosa.

A Figura 29 mostra que o aumento da concentração de sal (NaCl) influencia diretamente a carga superficial das gotas das emulsões. Nota-se a redução do potencial zeta com aumento da concentração de sal para as emulsões preparadas com ambas as concentrações de óleo em análise. O aumento na concentração de sal leva à compressão da dupla camada elétrica, levando a uma redução no potencial zeta das partículas (JAYME, DUNSTAN e GEE, 1999; ACEDO-CARRILLO et al., 2006).

A literatura consultada (STACHURSKI e MICHAŁEK (1996); WIĄCEK e CHIBOWSKI (1999) e ZOUBOULIS e AVRANAS (2000)) reporta potencial zeta para emulsões óleo em água com intensidade compatível aos dados apresentados nas Figuras 28 e 29. Zouboulis e Avranas (2000) reportam que a forte adsorção dos íons do surfactante pode aumentar a carga negativa das partículas dispersas por surfactantes não iônicos.

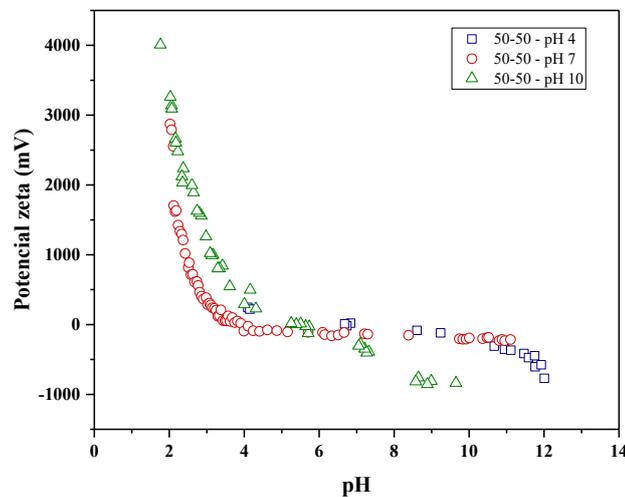
4.3.4.3 Efeitos do pH e da salinidade sobre o ponto isoelétrico das emulsões

Foram realizadas titulações básicas e ácidas das emulsões de acordo com o pH da fase aquosa de cada emulsão. O potencial zeta foi medido durante a titulação a fim de se detectar o ponto isoelétrico (PIE) em função do pH de cada emulsão em estudo. As titulações básicas e

ácidas foram realizadas a partir do pH original em que as emulsões foram formuladas, conforme descrito no item 3.2.7.

Os resultados obtidos para o potencial zeta com a variação do pH durante a titulação para emulsões formuladas com diferentes concentrações de óleo estão apresentados nas Figuras 30, 31 e 32. E os resultados da titulação em função da adição de NaCl na fase aquosa para emulsões formuladas a pH 7 e diferentes teores de óleo estão apresentados nas Figuras 33 e 34.

Figura 30 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50%, a 19 °C



Fonte: Autora

Notas: 1 Valores de pH indicados na legenda trata-se do pH original com o qual cada emulsão foi formulada;

2 Titulação ácida efetuada até atingir o pH 2, para emulsões formuladas a pH 7 e 10;

3 Titulação básica efetuada até atingir o pH 12, para emulsões formuladas a pH 4 e 7.

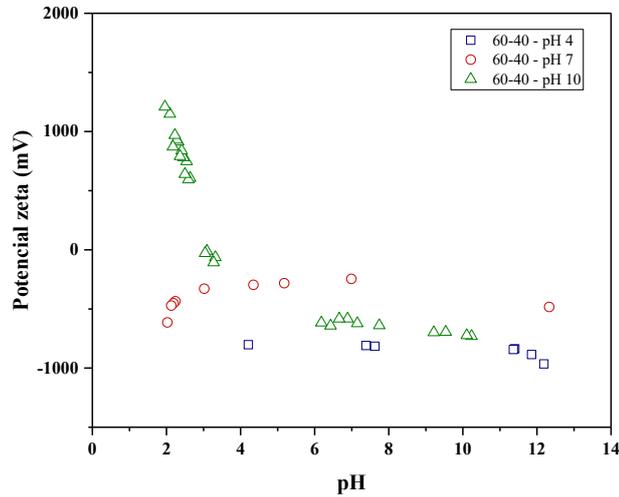
A Figura 30 mostra que as curvas de titulação para emulsões 50-50 formuladas em diferentes pHs seguem a mesma tendência, apesar das diferenças no potencial zeta inicial medido.

Os valores positivos observados para o potencial zeta abaixo do pH 4 é devido a protonação do grupamento amino presente no agente emulsificante utilizado (aminas etoxiladas). Esse resultado reforça as medidas obtidas de tensões superficial e interfacial, apresentados anteriormente no item 4.1, confirmando que as aminas etoxiladas estão em sua forma protonada em meio extremamente ácido ($\text{pH} < 4$).

Em geral, a partir do pH 4, conforme ilustrado na Figura 30, há uma inversão nos valores do potencial zeta medidos e dessa forma as gotas das emulsões passam a estar negativamente carregadas. Desta forma, o ponto isoelétrico (PIE), no qual as cargas positivas e negativas se anulam (encontram-se em equilíbrio), das emulsões preparadas com 50% de

teor de óleo está próximo ao pH 4. Nota-se que o PIE não sofre influência com a alteração no pH inicial da fase aquosa das emulsões (PIE estão em torno do entre pH 3 e 4).

Figura 31 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60%, a 19 °C



Fonte: Autora

Notas: 1 Valores de pH indicados na legenda trata-se do pH original com o qual cada emulsão foi formulada;

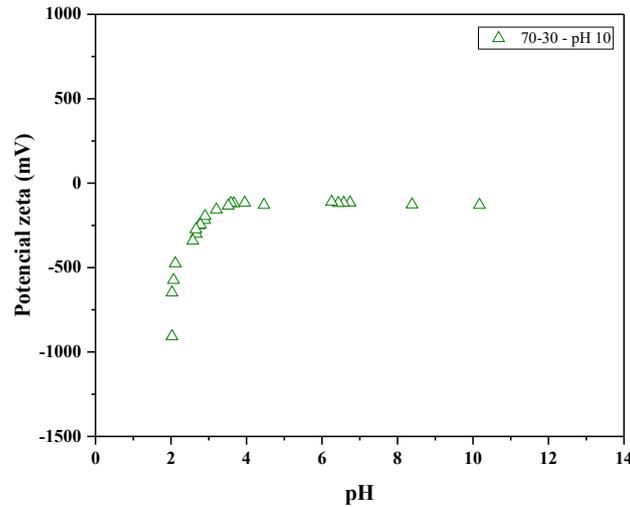
2 Titulação ácida efetuada até atingir o pH 2, para emulsões formuladas a pH 7 e 10;

3 Titulação básica efetuada até atingir o pH 12, para emulsões formuladas a pH 4 e 7.

A Figura 31 mostra que as partículas das emulsões 60-40 formuladas a pH 4 e 7 mantiveram-se carregadas negativamente durante o intervalo de pH medido. A emulsão 60-40 a pH 10 apresentou ponto isoelétrico na região próxima ao pH 4.

Os valores medidos para o potencial zeta estão em concordância com a alta estabilidade apresentadas pelas emulsões formuladas com 60% de óleo, conforme detalhado no item 4.3.2.1.

Figura 32 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsão o/a preparada com teor de óleo de 70%, a 19 °C



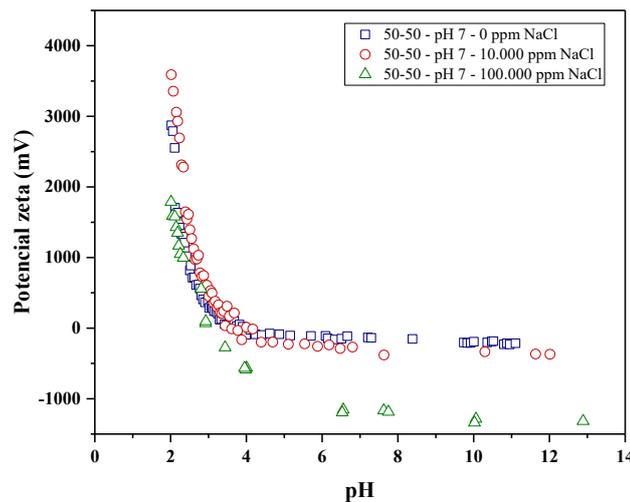
Fonte: Autora

Notas: 1 Valor de pH indicado na legenda trata-se do pH original com o qual a emulsão foi formulada;
2 Titulação ácida efetuada até atingir o pH 2, para emulsões formuladas a pH 10.

A Figura 32 mostra que a emulsão formulada com 70% de óleo e fase aquosa a pH 10 apresenta comportamento contrário as emulsões preparadas com 50 e 60% de óleo disperso.

Nota-se que as partículas estão negativamente carregadas em meio ácido (pH 4 a 2) e mantém-se praticamente neutra a partir do pH 4 até o 12.

Figura 33 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 50% e a influência da adição de NaCl, a 19 °C



Fonte: Autora

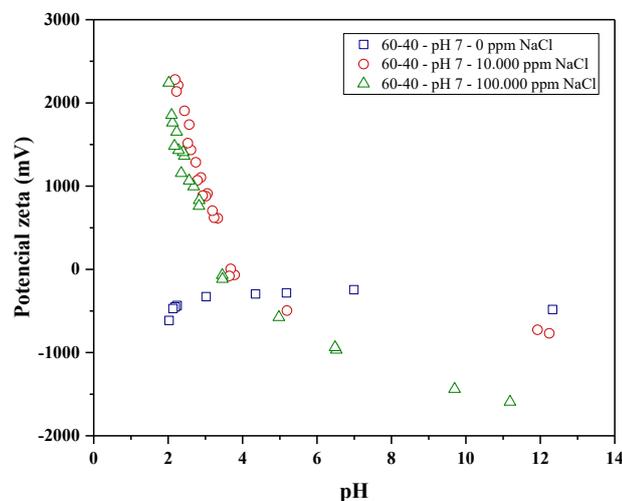
Notas: 1 Valores de pH indicados na legenda trata-se do pH original com o qual cada emulsão foi formulada;
2 Titulação ácida efetuada até atingir o pH 2, para emulsões formuladas a pH 7 e 10;
3 Titulação básica efetuada até atingir o pH 12, para emulsões formuladas a pH 4 e 7.

A Figura 33 mostra a influência da concentração de NaCl, presente na fase aquosa,

frente a cargas das partículas das emulsões preparadas com 50% de óleo em pH neutro. Observa-se que a adição de 10.000 ppm de NaCl praticamente não altera a carga das partículas, pois as curvas de titulação estão praticamente sobrepostas. Em contrapartida, a emulsão formulada com 100.000 ppm de NaCl apresentou um deslocamento do ponto isoelétrico (PIE próximo ao pH 3,1). Observa-se também a redução significativa no potencial zeta a partir do pH 6.

Como já discutido anteriormente, o aumento na concentração de sal leva à compressão da dupla camada elétrica, ocasionando a redução no potencial zeta. Os resultados do potencial zeta estão de acordo com a estabilidade das emulsões, assim como com os resultados de viscosidade. Conforme apresentado no item 4.3.3.2, as curvas de viscosidade para as emulsões formuladas com 50% de óleo sem adição de sal e com adição de 10.000 ppm de NaCl apresentaram-se praticamente sobrepostas, mesmo comportamento identificado durante a medição do potencial zeta para essas emulsões.

Figura 34 – Potencial zeta em função do pH através da titulação para emulsões o/a preparadas com teor de óleo de 60% e a influência da adição de NaCl, a 19 °C



Fonte: Autora

Notas: 1 Valores de pH indicados na legenda trata-se do pH original com o qual cada emulsão foi formulada;

2 Titulação ácida efetuada até atingir o pH 2, para emulsões formuladas a pH 7 e 10;

3 Titulação básica efetuada até atingir o pH 12, para emulsões formuladas a pH 4 e 7.

A Figura 34 mostra que adição de sal na fase aquosa das emulsões preparadas com 60% de óleo em pH 7. Nota-se a quase sobreposição das curvas para as emulsões com 10.000 e 100.000 ppm de NaCl em pH de 2 a 7. Por outro lado, os potenciais zeta para essas concentrações de sal são bastante diferentes a pH básico.

A Tabela 8 apresenta um resumo contendo os pontos isoelétricos das emulsões preparadas com diferentes conteúdos de óleo água em diferentes pHs, assim como o aumento

na concentração de sal para as emulsões preparadas com fase aquosa a pH 7. A determinação dos PIEs foi realizada através modelos matemáticos por ajustes exponenciais das curvas de titulação. De modo geral, observa-se, pela Tabela 8, que os PIEs das emulsões em análise encontram-se no intervalo entre pH 3 e 4, com exceção para as emulsões 50-50 a pH 4 e 50-50 a pH 10.

Tabela 8 – pH referente ao ponto isoelétrico (P.I.E.) das emulsões o/a em função da titulação, a 19 °C

Teor de óleo (%)	pH da inicial fase aquosa	Concentração NaCl (ppm)	Tipo de titulação	pH no P.I.E.
50	4	0	básica (até pH 12)	7,2
	7	0	ácida e básica (pH 2 a 12)	3,8
		10.000	ácida e básica (pH 2 a 12)	3,7
		100.000	ácida e básica (pH 2 a 12)	3,1
	10	0	ácida (até pH 2)	4,7
60	4	0	básica (até pH 12)	(*)
	7	0	ácida e básica (pH 2 a 12)	(*)
		10.000	ácida e básica (pH 2 a 12)	3,9
		100.000	ácida e básica (pH 2 a 12)	3,6
	10	0	ácida (até pH 2)	3,3
70	10	0	ácida (até pH 2)	(*)

Fonte: Autora

Notas: (*) potencial zeta nulo não alcançado

De maneira geral, a Tabela 8 mostra que a adição de NaCl não altera significativamente o ponto isoelétrico das emulsões, indicando que o sal é um eletrólito indiferente (neutro) para essas emulsões. Esse comportamento do NaCl foi relatado por Yotsumoto e Yoon (1993).

5 CONCLUSÕES

Do presente trabalho, pode-se concluir que:

- 1 As emulsões apresentaram diâmetro médio inferior a 20 micrômetros, confirmando a efetividade do protocolo de emulsificação escolhido. O menor diâmetro médio foi encontrado na emulsão formulada com 50% de óleo, com fase aquosa a pH 10 (4 μm) e o maior foi para a emulsão formulada com 60% de óleo, com fase aquosa a pH 4 (17 μm);
- 2 A formulação proposta do agente emulsificante, composta de uma mistura de aminas etoxiladas com 5 e 15 grupos de óxido de etileno (EO), apresentou comportamento bastante estável para as emulsões estudadas. A emulsão mais estável foi aquela preparada com 60% de teor de óleo, com fase aquosa a pH 4 (não foi observada a separação de fases) e, a emulsão menos estável, com 11% de separação de fases, foi a formulada com 70% de óleo a pH 10;
- 3 Os ensaios reológicos mostraram comportamento pseudoplástico e tixotrópico das emulsões, com esse comportamento se intensificando a medida que o teor de óleo disperso aumenta na emulsão;
- 4 A adição de sal (NaCl) na solução aquosa mostrou que as alterações nas propriedades estudadas permitem a utilização de água do mar ou água de formação dos reservatórios de óleo para produção das emulsões. O diâmetro médio de gota manteve-se inferior a 20 micrômetros. A emulsão menos estável apresentou 11% de separação de fases. Em geral a viscosidade foi inferior a 400 mPa.s e o potencial zeta manteve-se negativo;
- 5 A alteração do pH da fase aquosa das emulsões modificou os parâmetros (estabilidade, diâmetro médio das gotas, viscosidade e potencial zeta) analisados, indicando que o agente emulsificante é reconfigurável através das alterações no pH da fase aquosa;
- 6 Os resultados obtidos apontam que a redução da viscosidade, utilizando-se emulsões o/a, pode ser uma alternativa aos métodos tradicionais utilizados para transporte de óleo não convencional. Em geral as emulsões apresentaram redução de viscosidade a valores possíveis de serem bombeados em tubulações comerciais (viscosidade menor que 400 mPa.s). Adicionalmente, a utilização de baixas

concentrações do agente emulsificante (até 0,3% da massa total do sistema), pode possibilitar também a viabilidade econômica do sistema.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão para trabalhos futuros a autora apresenta as seguintes linhas de pesquisa:

- 1 Avaliação do comportamento reológico das emulsões para um intervalo maior de taxa de cisalhamento para verificação da influência da deformação na reologia das emulsões. Englobando taxas “reais” utilizadas nos projetos dos oleodutos;
- 2 Estudo, em escala piloto, de propriedades de escoamento, com ênfase na determinação da perda de carga e no comportamento reológico das emulsões sobre o escoamento;
- 3 Efeito no comportamento das propriedades físico-químicas das emulsões com a presença de aditivos, como aminas de cadeias lineares, na formulação das emulsões;
- 4 Estudo, análise e avaliação da reconfiguração e da quebra das emulsões para recuperação do petróleo ao final do processo.

REFERÊNCIAS

ABDEL-AAL, H. K.; AGGOUR, M.; FAHIM, M. A. *Petroleum and gas field processing*. Nova York: Marcel Dekker, Inc., 2003.

ACEDO-CARRILLO, J.; ROSAS-DURAZO, A.; HERRERA-URBINA, R.; RINAUDO, M.; GOYCOOLEA, F. M.; VALDEZ, M. A. *Zeta potential and drop growth of oil in water emulsions stabilized with mesquite gum*. *Carbohydrate Polymers*, v. 65, n. 3, p. 327-336, 2006.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **Glossário**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em: 22 nov. 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **(a) Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis**. Rio de Janeiro, 2016. Anual. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/Anuario_Estatistico_ANP_2016.pdf>. Acesso em: 2 mar. 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS. **(b) Boletim da produção de petróleo e gás natural**. Rio de Janeiro, v. 77, 1 mar. 2017. Mensal. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/images/publicacoes/boletins-anp/Boletim_de_janeiro-2017.pdf>. Acesso em: 2 mar. 2017

ARGILLIER, J-Francois; Hénaut, I.; Gateau, P.; Héraud, J.P. *Heavy Oil Dilution*. In: *SPE INTERNATIONAL THERMAL OPERATIONS AND HEAVY OIL SYMPOSIUM*, 2005, Calgary. **SPE/OS-CIM/CHOA 97763...** Calgary: SPE International, 2005. p. 1-7.

BANNWART, A. C. *Modeling aspects of oil-water core-annular flows*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 32, p. 127-143, 2001.

BRASIL. Presidência da República. Casa Civil. Subchefia para Assuntos Jurídicos. **Lei N° 9.478**, de 6 de agosto de 1997. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/leis/L9478.htm>. Acesso em: 22 nov. 2016.

BRUGGER, B.; RICHTERING, W. *Emulsions stabilized by stimuli-sensitive poly(*n*-isopropylacrylamide)-*co*-methacrylic acid polymers: microgels versus low molecular weight polymers*. *Langmuir*, v. 24, n. 15, 2008.

CROSS, J. (Ed.). *Nonionic surfactants: chemical analysis*. *Surfactant science series*. Nova York: Marcel Dekker, Inc., v. 19, 1987.

DANDEKAR, A. Y. *Petroleum reservoir rock and fluid properties*. 2. ed. Estados Unidos: CRC, 2013.

EVANS, D. F.; WENNESTRÖN, H. *The colloidal domain. Where physics, chemistry, biology and technology meet*. 2. ed. Estados Unidos: Wiley-VCH Publishers, Inc., 1999.

FAN, T.; WANG, J.; BUCKLEY, J. S. *Evaluating crude oils by SARA analysis*. In: *SPE/DOE IMPROVED OIL RECOVERY SYMPOSIUM*, 2002, Tulsa. **SPE 75228**... Tulsa: SPE International, 2002. p. 1-7.

GECOL, H.; SCAMEHORN, J. F.; CHRISTIAN, S. D.; GRADY, B. P.; RIDDELL, F. E. *Deinking of water-based ink printing from plastic film using nonionic surfactants*. *Journal of surfactants and detergents*, v. 5, n. 4, p. 363-374, 2002.

GHATEE, M. H.; SHABIH, M. *Aggregation behavior of asphaltene of different crude oils as viewed from solution surface tension measurement*. *Journal of petroleum science and engineering*, v. 151, p. 275-283, 2017.

HASAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. *Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation*. *Fuel*, v. 89, n. 5, p. 1095-1100, 2010.

HUNTER, R. J. *Zeta potential in colloid science. Principles and applications*. Estados Unidos: Academic Press, 1989.

JAYME, M. L.; DUNSTAN, D. E.; GEE, M.L. *Zeta potentials of gum arabic stabilised oil in water emulsions*. *Food Hydrocolloids*, v. 13, n. 6, p. 459-465, 1999.

LALLI, P. M.; JARVIS, J. M.; MARSHALL, A. G.; RODGERS, R. P. *Functional isomers in petroleum emulsion interfacial material revealed by ion mobility mass spectrometry and collision-induced dissociation*. *Energy & fuels*, v. 31, n. 1, p. 311-318, 2017.

LANGEVIN, D.; POTEAU, S.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J.F. *Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation*. *Oil & gas science and technology*, v. 59, n. 5, p. 511-521, 2004.

LOH, W.; MOHAMED, R. S.; SANTOS, R. G. *Crude oil asphaltenes: colloidal aspects*. *Encyclopedia of surface and colloid science. Second Edition*. Taylor & Francis. 2007.

LUO, X.; LÜ, G.; ZHANG, W.; HE, L.; LÜ, Y. *Flow structure and pressure gradient of extra heavy crude oil-water two-phase flow*. *Experimental thermal and fluid science*, v. 82, p. 174-181, 2017.

MACHADO, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos. Ênfase na indústria de petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2002.

MARTÍNEZ-PALOU, R.; MOSQUEIRA, M. L.; ZAPATA-RENDÓN, B.; MARJUÁREZ, E.; BERNAL-HUICOCHA, C.; CLAVEL-LÓPEZ, J. C.; ABURTO, J. *Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 75, n. 3-4, p. 274-282, 2011.

MEYER, R. F.; ATTANASI, E. D. *Heavy oil and natural bitumen--strategic petroleum resources. U.S. geological survey*. Última revisão: 29 nov. 2016. Disponível em: <<https://pubs.usgs.gov/fs/fs070-03/fs070-03.html>>. Acesso em: 01 abr. 2017.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA; EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA - EPE. **Balanco energético nacional. Relatório síntese - ano base 2015**. Rio de Janeiro, 2016. Anual. Disponível em: <https://ben.epe.gov.br/downloads/S%C3%ADntese%20do%20Relat%C3%B3rio%20Final_2016_Web.pdf>. Acesso em: 3 mar. 2017.

MYERS, D. *Surfactant science and technology*. 3. ed. Estados Unidos: Wiley-VCH Publishers, Inc., 2005.

OLIVEIRA, P. F.; SANTOS, I. C. V. M.; VIEIRA, H. V. P.; FRAGA, A. K.; MANSUR, C. R. E. *Interfacial rheology of asphaltene emulsions in the presence of nanoemulsions based on a polyoxide surfactant and asphaltene dispersant*. *Fuel*, v. 193, p. 220-229, 2017.

PADULA, L. **Modificações reológicas de óleos pesados**. 2013. 180f. Tese (Doutorado em Ciências). Faculdade de Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

PERRIN, P.; PORCAR, I.; TRIBET, C. *Stimuli-responsive emulsions stabilized by polymeric surfactants*. *Polymer international*, v. 52, n. 4, p. 465-470, 2003.

PETROBRAS. RELACIONAMENTO COM INVESTIDORES. **Grau API do American Petroleum Institute (°API)**. Disponível em: <<http://www.investidorpetrobras.com.br/pt/glossario/g>>. Acesso em: 21 nov. 2016.

PRETTI, G. **Filosofia para o dia a dia**. 2014. Disponível em: <<https://books.google.com.br>>. Acesso em: 2 dez. 2016.

PREZIOSI, V.; PERAZZO, A.; CASERTA, S.; TOMAIUOLO, G.; Guido, S. *Phase inversion emulsification*. *Chemical Engineering Transactions*, v. 32, p. 1585-1590, 2013.

ROSEN, M. J. *Surfactants and interfacial phenomena*. 3 ed. Estados Unidos: John Wiley & Sons, Inc, 2004.

SANTOS, R. G. **Formulação e propriedades reológicas e coloidais de emulsões óleo em água para aplicação em processos de escoamento de óleos pesados**. 2007. 165f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2007.

SANTOS, R. G.; MOHAMED, R. S.; BANNWART, A. C.; LOH, W. *Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines exposed to heavy crude oil and water*. *Journal of petroleum science and engineering*, v. 51, n. 1-2, p. 9-16, 2006.

SANTOS, R. G.; BANNWART, A. C.; BRICEÑO, M. I.; LOH, W. *Physico-chemical properties of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by mixtures of ionic and non-ionic ethoxylated nonylphenol surfactants and medium chain alcohols*. **Chemical engineering research and design**, v. 89, n. 7, p. 957-967, 2011.

SANTOS, R. G.; BANNWART, A. C.; LOH, W. *Phase segregation, shear thinning and rheological behavior of crude oil-in-water emulsions*. **Chemical engineering research and design**, v. 92, n. 9, p. 1629-1636, 2014a.

SANTOS, R. G.; BRICEÑO, M. I.; LOH, W. *Laminar pipeline flow of heavy oil-in-water emulsions produced by continuous in-line emulsification*. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 156, p. 827-834, 2017.

SANTOS, R. G.; LOH, W.; BANNWART, A. C.; TREVISAN, O. V. *An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods*. **Brazilian journal of chemical engineering**, v. 31, n. 3, p. 571-590, 2014b.

SCHLUMBERGER LIMITED. *Oilfield glossary*. Disponível em: <<http://www.glossary.oilfield.slb.com>>. Acesso em: 21 nov. 2016.

SCHRAMM, L. L. *Emulsion, foams and suspensions. Fundamentals and applications*. 1. ed. Canadá: Wiley-VCH Publishers, Inc., 2005.

SHAW, D. J. *Introduction to colloid & surface chemistry*. 4. ed. Estados Unidos: Butterworth-Heinemann, 1992.

SJÖBLOM, J. *Emulsions and emulsion stability*. 2. ed. Estados Unidos: CRC, 2006.

SOUSA Jr., C. S. *Tecnologia de óleos pesados e ultrapesados*. 2008. 209f. Dissertação (Mestrado em Química). Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SPEIGHT, J. G. *The chemistry and technology of petroleum*. 4. ed. Estados Unidos: CRC, 2006.

STACHURSKI, J.; MICHAŁEK, M. *The effect of the ζ potential on the stability of a non-polar oil-in-water emulsion*. **Journal of colloid and interface science**, v. 184, n. 2, p. 433-436, 1996.

TOTAL S.A. *Extra-heavy oils and bitumen reserves for the future. The know-how series*. 2006. Disponível em: <<http://www.total.com/sites/default/files/atoms/file/total-extra-heavy-oils-and-bitumen-reserves-for-the-future>>. Acesso em: 02 abr. 2017.

TREVISAN, F. E. *Padrões de fluxo e perda de carga em escoamento trifásico horizontal de óleo pesado, água e ar*. 2003. 101f. Dissertação (Mestrado em Engenharia). Faculdade de Engenharia Mecânica, Departamento de Engenharia de Petróleo. Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.

U.S. GLOBAL INVESTORS. *Things get "heavy" for Saudi Arabia*. 07 jun. 2011. Disponível em: <<http://bit.ly/2xKBIm9>>. Acesso em: 01 abr. 2017.

VERWEY, E. J. W. *Electrical double layer and stability of emulsions. Transactions of the Faraday society*, v. 35, p. 192-203, 1940.

WIĄCEK, A.; CHIBOWSKI, E. *Zeta potential, effective diameter and multimodal size distribution in oil/water emulsion. Colloids and surfaces. A: Physicochemical and engineering aspects*, v. 159, n. 2-3, p. 253-261, 1999.

YOTSUMOTO, H.; YOON, R. *Application of extended DLVO theory. Journal of colloid and interface science*, v. 157, n. 2, p. 426-433, 1993.

ZARKAR, S.; PAUCHARD, V.; FAROOQ, U.; COUZIS, A.; BANERJEE, S. *Interfacial properties of asphaltenes at toluene–water interfaces. Langmuir*, v. 31, n. 17, p. 4878-4886, 2015.

ZARZAR, L. D.; SRESHT, V.; SLETTEN, E. M.; KALOW, J. A.; BLANKSCHTEIN, D.; SWAGER, T. M. *Dynamically reconfigurable complex emulsions via tunable interfacial tensions. Nature*, v. 518, n. 7540, p. 520-524, 2015.

ZOUBOULIS, A.I; AVRANAS, A. *Treatment of oil-in-water emulsions by coagulation and dissolved-air flotation. Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, v. 172, n. 1-3, p. 153-161, 2000.