

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS
INTERFACIAIS DE SISTEMAS CONTENDO HEPTANO – TOLUENO -
ASFALTENOS.**

Autor: Fábio Rocha Aragão

Orientadores: Prof. Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.

Prof^a. Montserrat Fortuny, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

NOVEMBRO DE 2012

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS INTERFACIAIS DE
SISTEMAS CONTENDO HEPTANO – TOLUENO - ASFALTENOS.

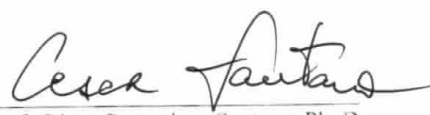
Fábio Rocha Aragão

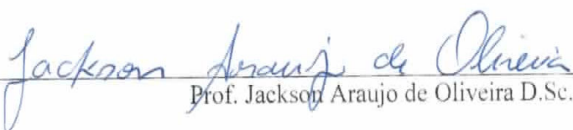
DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

Aprovada por:


Prof. Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.


Profª. Montserrat Fortuny, D.Sc.


Prof. César Costapinto Santana, Ph. D


Prof. Jackson Araujo de Oliveira D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL
NOVEMBRO DE 2012

FICHA CATALOGRÁFICA

A659d Aragão, Fábio Rocha

Determinação de propriedades viscoelásticas interfaciais de sistemas contendo heptano – tolueno - asfaltenos. / Fábio Rocha Aragão; orientadores : Alexandre Ferreira Santos, Montserrat Fortuny . – Aracaju: 2012.

65 p.: il.

Inclui bibliografia.

Dissertação. (Engenharia de Processos). Como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Processos – Universidade Tiradentes, 2012.

1.Petróleo.2.Emulsão.3. Asfalto. 4.Propriedades interfaciais. I. Santos, Alexandre Ferreira.(orient.). II. Fortuny, Montserrat. (orient). III. Universidade Tiradentes. IV. Título

CDU: 665.61:54

"Você não é derrotado quando perde. Você é derrotado quando desiste."

Agradecimentos

Sem dúvida um trabalho como este não pode ser realizado sozinho, mas pode ser realizado com um único objetivo, a integração dos saberes dos orientadores, do orientando, dos colegas, dos familiares, e de todos que contribuem diretamente e indiretamente para um momento de conclusão deste trabalho árduo mais muito gratificante.

Aos orientadores o Professor Alexandre Ferreira Santos e a Professora Montserrat Fortuny, pelo incentivo, pela dedicação, pelas palavras que levaram ao caminho do conhecimento, e também ao Professor Cesar Costapinto Santana pelos ensinamentos tão preciosos.

A minha família, pelo carinho e compreensão de sempre. Aos meus pais, Joaquim Cardoso Aragão (IN MEMORIAM) que acompanhou toda essa escalada do céu, sempre me protegendo e orientando, Iracy Rocha Aragão pelo incentivo e todo amor ao filho querido.

Ao meu grande amor que tanto sacrifício fez para me ajudar a chegar nesse momento de glória, só Deus para enviar uma pessoa como Leide Jane Gois Pereira Aragão, minha esposa amada a qual sempre serei eternamente grato por tudo.

Aos meus filhos Lívia e Pedro que mesmo sem compreender tanta ausência sempre preencheram um vazio em meu coração.

Aos amigos que durante esses dois anos me ajudaram direta e indiretamente que levarei em meu coração e em especial aos amigos Dheiver Francisco Santos, Iago Felipe, Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira, Lucas Freitas, João Henrique e Juliana Silva Alves Carneiro. Aos responsáveis pelo laboratório que ajudaram nesta longa caminhada, Adélia dos Santos, Elisângela Batista da Silva e Wilson Linhares.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS INTERFACIAIS DE SISTEMAS CONTENDO HEPTANO – TOLUENO - ASFALTENOS.

Fábio Rocha Aragão

Na indústria de petróleo, é comum a formação de emulsões altamente estáveis que oferecem sérias dificuldades ao tratamento do óleo. A estabilidade destas emulsões é geralmente atribuída à formação de um filme interfacial complexo constituído sobretudo de tensoativos naturais do petróleo, que conferem viscoelasticidade à superfície das gotículas emulsionadas. Dentre as técnicas disponíveis para avaliação das propriedades de filmes interfaciais, a técnica de tensiometria de gota pendente destaca-se pela sua precisão, capacidade de avaliação de propriedades dinâmicas, reduzido volume da amostra, dentre outros. Neste trabalho, utilizou-se a tensiometria de gota pendente para avaliação do comportamento interfacial de asfaltenos extraídos de um petróleo pesado nacional. A partir de um sistema modelo constituído de heptol (heptano/tolueno), asfaltenos e salmouras (0, 25 e 50 g/l de NaCl), analisou-se o comportamento mecânico dos filmes interfaciais via ensaios estacionários e oscilatórios, de modo a identificar as etapas de formação e de reorganização do filme interfacial, bem como a evolução de suas propriedades viscoelásticas, incluindo o módulo dilatacional, e suas componentes elásticas e viscosas.

Os resultados obtidos indicam que a etapa de difusão dos asfaltenos até a interface não é influenciada pela salinidade da fase aquosa (na faixa de 0-50g/l), porém, a adição de sal incrementa o tempo de reorganização dos asfaltenos na interface. Ademais, os filmes interfaciais obtidos exibem elevados módulos elásticos e baixos módulos viscosos, evidenciando a importância dos asfaltenos na formação de filmes rígidos e elásticos. Por outro lado, o módulo dilatacional foi avaliado através de duas metodologias, considerando o processo de expansão rápida da gota e um esquema de extrapolação de dados via teste oscilatório. Verificou-se que a presença de sal demanda um tempo maior para observação da consolidação do filme interfacial. Na ausência de sais, observou-se acentuado aumento da rigidez do filme interfacial no teste de expansão, indicando a resposta puramente elástica da interface.

Palavras-chave: Petróleo, emulsão, asfaleno, propriedades interfaciais.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

DETERMINATION OF INTERFACIAL VISCOELASTIC PROPERTIES OF SYSTEMS
CONTAINING HEPTANE - TOLUENE - ASPHALTENES.

Fábio Rocha Aragão

In the oil industry, it is common to form highly stable emulsions which offer serious difficulties for oil treatment. The stability of these emulsions is generally attributed to the formation of a complex interfacial film composed mainly by natural petroleum surfactants which impart viscoelasticity to the surface of the emulsified droplets. Among the techniques available for evaluation of the properties of interfacial films, the pendant drop tensiometry is distinguished by its accuracy, ability in evaluating dynamic properties, reduced sample volume, among others. In this study, the pendant drop tensiometry was used to assess the interfacial behavior of asphaltenes extracted from a Brazilian heavy oil. A model system consisting of heptol (heptane / toluene), asphaltenes and brine (0, 25 and 50 g / l NaCl) was employed. The mechanical behavior of the films was assessed through interfacial stationary and oscillatory tests, making possible the identification of stages of formation and reorganization of the interfacial film, as well as the evolution of viscoelastic properties, including surface dilatational moduli and its elastic and viscous components.

The results indicate that the diffusion stage of asphaltenes to the interface is not influenced by the salinity of the aqueous phase (in the range 0-50g / l), however, the addition of salt increases the reorganization time of asphaltenes in the interface. Moreover, the interfacial films obtained exhibit high elastic modulus and low viscous moduli, highlighting the importance of asphaltenes in the formation of elastic and rigid films. Moreover, the dilatational modulus was evaluated by two methods, considering the process of rapid drop expansion and a data extrapolation scheme based on oscillatory tests. It was found that the presence of salt requires a longer time for observing the interfacial film consolidation. In the absence of salt, a significant increase in the rigidity of the interfacial film was observed during the expansion tests, indicating the purely elastic response of the interface.

Keywords: Oil, emulsion, asphaltene, interfacial properties.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
2.1 O PETRÓLEO	3
2.2 ASFALTENOS	4
2.3 EMULSÃO	5
2.3.1 Tipos de emulsões	6
2.4 MECANISMOS ENVOLVIDOS NA ESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES	8
2.4.1 Repulsão Eletrostática	10
2.4.2 Repulsão Estérica	11
2.4.3 Efeito Gibbs-Marangoni	11
2.4.4 Estabilização do Filme	13
2.5 QUEBRA DE UMA EMULSÃO E SUAS ETAPAS	13
2.6 TENSÃO INTERFACIAL E MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL.....	17
2.6.1 Tensão Interfacial.....	17
2.6.2 Métodos de Determinação da Tensão Interfacial	17
2.6.3 Módulo Dilatacional Interfacial	22
2.6.4 Aplicações da Tensiometria de Gota pendente na área de Petróleo	23
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	27
3.1 ANÁLISE DE SARA	28
3.2 ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ASFALTENOS EM HEPTOL	29
3.3 PROCESSO DE PRECIPITAÇÃO DE ASFALTENOS	30
3.3.1 Formação do sistema modelo	32
3.4 TENSÍMETRO TRACKER TECLIS-IT CONCEPT	32
3.5 TESTES REALIZADOS NO TENSÍMETRO TECLIS-IT CONCEPT.....	36
3.5.1 Teste de Tensão em 24 horas com oscilação	38
3.5.2 Teste de Compressão	39
3.5.3 Teste de Expansão.....	40
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	41
4.1 ESTUDO DA SOLUBILIDADE DE ASFALTENOS NO HEPTOL	41
4.2 ESTUDO DO VOLUME INICIAL DA GOTA	42
4.3 TESTE DE TENSÃO EM 24 HORAS COM OSCILAÇÃO.....	43
4.5 TESTES PARA DETERMINAÇÃO DO MÓDULO DILATAACIONAL INTERFACIAL.....	45
4.6 TESTES DE COMPRESSÃO DA GOTA.	48
4.7 TESTES DE EXPANSÃO DA GOTA.....	52
4.7.1 Cálculo do Módulo Dilatacional Interfacial via Teste de Expansão.....	60
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS.....	63
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: FOTOMICROGRAFIAS DE EMULSÕES DO TIPO (A/O) E (O/A). (ADAPTADO DE KOKAL, 2002).....	6
FIGURA 2: TIPOS MAIS SIMPLES DE EMULSÕES (A – O/A), (B – A/O). TIPOS MAIS COMPLEXOS DE EMULSÕES (C – A/O/A), (D – O/A/O) (ADAPTADO DE SCHRAMM, 2005).	6
FIGURA 3 FOTOMICROGRAFIA DE UMA GOTA DE PETRÓLEO EMULSIONADA, DISPERSA EM UMA SOLUÇÃO AQUOSA (SCHRAMM, 2005).	7
FIGURA 4: ESQUEMA QUE APRESENTA DUAS GOTAS NUM PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO DE UMA EMULSÃO. ADAPTADO DE FRANCO ET AL. 1988.	9
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DA REPULSÃO ELETROSTÁTICA, (ADAPTADO DE OLIVEIRA ET AL., 2000).....	10
FIGURA 6: REPRESENTAÇÃO DA REPULSÃO ESTÉRICA, (ADAPTADO DE OLIVEIRA ET AL., 2000).....	11
FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DO EFEITO GIBBS-MARANGONNI. ADAPTADO DE (SULLIVAN E KILPATRICK, 2002).	12
FIGURA 8: APRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DO PROCESSO DE QUEBRA DE UMA EMULSÃO: (A) EMULSÃO ÁGUA EM ÓLEO, (B) SEPARAÇÃO PARCIAL DA EMULSÃO E (C) SEPARAÇÃO TOTAL DA EMULSÃO. ADAPTADO (NIEVES, 1987).	13
FIGURA 9: REPRESENTAÇÃO DO PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE UMA EMULSÃO (A/O). ADAPTADO DE NIEVES 1987.	14
FIGURA 10: ESQUEMA DA SEDIMENTAÇÃO E O BALANÇO DE FORÇAS.	15
FIGURA 11: GEOMETRIA DE UMA GOTA GIRANTE. ADAPTADO DE (DEMARQUETTE; KAMAL, 1997).	19
FIGURA 12: SISTEMA DE COORDENADAS NO PERFIL DA GOTA. ADAPTADO DE (JENNINGS; PALLAS, 1988).....	21
FIGURA 13: GRADIENTES DE TENSÃO E ÁREA INTERFACIAL DO SISTEMA PETRÓLEO/HEPTOL. ADAPTADO DE (ASKE ET AL., 2004).	25
FIGURA 14: RESULTADO DO MÓDULO ELÁSTICO CALCULADO A PARTIR DAS MEDIDAS DE OSCILAÇÃO DA GOTA. ADAPTADO DE (ASKE ET AL., 2004).	25
FIGURA 15: TENSÃO INTERFACIAL ENTRE A ÁGUA E 3WT% DE ASFALTENOS EM TOLUENO EM FUNÇÃO DO TEMPO. A LINHA	26
FIGURA 16: VOLUME DE HEPTOL PARA ESTUDO DA SOLUBILIDADE.	29
FIGURA 17: (A) FILTRAGEM DO HEPTOL A VÁCUO. (B) BOMBA A VÁCUO, ABAIXO FUNIL COM A MEMBRANA APÓS LAVAGEM E PRIMEIRA SOLUÇÃO FILTRADA.	30
FIGURA 18: SOLUÇÃO DE 200G DE HEPTANO E 5 G DE PETRÓLEO EM AGITAÇÃO POR 4 HORAS.....	31
FIGURA 19: SOLUÇÃO DE HEPTANO E PETRÓLEO SENDO FILTRADA NO FILTRO DE PAPEL WHATMAN.....	31
FIGURA 20: (A) FUNIL COM O FILTRO COM PAPEL ALUMÍNIO EM DESCANSO. (B) ASFALTENOS PRECIPITADOS COM AÇÃO DO ABAFAMENTO DO PAPEL ALUMÍNIO.	31

FIGURA 21: (A) VISÃO FRONTAL DO TENSÍÔMETRO IT CONCEPT. (B) PARTES ESSENCIAIS QUE COMPÕEM O TENSÍÔMETRO DE	33
FIGURA 22: VISTA DO TENSÍÔMETRO IT – CONCEPT.	34
FIGURA 23: EQUIPAMENTOS PERIFÉRICOS QUE COMPLETAM O APARATO DO TENSÍÔMETRO IT CONCEPT.	35
FIGURA 24: SERINGA 600 MICROLITROS, AGULHA EM JOTA E CUBETA DE VIDRO DE DIMENSÕES 30X30X70 MM.	35
FIGURA 25: PROCEDIMENTO INICIAL PARA UM TESTE NO TENSÍÔMETRO. ADAPTADO DE (CICCIARELLI, ET AL., 2007)	36
FIGURA 26: IMAGEM DE UMA GOTA DE HEPTOL GERADA COM PRESENÇA DE AR.	36
FIGURA 27: DENSÍMETRO ANTON PAAR (DMA 4500 M).	37
FIGURA 28: EQUIPAMENTO GERANDO UMA GOTA PARA ANÁLISE. ADAPTADO DE (CICCIARELLI, ET AL., 2007)	39
FIGURA 29: PROCESSO DE COMPRESSÃO DO VOLUME DA GOTA.....	40
FIGURA 30: PROCESSO DE EXPANSÃO DO VOLUME DA GOTA.	40
FIGURA 31: GRÁFICO PARA APRESENTAR O INÍCIO DA OBTENÇÃO DO PRECIPITADO DE ASFALTENO.	41
FIGURA 32: GRÁFICO DE TENSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (FASE AQUOSA 0G/L).	43
FIGURA 33: GRÁFICO DE TENSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (FASE AQUOSA 25G/L).	44
FIGURA 34: GRÁFICO DE TENSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO (FASE AQUOSA 50G/L).	45
FIGURA 35: MÓDULO DILATAACIONAL EM FUNÇÃO DO TEMPO.	46
FIGURA 36: COMPORTAMENTO DO MÓDULO ELÁSTICO EM FUNÇÃO DO TEMPO.	47
FIGURA 37: COMPORTAMENTO DO MÓDULO VISCOSO EM FUNÇÃO DO TEMPO.	48
FIGURA 38: $\Pi(\gamma - \gamma_0)$ EM FUNÇÃO DO QUOCIENTE ENTRE A ÁREA FINAL E A ÁREA INICIAL, FASE AQUOSA COM 0G/L.	49
FIGURA 39: $\Pi(\gamma - \gamma_0)$ EM FUNÇÃO DO QUOCIENTE ENTRE A ÁREA FINAL E A ÁREA INICIAL, FASE AQUOSA COM 25G/L.	50
FIGURA 40: $\Pi(\gamma - \gamma_0)$ EM FUNÇÃO DO QUOCIENTE ENTRE A ÁREA FINAL E A ÁREA INICIAL, FASE AQUOSA COM 50G/L.	50
FIGURA 41: $\Pi(\gamma - \gamma_0)$ EM FUNÇÃO DO QUOCIENTE ENTRE A ÁREA FINAL E A ÁREA INICIAL, FASE AQUOSA COM AS CONCENTRAÇÕES DE SALMOURA (0G/L, 25G/L E 50G/L).	51
FIGURA 42: GRÁFICOS COMPARATIVOS DO VALOR DA TENSÃO PARA EXPANSÃO DE 1%.	53
FIGURA 43: GRÁFICOS COMPARATIVOS DO VALOR DA TENSÃO PARA EXPANSÃO DE 2%.	55
FIGURA 44: GRÁFICOS COMPARATIVOS DO VALOR DA TENSÃO PARA EXPANSÃO DE 3%.	56

<i>FIGURA 45: GRÁFICOS COMPARATIVOS DO VALOR DA TENSÃO PARA EXPANSÃO DE 4%.</i>	<i>57</i>
<i>FIGURA 46: GRÁFICOS COMPARATIVOS DO VALOR DA TENSÃO PARA EXPANSÃO DE 5%.</i>	<i>58</i>
<i>FIGURA 47: GRÁFICOS COMPARATIVOS DO VALOR DA TENSÃO PARA EXPANSÃO DE 6%.</i>	<i>60</i>
<i>FIGURA 48: AJUSTES DAS CURVAS DE TENSÃO INTERFACIAL FINAL VERSUS $\ln(A_F/A_O)$.</i>	<i>61</i>

LISTA DE TABELAS

<i>TABELA 1: FRAÇÕES TÍPICAS DO PETRÓLEO, (ADAPTADO DE THOMAS, 2001).</i>	3
<i>TABELA 2: ANÁLISE ELEMENTAR DO ÓLEO CRU TÍPICO (% EM PESO) (ADAPTADO DE THOMAS, 2001).</i>	4
<i>TABELA 3: MÉTODOS PARA IDENTIFICAR O TIPO DE EMULSÃO (SCHRAMM, 1992).</i>	7
<i>TABELA 4: OCORRÊNCIAS DE EMULSÕES NA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO (SCRAMM, 1992).</i>	8
<i>TABELA 5: REAGENTES E MATERIAIS UTILIZADOS NESTE TRABALHO.</i>	27
<i>TABELA 6: PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO PETRÓLEO J APÓS DESIDRATAÇÃO POR DESTILAÇÃO SIMPLES. VALORES MÉDIOS INFORMADOS PELO TPAP/CENPES.</i>	28
<i>TABELA 7: COMPOSIÇÃO DO SISTEMA MODELO ESTUDADO NESTE TRABALHO.</i>	32
<i>TABELA 8: DENSIDADES DOS LÍQUIDOS A 20° C.</i>	38
<i>TABELA 9: FRAÇÃO MÁSSICA DOS COMPONENTES PARA A PRECIPITAÇÃO.</i>	42
<i>TABELA 10: RESULTADOS DO ESTUDO DO VOLUME INICIAL DA GOTA.</i>	42
<i>TABELA 11: COEFICIENTES E TEMPOS CARACTERÍSTICOS EM HORAS OBTIDOS PELO MODELO DA EQUAÇÃO 23.</i>	43
<i>TABELA 12: QUADRO COMPARATIVO ENTRE O MÓDULO DILATAACIONAL CALCULADO NA OSCILAÇÃO E EXPANSÃO.</i>	62

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é um dos principais recursos energéticos utilizados pelo homem, constituindo importante fonte de insumos para a indústria e a sociedade moderna. Mesmo com todo potencial que essa matéria prima possui parece que quanto mais é explorada como recurso energético, são necessários estudos para obter sua real composição, aplicações e principalmente a exploração com uma melhor recuperação possível desta importante mistura.

A depender das condições do reservatório e do método de recuperação adotado, a produção de petróleo é normalmente acompanhada de água, com consequente formação de emulsões. A estabilidade destas emulsões está fortemente relacionada às propriedades do filme interfacial formado por tensoativos naturais do petróleo adsorvidos sobre as gotículas de água emulsionadas no óleo. A compreensão da estabilidade de emulsões é fundamental para o desenvolvimento de processos de separação entre a água e o óleo. Neste sentido, técnicas de tensiometria para análise das propriedades interfaciais constituem uma ferramenta útil para avaliação do comportamento mecânico dos filmes interfaciais, permitindo inferir informações sobre a estabilidade de emulsões de petróleo.

O estudo das propriedades viscoelásticas interfaciais do petróleo constitui o elemento central deste trabalho. Mais especificamente, a compreensão da forma de obtenção destas propriedades reológicas interfaciais através de medidas de tensiometria de gota pendente. Estas medidas tomam por base o estudo da geometria de uma gota formada pelo equipamento denominado de Tensiômetro, que neste trabalho foi utilizado como equipamento principal para a obtenção dos resultados apresentados. A tensiometria é uma técnica largamente utilizada quando se faz necessário aferir a tensão interfacial ou superficial entre superfícies geralmente líquidas, ou ainda, entre superfícies com composições distintas. Em particular, a técnica de tensiometria de gota pendente consiste em estudar a variação da geometria da gota imersa em um líquido, em função de efeitos de oscilação, expansão e compressão do seu volume. Com base nestes efeitos e em modelos matemáticos, determinam-se a tensão interfacial do sistema e o módulo dilatacional, cujos elementos formadores são os módulos elástico e viscoso, esses componentes enfatizam as características de comportamento mais semelhante a um sólido ou a um líquido respectivamente.

A literatura apresenta aplicações desta técnica para uma série de sistemas (alimentos, cosméticos, fármacos, petróleo, etc.). No caso específico do petróleo importantes pesquisadores conseguiram dados extremamente significativos relacionados às propriedades interfaciais, sobretudo no estudo do petróleo imerso em água (GEORGIEVA, 2009) YARRANTON *et al.* (2007). Para interpretação correta dos resultados, é comum o uso de sistemas modelo que simulam as características presentes no petróleo, reduzindo assim a influência de componentes mais complexos do petróleo. Na composição de um sistema modelo os principais constituintes são heptano, tolueno e o asfalteno. Este último componente é normalmente obtido através da precipitação de asfaltenos do petróleo sob estudo, processo esse geralmente baseado em normas técnicas específicas.

Este trabalho tem como objetivo descrever o comportamento das propriedades interfaciais presentes num sistema contendo Heptano-Tolueno-Asfaltenos, utilizando para isso testes para avaliar a estabilização do filme interfacial. Para tanto, as propriedades viscoelásticas interfaciais de sistemas modelo e fases aquosas foram medidas com o Tensiômetro Tracker TECLIS-IT Concept. Além do estudo das propriedades interfaciais, neste trabalho foram realizados testes de compressão, ou seja, redução do volume e área de uma gota do sistema modelo e expansão que seria o aumento do volume e área de uma gota do sistema modelo com o mesmo intuito de estudar o comportamento interfacial entre as fases aquosa e óleo de uma emulsão.

A dissertação está organizada em 5 capítulos. No capítulo 2 é apresentada uma revisão sobre a fundamentação teórica dos elementos básicos para uma melhor compreensão do papel da tensiometria e seus resultados, tais como o petróleo: os asfaltenos, a emulsão, mecanismos envolvidos na estabilização de uma emulsão, o processo de quebra de uma emulsão, finalizando com o conceito de tensão interfacial e métodos de determinação da tensão.

O capítulo 3 apresenta os métodos experimentais realizados neste trabalho assim como os equipamentos utilizados nestes métodos. No capítulo 4 são apresentados os resultados e suas análises. No capítulo 5 apresentam-se conclusões e perspectivas no estudo do comportamento interfacial numa emulsão de petróleo.

Capítulo 2

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O Petróleo

Do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo), o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e o castanho-claro.

O petróleo é constituído, basicamente, por uma mistura de compostos químicos orgânicos denominados hidrocarbonetos. Quando a mistura contém uma maior percentagem de moléculas pequenas seu estado físico é gasoso e quando a mistura contém moléculas maiores seu estado físico é líquido, nas condições normais de temperatura e pressão.

Contendo centenas de compostos químicos, separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível. O petróleo é separado em frações de acordo com a faixa de ebulição dos compostos. A Tabela 1 apresenta as frações típicas que são obtidas do petróleo (THOMAS, 2001).

Tabela 1: Frações típicas do petróleo, (Adaptado de THOMAS, 2001).

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

Os óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando

quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem produzir somente gás. Entretanto, todos eles produzem análises elementares semelhantes às dadas na Tabela 2.

Tabela 2: Análise elementar do óleo cru típico (% em peso) (Adaptado de THOMAS, 2001).

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

A alta porcentagem de carbono e hidrogênio existente no petróleo mostra que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos. Os outros constituintes aparecem sob a forma de compostos orgânicos que contêm outros elementos, sendo os mais comuns o nitrogênio (N_2), o enxofre (S) e o oxigênio (O_2). Metais também podem ocorrer como sais de ácidos orgânicos (THOMAS, 2001).

Na produção de petróleo, emulsões e dispersões de água em petróleo são habitualmente formadas. O pré-tratamento do petróleo requer a remoção de água, sais e sólidos, que quando presentes podem causar problemas em toda a cadeia de produção. Normalmente o sal está dissolvido na fase contínua, chamada de água de formação, mas pode eventualmente apresentar-se também como pequenos cristais (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

2.2 Asfaltenos

Consistem numa mistura complexa de compostos orgânicos de peso molecular e polaridade variáveis, insolúveis em heptano, compostos por sistemas condensados de anéis aromáticos ligados ao grupo alquila, cicloalquilas e substituintes heteroatômicos (MCLEAN e KILPATRICK, 1997).

A definição desta classe de compostos está diretamente relacionada à sua solubilidade. Esta fração do petróleo foi definida por Nellensteyn, no ano de 1923, como sendo insolúvel em hidrocarbonetos parafínicos com ponto de ebulição muito baixo, porém essas frações em tetracloreto de carbono e benzeno são solúveis (BENJAMINS *et al.*, 1992).

Através de estudos e pesquisas de PFEIFFER e SAAL definiram como frações insolúveis em n-heptano, mas solúvel em tolueno (MANSOORI *et al.*, 2001). Mas baseado

em pesquisas mais recentes pode-se definir os asfaltenos como frações solúveis em hidrocarbonetos aromáticos, tais como tolueno e benzeno e insolúveis em hidrocarbonetos alifáticos, como n-pentano, n-hexano e n-heptano, (MULLINS et al., 2003; KILPATRICK et. al., 2003; LEÓN *et. al.*, 2000 e 2001; YARRANTON et.al., 2000a; 2000b; ROGEL, 2000).

Sua composição química não é totalmente conhecida, porém são tratados como estruturas nas quais em sua totalidade são compostos por anéis armáticos condensados, com substituições naftênicas e alquílicas, heteroátomos (nitrogênio, oxigênio e enxofre) e compostos metálicos (níquel, vanádio, ferro) que podem estar presentes em toda a molécula (ALTGET e BODUSZYNSKI 1994; LEÓN, 2000, 2001; MURGICH, et al, 1996, 1999).

2.3 Emulsão

As emulsões são misturas heterogêneas de pelo menos um líquido imiscível, disperso em outro na forma de gotículas. A fase dispersa é muitas vezes referida como fase interna e a fase contínua como a fase externa.

Esses sistemas possuem uma estabilidade mínima, geralmente definida pela aplicação de um sistema de referências importantes como o tempo, separação de fases ou algum fenômeno relacionado. A estabilidade pode ser, e geralmente é reforçada pela inclusão de aditivos, tais como surfactantes, polímeros e sólidos finamente divididos. Ao discutir-se sobre emulsões, é necessário especificar o papel de cada uma das fases imiscíveis do sistema. Como em quase todos os casos pelo menos uma das fases será aquosa, é prática comum descrever os tipos de emulsão óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O), onde a primeira fase mencionada representa a fase dispersa e a segunda a fase contínua (MYERS, 1999). Apresenta-se na Figura 1 uma fotomicrografia de uma emulsão do tipo (A/O) e uma fotomicrografia de uma emulsão do tipo (O/A).

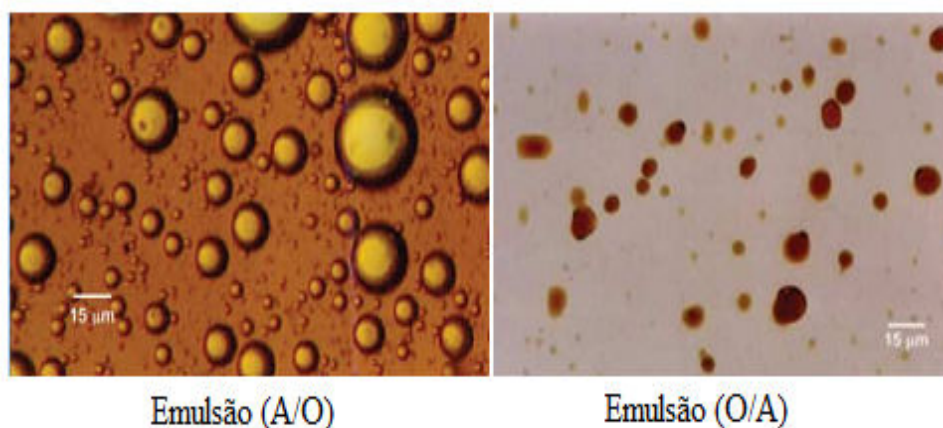


Figura 1: Fotomicrografias de emulsões do tipo (A/O) e (O/A). (Adaptado de KOKAL, 2002).

A produção de petróleo geralmente ocorre com formação de emulsões do tipo A/O (água em óleo); já as emulsões do tipo O/A (óleo em água) são denominadas como emulsões inversas (THOMAS *et al.*, 2001).

O tipo mais comum de emulsão de petróleo é o de A/O, devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo.

2.3.1 Tipos de emulsões

Segundo KOKAL (2002) uma emulsão de petróleo é uma dispersão do tipo água com óleo que pode ser classificada em três tipos conforme Figura 2: óleo em água (O/A) apresentada na Figura 2(a), água em óleo (A/O) apresentada na Figura 2(b) e múltiplas ou complexas tais como as emulsões: água em óleo em água (A/O/A) apresentada na Figura 2(c) e óleo em água em óleo (O/A/O) apresentada na Figura 2(d).

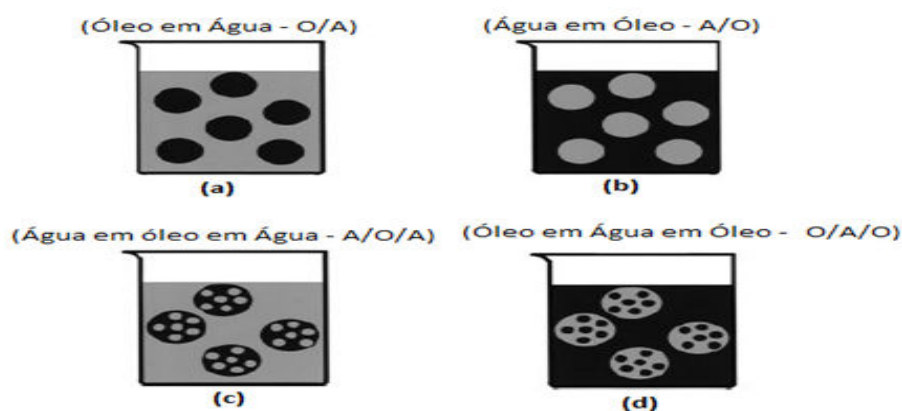


Figura 2: Tipos mais simples de emulsões (a – O/A), (b – A/O). Tipos mais complexos de emulsões (c – A/O/A), (d – O/A/O) (Adaptado de SCHRAMM, 2005).

A Figura 3 ilustra uma gota de petróleo numa solução aquosa, através de uma fotomicrografia.

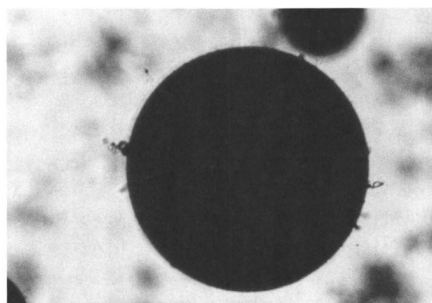


Figura 3 Fotomicrografia de uma gota de petróleo emulsificada, dispersa em uma solução aquosa (SCHRAMM, 2005).

O tipo de emulsão pode ser identificado de diversas maneiras, dentre elas apresentam-se essas identificações na Tabela 3

Tabela 3: Métodos para identificar o tipo de emulsão (SCHRAMM, 1992).

Método	Emulsão O/A	Emulsão A/O
Textura	Aquosa.	Oleosa.
Condutividade	Alta condutividade elétrica.	Baixa condutividade elétrica.
Mistura	Dissolve facilmente em líquidos miscíveis com a fase contínua.	
Corante	Uma emulsão é facilmente colorida com um corante solúvel na fase contínua.	
Inversão	Se a emulsão for bastante concentrada ela inverterá com a adição da fase interna.	
Fluorescência	Se o óleo for fluorescente, a microscopia fluorescente pode ser usada para determinar o tipo de emulsão	

Na produção de petróleo é possível dividir as emulsões entre desejáveis e indesejáveis como ilustra a Tabela 4.

Tabela 4: Ocorrências de emulsões na indústria do petróleo (SCRAMM, 1992).

Ocorrência	Tipo usual
Emulsões Indesejáveis	
Emulsões da cabeça do poço	A/O
Emulsões de óleo combustível (marinho)	A/O
Emulsões de derramamento (espuma)	A/O
Água de lastro	O/A
Emulsões Desejáveis	
Emulsão de óleos pesados para transporte	O/A
Fluido de perfuração, lama óleo-emulsão	O/A
Fluido de perfuração, lama óleo-base	A/O
Emulsão asfáltica	O/A
Recuperação avançada de petróleo, emulsões in-situ	O/A

A disponibilidade de metodologias para estudar as emulsões é um elemento fundamental para compreensão deste sistema coloidal. Os métodos dielétricos e os métodos reológicos foram explorados no intuito de estudar mecanismos da formação e estabilidade das emulsões feitas de muitos tipos diferentes de óleos (SJÖBLOM *et al.*, 1994; FINGAS *et al.*, 1998). As técnicas químicas padrões, incluem a ressonância magnética nuclear, técnicas de análise química, microscopia, pressão interfacial, e tensão interfacial, estas aplicadas igualmente às emulsões (FINGAS, 2003).

2.4 Mecanismos envolvidos na estabilização das emulsões

O tratamento de emulsões altamente estáveis do tipo A/O é um grande desafio para a indústria do petróleo. Com o intuito de aprimorar estes processos se faz necessária uma maior compreensão sobre os mecanismos de estabilização destes sistemas (SCHRAMM, 1992). A geração de uma emulsão estável depende de três fatores básicos: presença de duas fases imiscíveis, adição de energia ao sistema (cinética e/ou térmica), presença de tensoativos ou sólidos. Além de promover a estabilidade do sistema, estes também são importantes no processo de quebra, pois reduzem a demanda de energia no processo de emulsificação.

O mecanismo para a estabilização das emulsões no petróleo e em derivados do petróleo, não é um processo completamente compreendido. Muitos atribuem a estabilidade da emulsão à um filme viscoelástico interfacial. Este filme é formado a partir das interações das moléculas tensoativas no petróleo bruto, as quais podem classificar em duas categorias principais: asfaltenos e resinas (ELEY *et al.*, 1987).

Na Figura 4, apresenta-se o processo de quebra de emulsões, processo esse responsável pela estabilização (e também desestabilização) de emulsões. Nesta ilustração, o processo de aproximação entre gotas pode resultar na quebra da emulsão favorecida pela coalescência entre as gotas ou na manutenção das gotas no estado emulsionado. As principais etapas envolvidas são descritas na sequência: na primeira etapa Figura (4a) existe a aproximação das gotas que estão separadas pela fase contínua; na segunda etapa, ocorre o estreitamento e a drenagem do filme interfacial Figura (4b); já na terceira etapa ocorre a colisão entre as gotas com deformação e aumento da área interfacial Figura (4c), podendo ocorrer o afastamento das gotas provocado pela força viscoelástica Figura (4e) ou as gotas coalescerão Figura (4d) se as forças viscoelásticas ou repulsivas são pouco importantes (FRANCO *et al.*, 1988; (CUNHA, 2007).

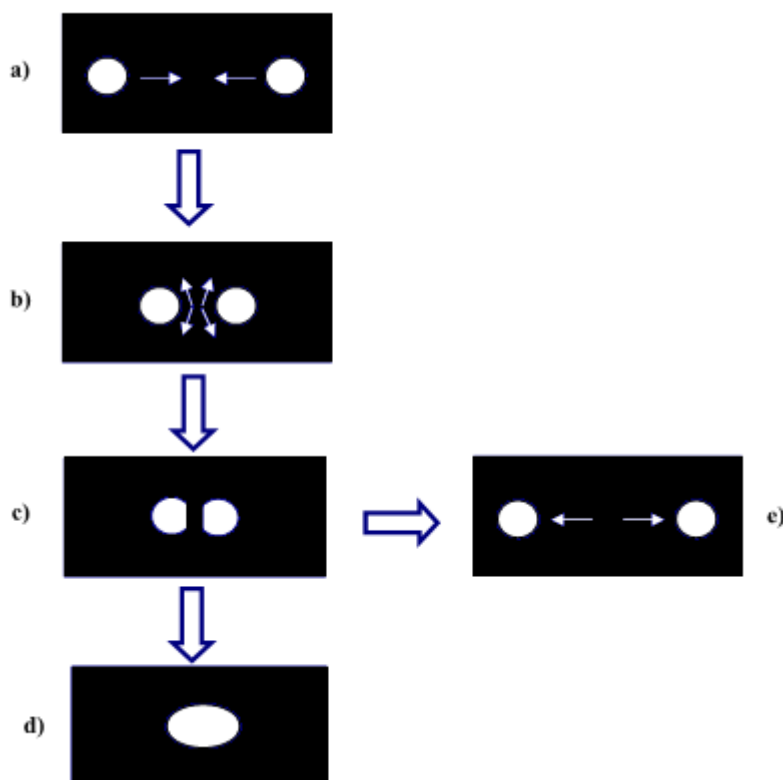


Figura 4: Esquema que apresenta duas gotas num processo de estabilização de uma emulsão. Adaptado de FRANCO *et al.* 1988.

Essas etapas descritas na Figura 4, à aproximação das gotas, estreitamento/drenagem do filme e colisão com coalescência ou não das gotas, são consideradas mecanismos envolvidos no processo de estabilização das emulsões. Serão detalhados a seguir os principais mecanismos do processo de estabilização das emulsões.

Uma emulsão é considerada estável quando as gotas da fase dispersa não coalescem sob ação do tempo ou sob a influência de um campo centrífugo. A coalescência ocorre em três etapas: (1) aproximação das gotas com a fase contínua; (2) deformação das gotas para formar uma película fina entre elas; e (3) diminuição desta película a uma espessura crítica, (ZAPRYANOV *et al.*, 1983).

2.4.1 Repulsão Eletrostática

A primeira etapa na formação das emulsões é a coagulação, processo este em que as gotas na fase dispersa, podem resistir às forças eletrostáticas. As forças eletrostáticas não possuem um papel significativo na estabilização de emulsões do tipo A/O por causa da baixa constante dielétrica da fase contínua. (SJÖBLOM *et al.*, 2003; HAVRE e SJÖBLOM, 2003; COUTINHO, 2005).

A maioria das emulsões forma-se durante a produção do petróleo e no seu refino. No reservatório, o óleo cru é produzido com partículas inorgânicas. Estas partículas são hidrófilas e podem estabilizar as emulsões (O/A). Na Figura 5, apresenta-se uma representação de uma repulsão eletrostática onde as gotas que são impedidas de aproximar-se devido às cargas elétricas de mesmo sinal.

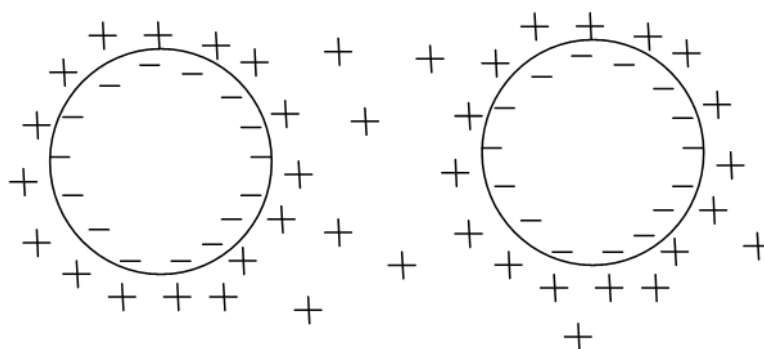


Figura 5: Representação da repulsão eletrostática, (Adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 2000)

2.4.2 Repulsão Estérica

A presença de tensoativos com cadeias longas ou polímeros (emulsificantes) nas emulsões do tipo A/O dificultam a aproximação das gotas promovendo a estabilização por repulsão estérica, conforme apresenta a Figura 6.

A resistência das espécies adsorvidas na interface de uma gota em relação a interação com as espécies adsorvidas em outra gota é denominada repulsão estérica.

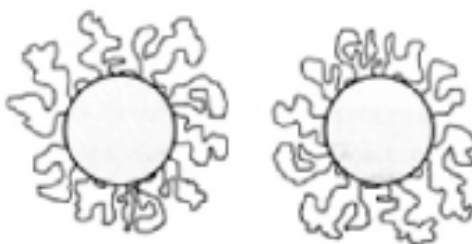


Figura 6: Representação da repulsão estérica, (Adaptado de OLIVEIRA *et al.*, 2000)

A repulsão estérica ocorre quando o material adsorvido se encontra energeticamente mais favorável (forças Van der Waals com a mistura de hidrocarbonetos saturados e aromáticos) em interagir com a fase contínua do que com o material adsorvido em outras gotas (MARTÍNEZ-BOZA *et al.*, 1999; SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; COUTINHO, 2005; DICHARRY *et al.*, 2006).

2.4.3 Efeito Gibbs-Marangoni

A coalescência envolve a redução do filme entre as gotas até uma espessura crítica através da drenagem da fase contínua entre elas e seguida pela remoção de surfactantes. Assim, são gerados gradientes de tensão interfacial à medida que as espécies são removidas da interface. O conhecido efeito de Gibbs-Marangoni pode ser interpretado como mecanismo adicional de estabilização como ilustra a Figura 7. A tendência dos gradientes de tensão, que foram criados pelo estresse na interface, seja por colisão das gotas, por cisalhamento ou alongamento pela aplicação de um campo elétrico, é que se oponham a este efeito e tentem restaurar o estado inicial uniforme da interface. A Equação 1, denominada equação de Gibbs-Marangoni mostra a relação entre a elasticidade (E), a área da interface (A_i) e tensão interfacial (γ) (FRANCO *et al.*, 1988).

$$E = 2A_i \frac{d\gamma}{dA_i} \quad (1)$$

O mecanismo de estabilização das emulsões é derivado de fenômenos estudados no século XIX, pelos cientistas Josiah Williards Gibbs (1878) e o outro por C. G. M. Marangoni (1872) (NIEVES, 1987).

O efeito de Gibbs-Marangoni descreve a difusão dos compostos na película do filme interfacial no sentido oposto à drenagem do filme reduzindo os valores da tensão interfacial a seus níveis iniciais. A diferença entre essas teorias está na consideração ou não do estado de equilíbrio para uma devida avaliação dos valores da tensão interfacial durante a drenagem do filme. Marangoni considera que existe um aumento instantâneo na tensão interfacial, antes da migração dos emulsificantes, enquanto Gibbs determina a média deste valor no equilíbrio.

Porém, cabe destacar que os efeitos consideram que o crescimento da área do filme provoca o aumento da tensão interfacial e o endurecimento do filme devido à variação infinitesimal de sua espessura (NIEVES, 1987; CUNHA, 2007).

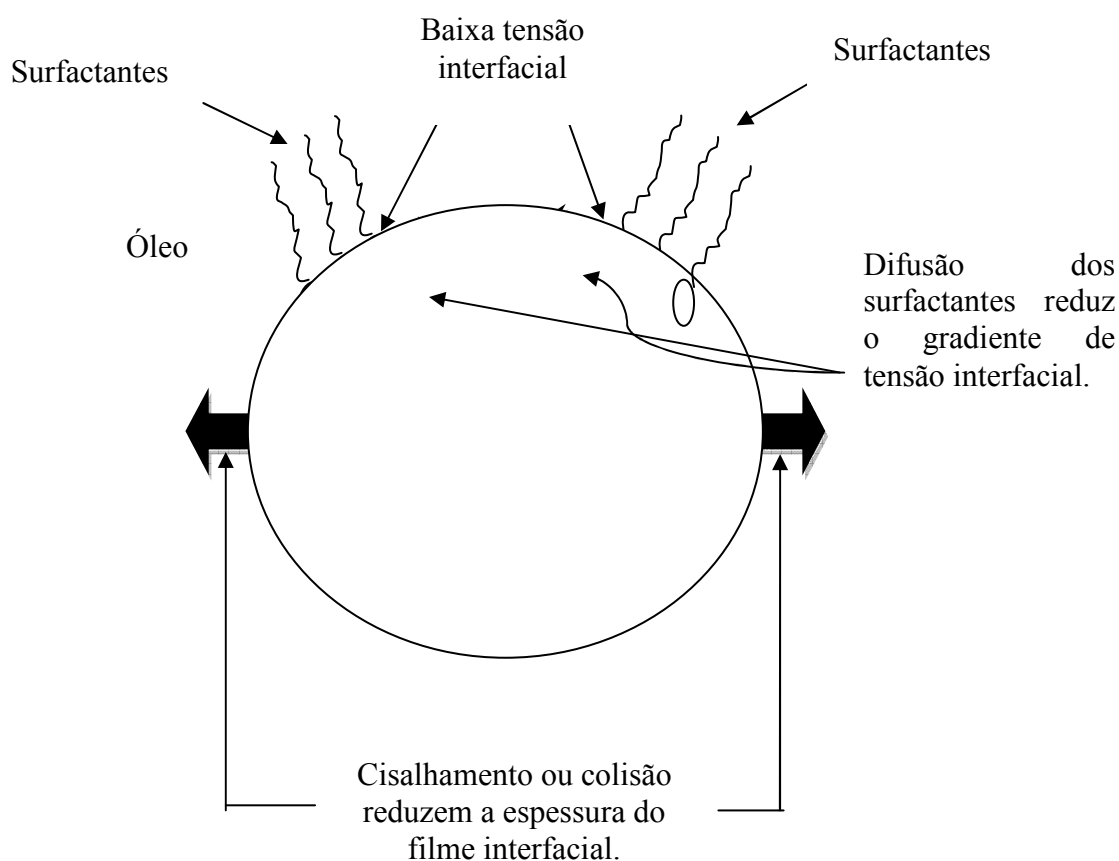


Figura 7: Representação do efeito Gibbs-Marangoni. Adaptado de (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

2.4.4 Estabilização do Filme

Filmes delgados, mecanicamente rígidos, viscoelásticos e estagnados que envolvem as gotículas de uma emulsão fornecem uma barreira física que impedem a coalescência das gotículas. Esses filmes são formados predominantemente por asfaltenos com algumas resinas (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

2.5 Quebra de uma Emulsão e suas etapas

Segundo (EOW *et al.*, 2001), quando são formadas, as emulsões são geralmente estáveis e a separação das fases líquidas envolvidas é uma das etapas fundamentais no processo de produção de petróleo.

O processo de separação ou quebra de uma emulsão divide-se em quatro zonas possíveis: óleo separado, sedimentação, empacotamento denso e água livre (NIEVES, 1987).

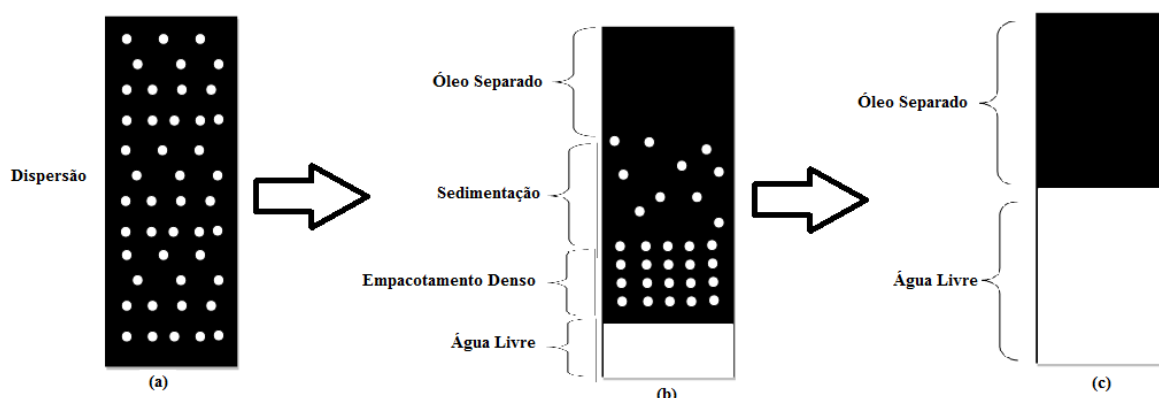


Figura 8: Apresentação esquemática do processo de quebra de uma emulsão: (a) emulsão água em óleo, (b) separação parcial da emulsão e (c) separação total da emulsão. Adaptado (NIEVES, 1987).

Na zona de sedimentação Figura 8 (b), a fase dispersa representa de 25% a 75% do total das fases, enquanto a região de empacotamento tem uma variação de 75 a 100%. Se a velocidade de coalescência das gotas na zona de sedimentação é superior à velocidade de sedimentação, a altura do leito empacotado é o menor resultado para uma separação água-óleo, caso a velocidade de coalescência seja baixa quando comparada com a velocidade de sedimentação, a altura do leito empacotado será maior e o processo de separação água-óleo será prejudicado (NIEVES, 1987).

Segundo NIEVES (1987), o processo de quebra da emulsão é composto pelos fenômenos: floculação, sedimentação e coalescência. Para que a coalescência ocorra o filme

interfacial deve ser rompido. Ressalta-se que esses fenômenos podem ocorrer simultaneamente ou sequencialmente. A Figura 9 representa um esquema com as formas de ocorrer fenômeno e separação. Geralmente antes da formação do empacotamento denso, ocorre o crescimento das gotas em paralelo com a sedimentação. Na interface do empacotamento denso com a fase já separada é que ocorre a coalescência final.

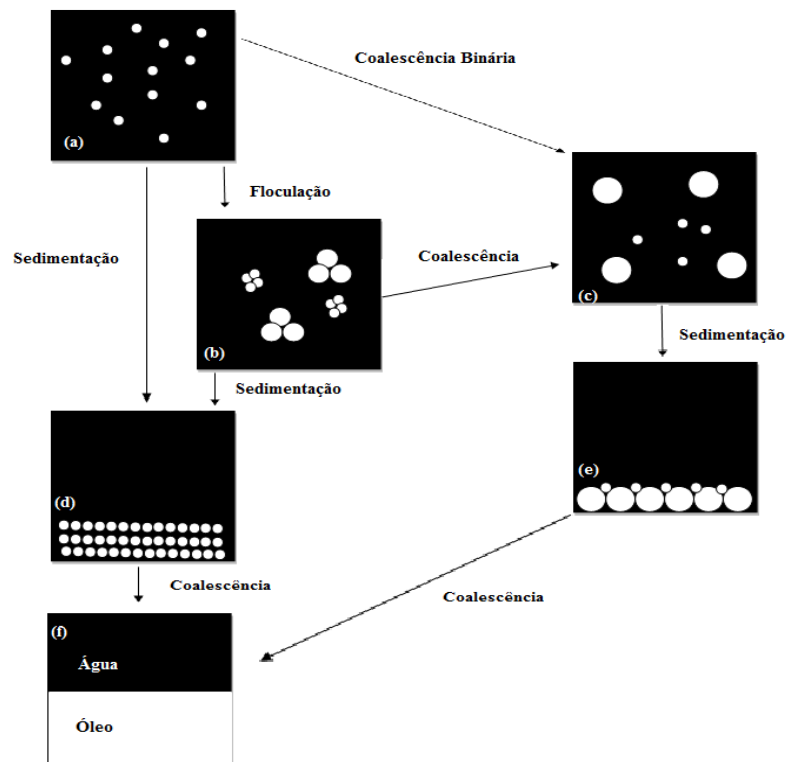


Figura 9: Representação do processo de separação de uma emulsão (A/O). Adaptado de NIEVES 1987.

A coalescência na fase dispersa também é processada em duas etapas: na primeira, as gotas formam agregados em que não perdem sua identidade inicial (floculação); na segunda etapa, cada agregado formado ou floco se combinam para formar uma única gota, esse processo é irreversível e leva a uma sensível redução no número total de gotas (NIEVES, 1987).

A floculação é o processo que ocorre quando as gotas tendem a formar agregados sem perder sua identidade inicial. Segundo (FRANCO *et al.*, 1988) e COUTINHO (2005) quando as gotas aproximam-se e ficam em equilíbrio, formam uma cadeia ou uma corrente conhecida como colar de pérolas.

Segundo NIEVES (1997), durante a floculação e no caso das camadas interfaciais das gotas terem adsorvido componentes não iônicos ou macromoléculas possuindo atividades de superfície, as principais forças de interação atuantes durante a aproximação das gotas são as estéricas e as de Van der Waals. Se as gotas se aproximam bastante lentamente as condições de equilíbrio podem ser atingidas com a adsorção de emulsificação na interface. Neste caso, a viscosidade interfacial tem um papel importante na estabilização, assim como a natureza do filme interfacial e do tipo de emulsificante utilizado, quando as moléculas de emulsificantes são fortemente adsorvidas e é formada uma grossa camada na interface da gota, a estabilização estérica impede a aproximação e por consequência a floculação (EOW *et al.*, 2001; EOW e GHADIRI, 2002; NIEVES, 1987; FRANCO *et al.*, 1988; KOKAL, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2003).

O processo de sedimentação pode ocorrer antes da floculação e pode ser verificado na passagem de (a) diretamente para (d) na Figura 9 ou após a coalescência representada na passagem de (b) para (e) na Figura 9, ou mesmo após a coalescência binária passagem de (a) para (e) na Figura 9 (NIEVES, 1987).

A força que governa a sedimentação é regida pela lei de Stokes, onde a velocidade terminal (w) de sedimentação é dada pela Equação 2 a seguir:

$$w = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \quad (2)$$

Onde d é o diâmetro da gota, (ρ_d e ρ_c) são respectivamente as massas específicas das fases dispersa e contínua, g a aceleração da gravidade e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua. A Figura 10 apresenta a sedimentação onde através do equilíbrio das forças, determina-se a velocidade terminal.

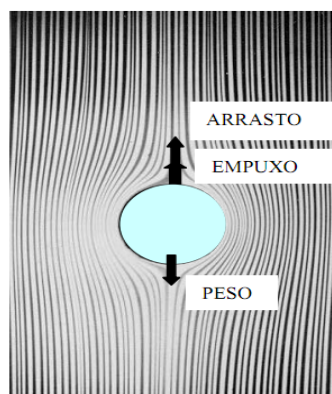


Figura 10: Esquema da sedimentação e o balanço de forças.

Em queda livre a força atuante sobre um corpo é a força de arrasto que vai aumentando à medida que sua velocidade cresce. Isto significa que se a altura da queda for suficientemente grande, a força de arrasto poderá igualar a força peso e, a partir deste ponto a velocidade do corpo torna-se constante ou terminal (MASSAMBANI, 2006).

Porém, segundo NIEVES (1987), em alguns sistemas a Equação 2 deverá sofrer modificações para ajustar-se a determinadas condições, como o caso das dispersões concentradas, pois nestas a interação entre as partículas deverá ser considerada tendo em vista que as gotas tendem a mover-se conjuntamente no sentido descendente, gerando um componente de arraste prejudicando a sedimentação.

REED e ANDERSON (1980) desenvolveram uma expressão representada na Equação 3, que trata a velocidade de sedimentação das gotas ($\langle v \rangle$) para as suspensões concentradas, desconsiderando a influência do efeito Gibbs-Marangoni.

$$\frac{\langle v \rangle}{w} = \frac{1 - 1,83\alpha_d}{1 + 4,7\alpha_d} \quad (3)$$

Onde α_d é a fração em volume da fase dispersa.

Existem outras expressões para a determinação da velocidade terminal de sedimentação; neste sentido LEVICH (1962) desenvolveu diferentes expressões para a velocidade terminal de sedimentação em meio viscoso, considerando que a gota não perde sua forma esférica na presença de emulsificantes; a Equação 4 mostra uma destas correlações do LEVICH.

$$\frac{\langle v \rangle}{w} = 3 \frac{\mu_c + \mu_d + \gamma_3}{2\mu_c + 3\mu_d + 3\gamma_3} \quad (4)$$

Onde μ_c e μ_d são as viscosidades nas fases contínua e dispersa, respectivamente e γ_3 é o coeficiente que representa o retardo na sedimentação devido à ação dos emulsificantes presentes na interface. O valor do coeficiente γ_3 é obtido tendo por base a Equação 5.

$$\gamma_3 = \frac{d\Gamma_\infty RT}{3D_s} \quad (5)$$

Onde Γ_∞ representa a concentração no equilíbrio dos emulsificantes adsorvidos e D_s equivale ao coeficiente de difusão das moléculas de emulsificantes.

A coalescência pode ocorrer de duas formas: passagem de (a) para (c) conforme apresentado na Figura 9, pela agregação das gotas floculadas passagem de (b) para (c) - Figura 9, ou mesmo nas zonas de empacotamento denso passagem de (d) para (f) ou (e) para (f) – Figura 9, NIEVES, 1987).

2.6 Tensão Interfacial e Métodos para Determinação da Tensão Interfacial

2.6.1 Tensão Interfacial

A fronteira entre duas fases é geralmente descrita como uma interface (ADAMSON, GAST, 1997). Os principais fenômenos que podem ocorrer entre essas fases são: tensão interfacial e tensão superficial (NETZ; GONZÁLEZ ORTEGA, 2002).

Forças de coesão entre moléculas no interior de um líquido são compartilhadas com os átomos vizinhos. O aumento das forças atrativas intermoleculares na superfície é chamado tensão interfacial (ROSENTHAL, 2001).

BABAK *et al.* (2005) explicaram que essa força, a tensão superficial, que atua na superfície dos líquidos, pode ser quantificada determinado-se o trabalho necessário para aumentar a área superficial. Essa força surge nos líquidos devido ao desequilíbrio entre as forças que agem sobre as moléculas em relação àquelas que se encontram no interior da solução (ADAMSON; GAST, 1997). Pela mesma razão ocorre a formação dos meniscos, e a consequente diferença de pressão através de superfícies curvas, ocasionando o efeito conhecido como capilaridade (ROSENTHAL, 2001).

Essa força representada por γ (gama) ou σ (sigma) é denominada de tensão interfacial (ou superficial) e é igual ao trabalho reversível necessário para aumentar a interface. Sua dimensão é N/m, o que é formalmente equivalente à energia interfacial (J/m^2). Esses termos muitas vezes são equiparados, o que é verdadeiro sob condições isotermais e é permitido para corpos sólidos quando a energia mecânica de mudanças estruturais for desprezível (ADAMSON; GAST, 1997). As tensões interfaciais são consequências diretas das forças de interação intramoleculares. As tensões superficiais ou interfaciais de líquidos podem ser medidas diretamente por métodos tensiométricos (DESHMUKH; BHAT, 2003).

2.6.2 Métodos de Determinação da Tensão Interfacial

Existem diversos métodos que podem ser empregados para a determinação da tensão superficial, estes são classificados em estáticos, dinâmicos e de desprendimento (ou separação) (DESHMUKH; BHAT, 2003). Existem alguns métodos para determinação da tensão interfacial, dentre estes: Placa de Wilhelmy, Anel de Du Nouy, Pressão Máxima de Bolha, Ascensão Capilar, Volume da Gota, Gota Sessil e Gota Pendente.

Nesta dissertação o método utilizado para determinação da tensão interfacial foi o método da gota pendente onde o equipamento utilizado foi o tensiômetro Tracker TECLIS-IT Concept o qual será detalhado no Capítulo 3.

Na interface entre um líquido e um gás é comum para estudar o processo de adsorção de moléculas de tensoativos usando o método da placa de Wilhelmy e as propriedades reológicas de monocamadas e camadas adsorvidas tais como efeito Marangoni, viscosidade dilatacional, etc. Em contraste, para a interface entre líquidos usualmente é aplicado o método do Anel de Du Nouy sendo este menos confiável para o estudo do processo de absorção. Portanto, os métodos da gota pendente (PATTERSON; ROSS, 1979) ou método da pressão máxima de bolha (LIGGIERI *et al.*, 1995) são os métodos mais utilizados para determinação da tensão interfacial entre líquidos.

O método da pressão máxima de bolhas é amplamente utilizado para estudos de tensão superficial de uma faixa de tempo de vida ampla e superfície que se estende por várias ordens de magnitude (MAKIEVSKI *et al.*, 1998). Esse método é mais recomendado para soluções com baixa concentração de tensoativos.

O método da gota séssil é uma técnica especialmente adequada quando o envelhecimento da superfície ocorre e tensões interfaciais mudam com o tempo. Essencialmente consiste na medida cuidadosa das dimensões da gota em comparação ao perfil experimental aquele obtido da solução da equação diferencial não-linear, derivada primeiramente por Laplace (LAPLACE, 1806).

Outro método para determinar a tensão interfacial é o conhecido como “spinning drop”, método da gota girante. A deformação de uma gota girante de um líquido dentro de outro líquido foi sugerida há anos como um possível método para se medir a tensão interfacial entre esses líquidos (VONNEGUT, 1942). O método consiste na introdução de uma gota de um líquido de densidade baixa num outro líquido de densidade mais alta em um tubo horizontal. O tubo gira em torno de um eixo, em uma velocidade constante. Com a ação da aceleração centrífuga, a gota sofre deformações, tomando forma de uma elipse alongada conforme apresentado na Figura 11.

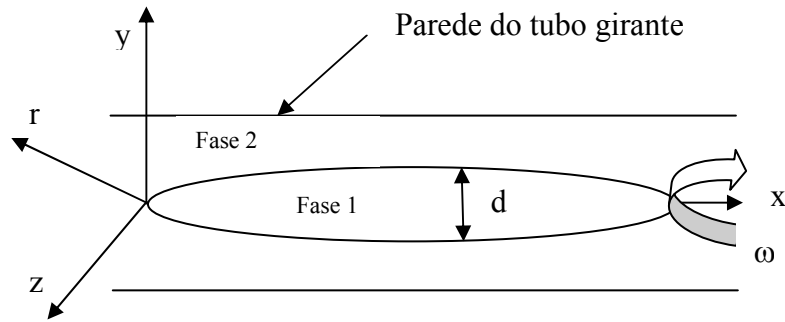


Figura 11: Geometria de uma gota girante. Adaptado de (DEMARQUETTE; KAMAL, 1997).

As dimensões finais da gota dependem essencialmente da velocidade do tubo, das diferenças de densidade entre as duas fases, e da tensão interfacial entre os líquidos. O valor da velocidade do tubo e da diferença de densidade entre os dois líquidos permite a determinação da tensão interfacial. Para velocidades elevadas, quando o comprimento da gota é maior do que quatro vezes o seu diâmetro, uma relação simples entre o diâmetro da gota, d , a diferença entre as densidades dos líquidos, $\Delta\rho$, a velocidade angular do tubo, ω , e a tensão interfacial, γ , pode ser verificada na Equação 6.

$$\gamma = \frac{\Delta\rho\omega^2 d^3}{32} \quad (6)$$

PATTERSON *et al.*(1971) foram os primeiros a utilizar o método da gota girante para determinar a tensão interfacial entre polímeros.

O método da gota pendente baseia-se na deformação do perfil da gota em função da tensão interfacial. Em 1806, Laplace (LAPLACE, 1806) estabeleceu a equação combinando a curvatura da interface, a tensão interfacial, e a diferença da pressão hidrostática, para descrever a forma das interfaces.

$$\Delta p = \gamma \left[\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right] \quad (7)$$

Na Equação 7, γ é a tensão interfacial; r_1 , r_2 são os raios de curvatura em duas direções perpendiculares, e Δp é a diferença de pressão hidrostática entre ambos os lados da interface. A tensão interfacial representa a energia das forças de coesão intermoleculares por unidade de área: γ é em N/m ou J/m².

A forma da gota depende do equilíbrio entre as forças de gravidade, que tendem a alongar a gota, e a tensão interfacial, o que minimiza a superfície interfacial e tende a tornar a gota em uma, forma esférica. O perfil de queda é então diretamente relacionada com a tensão interfacial por meio da equação de Laplace, Equação 7. A medida que a queda prossegue, a gota resulta em um formato assimétrico. Sua curvatura pode ser obtida a partir das coordenadas e das derivadas dos pontos do perfil da gota (HARTLAND, HARTLEY, 1976). A Equação 7 pode ser escrita como a Equação 8.

$$\frac{1}{x} \frac{d(x \sin \theta)}{dx} = \frac{2}{b} - cz \quad (8)$$

Na Equação 8 b é o raio de curvatura do ápice (ponto inferior da gota), c é a constante de capilaridade igual a $g\Delta\rho/\gamma$, θ é o ângulo da tangente ao perfil, $\Delta\rho$ é a diferença na densidade dos dois líquidos, γ é a tensão interfacial, e g é a aceleração da gravidade.

No passado, a medição da tensão interfacial pelo método de gota pendente requeria a determinação de dois diâmetros específicos em registros fotográficos da queda (PATTERSON; ROSS, 1979). Em seguida, o valor da tensão interfacial era obtido utilizando as tabelas de Andreas (ANDREAS *et al.*, 1938). Quando os dois diâmetros eram medidos dentro de 1 μm , a precisão da tensão obtida era de 0,01 mN/m, para uma tensão interfacial de cerca 50 mN/m.

Com o avanço da tecnologia de processamento de imagens digitalizadas, tornou possível automatizar a medição da tensão interfacial. Estas novas técnicas têm sido usadas por vários autores (GIRAULT *et al.*, 1982; ANASTASIADIS *et al.*, 1987; GIRAULT *et al.*, 1984; KAKIUCHI *et al.*, 1988; CHENG *et al.*, 1990; PALLAS *et al.*, 1990). O método mais usual foi desenvolvido ROTENBERG (ROTENBERG; NEUMANN, 1983): a partir de um valor aproximado inicial de γ , a Equação de Laplace é numericamente integrada por sucessivas iterações utilizando o método de Runge-Kutta até processamento dos pontos e os perfis digitalizados coincidirem. No entanto, este método requer um tempo computacional de cerca de 30s para cada mensuração da tensão interfacial. Assim as digitalizações das imagens da gota são armazenadas num computador (LIN *et al.*, 1991; LIN, HWANG, 1994) e em seguida, processada após o final da experiência. Portanto, não há qualquer possibilidade de controlar a tensão interfacial ou a área da gota durante a experiência, (FAOUR *et al.*, 1996).

A descrição do perfil da gota pode ser compreendida observando o desenvolvimento das equações para determinação da tensão interfacial. Equação de Laplace pode ser expressa como um conjunto de três equações diferenciais de primeira ordem:

$$\frac{dx}{ds} = \cos \phi \quad (9)$$

$$\frac{dz}{ds} = \sin \phi \quad (10)$$

$$\frac{d\phi}{ds} = 2 + \beta z - \sin \frac{\phi}{x} \quad (11)$$

Na Figura 12 onde x e z elementos dos eixos X e Z , por consequência as coordenadas de um ponto no perfil reduzido a variáveis adimensionais quando divididas por R_0 $\left(z = \frac{Z}{R_0}, x = \frac{X}{R_0}, s = \frac{S}{R_0}\right)$, que consiste no raio de curvatura no ápice. Do mesmo modo que s é o comprimento de arco adimensional a partir do vértice para o ponto (x, z) , ϕ é o ângulo de inclinação naquele ponto conforme Figura 12, e β é definido pela Equação 12.

$$\beta = \Delta\rho g \frac{R_0^2}{\gamma} \quad (12)$$

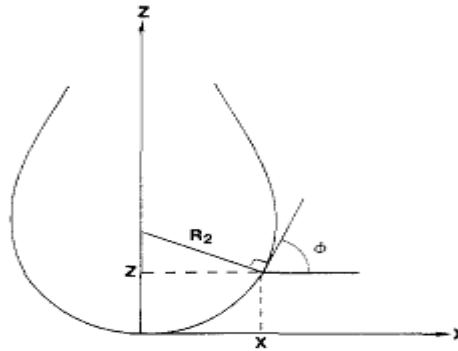


Figura 12: Sistema de coordenadas no perfil da gota. Adaptado de (JENNINGS; PALLAS, 1988).

Na Equação 12 $\Delta\rho$ é a diferença de densidade entre os dois líquidos, g é a aceleração da gravidade, e γ é a tensão interfacial. Integração simultânea as Equação (9, 10 e 11), sujeita à condição inicial $x(0) = z(0) = \phi(0) = 0$, os rendimentos das funções $x(s)$ e $z(s)$ definem a curva que descreve o perfil da gota. As funções x , z , e ϕ dependem do parâmetro β . A solução para o problema de otimização para se obter a tensão interfacial requer as funções x' e z' , onde

o primeiro denota a derivada parcial com respeito a β . Diferenciando as Equações (9, 10 e 11) em relação a β tem-se:

$$\frac{dx'}{ds} = -\phi \sin \phi \quad (13)$$

$$\frac{dz'}{ds} = \phi' \cos \phi \quad (14)$$

$$\frac{d\phi'}{ds} = z + \beta z' - \frac{\phi' \cos \phi}{x} + \frac{x' \sin \phi}{x^2} \quad (15)$$

Com as condições iniciais $x'(0) = z'(0) = \phi'(0) = 0$. Fixando o valor de β as Equações (8, 9 e 10) e as Equações (13, 14 e 15) formam um sistema de seis equações diferenciais ordinárias de 1ª ordem, com a variável independente (s); esse sistema em conjunto com as condições iniciais pode ser resolvido numericamente usando o método de segunda ordem implícita de Euler (GERISCHER *et al.*, 1976; GERISCHER *et al.*, 1979; BRUCKENSTEIN, 1980). A utilização deste método produz um conjunto de valores, x_j , z_j , x'_j , e z'_j , aproximados dos obtidos através das funções $x(s)$, $z(s)$, $x'(s)$, e $z'(s)$ com os pontos de s_j . Para esta aplicação dos pontos espaçados de $s_j = j\Delta s$, onde $j = 1, 2, 3, \dots, J$, em que J é um número calculado do perfil da gota, calculado pelas coordenadas que foram escolhidas.

2.6.3 Módulo Dilatacional Interfacial

O módulo dilatacional interfacial representa uma medida da resistência a mudanças de área da interface sob temperatura constante. O módulo dilatacional interfacial, ε , é definido como a variação da tensão interfacial por variação da área superficial (REYNDERS, 1993), conforme Equação 16.

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (16)$$

Onde o γ é o valor da tensão interfacial e A é a área interfacial. Para pequenas deformações na área, a mudança da tensão interfacial pode ser escrita como uma soma das contribuições elástica e viscosa, conforme apresentado na Equação 17, onde $\varepsilon_d \Delta \ln A$ ($E' - \text{Módulo Elástico}$) e $\eta_d \frac{d \ln A}{dt}$ ($E'' - \text{Módulo Viscoso}$).

$$\Delta \gamma = \varepsilon_d \Delta \ln A + \eta_d \frac{d \ln A}{dt} \quad (17)$$

Na Equação 17, η_a é a viscosidade interfacial dilatacional. As duas contribuições podem ser aferidas separadamente quando submetidas a pequenas oscilações periódicas em uma dada frequência. Em um experimento oscilatório a área é variada com o tempo, t , de acordo com a Equação 18.

$$\Delta \ln A \propto \exp(i\omega t) \quad (18)$$

Nesta Equação 18 o ω é a frequência de oscilação. Baseado nas Equações anteriores, o módulo dilatacional interfacial pode ser escrito conforme a Equação 19.

$$E = E_a + i\omega\eta_a \quad (19)$$

Na Equação 19 E_a é exatamente igual à contribuição elástica e $i\omega\eta_a$ é proporcional à contribuição viscosa. O módulo dilatacional interfacial é uma função complexa devido à frequência das oscilações e do volume de surfactantes (ASKE, SJÖBLOM, *et al.* 2004).

2.6.4 Aplicações da Tensiometria de Gota pendente na área de Petróleo.

Dados da literatura exibem vários exemplos de aplicações voltadas ao estudo da tensão interfacial aplicado a sistemas tais como proteínas, enzimas, petróleo dentre outros. Algumas aplicações podem ser relacionadas à determinação da tensão interfacial em sistemas modelos de petróleo, dentre estas destacam-se estudos realizados por ASKE *et al.* (2004).

Os estudos realizados por ASKE *et al.* (2004) foram focados em sistemas emulsionados cujo parâmetro importante é a relação entre a concentração de surfactantes e sua área interfacial. Para emulsões, a área interfacial será muito grande devido à grande quantidade de pequenas gotas formando essa área. Neste estudo foram diluídos óleos crus para medir a elasticidade interfacial a fim de simular melhor as interações interfaciais das emulsões estudadas. ASKE *et al.* (2004) utilizaram heptano (Merck 99.5%) e o tolueno (Romil 99.9%) como solventes do petróleo estudado. Todas as amostras do petróleo foram diluídas em soluções de heptano/tolueno (heptol) em uma proporção de 50/50 vol%.

O efeito da composição do solvente foi investigado para dois tipos de petróleos. O estudo foi realizado em amostras de 0%, 90%, 95%, e 100% de heptano, sendo referidas como heptol (0), heptol (90) e assim por diante.

As soluções foram preparadas apenas 30 minutos antes de medir a fim de evitar quaisquer grandes depósitos de asfaltenos. As medições foram realizadas em três

concentrações, 0,002, 0,01, e 0,02 ml de petróleo/ml de solvente. Os petróleos foram aquecidos a 508°C antes da diluição com o solvente, a fim de dissolver ceras e materiais relacionados. A fase aquosa era composta de água destilada (Milli-Q plus 18.2 Mohm/cm) contendo 3,5wt% de NaCl (Merck .99.5%). Os materiais em contacto com as amostras foram lavados com ácido sulfúrico após cada ensaio, a fim de evitar qualquer contaminação.

As medições de tensão interfacial do trabalho de ASKE *et al* (2004) foram realizadas num tensiômetro de gota pendente IT CONCEPT, mesmo equipamento utilizado neste trabalho, o qual é detalhado no item 3.4 desta dissertação.

Com as mudanças na área interfacial e tensão interfacial, calcula-se o módulo dilatacional interfacial, conforme Equação 20.

$$|\varepsilon| = A \left(\frac{\Delta \gamma}{\Delta A} \right) \quad (20)$$

Além do módulo dilatacional, estima-se o ângulo de fase, ϕ , decorrente da defasagem entre a variação de área aplicada e a resposta da tensão interfacial. As contribuições elásticas e viscosas são obtidas com a introdução do módulo dilatacional e podem ser distinguidos através da introdução do ângulo de fase ϕ , conforme observado nas Equações 21 e 22.

$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos \phi \text{ (Contribuição Elástica)} \quad (21)$$

$$\omega \eta_d = |\varepsilon| \sin \phi \text{ (Contribuição Viscosa)} \quad (22)$$

A análise que é feita no tensiômetro para a aferição da tensão sempre é procedida pela eliminação da primeira gota no intuito de evitar ar presente na gota inicialmente gerada, logo em seguida uma nova gota é gerada, com a qual as medições de tensão interfacial são realizadas.

As gotas de óleo sofreram uma oscilação sob uma frequência de 0,1 Hz, e medidas de área e queda tensão interfacial foram realizadas durante 20 minutos. Parcelas de área interfacial e as variações de tensão foram produzidas, e os resultados típicos são mostrados na Figura 13.

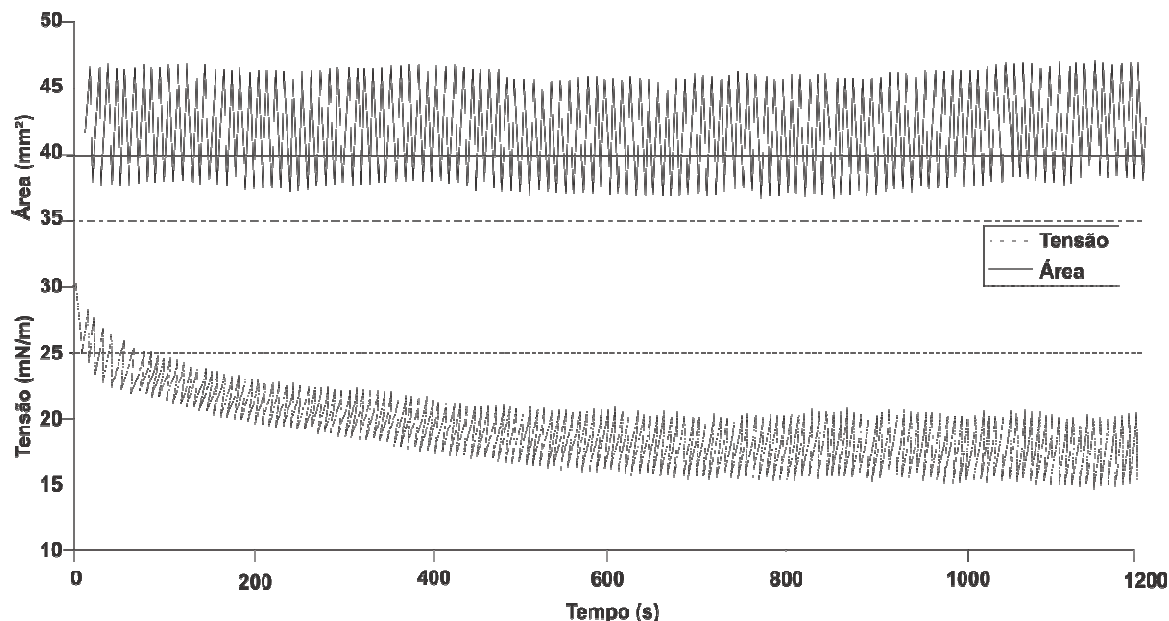


Figura 13: Gradientes de tensão e área interfacial do sistema petróleo/heptol. Adaptado de (ASKE *et al.*, 2004).

Na Figura 13 pode ser observado que as variações da área impostas produzem oscilações no valor da tensão interfacial. As variações da área na Figura 13 são exageradas a fim de garantir medidas no regime de viscoelasticidade linear. Durante as medições foram mantidas pequenas variações de área de no máximo 10% da área original da gota. Um exemplo típico do desenvolvimento da parte real do módulo dilatacional é apresentado na Figura 14. Os valores do módulo elástico foram tomados como os valores alcançados por volta de 1000 segundos. A precisão experimental do procedimento foi estimada em 10%.

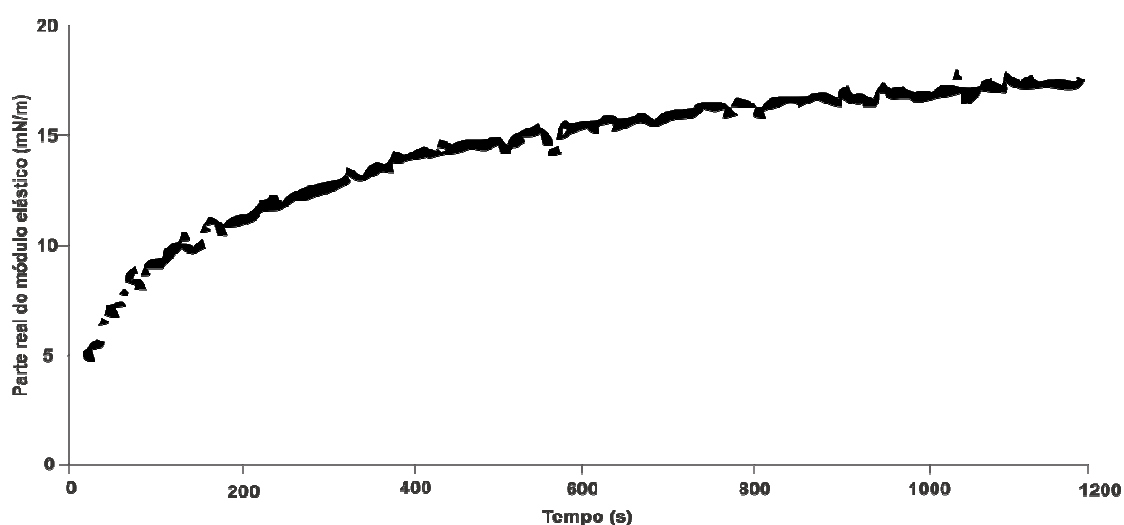


Figura 14: Resultado do módulo elástico calculado a partir das medidas de oscilação da gota. Adaptado de (ASKE *et al.*, 2004).

Os resultados dos estudos de ASKE et al (2004) mostraram que o efeito sobre o módulo de elasticidade interfacial foi variando com a razão heptano/tolueno do solvente. Nesta dissertação foi realizado um trabalho semelhante a este apresentado por ASKE et al., (2004), porém a concentração dos solventes foi mantida em 50/50 vol%.

Um trabalho utilizando o mesmo equipamento pode ser visto na literatura, por exemplo, em BENJAMINS *et al.*, (1996), onde estes realizaram estudos de tensão interfaciais com um tensiometro (IT Concept) com base na mistura heptol, cujos resultados são apresentados na Figura 15. Nos resultados apresentados neste trabalho tendo por base a Equação 23, verifica-se a variação da tensão com o tempo referenciando os dados experimentais (curva com ruído) com os dados do modelo (curva suave).

$$\gamma = \gamma_{eq} (\gamma_0 - \gamma_{eq}) e^{(-t/\tau)} \quad (23)$$

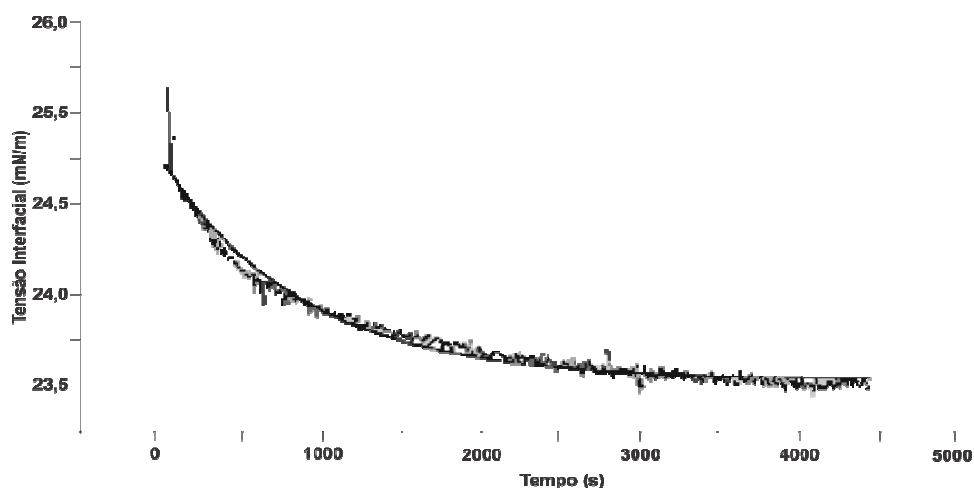


Figura 15: Tensão interfacial entre a água e 3wt% de asfaltenos em tolueno em função do tempo. A linha contínua é o ajuste dos dados utilizando a Equação 23. (Adaptado de JERIBI *et al.*, 1996).

Um trabalho alinhado com esta dissertação é o realizado por JERIBI *et al.*, (2002); neste foi utilizado um petróleo de grau API 9°, cuja precipitação de asfaltenos foi realizada com base na norma ASTM 863-69, sendo que esse petróleo foi misturado a n-pentano numa proporção de 1g de óleo e 30 ml de pentano. Cabe ressaltar que foi utilizado heptol em diferentes proporções inclusive na razão 50:50, realizada neste trabalho porém com uma concentração diferente de asfaltenos (3 wt%).

Capítulo 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados nos laboratórios do NUESC, o Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – do Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP.

A caracterização detalhada da composição de petróleos é extremamente complexa, tendo em vista a quantidade de compostos presentes e o número de isômeros possíveis de cada substância. Desta forma, a indústria do petróleo passou a caracterizar a composição dos petróleos através das famílias de compostos com propriedades de polaridade e solvência similares. Um método bastante empregado é o Método de SARA, que realiza o fracionamento do petróleo em quatro famílias de compostos: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Esta caracterização foi realizada nos laboratórios do CENPES no Rio de Janeiro.

Para iniciar o trabalho foi necessário realizar a extração dos asfaltenos a partir do petróleo em estudo, considerado um petróleo pesado de grau API 13,5° cuja análise de SARA será abordada com detalhes neste capítulo.

No processo de precipitação de asfaltenos realizado neste estudo teve com base a norma ASTM 6560 – 00 (2000) com uma adequação de secagem do filtro. Esta será detalhada no processo de precipitação de asfaltenos item 3.3 deste capítulo. Na Tabela 5 estão relacionados os solventes e demais materiais utilizados neste trabalho.

Tabela 5: Reagentes e Materiais utilizados neste trabalho.

Solvente	Fabricante	Pureza %	Densidade (g/cm ³)
Tolueno	Sigma-Aldrich	99,9	0,8640
Heptano	Sigma-Aldrich	99,5	0,6830
Água MilliQ			0,9981
Cloreto de Sódio	Merck	99,5	
	Whatman Grade		
Filtro de papel	934-AH Glass		
	Microfiber Filters		

3.1 Análise de Sara

A primeira etapa do método de SARA é a desasfaltação do petróleo, onde se remove toda a parte asfáltica e parte das resinas. O petróleo desasfaltado é levado à cromatografia com fluido supercrítico para realizar a análise dos saturados e aromáticos, tendo como solvente o CS₂, de acordo com a norma ASTM D 5186 (2009).

Em seguida, a parte da amostra que contém as resinas e os asfaltenos passa por uma evaporação para remover os compostos saturados e aromáticos ainda presentes nesta fração. Após a evaporação, o material é analisado por cromatografia em camada fina e ionização em chama. Os percentuais de asfaltenos e resinas são corrigidos para os valores originais do petróleo, (OLIVEIRA, 2010).

No caso do Petróleo J utilizado neste trabalho, o resultado do teste de SARA é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6: Principais propriedades do Petróleo J após desidratação por destilação simples. Valores médios informados pelo TPAP/CENPES.

Propriedade	Petróleo J
NaCl% m/m	0,19
K _{UOP}	11,4
Densidade (°API)	13,5
Densidade relativa (20/4°C)	0,9723
Hidrocarbonetos (% m/m)	
Saturados	37,1
Aromáticos	29,7
Resinas	29,1
Asfaltenos	4,1
Viscosidade cinemática, mm ² s ⁻¹	
20,0 °C	5811
30,0 °C	2041
40,0 °C	---
50,0 °C	436,1
Viscosidade dinâmica (cP)	
20,0 °C	5650**
30,0 °C	1972**
40,0°C	---

Propriedade	Petróleo J
50,0°C	415,9**
60,0°C	---
Número de acidez total, mg KOH g ⁻¹	4,73
N total, % m/m	0,48
Nitrogênio básico (% m/m)	0,180
Ni, µg g ⁻¹	18
V, µg g ⁻¹	29
S, % m/m	0,91
Ponto inicial de ebulição (PIE), °C	150°C

* Resultado obtido da reologia do petróleo ** Resultado calculado a partir da viscosidade cinemática.

3.2 Estudo da solubilidade de asfaltenos em heptol

O objetivo deste estudo foi avaliar a solubilidade de asfaltenos no sistema modelo (heptano+toluene+asfaleno), com o intuito de verificar com qual solvente seria mais adequado o processo de precipitação de asfaltenos do Petróleo J. A metodologia consiste em inserir a fração mássica do precipitado de asfaleno em frações mássicas conforme Tabela 7. As amostras foram colocadas em tubos de ensaio conforme Figura 16, envolvidas em papel alumínio para evitar a exposição a luz, em seguida foram agitadas por 24 horas em agitador magnético (Fisatom modelo 752), com faixa de rotação 120 – 1800 rpm, placa (14 cm); o mesmo possui uma dimensão (base x altura 19 x 20 x 11 em cm) e consumo médio de 25 watts; o processo de agitação tem como intuito homogeneizar o heptol. Após as 24 horas de agitação foi inserida uma fração mássica de heptano conforme proporções da Tabela 7, agitando a solução por mais 24 horas.



Figura 16: Volume de Heptol para estudo da solubilidade.

A solução obtida após esse processo inicial, foi filtrada empregando filtro de papel (Whatman Grade 934-AH Glass Microfiber Filters) previamente pesado conforme Figura 17 (a), utilizando uma bomba a vácuo (Boc Edwards, pressão de trabalho 1 bar) apresentada na Figura 17 (b). O papel filtro inicialmente recebeu uma solução de heptol sem a presença de asfaltenos (solução em branco). Em seguida, foi utilizado um papel filtro para cada solução. E após a filtragem, foi removido o filtro com o precipitado, sendo levado a estufa a 150°C. Após estufa, o filtro foi pesado com o precipitado seco cujos resultados apresentam-se na Tabela 10 do Capítulo 4 deste trabalho. Neste estudo, ficou definido que a precipitação dos asfaltenos seria realizada com o heptano, conforme discussão no Capítulo 4.



Figura 17: (a) Filtragem do heptol a vácuo. (b) Bomba a vácuo, abaixo funil com a membrana após lavagem e primeira solução filtrada.

3.3 Processo de precipitação de asfaltenos

Um petróleo nacional pesado (API 13,5°), cuja porcentagem de asfaltenos é de 4,1% m/m, conforme análise SARA foi utilizado como fonte de asfaltenos.

Tendo por base a norma ASTM 6560-00 (2000), o processo de precipitação de asfaltenos foi realizado com a diluição do petróleo em heptano. A concentração utilizada foi de 200 g de heptano para 5,0 g do petróleo nacional, sendo colocada num becker envolvido com papel alumínio para evitar contato com a luz. Em seguida a solução foi homogeneizada com o auxílio de um agitador magnético. A mistura foi agitada durante quatro horas para que o sistema ficasse homogêneo como apresentado na Figura 18.



Figura 18: Solução de 200g de heptano e 5 g de petróleo em agitação por 4 horas.

Procedendo-se em seguida o repouso da mistura durante 24 horas para então ser filtrada em papel de Filtro Whatman, circles, 125 mm $\varnothing$, conforme Figura 19.



Figura 19: Solução de heptano e petróleo sendo filtrada no filtro de papel Whatman.

O filtro foi deixado coberto por um papel alumínio por 12 horas Figura 20 (a), pois desta forma foi obtido o precipitado de asfalteno mais desprendido do papel filtro conforme apresentado na Figura 20 (b); na Figura 20 (c) pode ser observado o precipitado retido de um filtro no papel alumínio.

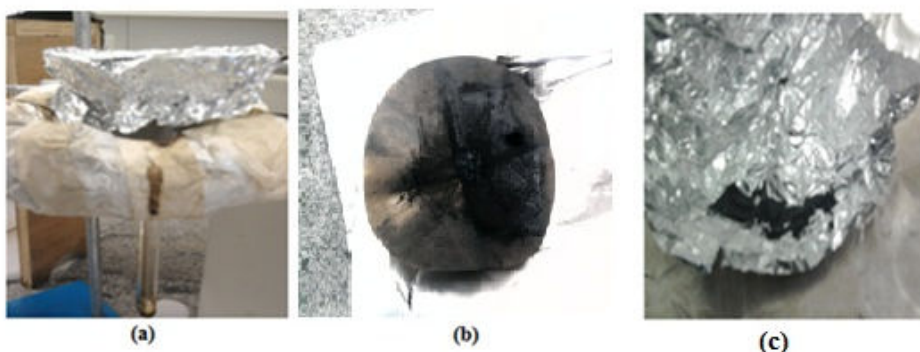


Figura 20: (a) Funil com o filtro com papel alumínio em descanso. (b) Asfaltenos precipitados com ação do abafamento do papel alumínio.

Em seguida realizou-se a secagem do filtro em estufa para remoção de solventes até obter o peso constante; o filtro foi pesado de trinta em trinta minutos, considerando um tempo médio de secagem de 120 minutos. O precipitado de asfaltenos retido no papel filtro foi coletado com cuidado e armazenado em frascos âmbar para evitar a exposição do asfaltenos a luz.

3.3.1 Formação do sistema modelo

O sistema modelo foi composto da seguinte forma: o asfalteno fora adicionado com tolueno e agitado utilizando um agitador magnético (Fisatom modelo 752), com faixa de rotação 120 – 1800 rpm por 24 horas, após esse tempo de homogeneização foi inserido o heptano, deixando o sistema novamente em agitação por mais 24 horas. A proporção de asfalteno utilizado na composição do sistema modelo teve por base a análise do SARA realizado TPAP/CENPES. Neste trabalho o teor de asfalteno utilizado no sistema modelo foi de aproximadamente 4% conforme apresentado na Tabela 7. Tal teor de asfalteno visava aproximar a composição do sistema modelo com as características do Petróleo J estudado.

Tabela 7: Composição do sistema modelo estudado neste trabalho.

Sistema Modelo	%Wtol	Tolueno (g)	%Whep	Heptano (g)	%Wasf	Asfalteno (g)	Densidade (g/cm ³) a 20° C
Heptol	54	8,640	42	6,830	4	0,6205	0,78437

A composição de um sistema modelo foi estabelecida tendo por base a fração mássica percentual de asfalteno, assim como a fração mássica de heptano e tolueno.

3.4 Tensiômetro TRACKER TECLIS-IT Concept

O equipamento utilizado no estudo da tensão interfacial dos sistemas modelos foi o tensiômetro Tracker (TECLIS-IT Concept). Este equipamento é um conjunto integrado de partes funcionais especificamente acoplados para a função de determinação da tensão interfacial.

A Figura 21 (a) apresenta a imagem real do Tensiômetro de gota pendente IT Concept e na Figura 21 (b) apresenta-se um esquema geral do equipamento.

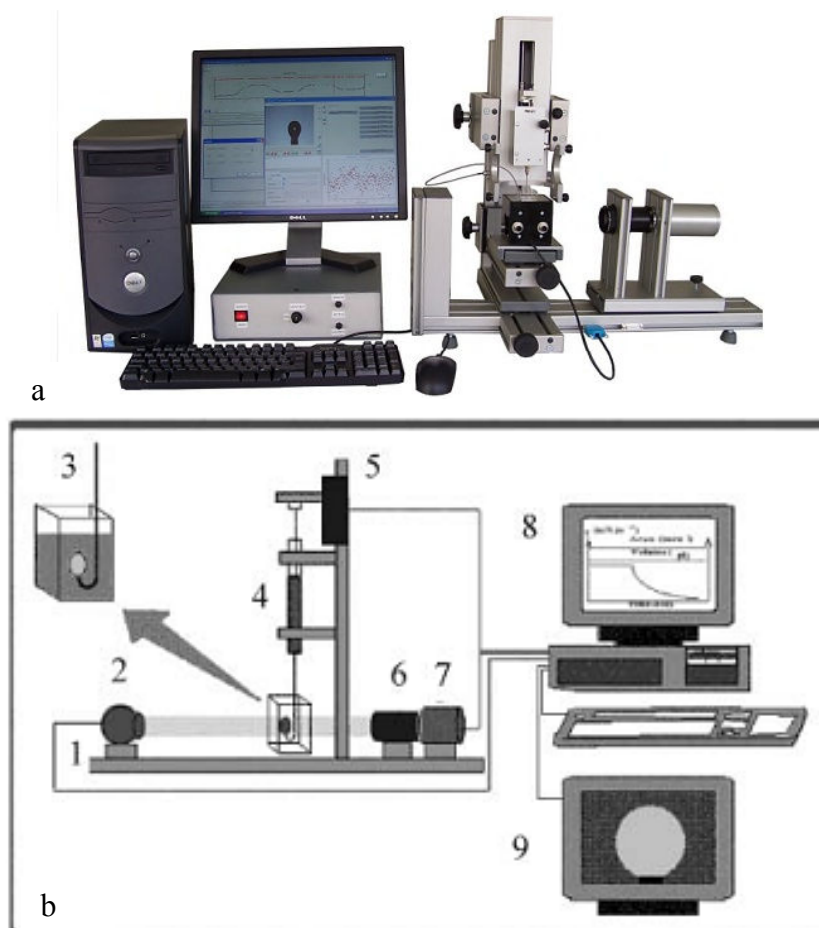


Figura 21: (a) Visão frontal do tensiômetro IT Concept. (b) Partes essenciais que compõem o tensiômetro de gota pendente IT Concept (Adaptado de ASKE, *et al.*, 2004).

Na Figura 21 (b) o sistema é composto por uma bancada óptica (1) com uma lâmpada de halogéneo como fonte de luz (2), uma cubeta contendo a gota de óleo na fase de água (3) e uma câmera CCD (7) ligado a uma lente telecêntrica (6). A gota de óleo é fornecida a partir de uma seringa (4), e o volume da queda ou ascensão é controlado por um motor de corrente contínua (5). A queda ou ascensão podem ser vistos no monitor de vídeo (9). Imagens da gota são retiradas da câmera CCD. A partir do perfil de queda ou ascensão e as densidades conhecidas do óleo e a fase aquosa, a tensão interfacial é calculada no computador pessoal (8) por meio das Equações de Laplace (BENJAMINS *et al.*, 1996).

O equipamento fica numa sala climatizada e é montado sobre uma mesa anti-vibração (TMC – Sys 63 – 561), com pistão a gás para absorção de vibração horizontal e vertical, evitando assim erros devido a “perturbações externas”.

O tensiômetro é envolvido por uma caixa de alumínio conforme Figura 22, que envolve e protege contra ações que possam causar qualquer impacto e posteriores erros de análise. O conjunto de elementos integrantes do tensiômetro pode ser observado na Figura 22, a bancada óptica Figura 22 (A), onde se percebe ao lado esquerdo a luz gerada pela lâmpada como fonte de luz para um melhor contraste na captura das imagens do perfil da gota em estudo, em 22 (B) a câmera CCD para registro do perfil da gota para posterior análise, em 22 (C) o motor de corrente contínua que controla o braço que injeta o volume da seringa formando a gota de heptol em queda ou ascensão, 22 (D) o compartimento que comporta a seringa de 600 microlitros. Neste trabalho foram utilizadas somente as seringas com este volume. E em 22 (E) o compartimento que comporta a cubeta onde são direcionadas as fases: contínua e dispersa.

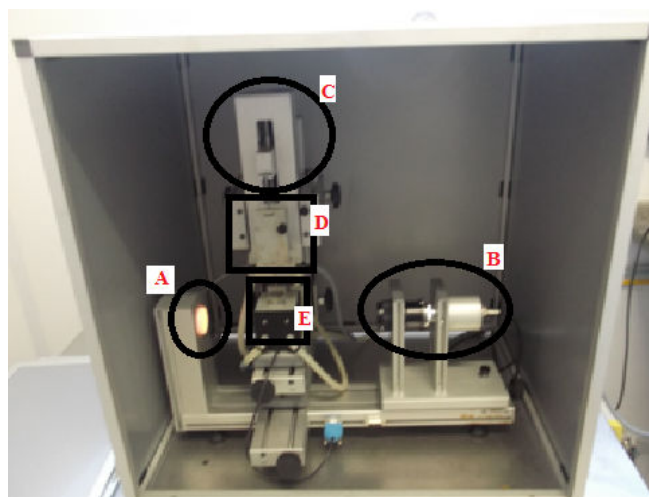


Figura 22: Vista do tensiômetro IT – Concept.

Os demais equipamentos que compõem o conjunto de periféricos para a geração dos dados obtidos pelo tensiômetro são apresentados na Figura 23. Em 23 (A) monitor para acompanhamento dos testes e controle de volume de gota e demais parâmetros, 23 (B) o computador para processamento dos dados, 23 (C) controle do motor de corrente contínua, 23 (D) termopar para controle da temperatura do banho e 23 (E) o banho para regulação de temperatura dos testes sobre o tensiômetro.

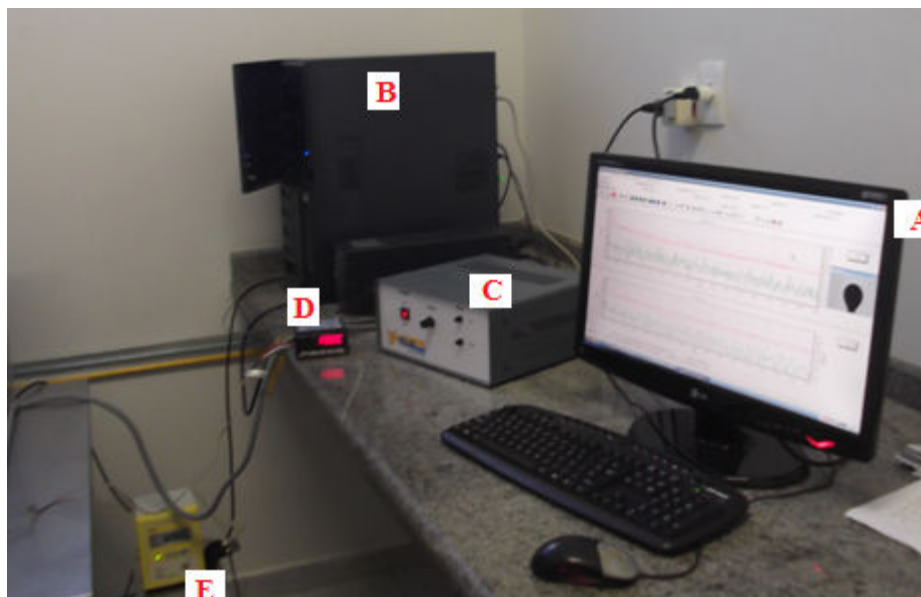


Figura 23: Equipamentos periféricos que completam o aparato do tensiômetro IT Concept.

Os componentes mais específicos trabalhados diretamente com o sistema modelo (heptol) foram: a cubeta de vidro e seringa de 600 microlitros apresentados na Figura 24.

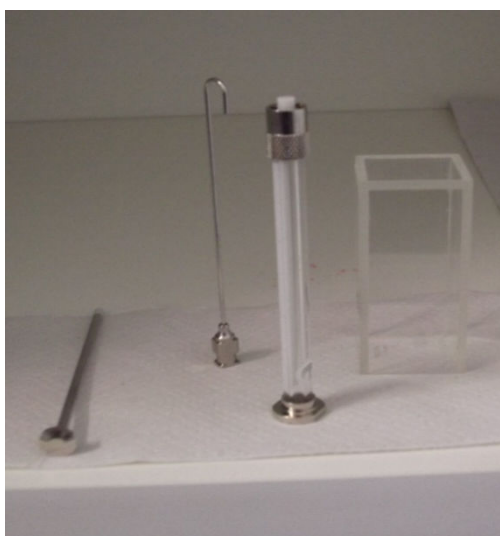


Figura 24: Seringa 600 microlitros, agulha em jota e cubeta de vidro de dimensões 30x30x70 mm.

Na cubeta de vidro coloca-se a fase contínua. Em todos os testes deste trabalho foi utilizada água miliq, inclusive nos testes com salmoura (água miliq com NaCl – 99,5%, Merck).

Os testes realizados neste trabalho com o tensiômetro TECLIS-IT Concept possuem procedimento inicial comum que pode ser compreendido com o esquema apresentado na Figura 25. O Heptol presente na seringa de 600 microlitros é injetado através do motor de

corrente contínua que pressiona o êmbolo gerando a gota conforme Figura 25. Sobre essa gota que foram executados os testes de determinação de tensão, oscilação, compressão e expansão.

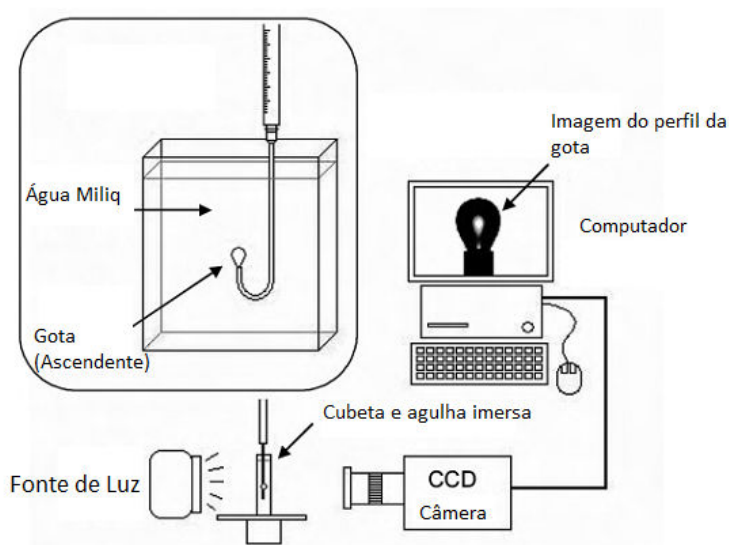


Figura 25: Procedimento inicial para um teste no tensiômetro. Adaptado de (CICCIARELLI, *et al.*, 2007)

Um procedimento comum realizado em todos os testes foi o descarte da primeira, ou demais gotas geradas no tensiômetro, devido a presença de ar, mesmo com todo o cuidado na sucção do heptol pela seringa. Esse procedimento tornou-se padrão para evitar registro da tensão interfacial influenciado pela presença de ar na gota, conforme identificado na região esbranquiçada na gota de heptol da Figura 26



Figura 26: Imagem de uma gota de heptol gerada com presença de ar.

3.5 Testes realizados no Tensiômetro TECLIS-IT Concept

Foram realizados três tipos de testes com o sistema modelo sob a temperatura de 20° C para análise das propriedades viscoelásticas presentes no heptol: teste de tensão durante 24

horas com oscilação, teste de compressão do volume e área da gota assim como teste de expansão do volume e área da gota de heptol.

Na realização destes testes inicialmente fora necessária a determinação de alguns parâmetros de entrada para o tensiômetro, tais como: a densidade da fase óleo (heptol), a densidade da fase aquosa (miliq) sem NaCl e com a presença de NaCl nas concentrações de 25 e 50g/l. Além das densidades, outros parâmetros importantes foram o volume e a área inicial da gota gerada no tensiômetro.

Na determinação das densidades dos líquidos foi utilizado o densímetro (DMA 4500 M, Anton Paar), equipamento apresentado na Figura 27.



Figura 27: Densímetro Anton Paar (DMA 4500 M).

Os resultados apresentados pelo densímetro dos líquidos utilizados neste trabalho são apresentados na Tabela 8. Todos os testes realizados no tensiômetro necessitam de quatro parâmetros de entrada, que são: as densidades da fase óleo (heptol) e da fase aquosa (água miliq), o volume e a área inicial da gota de heptol.

Tabela 8: Densidades dos líquidos a 20° C.

Líquido	Densidade (g/cm ³)
Tolueno	0,8640
Heptano	0,6830
Água Miliq	0,9981
Salmoura (25 g/l)	1,0160
Salmoura (50 g/l)	1,0528
Heptol (Heptano+Tolueno)	0,7830

O volume da gota foi definido para os testes após um estudo experimental gerando uma gota no volume máximo possível antes do desprendimento e aferindo a tensão até um volume inicial possível para a determinação desta tensão, conforme discutido no Capítulo 4.

3.5.1 Teste de Tensão em 24 horas com oscilação

O teste de tensão em 24 horas de oscilação possui o objetivo de analisar a tensão interfacial da gota estudando o comportamento do filme interfacial formado na emulsão. O procedimento para o teste é relativamente simples. Inicialmente, registra-se os parâmetros de entrada no software de controle do hardware (tensiômetro), tais como: as densidades da fase aquosa e óleo, volume inicial e sua respectiva área. É dado o comando para gerar uma gota. Como anteriormente relatado, a primeira gota gerada é descartada. Em seguida, gera-se uma nova gota conforme Figura 28, iniciando o processo de determinação da tensão em função do tempo. Uma das dificuldades em relação ao experimento é o desprendimento da gota durante o processo de 24 horas, motivado por alguns fatores tais como, temperatura da sala onde o equipamento localizava-se, impactos na mesa do equipamento, volume da gota em proporção a quantidade de asfaltenos no sistema contendo HEPTANO – TOLUENO – ASFALTENOS, por várias vezes foram perdidos experimentos devido a essas problemáticas.

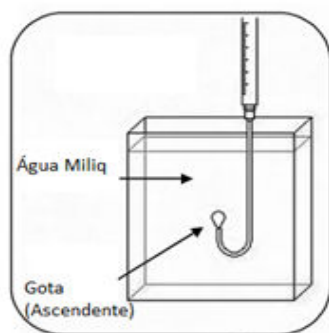


Figura 28: Equipamento gerando uma gota para análise. Adaptado de (CICCIARELLI, *et al.*, 2007)

Os dados experimentais foram ajustados por um modelo de equação bi exponencial a partir do modelo proposto por JERIBI *et al.*, (2002) e POTEAU (2005). A estimação de parâmetros foi realizada com um procedimento baseado no método numérico “Simulated Annealing” descrito por VAN LAARHOVEN (1987). O modelo utilizado para os ajustes dos dados é apresentado na Equação 23.

$$\gamma = \gamma_{eq} + A e^{(-t/\tau_1)} + B e^{(-t/\tau_2)} \quad (23)$$

A Equação 23 é um modelo bi exponencial onde γ_{eq} é a tensão de equilíbrio, τ_1 tempo característico para a difusão das moléculas na interface, τ_2 tempo de reorganização das moléculas na interface.

3.5.2 Teste de Compressão

Inicialmente, é gerada a gota com volume inicial de 13,68 mm³ e com área inicial de 25,83 mm². Em seguida, o software *Wdrop for windows* (Fabricante: Teclis, versão N° 9.1.2.0) calcula por 30 minutos a tensão e a área, controlando o volume e a quantidade de heptol injetada na formação da gota. Após o término deste tempo, o volume da gota é reduzido a uma taxa constante de 2,74 microlitros por segundo. Observa-se na Figura 29 (A) uma gota típica gerada no início do teste e na Figura 29 (B) uma gota gerada após 30 minutos de experimento, tempo esse comum para todos os testes de compressão. Percebe-se que na Figura 29 (B) a compressão é um processo de sucção do volume de heptol da gota até o limite, ou seja, antes da seringa sugar a fase aquosa (água miliq).

Ao término do teste, o software *Wdrop for windows* (Fabricante: Teclis, versão N° 9.1.2.0) exporta os dados referentes ao estudo da gota gerada, incluindo tensão, área, volume, ângulos de contato, diâmetro, raio axial, temperatura e volume obtidos durante o tempo. Tais

dados são exportados para uma planilha de cálculos, com a qual é feita a análise das propriedades interfaciais, conforme será apresentadas no capítulo 4.

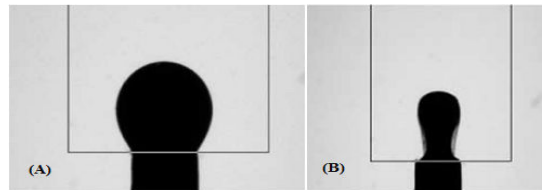


Figura 29: Processo de Compressão do volume da gota.

3.5.3 Teste de Expansão.

Inicialmente, é gerada a gota com volume inicial de $13,68 \text{ mm}^3$ e com área inicial de $25,83 \text{ mm}^2$, em seguida o software *Wdrop for windows* (Fabricante: Teclis, versão N° 9.1.2.0) software calcula por 30 minutos a tensão e a área interfacial, controlando o volume e a quantidade de heptol injetada na formação da gota. Após o término deste tempo, o volume da gota é aumentado a uma taxa constante de 2,74 microlitros por segundo como pode ser observado na Figura 30 (A) e (B), até a área e volume desejado, tendo por base o estudo de viscoelasticidade linear, onde foi obtida a melhor taxa de amplitude para a realização dos testes. Esses testes foram realizados sem e com salinidade nas concentrações de 25 g/l e 50gl.

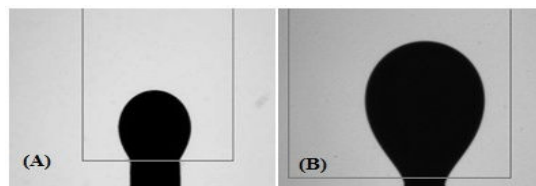


Figura 30: Processo de Expansão do volume da gota.

Capítulo 4

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho serão detalhados e discutidos neste Capítulo. Inicialmente, serão apresentados os resultados do estudo da solubilidade dos asfaltenos em heptol. Como um dos parâmetros para o tensiômetro é o volume da gota inicial, foi realizado um estudo com base na mistura heptol para avaliação do volume de gota a iniciar os testes.

O primeiro teste realizado no tensiômetro foi a aferição da tensão por vinte quatro horas com o registro a cada hora da tensão com uma oscilação.

4.1 Estudo da solubilidade de asfaltenos no heptol

A Figura 31 mostra o resultado de determinação de onset do processo da precipitação de asfaltenos, a partir da variação da fração volumétrica de Heptano em Heptol. Observa-se que o *onset* de precipitação ocorre em torno de 50% de heptano. Assim, para fins de elaboração de sistema modelo, adotou-se uma razão volumétrica 50/50 de heptano/tolueno para a fase líquida, além de 4% em massa de asfaltenos (que corresponde ao teor de asfaltenos do Petróleo J).

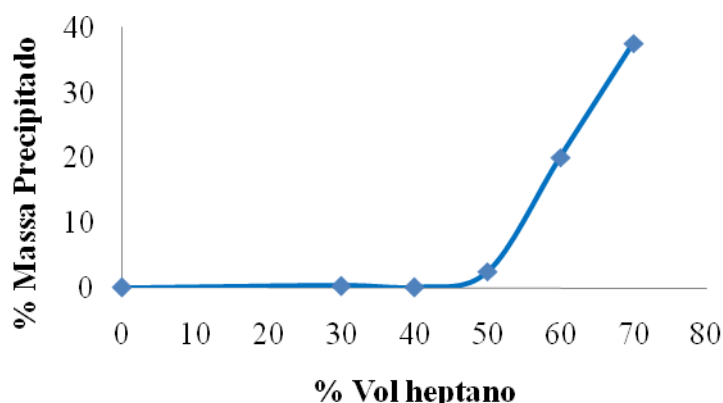


Figura 31: Gráfico para apresentar o início da obtenção do precipitado de asfaleno.

Na Tabela 9 encontram-se os resultados das massas retidas nas diferentes proporções dos solventes e asfaltenos, após a realização dos testes de solubilização dos asfaltenos no heptol.

Tabela 9: Fração mássica dos componentes para a precipitação.

% W _{hep} ^a	% W _{tol} ^b	% W _{asf} ^c	% Retida (g)
0,00%	98,72%	1,28%	0,47%
24,95%	73,64%	1,41%	0,52%
34,02%	64,56%	1,42%	0,49%
43,52%	55,05%	1,44%	0,76%
53,45%	45,08%	1,46%	2,72%
63,86%	34,62%	1,52%	4,76%

^a%W_{hep} – Porcentagem em massa de heptano, ^b%W_{tol} – Porcentagem em massa de tolueno,

^c%W_{asf} – Porcentagem em massa de asfalto.

Pode ser observado que em alta porcentagem mássica de tolueno o rendimento do precipitado de asfaltenos é baixo sendo da ordem de 0,47% de fração mássica e com o aumento da fração mássica de heptano fica evidenciado o aumento gradativo do percentual de asfalto retido até chegar um valor da ordem de 4,76% de porcentagem de massa retida de asfaltenos do Petróleo J.

4.2 Estudo do volume inicial da gota

Nestes testes, cujos resultados são apresentados na Tabela 10, o volume máximo de gota gerado pelo equipamento foi de 28,62 mm³, sem causar desprendimento da gota. Como a seringa trabalhada possui 600 microlitros (600 mm³), foi escolhido um volume inicial de 22,89 mm³ objetivando um maior número de experimentos por seringa, pois com um volume de 28,62 mm³ é possível gerar 21 gotas aproximadamente e com um volume de 22,89 mm³ é possível gerar 26 gotas por experimento.

Tabela 10: Resultados do estudo do volume inicial da gota.

Volume (mm ³)	Área (mm ²)	IFT (mN/m)	V/Vo	% do volume
28,62	44,81	19,73	1	100
22,896	37,28	19,77	0,8	80
20,034	33,65	19,92	0,7	70
17,172	29,95	20,07	0,6	60
14,31	26,13	20,13	0,5	50
11,448	22,14	20,28	0,4	40
8,586	17,99	20,34	0,3	30
5,724	13,35	20,98	0,2	20
2,862	8,37	23,34	0,1	10

4.3 Teste de Tensão em 24 horas com oscilação.

Os testes de tensão em 24 horas com oscilação foram realizados com heptol/asfaltenos-salmoura, sob três concentrações de NaCl na fase aquosa: 0, 25 e 50 g/l. Os resultados podem ser observados nas Figuras 32 a 34. A Tabela 11 resume os resultados do ajuste do modelo (Equação 23) para os três sistemas, considerando os tempos característicos referentes à difusão (τ_1) e reorganização (τ_2) das moléculas de asfaltenos na interface dentro do processo de criação do filme interfacial. Os dados da Tabela 11 indicam que o processo de difusão é muito mais rápido do que o processo de reorganização das espécies no filme interfacial. Além disso, os parâmetros estimados para as três salmouras parecem indicar que a salinidade não influencia o processo de difusão dos asfaltenos até a interface, porém, influencia o processo de reorganização das moléculas na interface, com consequente aumento do tempo de reorganização. Ao longo deste tempo de reorganização, os agregados de asfaltenos formados tendem a unir-se em blocos maiores na interface líquido-líquido.

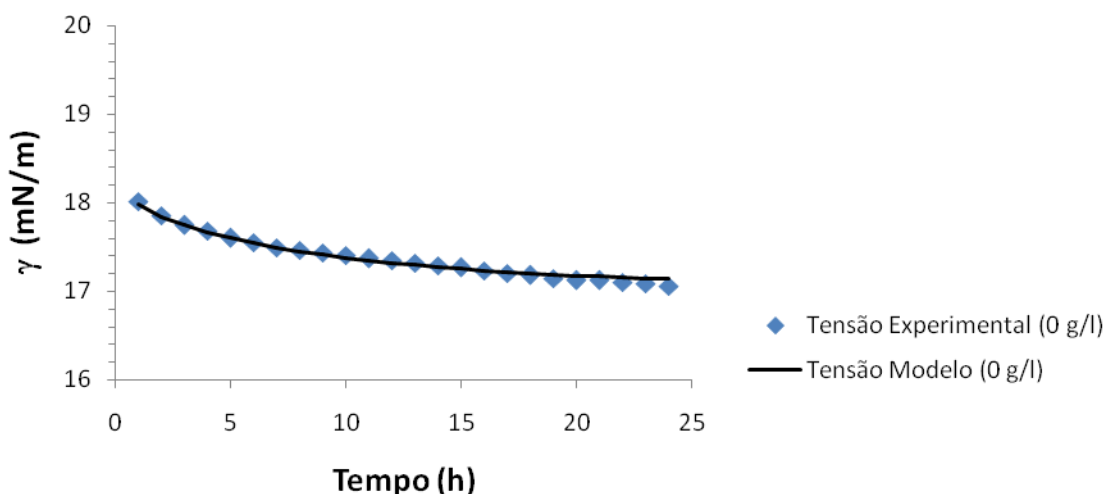


Figura 32: Gráfico de tensão em função do tempo (fase aquosa 0g/l).

A Figura 32 mostra que para o sistema isento de sais ocorre uma estabilização mais rápida dos valores de tensão ao longo do tempo. Observa-se também que o modelo ajusta adequadamente os dados experimentais de tensão interfacial.

Tabela 11: Coeficientes e tempos característicos em horas obtidos pelo modelo da Equação 23.

Salmoura	Coeficiente A	Coeficiente B	R ²	τ_1 (Difusão)	τ_2 (Reorganização)
0 g/l	0,232	0,865109	0,99468	1,7633 h	9,9711 h
25 g/l	0,809276	3,460436	0,94798	1,7633 h	10,6391 h
50 g/l	0,6601	2,2302	0,99754	1,7633 h	10,6392 h

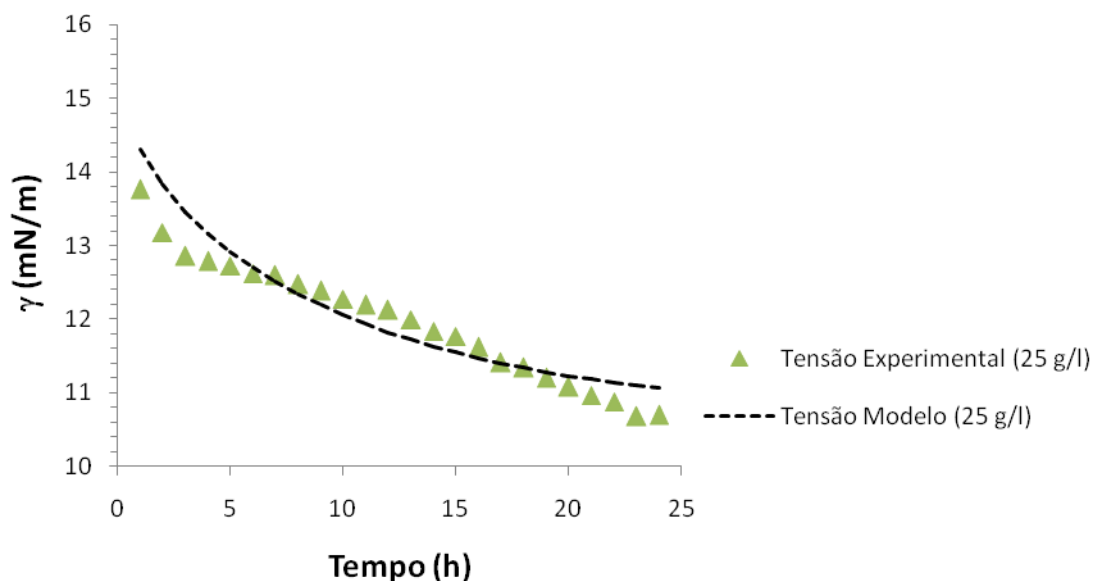


Figura 33: Gráfico de tensão em função do tempo (fase aquosa 25g/l).

Os resultados obtidos para o experimento com 25g/l na Figura 33 apresentam uma queda de tensão interfacial abrupta na fase de reorganização dos asfaltenos na interface. A curva do modelo apresenta um desvio nas cinco primeiras horas do ensaio; a partir da sexta hora aproximadamente, houve estabilização na queda da tensão por algumas horas, mas a partir das 15 horas de experimentos a tensão volta a ter uma queda, provocada pelo tempo de reorganização τ_2 no qual os aglomerados de asfaltenos estruturam-se na interface.

Na Figura 34 são apresentados os dados experimentais do heptol com a fase aquosa com concentração de NaCl de 50g/l. Verifica-se que o comportamento de difusão e reorganização dos asfaltenos na interface estabelece uma relação entre os dados experimentais e dados do modelo até às 15 horas de experimentos. Após esse tempo, ocorre um leve desvio entre o modelo e os dados experimentais.

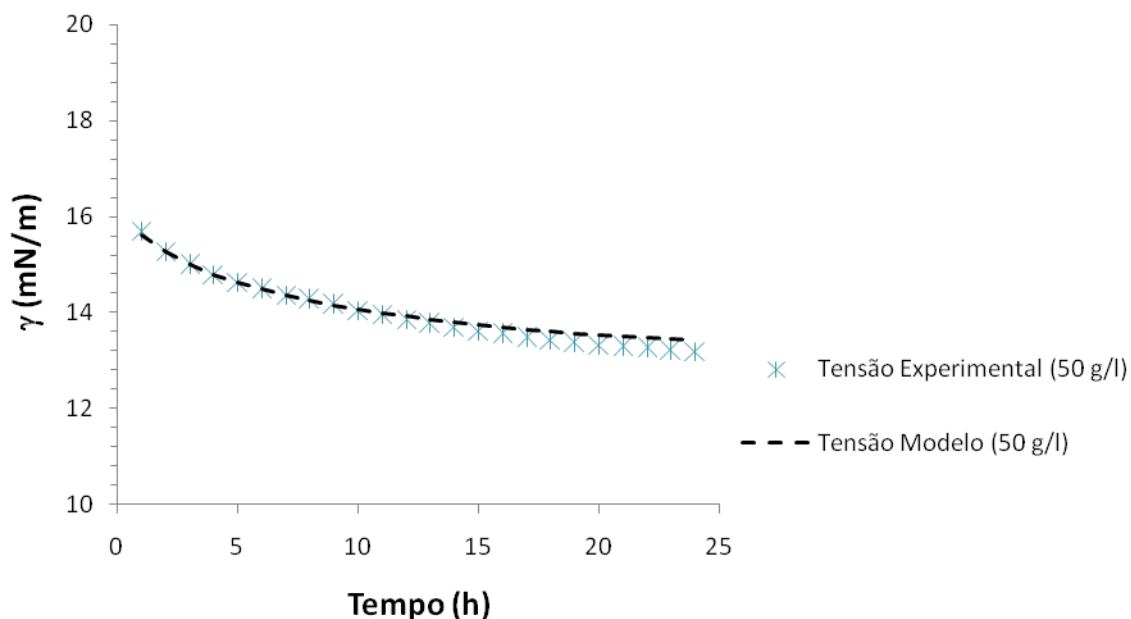


Figura 34: Gráfico de tensão em função do tempo (fase aquosa 50g/l).

4.5 Testes para determinação do módulo dilatacional interfacial.

A viscoelasticidade dilatacional, ou módulo viscoelástico complexo, é a quantidade que exprime a relação entre a modificação de uma camada interfacial e a tensão associada.

Os testes de determinação de tensão realizados durante 24 horas geram um conjunto de dados como o valor da tensão interfacial, o módulo dilatacional interfacial, e seus módulos formadores que são os módulos: elástico e viscoso. Nestes testes o módulo dilatacional interfacial foi acompanhado durante 24 horas, sendo registrado a cada hora o valor da tensão no sistema, assim como o valor dos módulos, conforme pode ser observado nas Figuras 35 a 37.

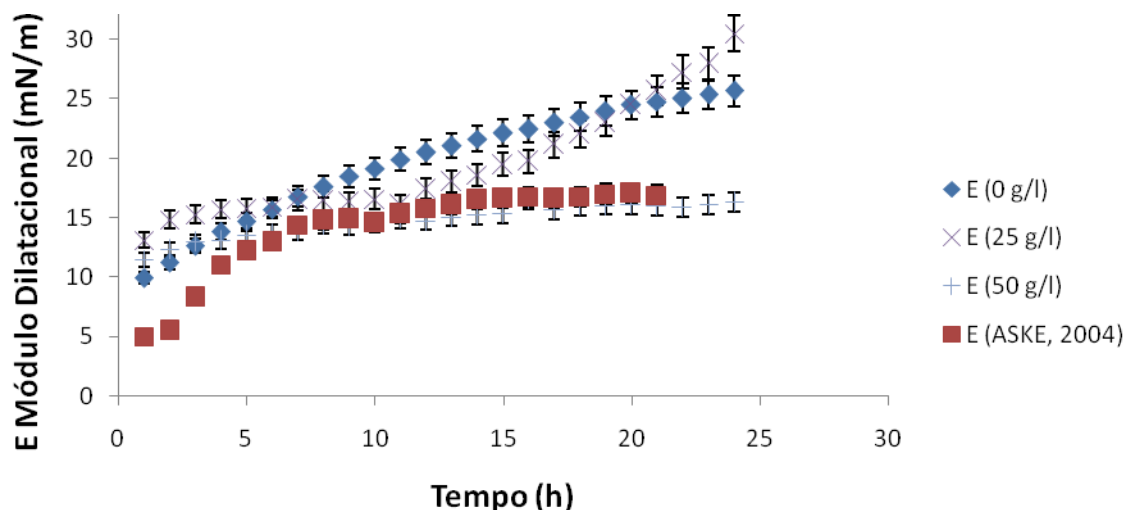


Figura 35: Módulo dilatacional em função do tempo.

A Figura 35 apresenta o resultado do módulo dilatacional com suas contribuições elástica e viscosa em função do tempo, para três concentrações de NaCl. Estudos realizados por ASKE *et al.* (2004) em heptol avaliaram o comportamento do módulo dilatacional cujos dados foram plotados na Figura 35. Segundo ESE e KILPATRICK (2004) e FORTUNY, *et al.* (2007), a concentração de sais pode influenciar as propriedades das emulsões bem como sua estabilidade. Segundo MOHAMED *et al.* (2003) e VERRUTO *et al.* (2009), a tensão interfacial de uma emulsão do tipo água-óleo decresce com o aumento da salinidade, visto que o aumento na concentração de sais destrói ligações de hidrogênio da água devido à interação entre os íons dos sais e da água, com consequente redução da tensão superficial do sistema, favorecendo a adsorção das moléculas tensoativas na interface e/ou o rearranjo molecular na interface, tornando a interface (módulo elástico) mais rígida.

Na Figura 36, é apresentada a evolução do módulo elástico determinados pelo tensiômetro para o sistema heptol-asfaltenos/salmoura em três concentrações de NaCl. Esse resultado reflete a parte do módulo dilatacional onde o sistema modelo tende a se comportar com características de um sólido viscoelástico. Apesar das diferenças de comportamento entre os testes com salmoura de 25g/l e nas concentrações de 0 e 50g/l, os resultados demonstram que os módulos elásticos aumentam ao longo do tempo para os três sistemas, refletindo assim a formação de uma interface rígida devido a reorganização dos asfaltenos na interface.

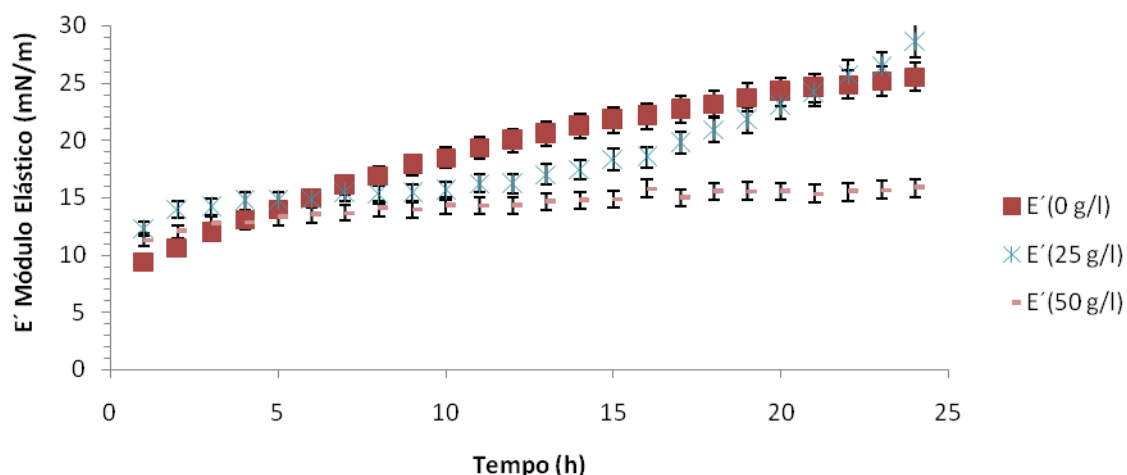


Figura 36: Comportamento do módulo elástico em função do tempo.

Nos resultados apresentados na Figura 36 o módulo elástico para os testes do heptol a 0g/l apresenta uma acentuada elevação durante todo o experimento, fato que é observado no teste do heptol e fase aquosa com salmoura com concentração de 25g/l. O comportamento é menos irregular para o teste do heptol com fase aquosa com salmoura com concentração de 50g/l. Sistemas envolvendo tensoativos naturais de petróleo tem sido alvo de estudos nos últimos anos visando elucidar fenômenos envolvidos na estabilização de emulsões de petróleo. Informações sobre a estrutura e composição de camadas adsorvidas na interface têm sido apresentadas para sistemas de petróleo. Geralmente, os estudos são baseados na análise de propriedades interfaciais do meio em função de seus tensoativos naturais dispersos em distintas fases óleo e fase aquosa sob distintas características. A presença de ligações $\pi - \pi$ entre moléculas e/ou aglomerados de asfaltenos comumente apresenta efeito positivo na formação do filme interfacial (PORTE *et al.*, 2005), enquanto que a presença de eletrólitos apresenta efeito tardio devido à formação de uma camada que retarda as interações eletrostáticas de longo alcance (VERRUTO *et al.*, 2009).

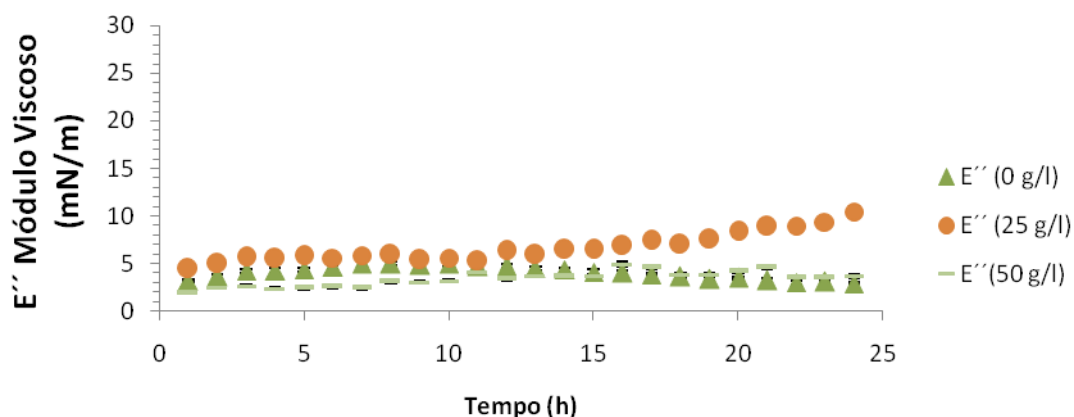


Figura 37: Comportamento do módulo viscoso em função do tempo.

Na Figura 37, apresenta-se o resultado do módulo viscoso nas três concentrações de NaCl, porém cabe destacar que o comportamento do teste no heptol com concentração de 25g/l mostra-se discrepante em relação aos resultados obtidos nas concentrações de 0 e 50g/l. VERRUTO *et al.* (2009) avaliaram a influência da aromaticidade da fase óleo (heptol), do pH e concentração de eletrólitos da fase aquosa. Obtiveram redução da tensão interfacial a baixos e elevados valores de pH (3 e 10), favorecendo a adsorção de asfaltenos na interface, mesmo comportamento identificado por POTEAU e ARGILLIER (2005). A partir dos experimentos com a adição de eletrólitos (NaCl), identificaram redução da tensão interfacial para a mesma região de pH encontrada na ausência de eletrólitos (pH 3 e pH 10), criando desta forma uma superfície carregada (pH-dependente) que possibilita a adsorção de agregados de asfaltenos na interface. Os agregados possuem carga positiva e negativa em pH 3 e 10, respectivamente. No entanto, a interação das forças eletrostáticas repulsivas a baixas forças iônicas limita o empacotamento dos agregados na interface, de modo que o filme interfacial demora a se consolidar na presença de eletrólitos. Isso explica o comportamento irregular dos módulos (elástico e viscoso) nos testes realizados, cujos resultados são apresentados nas Figuras 36 e 37.

4.6 Testes de compressão da gota.

As propriedades dos filmes interfaciais entre o petróleo bruto e água desempenham um papel importante numa eficiente recuperação de óleo EDWARDS *et al.*, (1991). Durante o deslocamento de óleo que é retido nos poros das rochas quando se injeta água no poço, a interface entre a água e o óleo é submetida à expansão e compressão, causando mudanças de fase. Esses efeitos dependem de muitos fatores, tais como: temperatura, gradiente de pressão,

salinidade da água e a concentração de asfaltenos presentes no petróleo (NIKOLOV *et al.*, 1995 e BREEN *et al.*, 1996).

Os gráficos apresentados nesta seção representam a pressão interfacial de equilíbrio (tensão final menos a tensão inicial) versus a razão entre a área final e a área inicial. Segundo YARRANTON *et al.*, (2007) a dinâmica da pressão interfacial não é uma propriedade termodinâmica mas sim uma medida da tensão interfacial do filme adequada as interações dos asfaltenos na interface do filme; essas interações podem ser mais relevantes para a estabilidade da emulsão ao longo do tempo.

No trabalho de YARRANTON *et al.* (2007), o estudo focou no teste de compressão sobre o volume de gota gerado de heptol em diversas proporções de solventes e concentrações de asfaltenos. Na Figura 38, os dados do trabalho de YARRANTON *et al.* (2007) são apresentados junto com os dados do presente trabalho, cabe resaltar que YARRANTON *et al.* (2007) trabalharam com heptol (50:50) e com concentração de 1kg/m^3 de asfaltenos sob água a 23°C , enquanto no presente estudo utilizou-se uma amostra contendo 4% m/m de asfaltenos. A concentração menor de compostos (ou seja, 0,1% m/m), apresentou uma maior tensão interfacial.

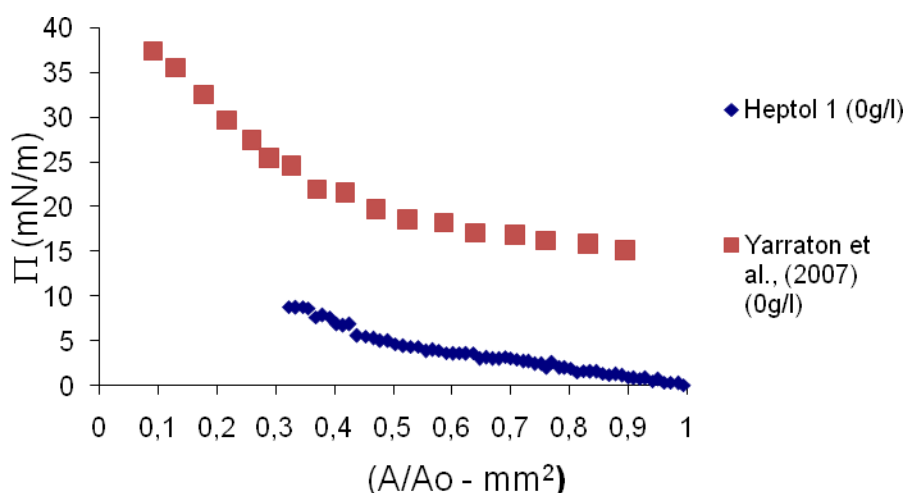


Figura 38: Π ($\gamma - \gamma_0$) em função do quociente entre a área final e a área inicial, fase aquosa com 0g/l.

O resultado para o heptol na solução aquosa com concentração salina de 25g/l percebe-se que o valor da tensão foi maior que o teste com 0g/l, influenciado pela concentração de sal da fase aquosa.

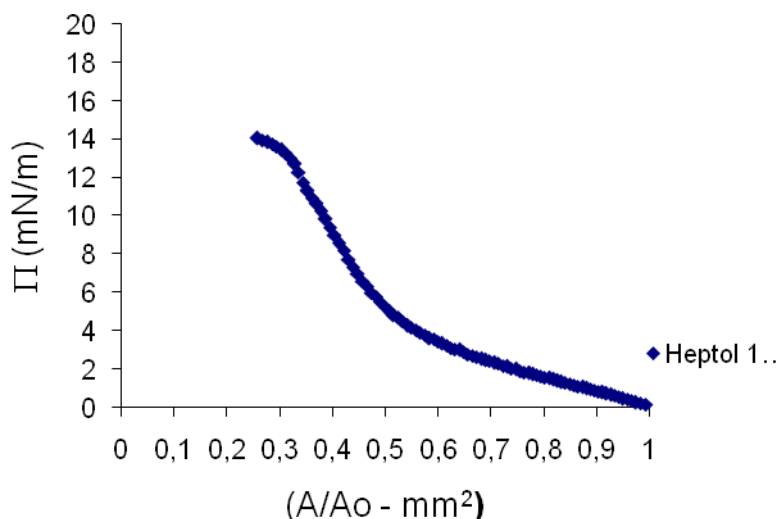


Figura 39: Π ($\gamma - \gamma_0$) em função do quociente entre a área final e a área inicial, fase aquosa com 25g/l.

O resultado da correlação entre a diferença entre as tensões e o quociente entre a área inicial e área final, no heptol na fase aquosa com 50g/l de NaCl, apresentou a maior queda de tensão em comparação aos gráficos anteriormente apresentados, motivado pela sua maior concentração salina em relação aos testes anteriores.

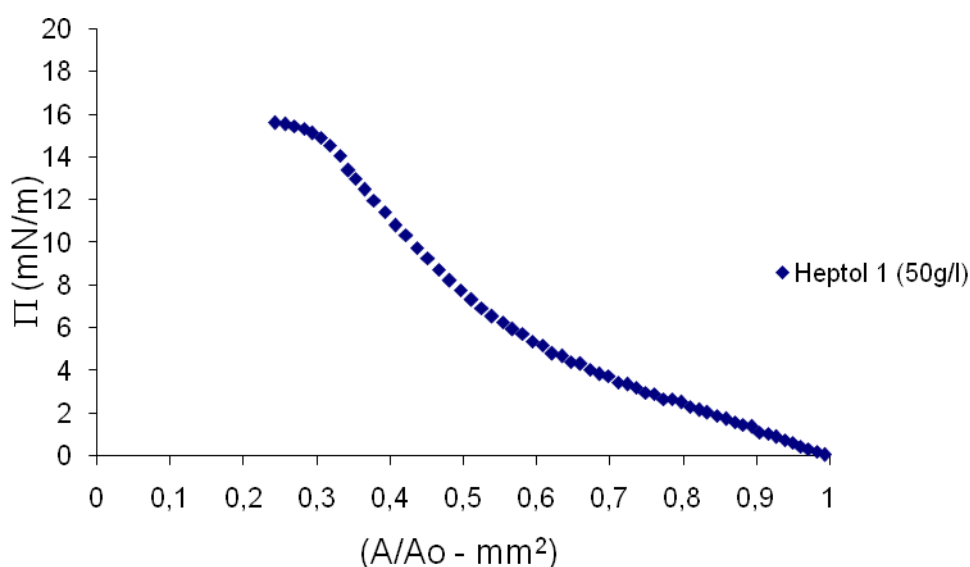


Figura 40: Π ($\gamma - \gamma_0$) em função do quociente entre a área final e a área inicial, fase aquosa com 50g/l.

Alguns autores enfatizam a importância da dinâmica de relaxamento para a estabilização da interface entre líquidos (FRUHNER *et al.* 2000; BOS *et al.*, 2001; RODRIGUEZ *et al.*, 2008; GEORGIEVA (2009). Isto implica uma caracterização de viscoelasticidade interfacial em uma ampla gama de frequências. Segundo FREER *et al.*, 2004 asfaltenos criam uma película elástica, porque eles adsorvem irreversivelmente em água / hidrocarboneto na sua interface. Uma vez que os asfaltenos são presos na interface, um filme de asfalto vai resistir à compressão e à deformação. Isotermas de pressão de superfície são gráficos da pressão de superfície de equilíbrio versus a razão entre área comprimida e área original. As Figuras 38, 39 e 40 ilustram as isotermas de pressão de superfície obtidas neste trabalho, e confirmam que a compressibilidade dos filmes diminui drasticamente quando a área da película é reduzida (ESE *et al.*, 1998; MOHAMMED *et al.*, 1993; ASKE *et al.*, 2002).

Nos testes realizados de compressão a frequência utilizada foi constante e igual a 2 Hz. Na Figura 41 apresentam-se os resultados dos testes de compressão realizados no sistema modelo (heptol) nas salmouras de concentrações (0g/l, 25 g/l e 50g/l). Observa-se na Figura 41 que a diferença entre as tensões final e inicial Π ($\gamma - \gamma_0$) apresenta um maior valor quando foi realizado o teste na maior concentração de salmoura (50g/l).

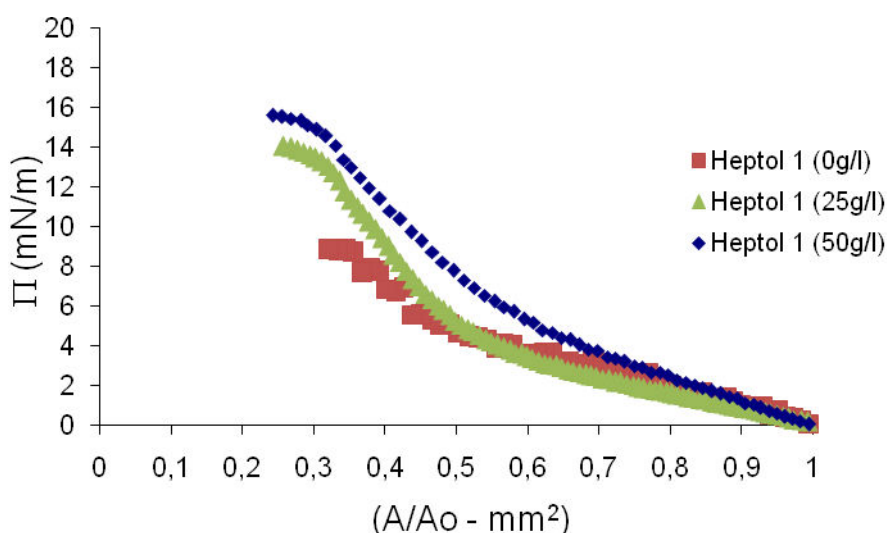


Figura 41: Π ($\gamma - \gamma_0$) em função do quociente entre a área final e a área inicial, fase aquosa com as concentrações de salmoura (0g/l, 25g/l e 50g/l).

4.7 Testes de expansão da gota.

Segundo estudos de BANCROFT (1913), a estabilidade de qualquer emulsão é em grande parte afetada pela natureza da camada adsorvida e da estabilidade da película que é muito dependente dos agentes tensoativos de adsorção e propriedades interfaciais reológicas, tais como: a elasticidade, gradientes de tensão interfacial e viscosidade interfacial. Segundo GEORGIEVA (2009), embora o conceito de elasticidade do filme interfacial seja bastante antigo e com importante papel no que diz respeito à estabilidade do filme interfacial, poucas medições podem ser encontradas na literatura e pouco se sabe sobre os seus valores reais. Nenhuma correlação detalhada já foi feita entre a elasticidade e estabilidade da película de espumas ou propriedades viscoelásticas na interface óleo/água e estabilidade da emulsão.

O teste de expansão da gota tem como finalidade estudar o comportamento do filme interfacial sob alta frequência, o qual é expandido e pode-se medir o módulo elástico e viscoso, traçando um perfil do heptol em estudo.

As medidas do módulo dilatacional interfacial com seus componentes (o módulo elástico e viscoso) foram obtidas gerando-se uma gota do tensiômetro TECLIS-IT Concept, imersa em água miliq. Com tempo de resposta curto obtido submetendo à gota numa expansão rápida aliada à monitoração do perfil da gota através do software *Wdrop for windows* (Fabricante: Teclis, versão Nº 9.1.2.0), o teste permite avaliar o comportamento puramente elástico do filme interfacial, já que a rapidez da expansão minimiza as perdas viscosas.

Durante esta expansão, o volume da gota gera um aumento da área superficial da gota levando sua área inicial para um valor de área final maior do que a inicial, conforme pode ser observado nas Figuras 42-47. O aumento de área diminui a concentração de moléculas de tensoativos (asfaltenos) na superfície da gota, aumentando assim a tensão interfacial do filme. Após esse comportamento inicial existe a adsorção de moléculas a partir do volume gerado pela expansão, promovendo a diminuição gradativa da tensão interfacial até que este volte ao seu valor de equilíbrio.

Nos testes realizados neste trabalho, o volume inicial da gota para os testes de expansão foi de $13,68 \text{ mm}^3$ com uma área aproximada de $25,83 \text{ mm}^2$. Serão apresentados os resultados do cálculo de tensão com expansão de área com variação da área inicial nas porcentagens de 1 a 6%, comparando as concentrações de salinidade (0, 25 e 50g/l) sobre a mesma porcentagem de expansão. Os gráficos foram plotados relacionando a área e tensão em função do tempo da expansão que na maioria dos experimentos foi de 1800s o início da expansão.

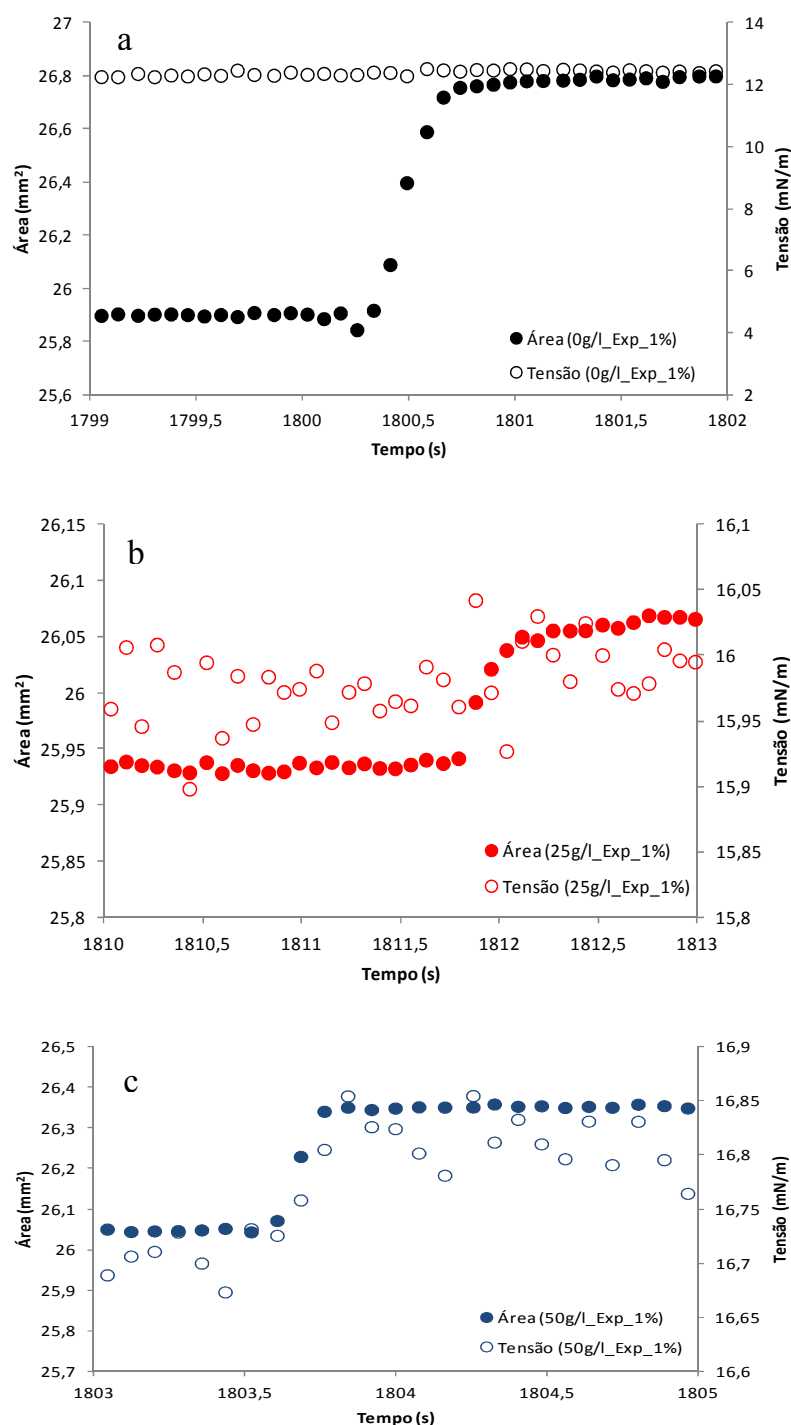
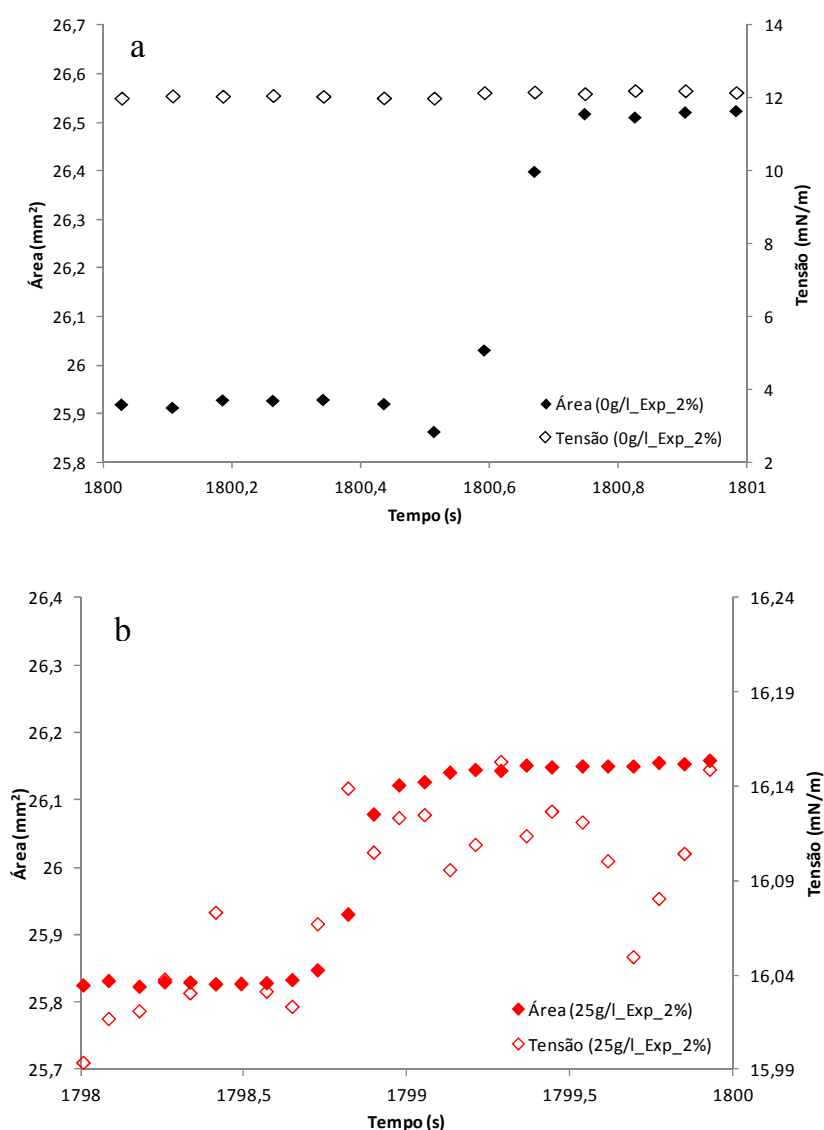


Figura 42: Gráficos comparativos do valor da tensão para expansão de 1%.

Na Figura 42 são apresentados os gráficos do processo de expansão de área com variação na porcentagem de 1%. As concentrações apresentam diferenças entre a tensão inicial e final, mas na Figura 42a essa diferença é suave. Na Figura 42 b e c a tensão possui uma variação em seu valor inicial até o valor final.

Na Figura 43 os gráficos a, b e c apresentam o resultado da expansão numa porcentagem de 2%, ou seja, no momento da expansão da gota a área e o volume possuem um valor de área com um acréscimo em relação ao volume inicial, mas o que pode ser destacado na Figura 43 é o gráfico b que apresenta uma certa variação da tensão em função do tempo, já no gráfico c o perfil de tensão possui um pequeno intervalo de variação.



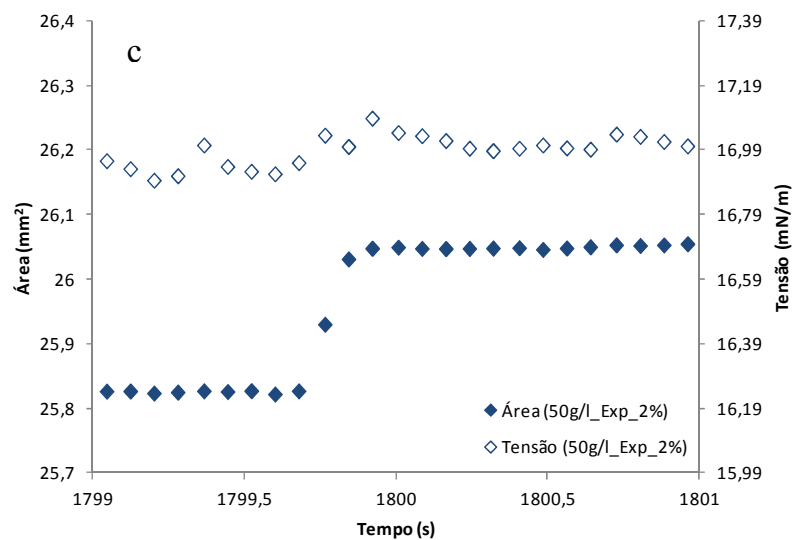
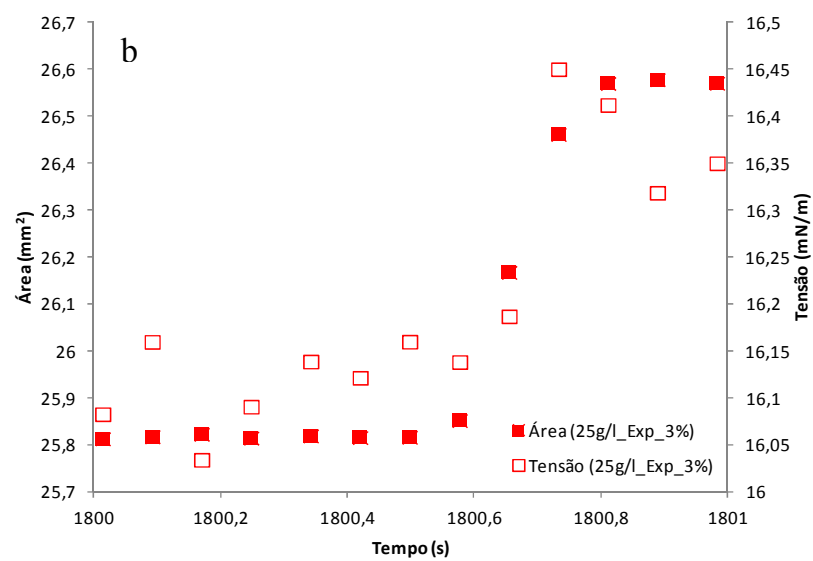
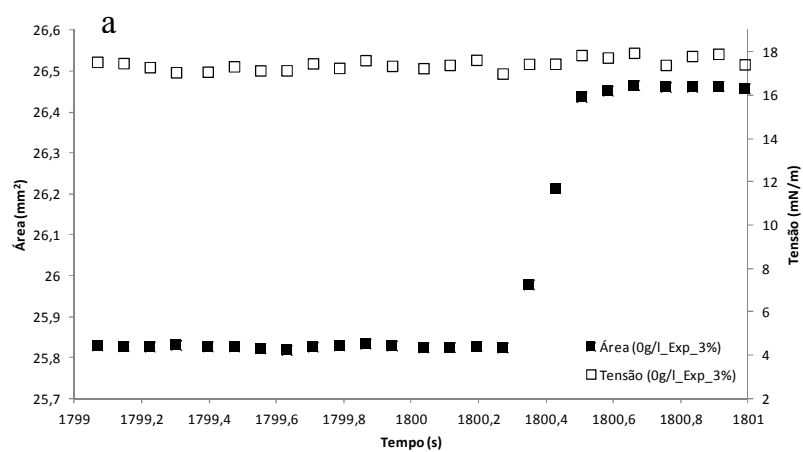


Figura 43: Gráficos comparativos do valor da tensão para expansão de 2%.



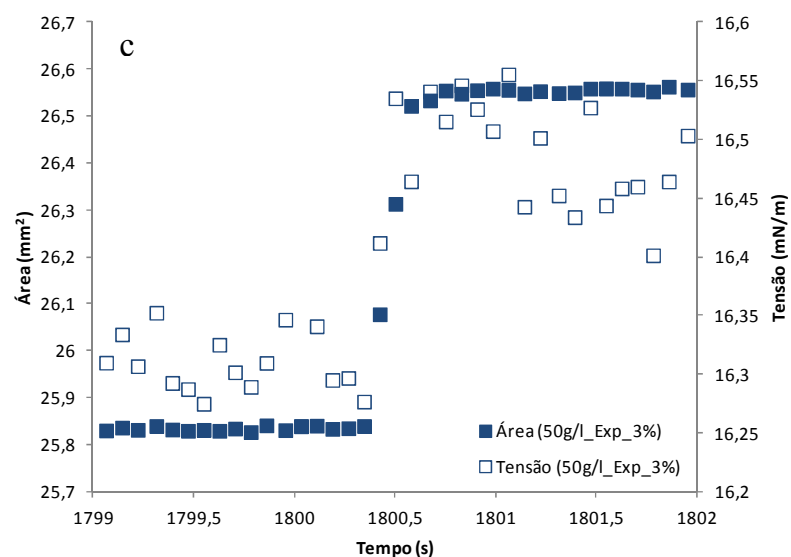
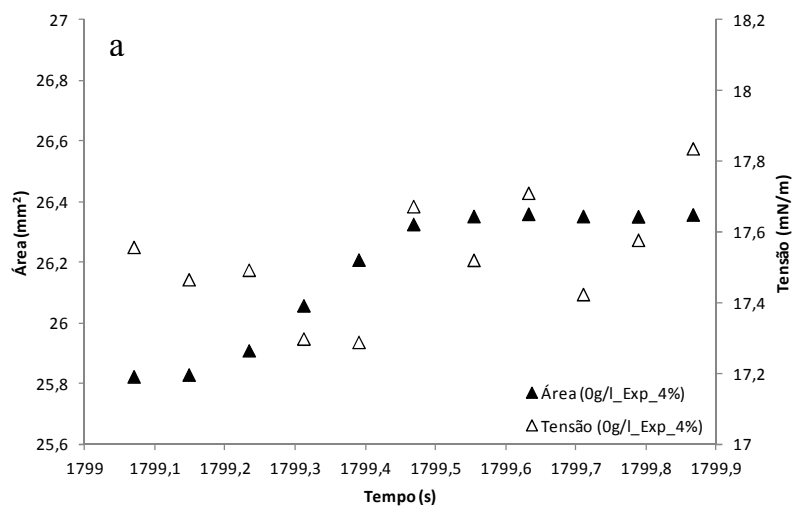


Figura 44: Gráficos comparativos do valor da tensão para expansão de 3%

Quando foi realizada a expansão do volume da gota na proporção de 3%, a Figura 44 b apresentou uma variação de tensão baseado num intervalo 16,05 (mN/m) a 16,55 (mN/m), relativa ao aumento da expansão do volume da gota.



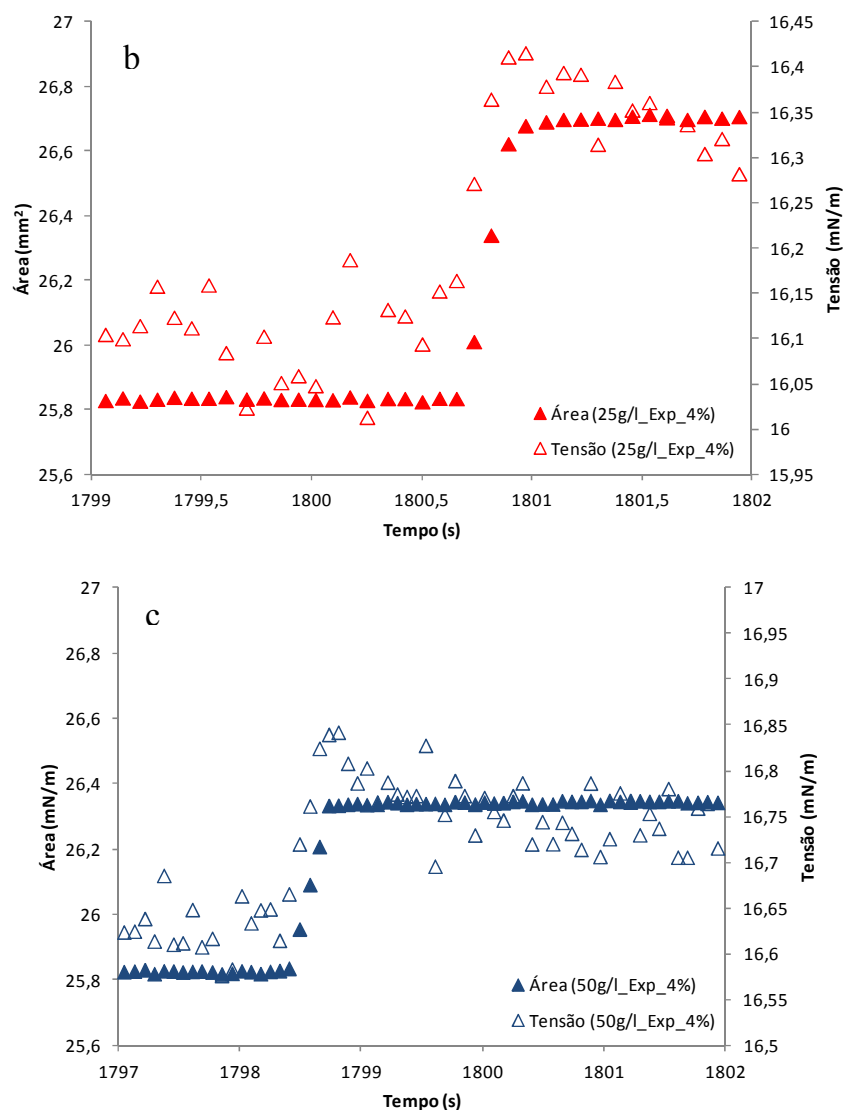


Figura 45: Gráficos comparativos do valor da tensão para expansão de 4%.

Na Figura 45 a expansão teve uma proporção de 4% do volume da gota. Neste experimento, nos Gráficos **a**, **b** e **c** a variação apresenta um ruído nos resultados mostrando que no processo de expansão a reorganização dos asfaltenos na interface influencia o valor tensão interfacial.

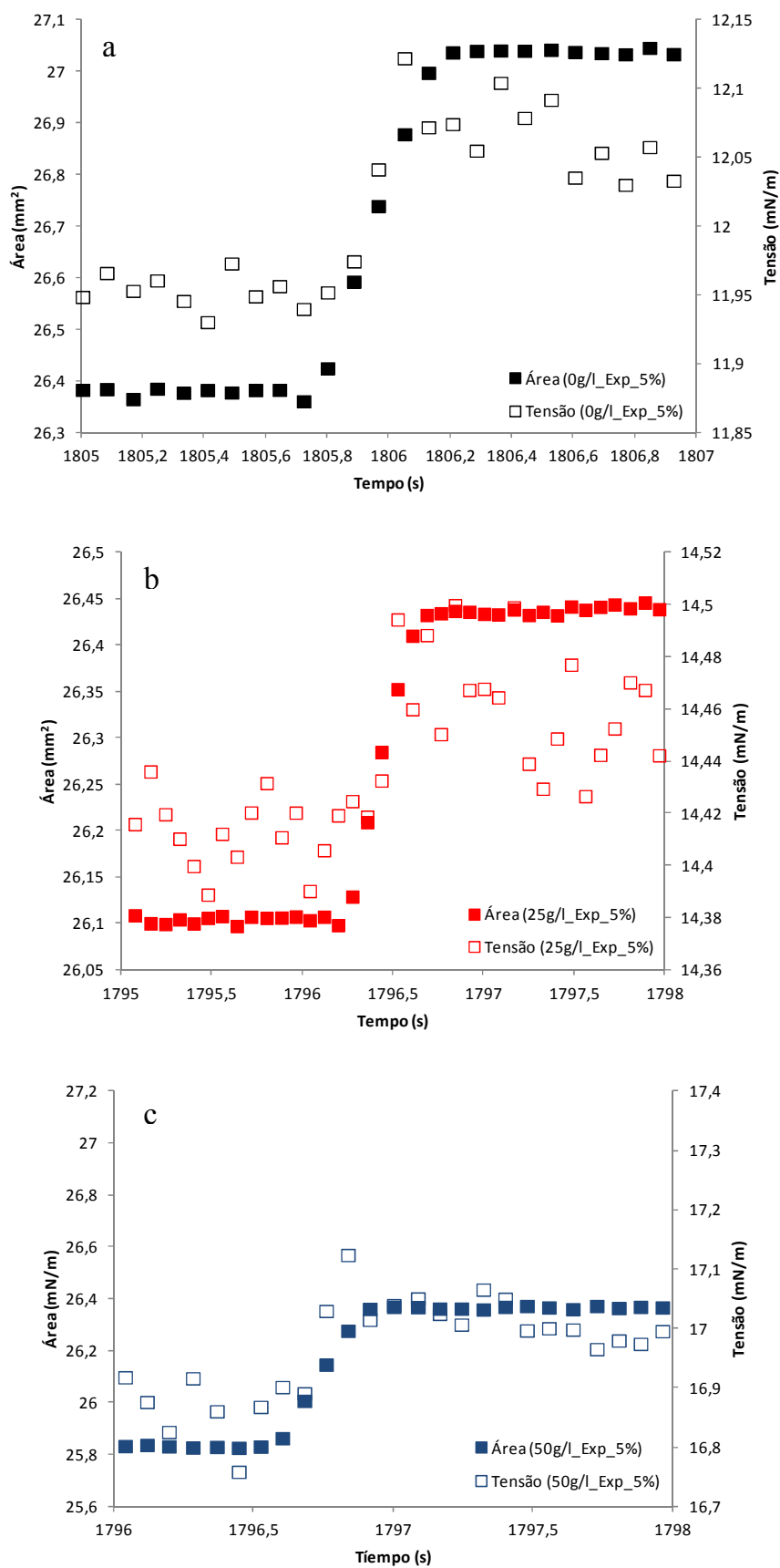
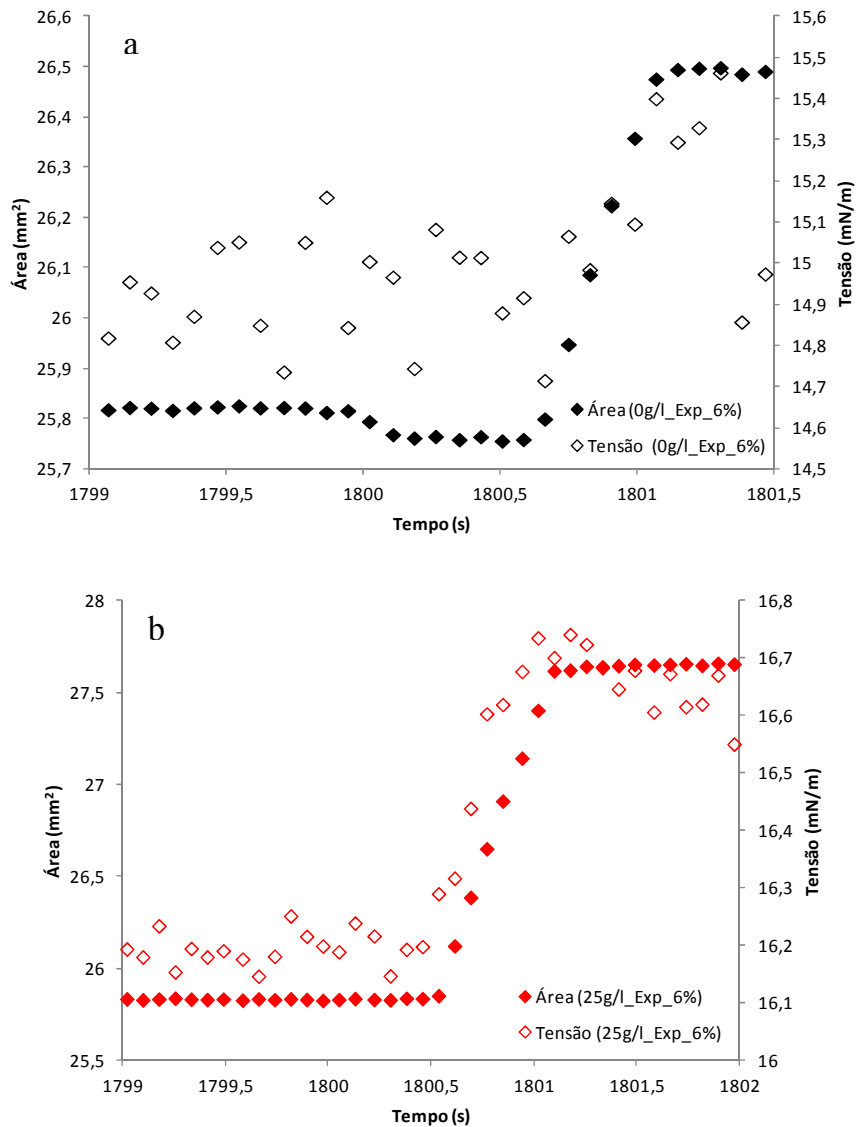


Figura 46: Gráficos comparativos do valor da tensão para expansão de 5%.

No Figura 46c, a variação da tensão acompanhou a variação da área da gota. Percebe-se que a variação de tensão não apresenta uma relação direta com a expansão. Essa constatação pode ser verificada na Figura 47 a, b e c com a expansão de 6% do volume da gota cujos resultados da tensão possuem baixo valores de variação, o que não ocorreu, por exemplo, com a expansão de 3%.



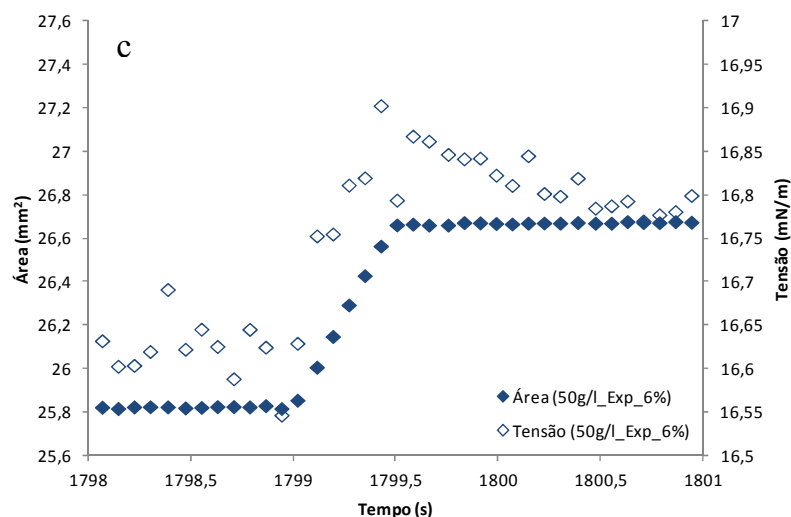


Figura 47: Gráficos comparativos do valor da tensão para expansão de 6%.

4.7.1 Cálculo do Módulo Dilatacional Interfacial via Teste de Expansão.

A partir dos testes de expansão exibidos anteriormente, foram avaliados os módulos dilatacionais interfaciais dos sistemas Heptol-asfaltenos/salmoura (0, 25 e 50 g/l) utilizando um procedimento disponível em GEORGIEVA (2009). O procedimento baseia-se na avaliação empírica do módulo dilatacional considerando $\epsilon = \frac{d\gamma}{d \ln A}$. Assim, o módulo pode ser obtido experimentalmente a partir da tangente do gráfico de tensão interfacial final versus $\ln(A_f/A_o)$. A partir de diferentes expansões (1% a 6%) é possível variar o valor de $\ln(A_f/A_o)$ e as respectivas tensões interfaciais resultantes, obtendo-se assim a tangente da reta obtida pelo ajuste, que corresponde a uma estimativa do módulo dilatacional interfacial sob alta frequência (período tendendo a zero). A grande vantagem da obtenção experimental do módulo dilatacional via teste de expansão reside na possibilidade de se estimar esta propriedade dentro de um intervalo de tempo curto, minimizando-se assim efeitos temporais, tais como efeitos viscosos, adsorção, reorganização das espécies. Neste caso, o módulo dilatacional reflete a resposta puramente elástica da interface. As estimativas através desta metodologia podem ser comparadas com os valores do módulo dilatacional obtidos através de testes oscilatórios.

A Figura 48 apresenta os melhores ajustes das curvas de tensão final versus $\ln(A_f/A_o)$. Para construção do gráfico foram considerados valores médios dos primeiros cinco pontos de

tensão e área obtidos após cada expansão. Verificam-se na figura os elevados valores de tensão final em função da salinidade. Efeito semelhante foi verificado no teste de compressão exibido na Figura 41, indicando assim que os efeitos da salinidade sobre a resistência do filme de asfaltenos independem do modo de deformação da superfície (expansão/compressão).

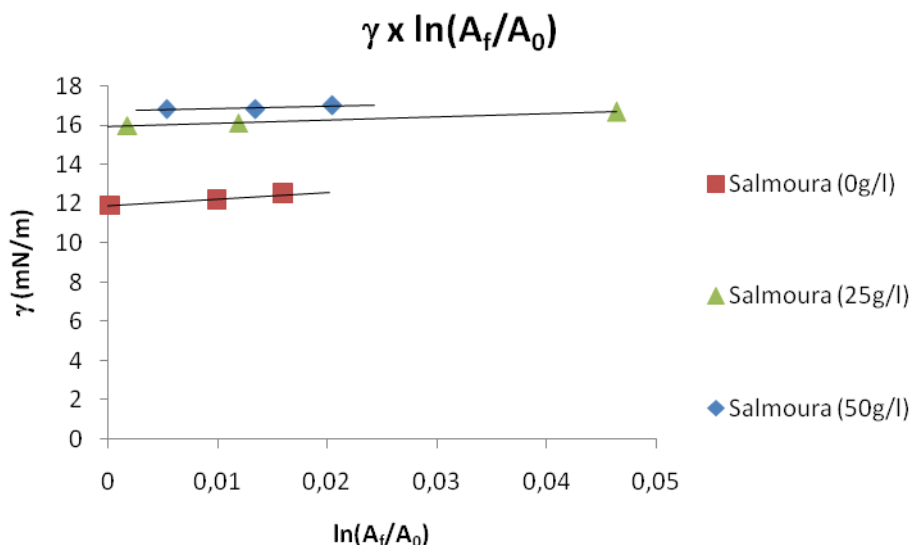


Figura 48: Ajustes das curvas de tensão interfacial final versus $\ln(A_f/A_0)$.

A Tabela 12 resume os valores de módulo dilatacional obtidos via teste de expansão. Para fins de comparação, são exibidos também os módulos dilatacionais obtidos via teste oscilatório, extrapolados para tempo igual a zero. Foi realizada uma análise estatística utilizando o procedimento da GEORGIEVA (2009), baseado no cálculo experimental do módulo dilatacional interfacial via Equação 16. Cabe destacar que foram considerados os valores médios dos cinco primeiros pontos de área (A) e tensão (γ) após cada expansão (conforme testes descritos da Figura 42 até Figura 47). Observa-se a superioridade dos módulos obtidos via teste de expansão, sobretudo para sistema isento de sais. Esta superioridade é esperada tendo em vista que o módulo obtido no teste de expansão reflete a resposta puramente elástica do filme interfacial, portanto, isenta de efeitos de adsorção ou reorganização das espécies tensoativas (asfaltenos). Entretanto, a presença de sal interfere na resposta do filme, devido a possíveis barreiras eletrostáticas que retardam a consolidação do filme interfacial (GEORGIEVA et al., 2009).

Tabela 12: Quadro comparativo entre o módulo dilatacional calculado na oscilação e expansão

Salmoura	E* (mN/m)	E**(mN/m)
0 g/l	8,61	33
25 g/l	10,66	15
50 g/l	11,34	13

*Módulo obtido por teste de oscilação;**Módulo obtido por teste de expansão.

Capítulo 5

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, utilizou-se a técnica de tensiometria da gota pendente para avaliação do comportamento interfacial de asfaltenos extraídos de um petróleo pesado nacional. A partir de um sistema modelo constituído de heptol (heptano/tolueno), asfaltenos e salmouras, o estudo focalizou a avaliação do módulo dilatacional interfacial sob diferentes condições, evidenciando a importância do tensoativo natural do petróleo, o asfaleno, na formação de filmes interfaciais elásticos, filmes estes que requerem especial atenção da indústria de petróleo no âmbito dos processos de separação de emulsões água-óleo.

Para uma melhor compreensão das propriedades viscoelásticas de emulsões de petróleo foram realizados testes interfaciais com sistemas modelo no intuito de analisar o que acontece com o filme interfacial durante a compressão e expansão do volume de uma gota de óleo (heptol/asfaleno) em uma fase aquosa sob três concentrações distintas de NaCl (0, 25 e 50 g/l) água..

Os testes realizados foram determinação da Tensão em 24 horas com oscilação a cada hora, testes para determinação do módulo dilatacional interfacial, testes de compressão e expansão do volume da gota e foi realizado um estudo comparativo entre o módulo dilatacional interfacial obtido via testes oscilatórios e os módulos obtidos pelos testes de expansão. Nos testes de 24 horas com oscilação foram adotadas três concentrações de NaCl nas salmouras (0, 25 e 50g/l). As curvas de tensão obtidas foram ajustadas através do modelo bi-exponencial, o qual depende dos tempos característicos de difusão e de reorganização do filme interfacial. As estimativas destes tempos característicos indicaram que a etapa de difusão de asfaltenos até a interface A/O não é influenciada pela salinidade da fase aquosa. Entretanto, a adição de sal incrementa o tempo de reorganização dos asfaltenos na interface.

Os resultados apresentados nos testes para obtenção do modulo dilatacional interfacial apresentam um comportamento diferenciado no Heptol-asfaltenos/salmoura (25g/l) em relação aos módulos das salmouras (0 e 50g/l), o que é refletido nos resultados de seus componentes elástico e viscoso. Contudo, devido à semelhança das viscosidades das amostras, os valores de E'' (parte viscosa do modulo dilatacional interfacial) não apresentaram um desvio muito grande entre as salmouras testadas (0, 25 e 50g/l). De modo geral, observa-

se a importância da componente elástica sobre a componente viscosa para as três salmouras estudadas, confirmando assim o efeito dos asfaltenos na obtenção de filmes elásticos e rígidos.

No processo de compressão da gota os resultados apresentados são expressivos conforme a literatura, demonstrando que o aumento abrupto da tensão está diretamente relacionado a redução da área superficial da gota, o que foi reproduzido nos testes para todas as salmouras (0, 25 e 50g/l). Nos testes de expansão do filme interfacial, foram efetuadas expansões da área superficial da gota em um intervalo de 1% a 6% para avaliar o comportamento da tensão em função do volume da gota e suas principais contribuições na resposta elástica do filme interfacial. Apesar de alguns ruídos nas medidas, foi possível inferir como a expansão da área da gota influencia na tensão interfacial. A partir de um método de ajuste dos dados experimentais, estimou-se o módulo dilatacional puramente elástico do teste de expansão para as três salmouras. Tal módulo dilatacional corresponde ao módulo obtido para oscilação de frequência infinita (período zero), condição esta que minimiza eventuais efeitos viscosos ou temporais. Com os resultados do módulo interfacial foi possível realizar um teste comparativo entre os módulos obtidos no processo de expansão e os módulos obtidos no teste oscilatório (extrapolado para $t = 0$). Para as salmouras com 25 e 50 g/l, os valores dos módulos não diferem muito, indicando que o procedimento de extrapolação adotado com os dados oscilatórios pode fornecer resultados aproximados aos testes de expansão rápida do filme. Por outro lado, na ausência de sais, observa-se acentuado aumento da rigidez do filme interfacial no teste de expansão (frente ao teste oscilatório) e em relação aos sistemas com sal. Acredita-se que a presença de eletrólitos produza uma camada que retarda as interações eletrostáticas de longo alcance, causando um aumento do tempo necessário para se observar a consolidação do filme interfacial.

Perspectivas para a continuação deste trabalho são inúmeras, incluindo a realização de um estudo da influência da temperatura sobre o sistema modelo, analisando o comportamento interfacial entre a fase contínua e dispersa e variando-se as concentrações, de asfaltenos. É possível também avaliar o comportamento interfacial de asfaltenos de diferentes origens (de outros petróleos) e efetuar comparações ao petróleo estudado neste trabalho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. **Physical Chemistry of Surface**. 6 th. Ed. New York: Wiley-Interscience, pp. 39-41, 1997.
- ANASTASIADIS, S. H., CHEN, J. K., KOBERSTEIN, J. G., SIEGEL, A. F., SOHN, J. E., and EMERSON, J. A., Journal Colloid Interface Science. 119, 55 (1987).
- ANDREAS, J. M., HAUSER, E. A., and TUCKER, W. B., J. Physicochem. Chemical. 42, Into the dynamical properties of adsorbed layers, as such 1001 (1938)
- ASTM D-6560, 2000. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products.
- ASKE N., ORR R., SJOBLÖM J., J. Dispersion Science. Technol. 23 (2002) 809.
- ASKE, Narve, ORR, Robert, SJÖBLÖM, Johan, KALLEVIK, Harald, and ØYE, Gisle. Interfacial Properties of Water–Crude Oil Systems Using the Oscillating Pendant Drop. Correlations to Asphaltene Solubility by Near Infrared Spectroscopy. Journal of dispersion science and technology, Vol. 25, No. 3, pp. 263–275, 2004.
- BABAK, V.G.; DESBRIERES, J.; TIKHONOV, V. E. Dynamic surface tension and dilatational viscoelasticity of adsorption layer of a hydrophobically modified chitosan. Colloids Surface A, v. 255, p. 119-130, 2005.
- BANCROFT, W. D. Theory of Emulsification. V. J. Phys. Chem. 17, pp 501 519, 1913.
- BASHFORTH, S., ADDAMS, J. C.: An attempt to test the Theory of Capillary Action, Cambridge University Press and Deighton, Bell and Co, London 1882.
- BENJAMINS, J. and F.V. VADER, "The Determination of the Surface Shear Properties of Adsorbed Protein Layers," Colloids and Surfaces, 1992, 65 (2-3): p. 161-174.
- BENJAMINS, J.; CAGNA, A.; REYNDERS, Lucassen- E.H. Viscoelastic properties of triacylglycerol/water interfaces covered by proteins. Colloids Surface A: Physicochem. Eng. Aspects 114, pp 245–254, 1996.
- BOS, M. A.; VAN Vliet, T. Adv. Colloid Interface Science. 2001, 91, 437.

- BREEN, P.J. WASAN, D. KIM, Y. NIKOLOV, AD. SHETTY, CS. In: Sjöblom, ed. Emulsions and Emulsion Stability. New York: Marcel Dekker, pp 237—286, 1996.
- BRUCKENSTEIN, S., Ed.; Electrochemical Society: Princeton, NJ, 1980, p 115.
- CHENG, P., LI, D., BORUVKA, L., ROTENBERG, Y., and NEUMANN, A. W., Colloids Surf. 43, 151 (1990).
- CICCIARELLI, B. A., HATTON, T. A., SMITH, K. A. Dynamic Surface Tension Behavior in a Photoresponsive Surfactant System, Langmuir 23, 4753 – 4764, 2007.
- COUTINHO, R. C. C. Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
- CUNHA, Roberto Eugenio Pontes. **Modelagem Matemática da Separação gravitacional de Emulsões de Petróleo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju – Sergipe, 2007.
- DEMARQUETTE, N. R., KAMAL, M. R. Comparação entre o método da gota pendente e o método da gota girante para medida da tensão interfacial entre polímeros. Ciência e Tecnologia, 1997.
- DESHMUKH, R. R.; BHAT, N. V. The mechanism of adhesion and printability of plasma processed PET films. Mater. Res. Innovations., volume 7, páginas 283 – 290, 2003.
- EDWARDS, D. BRENNER, H. WASAN, DT. Interfacial Transport Processes and Rheology. Boston: Butterworth-Heinemann, 1991, pp 1—558.
- ELEY, D. D.; HEY, M. J.; LEE, M. A. Rheological Studies of Asphaltene Films Adsorbed at the Oil/Water Interface. Colloids Surf. 1987, 24, 173.
- EOW, J. S.; GHADIRI, M.; SHARIF, A. O.; WILLIAMS, T. J. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplets in Oil: a Review of the Current Understanding, *Chemical Engineering Journal*, 84, p. 173-192, 2001.
- EOW, J. S. and GHADIRI, M. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplet in Oil: a Review of the Technology, *Chemical Engineering Journal*, 85, p. 357-368, 2002.
- ESE, M.-H.; KILPATRICK, P. K. Stabilization of water-in-oil emulsions by naphthenic acids and their salts: Model compounds, role of pH, and soap: acid ratio, J. Dispers. Science. Technol., v. 25, p. 253-261, 2004.

- ESE M.-H., YANG X., SJOBLÖM J., Colloid Polym. Sci. 276 (1998) 800.
- FAOUR, G., GRIMALDI, M., RICHOU, J., and BOIS, A. Real-Time Pendant Drop Tensiometer Using Image Processing with Interfacial Area and Interfacial Tension Control Capabilities. Journal of colloid and interface science 181, 385–392 (1996).
- FREER E.M., RADKE C.J., ADHES J.. 80 (2004) 481.
- FINGAS, M., FIELDHOUSE, B., Studies of the formation process of water-in-oil emulsions
Emergencies Science and Technology Division, Environmental Technology Centre,
Environment Canada, 3439 River Road, Ottawa, Ont., Canada K1A 0H3. 2003.
- FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C.
C.; SANTOS, A. F. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the
Microwave Desemulsification of Crude Oil Emulsions, Energy & Fuels, v. 21 (3), p.
1358-1464, 2007.
- FRANCO, Z. A.; TAVARES, A. F. C.; GONZÁLES, G.; DIBAI, A. J. V.; PORTO, J. H. S.
Emulsões e Borrás (Parte I): Teoria da Formação e Quebra das emulsões, Boletim
Técnico Petrobras, 31(2), p. 95-103, 1988.
- FRUHNER, H.; WÄNTKE, K. D.; LUNKENHEIMER, K. Colloids Surf., A 2000, 162,
193.
- GEORGIEVA D. Rheology D'Interface Et Sa Relation Avec Stabilité Des Mousses Et Des
Emulsions. Tese de Doutorado, Universidade Paris, 2009.
- GERISCHER, H.; WILLIG, F., DAVISON, A In Topics in Current Chemistry. Ed.; Springer:
New York, 1976; pp 61, 31.
- GERISCHER, H.; SPITLER, M. T.; WILLIG, F. In Electrode Processes 1979;
- GIRAULT, H. H., SHIFFRIN, D. J., and SMITH, B. D. V., J Journal Electroanal. Chem. 137,
207 (1982).
- GIRAULT, H. H., SHIFFRIN, D. J., and SMITH, B. D. V., Journal. Colloid Interface
Science. 101, 257 (1984) .
- HARTLAND, S., and HARTLEY, R. W., “Axisymmetric Fluid–Liquid Interfaces.”
Elsevier, Amsterdam/New York, 1976.

- HAVRE, T. E. and SJÖBLOM, J. Emulsion Stabilization by means of Combined Surfactant Multilayer (D-phase) and Asphaltene Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Engineering Aspects*, 228, p. 131-142, 2003.
- JAFARI, M. MSc. Thesis. University of Calgary, Calgary, 2005.
- JENNINGS, J.W.; PALLAS, N.R., *Langmuir*, v. 4, p. 959-967, 1988.
- LAARHOVEN, VAN, P. J.; AARTS, E. H. *Simulated Annealing, Theory and Applications*. Ed. Kluwer Academic Publisher: Dordrecht, The Netherlands, 1987.
- JERIBI, M. ASSAD, B. LANGEVIN, D., A., HENAUT, I., ARGILLIER, J. F. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science* 256, pp. 268–272, 2002.
- LAPLACE, P. S., **Mécanique Céleste**, supplement du livre 10, 1806.
- LIGGIERI, L., RAVERA, F., and PASSERONE, A., *Journal Colloid Interface Science*. 169(1), pp. 226, 1995.
- LIN, S. Y., MCKEIGUE, K., and MALDARELLI, C., *Langmuir* 7, pp.1055, 1991.
- LIN, S. Y., and HWANG, H. F., *Langmuir* 10, 4703 (1994).
- LEÓN, O.; ROGEL, E.; CONTRERAS, E. Amphiphile Adsorption on Asphaltenes Particles: Adsorption Isotherms and Asphaltene Stabilization. *Colloids Surface, A*, v. 189, n.1-3, p. 123-130, 2001.
- LEÓN, O.; ROGEL, E.; ESPIDEL, J.; TORRES, G. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. *Energy Fuels*, v.14, n. 1, p.6-10, 2000.
- LEVICH, V. G. **Physicochemical Hydrodynamics**, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New York, 1962.
- KAKIUCHI, T., NAKANISHI, M., and SENDA, M., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 61, 1845 (1988).
- KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L. Aggregation and Solubility Behavior of Asphaltenes and Their Subfractions. *Journal Colloid Interface Science.*, v. 267, n. 1, p.178-193, 2003.
- KOKAL, S. Crude Oil Emulsion: A State-Of-the-Art Review, SPE Annual Technical Conference and exhibition, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.

- MANSOORI, G. A.; PRIYANTO, S.; SUWONO, A; Measurement of Property Relationships of Nano-Structure Micelles and Coacervates of Asphaltene in a Pure Solvent. Chemistry Engineering Science. v. 56, n. 24, p. 6933-6939, 2001.
- MAKIEVSKI, A.V., MILLER, R., CZICHOCKI, G., FAINER V.B., Colloids Surfaces A 133 (1998) 313 - 326
- MASSAMBANI, O. Microfísica da Precipitação – Interação Dinâmica entre Gotículas, Departamento de Ciências Atmosféricas IAG-USP-Pós-Graduação, 2006.
- MCLEAN, J.D.; KILPATRICK P.K.; Effects of asphaltene aggregation in model heptane-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions; Journal of colloid and interface science, 196, p. 23-34, 1997.
- MOHAMMED, R. A., BAILEY, A. I., LUCKHAM, P. F., TAYLOR, S. E. Dewatering of crude oil emulsions. C & S and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 80 (1993) 237-242.
- MOHAMED, A. M. O.; EL GAMAL, M.; ZEKRI, A. Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs, J. Pet. Sci. Eng., v. 40, p. 177-188, 2003.
- MULLINS, O. C.; GROENZIN, H.; BUCH, L.; GONZALEZ, E. B.; ANDERSEN, S. I.; GALEANA, C. L. Molecular Size of Asphaltene Fractions Obtained from Residuum Hydrotreatment. Fuel, v. 82, n. 9, p. 1075-1084, 2003.
- MURGICH, J. RODRIGUEZ, J. ARAY, Y. Molecular Recognition and Molecular Mechanics of Micelles of Some Model Asphaltenes and Resins. Energy Fuels, v.10, n. 1, p. 68-76, 1996.
- MURGICH J. ABANERO, J. STRAUSZ, O. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from Athabasca Oil Sand. Energy Fuels, v. 13, n. 2, p. 278-286. 1999.
- NETZ, P. A.; GONZÁLES ORTEGA, G. **Fundamentos de físico-química: uma abordagem conceitual para as ciências farmacêuticas.** São Paulo: Artmed, 2002 p. 247-263.
- NIEVES, J. **Effect of Demulsifiers on the Separation of Water-In-Oil Emulsions.** Tese de Doutorado – Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss, 1987.

- NIKOLOV, AD. WASAN D. In: AT Hubbard, ed. Handbook of Surface Imaging and Visualization. Boca Raton, FL: CRC Press, 1995, pp 209—214.
- OLIVEIRA, C. B. Z. de. **Reologia de petróleo e suas emulsões do tipo a/o**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju – Sergipe, 2010.
- OLIVEIRA, I. R. de, STUDART, A. R., PILEGGI, R. G., PANDOLFELLI, V. C., **Dispersão e empacotamento de partículas - princípios e aplicações em processamento cerâmico**, Fazendo Arte Editorial, São Paulo, SP (2000).
- PALLAS, N. R., and HARISSON, Y., Colloids Surf. 43, 169 (1990).
- PATTERSON, H. T., Hu K. H. and GRINDSTAFF T. H.: J. Polymers Science, Part C, v 34, p 31 (1971).
- PATTERSON, E., and ROSS, S., Surface Science. 81, 451 (1979).
- POTEAU, S., ARGILLIER, J. F. Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil Water Interface. **Energy & Fuels**, 19, 1337 1341, 2005.
- REED, C. C. e ANDERSON, J. L. Hindered Settling of suspension at Low Reynolds number, *AIChE Journal*, 26 (5), p. 816-827, 1980.
- REYNDERS, Lucassen, E.H. Interfacial viscoelasticity in emulsions and foams. Food Struct. 1993, 12, 1–12.
- RIAZI, M.-R., Characterization and properties of petroleum fractions.1 st ed. p. cm.(ASTM manual series: MNL50), 2005.
- RODRIGUEZ Patino, J. M.; Sanchez, C. C.; RODRIGUEZ Niño, M. R. Adv. Colloid Interface Sci. 2008, 140, 95.
- ROGEL, E. Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. Energy Fuels, v. 14, n. 3, p. 566-574, 2000.
- ROSENTHAL, A. J. Journal Surfactants and interfacial phenomena. Chemistry. Volume 78, p 332-334, 2001.
- ROTENBERG, B. Y., NEUMANN, A. W., J. Colloid Interface Science. 93 169 (1983).

- SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsions: Basic Principles. In: SCHRAMM, L. L. Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry, Advanced Chemistry Series 231. Washington: ACS, p. 79-129, 1992.
- SCHRAMM, L. L., Emulsions, Foams, and Suspensions—Fundamentals and Applications, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLÉN, I.H., BRANDAL, Ø., HAVRE, T.E., SÆTHER, Ø., WESTVIK, A., JOHNSEN, E.E., KALLEVIK, H., “Our Current Understanding of Water-in-crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance”, Advances in Colloid and Interface Science, v. 100-102 pp. 399-473, 2003.
- SJÖBLOM, J.; URDAHL, O.; BORVE, K. G. N.; MINGYUAN, L.; SAETEN, J. O.; CHRISTY, A. A.; GU, T. Stabilization and Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions from the Norwegian Continental Shelf. Correlation with Model Systems. Adv. Colloid Interface Science. 1992, 41, 241.
- SJÖBLOM, J.; URDAHL, O.; HOILAND, H.; CHRISTY, A. A.; JOHANSEN, E. J. Water-in-Crude Oil Emulsions. Formation, Characterization, and Destabilization. Prog. Colloid Polym. Science. 1994, 82, 131.
- SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. Industrial and Engineering Chemistry Research, v. 41, p. 3389-3404, 2002.
- SZTUKOWSKI, D. M., and YARRANTON, H. W., Rheology of Asphaltene Toluene/Water Interfaces, Langmuir 2005, 21, 11651 - 11658.
- THOMAS, J. E. A. P, TRIGGIA, A. A; CORREIA, C. A.; VEROTTI, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V., Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 1ª Edição, Rio de Janeiro. Interciências: PETROBRAS, 2001.c
- YANG, X., VERRUTO, V. J., KILPATRICK, P. K. Dynamic Asphaltene Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oil. Energy & Fuels 2007, 21, 1343-1349

- YARRANTON, H. W.; ALBOUDWAREJ, H.; JAKHER, R. Investigation of Asphaltene Association with Vapor Pressure Osmometry and Interfacial Tension Measurements. *Industrial e Engineering Chemistry Research* v. 39, n. 8, p. 2916-2924, 2000a.
- YARRANTON H. W.; HUSSEIN H. E MASLIYAH. J. H. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. *Journal Colloid Interface Science*, v. 228, n. 1, p. 52-63, 2000b.
- VERRUTO, V. J.; LE, R. K.; KILPATRICK, P. K. Adsorption and Molecular Rearrangement of Amphoteric Species at Oil Water Interface. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 113, n. 42, p. 12, 2009.
- VONNEGUT, B., *Review of Scientific Instruments.*, V 13, p6 (1942).
- ZAPRYANOV, Z.; MALHOTRA, A. K.; ADERANGI, N.; WASAN, D. T. Emulsion Stability: An Analysis of the Effects of Bulk and Interfacial Properties On Film Mobility and Drainage Rate. *Int. Journal Multiphase Flow* 1983, 9, 105.