

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS EM
SISTEMAS ENVOLVENDO PETRÓLEO EMPREGANDO
TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE**

Autor: Douglas Rafael Mendes Alves

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, Dsc.

Prof^a. Montserrat Fortuny Heredia, Dsc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2013

DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS EM SISTEMAS
ENVOLVENDO PETRÓLEO EMPREGANDO TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE

Douglas Rafael Mendes Alves

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:



Cláudio Dariva, D.Sc.



Montserrat Fortuny Heredia, D.Sc.



César Costapinto Santana, D.Sc.



Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2006

FICHA CATALOGRÁFICA

A474d Alves, Douglas Rafael Mendes
Determinação das propriedades interfaciais em sistemas envolvendo petróleo empregando tensiometria de gota pendente. / Douglas Rafael Mendes Alves; orientadores: Cláudio Dariva , Montserrat Fortuny Heredia. – Aracaju, 2013.

71 p. : il. ;

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo). –
Universidade Tiradentes, 2013.

1. Petróleo. 2. Emulsão. 3. Estabilidade. 4. Propriedade interfaciais.
5. Processamento Primário. 6. Engenharia de processos I. Dariva, Cláudio (orient.). II. Heredia, Montserrat Fortuny (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título

CDU: 665.61:54

A Deus, família e amigos

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus que me guiou nestes dois anos de intenso estudo pela força e sabedoria que me deu.

À minha família, em especial meus pais Hélio e Rejane e minha irmã Vivian, pelo seu amor incondicional e por também me dar forças para seguir com o caminho dos estudos.

À minha namorada Thatiane pelo seu amor e apoio em todos os momentos difíceis.

Aos meus orientadores, os professores Cláudio Dariva e Montserrat Fortuny pelos ensinamentos, sugestões e paciência durante os anos de mestrado. Agradeço também ao professor Alexandre Ferreira por me fornecer suporte acerca do tema em todos os momentos que necessitei.

À Universidade Tiradentes pela oferta do curso de Pós-graduação em Engenharia de Processos.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP) e ao Núcleo de Estudos em Sistemas Colidais (Nuesc) pelo suporte físico e tecnológico para a execução do projeto.

A Petrobrás e a FAPITEC/CAPES pelo suporte financeiro para a execução do projeto.

Ao Iago e Francisco que me ajudaram nos experimentos durante o período laboratorial do mestrado.

Aos meus amigos do Mestrado, Adélia, Elisângela, César, Lucas, Denisson, Bruno, Fernando, Lays, Marcos, Roberto, Walisson, Reginaldo e em especial a Verusca, Maíra e Fabiane pelos momentos de alegria e tensão durante os períodos de disciplinas e seminários.

À todos aqueles que me deram suporte de forma direta ou indireta durante estes dois anos de pesquisa.

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 DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS EM SISTEMAS ENVOLVENDO PETRÓLEO EMPREGANDO TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE

Douglas Rafael Mendes Alves

A produção de petróleo é geralmente acompanhada por grandes quantidades de água que pode ser obtida em forma de água livre ou associada ao óleo formando emulsões, causando graves problemas nas fases do tratamento do petróleo. Atualmente, a literatura aborda alguns destes fatores de estabilização, como a viscosidade entre as fases óleo e água, a distribuição do tamanho de gotas na emulsão e a formação de um filme interfacial rígido entre as fases de água e óleo. A formação deste filme interfacial é causada pelos tensoativos naturais (em especial os asfaltenos) que, devido ao seu caráter anfifílico, adsorvem-se na interface água/óleo retardando a coalescência entre as gotas. A atuação dos tensoativos na interface pode ser mensurada e monitorada através das propriedades interfaciais da emulsão, como as medidas de compressibilidades e dos módulos dilatacionais totais, elásticos e viscosos. Neste trabalho, a técnica de tensiometria de gota pendente foi utilizada a fim de se obter as medidas das propriedades interfaciais em sistemas envolvendo petróleo brasileiro e fase aquosa contendo distintas salinidades. As propriedades interfaciais citadas são obtidas através da reologia dilatacional, em que os ensaios são conduzidos através de variações da área interfacial acompanhada por variações das medidas de tensão interfacial. Assim, as propriedades interfaciais dos sistemas com distintas salinidades e a influência do tempo de envelhecimento no filme interfacial foram investigadas com base em três metodologias distintas: os testes dinâmicos oscilatórios, testes de compressão e testes de expansão. A fim de relacionar as propriedades interfaciais com a estabilidade dos sistemas investigados, foram realizados testes de estabilidade através da separação das fases por aquecimento convencional. Este trabalho verificou, de forma qualitativa e quantitativa, a forte relação entre a salinidade da fase aquosa com estabilidade dos sistemas estudados com base nas suas propriedades interfaciais, onde os sistemas que apresentaram maiores valores das propriedades apresentaram também maior estabilidade.

Palavras-chaves: petróleo, emulsão, estabilidade, tensiometria

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 PROPERTIES IN SYSTEMS INVOLVING PETROLEUM EMPLOYING PEDANT DROP TENSIOMETRY

Douglas Rafael Mendes Alves

Oil production is usually accompanied by large amounts of water, which may be supplied in the form of free water or oil associated forming emulsions, causing serious problems in the phases of processing oil. Currently, the literature discusses some of these stabilizing factors, as viscosity between oil and water phases, the emulsion droplet size distribution and the formation of a rigid interfacial film between the oil and water phases. The formation of this interfacial film is caused by natural oil tensoactives (especially the asphaltenes) which, owing to its amphiphilic character, adsorb at the water/oil interface retarding coalescence between the droplets. The acting of the tensoactives in the interface can be measured and monitored through the emulsion interfacial properties, as the measures of compressibilities and the total, elastic and viscous dilatational modulus. In this work, the pedant drop tensiometry technique was used to obtain the interfacial properties in systems involving Brazilian oil and aqueous phase containing distinct salinities. The interfacial properties quoted are obtained by dilatational rheology, in which the experiments are conducted by varying the interfacial area accompanied by variations in interfacial tension measurements. Thus, the interfacial properties of systems with distinct salinities and the influence of aging time on interfacial film were investigated based on three different methodologies: the dynamic oscillatory tests, compression tests and expansion tests. In order to relate the interfacial properties with the stability of the investigated systems, stability tests were conducted by separation of phases by conventional heating. This work verified, qualitatively and quantitatively, the strong relationship between the salinity of the aqueous phase with stability of the studied systems based on its interfacial properties, where the systems presented higher property values also showed greater stability.

Keywords: crude oil, emulsion, stability, tensiometry

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. OBJETIVO GERAL.....	2
1.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	2
2. REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1. COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO.....	3
2.1.1. <i>Frações do Petróleo</i>	4
<i>Asfaltenos</i>	5
<i>Resinas</i>	5
<i>Compostos metálicos</i>	5
<i>Saturados e aromáticos</i>	5
2.2. EMULSÃO	6
2.2.1. <i>Tipos de emulsões</i>	8
2.2.2. <i>Características e propriedades físicas</i>	9
<i>Aparência e cor</i>	9
<i>Distribuição do diâmetro de gota</i>	9
2.2.3. <i>Filme interfacial</i>	9
2.3. PROCESSOS DE ESTABILIZAÇÃO	10
2.3.1. <i>Mecanismos de estabilização</i>	12
2.3.2. <i>Efeito da salinidade da fase aquosa</i>	12
2.4. PROCESSOS DE DESESTABILIZAÇÃO	13
2.4.1. <i>Tratamentos via eletrocoalescência e centrifugação</i>	14
2.4.2. <i>Desemulsificantes químicos</i>	14
2.4.3. <i>Tratamentos térmicos</i>	16
2.5. PROPRIEDADES REOLÓGICAS DAS EMULSÕES	16
2.5.1. <i>Tensão interfacial</i>	17
2.5.2. <i>Módulos dilatacionais interfaciais</i>	19
2.6. A TÉCNICA DA TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE	20
2.6.1. <i>Princípio da técnica</i>	24
2.6.2. <i>Principais métodos aplicados à técnica de tensiometria de gota pendente</i>	26
<i>Ensaio dinâmico em função do tempo</i>	26
<i>Ensaio de compressão</i>	27
<i>Ensaio de expansão</i>	28
2.7. ESTADO DA ARTE.....	28
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
3.1. DESCRIÇÃO DAS FASES ÓLEO E ÁGUA	32
3.1.1. <i>Determinação das densidades do petróleo e das fases salinas</i>	32
3.2. ENSAIOS DE ESTABILIDADE.....	33
3.2.1. <i>Preparo das emulsões</i>	33
3.2.2. <i>Determinação da Distribuição do Tamanho de gotas (DTG)</i>	34
3.2.3. <i>Análise do Teor de Água da Emulsão</i>	34
3.2.4. <i>Ensaio de quebra através de aquecimento convencional</i>	35
3.3. ESTUDO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS	36
3.3.1. <i>Descrição do equipamento da técnica da tensiometria de gota pendente:</i>	36
3.3.2. <i>Modo de preparo dos ensaios</i>	38
3.3.3. <i>Obtenção dos parâmetros iniciais</i>	41
3.3.4. <i>Ensaio Reológico Dilatacional</i>	42

<i>Ensaio dinâmico de 24 horas</i>	42
<i>Ensaio de compressão</i>	43
<i>Ensaio de expansão</i>	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	48
4.1. ESTUDO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS	48
4.1.1. <i>Determinação dos parâmetros Iniciais</i>	48
<i>Escolha do volume ótimo</i>	48
<i>Escolha da amplitude de oscilação</i>	51
4.1.2. <i>Ensaio dinâmico de 24 horas</i>	52
4.1.3. <i>Ensaio de compressão com diferentes tempos de envelhecimento</i>	57
4.1.4. <i>Ensaio de expansão</i>	61
4.1.5. <i>Medidas de tensão interfacial</i>	63
4.2. ESTUDO DA ESTABILIDADE DAS EMULSÕES ENVOLVENDO PETRÓLEO E SOLUÇÕES SALINAS	66
5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	69
5.1. CONCLUSÕES	69
5.2. PERSPECTIVAS	70
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA	71

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: FOTOGRAFIA MICROSCÓPICA DE UMA EMULSÃO ÁGUA/ÓLEO (KOKAL et al., 2002)	6
FIGURA 2: PRINCIPAIS TIPOS DE EMULSÃO (ADAPTADO DE SCHRAMM,2005)	8
FIGURA 3: AÇÃO DOS TENSOATIVOS NA ESTABILIZAÇÃO DAS EMULSÕES DO TIPO ÁGUA EM ÓLEO (APADTADO DE SULLIVAN et. al., 2002)	11
FIGURA 4: DEFORMAÇÃO POR CISALHAMENTO E DILATAACIONAL EM UMA INTERFACE (ADAPTADO DE BOS et. al., 2001).....	17
FIGURA 5: ATUAÇÃO DAS FORÇAS DE TENSÃO EM UMA GOTA DISPERSA EM OUTRO LÍQUIDO (ADAPTADO DE EDWARDS ET AL., 1991).....	18
FIGURA 6: GEOMETRIA DA GOTA PENDENTE (ARASHIRO E DEMARQUETTE, 1999)	23
FIGURA 7: PRINCIPAIS COMPONENTES DA TÉCNICA DE TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE ADAPTADO DE ARASHIRO E DEMARQUETTE, 1999).....	25
FIGURA 8: DIAGRAMA DA METODOLOGIA UTILIZADA NESTE TRABALHO.....	31
FIGURA 9: TUBOS GRADUADOS E AQUECIMENTO CONVENCIONAL DE BANHO-MARIA UTILIZADOS NOS TESTES DE ESTABILIDADE	36
FIGURA 10: ESQUEMA DE UM APARATO TÍPICO DA TÉCNICA DE TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE (ADAPTADO POR ASKE et. al., 2004).....	37
FIGURA 11: IMAGENS DO TENSIÔMETRO DE GOTA PENDENTE E DOS SEUS COMPONENTES DISPONÍVEL NO NÚCLEO DE SISTEMAS COLOIDAI (NUESC). A) SISTEMA TENSIÔMETRO/COMPUTADOR. B) IMAGEM PANORÂMICA DOS EQUIPAMENTOS INTERNOS DO TENSIÔMETRO. C) IMAGEM FOCALIZADA DO CONJUNTO CUBETA/SERINGA E DA CÂMERA CCD. D) CUBETA, SERINGA E AGULHA EM FORMATO DE U	38
FIGURA 12: DIAGRAMA DO MODO DE PREPARO PARA OS ENSAIOS NA TÉCNICA DA TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE.	39
FIGURA 13: I IMAGEM DAS FERRAMENTAS UTILIZADAS NO PREPARO DOS ENSAIOS DA TÉCNICA DE TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE	40
FIGURA 14: IMAGEM DE UM TÍPICO ENSAIO DINÂMICO, FORMADO PELA OSCILAÇÃO DA ÁREA INTERFACIAL (VERDE), ACOMPANHADO PELA VARIAÇÃO DA TENSÃO INTERFACIAL (VEMELHO).....	43
FIGURA 15: IMAGEM DE UMA TÍPICA OSCILAÇÃO ONDE É REALIZADO O CÁLCULO DAS TAXAS DE COMPRESSÃO	44

FIGURA 16: IMAGEM DE UM TÍPICO ENSAIO DE COMPRESSÃO, FORMADO PELA ÁREA INTERFACIAL (VERDE) E TENSÃO INTERFACIAL (VERMELHO).....	45
FIGURA 17: IMAGEM DE UM TÍPICO ENSAIO DE EXPANSÃO, FORMADO PELA ÁREA INTERFACIAL (VERDE) E TENSÃO INTERFACIAL (VERMELHO).....	47
FIGURA 18: MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL EM ENSAIOS DE 1 HORA REALIZADOS COM DISTINTOS VOLUMES DE GOTA	49
FIGURA 19: DINÂMICA DA TENSÃO INTERFACIAL PARA OS VOLUMES DE GOTA INVESTIGADOS: A) 100%, B) 80%, C) 60%, D) 40% E E) 25%.....	50
FIGURA 20: ESTUDO DA AMPLITUDE DE OSCILAÇÃO A 40° C COM TEMPO DE ENVELHECIMENTO DE 30 MINUTOS	52
FIGURA 21: COMPORTAMENTO DO MÓDULO DILATAACIONAL NAS PRIMEIRAS 5 HORAS DE ENSAIO PARA OS TRÊS SISTEMAS COM FASE AQUOSA SALINA A 40° C... 	53
FIGURA 22: COMPORTAMENTO DO MÓDULO DILATAACIONAL EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS TRÊS SISTEAS CO FASE AQUOSA SALINA A 40° C PARA O TEMPO DE 24 HORAS	53
FIGURA 23: COMPORTAMENTO DO MÓDULO DILATAACIONAL ELÁSTICO (ϵ') EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR SOLUÇÕES AQUOSAS SALINAS A 40° C.....	55
FIGURA 24: COMPORTAMENTO DO MÓDULO DILATAACIONAL VISCOSO (ϵ'') EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA OS SISTEMAS FORMADOS POR SOLUÇÕES AQUOSAS SALINAS A 40° C.....	55
FIGURA 25: EFEITO DA FREQUÊNCIA DE OSCILAÇÃO NO VALOR DO MÓDULO DILATAACIONAL TOTAL.....	56
FIGURA 26: ISOTERMAS DE COMPRESSIBILIDADE PARA ENVELHECIMENTO DO FILME INTERFACIAL DE 30 MINUTOS PARA SISTEMAS DE PETRÓLEO 1 E SOLUÇÕES SALINAS A 40° C.....	58
FIGURA 27: ISOTERMAS DE COMPRESSIBILIDADE PARA ENVELHECIMENTO DO FILME INTERFACIAL DE 12 HORAS PARA SISTEMAS DE PETRÓLEO 1 E SOLUÇÕES SALINAS A 40° C.....	60
FIGURA 28: DINÂMICA DA TENSÃO INTERFACIAL DURANTE OS ENSAIOS DE EXPANSÃO PARA O SISTEMA COM CONCENTRAÇÃO SALINA DE 0 G/L.....	61
FIGURA 29: ISOTERMAS OBTIDAS DURANTE A EXPANSÃO DA GOTA PARA OS TRÊS SISTEMAS ESTUDADOS A 40° C	62
FIGURA 30: DINÂMICA DA TENSÃO INTERFACIAL AO LONGO DO TEMPO PARA OS SISTEMAS COM DISTINTAS SALINIDADES E OS MODELOS QUE DESCREVEM O SEU COMPORTAMENTO	64

FIGURA 31: SEPARAÇÃO ENTRE AS FASES AQUOSAS COM DISTINTAS SALINIDADES ATRAVÉS DE AQUECIMENTO CONVENCIONAL A 90° C..... 67

FIGURA 32: IMAGEM REAL DA SEPARAÇÃO ENTRE AS FASES AQUOSAS DE SALINIDADE DE 250 G/L E 0 G/L ATRAVÉS DE AQUECIMENTO CONVENCIONAL A 90° C NO TEMPO DE 135 MINUTOS DE TESTE 68

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: COMPOSIÇÃO QUÍMICA DE UM PETRÓLEO TÍPICO NACIONAL (THOMAS ET AL, 2004).....	4
TABELA 2: PRINCIPAIS PROPRIEDADES DO PETRÓLEO ESTUDADO E SUAS RESPECTIVAS METODOLOGIAS PARA OBTENÇÃO DAS MEDIDAS.....	32
TABELA 3: VALORES DE DENSIDADES DO PETRÓLEO ESTUDADO E DAS FASES AQUOSAS COM DISTINTAS SALINIDADES A 20° C E 40° C	33
TABELA 4: VALORES DAS TAXAS DE COMPRESSÃO PARA OS SISTEMAS ESTUDADOS	44
TABELA 5: MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL DE 1H PARA DETERMINADOS VALORES DE VOLUME E ÁREA INTERFACIAL DA GOTA.....	49
TABELA 6: VALORES DO INVERSO DA COMPRESSIBILIDADE PARA OS TRÊS SISTEMAS ESTUDADOS COM TEMPO DE ENVELHECIMENTO DE 30 MINUTOS	59
TABELA 7: VALORES DO INVERSO DA COMPRESSIBILIDADE PARA OS TRÊS SISTEMAS ESTUDADOS COM TEMPO DE ENVELHECIMENTO DE 12 HORAS.....	60
TABELA 8: VALORES DO MÓDULO DILATAACIONAL TOTAL OBTIDO ATRAVÉS DE ENSAIOS DE EXPANSÃO COM 30 MINUTOS DE ENVELHECIMENTO A 40° C	63
TABELA 9: VALORES DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS OBTIDOS ATRAVÉS DAS TRÊS METODOLOGIAS UTILIZADAS COM TEMPO DE ENVELHECIMENTO DE 30 MINUTOS E AMPLITUDE DE 6%	63
TABELA 10: VALORES DOS PARÂMETROS UTILIZADOS NOS MODELOS PARA TRÊS SISTEMAS QUE DESCREVEM A DINÂMICA DA TENSÃO INTERFACIAL AO LONGO DO TEMPO.....	65
TABELA 11: VALORES DA DTG E TA PARA AS AMOSTRAS DE EMULSÕES COM DISTINTAS SALINIDADES	66

LISTA DE SÍMBOLOS

- d Densidade específica do líquido a 60°F (em g/cm³), com referência a temperatura de 60°F da água.
- W Trabalho requerido para gerar um centímetro quadrado de uma nova interface.
- γ Tensão interfacial entre dois líquidos em um sistema coloidal.
- ΔA Variação da área interfacial.
- dF^s Força de tensão exercida pelo fluido contínuo em um sistema coloidal.
- dC Incremento diferencial referente à região externa da gota em um sistema coloidal.
- dF Incremento diferencial da força de compressão.
- dA Incremento diferencial da área.
- p Pressão atuante no sistema coloidal.
- ε Módulo dilatacional interfacial.
- A Área interfacial.
- t Tempo.
- ε_d Elasticidade dilatacional.
- η_d Viscosidade interfacial.
- ω Frequência de oscilação.
- Φ Ângulo de fase entre a tensão interfacial e a área interfacial durante o processo oscilatório.
- R_1 Raio de curvatura da gota pendente.
- R_2 Raio de curvatura da gota pendente.
- ΔP_0 Diferença de pressão no plano de referência.
- $\Delta \rho$ Diferença de densidades entre fluidos.
- g Constante gravitacional local.
- z Medida vertical medida de um plano de referencia.
- a Raio de curvatura do ápice da gota pendente.
- α Coordenada referente ao formato da gota pendente.
- B Parâmetro de referência ao nível de deformação devido ao efeito da gravidade de uma gota pendente.
- D_e Diâmetro equatorial da gota pendente.
- H Fator de correção que é relacionado com o fator da gota pendente formada.

A^0	Área interfacial de referência.
\tilde{A}	Amplitude de oscilações das áreas.
γ^0	Tensão interfacial de equilíbrio.
$\tilde{\gamma}$	Amplitude de tensão interfacial.
V	Volume da gota pendente.
c	Compressibilidade do filme interfacial.
A_c	Variação da área interfacial durante a compressão ($A(t)/A_0$).
π_c	Diferença entre a tensão inicial e as tensões interfaciais durante a compressão ($\gamma_0 - \gamma(t)$).
π_e	Diferença entre as tensões interfaciais no final e no início da expansão ($\gamma - \gamma_0$).
ε'	Módulo dilatacional elástico.
ε''	Módulo dilatacional viscoso.
L	Parâmetro referente às faixas de adsorção e reorganização dos tensoativos na interface.
M	Parâmetro referente às faixas de adsorção e reorganização dos tensoativos na interface.
N	Parâmetro referente às faixas de adsorção e reorganização dos tensoativos na interface.
τ_1	Parâmetro referente ao tempo nos processos de adsorção e reorganização dos tensoativos.
τ_2	Parâmetro referente ao tempo nos processos de adsorção e reorganização dos tensoativos.
τ_3	Parâmetro referente ao tempo nos processos de adsorção e reorganização dos tensoativos.

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

Durante a vida útil de uma jazida de petróleo, o óleo bruto é produzido juntamente com grandes quantidades de água, sólidos e gás. Com o intuito de gerar hidrocarbonetos, a indústria petrolífera busca realizar a separação dos demais componentes de forma eficiente e menos onerosa. Para tal fim, faz-se necessário a presença de uma complexa planta de processamento logo após a produção.

O pré-sal, umas das principais descobertas da última década, possui elevado volume de petróleo leve na costa brasileira. A principal preocupação da produção é a elevada salinidade da água produzida. Estes sais vão ocasionar inúmeros problemas em todas as etapas de processo. Dentre eles, destacam-se a corrosão de dutos e tubulações, além do fato de que a presença de sais dificulta os processos de processamento do óleo bruto, dificultando a separação entre as fases de água/óleo.

A estabilidade das emulsões água/óleo é um grande desafio para a indústria. Para identificar a estabilidade das emulsões de petróleo, atualmente a indústria possui alguns parâmetros, como a diferença de densidades e viscosidades entre as fases, o teor de água contida na emulsão e a distribuição do tamanho de gotas presente na emulsão. Devido à dificuldade de se correlacionar a estabilidade de tais emulsões com as propriedades supracitadas, as propriedades interfaciais vêm também sendo exploradas nos recentes anos como ferramenta de identificação da estabilidade das emulsões.

Para o conhecimento das propriedades interfaciais, várias metodologias são realizadas através de estudos reológicos. Dentre eles se destacam a reologia interfacial cisalhante e a reologia interfacial dilatacional. As técnicas que se baseiam da reologia cisalhante e dilatacional conseguem estudar a dinâmica dos agentes que estabilizam a região interfacial entre as fases. Estas técnicas podem ser utilizadas não somente em sistemas envolvendo petróleo, mas como sistemas poliméricos, surfactantes para uso de produtos de cosmético e farmacêutico.

Apesar da eficiência comprovada destas técnicas, a literatura ainda carece de estudos acerca da relação entre as propriedades interfaciais em sistemas envolvendo petróleo e a estabilidade das emulsões, principalmente quando se envolve óleos crus e soluções aquosas

salinas. Uma das principais razões é o fato que o petróleo se apresenta como um sistema amplamente complexo e de muito mais difícil análise do que o emprego de sistemas modelos.

1.1. Objetivo Geral

Tendo em vista a importância de se conhecer as propriedades interfaciais em sistemas que envolvem petróleo, o presente trabalho tem como objetivo geral:

- Relacionar as propriedades interfaciais de sistemas envolvendo petróleo cru e soluções aquosas salinas, obtidas através da reologia dilatacional, empregando a técnica da tensiometria da gota pendente, com a estabilidade de tais emulsões.

1.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos utilizados neste trabalho foram:

- Escolher os parâmetros iniciais para a realização dos diferentes métodos que fornecerão informações acerca da rigidez do filme interfacial;
- Obter uma relação entre as propriedades interfaciais de diferentes salinidades em sistemas envolvendo petróleo, através de diferentes métodos;
- Estudar a influência do tempo de envelhecimento com as propriedades interfaciais;
- Identificar a estabilidade das emulsões através de ensaios de quebra.

A apresentação deste trabalho se deu em seis capítulos. O capítulo 2 apresenta revisão bibliográfica que aborda o petróleo e suas composições, as emulsões de petróleo e suas características, as principais características dos estudos reológicos e da técnica de tensiometria de gota pendente. O capítulo 3 apresenta as metodologias utilizadas na determinação das propriedades interfaciais e dos ensaios de estabilidade. O capítulo 4 aborda os resultados das propriedades interfaciais obtidos através de diferentes metodologias e dos ensaios de estabilidade. Já o Capítulo 5 expõe as principais conclusões e perspectivas do trabalho. Por fim, o capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas utilizadas neste trabalho.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1. Composição do petróleo

O óleo cru é uma mistura complexa de hidrocarbonetos, com pequenas quantidades de compostos sulfurados, oxigenados, nitrogenados e compostos metálicos. A determinação das estruturas e das composições dos vários componentes é uma tarefa desafiadora (SJÖBLOM *et al.*, 2005).

Óleos obtidos de diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios, ainda, podem estar compostos somente por gás. Entretanto a composição média do óleo cru é geralmente exposta a seguir (THOMAS *et al.*, 2004):

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

O petróleo contém centenas de milhares de compostos químicos, e separá-los em componentes puros ou misturas de composição conhecida é praticamente impossível (THOMAS *et al.*, 2004). Assim, a caracterização por moléculas individuais é muito difícil e, pode-se dizer impossível. Em vez disso, a análise envolvendo grupos de hidrocarbonetos é normalmente empregada. A classificação SARA realiza a análise de grupos químicos presentes no óleo cru, separando o óleo cru em quatro classes químicas baseados na diferença de solubilidade e polaridade (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

O petróleo é um produto cuja composição varia de acordo com sua origem e pelas condições de estocagem e transporte. Em particular no Brasil, óleo cru provem de uma grande variedade de diferentes campos de petróleo que produzem, predominantemente, óleos pesados (FALLA *et al.*, 2006).

O parâmetro que quantifica a densidade do petróleo em relação à água é o grau API. Esta grandeza é definida pela seguinte equação:

$$^{\circ}\text{API} = \left(\frac{141,5}{d} \right) - 131,5 \quad (1)$$

Onde d é a densidade específica do líquido a 60°F (em g/cm^3), com referência a temperatura de 60°F da água. O óleo cru pesado é um termo geral para óleos que possuem uma faixa de grau API de 10° - 20°, possuindo, assim, alta densidade e alta viscosidade. Óleo cru que possui um grau API maior que 20° são definidos como sendo óleos crus convencionais, enquanto petróleos que possuem um grau API menor que 10° são classificados como betumem (SJÖBLOM *et al.*, 2005).

2.1.1. Frações do Petróleo

Os hidrocarbonetos saturados constituem o maior grupo das frações do petróleo, sendo formado por alcanos normais (n-parafinas), isoalcanos (isoparafinas) e cicloalcanos (naftenos). No petróleo são encontradas parafinas normais e ramificadas, que vão do metano até 45 átomos de carbono. As parafinas normais usualmente representam cerca de 15 a 20% do petróleo, variando, no entanto, entre limites bastante amplos (3 a 35%). Os hidrocarbonetos aromáticos compreendem os aromáticos propriamente ditos, os naftenoaromáticos e os benzotiofenos e seus derivados (os que contêm heterociclos com enxofre). A tabela 1 mostra a composição química de um petróleo típico (THOMAS *et al.*, 2004).

Tabela 1: Composição química de um petróleo típico nacional (THOMAS *et al.*, 2004).

Componentes	Composição
Parafinas normais	14%
Parafinas ramificadas	16%
Parafinas cíclicas (naftênicas)	30%
Aromáticos	30%
Resinas e asfaltenos	10%

Asfaltenos

Os asfaltenos são, por definição, a fração de óleo insolúvel em solventes parafínicos como o n-heptano, mas solúveis em um solvente aromático como o tolueno.

Os asfaltenos são espécies aromáticas e polinucleares contendo heteroátomos, com atividades superficiais e são conhecidas por estabilizar emulsões óleo/água. Eles podem adsorver na interface água/óleo, alterando a estabilidade da emulsão (ORTIZ *et al.*, 2010).

Resinas

Esta fração é formada por moléculas polares, muitas vezes contendo heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre. A definição comum das resinas é que elas são frações solúveis em alcanos leves como pentano e heptano, mas insolúveis em propano líquido (SJÖBLOM *et al.*, 2005).

O papel das resinas na estabilidade de emulsões A/O ainda não está completamente esclarecido na literatura. Parte dos autores mostra que o principal papel das resinas é servir como solvente dos asfaltenos na solução oleosa. Já outros afirmam que, de alguma forma ainda não esclarecida, os asfaltenos e as resinas estabilizam as emulsões de forma conjunta (FINGAS e FIELDHOUSE, 2009).

Compostos metálicos

Os metais que podem estar presentes no petróleo são: ferro, zinco, cobre, chumbo, molibdênio, cobalto, arsênico, manganês, cromo, sódio, níquel e vanádio. Podem se apresentar como sais orgânicos dissolvidos na água emulsionada ao petróleo e são removidos através do processo de dessalgação realizada nas refinarias. Podem também se apresentar na forma de compostos organometálicos complexos, tendendo a se concentrar nas frações mais pesadas (THOMAS *et al.*, 2004).

Saturados e aromáticos

Os saturados (ou alifáticos) são compostos apolares que não contem dupla ligação e incluem tanto os alcanos como os cicloalcanos. Os aromáticos consistem em todos os

compostos com um ou mais anéis benzênicos. Este sistema e anéis podem ser ligados com anéis naftênicos e/ou cadeias alifáticas (SJÖBLOM *et al.*, 2005).

2.2. Emulsão

A formação de emulsões ocorre frequentemente na natureza e em muitos setores industriais, incluindo a indústria alimentícia, farmacêutica e as indústrias de energética (AICHELE *et al.*, 2009). Uma emulsão é definida como uma dispersão coloidal de um líquido (fase dispersa) em outro (fase contínua) (EKOTT *et al.*, 2010).

As emulsões não são termodinamicamente estáveis (exceto as microemulsões) e pode haver a separação de fases. A adição de emulsificantes permite a formulação de emulsões estáveis devido à formação de um filme estruturado na interface dos dois líquidos (BOYER *et al.*, 2010).

A figura 1 mostra uma típica fotografia de uma emulsão de água em óleo cru, onde as gotas de água estão dispersas no sistema contínuo de óleo.

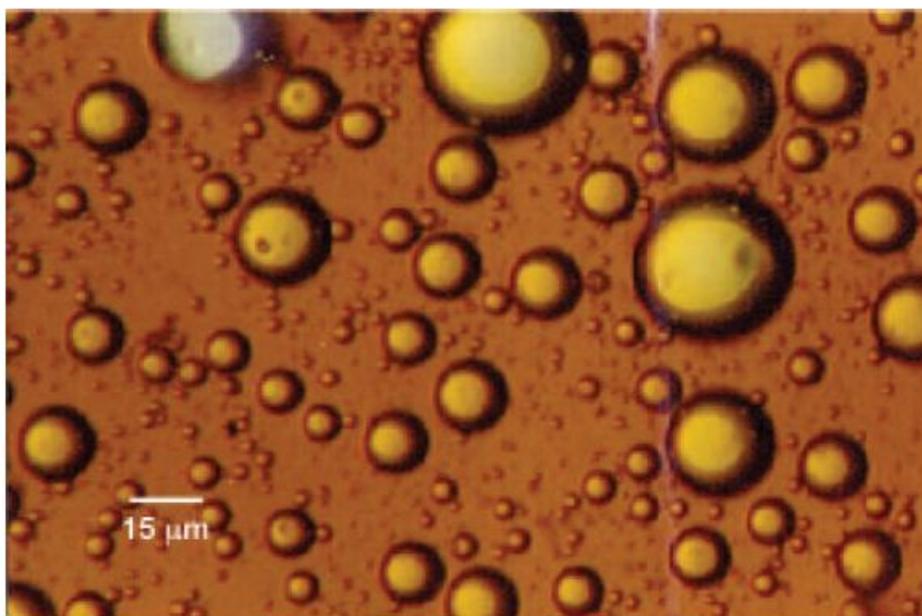


Figura 1: Fotografia microscópica de uma emulsão água/óleo (KOKAL *et al.*, 2002).

De acordo com MYERS *et al.* (1999), a preparação de uma emulsão requer a formação de uma grande área interfacial entre os dois líquidos imiscíveis. O trabalho (W) requerido para gerar um centímetro quadrado de uma nova interface é dado por:

$$W = \gamma \Delta A \quad (2)$$

Onde γ é a tensão interfacial entre dois líquidos (mN/m) e ΔA é a variação da área interfacial (m²).

Quando o petróleo é produzido ao longo da vida útil de uma jazida, ele é dificilmente produzido na forma de um fluido homogêneo. Há também a produção de água e gás. As emulsões podem ser encontradas em praticamente todas as fases de produção, como nos reservatórios, na coluna de produção, processamento primário e armazenamento.

A cada dia, a indústria do petróleo enfrenta o complexo desafio de realizar a separação de vários tipos de emulsões existentes. As empresas rotineiramente contam e investem em uma variedade de técnicas para "quebrar" essas emulsões, visando a separação entre as fases água e óleo. Resultado de técnicas de produção, as emulsões estáveis óleobruto/água exigem agressivos métodos de tratamento (ZAOUK *et al.*, 2010).

O pré-tratamento do petróleo visa à separação da água, sais e sólidos que estão frequentemente presentes no sistema emulsionado e causam graves problemas na indústria petrolífera, tanto nos processos de produção quanto na qualidade do produto (MORADI *et al.*, 2010).

De acordo com CHEN *et al.* (2004), três condições básicas são necessárias para a formação de emulsões: dois líquidos imiscíveis ou mutualmente insolúveis; agitação suficiente para que haja uma dispersão de um líquido em outro; um agente emulsificante ou uma combinação de emulsificantes.

Na indústria de petróleo estas etapas são encontradas nas seguintes situações: os líquidos imiscíveis são a água e o óleo; a agitação para o processo de emulsificação ocorre desde a passagem do fluido para a base do poço, depois pelo escoamento ao longo da coluna de produção até a chegada deste sistema até a superfície para o tratamento primário; os agentes emulsificantes responsáveis pela estabilização se encontram nos componentes naturais do petróleo (tensoativos), especialmente os asfaltenos.

O parâmetro que pode ser variado para produzir emulsões diferentes é a intensidade de agitação. Uma agitação mais eficiente produz uma emulsão mais estável, pela diminuição do tamanho das gotas formadas.

A temperatura tem efeitos indiretos no processo de emulsificação por alterar os valores de tensão interfacial, a taxa de adsorção de emulsificantes e a viscosidade do sistema emulsionado. Segundo CHEN *et al.* (2004), a viscosidade e a tensão interfacial diminuem com o aumento da temperatura, o que pode favorecer a coalescências das partículas, assim, provocando a desestabilização das emulsões.

Os desafios que surgem devido à formação de emulsões nos processos de produção têm sido atribuídos à agregação coloidal dos asfaltenos e das graxas. Muitos estudos recentes têm sido feitos para o estudo da formação de um filme tensoativo e do comportamento dos tensoativos no sistema água/óleo. Estes estudos apontam que alguns dos constituintes do óleo cru são responsáveis pela formação do filme tensoativo e da estabilização das emulsões (KILLPATRICK *et al.*, 2003).

Devido à instabilidade dos sistemas emulsionados, há uma tendência natural que faz com que o sistema líquido-líquido se separe e reduza sua superfície interfacial. Contudo, muitas emulsões permanecem estáveis mesmo após longo período de tempo. As emulsões produzidas num campo de petróleo são classificadas baseadas no grau de estabilidade cinética (KOKAL *et al.*, 2002):

- Emulsões fracas: são emulsões que se separam em poucos minutos;
- Emulsões médias: são emulsões que se separam em dezenas de minutos;
- Emulsões fortes: são emulsões que se separam (às vezes parcialmente) em horas ou dias.

2.2.1. Tipos de emulsões

As emulsões podem ser classificadas de acordo com os tipos de fase dispersa e contínua. Os principais tipos de emulsões estão esquematizados na figura abaixo:

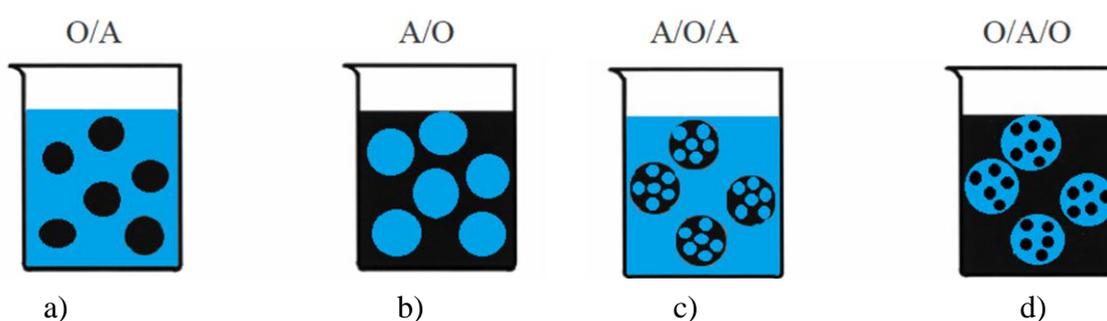


Figura 2: Principais tipos de emulsão (adaptado de SCHRAMM, 2005).

A figura 2a e 2b mostram os tipos de emulsão mais comum na indústria petrolífera: onde a fase contínua é a água e a fase óleo é a fase dispersa (O/A) e onde a fase contínua é a fase óleo e a dispersa é a água (A/O), respectivamente. Existem sistemas emulsionados

múltiplos, onde gotas grandes dispersas absorvem gotas menores formadas pela fase contínua. Estas situações são ilustradas nas figuras 2c e 2d.

2.2.2. *Características e propriedades físicas*

As emulsões dos campos de petróleo são caracterizadas por muitas propriedades, incluindo aparência e cor, teor de sedimentos e água, tamanho de gota e a viscosidade interfacial (KOKAL *et al.*, 2002).

Aparência e cor

A cor e a aparência são formas simples de caracterizar uma emulsão. A cor de uma emulsão pode variar dependendo da quantidade de óleo na água e das características do óleo e da água. As cores comuns são o marrom avermelhado escuro, cinza, ou castanho-escuro.

Distribuição do diâmetro de gota

As emulsões resultantes da produção de petróleo geralmente têm diâmetros de gotas que se situam na faixa entre 1 e 100 μm , podendo porém em algumas situações serem encontrados valores fora desta faixa. A distribuição de gotas em uma emulsão depende de muitos fatores, incluindo a taxa de cisalhamento, natureza e quantidade de agentes emulsificantes, presença de sólidos, e propriedades do óleo e da solução aquosa.

Esta distribuição influencia na estabilidade das emulsões e é uma propriedade levada em consideração na seleção dos procedimentos de tratamento.

2.2.3. *Filme interfacial*

Um importante mecanismo de estabilização das emulsões de petróleo é a formação de um filme interfacial com alta rigidez e elasticidade. Agregados de asfaltenos na fase óleo são adsorvidos na interface água-óleo e formam um filme rígido que impede a coalescência entre as gotas da fase dispersa (EKOT *et al.*, 2010). Assim, a estabilidade do filme interfacial é obtida pelas propriedades estruturais das moléculas no filme. Estas propriedades são responsáveis pelo sucesso ou falha da formação de uma rede na interface que previne a coalescência das gotas dispersas (LI *et al.*, 2002).

A propriedade elástica está presente no sistema devido a formação da estrutura no filme interfacial, decorrente da aparição das partículas de asfaltenos na interface água/óleo (LI *et al.*, 2002). Resultados das pesquisas de LI *et al.* (2002) mostraram que as frações de asfaltenos, resinas e graxas possuem diferentes propriedades reológicas e afetam a estabilidade de emulsões quando utilizadas como emulsificantes. Mostraram, também, que existe uma boa relação entre a pressão interfacial e a viscosidade interfacial de cisalhamento do filme interfacial com a estabilidade das emulsões analisadas. De acordo com LI *et al.* (2002), estas conclusões provam que o filme interfacial entre o óleo e a água é fortemente estruturada, e o valor da viscosidade interfacial está relacionada com a resistência da estrutura do filme.

2.3. Processos de estabilização

Em quase todas as emulsões, alguns tensoativos são requeridos para facilitar a formação de gotas e estabilizar a emulsão. Os tensoativos podem realizar duas funções primárias (MYERS *et al.*, 1999): diminuir a energia requerida para a formação da gota (ou seja, diminuir a tensão interfacial) e retardar o processo de coalescência entre gotas.

Nesta segunda função, o tensoativo formam um tipo de filme ou barreira (monomolecular, eletrostático, estérico, ou cristalino líquido) na interface água/óleo que irá prevenir ou retardar a floculação e coalescência das gotas. Os processos de formação da barreira ou adsorção de tensoativos devem ser rápidos em relação à taxa da coalescência da gota (MYERS *et al.*, 1999).

Todos os tensoativos possuem uma propriedade que é vital para o processo de estabilização das emulsões: seu caráter anfifílico. Estes possuem na sua estrutura química uma parte polar, que tem afinidade com sistemas polares, como por exemplo, a água (região hidrofílica); e uma parte apolar, que tem afinidade com sistemas apolares, como por exemplo, o óleo (região hidrofóbica).

Devido a este caráter, os tensoativos podem se agregar na camada interfacial entre o óleo e a água. Assim, a região polar estaria em contato com a água e a região apolar, em contato com o óleo. A figura 3 mostra a ação destes tensoativos, estabilizando uma emulsão do tipo água em óleo.

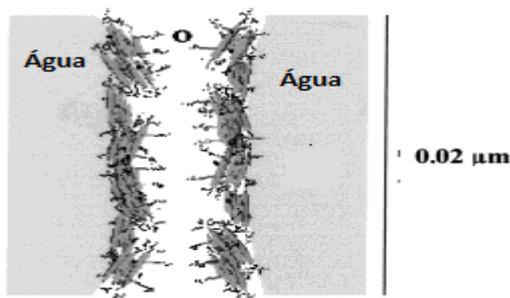


Figura 3: Ação dos tensoativos na estabilização das emulsões do tipo água em óleo (Adaptado de SULLIVAN et al., 2002)

O conceito de balanço hidrofílico-lipofílico foi introduzido por Griffin com uma escala empírica com a intenção de descrever o balanço entre os efeitos de hidrofilicidade e lipofilicidade (hydrophilic-lipophilic balance - HLB) dos grupos de uma molécula de tensoativos. Os primeiros estudos mostraram que há certo valor de HLB para uma máxima estabilidade para o sistema em investigação que era dependente da natureza o óleo. Atualmente, o conceito de HLB leva em consideração os efeitos da natureza e concentração da salinidade da fase aquosa, da presença de grupos de álcool nos tensoativos, temperatura e pressão (SALAGUER *et al.*, 2006).

A partir do conceito de HLB, BORGES *et al.* (2009) abordaram algumas características do efeito da natureza química dos tensoativos com a estabilidade de emulsões. Eles mostraram que quando os tensoativos apresentam uma forte afinidade hidrofílica ou lipofílica, as emulsões geradas por estes tensoativos não apresentam alta estabilidade, pois há uma tendência dos tensoativos permanecerem em uma das fases e diminuir o fenômeno de adsorção na interface. A alta estabilidade só é verificada quando os tensoativos exibem um moderado caráter lipofílico (para as emulsões A/O) ou hidrofílico (para as emulsões O/A).

Vários estudos têm sido feitos sobre os efeitos das características das várias partículas (como as resinas e os asfaltenos) que estabilizam os sistemas com fase óleo. Como o óleo cru é uma mistura muito complexa, com um largo número de espécies químicas, a variação das características químicas de variados óleo também é imensa. De acordo com experiências de SULLIVAN *et al.* (2002), a concentração dos asfaltenos varia de 0,1 a 15% e a faixa de concentração de resinas abrange 3 a 20%. Assim, o entendimento dos efeitos dos agentes emulsificantes na estabilidade das emulsões requer uma grande gama de resultados com variadas condições que afetam a estabilidade, como temperatura, composição da fase água e óleo.

2.3.1. *Mecanismos de estabilização*

As emulsões são consideradas estáveis quando as gotas da fase dispersa não coalescem até um tempo considerado de interesse ou sob influências de um campo centrífugo, também de interesse. Há, ao menos três mecanismos que podem estabilizar as emulsões: repulsão eletrostática, repulsão estérica e efeito Marangoni-Gibbs.

Devido a dupla camada de cargas elétricas distribuídas na interface, as forças eletrostáticas atuam na separação das fases das gotas da fase dispersa. Porém as forças eletrostáticas não tem um papel significativo na estabilização de emulsões água/óleo devido à baixa constante dielétrica da fase contínua. A maioria das emulsões formadas durante a produção de petróleo é estabilizada pelos tensoativos naturais do próprio petróleo.

Já a repulsão estérica se dá pela resistência nas interações entre os tensoativos adsorvidos em duas gotas. A repulsão ocorre quando é energeticamente favorável para o material adsorvido interagir com o solvente na fase contínua do que outro material adsorvido. Nestas condições, quando duas gotas se aproximam uma da outra, há uma barreira energética que provoca a repulsão entre as gotas (SULLIVAN *et al.*, 2002).

O efeito Marangoni-Gibbs se dá pela seguinte forma: a espessura crítica de ruptura de um filme no processo de coalescência depende da cinética de adsorção e da atividade interfacial dos desemulsificantes adicionados. Há uma drenagem da fase contínua na região entre as gotas, formando assim um gradiente de tensão interfacial fazendo com que os tensoativos sejam arrastados para fora do líquido. Por conta da diminuição da quantidade de tensoativos no centro do filme interfacial, o fluxo de difusão é gerado na direção oposta da drenagem, aumentando a rigidez da interface.

2.3.2. *Efeito da salinidade da fase aquosa*

A água coproduzida com o petróleo possui um significativo grau de salinidade. Os sais presentes na água provocam graves problemas estruturais nas facilidades de produção como corrosão nos dutos e elevada viscosidade da emulsão. A composição do sal é variável, os mais encontrados são os de sódio, magnésio e cálcio sob a forma de cloretos (IILDA *et al.*, 2007).

A salinidade da água produzida geralmente varia com a densidade do óleo e inversamente com a viscosidade. Em outras palavras, soluções de baixas salinidades são acompanhadas por óleos pesados e ultra-pesados a soluções altamente salinas são acompanhadas por óleos leves e de baixas viscosidades (SAMS e ZAOUK, 2000).

O principal efeito dos eletrólitos presentes no sal é a mudança significativa na dinâmica de formação do filme interfacial. A diminuição da cinética de formação do filme interfacial em sistemas contendo sal é resultado de três mecanismos interligados que depende da natureza química dos asfaltenos: (1) atração entre os eletrólitos presentes na fase aquosa e os asfaltenos; (2) aumento da concentração de asfaltenos no filme interfacial, resultantes das interações eletrostáticas entre estes e os eletrólitos e; (3) formação de um filme com fraca capacidade de consolidação composto por asfaltenos adsorvidos continuamente (VERRUTO *et al.*, 2009).

Trabalhos de VERRUTO *et al.* (2009) mostraram as diferenças na cinética de formação do filme interfacial nos sistemas com e sem eletrólitos. Foi mostrado que o sistema sem sal necessitou de menos tempo para a formação do filme interfacial em relação ao sistema contendo sal considerando baixas e altas concentrações salinas. A partir destes resultados, percebe-se que o sistema de fase aquosa com sal promove uma maior adsorção de asfaltenos na interface de forma contínua.

Já BORGES *et al.* (2009) mostrou que quando a salinidade é aumentada, uma menor concentração de desemulsificante é requerida. Assim, os autores perceberam que a salinidade favorece a migração dos agentes desemulsificantes na interface. GHANNAM (2005) mostrou que a estabilidade das emulsões do tipo contendo o tensoativos Triton X-100 é aumentado significativamente na presença de NaCl.

A partir dos trabalhos apresentados, verifica-se que o sal contido na fase aquosa tem o efeito de enrijecer o filme interfacial devido à atração de maiores quantidades de asfaltenos na interface. Devido a esta atração entre os eletrólitos e os asfaltenos que faz com que a adsorção destes tensoativos na interface seja de forma contínua, a consolidação e em consequência a formação total do filme interfacial para sistemas salobros ocorre de forma mais lenta que os sistemas não salinos.

2.1. Processos de desestabilização

Em muitos processos químicos, a remoção eficiente da fase aquosa dispersa na fase contínua oleosa é altamente desejável, principalmente na indústria petrolífera. Atualmente há diversos métodos para tal finalidade, como desemulsificação química, uso da gravidade ou através da força centrífuga, ajuste de pH, filtração, tratamento térmico, separação por membrana e desemulsificação eletrostática, levando-se em conta que cada um destes métodos possuem vantagens e desvantagens (EOW e GHADARI, 2002).

2.4.1. *Tratamentos via eletrocoalescência e centrifugação*

Os métodos elétricos de quebra das emulsões de petróleo são realizados através de tanques equipados por eletrodos, onde um deles é aterrado e outro é suspenso por um isolador, onde o potencial elétrico é aplicado. O mecanismo de separação é baseado na atração de cargas opostas devido aos efeitos de polarização, facilitando a coagulação das gotas (EOW e GHADARI, 2002).

A aplicação de métodos que se utilizam da força centrífuga para a separação entre as fases em combinação com processos de eletrocoalescência diminui a necessidade de realizar a separação por diminuição da viscosidade da emulsão. Nestes métodos combinados, a emulsão é separada pela aplicação de um campo elétrico radial e de força centrífuga simultaneamente. O campo elétrico causa a coalescência e alargamento das gotas da fase dispersa em um tamanho suficiente para que a força centrífuga separe as gotas sem a produção de força de cisalhamento (EOW e GHADARI, 2002).

2.4.2. *Desemulsificantes químicos*

A injeção de desemulsificantes químicos pode resultar na desestabilização e na quebra das emulsões. A maioria dos desemulsificantes são “adaptados” nos laboratórios para que se comporte de acordo com as necessidades particulares de cada tipo de óleo. Estes aditivos interagem com o filme interfacial com o objetivo de promover a coalescência entre as gotas.

Muitos trabalhos têm sido feitos para estudar o comportamento e os mecanismos de desestabilização pelos desemulsificantes. Estudos de HARTLAND *et al.* (1994) mostraram que a adsorção do desemulsificantes na interface depende do envelhecimento do sistema emulsionado, da concentração do desemulsificantes e da temperatura. A variação temporal da tensão interfacial em um sistema água/óleo é explicada considerando que a adsorção do desemulsificante ocorre em duas etapas (HARTLAND *et al.*, 1994).

Inicialmente, as moléculas de desemulsificantes migram da superfície do filme para a interface, gerando uma rápida queda na tensão interfacial. Uma vez que a concentração de tensoativos na interface está aumentando, a migração dos desemulsificantes restantes é feita de forma lenta. Finalmente, a interface se torna saturada e a tensão interfacial de equilíbrio é atingida. A taxa de difusão das moléculas na interface irá aumentar com a temperatura e a concentração do desemulsificante. A tensão interfacial diminui mais rápido com altas concentrações e altas temperaturas (HARTLAND *et al.*, 1994).

O processo de difusão dos agentes desemulsificantes depende da viscosidade do meio. Como a viscosidade do óleo cru é mais alta que a viscosidade da água, a difusão das moléculas de desemulsificantes e a taxa de variação da tensão interfacial é menor quando estas moléculas estão presentes na fase óleo.

Estas mudanças que ocorrem na interface influenciam na coalescência das gotas de água. Quando duas gotas se aproximam devidos a forças gravitacionais, convecção térmica ou agitação, a espessura do filme interfacial diminui. A tensão de cisalhamento tende a concentrar as moléculas dos tensoativos naturais na região de fora do filme, e, como consequência, sua concentração dentro do filme é diminuída. As moléculas de desemulsificantes são adsorvidas nos espaços deixados pelos tensoativos. A taxa de adsorção dos desemulsificantes na interface água/óleo é muito mais rápida que aquela taxa dos tensoativos naturais (HARTLAND *et al.*, 1994).

Outros trabalhos de investigação da ação dos desemulsificantes foram feitos por KANG *et al.* (2006). Nos seus trabalhos, foi visto que quando não há no sistema moléculas de desemulsificantes, a espessura do filme interfacial permanece constante até um certo tempo até a formação final do filme. Quando há desemulsificante no sistema, o valor da espessura aumenta com o tempo, resultando na ruptura do filme. O pesquisador relatou que este comportamento indica que as moléculas de desemulsificantes são adsorvidos gradualmente na interface substituindo as moléculas de tensoativos naturais e esta substituição diminuiu a resistência e o tempo de vida do filme até o sua ruptura. Este trabalho mostrou também que a elasticidade interfacial diminuiu enquanto o desemulsificante é adsorvido e substitui os tensoativos naturais na interface.

Trabalhos de SALAGER *et al.* (2006) mostraram que a melhor condição para haver a quebra das emulsões ocorre quando se utiliza um desemulsificante com baixa propriedade hidrofílica em concentração não tão baixas. Já trabalhos de KANG *et al.* (2006), mostraram que a viscosidade e a elasticidade interfacial são importantes parâmetros para avaliar a eficiência dos desemulsificantes.

Outros trabalhos com o uso de desemulsificantes foram feitos por FORTUNY *et al.* (2010), onde foi visto que a adição dos líquidos iônicos nas amostras das emulsões água/óleo permitiu uma parcial desemulsificação do sistema. Os autores concluíram que a desemulsificação poderia ser aumentada pelo uso de maiores concentrações de líquidos iônicos, das que foram utilizados no trabalho.

2.4.3. Tratamentos térmicos

A aplicação de energia térmica possui grandes benefícios para o tratamento das emulsões. Para óleos poucos viscosos, o aquecimento aumenta a diferença de densidade entre o óleo e a água, principalmente em temperaturas de 80,5° C. Aumenta, também, a mobilidade e a dispersão dos desemulsificantes químicos para a região interfacial entre as gotas (ZAOUK *et al.*, 2010).

VOLD e MITTAL (1972) mostraram que a estabilidade das emulsões é dependente da temperatura, onde a coalescência ocorre mais rapidamente a altas temperaturas. A origem da ativação energética promovida pela ação da temperatura que resulta na desestabilização da emulsão é atribuída a fatores como a densidade de cargas entre as gotas, a viscosidade da camada interfacial e a viscosidade entre as fases.

Contudo, o aquecimento pode promover uma variedade de efeitos indesejáveis, culminando com a desidratação acompanhada pela cristalização de sais, formação de bactérias acompanhada pelo aumento na corrosão (ZAOUK *et al.*, 2010).

Uma tecnologia que tem sido focada pelos recentes estudos e que apresentaram resultados significativos para a separação das fases de uma emulsão é baseada na aplicação de radiação via micro-ondas. O aquecimento dielétrico é baseado na interação das partículas constituintes da amostra com o campo elétrico gerado pela radiação incidente. Nas emulsões de petróleo, o efeito da ação da radiação se dá na interação entre as moléculas de água (e eventualmente nos sais presentes) e nos componentes polares que constituem o petróleo cru, como resinas e asfaltenos, gerando importantes efeitos térmicos (FORTUNY *et al.*, 2010).

Estudos de NOUR *et al.* (2010), que utilizaram aquecimento convencional e micro-ondas nas emulsões água/óleo, mostraram que o aquecimento por micro-ondas é uma técnica de aquecimento dielétrico com características únicas de velocidade e amplo aquecimento volumétrico. A efetividade de aquecimento é notável e tem potencial de ser utilizado como uma alternativa na desemulsificação das emulsões óleo/água.

2.5. Propriedades reológicas das emulsões

A reologia interfacial é o campo da ciência que estuda a resposta de interfaces móveis a deformação. Este estudo é mais frequentemente aplicado no entendimento da hidrodinâmica nos sistemas coloidais convencionais (EDWARDS *et al.*, 1991).

Os fenômenos interfaciais controlam as propriedades das emulsões no petróleo, produtos alimentícios, cosméticos e indústria farmacêutica. O estudo da reologia em emulsões podem fornecer muitas informações sobre a viscosidade do sistema, as propriedades de cisalhamento, entre outros (EKOTT *et al.*, 2010).

O conhecimento adquirido pelos estudos acerca da reologia interfacial é muito relevante nas questões envolvendo emulsões, já que, a partir destes estudos, podem-se determinar os mecanismos fundamentais e a cinética de formação do filme tensoativo, a adsorção do tensoativo e a ruptura do filme (EKOTT *et al.*, 2010).

Na reologia interfacial, a relação entre a deformação da superfície de um líquido (interface) e as forças que acompanham essa deformação em função do tempo é estudado. Os seguintes tipos de deformação das interfaces dos líquidos podem ser distinguidos: dilatacional e cisalhamento (BOS *et al.*, 2001).

A estrutura e dinâmica de adsorção das moléculas na interface água/óleo podem ser estudadas utilizando ambas as deformações, de cisalhamento e dilatacional (FREER *et al.*, 2005). Nas deformações dilatacionais a área da superfície do líquido é aumentada ou diminuída, entretanto a forma da interface do líquido permanece constante. Na deformação de cisalhamento, a forma da interface do líquido é alterada enquanto a área interfacial permanece constante. A figura 4 demonstra este comportamento dos dois tipos de deformação (BOS *et al.*, 2001).



Figura 4: Deformação por cisalhamento e dilatacional em uma interface (Adaptado de BOS *et al.*, 2001).

2.5.1. Tensão interfacial

A propriedade de tensão interfacial é largamente utilizada nos estudos do comportamento interfacial de sistemas coloidais. Dentre os estudos, inclui-se a natureza

elástica de espumas e o comportamento de coalescência de gotas, entre outros estudos que são influenciados pela propriedade da tensão interfacial (EDWARDS *et al.*, 1991).

O modo de atuação da tensão interfacial em uma gota circular com circunferência C e espessura desprezível dispersa em outro líquido pode ser ilustrado na figura 5. A força de tensão (dF^s) é exercida pelo fluido contínuo e atua na parte externa da gota ao longo do incremento diferencial dC , no plano tangente a interface, como mostrado na figura 5 (EDWARDS *et al.*, 1991).

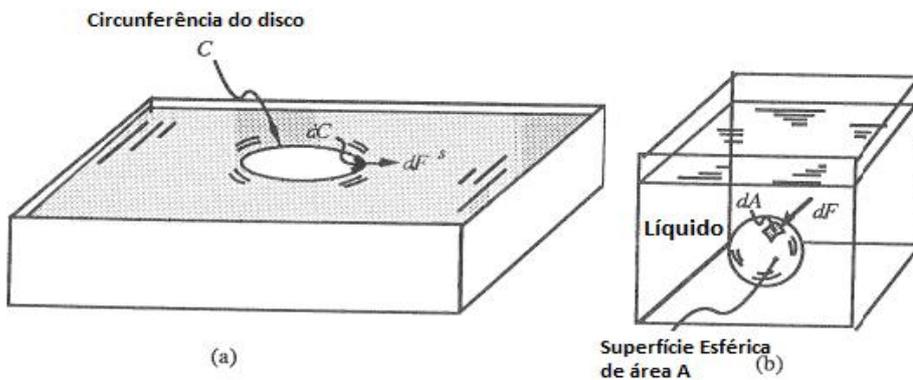


Figura 5: Atuação das forças de tensão em uma gota dispersa em outro líquido (adaptado de EDWARDS, 1991).

A força tensoativa pode ser expressa quantitativamente como:

$$dF^s = \gamma dC \tag{3}$$

Onde dF^s é o incremento da força de tensão (mN), dC é o incremento da circunferência (m) e γ é a tensão interfacial (mN/m).

A tensão interfacial pode ser relacionada com a pressão hidrostática (p). Nesta relação, uma força de compressão (dF) irá atuar sobre um incremento diferencial de área (dA) de uma esfera imersa em um fluido. Esta força aumenta com a ação da pressão hidrostática, e pode ser expressa como (EDWARDS *et al.*, 1991):

$$dF = p dA \tag{4}$$

Onde dF é o incremento da força de compressão (N), dA é incremento da área (m^2) e p é pressão (N/m^2).

A magnitude da tensão interfacial geralmente diminui significativamente quando os tensoativos se acumulam na interface. Pode-se determinar experimentalmente a dependência funcional da tensão interfacial com a concentração de tensoativos. Estes resultados são geralmente exibidos na forma de uma isoterma de adsorção, consistindo de um gráfico entre a tensão interfacial de equilíbrio versus a concentração de tensoativos a uma dada temperatura (EDWARDS *et al.*, 1991).

2.5.2. Módulos dilatacionais interfaciais

O módulo dilatacional interfacial (ou elasticidade) fornece os valores de resistência à criação de um gradiente de tensão interfacial e a taxa que estes gradientes desaparecem depois da formação. O módulo dilatacional interfacial, ε , é definido como o aumento da tensão interfacial por unidade de incremento da superfície da área (A), sendo definido matematicamente como (ASKE *et al.*, 2004):

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (5)$$

Onde γ é a tensão interfacial (mN/m) e A é a área interfacial (mm^2).

Quando se aplica uma deformação oscilatória, a elasticidade tem um componente imaginário e um componente real definido por uma área oscilatória que segue (RAVERA *et al.*, 2010):

$$\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d \quad (6)$$

Onde ε_d é a elasticidade dilatacional (mN/m), η_d é a viscosidade interfacial (cP) e ω é a frequência de oscilação (Hz).

Nesta relação, o primeiro termo é igual a contribuição elástica e o segundo será proporcional a contribuição viscosa.

A elasticidade dilatacional e a viscosidade interfacial também podem ser expressas em termos de módulos elásticos, ε , e a ângulo de fase (Φ), como segue (RAVERA *et al.*, 2010):

$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos \Phi \quad (7)$$

e

$$\omega \eta_d = |\varepsilon| \sin \Phi \quad (8)$$

O módulo viscoelástico é uma função complexa da frequência de oscilação e da concentração de tensoativo. A parte viscosa do módulo viscoelástico representa a combinação de processos de relaxação interna e da relaxação decorrente da difusão dos tensoativos entre a interface e as fases (ASKE *et al.*, 2004).

Trabalhos de ASKE *et al.* (2004) mostraram que a tensão interfacial dos asfaltenos varia pouco com a temperatura e, assim, a elasticidade não é esperada a mudar significativamente. O aumento da temperatura de 23°C a 60°C, não aparenta ter um efeito das propriedades reológicas do filme.

Já trabalhos de YARRANTON *et al.* (2007) mostraram que as propriedades reológicas dos asfaltenos na interface do sistema tolueno/água são sensíveis a concentração dos asfaltenos e também há uma dependência do tempo. Foi visto também que o módulo elástico atingiu seu valor máximo quando as concentrações de asfaltenos atingiram o valor de 0,1 a 0,2 kg/m³ e houve uma diminuição quando as concentrações de asfaltenos atingiram os valores encontrados em emulsões petróleo/água típico.

Estudos de VEZY *et al.* (2009) caracterizaram a atividade interfacial de proteínas pelo monitoramento dos módulos elásticos e viscosos nas emulsões óleo/água. As proteínas utilizadas formaram filmes elásticos estáveis, que são utilizados em várias aplicações, devido à alta taxa de absorvância das proteínas na interface.

2.6. A técnica da tensiometria de gota pendente

As técnicas que se utilizam da deformação do formato de gota para realizar medidas das propriedades interfaciais são amplamente utilizadas para determinação das propriedades viscoelásticas de fluidos. Entre eles, a gota pendente é uma das mais utilizados atualmente (NEUMAN *et al.*, 2011).

Uma gota de um líquido no interior de outro, sob efeito da gravidade, assume um formato que minimiza a energia total do sistema e depende da tensão interfacial e da diferença de densidade entre os dois fluidos. O método de gota pendente é usualmente utilizado para medidas da tensão interfacial de equilíbrio, como no estudo da dinâmica de adsorção envolvendo soluções de diferentes concentrações de tensoativos ou nas medidas da dinâmica

da tensão interfacial durante o envelhecimento de uma nova superfície (cinética de adsorção) ou durante lentas variações da área da superfície para o estudo da reologia interfacial a baixas frequências (MILLER *et al.*, 2009).

Os métodos de oscilação da gota têm aumentado suas potencialidades ao longo do tempo. Tais técnicas têm se tornado altamente eficiente devido ao avanço de instrumentos que tornam mais rápido o controle da gota e a aquisição de dados. Mais ainda, a aplicação de novas abordagens teóricas tem permitido a aquisição de dados a serem interpretados sob condições dinâmicas. A implementação de modernas técnicas de controle provém, por exemplo, de um melhor desempenho dinâmico na medida da resposta da tensão interfacial e nas variações de áreas, melhorando a acurácia das medidas de viscoelasticidade dilatacional (RAVERA *et al.*, 2010).

Há duas condições obrigatórias para a aplicação desta técnica: os dois fluidos envolvidos devem possuir uma considerável diferença de densidade e a interface não deve estar muito distante do equilíbrio mecânico (MILLER *et al.*, 2009).

A condição do equilíbrio mecânico na interface implica que apenas lentas variações da área superficial podem ser aplicadas para obter medidas precisas. Para estudos de reologia por tensiometria de gota pendente, deve ser definido um limite na faixa de frequência utilizável. Estudos mostraram que, para amplitudes de oscilação da área abaixo de 10%, pode-se considerar que a gota está em equilíbrio mecânico para frequências abaixo de 1 Hz. Esta condição é válida para sistemas água-ar, enquanto para líquidos mais viscosos ou interfaces líquido-líquido (como em emulsões A/O), o limite de frequência reduz a 0,1 Hz (MILLER *et al.*, 2009).

Devido a sua versatilidade e sua melhor aplicabilidade para interfaces líquido-líquido e líquido-ar, os métodos de gota são, atualmente, amplamente empregadas para investigações de reologia dilatacional. A tensiometria de perfil de gota é uma técnica bem estabelecida para determinação de propriedades mecânicas de interfaces líquido-gás e líquido-líquido. Sob condições gravitacionais, uma gota de um líquido dentro de outro assume um formato que minimiza a energia total de um sistema. Cada forma é determinada pela combinação de uma tensão superficial e dos efeitos gravitacionais: forças de superfícies tendem a formar gotas esféricas enquanto a gravidade tende a verticalizá-las (RAVERA *et al.*, 2010).

A tensiometria de gota pendente envolve a determinação de um perfil de gota de um líquido suspenso em outro líquido em equilíbrio mecânico. Os instrumentos permitem precisar medidas de tensão interfacial para vários tipos de interfaces entre fluidos. O perfil da gota do líquido suspenso em outro é determinado através do balanço entre forças de gravidade

e de superfície. A aquisição dos valores de tensão interfacial é feita através do formato do volume da gota, assumindo que a gota esteja em equilíbrio dinâmico. A partir da imagem da gota, as coordenadas do formato da gota são obtidas e comparadas com as medidas calculadas através da equação de Gauss-Laplace (MILLER *et al.*, 2010):

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P_0 + (\Delta\rho)gz \quad (9)$$

Onde R_1 e R_2 são os dois principais raios de curvatura (m), γ é a tensão interfacial (mN/m), ΔP_0 é a diferença de pressão no plano de referência (mN/m²), $\Delta\rho$ é a diferença de densidades entre os fluidos (kg/m³), g é a constante gravitacional local (m/s²) e z é a medida vertical medida de um plano de referencia (m).

Para gotas assimétricas, o perfil de formato é fornecido pela equação de Bashforth-Adams, que é uma integração da equação de Laplace, onde expressa o equilíbrio mecânico de cada ponto da superfície da gota. (MILLER *et al.*, 2009; ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999):

$$\frac{1}{\frac{R_1}{a}} + \frac{\text{sen}\alpha}{\frac{R_2}{a}} = -B \frac{z}{a} + 2 \quad (10)$$

Onde B é dado por:

$$B = a^2 g \Delta\rho / \gamma \quad (11)$$

Onde $\Delta\rho$ é a diferença de densidade de dois fluidos em contato (kg/m³), g é a aceleração da gravidade (m/s²), γ é a tensão interfacial (mN/m), a é o raio de curvatura do ápice da gota (m) e x , z e α são as coordenadas (m) definidas na figura 6.

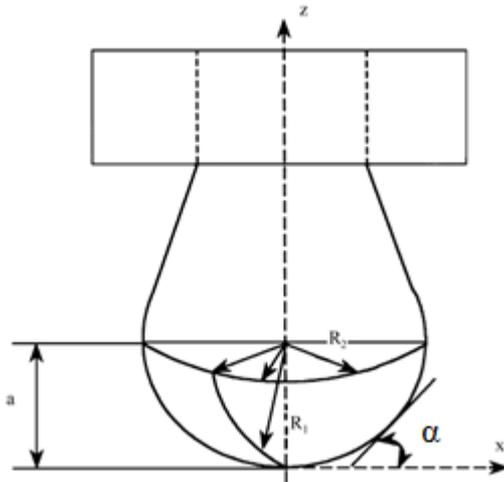


Figura 6: Geometria da gota pendente (adaptado de ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999).

O fator B fornece uma estimacão do nível de deformao devido ao efeito da gravidade. Em muitos casos, com aquisies comuns, os dados mais precisos são obtidos quando $B > 1$ (MILLER *et al.*, 2009).

Em 1882, Bashforth e Adams derivaram a forma teórica de uma gota pendente e calcularam os contornos de uma gota, que foram utilizados para determinar a tensão interfacial. Andreas propôs a seguinte relao empírica para simplificar os cálculos de Bashforth e Adams (ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999):

$$\gamma = g D_e^2 \Delta \rho / H \quad (12)$$

Onde γ  a tensão interfacial (mN/m), $\Delta \rho$  a diferença de densidade de dois compostos em contato (kg/m^3), D_e  o diâmetro equatorial da gota (m), H  um fator de correo que  relacionado com o fator da gota pendente formada.

Em todos os métodos que se utilizam da oscilao de gota para a determinao de propriedades interfaciais, o módulo interfacial dilatacional total $\epsilon(\omega)$  obtido pela aplicao de uma varredura de frequência na área interfacial A . Para cada frequência angular (ω), segue que (MILLER *et al.*, 2009):

$$A = A^0 + \tilde{A} \text{sen}(\omega t) \quad (13)$$

Onde A^0  a área interfacial de referencia (m^2), \tilde{A}  a amplitude de oscilaes das áreas (m^2).

A perturbação produz uma resposta harmônica da tensão interfacial (γ) com a mesma frequência (MILLER *et al.*, 2009):

$$\gamma = \gamma^0 + \tilde{\gamma}\text{sen}(\omega t + \Phi) \quad (14)$$

Onde γ^0 é tensão interfacial de equilíbrio, $\tilde{\gamma}$ é a amplitude de tensão interfacial e Φ é o deslocamento de fase entre a perturbação e a resposta da tensão interfacial.

O deslocamento de fase (Φ) também é denominado como a fase do módulo complexo dilatacional, que é relacionado com o aspecto viscoso do filme interfacial. Assim, o módulo interfacial ($\varepsilon(\omega)$) é dado por (MILLER *et al.*, 2009):

$$\varepsilon = A^0 \frac{\tilde{\gamma}}{A} \cos\Phi + iA \frac{\tilde{\gamma}}{A} \text{sen}\Phi \quad (15)$$

A equação 15 mostra que o módulo dilatacional interfacial pode ser expresso em termos de parâmetros que podem ser determinados experimentalmente, tanto na forma direta ou por um adequado processo de cálculo (MILLER *et al.*, 2009).

2.6.1. Princípio da técnica

Para a realização das medidas de tensão interfacial pela técnica da tensiometria de gota pendente, uma gota de óleo é formada e mantida verticalmente em uma agulha em um termostato (cubeta) transparente contendo a fase aquosa. Para avaliar os módulos dilatacionais, o aparato é desenhado para programar variações senoidais da área da gota. O aparato possui um motor que aplica variações senoidais com amplitudes e frequência fixa em torno da área interfacial da gota. Imagens da gota são registradas em tempo real com uma câmera. Devido o perfil da gota e das densidades do óleo e da fase aquosa, a tensão interfacial é calculada (DICHARRY *et al.*, 2006). Os principais componentes são apresentados na figura 7.

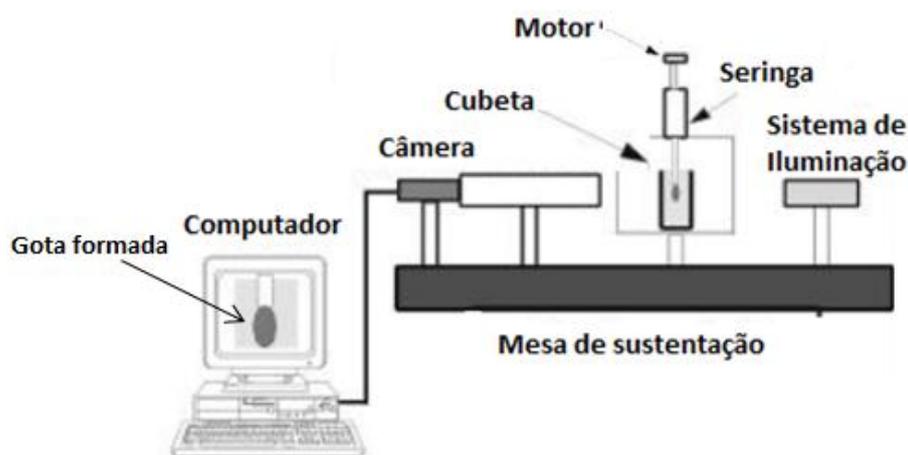


Figura 7: Principais componentes da técnica de tensiometria de gota pendente (adaptado de ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999).

Os progressos recentes em análises de imagens e sistema de aquisição de dados tornou possível obter uma digitalização direta da imagem da gota com a ajuda de uma placa de captura de vídeo de uma câmera digital. Os sinais digitais são analisados usando diferentes algoritmos para determinar a tensão interfacial de um perfil de gota (ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999).

Trabalhos de YARRANTON *et al.* (2007) mostraram que há uma correlação consistente entre as medidas de tensão interfacial e de elasticidade com a formação de uma interface rígida. Ambas as medidas mostraram que os filmes rígidos se desenvolvem ao longo do tempo. O módulo viscoelástico obtido através da técnica de tensiometria de gota pendente pode ser correlacionado com a compressibilidade interfacial em isotermas de tensão superficial. Assim, foi mostrado que as isotermas de tensão superficial aparentam ter eficácia no estudo nas propriedades dos filmes de asfaltenos.

Pesquisas de NEUMAN *et al.* (2011) mostraram que a performance e a sensibilidade da técnica decrescem drasticamente quando o formato da gota se torna próximo do esférico. O mesmo problema tem sido observado por pesquisadores que utilizam otimizações numéricas para as medidas de tensão interfacial. Assim, a acurácia das medidas de tensão utilizando a técnica de gota pendente depende principalmente do formato da gota ou do desenho do experimento da gota pendente.

ARASHIRO e DEMARQUETTE (1999) realizaram medidas de tensão interfacial entre o polietileno e o poliestireno. Foi mostrada a incapacidade de medição da tensão entre moléculas de alta densidade utilizando o método de gota pendente devido à baixa diferença de

densidade entre os dois polímeros. Porém foi possível a medição da tensão interfacial entre polímeros com baixa densidade, utilizando a mesma técnica.

Pesquisas envolvendo a tensiometria de gota pendente com a espectroscopia por infravermelho próximo foram feitas por ASKE *et al.* (2004). Devido à integração das duas técnicas, foram feitas correlação entre concentração do óleo, composição do solvente e agregação dos asfaltenos. Os resultados mostraram ainda que o aumento da natureza alifática do solvente irá produzir agregados de asfaltenos de um certo tamanho que os tornam menos interfacialmente ativos. Este fenômeno irá diminuir as medidas de elasticidade interfaciais.

Muitos parâmetros independentes afetam o formato da gota: a tensão superficial da gota (γ), a diferença de densidade entre a gota e o fluido, a aceleração gravitacional, o volume da gota e o diâmetro da agulha. A gota tem um formato específico dependendo de apenas estes parâmetros independentes (NEUMAN *et al.*, 2011).

2.6.2. Principais métodos aplicados à técnica de tensiometria de gota pendente

Pela técnica de tensiometria de gota pendente, é possível realizar diferentes métodos de ensaios para se investigar as propriedades interfaciais de um dado sistema. As metodologias a serem abordadas a seguir são realizadas de formas distintas, com diferentes métodos de tratamentos dos seus resultados, mas que focam no objetivo em comum. Vale ressaltar que estas metodologias são abordadas em detalhe no capítulo de “Materiais e Métodos”.

Ensaio dinâmico em função do tempo

Nestes ensaios, a gota é programada a realizar oscilações, em uma dada frequência, em torno da sua área interfacial em intervalos de tempo pré-definidos onde é possível realizar as medidas dos módulos dilatacionais (ASKE *et al.*, 2004). As oscilações realizadas são uma função senoidal da área interfacial em torno de uma pequena variação de amplitude, tipicamente abaixo de 10% da área interfacial (DICHARRY *et al.*, 2006).

Trabalhos de DICHARRY *et al.* (2006), realizados com sistemas contendo óleo cru e frações do petróleo obtido por destilação, e como fase aquosa água ultrapura, mostraram a evolução temporal das medidas do módulo dilatacional total. Neste trabalho foi utilizada uma frequência de oscilação de 0,033 Hz e um tempo total de ensaio de 15 horas. Os resultados

mostraram claramente que os sistemas que possuíam maior estabilidade, possuíam também maiores valores do módulo dilatacional.

Outra característica dos resultados obtidos por DICHARRY *et al.* (2006), se deu com o sistema com maior estabilidade. Neste sistema, os valores dos módulos possuem um claro aumento dos seus valores até longos períodos de tempo, neste caso 15 horas de ensaio. Mostrando que as propriedades interfaciais possuíram uma relação clara com a estabilidade dos sistemas em investigação ao longo do tempo.

Trabalhos de ASKE *et al.* (2004) também mostraram a relação entre a estabilidade do sistema estudado com as propriedades interfaciais. Os resultados mostraram uma evolução temporal dos módulos dilatacionais para aproximadamente 17 minutos de ensaio.

Já trabalhos de GEORGIEVA *et al.* (2009) mostraram a relação entre a frequência de oscilação da gota com os valores dos módulos dilatacionais. Neste trabalho foram utilizados os valores de 0,04 Hz, 0,08 Hz, 0,1 Hz e 0,2 Hz. Os resultados mostram que o aumento do valor da frequência resulta no aumento dos valores dos módulos dilatacionais.

Resultados semelhantes foram obtidos em trabalhos de YARRANTON *et al.* (2007) onde foram analisados as frequências 0,5 Hz, 0,2 Hz, 0,1 Hz, 0,05 Hz e 0,025 Hz. Os resultados mostram claramente a mesma dependência dos módulos dilatacionais em relação a frequência obtido por GEORGIEVA *et al.* (2009).

Ensaio de compressão

Nestes ensaios a gota é, após certo tempo de envelhecimento, forçada a compressão com uma taxa constante. Assim, as isotermas obtidas são plotagens da dinâmica da tensão interfacial com o logaritmo natural da área ao longo da compressão. A partir destas isotermas são calculados os valores da compressibilidade para o sistema estudado. Estes valores de compressibilidade representam o inverso do valor dos módulos dilatacionais. (YARRANTON *et al.*, 2007).

Neste trabalho, YARRANTON *et al.* (2007) observaram que a compressibilidade não é uma propriedade termodinâmica, já que o número de moléculas adsorvidas na interface não é constante, ou seja, há migração de tensoativos durante a compressão. Mas, a compressibilidade pode ser utilizada para mensurar a estabilidade das emulsões já que os asfaltenos não estão necessariamente contidos na interface de uma emulsão; alguns podem ser reversivelmente adsorvidos e outros podem estar associados em agregado de asfaltenos e, assim, apenas uma parte destes é adsorvido na interface.

Trabalhos de YARRANTON *et al.* (2007) identificaram a influência dos valores de compressibilidade com o tempo de envelhecimento e a relação com a estabilidade em sistemas envolvendo heptano e tolueno com asfaltenos como tensoativos. Em relação ao tempo de envelhecimento, os resultados mostraram que a compressibilidade diminuiu com o tempo de envelhecimento, demonstrando assim a dinâmica dos tensoativos que resulta em enrijecer o filme interfacial ao longo do tempo. Outros resultados mostraram que o módulo dilatacional correlaciona bem com o inverso da compressibilidade para diferentes valores de tempo de envelhecimento.

Já trabalhos de YARRANTON *et al.* (2010) novamente mostraram a relação entre os valores de compressibilidade e a estabilidade de novos sistemas investigados. Através dos resultados, o autor observou que filmes rígidos possuem um baixo valor da compressibilidade em relação a filmes menos rígidos.

Ensaio de expansão

A última metodologia utilizada neste trabalho são os ensaios de expansão. Nestes ensaios a gota é mantida estática até um dado tempo de envelhecimento e, então, a gota é expandida até um dado valor da área interfacial. Nesta rápida expansão, o valor do módulo dilatacional elástico é predominante em relação ao módulo dilatacional viscoso, sendo este desprezível, e é calculado a partir da tangente do gráfico entre a dinâmica tensão interfacial e a variação da área interfacial durante a expansão (GEORGIEVA *et al.*, 2009).

Nos trabalhos de GEORGIEVA *et al.* (2009) foram utilizados diferentes tipos de tensoativos para obter uma relação entre os valores dos módulos dilatacionais elásticos com a estabilidade dos sistemas contendo estes tensoativos. Os resultados mostraram que os tensoativos que possuem um maior valor do módulo dilatacional elástico apresentaram maior estabilidade.

2.7. Estado da arte

Como abordado na introdução deste documento, o objetivo geral deste trabalho é relacionar as propriedades interfaciais em sistemas envolvendo petróleo e soluções aquosas de diferentes salinidades com a estabilidade das emulsões. Para determinar as propriedades interfaciais, foram utilizadas diferentes metodologias aplicadas à técnica de tensiometria de gota pendente. As metodologias utilizadas neste trabalho foram: testes dinâmicos oscilatórios,

testes de compressão e testes de expansão. Todos os trabalhos coletados da literatura expostos neste presente capítulo mostram que estas metodologias permitiram a obtenção das propriedades interfaciais que se relacionaram satisfatoriamente com a estabilidade dos sistemas investigados.

Os ensaios dinâmicos oscilatórios se baseiam na oscilação da área interfacial da gota como função senoidal. A partir do aumento e diminuição da sua área interfacial, o filme interfacial da gota pode sofrer fenômenos de dessorção e adsorção dos tensoativos naturais contidos da fase óleo para a interface, que dependem fortemente da frequência de oscilação utilizada, ou seja, ensaios realizados com maior frequência tem a tendência de diminuir os efeitos destes fenômenos citados.

Com base nas pesquisas da literatura, pode-se afirmar que os ensaios dinâmicos oscilatórios compreendem a metodologia mais utilizada atualmente para determinação das propriedades interfaciais em sistemas coloidais em geral. Os estudos se abrangem em sistemas variados, como petróleo cru e seus produtos destilados (ex: DICHARY *et. al*, 2007), sistemas modelos como heptano/tolueno com asfaltenos como tensoativos (ex: YARRANTON *et. al*, 2007) e sistemas modelos contendo variados tipo de tensoativos (ex: GEORGIEVA *et. al*, 2009).

Já os ensaios de compressão e de expansão ainda são pouco explorados na literatura, principalmente se tratando dos sistemas envolvendo petróleo cru. Em relação aos ensaios de compressão, devido à diminuição da área interfacial, o fenômeno de dessorção é mais predominante que o fenômeno de adsorção. Trabalhos de YARRANTON *et. al* (2007) e YARRANTON *et. al* (2010) mostram a relação entre os valores de compressibilidade com a estabilidade dos sistemas investigados.

Os ensaios de expansão se caracterizam pela rápida perturbação da área interfacial em virtude do aumento da área interfacial. Apesar do aumento da área interfacial provocar o fenômeno de adsorção dos tensoativos da fase óleo para a interface, este fenômeno é praticamente desprezível pela alta taxa de expansão e pela curta duração do ensaio. Assim, as medidas do módulo dilatacional viscoso é praticamente desprezível e módulo dilatacional total é puramente elástico. Trabalhos de GEORGIEVA *et. al* (2009) mostraram a relação entre os valores do módulo dilatacional elástico com sistemas com distintos tensoativos.

Devido à carência da literatura em fornecer trabalhos que se utilizem e relacionem as três metodologias entre si, o presente trabalho visa utilizar os três sistemas obtendo propriedades interfaciais com distintas características que podem ser relacionados com a estabilidade de emulsões. Outra contribuição deste trabalho para a literatura é utilizar estas

metodologias em petróleo cru, mostrando a eficiência e confiabilidade de suas medidas para este sistema bastante complexo.

Como foi visto neste capítulo, trabalhos de BORGES *et. al* (2009) e VERRUTO *et. al* (2009) contribuíram para o entendimento do efeito das salinidade da fase aquosa na estabilidade das emulsões. Em relação às propriedades interfaciais, este trabalho contribuirá na literatura fazendo uma relação entre distintas propriedades com a salinidade da fase aquosa, estudo ainda pouco explorado principalmente se tratando de petróleo cru.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem como objetivo expor as metodologias empregadas para a caracterização do petróleo utilizado e os ensaios de reologia dilatacional empregados para a investigação das propriedades interfaciais dos sistemas envolvendo petróleo e soluções salinas.

Neste trabalho, as propriedades interfaciais foram obtidas a partir de três diferentes metodologias conduzidas na técnica de tensiometria de gota pendente: os ensaios de compressão onde são obtidos os valores do inverso da compressibilidade; os ensaios dinâmicos oscilatórios onde são obtidos os valores do módulo dilatacional total (ϵ), módulo dilatacional elástico (ϵ') e o módulo dilatacional viscoso (ϵ''); e os ensaios de expansão onde são obtidos os valores do módulo dilatacional total (ϵ). Para investigar a estabilidade dos sistemas estudados, as emulsões foram sintetizadas e caracterizadas pelos valores do teor de água (TA) e a distribuição do tamanho de gotas (DTG). Uma vez sintetizadas, as emulsões eram separadas através de aquecimento convencional (Banho-Maria). A metodologia utilizada segue, de forma simplificada pela figura 8:

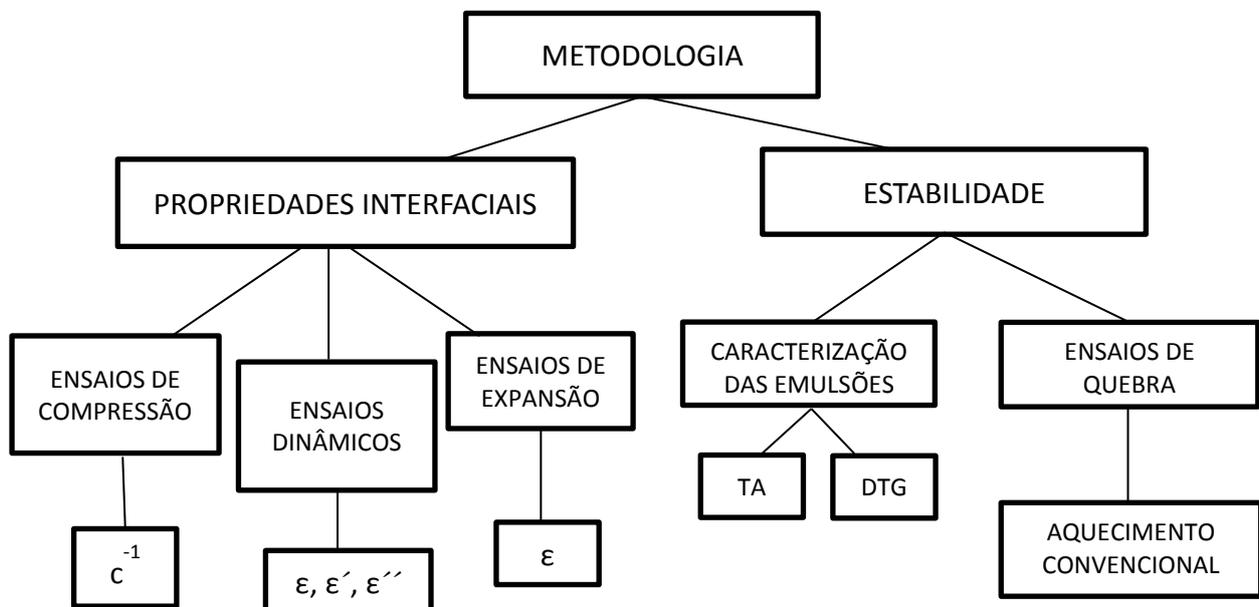


Figura 8: Diagrama da metodologia utilizada neste trabalho

3.1. Descrição das fases óleo e água

Para a fase oleosa, foi utilizado um petróleo nacional (petróleo 1) e sua caracterização inicial de suas propriedades foi realizada no Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES (RJ). A tabela 2 mostra os valores das propriedades investigadas e as metodologias empregadas para a obtenção de tais propriedades.

Tabela 2: Principais propriedades do petróleo estudado e suas respectivas metodologias para obtenção das medidas.

Propriedades	Valor	Metodologia
°API	28,4	ASTM D 5002
Viscosidade a 40°C	24,6 cP	ASTM D 7042
TAN	0,36 mg KOH/g	ASTM D 0664
Saturados (SARA)	52,6 % m/m	ASTM D 6560
Aromáticos (SARA)	27,2 % m/m	
Resinas (SARA)	19,9 % m/m	
Asfaltenos (SARA)	0,33 % m/m	
BSW	0,8 % vol.	ASTM D 4007

Para a fase aquosa, foram preparados soluções salinas a base de cloreto de sódio (NaCl) da Merck e água ultrapura MilliQ. As amostras foram preparadas com a concentração salina de 0 g/L, 50 g/L e 250 g/L com o auxílio de uma balança analítica Shimadzu com precisão de 10^{-4} g.

3.1.1. Determinação das densidades do petróleo e das fases salinas

Os valores de densidades do petróleo 1 e dos sistemas salinos utilizados foram obtidos através do densímetro digital DMA 4500M da Anton Paar, disponível no Núcleo de estudos em Sistemas Coloidais (Nuesc/ITP). Os valores de densidade são importantes como dados de entrada para os ensaios de propriedades interfaciais. A tabela 3 mostra os valores de densidades obtidos nas temperaturas de 20° C e 40° C.

Tabela 3: Valores de densidades do petróleo estudado e das fases aquosas com distintas salinidades a 20° C e 40° C.

Composto	Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)
Petróleo 1	20	0,8966
	40	0,8834
Solução salina 0 g/L	20	0,9982
	40	0,9922
Solução salina 50 g/L	20	1,0332
	40	1,0260
Solução salina 250 g/L	20	1,1608
	40	1,1508

3.2. Ensaios de estabilidade

Para identificar a estabilidade das emulsões formadas pelo petróleo 1 e pelas soluções salinas, foram realizados ensaios de quebra através aquecimento convencional (Banho-Maria) e sem o uso de desemulsificante.

As emulsões foram preparadas no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC/ITP), utilizando o petróleo 1 e as fases salinas 0 g/L, 50 g/L e 250 g/L. Para realização dos ensaios, primeiramente são escolhidos parâmetros iniciais da emulsão como o teor de água e a distribuição do tamanho de gotas da emulsão (DTG). Assim, são preparadas duas emulsões com semelhantes propriedades citadas.

3.2.1. Preparo das emulsões

Foram preparadas emulsões do tipo água/óleo a partir do petróleo 1 e das soluções salinas. Primeiramente, a massa do óleo e das soluções era mensurada em balança analítica. As massas eram obtidas com a finalidade de se obter amostras com volume de 0,2 L para as amostras de emulsões. A proporção desejada para a síntese das emulsões era de 45% de solução aquosa e 55% de petróleo. Amostras de óleo e as soluções salinas eram homogeneizados através de agitação manual por cerca de 1 minuto com a finalidade de proporcionar uma inicial incorporação das duas fases.

O próximo passo era realizar o cisalhamento das emulsões. Este cisalhamento era realizado através de um agitador mecânico da Fisatom (modelo 713D), a fim de se obter uma DTG com valores em torno de 33 μm . O propósito de se obter este valor de DTG era formar emulsões pouco estáveis, a fim de se alcançar uma separação facilitada das fases. O processo de cisalhamento foi realizado até que as amostras das emulsões atinjam o valor de DTG citado. A taxa de rotação utilizada foi de 710 a 1050 rpm.

3.2.2. *Determinação da Distribuição do Tamanho de gotas (DTG)*

A obtenção dos valores da DTG foi realizada através do equipamento MASTERSIZER 2000 da MALVERN. O equipamento se utiliza da técnica de difração a laser onde um feixe luminoso é emitido através da amostra contendo as gotas, que promovem o espalhamento do feixe de luz incidente. Assim, devido intensidade de luz que chega ao final do trajeto e ao ângulo de espalhamento, são obtidos os valores da DTG através de parâmetros estatísticos.

Para a realização da medida, são adicionadas de 8 a 11 gotas da emulsão a um volume de 200 mL de óleo mineral transparente (EMCA70[®] da Ipiranga, 19,3 cP @ 25°C). Esta diluição era necessária, pois o equipamento trabalha com uma taxa de opacidade entre 10 a 20%.

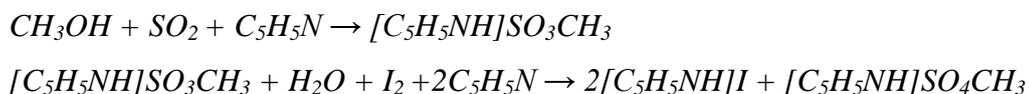
O equipamento fornece alguns parâmetros estatísticos das medidas realizadas. Um deles é o diâmetro médio volumétrico – D(4,3) – que fornece o diâmetro da gota que possui o volume médio das gotas presentes da amostra e o diâmetro D(0,5) que representa o diâmetro do qual se encontram 50% do volume total da fase dispersa.

3.2.3. *Análise do Teor de Água da Emulsão*

Após atingir a DTG desejada, foi checado o teor de água (umidade) das emulsões sintetizadas. Para isto, foi utilizado o método baseado na titulação potenciométrica empregando reagente Karl Fischer (metodologia ASTM D-1744), da Metrohm, modelo Titrando 836. As amostras de petróleo foram preparadas a fim de se obter um teor de água próximo a 45%.

A medida do teor de água é obtida através da reação de oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água. Nesta reação é empregada uma solução constituída de iodo e dióxido de enxofre com a finalidade de promover o deslocamento da reação de oxidação. É utilizado também um reagente de titulação formado por clorofórmio (VETEC, pureza de

99%) e metanol seco (VETEC, pureza 99,8%) com proporção de 1;3. A equação abaixo mostra a reação de titulação proposta por Karl Fischer (MENDHAN *et al.*, 2002).



Através da reação do solvente utilizado na titulação, há a formação de um sal que logo é oxidado pelo iodo do reagente Karl Fischer. Esta oxidação consome água da amostra. A reação é encerrada quando toda a água da amostra é consumida. Assim, através do conhecimento do volume do reagente Karl Fischer gasto, é obtido o teor de água da amostra. As massas de emulsão adicionadas ao equipamento para a obtenção do valor do teor de água são entre 0,1 e 0,2 g.

3.2.4. *Ensaio de quebra através de aquecimento convencional*

Após o preparo das emulsões com propriedades semelhantes (teor de água e DTG), estas amostras eram transferidas para tubos de centrífuga de vidro que são utilizadas no banho térmico (Figura 8). Estes tubos de centrífuga possuem uma graduação onde a separação das fases pode ser verificada. Os tubos de centrífuga são adicionados no Banho-Maria e depositados em suportes imersos em água. O nível de água cobre praticamente todo o volume dos tubos, atuando assim em toda a amostra da emulsão. Os ensaios foram conduzidos a uma temperatura de aproximadamente 90° C em um tempo total de 3 horas. A separação entre as fases foram observadas a cada 15 minutos e a ocorrência de água livre foi quantificada através das graduações dos tubos, que podem ser visualizadas na figura 9.



Figura 9: Tubos graduados e aquecimento convencional de Banho-Maria utilizados nos testes de estabilidade.

3.3. Estudo das Propriedades Interfaciais

Todas as análises das propriedades interfaciais dos sistemas envolvendo o petróleo 1 e as soluções salinas foram realizadas através de um tensiômetro de gota pendente da TECLIS (Traker, IT Concept) disponível no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (Nuesc/ITP). O equipamento realiza testes dinâmicos compreendidos na reologia dilatacional onde se investiga a atuação de tensoativos nas mais diversos tipos de interfaces. Assim, as propriedades viscoelásticas podem ser obtidas através de testes dilatacionais.

No presente trabalho, foi investigada a influência da salinidade da fase aquosa em sistemas envolvendo um tipo de petróleo. Assim, foram investigadas as propriedades interfaciais dos sistemas formados pelo petróleo 1 e pelas fases aquosas com salinidade de 0 g/L, 50 g/L e 250 g/L.

3.3.1. Descrição do equipamento da técnica da tensiometria de gota pendente:

Esquemáticamente, a unidade experimental consiste dos seguintes sistemas: uma célula experimental onde são mantidas as amostras dos sistemas contínuo e disperso; um sistema de visualização, que fornecerá imagens on-line dos processos de compressão e dilatação da gota; um sistema de iluminação que auxiliará a câmera para uma melhor visualização da gota; um sistema de aquisição de dados para medir a tensão interfacial de um perfil de gota pendente. A

figura 10 apresenta o esquema do aparato típico da técnica de tensiometria de gota pendente, ao passo que a figura 11 apresenta vistas do tensiômetro da Teclis:

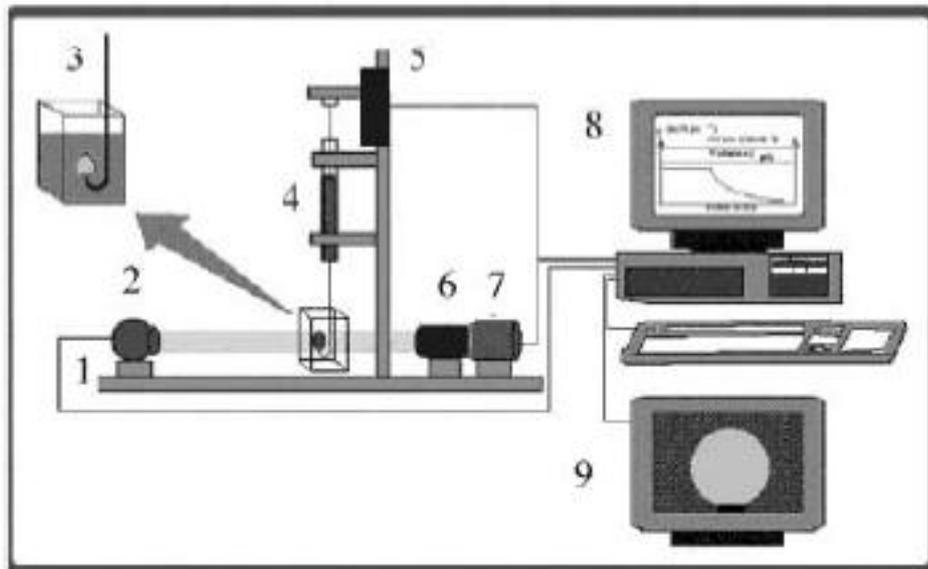


Figura 10: Esquema de um aparato típico da técnica de tensiometria de gota pendente (Adaptado por ASKE et al., 2004).



Figura 11: Imagens do tensiômetro de gota pendente e dos seus componentes disponível no Núcleo de Sistemas Coloidais (Nuesc). a) sistema tensiômetro/computador. b) Imagem panorâmica dos equipamentos internos do tensiômetro. c) Imagem focalizada do conjunto cubeta/seringa e da câmera CCD. d) Cubeta, seringa e agulha em formato de U.

A partir da figura 10, observa-se que o aparato é formado por: uma base óptica de sustentação (1); uma fonte de luz (2); uma cubeta contendo a fase aquosa (3); uma seringa para a formação de uma gota de óleo (4); um motor para o controle do volume da gota (5); lentes telocêntricas (6); uma câmera CCD (7); um computador para a realização dos experimentos (8); um vídeo monitor para a visualização da gota (9).

3.3.2. *Modo de preparo dos ensaios*

As etapas de processo de aquisição das propriedades interfaciais são apresentados, esquematicamente pela figura 12:

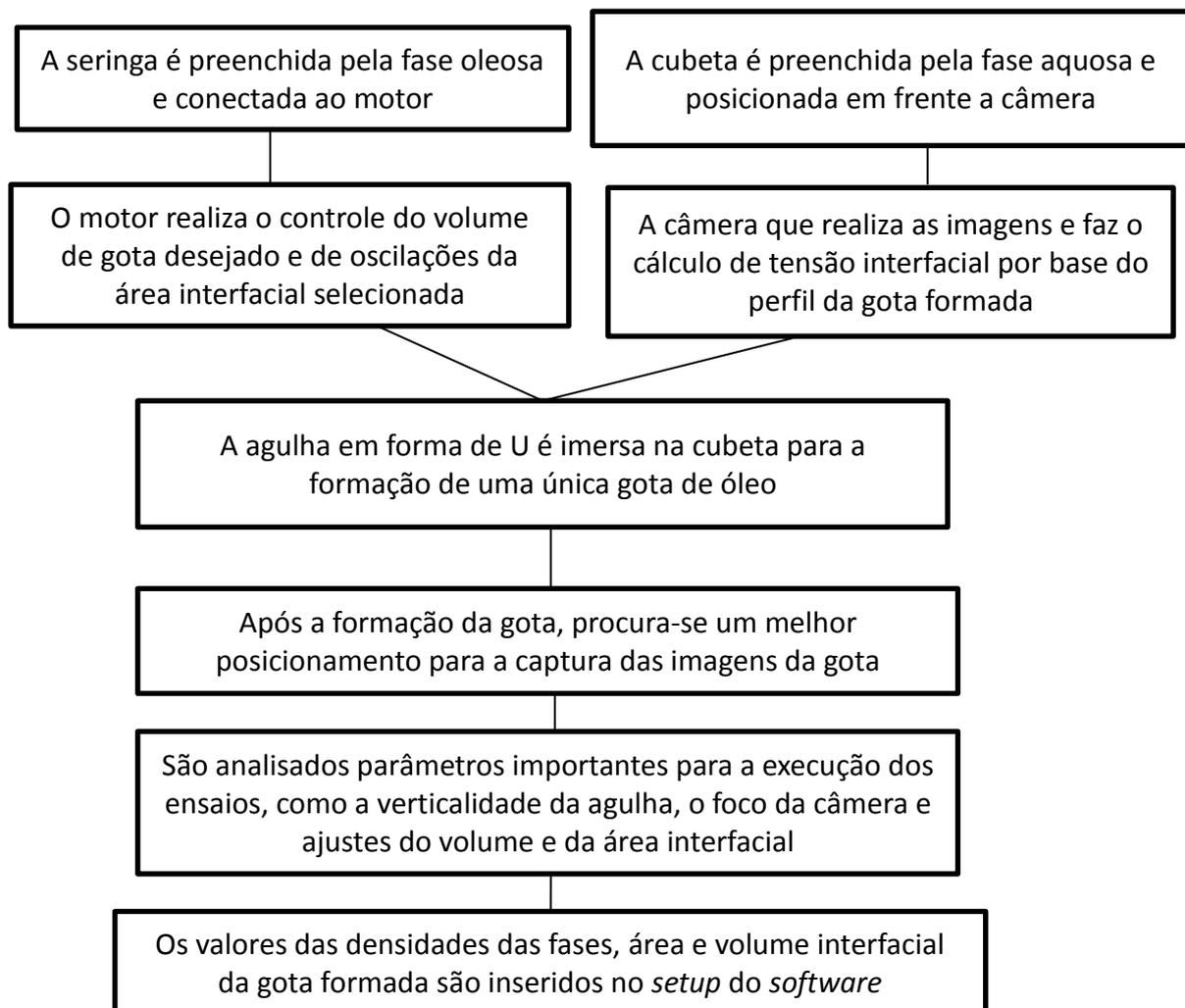


Figura 12: Diagrama do modo de preparo para os ensaios na técnica da tensiometria de gota pendente.

No caso do sistema estudado (óleo/água) a agulha utilizada é em formato de U, já que como o óleo possui uma densidade menor que as soluções salinas, a gota de óleo formada tenderia a ascender para o topo da cubeta. Assim, a agulha em formato de U mantém a gota de óleo suspensa na fase aquosa. Mesmo que esta agulha consiga manter suspensa a gota de óleo, são corriqueiros eventuais desprendimentos da gota em testes que requerem maiores tempo de execução. O principal fator deste desprendimento é um alto valor do volume da gota. Como o volume da gota influi diretamente na precisão das medidas, faz-se necessário realizar um estudo prévio do volume ótimo da gota para a realização dos testes.

Todos os testes foram realizados com auxílio do *software* WinDrop. O mesmo possui opções que ajudam no controle dos experimentos e apresentam parâmetros estatísticos que mostram as melhores condições para a execução dos testes. Dentre estas opções se destacam o controle da verticalidade da agulha, do foco da câmera (responsável pela captação das

imagens que realizam o cálculo de tensão interfacial), ajustes do volume e da área interfacial da gota, e apresentação da distribuição de erro estatístico para cada volume de gota utilizado.

Após a colocação da agulha e da seringa no aparato do tensiômetro, procura-se o melhor posicionamento visando a melhor imagem através da câmera. Uma primeira gota é formada e logo é descartada a fim de minimizar a probabilidade da existência de ar na gota formada. A partir da segunda gota formada, é analisado o erro estatístico das medidas de tensão interfacial da gota formada. O erro estatístico pode ser modificado pela mudança nos valores de volume e área interfacial da gota.

A figura 13 mostra a opção do *software* utilizada nos testes de tensiometria onde pode ser verificada a distribuição estatística do erro das medidas de tensão. A análise do erro estatístico é feito a partir de uma única imagem da gota realizada pela câmera. Alguns parâmetros importantes podem ser observados: a delimitação da área onde é realizado o cálculo da tensão interfacial (1); valores de densidades da fase contínua (*Bulk density*) e da densidade da gota (*Drop density*), que são parâmetros de entrada no *software* e são necessários para o cálculo da tensão interfacial (2); parâmetros importantes como a tensão interfacial no momento de captura da imagem, volume e área interfacial da gota formada (3); gráfico do erro padrão estatístico (*Standard error*) da medida da gota formada através da distribuição dos pontos experimentais (4).

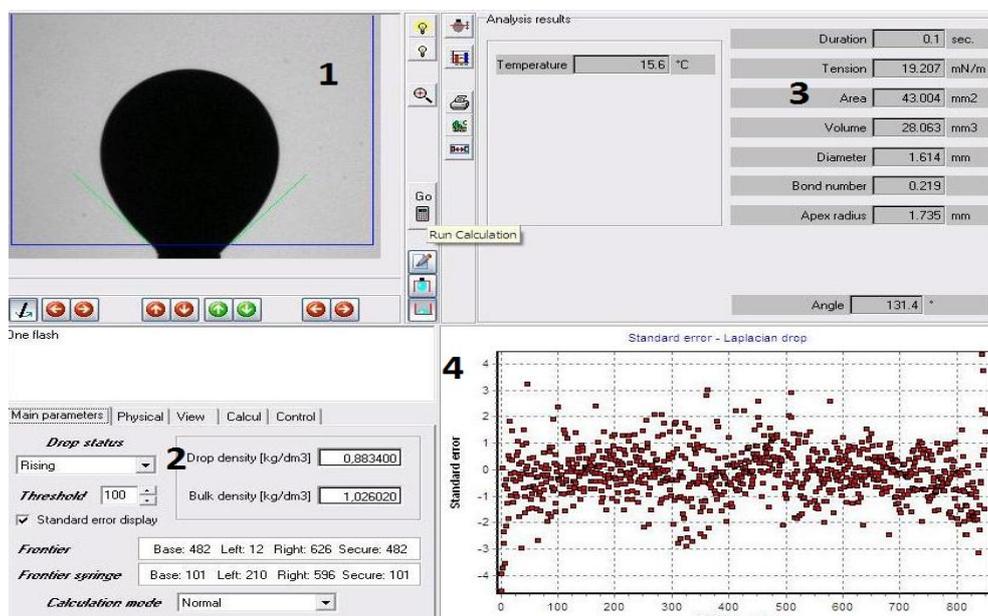


Figura 13: Imagem das ferramentas utilizadas no preparo dos ensaios da técnica de tensiometria de gota pendente.

Após a escolha dos parâmetros como volume e área interfacial da gota, estes valores são inseridos no *setup* do *software*, bem como os valores das densidades dos compostos utilizados. É selecionado, também, o intervalo onde é medido cada valor da tensão interfacial, o tipo da seringa utilizada baseado no seu volume, o nível de precisão das medidas e a velocidade de formação da gota. Esse último parâmetro de entrada (velocidade de formação da gota) influi diretamente na medida de tensão inicial, já que quanto menor a velocidade de formação da gota, maior o tempo de adsorção dos tensoativos até o instante que é realizado a primeira medida da tensão interfacial. Assim, procura-se realizar as medidas com a velocidade de formação da gota máxima fornecida pelo equipamento.

A obtenção dos valores de tensão interfacial se dá através do contorno do volume da gota, como já exposto na sessão de revisão bibliográfica. De acordo com ARASHIRO e DEMARQUETTE (1999), o processo de digitalização e análise da gota para a obtenção dos valores de tensão interfacial consiste em quatro passos: captura e digitalização da imagem da gota pendente; extração do contorno da gota, determinação do raio de curvatura ao ápice necessário para o cálculo da tensão interfacial; suavização do contorno da gota usando regressão polinomial; comparação de formato entre a gota teórica e a experimental, estimando os valores da tensão interfacial.

3.3.3. *Obtenção dos parâmetros iniciais*

Nos ensaios reológicos dilatacionais, é necessário a seleção de valores adequados de alguns parâmetro com a finalidade de se obter informações acerca das propriedades interfaciais. Entre estes parâmetros, podem ser citados o volume e a área interfacial da gota, a amplitude e a frequência de oscilação da gota, e o tempo de envelhecimento (SZUKOWSKI *et al.*, 2005).

Como já foi exposto, o volume da gota interfere diretamente no erro estatístico das medidas de tensão interfacial. Assim, faz-se necessário realizar um estudo para obter o valor de volume ótimo. Inicialmente, foi selecionado o maior valor possível da gota onde a câmera consegue sua inteira visualização. A partir deste volume de gota selecionado, fez-se ensaios de medidas de tensão interfacial com 1 hora de duração a 40° C para este valor e para suas frações (80%, 60%, 40% e 25%). Estes ensaios de tensão interfacial foram realizados com duplicatas e valores de volume utilizado neste estudo estão expostos no capítulo de “Resultados e Discussão”.

Após a escolha do valor do volume ótimo da gota, e em consequência a sua área interfacial, é necessário a escolha dos parâmetros dos ensaios dilatacionais, como a amplitude e a frequência de oscilação. Para a realização do estudo da amplitude, inicialmente são mensurados os módulos dilatacionais totais para as amplitudes de 10%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 2% e 1% da área interfacial da gota. A escolha da amplitude de oscilação é feita pela região onde os valores do módulo dilatacional total se mantêm constante (área de viscoelasticidade linear). Uma vez definida a amplitude, realizou-se duplicatas dos valores do módulo dilatacional total da amplitude escolhida e nos pontos vizinhos. Os valores de amplitude utilizados também estão expostos no capítulo de “Resultados e Discussão”.

A frequência de oscilação influencia os valores das propriedades interfaciais. Para baixas frequências, os tensoativos tem tempo suficiente para difundir da fase oleosa para a interface recém-criada (decorrente da deformação da sua área causada pela oscilação da gota). Para altas frequências, a difusão é menos acentuada e os valores das propriedades interfaciais instantâneas são calculados (YARRANTON *et al.*, 2007). Neste trabalho, foi selecionada a frequência de oscilação de 0,1 Hz, onde este valor os efeitos de difusão dos tensoativos naturais do petróleo são reduzidos (YANG *et al.*, 2007; SZUKOWSKI *et al.*, 2005).

3.3.4. Ensaios Reológicos Dilatacionais

A investigação das propriedades interfaciais é realizada através dos seguintes ensaios dilatacionais: dinâmicos de 24 horas, compressão e expansão. Todos os ensaios foram realizados na temperatura de 40° C.

Ensaios dinâmicos de 24 horas

Os ensaios dinâmicos foram realizados no tempo total de 24 horas e com frequência de 0,1 Hz. O tempo de envelhecimento utilizado foi de 30 minutos e, após este tempo, os valores das propriedades interfaciais foram coletados em intervalos de 30 minutos ao longo das 24 horas.

A figura 14 apresenta a saída gráfica do software num típico ensaio dinâmico. Neste ensaio, a gota permanece em repouso por 30 minutos (1). Neste tempo, o tensiômetro é programado para realizar oscilações em torno da área interfacial com amplitude e frequência fixas (2). As oscilações da área interfacial são acompanhadas pela variação do valor da tensão interfacial e a partir das variações da área interfacial e da tensão interfacial, o *software* realiza

o cálculo do módulo dilatacional total (ϵ) através da equação 5. Após o processo de oscilação, a gota é mantida em repouso novamente por 30 minutos quando haverá uma nova oscilação (3).

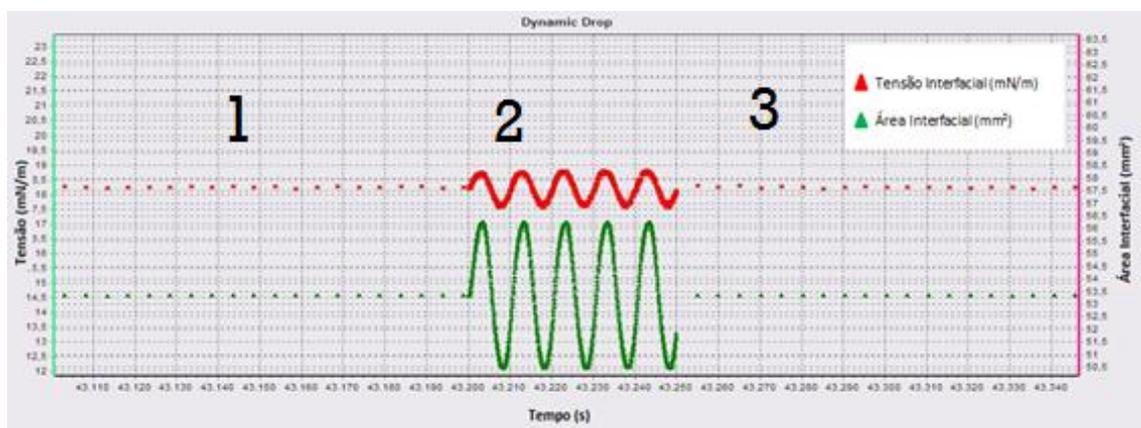


Figura 14: Imagem de um típico ensaio dinâmico, formado pela oscilação da área interfacial (verde), acompanhado pela variação da tensão interfacial (vermelho).

Após as 24 horas de ensaio, foram realizadas oscilações variando a frequência de oscilação com a finalidade de investigar a influência da frequência nos valores das propriedades interfaciais. As frequências investigadas com o tempo de envelhecimento de 24 horas foram: 0,5 Hz, 0,2 Hz, 0,143 Hz, 0,067 Hz, 0,05 Hz, 0,02 Hz.

Todos os ensaios dinâmicos foram realizados para os três sistemas estudados com duplicatas e os valores médios dos módulos dilatacionais são apresentados no capítulo de “Resultados e Discussão”.

Ensaio de compressão

Outra metodologia aplicada para o estudo das propriedades interfaciais são os ensaios de compressão. Nesta metodologia, o filme interfacial dos sistemas estudados sofre uma rigorosa compressão na sua área interfacial através de uma taxa fixa equivalente a frequência utilizada nos ensaios dinâmicos de 24 horas. A taxa de compressão é calculada através do módulo da razão entre a diferença do valor da área interfacial de uma dada crista e um dado vale e entre a diferença do valor do tempo entre a mesma crista e do mesmo vale. As taxas de compressão são calculadas através da equação 16 onde as regiões de crista e vale são melhores observados na figura 15. A tabela 4 mostra os valores das taxas de compressão aplicadas para os três sistemas estudados.

$$\text{Taxa} = \left| \frac{V_1 - V_2}{t_1 - t_2} \right| \quad (16)$$

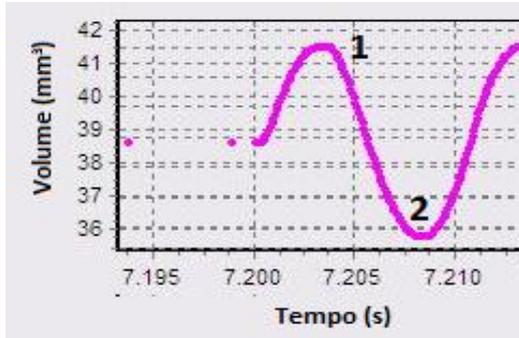


Figura 15: Imagem de uma típica oscilação onde é realizado o cálculo das taxas de compressão.

Tabela 4: Valores das taxas de compressão para os sistemas estudados.

Fase óleo	Fase Aquosa	Taxa de Compressão
	0 g/L	1,24 $\mu\text{L/s}$
Petróleo 1	50 g/L	1,01 $\mu\text{L/s}$
	250 g/L	0,45 $\mu\text{L/s}$

Como, nos ensaios de compressão, o filme interfacial é rigorosamente comprimido, os valores de tensão interfacial acompanha esta compressão. A medida que o filme é comprimido, o equipamento perde progressivamente a acurácia nas medidas de tensão interfacial. Assim, quando a gota atinge certo valor de volume da gota, o equipamento não consegue mais obter as medidas de tensão interfacial. A figura 16 representa um típico ensaio de compressão. Nesta figura, observa-se a queda da tensão à medida que o filme é comprimido.

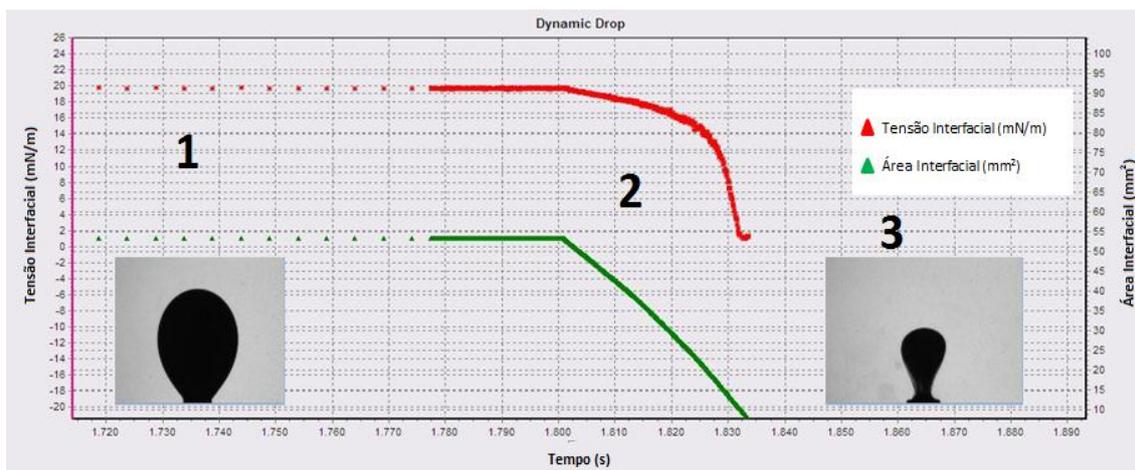


Figura 16: Imagem de um típico ensaio de compressão, formado pela área interfacial (verde) e tensão interfacial (vermelho).

A partir da figura 16, podem-se observar os seguintes passos em um típico ensaio de compressão: inicialmente a gota permanece estática, onde sua área interfacial permanece constante (1); após certo tempo de envelhecimento a gota é comprimida, diminuindo seu valor da área interfacial que é acompanhada pela diminuição do valor da tensão interfacial (2); o filme interfacial é deformado devido à compressão da sua área interfacial (3).

No momento em que o equipamento não mais calcula os valores de tensão interfacial, o ensaio é interrompido e se realiza o tratamento dos dados para a obtenção da compressibilidade do sistema estudado. A compressibilidade do sistema é obtida através da seguinte equação (YARRANTON *et al.*, 2007; YARRANTON *et al.*, 2010):

$$c = - \left(\frac{d \ln A_c}{d \pi_c} \right)_T \quad (17)$$

Onde c (m/mN) é a compressibilidade do filme interfacial, A_c é a variação da área interfacial durante a compressão ($A(t)/A_0$) e π_c (mN/m) é a diferença entre a tensão inicial e as tensões interfaciais durante a compressão ($\gamma_0 - \gamma(t)$).

Todos os ensaios foram realizados para os três sistemas estudados, sendo o petróleo 1 a fase oleosa e as fases aquosas as soluções salinas 0 g/L, 50 g/L e 250 g/L, a temperatura de 40° C. Para avaliar a influência do tempo de envelhecimento no valor da compressibilidade dos sistemas, foram utilizados os tempo de 30 minutos e 12 horas para o início da compressão da gota. Os ensaios de compressão foram realizados com triplicatas onde os valores médios são expostos no capítulo “Resultados e Discussão”.

Ensaaios de expansão

Nestes ensaios a gota permanece estática por certo tempo de envelhecimento. Em seguida, a gota é expandida até um certo valor de área interfacial e esta nova área é mantida constante enquanto a dinâmica da tensão interfacial é monitorada. O valor máximo da tensão interfacial após a expansão é utilizado para determinar o módulo dilatacional total de acordo com a equação (GEORGIEVA *et al.*, 2009):

$$\varepsilon = \frac{d\pi_e}{d\ln(A/A_0)} \quad (18)$$

Onde ε (mN/m) é o módulo dilatacional total, π_e (mN/m) é a diferença entre as tensões interfaciais no final e no início da expansão, A (mm²) é área interfacial ao final da expansão e A_0 (mm²) é a Área interfacial inicial.

A isoterma utilizada para o cálculo do módulo dilatacional total é formado pelos pontos de π_e e $\ln(A/A_0)$ para as amplitudes utilizadas e seu valor é obtido pelo coeficiente angular da isoterma em relação ao eixo de $\ln(A/A_0)$. Cada ponto que compõe as isotermas é resultado de diferentes ensaios realizados com tempo de envelhecimento de 30 minutos.

Os ensaios se diferem pela amplitude de expansão, ou seja, cada ensaio compreende as expansões realizadas com as amplitudes de 1% a 6% para os três sistemas utilizados. Foram realizados duplicatas para cada amplitude utilizada e foram selecionados os pontos de π_e e $\ln(A/A_0)$ de cada amplitude que possuíam um comportamento linear. As taxas de expansão utilizadas nestes ensaios são as mesmas taxas que são utilizadas nos ensaios de compressão.

Os ensaios de expansão possui uma característica importante: durante a rápida expansão, não há tempo suficiente para que haja adsorção do tensoativos na interface. Desta forma, a resposta da dinâmica do filme interfacial é puramente elástica, pois não há processos de reorganização da superfície (GEORGIEVA *et al.*, 2009). A figura 15 mostra um típico ensaio de expansão, onde se podem notar alguns parâmetros importantes no processo de expansão.

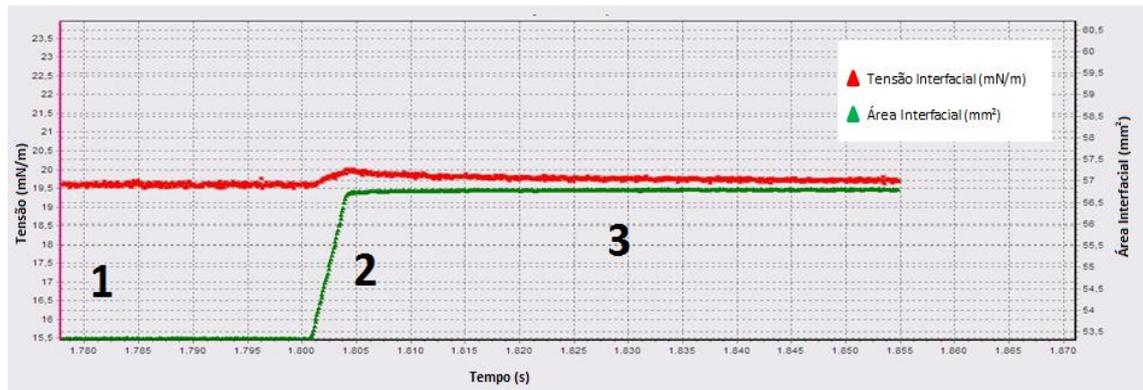


Figura 17: Imagem de um típico ensaio de expansão, formado pela área interfacial (verde) e tensão interfacial (vermelho)

A partir da figura 17, podem-se identificar as seguintes etapas dos ensaios de expansão: Inicialmente, a gota é mantida com área interfacial constante (1); após certo tempo de envelhecimento, a gota é expandida até um valor máximo de área interfacial (amplitude) e a tensão interfacial atinge, também, um valor maior que a sua tensão de equilíbrio (2); Após a expansão, a área interfacial é mantida constante e a tensão interfacial retoma seu valor de equilíbrio (3).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados do presente trabalho serão apresentados em duas etapas:

- O estudo das propriedades interfaciais realizado através da técnica de tensiometria de gota pendente;
- A investigação da estabilidade dos sistemas através de ensaios de quebra das emulsões.

Os sistemas investigados nos estudos são o petróleo 1 como a fase oleosa e soluções salinas de concentração 0; 50 e 250 gramas de NaCl/L compõem a fase aquosa.

4.1. Estudo das Propriedades Interfaciais

O estudo das propriedades interfaciais foi realizado através do tensiômetro de gota Pendente (IT concept, TECLIS) disponível no Núcleo de Estudos de Sistemas Coloidais. Nesta técnica a fase oleosa é inserida em uma seringa contendo uma agulha em forma de U que é injetada em uma cubeta contendo a fase aquosa. Uma câmera do equipamento realiza os cálculos de tensão interfacial através da resolução da equação de Gauss-Laplace.

4.1.1. Determinação dos parâmetros Iniciais

Para avaliar a influência da salinidade da fase aquosa nas propriedades interfaciais de um petróleo brasileiro, inicialmente foram realizados ensaios para obter parâmetros importantes da técnica. Como foi abordado no capítulo “Materiais e Métodos”, alguns parâmetros influenciam diretamente nos valores das propriedades interfaciais e estes devem ser selecionados a priori para uma melhor análise/confiabilidade dos resultados.

Para o estudo destes parâmetros iniciais, os ensaios foram realizados com o petróleo nacional e o sistema aquoso sem a presença de sal (0 g/L de NaCl) a temperatura de 40° C. Foram investigados os valores ótimos do volume e da área interfacial da gota e da amplitude da área interfacial para os testes oscilatórios.

Escolha do volume ótimo

O volume da gota interfere diretamente nas medidas de tensão interfacial. Como os cálculos são realizados através do contorno do formato da gota, o volume da gota afeta diretamente o ruído dos valores de tensão interfacial.

Assim, foram realizados ensaios de tensão interfacial com tempo de envelhecimento de 1 hora a 40° C para cinco diferentes valores de volume da gota, conforme apresentado anteriormente.

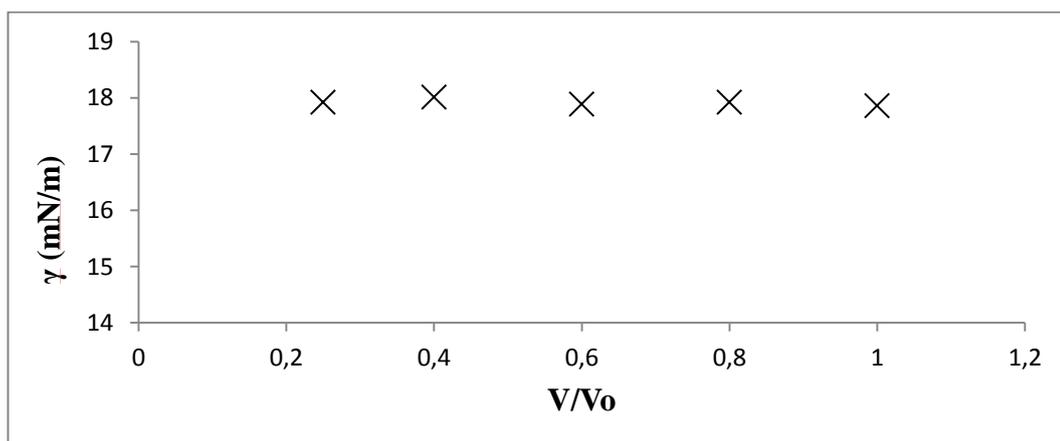


Figura 18: Medidas de tensão interfacial em ensaios de 1 hora realizados com distintos volumes de gota.

A partir da figura 18, pode-se observar que todos os volumes possuem valores bem semelhantes. Assim, os valores da tensão interfacial no tempo de 60 minutos não foram influenciados pela variação do volume da gota dentro da faixa experimental investigada. Os valores dos volumes e da área interfacial correspondente e as medidas de tensão interfacial são apresentados na tabela 5.

Tabela 5: Medidas de tensão interfacial de 1h para determinados valores de volume e área interfacial da gota.

Fração do volume da gota	Volume da gota (mm ³)	Área Interfacial (mm ²)	Tensão Interfacial em 1 hora (mN/m)
100%	43,45	58,48	17,86
80%	34,76	49,5	17,92
60%	26,07	40,14	17,89
40%	17,38	29,90	18,01
25%	8,69	21,35	17,92

Apesar da não significativa influência da gota sobre a tensão interfacial no sistema petróleo 1/água, foi investigada também a influência do volume da gota no ruído das medidas de tensão interfacial. A figura 19 apresentam as curvas da tensão interfacial em função do tempo para todas as frações de volume investigada.

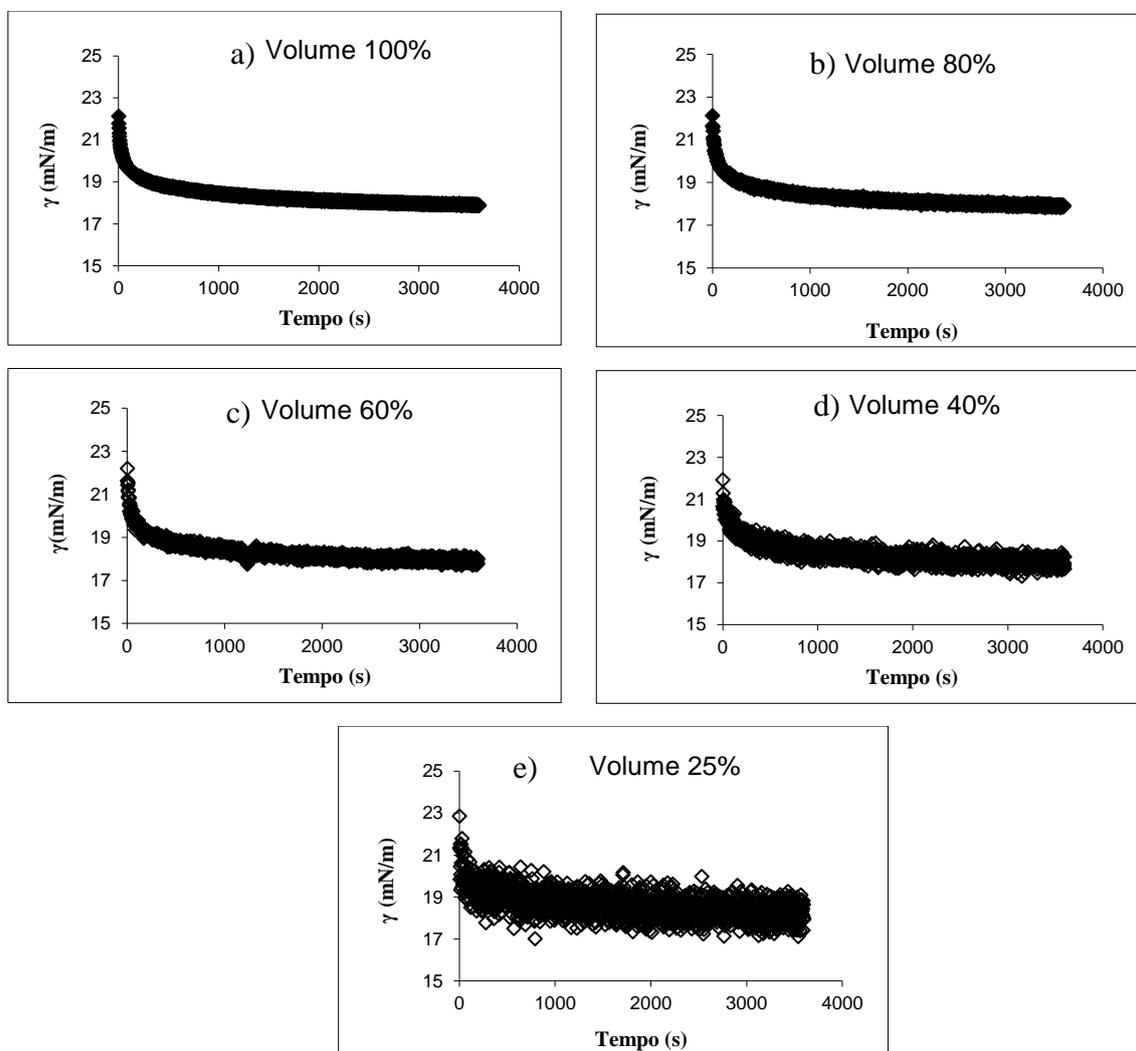


Figura 19: Dinâmica da tensão interfacial para os volumes de gota investigados: a) 100%, b) 80%, c) 60%, d) 40% e e) 25%.

Com base na figura 19, pode-se observar a influência do volume de gota no ruído das medidas de tensão interfacial. Apesar de todas as curvas possuírem semelhante dinâmica dos tensoativos para este sistema, a diminuição do volume da gota representa uma maior dispersão nas medidas de tensão interfacial. A partir dos gráficos, observa-se que os volumes abaixo de 60% apresentam alto nível de ruído que tornaria desaconselhável a utilização destes valores para os ensaios posteriores.

Outro aspecto a se atentar são os erros experimentais em longos ensaios devido ao desprendimento da gota na agulha devido à diferença de densidades entre a gota (fase oleosa) e a fase aquosa. Assim, gotas com altos valores de volume possuem uma maior tendência ao desprendimento, ocasionando o cancelamento do ensaio. Com isso, também é desaconselhável a utilização do volume de 100%.

Então, o valor de volume e área interfacial escolhido compreende o intervalo entre 80% e 100% (cerca de 88%). Estes valores foram:

- Área interfacial: $53,35 \text{ mm}^2$;
- Volume interfacial: $38,12 \text{ mm}^3$.

Foi adotado também estes resultados, ou seja, valores de volume e área interfacial com cerca de 88%, para os sistemas contendo as soluções salinas de concentração 50 g/L e 250 g/L. Foi realizado duplicatas de tensão interfacial com tempo de 12 horas a 40° C para os parâmetros escolhidos. Os resultados serão expostos posteriormente.

Escolha da amplitude de oscilação

A escolha da amplitude de oscilação que será utilizada nos ensaios dinâmicos de 24 horas é realizada através das medidas do módulo dilatacional total com tempo de envelhecimento de 30 minutos a 40° C para diferentes amplitudes. Depois do tempo de envelhecimento, o módulo dilatacional total é obtido através de oscilações em torno da amplitude de oscilação (equação 5). Os valores da amplitude são uma fração da área interfacial escolhida e as frações utilizadas nestes ensaios foram: 10%, 8%, 7%, 6%, 5%, 4%, 2% e 1%.

O sistema utilizado nestes ensaios foi o petróleo 1 como fase oleosa e a solução aquosa de 0 g/L. Uma vez obtida os valores do módulo dilatacional total, analisa-se o comportamento linear destes valores e faz a escolha da amplitude. Os valores das amplitudes e dos módulos dilatacionais totais são expostos na figura 20.

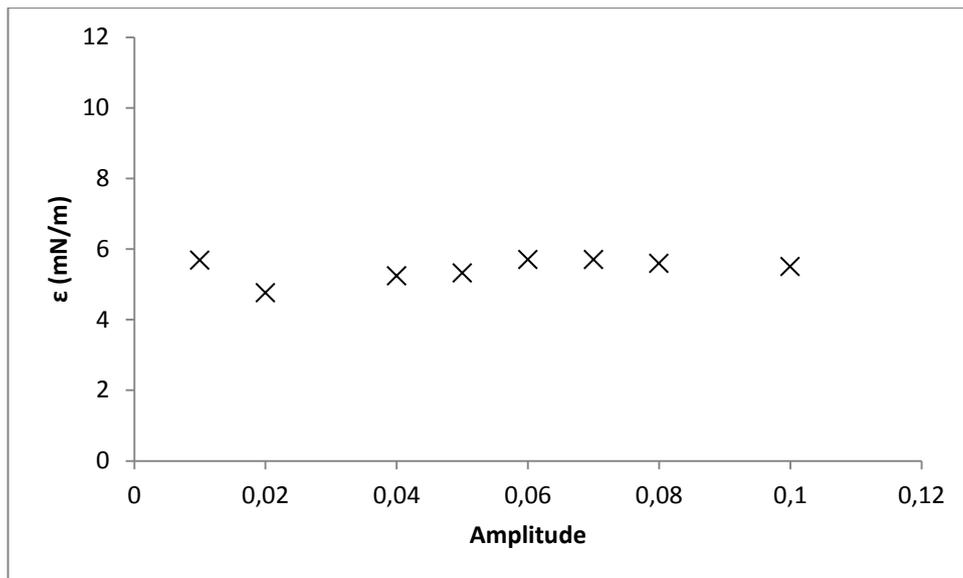


Figura 20: Estudo da amplitude de oscilação a 40° C com tempo de envelhecimento de 30 minutos.

Os resultados do sistema petróleo 1 e fase aquosa de 0 g/L apresentado na figura 20 mostram que os módulos dilatacionais totais apresentam uma certa constância nos valores entre 6% e 10% da área interfacial. Para elevadas amplitudes da área interfacial, os módulos dilatacionais são menos sensíveis do que menores amplitudes (SZUKOWSKI *et al.*, 2005). Assim, para os valores que apresentaram a região de constância foi escolhido o valor de amplitude de 6%.

4.1.2. Ensaios dinâmicos de 24 horas

Os ensaios dinâmicos oscilatórios compreendem a metodologia mais utilizada atualmente na literatura, com base na reologia dilatacional, para a investigação das propriedades interfacial em sistemas água/óleo. Os módulos dilatacionais (total, elástico e viscoso) são obtidos através de oscilações senoidais em torno da área interfacial da gota.

Após serem estabelecidos parâmetros importantes para a realização destes ensaios como amplitude de oscilação, volume e área interfacial da gota, todos os testes dinâmicos oscilatórios foram conduzidos com tempo de envelhecimento de 30 minutos e, após este tempo, foram obtidos os valores dos módulos dilatacionais em intervalos de 30 minutos. A frequência de oscilação utilizada foi de 0,1 Hz e a temperatura de 40° C. A figura 21 apresenta o comportamento dos módulos dilatacionais para os sistemas compostos por petróleo e

soluções salinas nas primeiras 5 horas de ensaio e a figura 22 mostra o mesmo comportamento para o tempo de 24 horas.

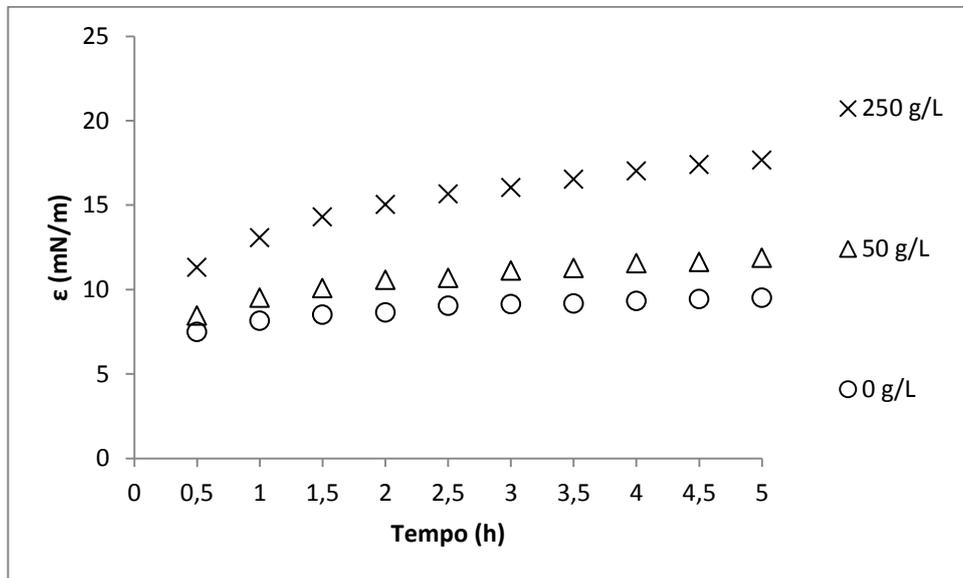


Figura 21: Comportamento do módulo dilatacional nas primeiras 5 horas de ensaio para os três sistemas com fase aquosa salina a 40° C.

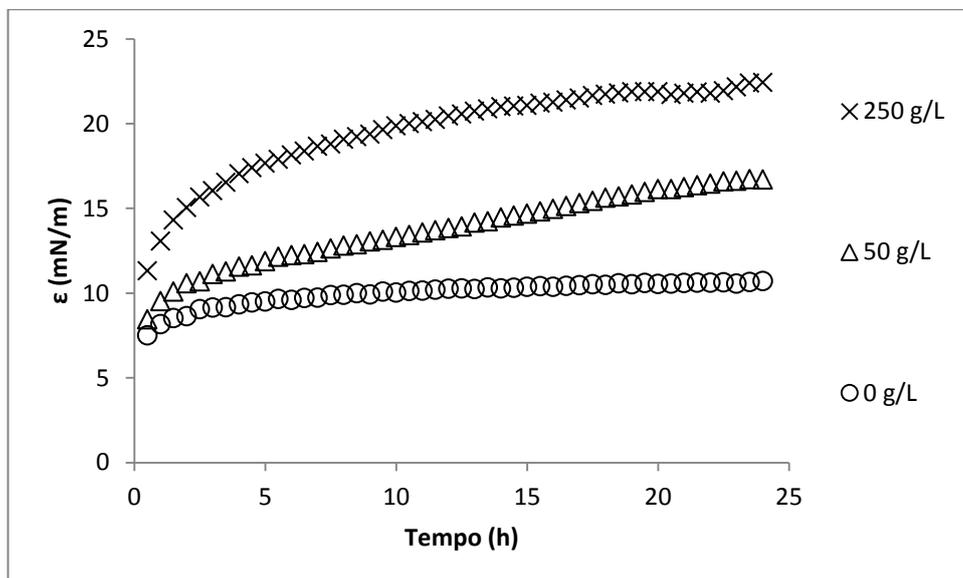


Figura 22: Comportamento do módulo dilatacional em função do tempo para os três sistemas com fase aquosa salina a 40° C para o tempo de 24 horas.

As figuras 21 e 22 mostram que o aumento do módulo total é observado durante o tempo. A figura 21 mostra ainda que no primeiro ponto medido (30 minutos de envelhecimento), o módulo total é similar para as três soluções aquosas estudadas. Após a

primeira hora, o módulo total do sistema contendo salinidade de 250 g/L aumenta significativamente, possuindo uma diferença acentuada. Esta observação sugere a elevada rigidez do filme interfacial para os sistemas com elevada salinidade. A forte dependência do módulo total com a salinidade da fase aquosa fica clara no tempo de 12 horas (melhor observada na figura 22). Observa-se também a baixa variação do módulo total para o sistema com salinidade de 0 g/L.

YANG *et al.* (2007) estudaram sistemas contendo heptol/água ultra pura e asfaltenos como tensoativos. Neste trabalho foi encontrada uma dependência inicial do módulo dilatacional total com o tempo e a estabilização ocorreu após 20 horas de ensaio. Já DICHARRY *et al.* (2006) investigaram as propriedades interfaciais do óleo cru e suas frações destiladas e água MilliQ como a fase contínua durante 24 horas. Foi encontrado um leve aumento inicial no módulo total, mas o sistema contendo óleo cru não apresentou uma mudança significativa no módulo total, da forma como ocorreu neste trabalho.

Em relação a influência do tempo de envelhecimento na formação do filme interfacial, os resultados são coerentes com trabalhos de BORGES *et. al* (2009) e VERRUTO *et al.* (2009). Nestes trabalhos os autores identificaram que os sistemas envolvendo salmoura apresentaram um maior tempo para a consolidação do seu filme interfacial, como foi identificado nos valores dos módulos dilatacionais deste trabalho.

A literatura mostra que o sal aumenta as interações eletrostáticas entre os eletrólitos presentes na fase salina e os asfaltenos presentes na fase óleo de emulsões do tipo A/O. Esta interação eletrostática fará com que mais asfaltenos sejam atraídos para a interface devido ao aumento da polaridade da fase aquosa. A adsorção contínua dos asfaltenos fará com que a consolidação do filme interfacial em sistemas contendo sal se torne mais lenta, enrijecendo de forma gradual o filme interfacial. Este fenômeno é um dos fatores estabilizantes para as emulsões do tipo A/O.

As figuras 23 e 24 apresentam o comportamento dos componentes do módulo dilatacional total, o módulo dilatacional elástico (ϵ') e o módulo dilatacional viscoso (ϵ'').

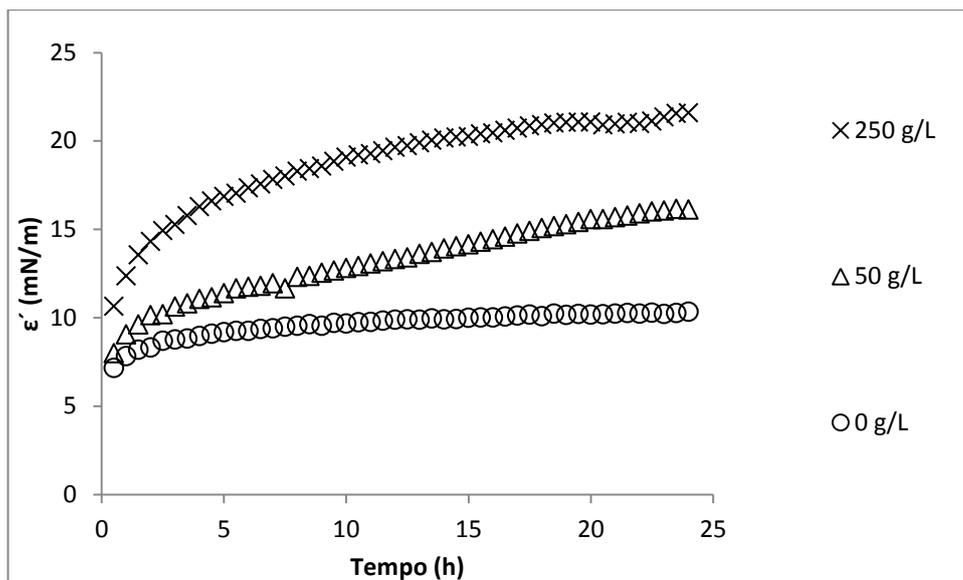


Figura 23: Comportamento do módulo dilatacional elástico (ϵ') em função do tempo para os sistemas formados por soluções aquosas salinas a 40° C.

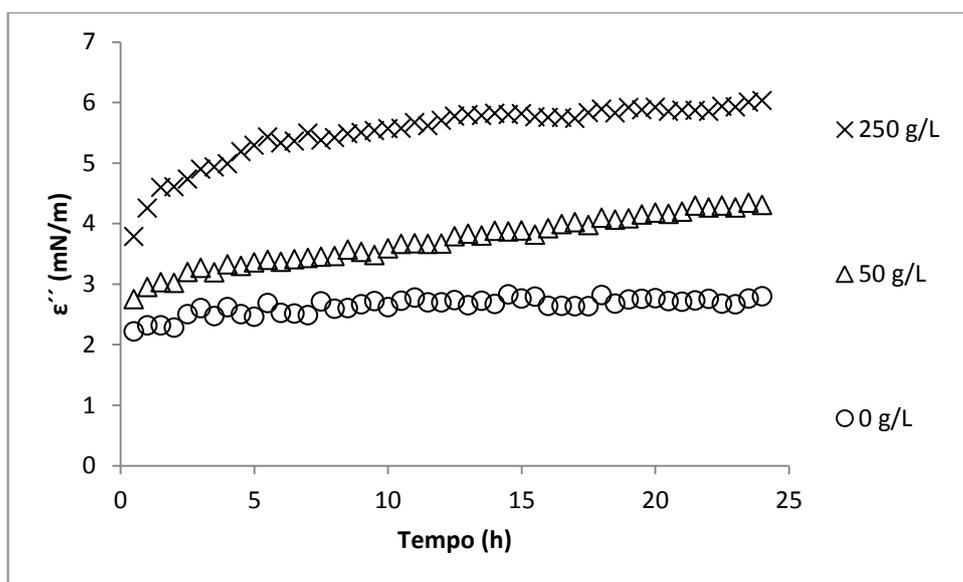


Figura 24: Comportamento do módulo dilatacional viscoso (ϵ'') em função do tempo para os sistemas formados por soluções aquosas salinas a 40° C.

Comparando o comportamento dos módulos dilatacionais total, elástico e viscoso, observa-se uma similaridade nos valores dos módulos totais e elástico, enquanto o módulo viscoso se apresenta como menor magnitude. Este fato indica que é mais elástico e resistente a mudança na sua dinâmica. Os módulos elásticos e viscosos apresenta um aumento ao longo do tempo. O aumento significativo nos módulos elásticos e viscosos pode ser notado pelo aumento da salinidade da fase aquosa.

Os gráficos dos módulos dilatacionais destacam que a adição de sal na solução aquosa resulta no aumento da rigidez do filme interfacial, através do aumento dos módulos dilatacionais, sugerindo assim que a presença do sal contribui para a estabilização de emulsões com alta salinidade. Também, observa-se que quando há concentração salina da fase aquosa, os módulos dilatacionais aumentam durante as 24 horas de realização dos testes oscilatórios, indicando que há uma contínua mudança no arranjo da interface. Este fato é menos pronunciado quando a solução não apresenta sal, sendo assim a organização dos tensoativos para estes sistemas é realizado de forma mais rápida e/ou menos intensa em comparação com soluções salinas.

Em resumo, os resultados obtidos indicam que a presença de sal pode ter dois efeitos principais em emulsões envolvendo petróleo. Primeiro, é percebido que a solução salina aumenta a estabilidade da emulsão indicada pelo aumento nos valores dos módulos dilatacionais. Também, o tempo de envelhecimento é mais influente quando a emulsão apresenta altas salinidades.

Após as 24 horas dos ensaios dinâmicos, novas oscilações foram realizadas com a finalidade de investigar a influência da frequência de oscilação no módulo dilatacional total. Foram investigadas as frequências de oscilação de 0,5; 0,2; 0,14; 0,066 e 0,02 Hz. A figura 25 mostra os resultados obtidos para cada frequência de oscilação para os três sistemas em estudo.

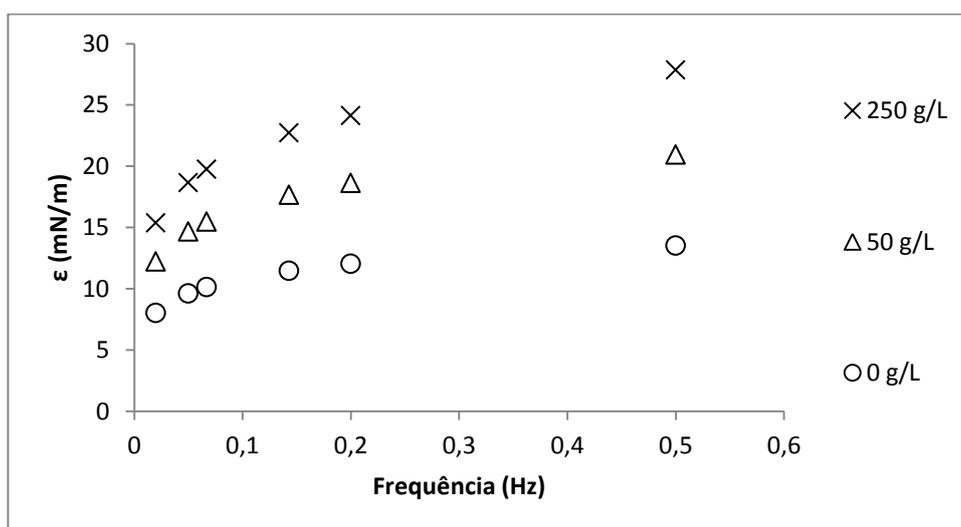


Figura 25: Efeito da frequência de oscilação no valor do módulo dilatacional total.

A partir da figura 25, pode-se observar o aumento dos valores do módulo dilatacional total com a frequência. Este comportamento é coerente com os trabalhos de DICHARRY *et*

al. (2006), YARRANTON *et al.* (2007), SZUKOWSKI *et al.* (2005), ALEXANDROV *et al.* (2009), WANTKE *et al.* (2003) e LESER *et al.* (2005).

Outra característica da figura 25 a se destacar é que para todas as frequências utilizadas, os valores do módulo total são maiores para os sistemas com maior salinidade, indo de acordo com o estudo temporal dos módulos dilatacionais, como observado na figura 22.

4.1.3. *Ensaio de compressão com diferentes tempos de envelhecimento*

Como foi abordado no capítulo “Materiais e Métodos”, os ensaios de compressão compreendem outra metodologia para a investigação da influência da salinidade da fase aquosa e do tempo de envelhecimento para as propriedades interfaciais dos sistemas estudados. Nestes ensaios a gota permanece de forma estática até certo tempo de envelhecimento pré-estabelecido. Após este tempo, a gota é comprimida com uma taxa constante até que o equipamento não mais consiga realizar as medições de tensão interfacial. Devido à mudança na área interfacial, a gota possui uma nova dinâmica da tensão interfacial durante a compressão. Para a análise das compressibilidades dos sistemas, isotermas são feitas pela plotagem dos valores da tensão interfacial (π_c) versus o logaritmo natural da área interfacial (A) durante a compressão.

Inicialmente os ensaios foram realizados com o tempo de envelhecimento de 30 minutos e a temperatura de 40° C para os três sistemas estudados. As taxas de compressões utilizadas nos ensaios foram expostas no capítulo de “Materiais e Métodos”. Os resultados dos ensaios de expansão com 30 minutos de envelhecimento são expostos na figura 26.

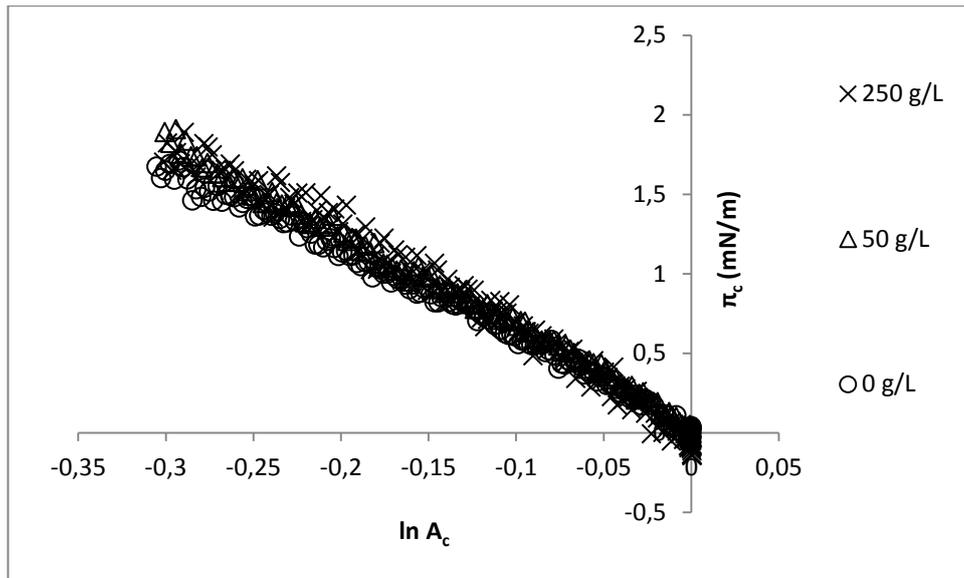


Figura 26: Isotermas de compressibilidade para envelhecimento do filme interfacial de 30 minutos para sistemas de petróleo 1 e soluções salinas a 40° C.

Através da equação 17, observa-se que o valor da compressibilidade representa o inverso do valor do módulo dilatacional total. Para melhor apresentar os resultados, serão expostos os valores do inverso da compressibilidade (c^{-1}) que é obtido através do coeficiente angular da isoterma. Assim como o valor do módulo dilatacional, o valor de c^{-1} representa a quantificação da rigidez do filme interfacial, apresentado a seguir:

$$c^{-1} = - \left(\frac{d\pi_c}{d\ln A_c} \right)_T \quad (19)$$

Assim, os valores do inverso da compressibilidade para os três sistemas são expostos na tabela 6. Para melhor análise, esta tabela também possui os valores do módulo dilatacional total obtidos pelos ensaios dinâmicos com o mesmo tempo de envelhecimento (30 minutos).

Tabela 6: Valores do inverso da compressibilidade para os três sistemas estudados com tempo de envelhecimento de 30 minutos.

Salinidade da fase	Tempo de envelhecimento de 30 minutos	
	c^{-1} (mN/m)	ε (mN/m)
aquosa		
0 g/L	5,49	7,48
50 g/L	5,54	8,45
250 g/L	6,12	11,30

Os resultados do inverso da compressibilidade mostram que para este tempo de envelhecimento os valores para os três sistemas se apresentaram bem próximos. Apesar da proximidade dos resultados, o sistema com maior salinidade apresentou um maior valor do inverso da compressibilidade. Estes valores foram coerentes com resultados de YARRANTON *et al.* (2007), onde seus trabalhos mostraram que os sistemas que apresentaram uma maior estabilidade possuíam também maiores valores do inverso da compressibilidade (c^{-1}), indicando uma interface mais rígida para aqueles sistemas com menores compressibilidades.

Outra característica a se destacar é que o valor do inverso da compressibilidade é menor que o valor do módulo total para baixo tempo de envelhecimento. Uma provável explicação é que no processo de compressão há tempo suficiente para que os tensoativos possam difundir da interface. Assim, os ensaios de compressão se assemelham a ensaios dinâmicos de baixa frequência de oscilação (YARRANTON *et al.*, 2007).

A figura 27 mostra as isotermas para os sistemas estudados com tempo de envelhecimento de 12 horas.

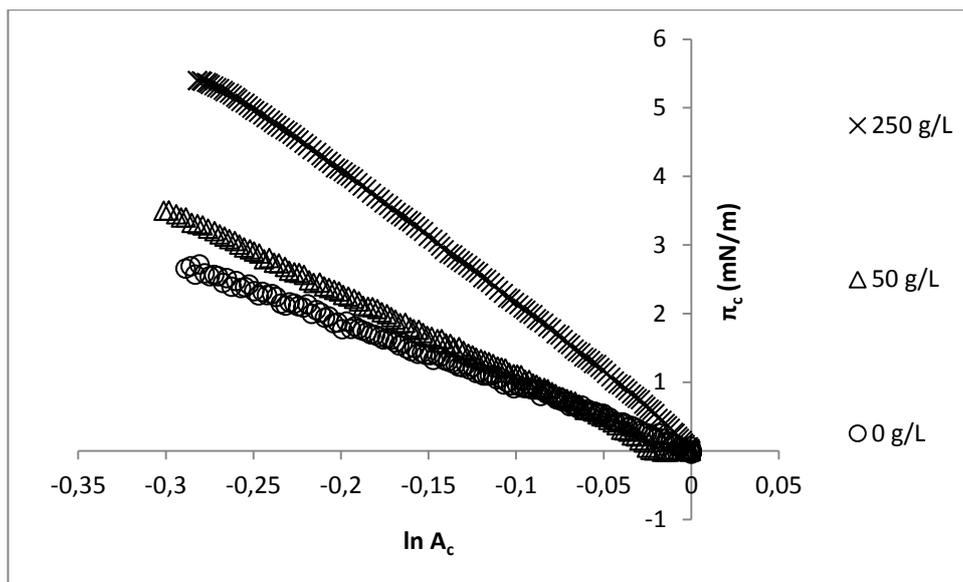


Figura 27: Isotermas de compressibilidade para envelhecimento do filme interfacial de 12 horas para sistemas de petróleo 1 e soluções salinas a 40° C.

A partir da figura 27, pode-se observar a influencia do tempo de envelhecimento nas isotermas de compressibilidade dos sistemas em estudo. Observa-se um significativo aumento nas inclinações das isotermas, resultando em maiores valores do inverso das compressibilidades. Os valores do inverso das compressibilidades e do módulo dilatacional total obtidos pelos ensaios dinâmicos para o tempo de envelhecimento de 12 horas são expostos na tabela 7.

Tabela 7: Valores do inverso da compressibilidade para os três sistemas estudados com tempo de envelhecimento de 12 horas.

Salinidade da fase	Tempo de envelhecimento de 12 horas	
	c^{-1} (mN/m)	ϵ (mN/m)
aquosa		
0 g/L	9,27	10,14
50 g/L	12,77	12,82
250 g/L	20,66	20,45

Para o tempo de envelhecimento de 12 horas, pode-se observar uma maior diferença entre valores do inverso das compressibilidades em função da salinidade da fase aquosa. Esta diferença entre os valores do inverso das compressibilidades são equivalentes aos módulos dilatacionais totais. Com base nos dados de compressibilidades, pode-se concluir o gradual

aumento da rigidez do filme interfacial devido ao tempo de envelhecimento (observações semelhantes aos valores do módulo dilatacional total).

Novamente, os sistemas que possuem maior estabilidade investigada pelos ensaios de quebra (que serão apresentados posteriormente) apresentaram maiores valores do inverso da compressibilidade. Estes resultados, com base no tempo de envelhecimento e pelos sistemas com maiores estabilidades, são coerentes com aqueles obtidos por YARRANTON *et al.* (2010) e YARRANTON *et al.* (2007) .

4.1.4. Ensaios de expansão

Nesta metodologia a gota é permanecida estática por 30 minutos e, após este tempo de envelhecimento, a mesma é expandida até certo valor de amplitude. A temperatura utilizada foi de 40° C. A figura 28 mostra a dinâmica da tensão interfacial (γ) para o sistema de concentração salina de 0 g/L e amplitude de 6%.

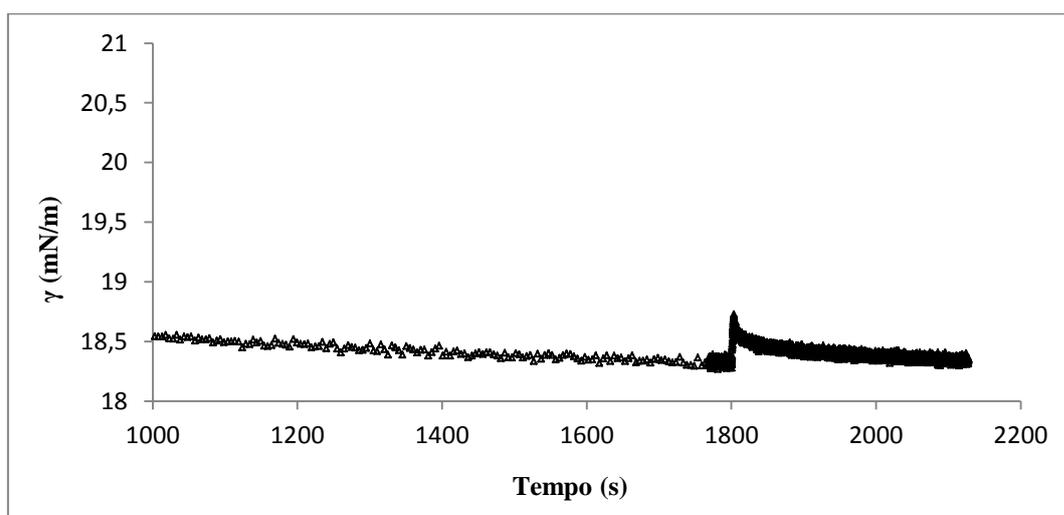


Figura 28: Dinâmica da tensão interfacial durante os ensaios de compressão para o sistema com concentração salina de 0 g/L.

A figura 28 mostra que os tensoativos adsorvem na interface, reduzindo a tensão interfacial, até certo tempo de envelhecimento. A gota é então expandida (no tempo de 1800 segundos) e durante esta expansão a concentração de tensoativos na interface óleo/água cai significativamente, onde a tensão interfacial atinge o seu maior valor. Após a expansão, a difusão dos tensoativos para a interface se reinicia e o valor da tensão interfacial diminui até atingir o valor de tensão interfacial de equilíbrio (GERORGIEVA *et al.*, 2009).

Assim, foram realizados ensaios para os três sistemas com diferentes concentrações salinas. As taxas de expansão foram iguais àquelas utilizadas nos ensaios de compressão. Os pontos utilizados para a formação das isotermas são formados pela variação da tensão interfacial no início e no final da expansão (π_e) e do logaritmo natural da razão entre a área final e inicial da expansão ($\ln(A/A_0)$). Cada ponto que forma a isoterma foi obtido a partir de um único ensaio de expansão. Os ensaios foram realizados com amplitudes de 1 a 6% da área interfacial com duplicatas. Os pontos foram selecionados a fim de se obter um comportamento linear para cada ponto de diferente amplitude. A figura 29 representa as isotermas dos ensaios de expansão.

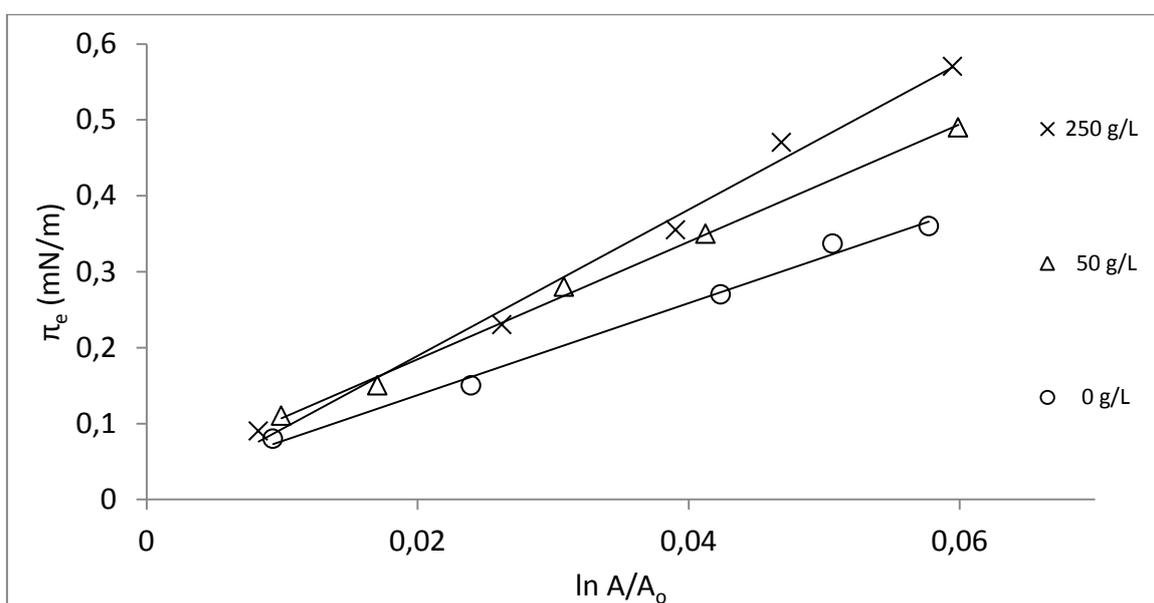


Figura 29: Isotermas obtidas durante a expansão da gota para os três sistemas estudados a 40°C.

A partir das isotermas apresentadas, pode-se obter o valor do módulo dilatacional total a partir do coeficiente angular das isotermas. Os valores dos módulos totais obtidos através dos ensaios de expansão são apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Valores do módulo dilatacional total obtido através de ensaios de expansão com 30 minutos de envelhecimento a 40° C.

Salinidade	ϵ (mN/m)
0 g/L	6,06
50 g/L	7,74
250 g/L	9,63

Novamente, a rigidez do filme interfacial para sistemas com maiores salinidades é observada pelos valores do módulo dilatacional total apresentado na tabela 8. Observa-se que os valores do módulo total para o sistema com salinidade de 250 g/L foram maiores que os sistemas com salinidade de 50 g/L e 0 g/L, de acordo com as metodologias analisadas anteriormente.

A tabela 9 mostra os valores das propriedades interfaciais para todas as metodologias utilizadas neste trabalho para os três sistemas com amplitude de 6% e tempo de envelhecimento de 30 minutos.

Tabela 9: Valores das propriedades interfaciais obtidos através das três metodologias utilizadas com tempo de envelhecimento de 30 minutos e amplitude de 6%

Salinidade da fase aquosa	Tempo de envelhecimento de 30 minutos		
	c^{-1} (mN/m) – Ensaios de compressão	ϵ (mN/m) – Ensaios dinâmicos	ϵ (mN/m) – Ensaios de expansão
0 g/L	5,49	7,48	6,06
50 g/L	5,54	8,45	7,74
250 g/L	6,12	11,3	9,63

4.1.5. Medidas de tensão interfacial

Além das medidas do módulo dilatacional e das compressibilidades, foram realizados também medidas de tensão interfacial (γ) ao longo do tempo de 12 horas. Os testes foram conduzidos a 40° C para os três sistemas estudados.

Para descrever o comportamento da tensão interfacial ao longo do tempo, foi utilizado um modelo baseado na adsorção de proteínas abordado por POTEAU *et al.* (2005) e LANGEVIN *et al.* (2002). O modelo é descrito a seguir:

$$\gamma = \gamma^0 + Le^{-t/\tau_1} + Me^{-t/\tau_2} + Ne^{-t/\tau_3} \quad (20)$$

Onde γ (mN/m) é tensão interfacial ao longo do tempo; γ^0 (mN/m) é a tensão interfacial no tempo de 12 horas; L, M e N são parâmetros referentes às faixas de adsorção e reorganização dos tensoativos na interface; τ_1 , τ_2 e τ_3 são parâmetros referentes ao tempo nos processos de adsorção e reorganização dos tensoativos.

A figura 30 mostra a dinâmica da tensão interfacial ao longo do tempo para os sistemas com salinidades de 0 g/L, 50 g/L e 250 g/L e os modelos que descrevem o seu comportamento. Os valores dos parâmetros utilizados para os três sistemas e seus respectivos erros estatísticos (desvio padrão) estão expostos na tabela 10.

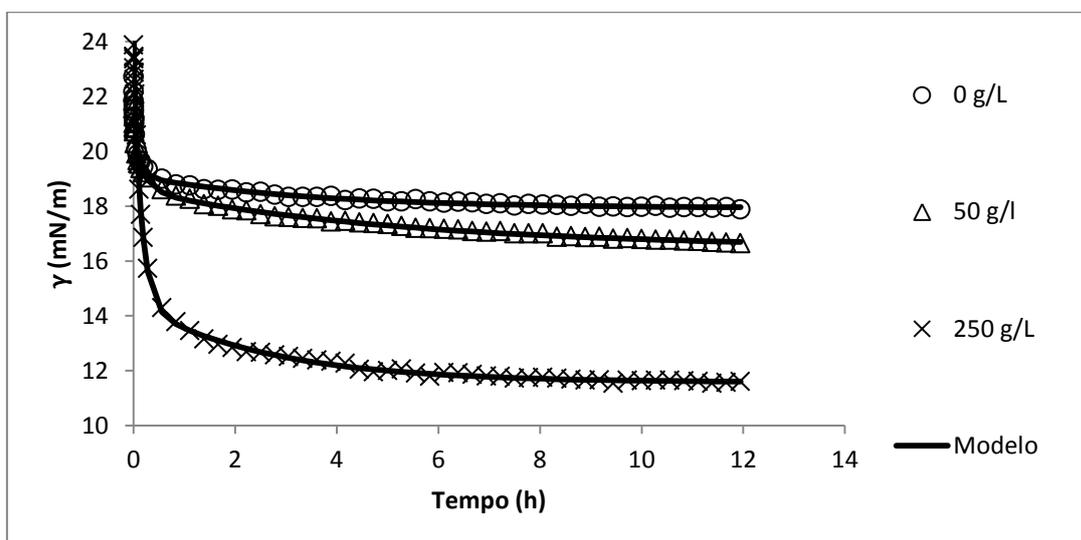


Figura 30: Dinâmica da tensão interfacial ao longo do tempo para os sistemas com distintas salinidades e os modelos que descrevem o seu comportamento.

Tabela 10: Valores dos parâmetros utilizados nos três sistemas para descrever a dinâmica da tensão interfacial ao longo do tempo.

y_{eq} (mN/m)	L (mN/m)	M (mN/m)	Parâmetros				R
			N (mN/m)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	τ_3 (s)	
0 g/L							
17,93±0,03	1,9±0,1	2,0±0,1	1,19±0,04	394±43	24±3	11931±1243	0,99
50 g/L							
16,47±0,06	1,78±0,07	2,09±0,07	2,11±0,04	771±70	29±2	19092±1476	0,99
250 g/L							
11,57±0,04	8,9±0,2	1,5±0,2	2,9±0,1	556±20	18±4	9241±714	0,99

A figura 30 mostra que a tensão interfacial dos sistemas soluções salinas/petróleo 1 decrescem rapidamente devido a adsorção dos tensoativos na interface. O sistema com salinidade de 250 g/L apresentam um decréscimo da tensão interfacial bem mais acentuado que os outros sistemas. Esta tendência vem de acordo com a figura 18, onde foi mostrado que os módulos totais aumentam rapidamente nas primeiras horas, mostrando uma rápida adsorção dos tensoativos na interface. Observa-se também que a diminuição da tensão interfacial ainda ocorre gradualmente após as 12 horas de ensaio. Assim, percebe-se que a formação do filme para o sistema com maior salinidade ocorre de forma mais lenta.

A figura 30 ainda mostra que o sistema sem a presença de sal (0 g/L) apresenta uma tensão de equilíbrio nas primeiras horas de testes, verificando que a formação do filme interfacial, para este sistema, ocorre mais rapidamente que os sistemas contendo sal. Esta observação também pode ser observada na figura 22. Já em relação ao sistema com salinidade de 50 g/L a mesma figura mostra um comportamento intermediário dos sistemas de 0 e 250 g/L. Neste sistema a diminuição da tensão interfacial nas primeiras horas apresentam de forma similar com o sistema de 0 g/L, mas se observa que a tensão interfacial possui um decréscimo mais acentuado e sua tensão interfacial atinge valores menores que o sistema sem sal.

Os valores de tensão interfacial no tempo de 12 horas também possuíram uma dependência com a salinidade da fase aquosa. O sistema de 250 g/L apresentou a menor tensão interfacial no tempo de 12 horas (11,60 mN/m), seguido pelo sistema de 50 g/L (16,64 mN/m) e pelo sistema de 0 g/L (17,93 mN/m). Estes valores de tensão interfacial para diferentes salinidades estão de acordo com trabalhos de IILDA *et. al* (2007), onde seus

trabalhos mostraram que para dois petróleos estudados os valores de tensão interfacial para água destilada foram maiores que para água salobra.

Os modelos utilizados nos três sistemas descreveram de forma bastante satisfatória o comportamento dos valores experimentais, conforme os fatores de correlação (R) para os três modelos. A partir da tabela 10, verifica-se que para todos os parâmetros utilizados nos modelos seus erros estatísticos foram menores que 10% do seu valor.

4.2. Estudo da estabilidade das emulsões envolvendo petróleo e soluções salinas

Para relacionar as propriedades interfaciais investigadas nesse trabalho com a estabilidade das emulsões estudadas, faz-se necessário a realização de ensaios de quebra para identificar os sistemas que apresentam maior estabilidade. Para tanto, foram realizados ensaios de quebra com o petróleo 1 e as fases aquosas com distintas salinidades.

A metodologia utilizada foi do aquecimento convencional de acordo com apresentado no capítulo de “Materiais e Métodos”. De acordo com as propriedades interfaciais obtidas através dos ensaios dinâmicos de 24 horas e dos ensaios de compressão, foi identificado que após 12 horas de envelhecimento, as propriedades interfaciais dos sistemas que contém sal na fase aquosa e daqueles que não contém são claramente diferentes. Assim, os ensaios foram conduzidos com o tempo de envelhecimento de 16 horas.

Antes do processo de separação, as emulsões sintetizadas e caracterizadas de acordo com o teor de água (TA) e da distribuição do tamanho de gotas (DTG). A síntese das emulsões foi realizada com a finalidade de se obter duas emulsões de diferentes componentes da fase aquosa, mas que possuíssem o TA e a DTG semelhantes para ambas as amostras. A tabela 11 apresenta os valores de TA e DTG para as amostras.

Tabela 11: Valores da DTG e TA para as amostras de emulsões com distintas salinidades.

Salinidade	DTG (μm)		TA
	[4,3]	[0,5]	
0 g/L	32	34	46.62 %
50 g/L	30	34	45,95%
250 g/L	30	32	42.10 %

Uma vez caracterizadas as amostras, tubos de centrífugas graduadas são preenchidas pelas amostras e inseridas no banho térmico. A temperatura de trabalho foi de, aproximadamente, 90° C e o tempo de teste foi de 3 horas. O nível de separação é medido através das graduações dos tubos de ensaios devido a ocorrência de água livre. Os tubos foram verificados a cada 15 minutos para observar a separação das fases. A figura 31 mostra a separação das emulsões de salinidades 0 g/L, 50 g/L e 250 g/L em um tempo de teste de quebra de 3 horas. Já a figura 32 mostra imagens reais do teste de quebra das emulsões de 0 g/L e 250 g/L no tempo de 135 minutos de separação.

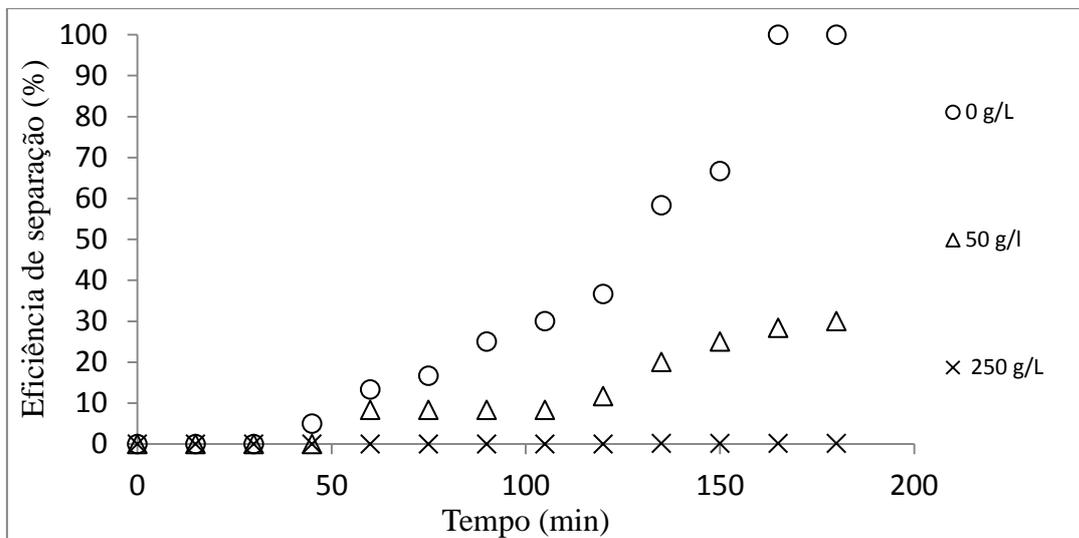


Figura 31: Separação entre as fases aquosas com distintas salinidades através de aquecimento convencional a 90° C.

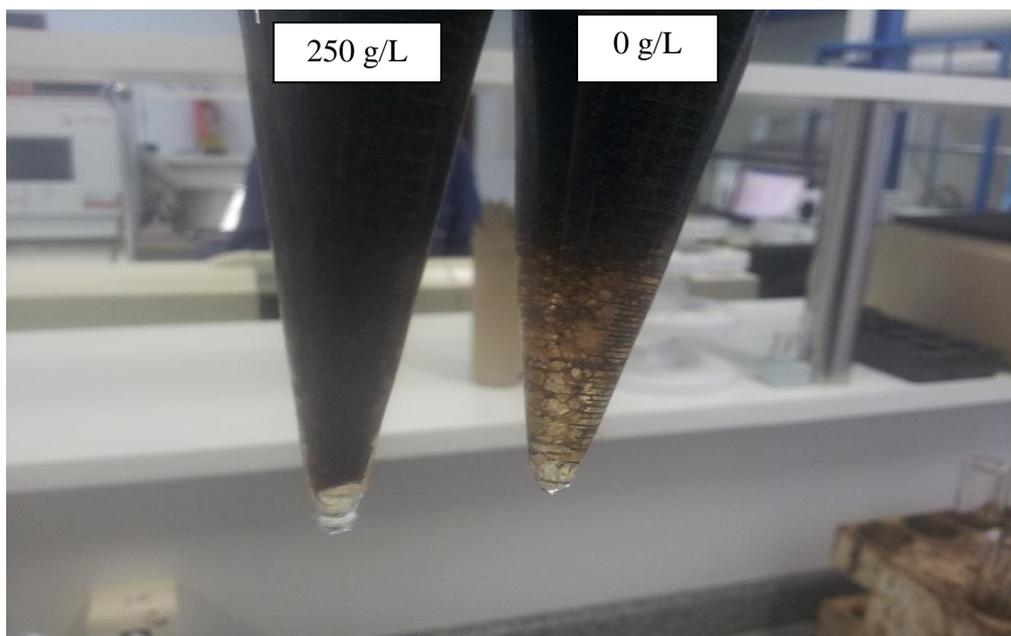


Figura 32: Imagem real da separação entre as fases aquosas de salinidade de 250 g/L e 0 g/L através de aquecimento convencional a 90° C no tempo de 135 minutos de teste.

A figura 31 apresenta a alta estabilidade da emulsão contendo a fase salina de 250 g/L. Pode-se observar que não houve formação de água livre durante as 3 horas de teste. Este comportamento é consistente com os valores das propriedades interfaciais obtidos pelas três metodologias utilizadas. Já para o sistema sem a presença de sal, a figura 31 mostra claramente a presença de água livre após 45 minutos de ensaio. Após este tempo a separação ocorre mais rapidamente atingindo um nível de separação quase completa ao longo das 3 horas de ensaio. A amostra com salinidade de 50 g/L apresentou comportamento de separação intermediária, onde a ocorrência de água livre se deu em 60 minutos de ensaio.

Como as amostras de emulsão possuíram caracterização bem semelhante, a rigidez do filme interfacial é a principal fator estabilizante. Assim, os resultados dos ensaios de estabilidade se relacionaram claramente com as propriedades interfaciais.

5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

5.1. Conclusões

Neste trabalho estudou-se as propriedades interfaciais em sistemas envolvendo petróleo nacional e fases aquosas de distintas salinidades, a base de NaCl, e procurou-se relacioná-las com a estabilidade destas emulsões através de ensaios de quebra. Para determinar as propriedades interfaciais, foi utilizada a técnica de tensiometria de gota pendente, através da reologia dilatacional. Foram mensurados os valores do módulo total dilatacional e do inverso da compressibilidade (c^{-1}) para os sistemas estudados em função do tempo, onde se pode quantificar a rigidez do filme interfacial.

Os resultados mostraram de forma quantitativa e qualitativa que o aumento da rigidez do filme interfacial em função da salinidade da fase aquosa. Mostraram também que os módulos dilatacionais totais e do inverso da compressibilidade para os sistemas contendo sal aumentaram claramente ao longo do tempo, identificando a forte influência do envelhecimento do filme para estes sistemas. Já para o sistema sem sal (0 g/L) apresentou pouca variação nos valores do módulo dilatacional total em função do tempo, pois, como verificada nos ensaios dinâmicos oscilatórios de 24 horas, foi verificada a formação no filme interfacial já nas primeiras horas de ensaio. Ainda nos ensaios dinâmicos oscilatórios, observou-se que o caráter elástico foi predominante ao caráter viscoso, já que para todos os sistemas os valores do módulo elástico se apresentaram mais acentuados que o módulo viscoso.

Os valores da tensão interfacial para 12 horas de ensaio foram coerentes com os valores do módulo total e do inverso da compressibilidade. As curvas dos três sistemas mostram que os sistemas contendo sal apresentam uma maior dinâmica dos asfaltenos nas primeiras horas de ensaio, em especial ao sistema com 250 g/L. O sistema com maior salinidade apresentou uma menor tensão interfacial (11,60 mN/m), seguido pelo sistema de 50 g/L (16,64 mN/m) e pelo sistema de 0 g/L (17,93 mN/m).

Para relacionar as propriedades interfaciais, foram realizados ensaios de quebra de emulsões através de aquecimento convencional. As emulsões foram sintetizadas com semelhantes valores da distribuição do tamanho de gotas e do teor de água com o objetivo de

se fazer com que o filme interfacial seja o principal fator estabilizante. Os resultados mostraram que o sistema que não continha sal obteve a maior eficiência de separação de que os sistemas com a presença de sal.

Com base nos resultados das propriedades interfaciais e dos ensaios de quebra, concluiu-se que o aumento da concentração de eletrólitos da fase aquosa aumentam os valores do módulo elástico total e do inverso da compressibilidade, enrijecendo o filme interfacial, o que dificulta a floculação e coalescência das gotas em uma emulsão. Os resultados deste trabalho quantificaram a ação estabilizante dos tensoativos naturais do petróleo em sistemas com distintas concentrações salinas. Os resultados deste trabalho mostraram também que as propriedades interfaciais obtidos através da técnica de tensiometria de gota pendente conseguiram obter uma relação satisfatória com a estabilidade dos sistemas investigados.

5.2. Perspectivas

O estudo das propriedades interfaciais em sistemas contendo petróleo e diferentes soluções aquosas com a adição de aditivos com atividade desemulsificante é destaque como sugestão para trabalhos futuros. Para estes estudos, a reologia dilatacional (por meio da técnica de tensiometria de gota pendente) poderia ser utilizada em conjunto com a reologia cisalhante para o maior entendimento dos processos de desestabilização do filme interfacial com base na atividade dos aditivos químicos, como os desemulsificantes comerciais utilizados indústria de petróleo como o uso de líquidos iônicos.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA

- AICHELE, C. P.; CHAPMAN, W. G., RHYNE, L. D.; SUBRAMANI, H. J.; HOUSE, W. V. Analysis of Formation of Water-in-Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 23, p. 3674-3680, 2009.
- ALEXANDROV, N.; MARINOVA, K. G.; DANOV, K. D.; IVANOV, I. B. Surface dilatational rheology measurements for oil/water systems with viscous oils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339, p. 545-550, 2009.
- ARASHIRO, E. Y.; DEMARQUETTE, N. R. Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension between Molten Polymers. *Materials Research*, 2, p. 23-32, 1999.
- ASKE, N.; ORR, R.; SJÖBLOM, J.; KALLEVIK, H.; ØYE, G. 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*, 25, p. 263-275, 2004.
- BORGES, B.; RONDÓN, M.; SERENO, S.; ASUAJE, J. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ratio on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 23, p.1568-1574, 2009.
- BOS, M. A.; VLIET, T. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91, p. 437-471, 2001.
- BOUYER, E.; MEKHLOUFI, G.; POTIER, I.; Kerdaniel, T. F.; GROSSIORD, J. L.; ROSILIO, V.; AGNELY, F. Stabilization mechanism of oil-in-water emulsions by β -lactoglobulin and gum Arabic. *Journal of Colloid and Interface Science*, 354, p. 467-477, 2010.
- CHEN, G.; TAO, D. An experimental study of stability of oil-water emulsion. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 499-508, 2004.

- DICHARRY, C.; ARLA, D.; SINQUIN, A.; GRACIAA, A.; BOURIAT, P. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, p. 785-791, 2006.
- EDWARDS. D.; BRENNER. H.; WASAN. D. **Interfacial transport processes and rheology**. Boston, MA: Butterworth-Heineman; 1991.
- EKOTT, E. J.; AKPABIO, E. J. A Review of Water-in-Crude Oil Emulsion Stability, Destabilization and Interfacial Rheology, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 5, p.447-452, 2010.
- EOW, J. S.; GHADIRI, M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology. *Chemical Engineering Journal*, 85, p. 357-368, 2002.
- FALLA, F. S.; LARINI, C.; ROUX, G. A. C.; QUINA, F. H.; MORO, L. F. L.; NASCIMENTO, C. A. O. Characterization of crude petroleum by NIR, *Journal of Petroleum, Science and Engineering*, 51, p.127-137, 2006.
- FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B . Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. *Colloids and Surfaces A: Eng. Physicochem. Eng. Aspects*, 333, p. 67-81, 2009.
- FORTUNY, M.; LEMOS, R. C. B.; SILVA, E. B.; SANTOS, A.; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation. *Energy Fuels*, 24, p. 4439-4444, 2010.
- FREER, E. M.; WONG, H.; RADKE, C. J. Oscillating drop/bubble tensiometry: effect of viscous forces on the measurement of interfacial tension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, p. 128-132, 2005.
- GEORGIEVA, D.; SCHMITT, V.; LEAL-CALDERON, F.; LANGEVIN, D. On the Possible Role of Surface Elasticity in Emulsion Stability. *Langmuir*, 25, p. 5565-5573, 2009.

- GHANNAM, M. T. Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Investigation. *Petroleum Science and Technology*, 23, p.649-667, 2005.
- HARTLAND, S.; BHARDWAJ, A. Dynamics of Emulsification and Demulsification of Water in crude Oil Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res*, 33, p. 1271-1279, 1994.
- IILDA, P. H.; SCHEER, A. P.; WEINSCHUTZ, R.; DOS SANTOS, M. B. Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. In: *4º PDPETRO*, Campinas, Out. 2007.
- KANG, W.; JING, G.; ZHANG, H.; LI, M.; WU, Z. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 272, p. 27-31, 2006.
- KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L. Aggregation and Solubility behavior of asphaltenes and their subfractions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 267, p.179-193, 2003.
- KOKAL, S. Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, *SPE Annual Technical Conference and exhibition*, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 Setembro – 2 Outubro 2002.
- LANGEVIN, D.; JERIBI, M.; ALMIR-ASSAD, B.; HÉNAUT, I. ARGILLIER, J. F. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at Liquid Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 256, p.268-272, 2002.
- LESER, M. E.; ACQUISTAPACE, S.; CAGNA, A.; MAKIEVSKI, A. V.; MILLER, R. Limits os oscillation frequencies in drop and bubble shape tensiometry. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 261, p.25-28, 2005.
- LI, M.; XU, M.; MA, Y.; WU, Z.; CHRISTY, A. A. Interfacial film properties of asphaltenes and resins. *Fuel*, 81, p.1847-1853, 2002.
- MENDHAN, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. Análise Química Quantitativa, 6ª ed., Rio de Janeiro - RJ, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

- MILLER, R.; LIGGIERI, L. **Interfacial Rheology**. Volume 1. VSP: UK, 2009.
- MILLER, R.; FERRI, J. K.; JAVADI, A.; KRÄGEL, J.; MUCIC, N.; WÜSTNECK, R. Rheology of interfacial layers. *Colloid Polym Sci*, 288, p. 937-950, 2010.
- MORADI, M.; ALVARADO, V.; HUZURBAZAR, S. Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. *Energy & Fuels*, 25, p. 260-268, 2010.
- MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**, 2ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- NEUMANN, A. W.; SAAD, S. M. I., POLICOVA, Z. Design and accuracy of pendant drop methods for surface tension measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, p. 442-452, 2011.
- NOUR, A. H.; PANG, S. F.; OMER, M. S. Demulsification of Water-in-Crude Oil (W/O) Emulsion by using Microwave Radiation. *Journal of Applied Sciences*, 10, p. 2935-2939, 2010.
- ORTIZ, D. P.; BAYDAK, E. N.; YARRANTON, H. W. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, p. 542-555, 2010.
- POTEAU, S.; ARGILLER, J.F.; Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at Oil-Water Interface. *Energy & Fuels*, 19, p. 1337-1341, 2005.
- RAVERA, F.; LOGLIO, G.; KOVALCHUK, V. I. Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, p. 217-228, 2010.
- SAMS, G. W.; ZAOUK, M. Emulsion Resolution in Eletrostatic Process. *Energy & Fuels*, 14, p. 31-37, 2000.

- SALAGER, J. L.; RONDÓN, M.; BOURIAT, P.; LACHAISE, J. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 20, p.1600-1604, 2006.
- SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Weinheim: Wiley VCH, 2005.
- SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p. 399-473, 2003.
- SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, P. V.; SILSET, A.; HANNISDAL, A. Emulsions of Heavy Crude Oils. I: Influence of Viscosity, Temperature, and Dilution, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26, p.615-627, 2005.
- SULLIVAN, A. P.; KILLPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. *Ind. Eng. Chem. Res*, 41, p. 3389-3404, 2002.
- SZUKOWSKI, M. D.; YARRANTON, H. W.; Rheology of Asphaltene-Toluene/Water Interfaces. *Langmuir*, 21, p. 11651-11658, 2005.
- THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; ITOMO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Processamento Primário de Fluidos, em: THOMAS J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**, 2ª ed., Rio de Janeiro-RJ, Editora Interciência, 2004.
- VERRUTO, V. J.; LE, K. R.; KILLPATRICK, P. K. Adsorption and Molecular Rearrangement of Amphoteric Species at Oil-Water Interfaces. *J. Phys. Chem. B*, 113, p. 13788-13799, 2009.

- VOLD, R. D.; MITTAL, K. L. Effect of Temperature on the Stability of Nujol-Water Emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 42, p.436-440, 1972.
- VÉZY, C.; HERMANSON, K. D.; SCHEIBEL, T.; BAUSCH, A. R. Interfacial rheological properties of recombinant spider-silk proteins. *Biointer phases*, 4, p. 43-46, 2009.
- WANTKE, K. D.; FRUHNER, H.; ÖRTEGREN, J. Surface dilatational properties of mixed sodium dodecyl sulfate/dodecanol solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 221, p.185-195, 2003.
- YANG, X.; VERRUTO, V. J.; KILLPATRICK. Dynamic Asphaltene-Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oils. *Energy & Fuels*, 21, p. 1343-1349, 2007.
- YARRANTON, H. W.; SZTUKOWSKI, D. M.; URRUTIA, P. Effect of interfacial rheology model emulsion coalescence I. Interfacial rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, p.246-252, 2007.
- YARRANTON, H. W.; ORTIZ, D. P.; BAYDAK, E. N. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, p.542-555, 2010.
- ZAOUK, M.; SAMS, G. W. Emulsion Resolution in Electrostatic Processes. *Energy & Fuels*, 14, p. 131-37, 2010.