



THAMIRIS VILAR PEREIRA

**ADITIVOS NA DESESTABILIZAÇÃO
DE EMULSÕES DE ÁGUA SALINA EM
PETRÓLEO**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Orientadora: Dra. Prof. Ana Maria Percebom

Coorientadora: Dra. Lina Rocio Morantes Perico

Rio de Janeiro

Setembro de 2022



THAMIRIS VILAR PEREIRA

**ADITIVOS NA DESESTABILIZAÇÃO
DE EMULSÕES DE ÁGUA SALINA EM
PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção do Grau de Mestre em Química.

Dra. Prof.^a Ana Maria Percebom

Orientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Dra. Lina Rocio Morantes Perico

Coorientadora

Departamento de Química – PUC-Rio

Dra.^a Marcia Cristina Khalil de Oliveira

CENPES

Dr. Prof. Márcio Nele de Souza

Escola de Química – UFRJ

Dr. Prof. Jones Limberger

Departamento de Química – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 02 de setembro de 2022

Todos os direitos reservados. A reprodução, total ou parcial, do trabalho é proibida sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

Thamiris Vilar Pereira

Graduou-se em Química Industrial na Universidade Federal Fluminense em 2019. Durante a graduação, atuou em diferentes projetos em cooperação com a CAPES e com a Petrobras. Atualmente, é pesquisadora no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&NLab) da PUC-Rio, atuando principalmente na área de Físico-Química de Coloides.

Ficha Catalográfica

Pereira, Thamiris Vilar

Aditivos na desestabilização de emulsões de água salina em petróleo/Thamiris Vilar Pereira ; orientadora: Ana Maria Percebom ; coorientadora: Lina Rocio Morantes Perico. – 2022.

140 f. : il. color. ; 30 cm

Dissertação (mestrado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2022.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Petróleo. 3. Emulsões. 4. Desemulsificação. 5. Surfactantes. 6. Ceras parafínicas. I. Percebom, Ana Maria. II. Morantes Perico, Lina Rocio. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

AGRADECIMENTOS

Gostaria de começar agradecendo a todos que estiveram ao meu lado, me apoiando nas minhas conquistas e na busca dos meus sonhos. O apoio de vocês foi fundamental para que eu conseguisse finalizar essa etapa da minha vida. Dedico esse trabalho aos meus pais, Ana Lucia Vilar Pereira e Germiris Torres Vilar e agradeço por nunca medirem esforços para que eu chegasse até onde cheguei. Minha maior felicidade é poder retribuir toda a felicidade e amor que vocês me proporcionaram todos esses anos.

Ao meu companheiro Ian Fonteles por me apoiar até mesmo nos momentos mais difíceis dessa caminhada. Você sempre me incentivou e nunca deixou que eu duvidasse de que era capaz. Obrigada por entender minhas fases ruins e meus estresses. Você foi o grande responsável por tornar tudo mais leve.

Ao meu cachorro Nino, que trouxe mais cor e felicidade pra minha vida.

À minha família que foi essencial e me deu forças pra continuar. Obrigada por todo incentivo. Todas as nossas reuniões foram especiais e vocês sempre me incentivaram a me superar cada dia mais. Um agradecimento especial ao meu afilhado Geovani Gomes e a minha tia Adra Simone.

Aos meus amigos, Alessandra Dantas e Francisco Veras, que sempre lutaram para que eu não esquecesse da minha vida fora do mestrado. Todas as saídas e puxões de orelha me ajudaram a levar essa fase de forma mais leve e divertida.

À minha orientadora Ana Percebom por todos os ensinamentos. Você tem um dom e sou extremamente grata por ter encontrado você durante minha formação. O amor pelos seus alunos, sua empatia, seu

empenho em buscar sempre o melhor para todos nós e sua paixão pelo o que faz me inspira grandemente. Obrigada por todo o suporte e incentivo.

Aos meus colegas que estão comigo na caminhada do Projeto Petrobras: Vitória Gomes, Oscar Martinez, Luan Chagas e, em especial, minha coorientadora Lina Morantes. Nossa parceria e apoio foi essencial para que o projeto acontecesse.

Aos meus demais colegas do M&N Lab que me ajudaram, me deram suporte e me incentivaram quase diariamente: Francческа Fornasier, Gabriela Fonseca, Lais Helena, Stephany Chaiben, Danielle Bohrer, Samira Gama e todos os outros que convivi nesse percurso.

Agradeço a Anton Paar pelo fornecimento do reômetro ao Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas. O equipamento foi essencial para a conclusão deste estudo.

Por fim, agradeço à Petrobras, ao CNPq, à FAPERJ, à PUC-Rio e ao Departamento de Química da PUC-Rio, que forneceram todo o investimento e a infraestrutura necessários para a realização dessa pesquisa.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Pereira, Thamiris Vilar; Percebom, Ana. **Aditivos na desestabilização de emulsões de água salina em petróleo**. Rio de Janeiro, 2022. 140p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Emulsões podem ser formadas durante o processo de exploração dos reservatórios de petróleo. Essas emulsões podem trazer diversos prejuízos, como mudanças nas características dos óleos e problemas no bombeamento. Diante disso, aditivos químicos capazes de promover a desestabilização de emulsões de petróleo são importantes para otimizar o processo produtivo e mitigar os problemas causados. Há diversos estudos dedicados à avaliação de substâncias para atuar como desemulsificantes. Porém, a compreensão de como a estrutura química dos aditivos está correlacionada com as características físico-químicas dos óleos e emulsões ainda é escasso. Esse trabalho tem como objetivo entender como as características dos aditivos estão relacionadas com as particularidades de óleos parafínicos e asfaltênicos. Para isso, três óleos brasileiros foram usados para preparar e caracterizar emulsões água-óleo e avaliar sua estabilidade após o uso de diferentes aditivos. As emulsões preparadas com esses óleos apresentaram grandes diferenças nas propriedades reológicas. Entre elas, a viscosidade e gelificação em um dos óleos parafínicos, o que pode impactar diretamente na eficiência de desemulsificação devido à dificuldade de incorporação dos aditivos no bulk da emulsão. A estabilidade das emulsões foi estudada por testes de envelhecimento em diferentes condições de temperatura sem e com adição de diferentes aditivos: surfactantes, polímeros, ácidos orgânicos e inorgânicos e álcoois. De forma geral, aditivos anfifílicos com grupos aniônicos apresentaram melhor eficiência desemulsificante para todos os óleos. A aromaticidade, a acidez e o volume molecular dos aditivos também foram características importantes para a desemulsificação, porém, dependem da temperatura. Confirmou-se que a escolha de um

desemulsificante para emulsões de petróleo depende da composição dos óleos e das características reológicas das emulsões formadas. Para emulsões de óleos parafínicos a temperatura foi determinante na eficiência de desemulsificação, enquanto para o óleo asfáltico, a acidez influenciou mais.

Palavras-Chave:

Petróleo; emulsões; desemulsificação; surfactantes; ceras parafínicas;

ABSTRACT

Pereira, Thamiris Vilar; Percebom, Ana. Additives in the destabilization of brine-in-crude oil emulsions. Rio de Janeiro, 2022. 140p. Master's Dissertation - Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

Emulsions can be formed during the exploration process of oil reservoirs. These emulsions, when unwanted, can bring several losses, such as loss of oil and changes in its characteristics and problems in pumping. Therefore, the development of chemical additives capable of promoting the destabilization of oil emulsions is important to optimize the production process and mitigate the problems caused. In the literature, there are several studies dedicated to the evaluation of substances to act as demulsifiers. However, the understanding of how the chemical structure of additives is correlated with the physicochemical characteristics of oils and emulsions is still scarce. This work aims to understand how the characteristics of the substances are related to the particularities of oils and their emulsions to better understand how demulsification occurs and also to propose additives with greater efficiency for the systems studied. To this end, three Brazilian oils were used to prepare water-oil emulsions and to evaluate the demulsifying capacity of different chemical additives. The stability of the emulsions was studied by aging tests under different temperature conditions without and with the addition of the different additives: surfactants, polymers, organic and inorganic acids and alcohols. The tests were carried out under different conditions to evaluate the effect of temperature mainly due to the high paraffin content in some oils. The characterization of the emulsions (without additives) showed large differences in rheological properties between the systems prepared with oils. These include viscosity, thixotropy and gelation in one of the paraffinic oils, which can directly impact the demulsification efficiency due to the difficulty of incorporating the additives into the emulsion bulk. From the aging tests, it was generally observed that amphiphilic substances with high

interfacial activity and with anionic groups showed better demulsifying efficiency for all oils. The aromaticity, acidity and molecular volume of the additives were also important characteristics for demulsification, but they are temperature dependent. Finally, it was concluded that in general, the choice of a demulsifier for petroleum emulsions depends on the composition of the oils and the rheological characteristics of the emulsions formed. For paraffinic oil emulsions, the temperature was decisive for the demulsification efficiency, whereas, for the others, the acidity proved to be more decisive.

Keywords:

Petroleum; emulsions; demulsification; surfactants; paraffin waxes;

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 22 |
| 1.1. Classificação química do petróleo..... | 22 |
| 1.2. Emulsões na indústria do petróleo | 24 |
| 1.2.1. Impactos da emulsificação na produção | 30 |
| 1.2.2. Mecanismos de desestabilização das emulsões..... | 32 |
| 1.2.2.1. Desemulsificação Física | 33 |
| 1.2.2.2. Desemulsificação Biológica | 34 |
| 1.2.2.3. Desemulsificação Química | 34 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 35 |
| 2.1. Desemulsificação química de emulsões de petróleo | 35 |
| 2.2. Reologia de óleos e emulsões de petróleo | 40 |
| 3. OBJETIVOS..... | 44 |
| 3.1. Objetivo geral | 44 |
| 3.2. Objetivos específicos | 44 |
| 4. PARTE EXPERIMENTAL | 45 |
| 4.1. Materiais..... | 45 |
| 4.2. Propriedades dos óleos crus..... | 45 |
| 4.3. Seleção e preparo dos aditivos químicos..... | 47 |
| 4.4. Preparo das emulsões | 50 |
| 4.5. Testes de desemulsificação | 51 |
| 4.6. Caracterização das emulsões | 52 |
| 4.6.1. . Teste de envelhecimento | 52 |
| 4.6.2. Microscopia ótica | 53 |
| 4.6.3. Ressonância magnética nuclear de baixo campo | 54 |

| | |
|--|-----|
| 4.6.4. Reologia | 54 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 55 |
| 5.1. Caracterização dos óleos crus | 55 |
| 5.2. Caracterização físico-química das emulsões | 59 |
| 5.2.1. Efeito do tipo de óleo nas propriedades físico-químicas de emulsões | 60 |
| 5.2.1.1. Emulsão do óleo parafínico O13 (EO13) | 61 |
| 5.2.1.2. Emulsão do óleo parafínico O14 (EO14) | 69 |
| 5.2.1.3. Emulsão do óleo não parafínico O15 (EO15) | 77 |
| 5.2.1.4. Conclusões parciais da caracterização das emulsões de óleos crus | 83 |
| 5.2.2. Efeito da estrutura molecular de aditivos na desestabilização de emulsões formadas por diferentes tipos de óleo | 87 |
| 5.2.2.1. Emulsões a 25 °C | 88 |
| 5.2.2.1.1. Efeito da solubilidade do aditivo (HLB) | 93 |
| 5.2.2.1.2. Efeito do volume molecular e estrutura do aditivo | 95 |
| 5.2.2.1.3. Efeito da acidez | 97 |
| 5.2.2.2. Emulsões a 5 °C | 107 |
| 5.2.2.3. Emulsões a 60 °C | 116 |
| 5.2.2.4. Investigação de cristais nos sistemas com DBSA | 121 |
| 5.2.2.5. Conclusões parciais da correlação das características das emulsões e dos aditivos | 126 |
| 5.3. Aplicação em emulsão de campo | 128 |
| 6. CONCLUSÃO | 131 |
| 7. TRABALHOS FUTUROS | 133 |
| 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 133 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1: Representação esquemática das frações SARA: a - Resinas b - Saturados c - Aromáticos d – Asfaltenos | 23 |
| Figura 2: Esquema ilustrativo dos tipos de emulsões (Adaptado de MARTÍNEZ-PALOU, MOSQUEIRA, et al., 2011) | 25 |
| Figura 3: Mecanismos de estabilização das emulsões. Adaptado de MYERS, 1999. | 26 |
| Figura 4: Mecanismos de estabilização de emulsões por Asfaltenos e Ceras (LEE, 1999) | 27 |
| Figura 5: Tipos de fluidos (A) Newtoniano (B) Dilatante (C) Pseudoplástico (D) Plástico de Bingham (E) Herschel-Bulkley. | 29 |
| Figura 6: Uso das emulsões na EOR: Bloqueio dos poros e aumento da eficiência de varrido (Adaptado de FOROOZESH e KUMAR, 2020) 31 | |
| Figura 7: Processo de desestabilização das emulsões (Adaptado de AL- SABAGH, NASSER, et al., 2013) | 32 |
| Figura 8: Tabela de AL-SABAGH, NASSER, et al. de 2013 com a estrutura dos desemulsificantes estudados | 37 |
| Figura 9: Curvas de fluxo das amostras de óleo cru. | 47 |
| Figura 10: Representação da estrutura dos aditivos utilizados | 48 |
| Figura 11: Esquema experimental do preparo de emulsões | 50 |
| Figura 12: Esquema representativo do procedimento experimental para os testes de desemulsificação | 52 |
| Figura 13: Curvas de fluxo da emulsão EO13 em diferentes temperaturas | 61 |

| | |
|--|----|
| Figura 14: Representação esquemática da deformação das gotas após serem submetidas a forças de cisalhamento | 62 |
| Figura 15: Rampa de temperatura da emulsão EO13 realizada em resfriamento | 63 |
| Figura 16: Curva de histerese para emulsão EO13 em sentido crescente (vermelho) e decrescente (preto) da taxa de cisalhamento | 64 |
| Figura 17: Curva de viscosidade da emulsão EO13 fresca e após 2 semanas..... | 65 |
| Figura 18: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela frequência da emulsão EO13 fresca à 25 °C..... | 66 |
| Figura 19: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela temperatura sob resfriamento da emulsão EO13 | 67 |
| Figura 20: Diâmetro médio das gotas da emulsão EO13 por RMN de baixo campo e por microscopia óptica a 5°C após 48 h, a 25 °C após 96 h/120 h e a 60 °C após 3 h *não foi feita medida por RMN BC nessa condição..... | 68 |
| Figura 21: Curvas de fluxo da emulsão EO14 em diferentes temperaturas | 70 |
| Figura 22: Rampa de temperatura da emulsão EO14 realizada sob resfriamento | 71 |
| Figura 23: Curva de histerese para emulsão EO14 em sentido crescente (vermelho) e decrescente (preto) da taxa de cisalhamento | 72 |
| Figura 24: Curvas de fluxo para a emulsão EO14 fresca e após duas semanas..... | 73 |
| Figura 25: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela frequência da emulsão EO14 fresca à 25 °C..... | 73 |

| | |
|---|----|
| Figura 26: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela temperatura sob resfriamento da emulsão EO14 | 75 |
| Figura 27: Diâmetro médio da gota para emulsão EO14 *Não foram realizadas medidas de RMN BC para essa condição | 76 |
| Figura 28: Curvas de fluxo para emulsão EO15 em diferentes temperaturas | 77 |
| Figura 29: Curva de histerese para emulsão EO15 em sentido crescente (vermelho) e decrescente (preto) da taxa de cisalhamento | 78 |
| Figura 30: Rampa de temperatura para a emulsão EO15 realizada sob resfriamento | 79 |
| Figura 31: Curvas de fluxo para a emulsão EO15 fresca e após 2 semanas | 79 |
| Figura 32: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela frequência da emulsão EO15 fresca à 25 °C..... | 80 |
| Figura 33: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela temperatura da emulsão EO14 fresca à 25 °C EO15..... | 81 |
| Figura 34: Diâmetro médio da gota para emulsão EO15 *Não foram realizadas medidas de RMN BC para essa condição | 83 |
| Figura 35: Comparação das curvas de fluxo das emulsões à 5 °C (esquerda), 25 °C (meio) e 60 °C (direita)..... | 84 |
| Figura 36: Comparação dos ensaios dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela frequência para as emulsões estudadas à 25 °C..... | 85 |
| Figura 37: Comparação dos ensaios dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela temperatura para as emulsões estudadas à 25 °C | 86 |

| | |
|--|-----|
| Figura 38: Proporção volumétrica de água separada com diferentes aditivos químicos a 25 °C para a emulsão EO13 – Os aditivos CTAB, Controle, CSO40 Isopropanol e PEG estão sobrepostos | 90 |
| Figura 39: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 25 °C para a emulsão EO14 – Os aditivos CTAB, Controle, AOS, Isopropanol, Fenol e PEG estão sobrepostos..... | 91 |
| Figura 40: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 25 °C para a emulsão EO15 – Os aditivos CTAB, Controle e CSO40 estão sobrepostos | 91 |
| Figura 41: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO13 a 25 °C através das técnicas de RMN de baixo campo e Microscopia Ótica | 101 |
| Figura 42: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO14 a 25 °C através das técnicas de RMN de baixo campo e Microscopia Ótica | 101 |
| Figura 43: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO15 a 25 °C através das técnicas de RMN de baixo campo e Microscopia Ótica | 102 |
| Figura 44: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO13 a 25 ± 2 °C (a escala apresentada é de 20 µm)..... | 104 |
| Figura 45: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO14 a 25 ± 2 °C (a escala apresentada é de 20 µm)..... | 105 |
| Figura 46:Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO15 a 25 ± 2 °C (a escala apresentada é de 20 µm)..... | 106 |
| Figura 47: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 5 °C para a emulsão EO13 – Os aditivos SDS e SDBS estão sobrepostos entre si e os demais estão sobrepostos à 0% | 109 |

| | |
|---|-----|
| Figura 48: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 5 °C para a emulsão EO14 - Estão sobrepostos entre si o DBSA, fenol e controle | 109 |
| Figura 49: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 5 °C para a emulsão EO15 | 110 |
| Figura 50: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO13 a 5 °C | 112 |
| Figura 51: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO14 a 5 °C | 113 |
| Figura 52: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO15 a 5 °C | 113 |
| Figura 53: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO13 (As medidas foram realizadas aproximadamente a 5 ± 2 °C e a escala apresentada é de 20 μ m) | 114 |
| Figura 54: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO14 (As medidas foram realizadas aproximadamente a 5 ± 2 °C e a escala apresentada é de 20 μ m) | 115 |
| Figura 55: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO15 (As medidas foram realizadas aproximadamente a 5 ± 2 °C e a escala apresentada é de 20 μ m) | 115 |
| Figura 56: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 60 °C para a emulsão EO13 | 117 |
| Figura 57: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 60 °C para a emulsão EO14 | 118 |
| Figura 58: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 60 °C para a emulsão EO15 | 118 |

| | |
|--|-----|
| Figura 59: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO13 a 60 °C por RMN..... | 120 |
| Figura 60: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO14 a 60 °C por RMN..... | 120 |
| Figura 61: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO15 a 60 °C por RMN..... | 121 |
| Figura 62: Espectro de FTIR para o precipitado separado da emulsão EO13 com DBSA..... | 122 |
| Figura 63: Espectro de FTIR para o precipitado separado da emulsão EO13 com DBSA e do SDBS comercial..... | 124 |
| Figura 64: Espectro de FTIR para o precipitado separado das emulsões EO13 e EO14..... | 124 |
| Figura 65: Imagens de cristais retirados da emulsão EO13 com DBSA obtidas por microscópio óptico com luz normal e luz polarizada..... | 126 |
| Figura 66: Resumo da proporção de água separada para todos os sistemas formados por cada óleo estudado à 25 °C (esquerda), 60 °C (meio) e 5 °C (direita) | 127 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|-----|
| Tabela 1: Resultados das caracterizações dos óleos crus e sem voláteis.... | 45 |
| Tabela 2: Resumo das principais propriedades das amostras de óleo cru... | 59 |
| Tabela 3: Resultados do teste de envelhecimento da emulsão EO13 à 5 °C, 25 °C e 60°C | 68 |
| Tabela 4: Testes de envelhecimento para emulsão EO14 em diferentes temperaturas | 75 |
| Tabela 5: Testes de envelhecimento para emulsão EO15 em diferentes temperaturas | 82 |
| Tabela 6: Resultados do teste de garrafa com adição de aditivos nas emulsões a 25 °C..... | 88 |
| Tabela 7: Valores de HLB calculados aproximados para os surfactantes utilizados | 94 |
| Tabela 8: Volumes moleculares aproximados dos aditivos | 96 |
| Tabela 9: Efeito da acidez na eficiência da desemulsificação..... | 97 |
| Tabela 10: Resultados do teste de garrafa com adição de aditivos nas emulsões a 5 °C..... | 107 |
| Tabela 11: Resultados do teste de garrafa com adição de aditivos nas emulsões à 60 °C..... | 116 |
| Tabela 12: Emulsões com DBSA a 25 °C após 5 dias de preparo..... | 122 |
| Tabela 13: Testes de solubilidade do DBSA e SDBS em salmoura..... | 125 |
| Tabela 14: Teste de cristalização em emulsão EO13 com fase aquosa sem sal | 125 |

Tabela 15: Desemulsificação de emulsão de campo com diferentes aditivos

..... 129

ABREVIATÖES

| | |
|----------------|---|
| <i>AOS</i> | Alfa Olefina Sulfonato de Sódio |
| <i>CTAB</i> | Brometo de Cetrimônio |
| <i>CS40</i> | Óleo de Castor Hidrogenado |
| <i>CMC</i> | Concentração Micelar Crítica |
| <i>DBSA</i> | Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico |
| <i>DTS</i> | Distribuição de tamanho de gota |
| <i>FTIR</i> | Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier |
| <i>HLB</i> | Balanço Hidrofílico Lipofílico |
| <i>PEG 400</i> | Polietilenoglicol 400 |
| <i>PSB80</i> | Polisorbato 80 |
| <i>RMN BC</i> | Ressonância magnética nuclear de baixo campo |
| <i>RMN-H</i> | Ressonância Magnética de Hidrogênio |
| <i>SDS</i> | Dodecil Sulfato de Sódio |
| <i>SDBS</i> | Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio |
| <i>TIAC</i> | Temperatura de aparecimento dos cristais |

“Nada na vida deve ser temido, somente compreendido.
Agora é hora de compreender mais para temer menos.”

Marie Curie

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é considerado uma das matérias-primas mais importantes nas últimas décadas principalmente pela diversidade de serviços, materiais e produtos que são derivados dele. Desde o século XIX, com o crescimento industrial, o interesse pelo petróleo e a sua exploração tornaram-se cada vez maiores ao longo dos anos. O petróleo é e continuará sendo o principal insumo da indústria energética mundial e devido aos sinais de esgotamento da maioria dos reservatórios, a demanda por novos conhecimentos que permitam otimizar o processo de produção do óleo continua aumentando.

Diante disso, esse estudo foi realizado com o intuito de investigar e buscar formas de remediar um dos principais problemas na produção de petróleo, que é o aparecimento de emulsões do tipo água em óleo, de forma a diminuir perdas e contratempos. Para isso, serão investigadas emulsões formadas por esses óleos, sob ação de diferentes aditivos químicos, como surfactantes, polímeros, álcoois e ácidos.

1.1. Classificação química do petróleo

O petróleo pode ser definido como uma mistura complexa de hidrocarbonetos e compostos orgânicos contendo alguns heteroátomos como oxigênio (O), enxofre (S) e nitrogênio (N). Os principais tipos de hidrocarbonetos presentes no óleo são os parafínicos, naftênicos, aromáticos e olefínicos, sendo esse último encontrado em baixíssimas quantidades devido ao caráter reativo dessa classe de substâncias. Além disso, o petróleo também está acompanhado de diversas outras substâncias, como água, gases e espécies inorgânicas (SZKLO, ULLER e BONFÁ, 2012).

Petróleos de uma mesma origem podem apresentar grandes diferenças nas suas propriedades (cor, teor de heteroátomos, acidez,

viscosidade, entre outras) dependendo do reservatório onde foi feita a extração. (SPEIGHT, 2006) (SZKLO, ULLER e BONFÁ, 2012).

Devido à complexidade da composição química do petróleo, torna-se impossível a separação das substâncias que o compõe a nível molecular. Em lugar disso, o petróleo é separado em quatro grupos principais de frações: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Uma estrutura representativa de cada classe pode ser observada na

Figura 1.

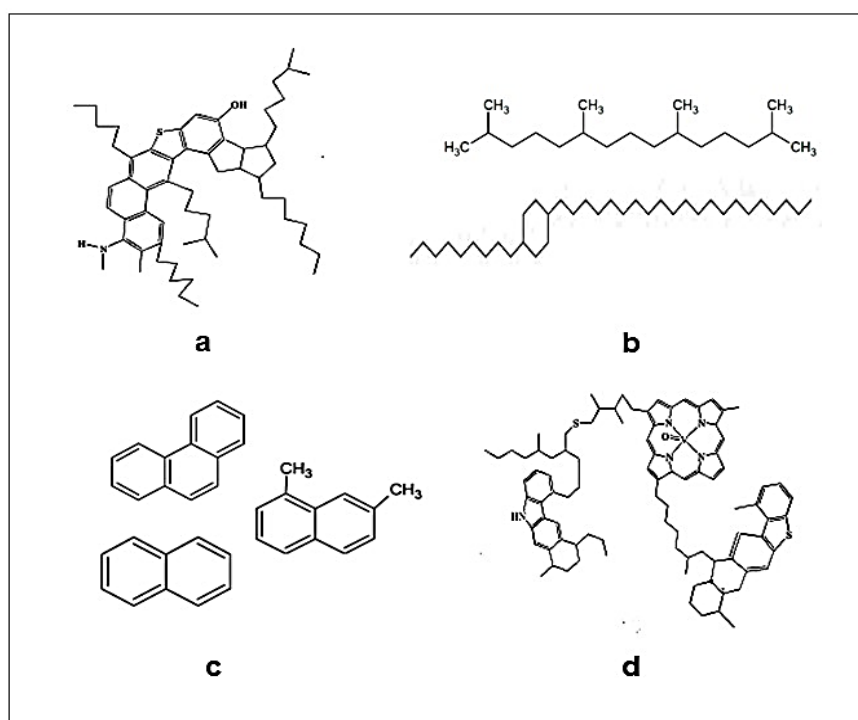


Figura 1: Representação esquemática das frações SARA:

a - Resinas b - Saturados c - Aromáticos d – Asfaltenos

Os saturados são a fração apolar do óleo composta de alcanos lineares, isoalcanos e cicloalcanos (ou naftenos). Os aromáticos são espécies com um ou mais anéis aromáticos condensados que podem conter grupos alquila e heteroátomos como N, S e O em baixa quantidade. Os aromáticos possuem massa molecular próximas dos saturados (450-550 g/mol), porém possuem uma maior razão mássica de C/H. (HE, LIN, et

al., 2015) (ABDEL-RAOUF, 2012) As resinas e os asfaltenos são as frações polares do óleo compostas por anéis aromáticos e naftênicos condensados, cadeias alquila e heteroátomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio. Porém, as resinas diferem dos asfaltenos por possuírem menor tamanho molecular e menor quantidade de aromáticos. A classe possui alguns grupos hidrofílicos, como carbonilas, hidroxilas, tiofenos, ácidos naftênicos e ácidos sulfônicos, que podem atuar como grupos terminais polares, como nos surfactantes. (HE, LIN, *et al.*, 2015) Os asfaltenos são a fração de maior peso molecular (400 a 1200 g.mol⁻¹) e mais polares por possuírem em sua composição uma grande presença de heteroátomos como N, O e S. Devido ao caráter policíclico de sua estrutura, os asfaltenos possuem a tendência de formar grandes agregados no petróleo. (HE, LIN, *et al.*, 2015) (UNGAR, 2012)

1.2. Emulsões na indústria do petróleo

As emulsões são dispersões coloidais envolvendo duas fases: uma contínua e uma dispersa, sendo essas fases líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis entre si. Esses sistemas possuem uma certa estabilidade cinética graças a adição de materiais que atuam na interface entre os líquidos, como partículas sólidas, surfactantes e polímeros. (MYERS, 1999)

As emulsões podem ser classificadas em três tipos principais, como observado na Figura 2: A/O (água-em-óleo) onde as gotas de água (fase dispersa) estão dispersadas no óleo (fase contínua). Há o tipo O/A (óleo-em-água), onde o óleo está em forma de gotas formando a fase dispersa na fase contínua de água. E ainda há emulsões múltiplas, onde há gotas inseridas dentro de outras gotas, formando sistemas do tipo A/O/A ou O/A/O.

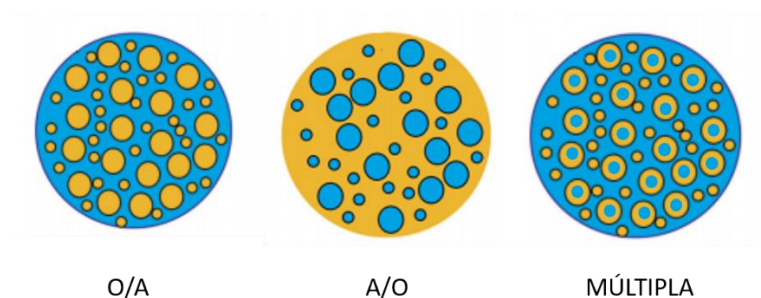


Figura 2: Esquema ilustrativo dos tipos de emulsões (Adaptado de MARTÍNEZ-PALOU, MOSQUEIRA, et al., 2011)

Na indústria do petróleo, embora eventualmente emulsões do tipo O/A possam ser observadas, o tipo de emulsão predominante e que será tratado nesse trabalho é A/O.

Para a formação das emulsões são necessários uma fase oleosa, uma fase aquosa, um agente emulsificante e energia. Todos esses componentes estão presentes no processamento do petróleo. O petróleo e a salmoura formada pela água de formação/injeção e pelos sais presentes nos reservatórios constituem as fases oleosa e aquosa, respectivamente. Como agentes emulsificantes, diversos componentes de ocorrência natural no petróleo podem atuar desempenhando esse papel, entre eles os asfaltenos, resinas, sais inorgânicos e ácidos orgânicos. Além de promoverem a formação de emulsões, alguns desses componentes podem formar filmes rígidos na interface óleo-água, atuando na estabilização por impedirem a coalescência. Portanto, a tendência de formar e estabilizar emulsões pode variar para cada tipo de petróleo dependendo da sua composição. (IIDA, SCHEER, *et al.*, 2007) Além disso, aditivos químicos adicionados aos reservatórios na recuperação avançada do petróleo (EOR) e em etapas posteriores podem também atuar como agentes emulsificantes (WEN, ZHANG, *et al.*, 2016) (LEE, 1999).

A Figura 3 mostra os quatro principais mecanismos de estabilização das emulsões. O primeiro (a), é a estabilização pela presença de íons adsorvidos na superfície que promovem uma barreira eletrostática entre as

gotas evitando que elas coalesçam. O segundo mecanismo (b), é a estabilização pela presença de partículas coloidais, também chamada de estabilização “Pickering”, em que as partículas podem funcionar como uma barreira física entre as gotículas de água. Nesse tipo de estabilização, as partículas devem ter uma afinidade e ser molháveis pelas duas fases da emulsão. (MYERS, 1999) (UMAR, SAAID e SULAIMON, 2018) O terceiro mecanismo é por meio de substâncias poliméricas (c) onde os novelos promovem uma estabilização estérica na interface. E por último a estabilização por substâncias anfifílicas (d) que, por possuírem afinidade pelas fases aquosa e oleosa, se acumulam na interface reduzindo a tensão interfacial. (MYERS, 1999) No processo de extração do petróleo podem ser observados a maior parte desses mecanismos principalmente devido à composição variada do óleo.

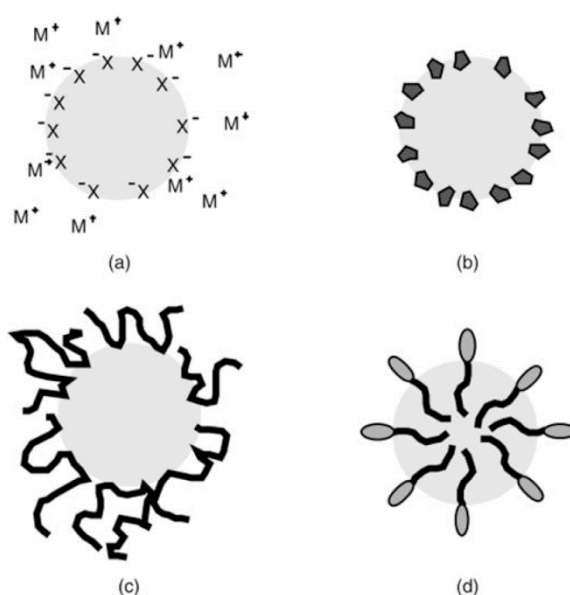


Figura 3: Mecanismos de estabilização das emulsões.
Adaptado de MYERS, 1999.

Dentro dos componentes do petróleo, algumas se destacam por contribuírem tanto individualmente quanto em conjunto na formação e estabilização das emulsões. A Figura 4 ilustra a forma como as moléculas

e/ou partículas dessas frações podem se adsorver na interface óleo-água e estabilizar a emulsão. (LEE, 1999) Na literatura, há um grande consenso que a presença dos asfaltenos, mesmo em quantidades mínimas, é fundamental para a formação e estabilização de emulsões. A agregação dos asfaltenos pode aumentar a estabilidade das emulsões pela formação de redes que formam uma barreira impedindo a coalescência das gotas. Porém, outras frações e sub-frações também exercem influências nesses coloides, como as resinas e as ceras parafínicas. É reportado na literatura que as resinas, diferente dos asfaltenos, não são capazes de estabilizar as emulsões por si só, mas elas favorecem uma maior agregação dos asfaltenos (LEE, 1999) (UMAR, SAAID e SULAIMON, 2018) (YANES, FEITOSA, *et al.*, 2019).

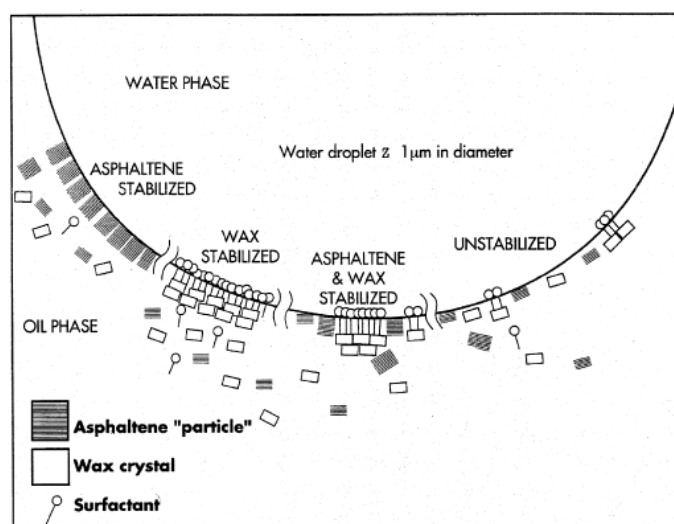


Figura 4: Mecanismos de estabilização de emulsões por Asfaltenos e Ceras (LEE, 1999)

As ceras parafínicas, diferente das frações anteriores, não possuem caráter polar e assim como as resinas, também não são capazes de estabilizar as emulsões individualmente. Ainda assim, segundo YANES, FEITOSA, *et al.*, 2019, as ceras podem estabilizar as emulsões através de dois mecanismos principais: pela mudança da viscosidade da emulsão, visto que quanto maior a viscosidade, menor é a coalescência das gotas e

através da precipitação das ceras no “bulk”, principalmente em baixas temperaturas, onde podem atuar como uma barreira impedindo as gotas de coalescer.

De modo geral, diversos estudos na literatura mostram como diferentes componentes do óleo podem exercer efeito nas emulsões. Além dos já citados, também há um grande destaque para as frações de ácidos naftênicos e sais inorgânicos. No entanto, mesmo com uma grande quantidade de trabalhos, ainda não é bem definido como cada componente atua e os mecanismos da estabilização.

Foi discutido nos tópicos anteriores como a composição do óleo é importante na formação e estabilização das emulsões. Além disso, as propriedades reológicas também exercem grande papel. A reologia é a ciência que estuda como diferentes materiais respondem à tensão e/ou estresse aplicados, ou seja, avaliam a deformação e o escoamento de materiais (AOMARI, GAUDU, *et al.*, 1998) (STEFFE, 1996). Propriedades como a viscosidade, a gelificação, a magnitude dos módulos elástico e viscoso, podem impactar e também ajudar na predição da estabilidade desses coloides. O estudo dessas propriedades reológicas das emulsões tem se tornado crucial na indústria do petróleo para prever sua estabilidade.

De forma geral, na reologia os fluidos podem ser classificados como newtonianos ou não-newtonianos. Os fluidos newtonianos apresentam uma relação linear entre a tensão cisalhante τ (Pa) e a taxa de cisalhamento $\dot{\gamma}$ (s^{-1}). Essas grandezas são relacionadas através de uma constante de proporcionalidade, a viscosidade μ (medida em Pascal por segundo, Pa.s), que é definida como a resistência de um material ao escoamento. O comportamento dos fluidos newtonianos foi observado por Newton e é expresso na Equação 1. **Erro! Fonte de referência não encontrada.** (STEFFE, 1996).

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma} \quad \text{Equação 1}$$

Os fluidos não-newtonianos não apresentam tal relação linear e podem ser classificados em vários tipos, como: pseudoplástico, dilatante, plástico de Bingham, entre outros. Todos os comportamentos de cada tipo de fluido estão exemplificados na Figura 5.

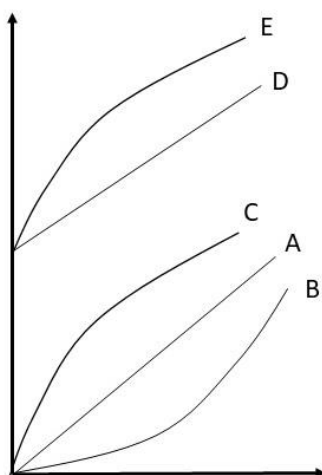


Figura 5: Tipos de fluidos (A) Newtoniano (B) Dilatante (C) Pseudoplástico (D) Plástico de Bingham (E) Herschel-Bulkley.

A reologia é discutida com base em dois materiais extremos: os líquidos que vão escoar ao sofrerem deformação e por isso apresentam comportamento viscoso, e os sólidos que ao sofrerem deformação voltam ao estado inicial e por isso são chamados de materiais elásticos. As emulsões e a maioria das dispersões apresentam comportamento não-newtoniano do tipo pseudoplástico e não possuem características totalmente elásticas ou viscosas. Esse comportamento intermediário é chamado de viscoelasticidade. Para emulsões pseudoplásticas, a viscosidade diminui conforme a taxa de cisalhamento aumenta devido a uma deformação nas gotas que as tornam mais alongadas diminuindo a resistência até um valor limite. Porém, ao cessar a taxa de cisalhamento o sistema volta ao estado inicial e a viscosidade torna a aumentar (SCHRAMM, 2005).

As propriedades reológicas das emulsões podem ser influenciadas por fatores como a fração volumétrica da fase dispersa, o tamanho das gotas, fatores termodinâmicos como a temperatura, viscosidade das fases da emulsão e a composição química do óleo e da água. Essas características vão atuar aumentando ou diminuindo a resistência do fluido ao escoamento e no modo como o material se comporta com a deformação (AOMARI, GAUDU, *et al.*, 1998).

1.2.1. Impactos da emulsificação na produção

Na indústria do petróleo, as emulsões podem ser benéficas ou trazer grandes prejuízos dependendo do local em que são formadas. Em alguns casos, a formação e a estabilização das emulsões são favorecidas *in situ* nos reservatórios com o objetivo de melhorar a recuperação do óleo, sendo utilizada na EOR (Figura 6). Elas atuam bloqueando os poros por onde os fluidos passam preferencialmente, forçando a passagem por poros que ainda não haviam percorrido e que possuíam uma grande quantidade de óleo preso. Dessa forma, há um aumento na eficiência de varrido e na recuperação do óleo dos reservatórios (FOROOZESH e KUMAR, 2020).

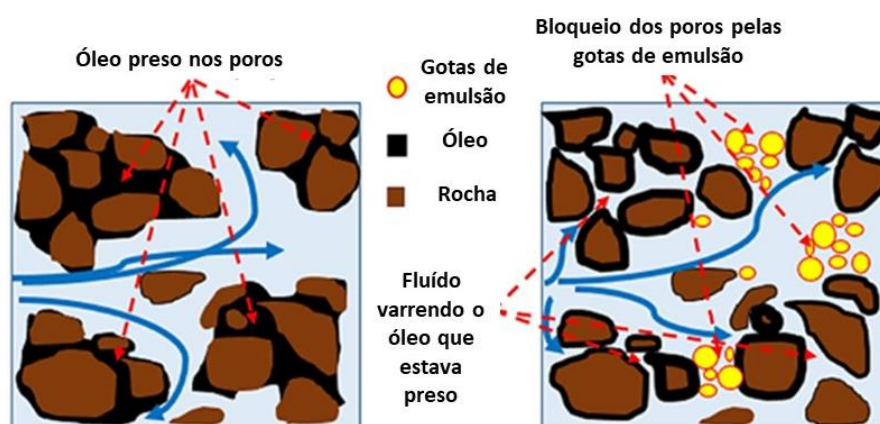


Figura 6: Uso das emulsões na EOR: Bloqueio dos poros e aumento da eficiência de varrido (Adaptado de FOROOZESH e KUMAR, 2020)

No entanto, na maioria dos casos, as emulsões são formadas de forma não induzida, tornando-se indesejáveis no processo de recuperação do óleo. Durante todo o processamento do petróleo, há grandes variações de pressão e temperatura que provocam uma mistura vigorosa das fases presentes no reservatório (óleo, água e gás) e com isso, dispersões coloidais como as emulsões podem ser formadas trazendo grandes problemas no processo produtivo (GOODARZI e ZENDEHBOUDI, 2019) (KOKAL, ARAMCO e SPE, 2005).

A formação de emulsões gera perdas na produção e aumenta os custos devido ao uso de produtos químicos para a separação e recuperação das fases. Além disso, as emulsões de petróleo do tipo A/O apresentam viscosidade muito superior à do óleo cru, afetando as operações de elevação e escoamento, que podem levar à perda de eficiência do sistema de bombeio e transferência por conta das regiões de altas pressões que surgem nas linhas de fluxo (GOODARZI e ZENDEHBOUDI, 2019) (KOKAL, ARAMCO e SPE, 2005).

Outros problemas que usualmente ocorrem por conta da formação das emulsões são a corrosão das tubulações e, em etapas posteriores, há a contaminação de catalisadores nos processos de refino como na hidrogenação catalítica e também uma maior dificuldade no transporte do

petróleo (GOODARZI e ZENDEHBOUDI, 2019) (KOKAL, ARAMCO e SPE, 2005).

1.2.2. Mecanismos de desestabilização das emulsões

Devido aos problemas ocasionados pelas emulsões na produção de óleo, torna-se cada vez mais necessário o desenvolvimento de métodos que promovam a desestabilização dessas dispersões para a recuperação eficiente das fases de óleo e água. A Figura 7 exemplifica de forma geral os diferentes fenômenos que levam à desestabilização da emulsão e separação total das fases. Na floculação, por exemplo, as gotas se agregam devido às forças de atração entre elas (geralmente forças de Van der Waals) e nesse processo a estrutura das gotas é mantida sendo esse um fenômeno reversível (EVANS e WENNERSTRÖM, 1999). Em emulsões do tipo O/A pode ocorrer a cremeação onde as gotas de óleo flutuam por possuir uma menor densidade. Em contrapartida, a sedimentação pode ocorrer em emulsões A/O, onde as gotas de água afundam por possuírem maior densidade (RAYA, SAAID, *et al.*, 2020).

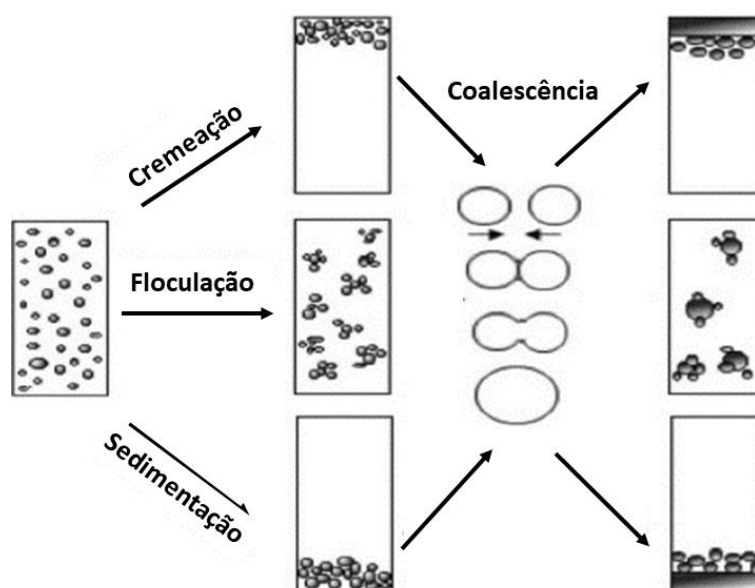


Figura 7: Processo de desestabilização das emulsões (Adaptado de AL-SABAGH, NASSER, *et al.*, 2013).

Subsequentemente a esses fenômenos, ocorre a coalescência, em que as gotas se agrupam e há uma ruptura da interface para formar uma única gota maior. Conforme as gotas coalescem são formadas gotas cada vez maiores até uma separação de fases completa. A coalescência, diferentemente da floculação, é um fenômeno irreversível. Vários fatores podem favorecer esse fenômeno, como: filmes interfaciais fracos, baixa concentração de espécies estabilizantes como os surfactantes, baixas viscosidades, altas tensão interfaciais e altas temperaturas (RAYA, SAAID, *et al.*, 2020). (MYERS, 1999).

Quando a desemulsificação é necessária, pode ser acelerada ou induzida por métodos químicos, físicos e biológicos ou uma junção deles. Alguns fatores que podem favorecer a desestabilização das emulsões são o aumento da temperatura, aumento do tempo de residência das emulsões, remoção de sólidos, redução da agitação e controle da presença de agentes emulsificantes (KOKAL, ARAMCO e SPE, 2005).

1.2.2.1. Desemulsificação Física

Os tipos de desemulsificação físicas mais utilizados são os métodos térmicos e os métodos elétricos. Nos métodos térmicos, de forma geral, é alterada a viscosidade do sistema visto que quanto menor a viscosidade menor é a estabilidade da emulsão. O aumento de temperatura reduz a estabilidade da emulsão pela redução da viscosidade do filme interfacial (KOKAL, SPE e ARAMCO, 2005).

Na desemulsificação elétrica são utilizados eletrodos que incidem eletricidade de alta voltagem nas emulsões e, como as gotas de água possuem uma carga associada, o campo elétrico externo incide e as gotas começam a se mover rapidamente causando colisões que favorecem uma maior coalescência. O campo elétrico também promove uma perturbação

no filme interfacial pelo rearranjo das moléculas polares que resultam em um enfraquecimento do filme (KOKAL, SPE e ARAMCO, 2005).

Existem também os métodos mecânicos que promovem a separação através da utilização de separadores nas próprias linhas de produção do óleo. Esse método ainda é pouco utilizado principalmente pela dificuldade na logística de implementação e pelo alto custo.

1.2.2.2. Desemulsificação Biológica

Na desemulsificação biológica são utilizados microrganismos ou bioemulsificadores como alternativas às substâncias químicas usualmente utilizadas. Esses materiais possuem algumas vantagens como a baixa toxicidade e a fácil degradabilidade. Além disso, os microrganismos podem crescer sob condições extremas e com isso, podem ser adicionados às linhas e ao mesmo tempo em que se desenvolve, promove a desemulsificação. Após serem utilizados, podem ser separados e reutilizados sem perdas significativas de atividade (ZOLFAGHARI, FAKHRU'L-RAZI, *et al.*, 2016).

Como o crescimento desses microrganismos e a atividade, os biodesemulsificantes são altamente dependentes de condições externas. Atualmente as pesquisas se concentram em determinar as condições ótimas de parâmetros como a salinidade, pH e temperatura (ZOLFAGHARI, FAKHRU'L-RAZI, *et al.*, 2016).

1.2.2.3. Desemulsificação Química

A desemulsificação química é o tipo de desestabilização mais aplicada na indústria do petróleo e isso é evidenciado pela enorme quantidade de trabalhos publicados focados no estudo de diversas substâncias químicas com potencial desemulsificante. Isso se deve

principalmente ao seu menor custo e sua grande eficiência na separação de emulsões A/O (RAYA, SAAID, *et al.*, 2020) (ZOLFAGHARI, FAKHRU'L-RAZI, *et al.*, 2016).

Na desemulsificação química de emulsões oleosas, são utilizados principalmente surfactantes (com destaque para os não-iônicos e os aniônicos) e líquidos iônicos. Misturas entre surfactantes e outras substâncias de características diferentes com copolímeros e ácidos graxos são também utilizadas para se obter uma formulação mais eficiente. Além disso, solubilizantes de ceras parafínicas nos casos de emulsões formadas por óleos parafínicos e também certos ácidos orgânicos para evitar agregação e precipitação de asfaltenos, como o ácido dodecilbenzeno sulfônico (ZOLFAGHARI, FAKHRU'L-RAZI, *et al.*, 2016).

Diversos fatores podem afetar a capacidade desemulsificante dos aditivos químicos como a temperatura, pH, concentração, peso molecular e tipo do aditivo, razão água/óleo, intensidade de agitação, a distribuição de tamanho de gota das emulsões e a viscosidade. Consequentemente, o conhecimento das condições ótimas para a maior eficiência dos aditivos na desemulsificação pode gerar uma separação total das fases. (RAYA, SAAID, *et al.*, 2020)

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Desemulsificação química de emulsões de petróleo

Na literatura há inúmeros trabalhos dedicados ao desenvolvimento e estudo de performance de diferentes aditivos químicos na desemulsificação de emulsões de petróleo. Grande parte dos trabalhos são dedicados ao uso de aditivos com grande atividade interfacial e com características lipofílicas, tais como os surfactantes não iônicos poliméricos.

Em KANG, LIU, *et al.* (2013), os autores estudaram a performance de um poliéter como desemulsificante não-iônico em baixas temperaturas. Em emulsões de óleo cru com teor de asfaltenos e resinas de 10,8 % e 15,7 %, respectivamente, uma concentração ao redor 100 mg.L⁻¹ do poliéter não-iônico é suficiente para obter uma separação de fases de até 98,4 % em temperaturas acima da temperatura de aparecimento de cristais - TIAC (35 °C). Segundo os autores, a separação ocorre pela diminuição da tensão interfacial e da viscosidade do *bulk*, o que promoveu um aumento do movimento das gotas na fase contínua. Além disso, o estudo mostrou uma concentração eficiente do desemulsificante em toda a faixa de 80-120 mg.L⁻¹. Isso foi verificado pela reologia interfacial, onde o valor mínimo do módulo de armazenamento G'_i foi atingido à concentração de 90 mg. L⁻¹. Quanto menor o módulo de armazenamento, a emulsão torna-se mais instável. Segundo o autor, essa redução ocorre devido ao deslocamento na interface das moléculas emulsificantes do óleo pelas moléculas do desemulsificante. Em concentrações maiores de desemulsificantes, há uma dessorção dos emulsificantes que gera a saturação das moléculas do desemulsificante levando ao aumento do módulo de armazenamento interfacial, promovendo um efeito contrário ao desejado que é o de desemulsificação. Esse artigo é importante por mostrar como os asfaltenos são usualmente os principais emulsificantes naturais das emulsões, como a reologia pode ser útil pra ajudar a prever a estabilidade das emulsões e o uso de aditivos não-iônicos e a sua eficiência em baixas temperaturas.

A avaliação da eficiência de diversos surfactantes como desemulsificantes foi realizada por AL-SABAGH, NASSER, *et al.* (2013). Essas substâncias foram sintetizadas a partir do 1,8 – diamino-octano, etoxilados ou propoxilados com mais de 100 unidades de grupos óxidos. A eficiência foi avaliada em emulsões de óleos parafínicos com 18 % de fase aquosa. A estrutura dos surfactantes pode ser conferidas na Figura 8. Dos testes da garrafa, foi obtida uma maior eficiência para DAOE₁₀₀-1, com diminuição da eficiência para (Di-, Tri- e Tetra-) ester-1,8 diamino-octano respectivamente. Segundo o autor, o aumento do peso molecular implica

em uma menor mobilidade do desemulsificante e consequentemente, menor penetração na interface. O HLB diminui conforme aumenta a porção de ácido esteárico na molécula. Dessa forma, segundo os autores, os surfactantes de mais baixo HLB adquirem alta afinidade pela fase contínua e possuem dificuldade de ir para a interface com a fase aquosa. Os surfactantes propoxilados apresentaram separação menor do que os etoxilados. Segundo o autor, esse fenômeno se deve também à maior dificuldade de penetrar na interface devido ao baixíssimo HLB e grande afinidade pela fase oleosa. Segundo o autor, a maior eficiência para surfactantes de alto HLB está ligada a alguns fatores, como: o aumento da solubilidade do surfactante na fase aquosa e, quando o aditivo químico é introduzido na emulsão, ele ficará mais estável termodinamicamente nas gotas e por isso se acomodarão melhor na interface. E também, a maior quantidade de frações polares como os asfaltenos permitem uma melhor eficiência na desemulsificação devido a melhor afinidade do desemulsificante.

| Estrutura | Nome | Abreviação |
|---|--|------------|
| NH ₂ -(CH ₂) ₈ -NH ₂ | 1,8-diaminooctane | DAO |
| H-(e.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(e.o.)YpM-H | Ethoxylated 1,8-diaminooctane | DAOE100 |
| H-(p.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(p.o.)YpM-H | Propxylated 1,8-diaminooctane | DAOP100 |
| H-(e.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(e.o.)YpM-R | Monoestrified-ethoxylated 1,8-diaminooctane | DAOE100-1 |
| R-(e.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(e.o.)YpM-R | Diestrified-ethoxylated 1,8-diaminooctane | DAOE100-2 |
| R-(e.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(e.o.)YpM-2 R | Triestrified-ethoxylated 1,8-diaminooctane | DAOE100-3 |
| 2R-(e.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(e.o.)YpM-2 R | Tetraestrified-ethoxylated 1,8-diaminooctane | DAOE100-4 |
| H-(p.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(p.o.)YpM-R | Monoestrified-propxylated 1,8-diaminooctane | DAOP100-1 |
| R-(p.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(p.o.)YpM-R | Diestrified-propxylated 1,8-diaminooctane | DAOP100-2 |
| R-(p.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(p.o.)YpM-2 R | Triestrified-propxylated 1,8-diaminooctane | DAOP100-3 |
| 2R-(p.o.)XpZ-N-[CH ₂]8-N-(p.o.)YpM-2 R | Tetraestrified-Propxylated 1,8-Diaminooctane | DAOP100-4 |

Figura 8: Tabela de AL-SABAGH, NASSER, et al. de 2013 com a estrutura dos desemulsificantes estudados

Alguns trabalhos comparam os efeitos de diferentes tipos de surfactantes: catiônicos, aniônicos e não-iônicos. YAU, RUDOLPH, et al. (2017) avaliaram diversos desemulsificantes para emulsões A/O de óleos

oriundos de derramamentos de navios nos oceanos e que se emulsionam com a água do mar. Os surfactantes testados foram da classe dos: sulfonatos, sulfatos, fosfatos, óxidos de etilenos e propilenos copolímeros com grupo hidroxilas, quaternários de amônio, aminas etoxiladas e diaminas etoxiladas. As emulsões foram preparadas com 24 % de fase aquosa e os desemulsificantes (0,05-2,0 %) foram avaliados pelo método Karl Fischer a 21 °C e 70 °C, após 4 h e 24 h. Segundo o autor, no caso de emulsões O/A, as gotas de óleos carregam cargas negativas e por isso surfactantes catiônicos seriam indicados para desestabilizar essas emulsões. Já para as emulsões A/O esses surfactantes não apresentaram eficiência em nenhuma concentração ou temperatura, provavelmente devido à neutralização das cargas pelos íons presentes no óleo e por isso perdem eficiência. Já os surfactantes não iônicos, que segundo o autor, são mais utilizados, apresentaram melhor eficiência que os catiônicos. Porém, acima da concentração ideal de 3,7 %, possuiu o efeito contrário de estabilizar as emulsões. Já os aniônicos apresentaram a melhor eficiência e segundo o autor, isso ocorre pelo maior HLB e pela carga negativa que é mais efetiva em emulsões A/O. Acima da concentração ideal de 4,0 %, os aniônicos atingiram um platô e não tiveram efeito alterado. Os surfactantes que apresentaram melhor separação foram dodecilbenzeno sulfonato de sódio com 56,7% e dodecilsulfosuccinato de sódio com 75%.

Em ELSHARKAWY, AL-SAHHAF e FAHIM de 2012 foi realizada a investigação do efeito dos surfactantes naturais, principalmente asfaltenos e resinas, na estabilidade de emulsões A/O, e o efeito do surfactante ácido dodecil benzeno sulfônico (DBSA). Foram preparadas emulsões sintéticas de óleos de campos do Kuwait. Como resultado, foi apresentado que quanto maior o teor de resinas comparado com o dos asfaltenos (razão R/A), maior a desestabilização das emulsões. Segundo o autor, dois motivos explicam i) a possibilidade da resina substituir moléculas de asfaltenos na interface, rompendo a interface; ii) a maior solubilização dos asfaltenos pela maior presença de resinas, favorecendo sua saída da interface, ficando evidente a importância dessas frações na estabilidade e

consequentemente, quebra das emulsões. Ao avaliar o DBSA como desemulsificante, o autor identificou uma concentração ideal para maior eficiência (100 % de água separada) de 2 ° m/m. Segundo os mesmos, a grande eficiência do DBSA se justifica pelas interações ácido-base entre o surfactante e sítios polares dos asfaltenos, que leva a uma substituição dessas moléculas na interface pelas moléculas de aditivos, levando a um enfraquecimento do filme interfacial em torno da gota. Esse artigo é importante por trazer uma proposta de como é o processo de separação com o DBSA e também por mostrar sua grande eficiência em emulsões A/O de petróleo.

A observação do efeito dos núcleos aromáticos dos aditivos na desemulsificação foi observado por KANG, YIN, *et al.* em 2018. O autor avaliou a capacidade desemulsificante de 4 aditivos não iônicos poliméricos e um aditivo aniônico, o dodecil sulfato de sódio em emulsões de óleos leves. Entre os 4 aditivos não iônicos, 2 apresentaram núcleos aromáticos (PR e AR) com ramificação em blocos, 1 apresentou cadeia ramificada (AE) também em conformação de blocos e outro apresentou cadeia linear (SP). Através dos estudos realizados por espalhamento de luz múltiplo, tensão interfacial dinâmica, reologia interfacial e microscopia dinâmica, foi constatado uma baixíssima eficiência para os surfactantes SDS e para o SP. Segundo os autores, o processo de separação de fases ocorre em duas etapas, coalescência e sedimentação, e esses dois estágios são observados nos gráficos de Turbiscan. Porém, para SDS e SP esses dois estágios são observados, apenas a primeira etapa da coalescência. Como conclusão, PR e AR obtiveram melhor performance devido a difusão facilitada desses aditivos pela presença dos grupos aromáticos, que aumentaram sua interação com os emulsionantes naturais (ex. asfaltenos) e facilitaram o processo. Além disso, PR, AR e AE apresentaram difusão mais rápida devido a conformação em blocos que ocupa uma maior área na interface e desempenham maior atividade interfacial. O autor não apresentou detalhes sobre a composição química e características do óleo.

Já RONDÓN, BOURIAT e LACHAISE em 2006 mostraram que desemulsificantes com caráter hidrofílico apresentaram melhor performance em emulsões de óleos crus. Foram utilizados diferentes aditivos não iônicos com diferentes graus de etoxilação e a discussão das características dos mesmos foi feita com base na teoria do HLB. Segundo o autor, a escolha do melhor desemulsificante se baseia na combinação na interface dos surfactantes naturais, os asfaltenos, com os aditivos, em uma concentração ótima com afinidade pelas fases aquosa e oleosa. Além disso, o aditivo deve contribuir com a concentração ideal e sua hidrofiliidade, onde quanto mais hidrofílico, uma menor quantidade de aditivo será requerida para atingir a formulação ótima. Porém, a melhor condição obtida foi com aditivos de hidrofiliidade não tão alta, ou seja, com HLB's não tão altos em uma concentração não tão baixa.

Apesar dos artigos anteriores apresentarem a tendência de surfactantes com HLBs maiores possuírem maior eficiência para emulsões A/O, AL-JANABI, IBRAHIM, *et al.* (2020) mostraram que para emulsões A/O obtidas de campos do Iraque, surfactantes não iônicos com menor HLB apresentaram melhor atividade. Isso evidencia que o valor de HLB não fornece uma regra absoluta na utilização de desemulsificantes químicos, e que o melhor aditivo será específico para cada óleo e para cada condição de aplicação.

Não foram encontrados artigos relevantes que correlacionem de forma eficiente as propriedades de óleos com diferentes naturezas, com as propriedades reológicas das suas emulsões e as características dos aditivos químicos. Logo, este trabalho se diferencia por trazer essas correlações e mostrar como as emulsões com diferentes propriedades respondem a diferentes tipos de aditivos testados como desemulsificantes e o papel da reologia neste processo.

2.2. Reologia de óleos e emulsões de petróleo

Existem inúmeros estudos dedicados a entender o comportamento reológico dos diferentes tipos de óleos e suas emulsões com o objetivo de avaliar os efeitos na estabilidade e outras propriedades que são de interesse em diferentes etapas do processo de exploração. Para sistemas parafínicos, a reologia é ainda mais importante pelas mudanças na viscosidade e nas propriedades viscoelásticas de acordo com a temperatura e a taxa de aquecimento/resfriamento no qual os sistemas são submetidos.

Neste estudo, ILVYN, ARININA, *et al.* (2016) avaliaram o comportamento reológico de um óleo pesado ($^{\circ}\text{API } 15,1$), de um óleo leve parafínico ($^{\circ}\text{API } 33,0$) e da mistura dos dois óleos em diferentes temperaturas. O óleo pesado apresentou comportamento newtoniano durante toda a faixa de cisalhamento e em todas as temperaturas, de 40°C a -30°C . Além disso, não apresentou tensão limite de escoamento. Acima de 0°C apresentou comportamento unicamente viscoso, porém, abaixo de 0°C apresentou comportamento viscoelástico, com predomínio do módulo elástico. Segundo o autor, apesar de não possuir parafinas em sua composição, possui frações de alto peso molecular que em baixas temperaturas afetam as propriedades viscoelásticas do óleo. O óleo leve apresentou uma grande variedade na viscosidade com a temperatura e, próximo a temperatura de aparecimento de cristais (TIAC), houve uma queda brusca dessa viscosidade (no aquecimento) devido a fusão dos cristais de ceras. Em temperaturas altas, o óleo apresentou perfil newtoniano. As curvas de fluxo apresentaram um perfil em “S” característica de óleos parafínicos, com alta tensão limite de escoamento. Esse perfil foi denominado neste estudo como viscoplástico e o escoamento só foi possível em altas taxas de cisalhamento após ruptura dos cristais. Portanto, nesse estudo fica claro o quanto as propriedades reológicas impactam nas propriedades das emulsões e o quanto as parafinas determinam essas propriedades. O óleo leve parafínico apresentou características únicas principalmente em condições onde as parafinas estão cristalizadas, com grande aumento da viscosidade,

ocorrência de gelificação e uma curva de fluxo particular para sistemas parafínicos. Já o óleo pesado não apresentou grandes variações em sua viscosidade e nas demais propriedades reológicas, apresentando perfil completamente diferente do óleo anterior.

A precipitação de ceras parafínicas dificulta o transporte de sistemas multifásicos em campos de petróleo. LI, LI, *et al.* (2020) avaliaram a precipitação de parafinas em emulsões modelo A/O de um óleo com TIAC de 26 °C. A emulsão apresentou TIAC similar à do óleo, porém, o termograma obtido por DSC exibiu um pequeno pico exotérmico em temperatura maior indicando que as gotas de água favorecem a precipitação das ceras de menor solubilidade. Ensaio rotacionais indicaram um grande aumento da viscosidade do óleo e das emulsões abaixo de sua TIAC, confirmando a precipitação e reticulação das ceras. Ensaio oscilatórios mostraram predomínio do módulo viscoso para todos os sistemas acima da TIAC, e uma inversão dos módulos a partir de uma temperatura de gelificação próxima da TIAC. Abaixo da TIAC também ocorreram variações na tensão interfacial e no módulo de dilatação (por reologia interfacial), além de uma deformação das gotas, indicando que a cristalização das parafinas não ocorre somente no *bulk* e sim também na interface água-óleo e que as ceras têm impacto não só nos óleos, mas também nas emulsões. Este comportamento leva a um aumento da estabilidade por prevenir a coalescência das gotas.

Uma comparação entre óleos crus com diferentes características foi realizada por ILYIN e STRELETS (2018) através de caracterização reológica. Entre os óleos, há 5 pesados, 2 médios e 1 leve, com um óleo de cada tipo possuindo concentrações relevantes de ceras parafínicas. Os ensaios de viscoelasticidade entre 1 óleo parafínico e 3 não parafínicos pesados, mostraram a diferença entre os óleos parafínicos e os demais, onde os mesmos apresentaram maior viscoelasticidade com inversão de módulos em altas frequências, enquanto os demais a diferença entre os módulos foi maior, ou seja, possuiu menor viscoelasticidade. Além disso, o

óleo parafínico apresentou maior módulo elástico enquanto que os demais apresentaram maior módulo viscoso. Segundo o autor, o módulo elástico sobressai no óleo parafínico devido à formação de cristais de ceras parafínicas que fornecem aos óleos aspecto de sólido. Os ensaios rotacionais para os diferentes óleos mostraram a grande diferença dos perfis reológicos à 0 °C. Os óleos parafínicos apresentaram perfil viscoplástico, com alta tensão limite de escoamento, com a curva de viscosidade em formato de “S” devido à ruptura dos aglomerados de parafinas ao aumentar a taxa de cisalhamento. Os demais óleos apresentaram perfil newtoniano em grande parte da faixa de taxa de cisalhamento estudada, com uma ligeira diminuição de viscosidade em altas taxas devido a deformação das moléculas de alto peso molecular. Ao avaliar as curvas de fluxo em diferentes temperaturas para um óleo parafínico e outro não parafínico, o grupo mostrou a constância no perfil de todas as curvas de fluxo em todas as temperaturas para o óleo não parafínico, enquanto para o óleo parafínico os perfis foram de newtonianos acima da TIAC, à viscoplásticos em temperaturas abaixo da TIAC.

Outros estudos podem ser encontrados na literatura onde também avaliam reologicamente as mudanças que as ceras podem trazer para óleos e emulsões. Além dos já citados, OLIVEIRA, TEIXEIRA, *et al.* (2012) estudaram dois óleos leves parafínicos de campos do Brasil. Como conclusão, os autores avaliaram que, apesar da composição química muito semelhante, os óleos apresentaram grande diferença no escoamento – ponto de fluidez de 9 °C para um dos óleos e de -36 °C para outro – e isso se deve à maior concentração de ceras e maior TIAC do primeiro.

Já em emulsões asfálticas, a reologia rotacional não mostra características diferenciadas, apresentando viscosidade constante em quase toda a faixa de cisalhamento e temperaturas estudadas. Porém, apesar de não ser o foco desse trabalho, na literatura há muitos trabalhos utilizando a reologia interfacial para prever as propriedades diferenciadas que os asfaltenos trazem na interface. Dentre esses estudos, podem ser

destacados: KOLOTOVA, KUCHINA, *et al.* de 2018, RAMÍREZ-GONZÁLEZ de 2016, MERIEM-BENZIANE, ABDUL-WAHAB, *et al.* de 2012, AOMARI, GAUDU, *et al.* de 1998 e OLIVEIRA, SOUZA, *et al.* de 2018.

Este estudo tem a hipótese de que a diferença no comportamento térmico e reológico das emulsões de óleos parafínicos e asfáltênicos tenha um papel determinante no mecanismo de estabilização, o que pode ser a importante para compreender os efeitos dos diferentes aditivos.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo geral

Avaliar a capacidade desemulsificante de diferentes aditivos químicos em emulsões estáveis de óleos parafínicos e não parafínicos para entender o mecanismo de desemulsificação, correlacionando as características estruturais dos aditivos e as propriedades macroscópicas dos óleos e emulsões.

3.2. Objetivos específicos

- Caracterização físico-química de óleos parafínicos e não parafínicos e de suas emulsões, para correlação com caracterização estrutural e reológica delas.
- Avaliação de diferentes aditivos na desestabilização de emulsões em função do tempo e da temperatura, para estudo dos mecanismos de desemulsificação em óleos parafínicos e não parafínicos e correlação de suas propriedades com a estrutura molecular dos aditivos e condições do processo.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. Materiais

Para o preparo das emulsões foi utilizada água deionizada, Cloreto de Sódio (NaCl) P.A da Merck e três óleos crus do Brasil. Os aditivos utilizados para a desemulsificação dos sistemas foram: Dodecil Sulfato de Sódio 99% (SDS), Ácido Dodecilbenzeno Sulfônico 70% (DBSA), Brometo de Cetrimônio (CTAB) e Polietilenoglicol Mw = 400 Da (PEG 400) obtidos da Sigma-Aldrich Brasil Ltda, Alfa Olefina Sulfonato de Sódio (AOS) doado pela Stepan Química, Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio (SDBS) e Fenol obtidos da Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda, Óleo de Mamona Hidrogenado (CS40) e Polisorbato 80 (PSB 80) doados pela Oxitenio.

4.2. Propriedades dos óleos crus

Para este trabalho foram utilizadas 3 amostras de óleo cru e 1 amostra de emulsão obtidas diretamente de campos de petróleo do Brasil. Todas as amostras e a caracterização físico-química dos óleos foram fornecidas pela Petrobras e estão apresentadas na Tabela 1. Os óleos crus foram submetidos a tratamento térmico em 60 °C para remoção dos componentes voláteis para garantir a homogeneidade das amostras e evitar possíveis complicações durante a caracterização. O conteúdo de ceras parafínicas e a caracterização semiquantitativa por espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas pelo nosso grupo de pesquisa, Laboratório de Macromoléculas & Nanopartículas (M&N Lab).

Tabela 1: Resultados das caracterizações dos óleos crus e sem voláteis

| Propriedade | Óleo | | |
|-----------------------|-----------|-------------|-------|
| | O13 | O14 | O15 |
| Grau API | 30,7 | 28,9 | 21,4 |
| Teor de água (%m/m) | 0,21 | 0,59 | 1,4 |
| Ponto de fluidez (°C) | 9 | 12 | -45 |
| TIAC (°C) | 19,3/35,5 | 21,22/46,05 | 13,11 |
| H/C | 1,82 | 1,80 | 1,64 |

| | | | |
|----------------------------------|-------|-------|-------|
| Acidez Total (mg KOH/g) | 0,35 | 0,23 | 0,76 |
| Composição (% m/m) | | | |
| Saturados | 66,1 | 58,1 | 45,5 |
| Aromáticos | 19,1 | 24,7 | 32,8 |
| Resinas | 14,4 | 17,1 | 19,2 |
| Asfaltenos | <0,5 | <0,5 | 2,4 |
| Ceras* | 5,01 | 5,96 | 0 |
| Análise elementar (% m/m) | | | |
| Carbono, C | 85,6 | 85,1 | 86,4 |
| Hidrogênio, H | 13,0 | 12,8 | 11,8 |
| Nitrogênio, N | 0,23 | 0,31 | 0,37 |
| Oxigênio, O | 1,1 | 1,3 | 0,5 |
| Enxofre, S (mg/kg) | 0,335 | 2782 | 0,705 |
| FTIR** | | | |
| Aromaticidade | 0,21 | 0,25 | 0,56 |
| Oxidação | 0,04 | 0,03 | 0,07 |
| Ramificação | 1,13 | 1,06 | 1,55 |
| Alifaticidade | 13,8 | 10,02 | 6,8 |
| Sulfurização | 0,07 | 0,07 | 0,15 |

* método UOP 6-64; ** realizado para os óleos sem voláteis

O comportamento de fluxo dos óleos crus também foi avaliado pelo nosso grupo de pesquisa, M&N Lab, usando um reômetro compacto modular (MCR) serie MCR 92 da Anton Paar, Brasil (Figura 9). Para a realização da medida, foi feita uma varredura de taxa de cisalhamento de 0 à 1000 s⁻¹, à 25 °C, com gap de 0,5 mm e geometria placa-placa.

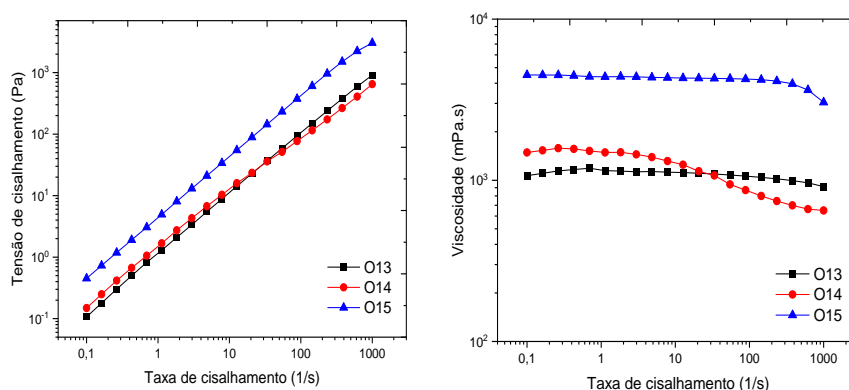


Figura 9: Curvas de fluxo das amostras de óleo cru.

4.3. Seleção e preparo dos aditivos químicos

Os aditivos foram solubilizados e em alguns casos, dispersados, em Isopropanol 99,5% obtido da Sigma-Aldrich Brasil Ltda em concentração de 35 % m/v, com exceção do SDBS e do DBSA que foram solubilizados em concentração de 70% m/v por possuírem maior facilidade de dispersão no solvente. A escolha por essas substâncias se deu de acordo com as suas propriedades e estruturas químicas (Figura 10).

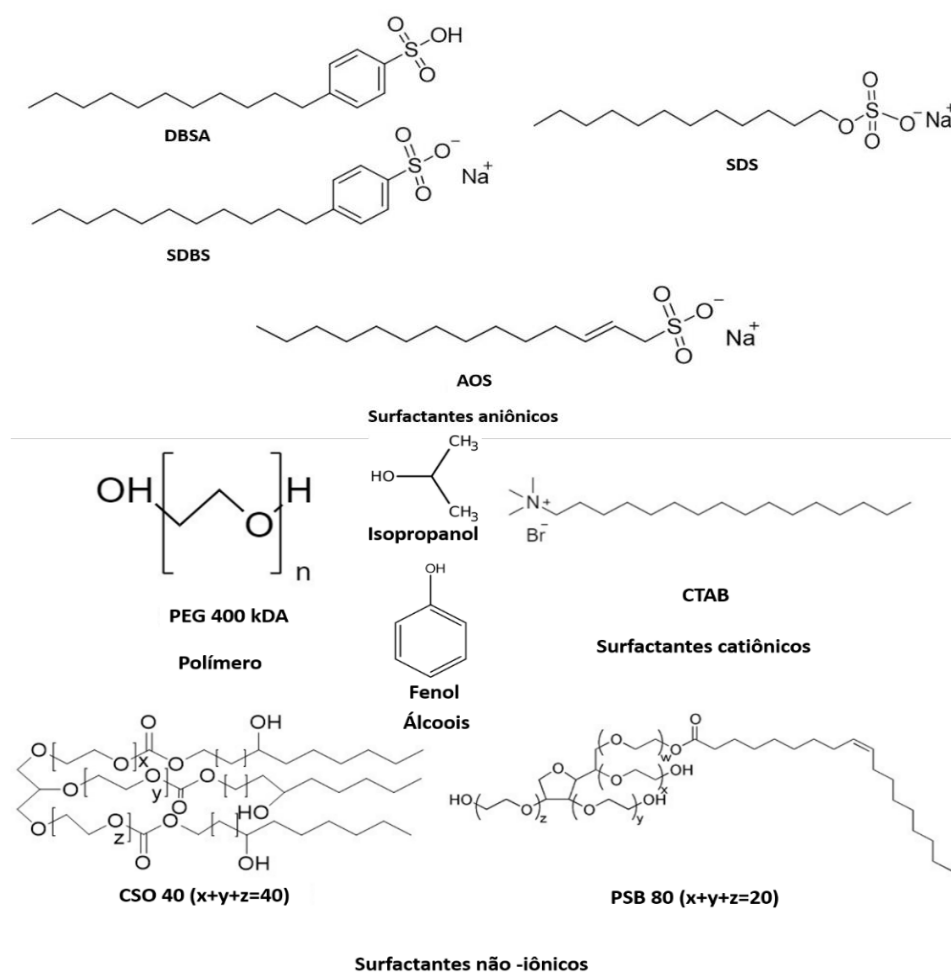


Figura 10: Representação da estrutura dos aditivos utilizados

Inicialmente, optou-se pela utilização de surfactantes por sua atividade interfacial. Em seguida, optou-se por testar o DBSA pelo seu histórico de utilização nas indústrias. Com base em sua estrutura, optou-se por testar outros aditivos para avaliar como diferentes parâmetros afetariam na desemulsificação. O SDBS foi escolhido para avaliar a acidez já que possui a mesma estrutura que o DBSA mas se apresenta na forma de sal, já o SDS foi escolhido para avaliar um grupo mais polar e a ausência do anel aromático na estrutura. O AOS foi escolhido para avaliar a presença da dupla ligação.

Ainda na classe de surfactantes, foram testados o CTAB que possui carga positiva e o PSB 80 e CSO40 para avaliar a ausência de cargas além do volume molecular. Foi também utilizado um polímero, PEG 400, como aditivo principalmente pela sua alta solubilidade em água e seu tamanho além de ser uma classe diferente dos surfactantes. Por fim, foram avaliados álcoois devido a presença de um grupo polar e baixo volume molecular, com o principal objetivo de entender como a mobilidade molecular era afetada por moléculas menores.

Os surfactantes são classificados pela sua cabeça polar como: iônicos, não-iônicos ou zwitteriônicos. Os surfactantes iônicos apresentam carga na parte polar e podem ser aniônicos quando a carga é negativa ou catiônicos quando a carga é positiva. Os surfactantes não-iônicos não apresentam cargas, são substâncias neutras e por fim, os zwitteriônicos apresentam tanto cargas positivas quanto negativas e, portanto, possuem carga total nula. Os surfactantes por possuírem caráter anfifílico possuem a tendência de se depositar em interfaces

Outra forma de classificar os surfactantes e predizer suas características é através do HLB (Balanço Hidrofílico-Lipofílico). Esse parâmetro foi criado inicialmente para surfactantes não-iônicos e posteriormente, foi estendido para os iônicos. Ele é calculado através de uma fórmula que leva em consideração a porcentagem relativa de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos na molécula. Dessa forma, surfactantes com HLB entre 8 e 18 (alto) possuem maior solubilidade em substâncias polares e favorecem emulsões do tipo O/A. Já os surfactantes com HLB entre 3 e 6 (baixo) possuem maior solubilidade em substâncias apolares e favorecem emulsões do tipo A/O.

Já os polímeros são macromoléculas constituídas de muitas unidades de repetição chamadas meros. As características dos polímeros se diferenciam pela sua natureza química, da quantidade de meros, arquitetura e dos tipos de ligações (CANEVAROLO, 2006).

4.4. Preparo das emulsões

As emulsões foram preparadas utilizando metodologia adaptada fornecida pelo CENPES (Petrobras). O procedimento está representado na Figura 11. Como fase oleosa foram utilizados os óleos crus, os quais foram vigorosamente agitados antes da amostragem para garantir sua homogeneidade. A fase aquosa é composta por uma solução de NaCl em água deionizada em concentração de 50 g/L. A proporção entre fase oleosa e fase aquosa foi de 70 % óleo e 30 % salmoura e essa condição foi obtida através de testes preliminares de preparo de emulsões, considerando o objetivo de formar emulsões do tipo A/O.1109,35

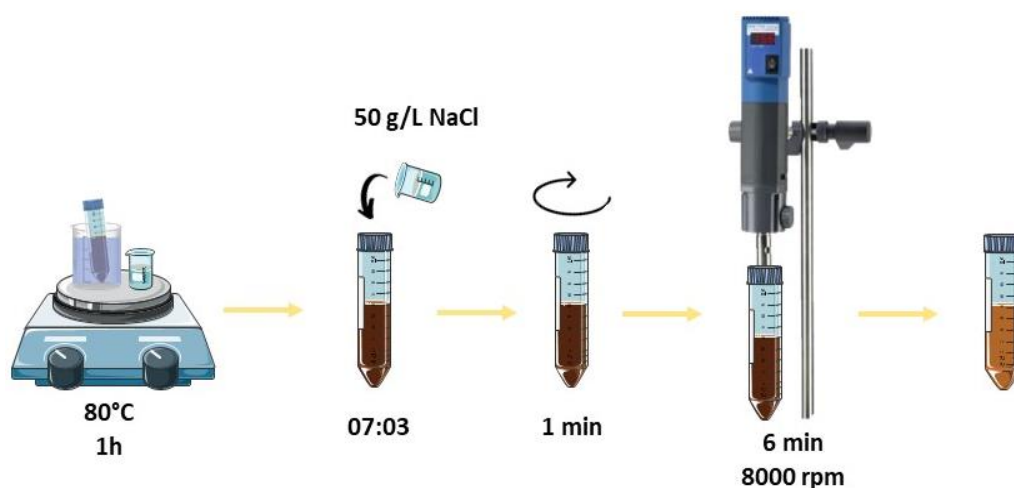


Figura 11: Esquema experimental do preparo de emulsões

O preparo da emulsão inicia com uma etapa de pré-emulsificação, onde ambas as fases (aquosa e oleosa) são aquecidas separadamente à $80 \pm 2^{\circ}\text{C}$ por 1 hora em banho-maria. Posteriormente, a salmoura é adicionada no óleo e a mistura é agitada manualmente por 1 minuto afim de promover a dispersão. Na última etapa, a amostra pré-emulsificada é submetida a agitação mecânica em um homogeneizador Ultra-Turrax T-25 equipado

com um dispersor S25-18G (IKA) ou um dispersor S25-8G (IKA), dependendo do volume final de emulsão. O tempo de agitação e a frequência de preparo foi de 6 minutos e 8000 rpm e ao final, a emulsão foi transferida para um tubo Falcon e armazenada para serem realizados ensaios de caracterização.

4.5. Testes de desemulsificação

A eficiência na separação de água foi avaliada em diferentes temperaturas: a) 5 ± 2 °C para avaliar condições das linhas submarinas, b) 60 ± 2 °C para simular o tratamento da emulsão na superfície c) 25 ± 2 °C como referência de condições ambiente. Para os testes em baixas temperaturas as amostras foram condicionadas em geladeira por 3 h antes da adição dos aditivos. Para os testes em altas temperaturas as amostras foram condicionadas em banho-maria usando uma chapa de aquecimento com termostato.

Além disso, a eficiência na desemulsificação foi estudada em duas condições: sem e com incorporação do aditivo no *bulk*. No segundo caso, solução contendo o aditivo químico foi colocada na parte superior da emulsão em um primeiro momento e levemente misturado após um período de tempo pré determinado.

O procedimento de desemulsificação consistiu na adição dos aditivos químicos nas emulsões frescas em concentração de 3% m/m. Após a adição do desemulsificante, o sistema é (ou não) misturado manualmente e colocado em geladeira ou banho-maria controlando a temperatura escolhida. Todo o procedimento acima está representado na Figura 12.

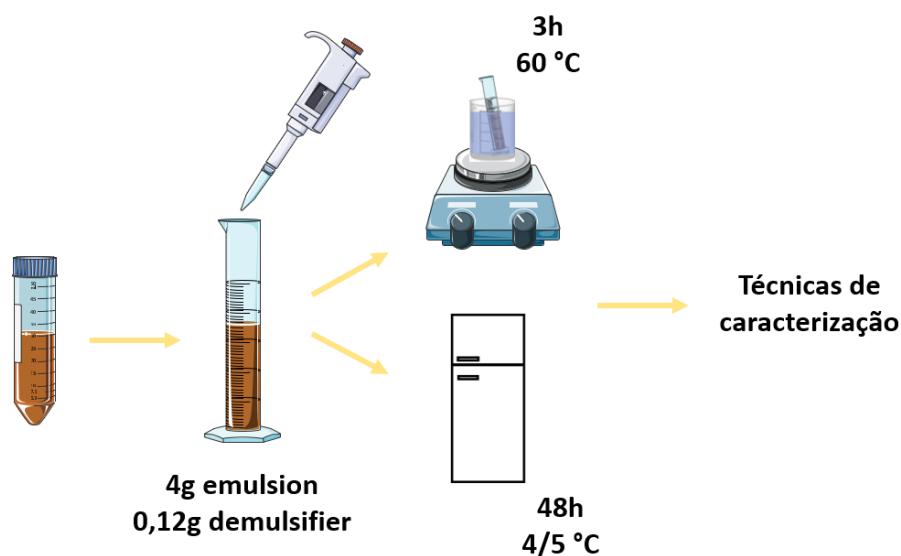


Figura 12: Esquema representativo do procedimento experimental para os testes de desemulsificação

4.6. Caracterização das emulsões

A avaliação das emulsões A/O foi realizada por meio de testes para medir o tamanho e distribuição de tamanho das gotículas de água, as propriedades reológicas e estabilidade. Os métodos usados são descritos a seguir:

4.6.1. . Teste de envelhecimento

Para avaliar a estabilidade das emulsões em função do tempo, foram realizados testes de garrafa em duplicata que consistiam em observações visuais do volume de água separada em temperatura controlada. Para isso, as amostras foram condicionadas em provetas graduadas e o volume de água separado foi determinado ao longo do tempo. Os resultados são expressos graficamente como uma porcentagem de água separada em função do tempo.

Para as amostras em temperatura ambiente, foram feitas medidas após 1 h, 2 h, 3h e 120 h (5 dias), porém, após 1 h foi realizada uma leve agitação com espátula por 5 s para auxiliar na dispersão do aditivo no sistema. Em baixas temperaturas, foram feitas medidas após 24h e 48h, com uma leve agitação após 24 h. Por fim, em altas temperaturas foram feitas medidas em 1 h, 2 h e 3 h, com leve agitação após 1h. Todos os testes foram acompanhados por medidas de microscopia ótica.

4.6.2. Microscopia ótica

A técnica de microscopia ótica é muito útil para o estudo a estrutura coloidal dos materiais, permitindo observar materiais birrefringentes como os cristais líquidos anisotrópicos.

Neste estudo, esta técnica foi utilizada para verificar a formação das emulsões pelo aparecimento das gotas dispersas de água no óleo, determinar o tamanho das gotas e avaliar a presença de materiais cristalinos. Foi inserida uma gota da amostra na lâmina de vidro com uma pipeta pasteur e com auxílio de uma espátula, a amostra foi espalhada formando uma película fina na superfície de análise. Não foi utilizada lamínula de vidro sobre a amostra.

Para isso, foi utilizado o microscópio ótico de polarização BEL Photonics® modelo XPL-3230 acoplado com uma câmera digital CCD Blacklight do Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas (M&N Lab) do Departamento de Química da PUC-Rio. A captura das imagens foi realizada no modo transmissão na luz normal e polarizada e usando uma lente com magnificação de 40x. As imagens foram processadas pelo software Bel Capture e o tratamento foi realizado por meio do software Image J. Para a determinação do tamanho das gotas, também foi utilizado o software Origin Lab para a obtenção das distribuições de tamanho.

4.6.3. Ressonância magnética nuclear de baixo campo

O RMN de baixo campo é usado para estudar os fenômenos de relaxação e as características químicas das amostras. no domínio do tempo (SILVA, 2009). A técnica é amplamente difundida em universidades, centros de pesquisa e em indústrias, principalmente pelo baixo custo do equipamento e facilidade de manutenção. Além disso, é não-destrutiva, não sofre interferência de bolhas e nem de cor da amostra, e por isso é muito útil para casos de quantidade limitada das amostras (CARVALHO, 2016).

Neste estudo, o RMN de baixo campo foi usado como técnica complementar para medir a distribuição de tamanho de gota nas emulsões considerando suas vantagens em relação à técnica de microscopia ótica. O procedimento foi realizado através da inserção da amostra em um tubo com posterior inserção do aditivo. O instrumento utilizado foi o espectrômetro Minispec MQ20 da Bruker. Os experimentos foram configurados com 8 varreduras e o parâmetro T1 foi ajustado nas emulsões de salmoura em óleo cru. A DTG foi calculada diretamente pelo software do equipamento e o parâmetro de qualidade estatística f foi maior que mil para todas as medidas.

4.6.4. Reologia

A técnica de reologia foi utilizada neste trabalho para determinar as propriedades reológicas das emulsões e sua relação com a eficiência na desemulsificação química. A viscosidade e o comportamento viscoelástico das amostras de emulsão foram estudadas utilizando um reômetro compacto modular (MCR) serie MCR 92 da Anton Paar localizado no Laboratório de Macromoléculas e Nanopartículas da PUC-Rio. Todos os ensaios foram realizados com uma geometria placa-placa lisa de 50 mm e um Gap de 1 mm.

A estabilidade mecânica das emulsões foi avaliada com ensaios rotacionais através de medidas das curvas de fluxo em função da taxa de cisalhamento na faixa de $0,1 - 1000 \text{ s}^{-1}$. O estudo foi realizado em diferentes condições de temperaturas: 5°C , 25°C e 60°C .

A dependência do comportamento de fluxo com a temperatura foi estudada através de medidas com varredura da temperatura de 60°C a 5°C em condição constante da taxa de cisalhamento. O resfriamento das amostras permitiu identificar temperaturas de cristalização nas emulsões, as quais foram próximas aos valores da TIAC informados para os óleos crus.

O comportamento viscoelástico das emulsões foi analisado por testes oscilatórios. Para isso, foi feito um ensaio de varredura de amplitude, com uma faixa de tensão entre 1 e 100 Pa para determinar a região de viscoelasticidade linear à 25°C . Em seguida, os módulos de perda (G'') e de armazenamento (G') foram determinados através de uma varredura de frequência ($0,1-100 \text{ Hz}$) com tensão de cisalhamento fixa obtida do ensaio de varredura de amplitude.

Outros dados reológicos que foram obtidos em relação às emulsões foram suas características tixotrópicas e de gelificação. Para avaliação de tixotropia foram realizados testes de histerese, através da realização de duas curvas de fluxo, com varredura da taxa de cisalhamento de $0,1 - 1000 \text{ s}^{-1}$ no sentido crescente e decrescente da taxa à 25°C . Os testes de gelificação foram realizados no modo oscilatório, com tensão e frequência constantes de 5 Pa e 1 Hz respectivamente, e com varredura de temperatura de 60°C à 5°C .

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização dos óleos crus

A caracterização das propriedades físico-químicas do petróleo é uma etapa fundamental para a compreensão dos fenômenos envolvidos durante sua produção, neste caso particular a formação de emulsões água-em-óleo. Os resultados da caracterização (Tabela 1) mostraram claras diferenças nas propriedades dos 3 óleos usados nesse estudo. Em relação ao grau API, os óleos O13 e O14 podem ser classificados como médios sendo o óleo O13 menos denso (mais leve) (maior API). Já o óleo O15 pode ser considerado um óleo pesado.

O ponto de fluidez é a temperatura abaixo da qual o fluído atinge uma condição estática, nenhum movimento é observado no sistema. Os óleos O13 e O14 possuem altos pontos de fluidez (4 a 5 vezes maior que o óleo O15), o que se deve à sua natureza parafínica, confirmada pela concentração de ceras parafínicas (5-6 % m/m) e altas temperaturas de aparecimento de cristais (TIAC). A diferença nos valores de TIAC entre O13 e O14 pode significar a presença de diferentes tipos de ceras parafínicas ou que elas se organizam de forma diferentes. Embora o óleo O15 possua um valor de TIAC, não foi possível extrair as ceras pelo método usado para a extração. Isso provavelmente se deve ao baixo conteúdo dessa fração no óleo e/ou a fatores que podem ter afetado a cristalização e posterior precipitação. Portanto, O15 é considerado um óleo não parafínico.

Além disso, o óleo O15 caracterizou-se por possuir a maior aromaticidade dentre os óleos, a qual foi comprovada pela menor razão H/C, pelo índice de aromaticidade obtido por FTIR e pela maior concentração da fração de aromáticos da análise SARA. Comparando os óleos parafínicos, O13 é mais alifático do que O14 de acordo com o teor de saturados e o índice de alifaticidade obtido por FTIR.

De forma geral, os três óleos possuem um baixo teor de asfaltenos em sua composição. Porém, O15 destacou-se dentre eles por possuir maior teor de componentes polares (asfaltenos e resinas) e por isso seria

esperado uma maior concentração de heteroátomos. Contudo, os resultados da análise elementar indicaram que os óleos parafínicos possuem no total maior conteúdo de N, S, e O do que O15, o que sugere que outras frações dos óleos, como saturados e aromáticos, podem conter funções polares na sua estrutura. Enquanto os óleos parafínicos estão enriquecidos em componentes oxigenados, o óleo não parafínico possui uma concentração considerável de compostos de enxofre. Em termos da estrutura dos hidrocarbonetos, O15 exibiu maior índice de ramificação provavelmente pela maior presença de isoalcanos e naftenos na sua composição.

O15 possui a maior polaridade devido à maior concentração de componentes polares do óleo, que são as resinas e os asfaltenos, seguido de O14 com a concentração intermediária, e por último, O13 com a menor polaridade.

Por fim, foram realizados estudos reológicos das amostras de óleo cru e os resultados podem ser observados na **Figura 9**. Apesar dos óleos O13 e O15 terem diferentes naturezas (parafínica e não parafínica, respectivamente), suas curvas de fluxo apresentaram um comportamento em comum e diferente do óleo O14. Em quase toda a faixa de taxa de cisalhamento analisada, O13 e O15 apresentam um perfil newtoniano já que exibem uma relação linear com a tensão de cisalhamento, ao contrário de O14 que se comporta como um fluido não newtoniano. O aumento da taxa de cisalhamento causa uma redução na viscosidade de O14, caracterizando-o como pseudoplástico. Por outro lado, o valor de viscosidade de O15 é significativamente mais alto do que de O13 e O14, provavelmente por possuir maior conteúdo de asfaltenos que os óleos parafínicos.

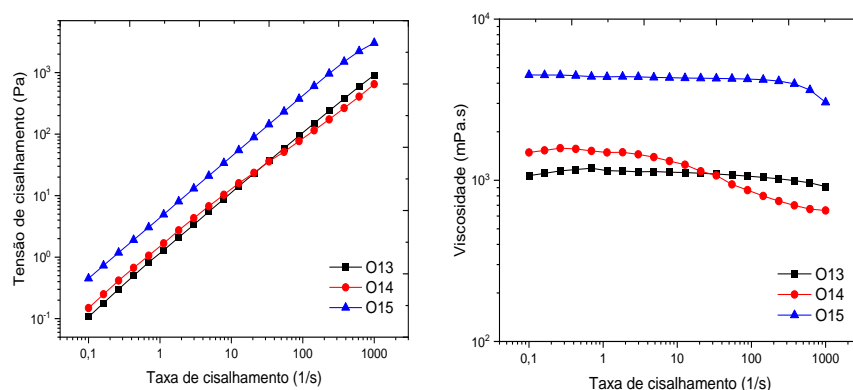


Figura 9: Curvas de fluxo das amostras de óleo cru

Como as medidas foram realizadas a 25 °C que é uma temperatura intermediária às duas TIAC's de O13 e O14, pode haver um efeito dos cristais oriundos desta cristalização nessa condição de análise. Isto justificaria o comportamento não newtoniano, e a redução da viscosidade seria devido à quebra ou alinhamento dos cristais sob altas taxas de cisalhamento. No entanto, este comportamento só foi observado para O14. A ausência deste comportamento no óleo parafínico O13 pode ser devido a diferenças nos tipos de cristais presentes nos dois óleos, à maior distância da temperatura de análise (25 °C) para a sua TIAC1, à falta de influência da cristalização oriunda da TIAC2 ou à sua menor concentração de ceras. Em relação ao O15, há uma pequena perda de linearidade quando submetido a taxas muito elevadas, próximas de 1000 1/s. Esse fenômeno provavelmente se deve a destruição de agregados coloidais presentes nesse óleo, como por exemplo agregados de asfaltenos.

O óleo O15 também apresenta uma tensão mínima de escoamento. Ou seja, para que o óleo possa fluir, é necessário exercer uma determinada tensão sobre o material. Quando o valor dessa tensão está acima de zero no momento em que a taxa de cisalhamento é zero, podemos dizer que há uma tensão mínima de escoamento. Diante disso, o óleo O15 pode ser considerado um fluido newtoniano com tensão limite de escoamento. Porém, mesmo estando acima de zero, a tensão limite ainda é baixa em

termos práticos e, conseqüentemente, o óleo consegue escoar apenas com a força da gravidade em condições ambiente.

De forma geral, percebe-se que óleos de composição química semelhante, como os óleos O13 e O14, podem possuir propriedades reológicas completamente diferentes. Isso provavelmente está relacionado a diferenças na estrutura coloidal dos dois óleos e à sua resposta sob cisalhamento. Por exemplo, pode haver diferença na resistência à quebra de agregados de ceras parafínicas que leva à redução da viscosidade (CHANG, BOGER e DZUY NGUYEN, 1998). Por outro lado, o comportamento reológico do óleo O15 é comparável com outros óleos da mesma classe, como reportado por ILYIN e STRELETS em 2018 e por GORBACHEVA e ILVYN em 2021.

Na Tabela 2 estão resumidas as principais características dos óleos discutidas ao longo desta seção. Essa discussão será muito útil posteriormente para correlacionar as propriedades dos óleos com os aditivos químicos utilizados como desemulsificantes.

Tabela 2: Resumo das principais propriedades das amostras de óleo cru

| Propriedades | (O13) | (O14) | (O15) |
|-----------------------------------|-------|-------|-------|
| Parafínico | + | + | |
| Asfáltênico | | | + |
| Aromaticidade | - | - | + |
| Alifaticidade | + | +/- | - |
| Polaridade | - | +/- | + |
| Viscosidade (em estado estático) | - | +/- | + |
| Ramificação de cadeias alquílicas | +/- | - | + |
| TIAC | +/- | + | - |

5.2. Caracterização físico-química das emulsões

Sistemas dispersos como as emulsões podem ser caracterizados pelas propriedades das fases dispersa e contínua, pelas propriedades interfaciais e pelas propriedades coloidais. Além disso, a estabilidade da emulsão pode ser estabelecida de acordo com a vida útil, aparência visual, comportamento viscoelástico e diferenças na viscosidade. Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados da caracterização e estudos de estabilidade das emulsões em diferentes condições de temperatura e tempo. Por fim, a eficiência na desemulsificação é comparada para os diferentes aditivos nas condições estudadas para as emulsões sintéticas (feitas em laboratório) e na emulsão de campo.

5.2.1. Efeito do tipo de óleo nas propriedades físico-químicas de emulsões

Como mencionado na seção 5.1, os óleos O13 e O14 são óleos parafínicos e, de acordo com a literatura (AIYEJINA, CHAKRABARTI, *et al.*, 2011), emulsões muito estáveis podem ser formadas por esses óleos devido à presença de ceras parafínicas. Em óleos não parafínicos a estabilidade das emulsões é geralmente associada aos asfaltenos e resinas, que podem migrar para a interface. Sob essas considerações, neste trabalho são discutidos os efeitos da composição química dos óleos brutos nas propriedades das emulsões e estabilidade.

As ceras possuem grande influência nas propriedades reológicas dos óleos e isso foi comprovado no estudo reológico discutido na seção 5.1. Esses materiais são diretamente afetados pelas mudanças de temperatura, podendo se apresentar na forma de cristais e de agregados em baixas temperaturas e, dessa forma, podem provocar um aumento de viscosidade.

Devido à sensibilidade dos óleos parafínicos a mudanças de temperatura, o que ocorre durante todo o processo de produção de petróleo (desde temperaturas altas nos poços até temperaturas baixíssimas em

linhas submarinas), foi decidido realizar a caracterização das emulsões em três condições diferentes: 5 °C, 25 °C e 60 °C. Dessa forma, é possível prever como o sistema se comporta em cada etapa e para propor como promover a quebra da emulsão de forma mais eficiente, correlacionando as propriedades dos óleos, das emulsões e dos aditivos.

5.2.1.1. Emulsão do óleo parafínico O13 (EO13)

O comportamento reológico da emulsão sob diferentes condições de cisalhamento e temperatura é apresentado na Figura 13.

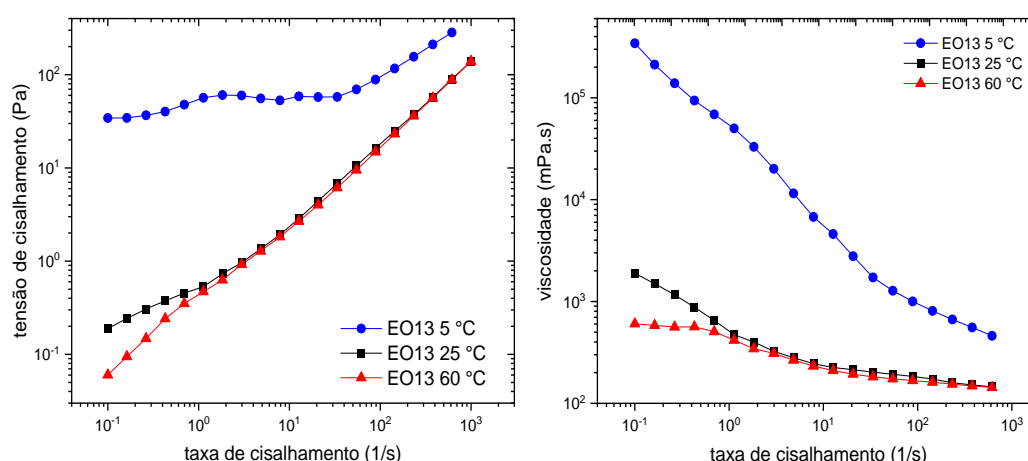


Figura 13: Curvas de fluxo da emulsão EO13 em diferentes temperaturas

De forma geral, os resultados mostram um comportamento reológico não Newtoniano da emulsão nas três condições de temperatura, indicado pela perda da linearidade nas curvas de fluxo. Esse comportamento é típico de fluidos pseudoplásticos, onde a viscosidade diminui conforme ocorre um aumento da taxa de cisalhamento. Em emulsões, a diminuição da viscosidade ocorre quando as gotas são deformadas por ação das forças de cisalhamento (Figura 14) fazendo com que ocorra uma diminuição da resistência do fluido (AOMARI, GAUDU, *et al.*, 1998).

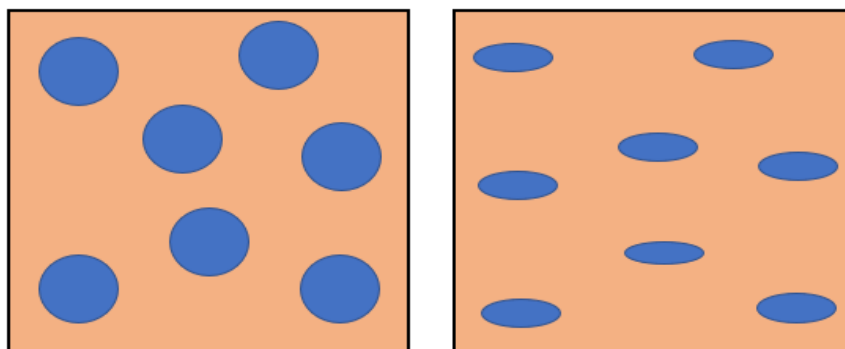


Figura 14: Representação esquemática da deformação das gotas após serem submetidas a forças de cisalhamento

Embora EO13 tenha exibido a mesma tendência nas diferentes temperaturas, os valores de viscosidade e o caráter pseudoplástico foram maiores na menor temperatura (5 °C). Isso provavelmente é devido à ocorrência de fenômenos de cristalização e precipitação das ceras de parafinas. Ao avaliar o efeito da temperatura nas propriedades da emulsão (Figura 15), percebe-se uma mudança na trajetória da curva de viscosidade aproximadamente à 21 ± 2 °C, que foi coincidente com a menor temperatura de aparecimento de cristais (TIAC1) obtida por calorimetria de varredura diferencial (DSC) para o óleo (Figura 15). Em valores próximos à TIAC2 não foi observada nenhuma alteração significativa na viscosidade da emulsão.

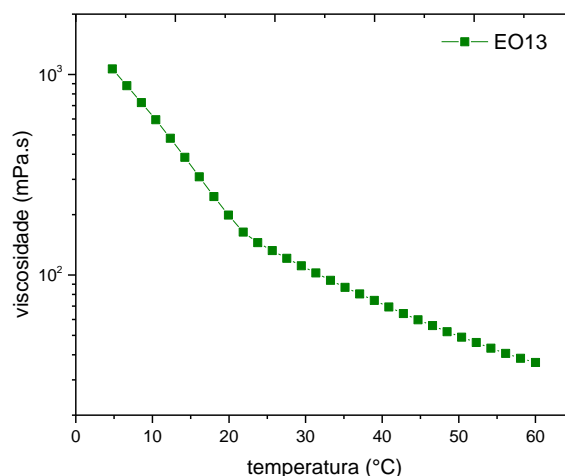


Figura 15: Rampa de temperatura da emulsão EO13 realizada em resfriamento à 1 (1/s)

Outra propriedade observada nas curvas de fluxo de EO13 (Figura 13) foi o aparecimento de uma tensão limite de escoamento com o abaixamento de temperatura para 25 °C e 5°C. Os fluidos pseudoplásticos com tensão de escoamento são descritos pelo modelo de Herschel-Bulckley. Nesse tipo de fluido, normalmente há a presença de estruturas que dificultam o escoamento e por isso precisam de maior tensão para escoarem. Ao atingir essa tensão, a viscosidade começa a diminuir principalmente devido ao início da quebra de agregados presentes no sistema. (MALKIN, 2019). Portanto, a diminuição da viscosidade de EO13 em condição de fluxo ocorre não apenas devido à deformação das gotas da emulsão, mas também por fatores estruturais como a quebra de agregados de ceras parafínicas.

As curvas de tensão e viscosidade em função da taxa de cisalhamento (Figura 13) da emulsão EO13 possuem três regiões, com leve aspecto de “s”, que é característica de sistemas parafínicos. ((ILYIN, ARININA, *et al.*, 2016; ILYIN e STRELETS, 2018; MALKIN, 2019; MAGDA, EL-GENDY, *et al.*, 2009; VISINTIN, LAPASIN, *et al.*, 2005). Inicialmente há uma região de alta viscosidade devido aos agregados, seguida da

diminuição mais pronunciada pela quebra e por fim, uma região de mais baixa viscosidade.

Segundo ILYIN e STRELETS (2018), óleos que apresentam tensão limite de escoamento geralmente também são tixotrópicos e essa é uma característica comum dos óleos parafínicos. Para verificar se a emulsão parafínica EO13 também apresenta essa propriedade, foi realizada a curva de histerese para a viscosidade no sentido crescente e decrescente a 25 °C. Ao cessar o cisalhamento, a tendência é que os fluídos tixotrópicos retornem ao estado inicial após um período. Dessa forma, através da diferença entre as curvas, ficaria comprovado que a emulsão necessitou de um tempo para recuperar sua tensão e por isso é tixotrópico, pois possui propriedades dependentes do tempo. De acordo a Figura 16, não houve diferença significativa entre as curvas e, portanto, não há histerese.

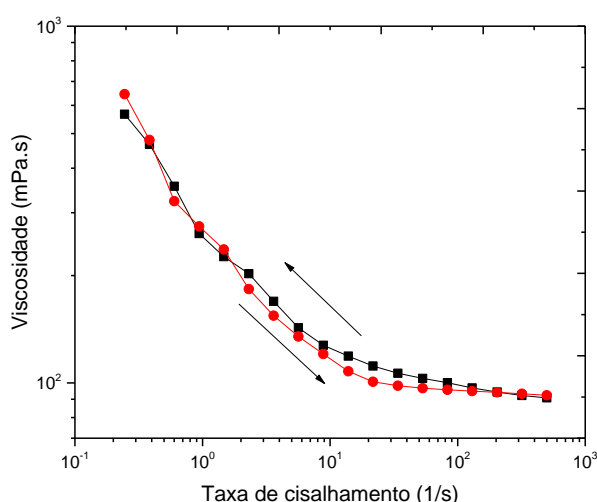


Figura 16: Curva de histerese para emulsão EO13 em sentido crescente (vermelho) e decrescente (preto) da taxa de cisalhamento

Um outro estudo foi realizado para verificar a influência do tempo de vida da emulsão no seu comportamento reológico. Ao comparar as curvas de fluxo da emulsão EO13 recém preparada e envelhecida (aproximadamente 2 semanas) a 25 °C (Figura 17), percebe-se que não há

grandes diferenças nos valores de viscosidade e no perfil reológico. Portanto, da caracterização reológica por testes rotacionais pode-se concluir que a emulsão EO13 é um fluido pseudoplástico e com tensão mínima de escoamento. Essas características podem ser atribuídas à presença e formas de cristalização das parafinas oriundas do óleo cru. Quanto a tixotropia, não foi observada provavelmente por estar acima da TIAC1 e os cristais da TIAC2 não influenciarem nessa propriedade.

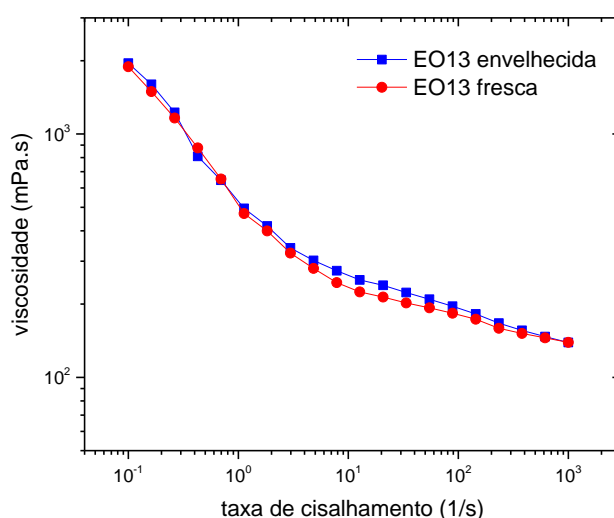


Figura 17: Curva de viscosidade da emulsão EO13 fresca e após 2 semanas

As propriedades viscoelásticas da emulsão fresca também foram avaliadas através de testes oscilatórios a 25°C e os resultados encontram-se na Figura 18. Como mostrado, EO13 possui módulo viscoso, G'' , mais alto do que módulo elástico, G' . Dessa forma, é possível afirmar que o material possui maior tendência a escoar ao ser submetido a uma tensão por se comportar mais próximo de um líquido. Em toda a faixa de frequências, a emulsão pode ser considerada um líquido viscoelástico devido à pequena diferença entre os módulos, indicando que uma parte da energia é dissipada e outra pequena parte é armazenada. Com o aumento

da frequência, o módulo elástico aumenta até a ocorrência da inversão das curvas, a partir da qual a emulsão se torna predominantemente elástica. Portanto, os resultados indicam uma grande dependência dos módulos da emulsão com a frequência.

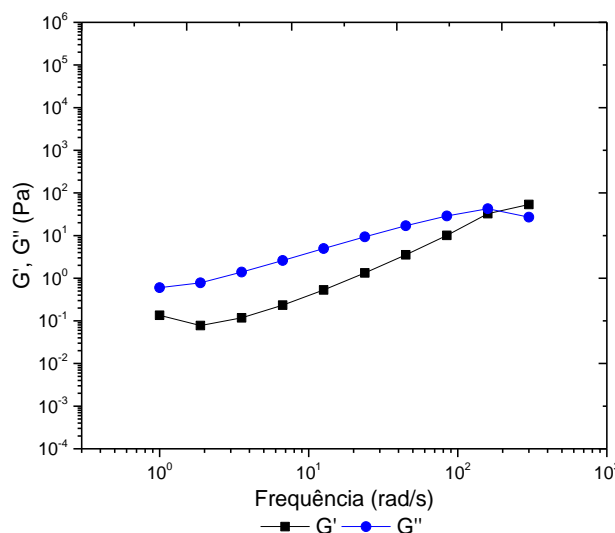


Figura 18: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela frequência da emulsão EO13 fresca à 25 °C

Os resultados dos testes oscilatórios para a emulsão EO13 diferem do observado na literatura em emulsões modelo A/O parafínicas (NESTERENKO, DRELICH, *et al.* em 2014) e óleos parafínicos (ILVYN, ARININA, *et al.*, 2016 e ILYIN e STRELETS, 2018), que são predominantemente elásticos ($G' > G''$) em toda a faixa de frequência estudada. Porém, uma grande diferença em relação ao nosso estudo, é que eles realizaram as medidas em temperaturas abaixo da TIAC (0 °C).

Para uma melhor comparação, a emulsão EO13 foi também avaliada sob resfriamento (Figura 19). Como observado no gráfico, há um predomínio do módulo viscoso em toda a faixa de temperatura, mesmo abaixo da TIAC1. Portanto, apesar do grande aumento do módulo elástico próximo à TIAC1 (20 ± 2 °C), não há gelificação, que seria indicada pela

inversão da predominância dos módulos em estudos oscilatórios com varredura da temperatura.

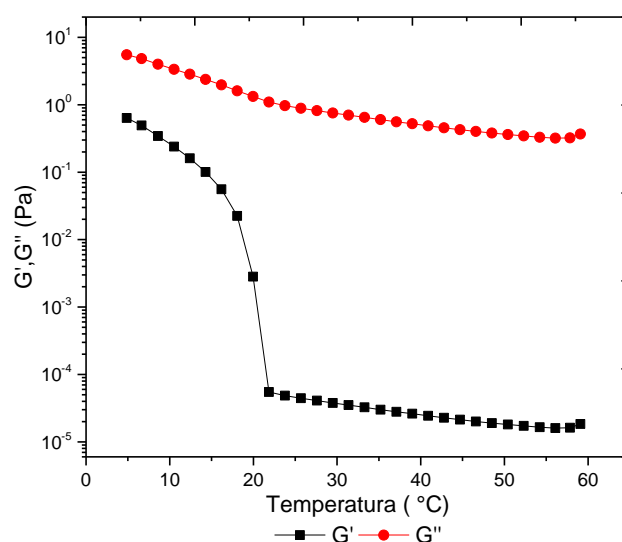





Figura 19: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela temperatura sob resfriamento da emulsão EO13

O estudo das propriedades reológicas da emulsão é determinante para entender como as diferenças químicas e estruturais encontradas nos óleos impactam nas suas emulsões e como afetam na desemulsificação. Além disso, é possível correlacionar a estabilidade das emulsões com alguns fenômenos importantes, como por exemplo, a cristalização e avaliar como a temperatura os afeta.

A estabilidade da emulsão sem aditivos foi avaliada através de testes de envelhecimento e de distribuição de tamanho de gota (Tabelas 3 e Figura 20, respectivamente). Dos testes de envelhecimento foi observado que a emulsão EO13 tem uma grande estabilidade nas diferentes condições de temperatura, já que não houve uma separação da fase aquosa durante todo o período de observação. Em condições ambiente,

essa estabilidade é mantida após 3 meses de preparo da emulsão sendo observado apenas uma pequena separação da fase oleosa.

Tabela 3: Resultados do teste de envelhecimento da emulsão EO13 à 5 °C, 25 °C e 60 °C

| EO13 | | | | | | | | |
|-------------|--|------|---|-----|-------|--|-----|-----|
| Temperatura | 5 °C | | 25 °C | | | 60 °C | | |
| Tempo | 24 h | 48 h | 1 h | 3 h | 120 h | 1 h | 2 h | 3 h |
| Controle |  | |  | | |  | | |

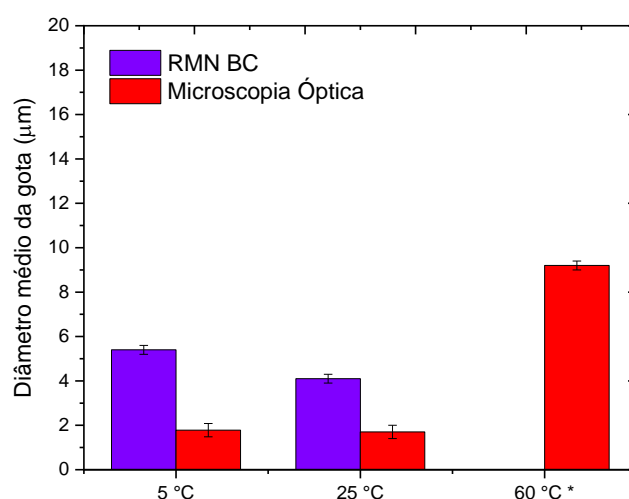


Figura 20: Diâmetro médio das gotas da emulsão EO13 por RMN de baixo campo e por microscopia óptica a 5°C após 48 h, a 25 °C após 96 h/120 h e a 60 °C após 3 h *não foi feita medida por RMN BC nessa condição

Apesar de não ter ocorrido separação de fase aquosa visualmente, as análises no tamanho de gota evidenciaram uma desestabilização da emulsão por efeito do aumento da temperatura. Nessa condição é favorecida a coalescência, observada pelo aumento do tamanho de gota. Em comparação com os sistemas a 25 e 5 °C, os quais foram avaliados em 120 h e 48 h, respectivamente, percebe-se que em apenas 3 h de aquecimento houve um aumento de até 5 vezes no tamanho de gota. Considerando as características do óleo O13, seria esperado a observação de fenômenos de desestabilização como a separação de fases devido à solubilização das ceras parafínicas em altas temperaturas. Porém, isso não ocorre provavelmente porque as ceras sozinhas não são responsáveis pela estabilização das gotas da emulsão.

Diante disso, podemos concluir que a emulsão EO13 possui elevada viscosidade em baixas temperaturas devido à cristalização das parafinas, porém não apresenta gelificação nesta condição. Também pode ser classificada como um fluido pseudoplástico que apresenta tensão limite de escoamento em médias e altas temperaturas. A emulsão não apresentou características e, além disso, é viscoelástica com características mais próximas de um líquido (viscosas) do que de um sólido (elástico) a 25 °C. Por fim, é um sistema com alta estabilidade em temperatura ambiente e, mesmo sob aquecimento acima da TIAC, não apresentou separação de fase aquosa.

5.2.1.2. Emulsão do óleo parafínico O14 (EO14)

Na Figura 21 estão apresentadas as curvas de fluxo da emulsão EO14 nas temperaturas de interesse. Para esse sistema, também é observado uma dependência do comportamento de fluxo com a temperatura, que pode estar relacionado à presença de ceras na sua composição, assim como na emulsão EO13. Porém, os efeitos são

diferentes visto que para EO13 os perfis a 25 e 60 °C foram semelhantes entre si, enquanto para EO14 observa-se uma diferença significativa entre as duas condições.

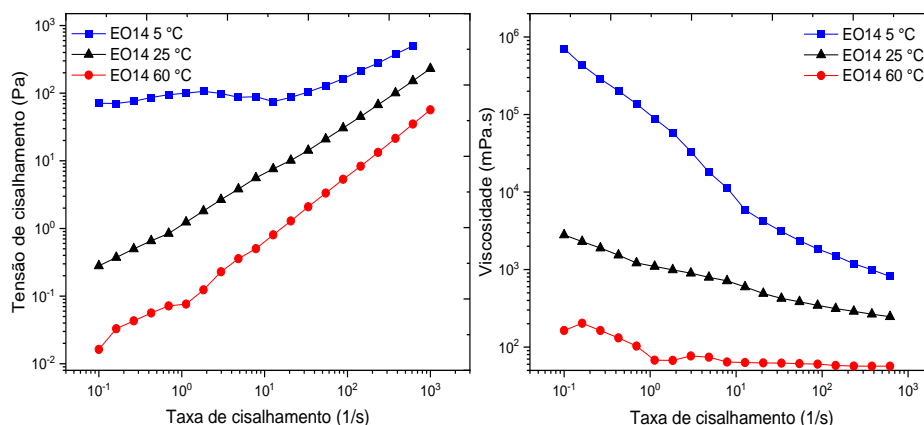


Figura 21: Curvas de fluxo da emulsão EO14 em diferentes temperaturas

Também chamou a atenção que em alta temperatura e baixas taxas ($< 1,0$ 1/s), a viscosidade já diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, e fora dessa condição, a viscosidade da emulsão se torna constante. Um comportamento totalmente oposto foi observado para EO13 (de newtoniano para pseudoplástico), o que sugere que a fusão das ceras pode impactar de forma particular as emulsões de óleo parafínico.

A 25 °C e 5 °C, a emulsão apresenta tensão limite de escoamento, mas não a 60 °C, como também foi observado para EO13, porém em maior proporção. Isso ocorre devido à cristalização das parafinas, já que a TIAC2 do O14 é de 46,02 °C e provavelmente os cristais cristalizados nesta condição influenciam na emulsão EO14, diferente da EO13. A redução na temperatura também tem um impacto significativo na viscosidade, a qual aumenta progressivamente de 60 °C para 25 °C e, em maior medida, de 25 °C para 5 °C onde as parafinas estão completamente cristalizadas.

Em emulsões pseudoplásticas com tensão limite de escoamento a perda da linearidade entre a tensão e taxa de cisalhamento (como observado à 5 °C) é aproximada ao modelo de Herschel-Bulckley. Como mencionado na discussão para a emulsão EO13, na literatura esse tipo de comportamento para sistemas parafínicos já é amplamente discutido e consolidado. (ILYIN, ARININA, *et al.*, 2016) (MALKIN, 2019)

A rampa de temperatura realizada sob resfriamento, pode ser observada na Figura 22 e, é possível observar uma inflexão a 24 ± 2 °C na curva, o que é muito próximo do valor obtido por DSC para a TIAC1 do óleo O14 (21,2 °C), indicando que o fenômeno é decorrente da cristalização das parafinas.

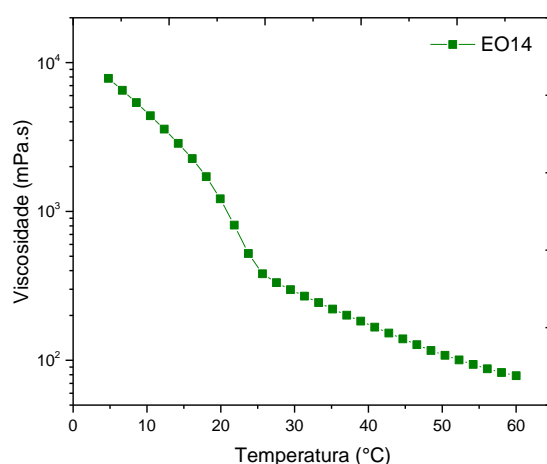


Figura 22: Rampa de temperatura da emulsão EO14 realizada sob resfriamento à 1 (1/s)

Também foi realizado um ensaio para avaliar a tixotropia (Figura 23) e a emulsão EO14 apresentou histerese a 25 °C, mostrando a grande dependência das suas propriedades reológicas com o tempo e que, portanto, é um fluido tixotrópico.

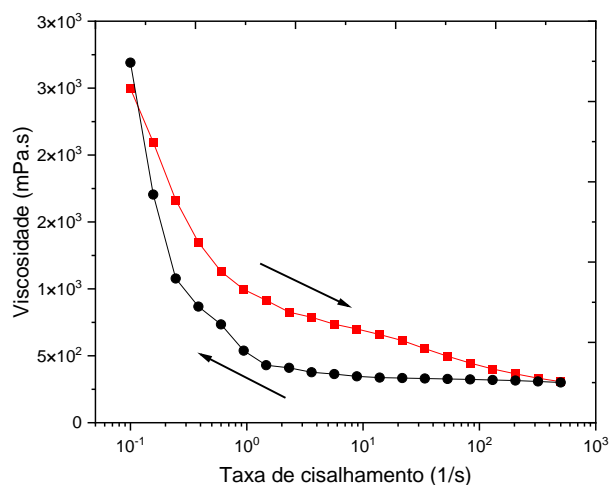


Figura 23: Curva de histerese para emulsão EO14 em sentido crescente (vermelho) e decrescente (preto) da taxa de cisalhamento

Na Figura 24 é mostrada uma comparação das curvas de viscosidade da emulsão fresca e envelhecida (2 semanas). Diferente do observado para EO13, a amostra fresca apresenta valores de viscosidade menores do que a amostra envelhecida, comprovando mais uma vez a dependência das propriedades reológicas da emulsão EO14 com o tempo. Esse aumento da viscosidade com o tempo pode trazer grandes problemas, principalmente no escoamento e na incorporação de aditivos para desemulsificação.

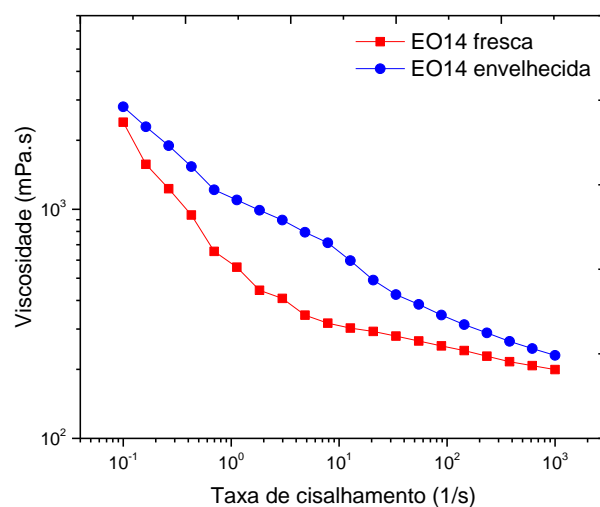


Figura 24: Curvas de fluxo para a emulsão EO14 fresca e após duas semanas

Por fim, foram realizados testes oscilatórios para avaliação das propriedades viscoelásticas das emulsões. A varredura de frequência foi feita na região de viscoelasticidade linear, a 25 °C, para amostras frescas. O resultado pode ser observado na Figura 25.

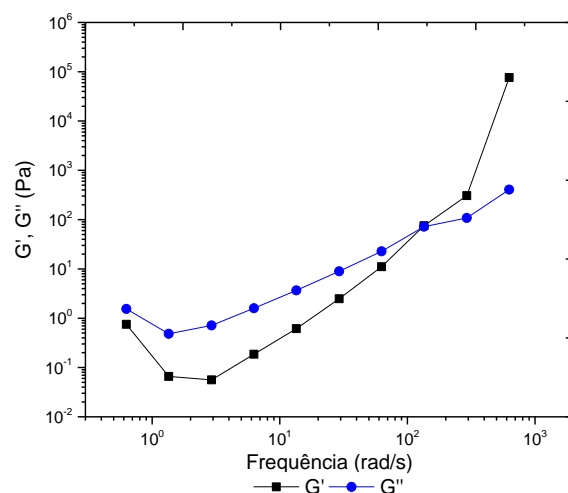


Figura 25: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela frequência da emulsão EO14 fresca à 25 °C

É possível observar uma grande característica viscoelástica para a emulsão EO14, onde inicialmente os módulos viscosos e elásticos estão próximos, seguindo para uma região de menor viscoelasticidade devido a maior diferença entre os módulos e ao fim, a diferença diminui até a inversão de fases. Até a inversão de fases, o sistema é predominantemente um líquido viscoelástico, ou seja, boa parte da energia é dissipada e uma menor proporção é armazenada. E novamente, percebe-se uma grande dependência dos módulos com a frequência. Assim como discutido para a emulsão EO13, o comportamento viscoelástico da emulsão EO14 difere em relação a outros estudos na literatura, onde sistemas parafínicos apresentam maior módulo elástico. Porém, nesse caso também estamos na temperatura acima da TIAC1 e os cristais da TIAC2 não influenciaram o suficiente para que o sistema adquira característica de sólido viscoelástico.

Os testes oscilatórios com variação da temperatura (Figura 26) mostraram um ponto de cruzamento e a inversão dos módulos em temperaturas abaixo da TIAC. Isso indica que nessas condições a emulsão se comporta como um sólido viscoelástico visto que o módulo elástico é maior do que o módulo viscoso. Provavelmente, esse aumento brusco do módulo elástico é devido à cristalização das parafinas, o que torna a emulsão mais rígida e com menor fluidez.

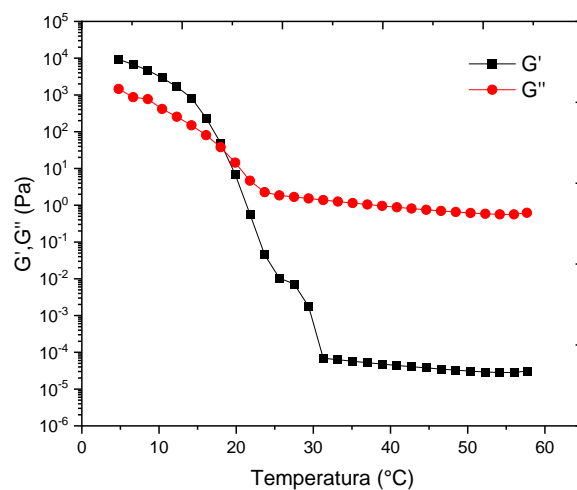





Figura 26: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela temperatura sob resfriamento da emulsão EO14

De acordo com a literatura, o ponto de inversão dos módulos comprova a formação de géis (MALKIN, 2019) (LIU, LU e ZHANG, 2018). Para a emulsão EO14, o valor de temperatura encontrado (19 ± 2 °C) foi muito próximo do valor da TIAC obtido por DSC para o óleo. Portanto, a gelificação da emulsão em baixas temperaturas podem ser atribuída às ceras, que são capazes de formar redes quando se cristalizam.

A estabilidade da emulsão foi avaliada através de testes de envelhecimento e de distribuição de tamanho de gota. Os resultados podem ser observados na Tabela 4. Assim como a emulsão EO13, a emulsão EO14 também se mostrou muito estável ao longo do tempo nas três temperaturas analisadas. Além disso, em condições ambiente a emulsão não mostrou separação de água após 3 meses de preparo, sendo observado apenas um ligeiro desprendimento da fase oleosa

Tabela 4: Testes de envelhecimento para emulsão EO14 em diferentes temperaturas

| |
|-------------|
| EO14 |
|-------------|

| Temperatura | 5 °C | | 25 °C | | | 60 °C | | |
|-------------|---|------|---|-----|-------|---|-----|-----|
| Tempo | 24 h | 48 h | 1 h | 3 h | 120 h | 1 h | 2 h | 3 h |
| Controle |  | |  | | |  | | |

Pelo aumento no tamanho médio das gotas a 60 °C em relação às demais temperaturas (Figura 27), percebe-se que ocorreu uma desestabilização da mesma forma que para a emulsão EO13.

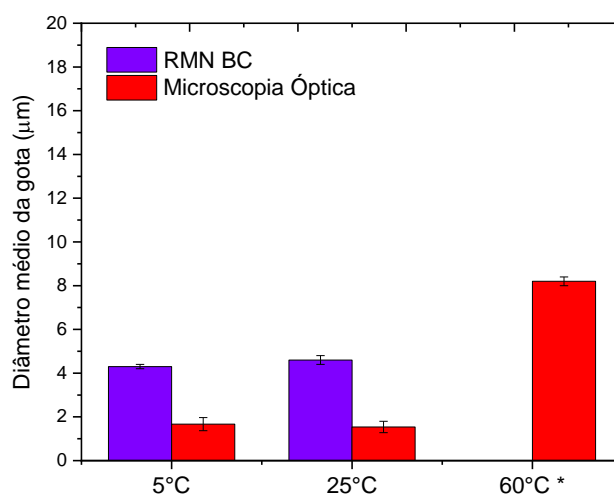


Figura 27: Diâmetro médio da gota para emulsão EO14 *Não foram realizadas medidas de RMN BC para essa condição

De acordo com os resultados da caracterização, a emulsão EO14 pode ser classificada como pseudoplástica com tensão limite de escoamento a 5 e 25 °C, além de ser viscoelástica, tixotrópica e apresentar gelificação das ceras. Há um grande aumento de viscosidade conforme a

temperatura é diminuída devido à cristalização das parafinas e é muito estável, visto que não apresenta separação de água no tempo e nas temperaturas estudadas.

5.2.1.3. Emulsão do óleo não parafínico O15 (EO15)

As curvas de fluxo da emulsão EO15 (Figura 28) indicam um comportamento newtoniano nas três temperaturas estudadas, e um aumento na viscosidade sob resfriamento. Diferente das emulsões dos óleos parafínicos em que a viscosidade é drasticamente afetada pela cristalização das ceras, nesse caso provavelmente o aumento de viscosidade se deve à agregação de moléculas de alto peso molecular, como os asfaltenos, que não é tão determinante quanto o efeito das parafinas e isso é confirmado pela variação da viscosidade bem menor para a emulsão EO15 entre temperatura alta e temperatura baixa. Além disso, apenas a 5 °C, EO15 apresentou tensão limite de escoamento.

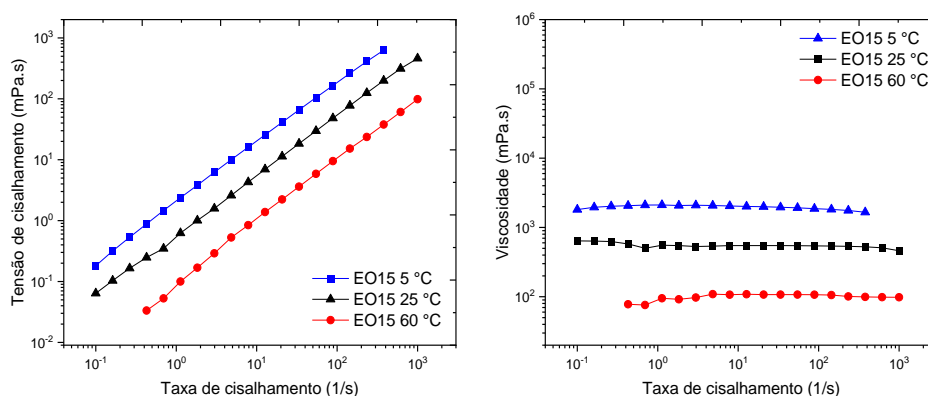


Figura 28: Curvas de fluxo para emulsão EO15 em diferentes temperaturas

Foi realizado um estudo para verificar se a emulsão era tixotrópica através da avaliação da região de histerese na Figura 29. Os resultados indicam que não há redução da viscosidade significativa na emulsão ao

longo do tempo e, conseqüentemente, ela não pode ser considerada tixotrópica.

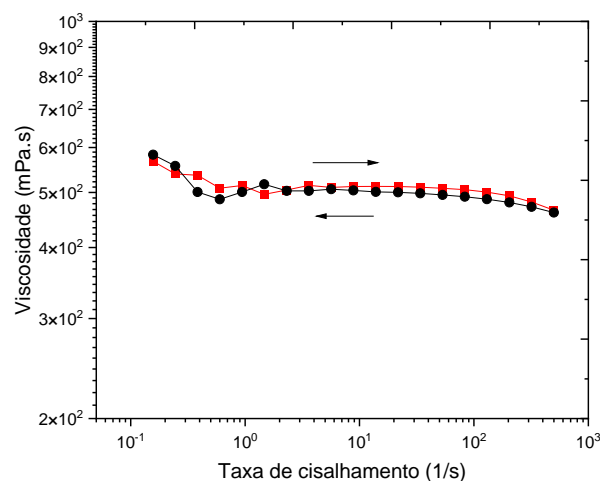


Figura 29: Curva de histerese para emulsão EO15 em sentido crescente (vermelho) e decrescente (preto) da taxa de cisalhamento

O efeito da temperatura na viscosidade da emulsão pode ser observado na Figura 30. A curva não apresentou inflexões, mas apenas uma redução contínua da viscosidade conforme o aumento da temperatura, o que era esperado, uma vez que o óleo desta emulsão é não parafínico, e portanto, é pouco provável a ocorrência de fenômenos de cristalização.

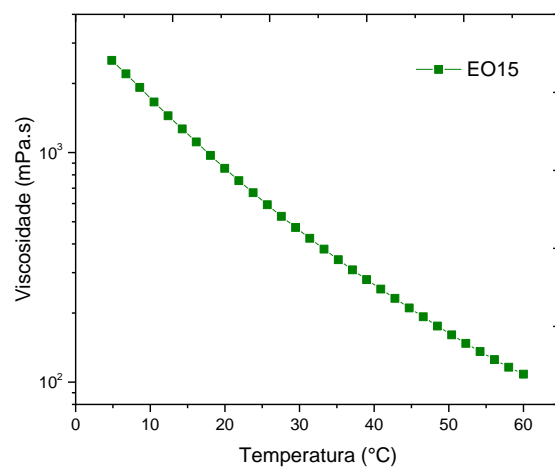


Figura 30: Rampa de temperatura para a emulsão EO15 realizada sob resfriamento à 1 (1/s)

As curvas de fluxo das amostras fresca e envelhecida a 25 °C são apresentadas na Figura 31. Os resultados demonstram a influência do tempo na viscosidade do sistema, visto que a emulsão envelhecida apresentou viscosidade mais elevada em relação à amostra fresca. Essa diferença se tornou mais significativa para a emulsão do óleo não parafínico (EO15) em comparação com a emulsão do óleo parafínico O14 (EO14).

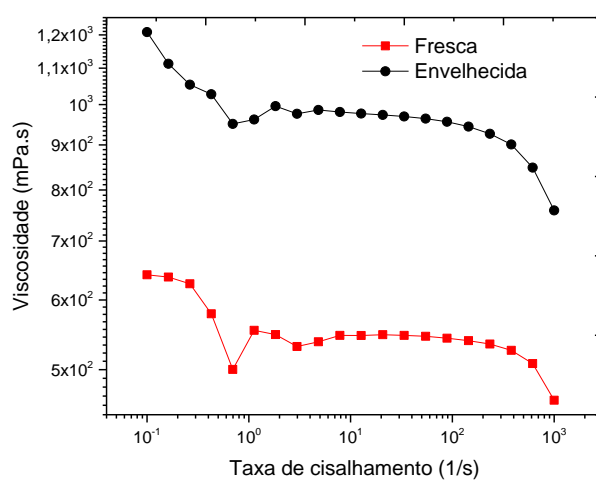


Figura 31: Curvas de fluxo para a emulsão EO15 fresca e após 2 semanas

As propriedades viscoelásticas da emulsão EO15 também foram avaliadas através dos testes oscilatórios. Foram realizados ensaios para amostras frescas e envelhecidas (2 semanas). Os resultados obtidos encontram-se na Figura 32.

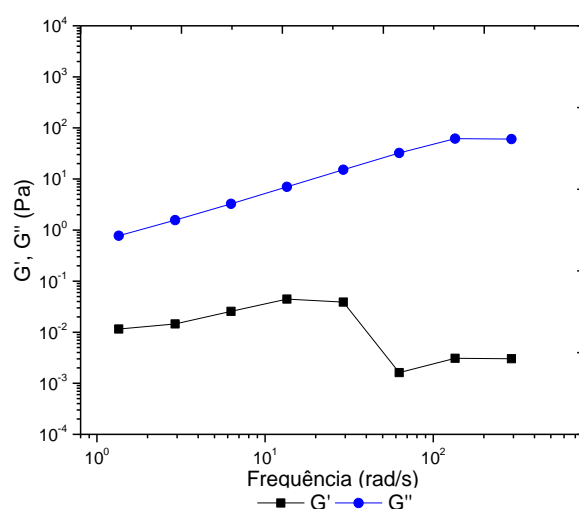


Figura 32: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela frequência da emulsão EO15 fresca à 25 °C

Ao observar os resultados obtidos, percebe-se que a emulsão EO15 possui característica de líquido viscoelástico, visto que o módulo viscoso está acima do módulo elástico. Além disso, a viscoelasticidade diminui ao aumentar a frequência devido a uma maior separação entre as curvas e a emulsão se torna quase totalmente viscosa. Os módulos, assim como nos casos anteriores, também possuem grande dependência com a frequência.

Também foi avaliado o comportamento dos módulos viscoso e elástico com a temperatura, para verificar a ocorrência de gelificação. Os resultados encontram-se na Figura 33.

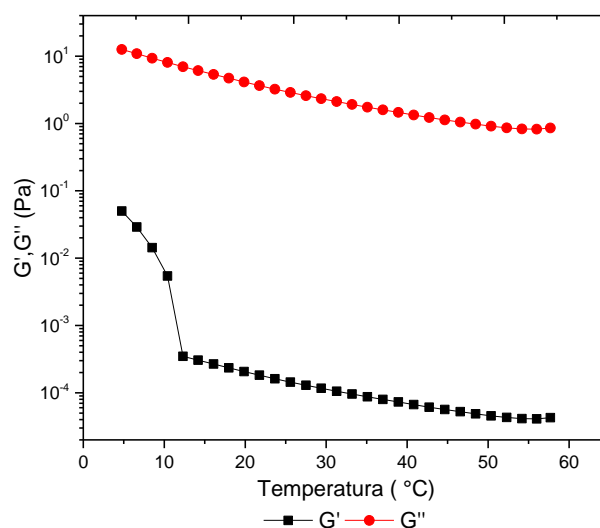





Figura 33: Ensaio dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela temperatura da emulsão EO14 fresca à 25 °C EO15

Ao avaliar o gráfico, percebe-se um predomínio do módulo viscoso em toda a faixa de temperatura, porém, em baixas temperaturas (abaixo da TIAC) a diferença entre as curvas é menor e, portanto, a emulsão é mais viscoelástica nessa condição. De baixas para altas temperaturas observa-se uma queda brusca do módulo elástico até aproximadamente uma temperatura de 13 ± 2 °C. Acima desse valor, a emulsão se torna predominantemente um líquido com baixa viscoelasticidade. Ocorre a diminuição do módulo elástico provavelmente devido a fusão de estruturas e agregados formados devido às temperaturas baixas no qual foi submetido anteriormente.

Foi avaliada a estabilidade das emulsões sem aditivos através de testes de envelhecimento e de distribuição de tamanho de gota. Os testes de envelhecimento também mostraram grande estabilidade da emulsão EO15, em quase todas as condições, apresentando apenas leve separação de água ($5,3 \pm 3,0$ % v/v) à baixa temperatura. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.

Tabela 5: Testes de envelhecimento para emulsão EO15 em diferentes temperaturas

| EO15 | | | | | | | |
|--------------------|---|------|--|-----|-------|---|-----|
| Temperatura | 5 °C | | 25 °C | | | 60 °C | |
| Tempo | 24 h | 48 h | 1 h | 3 h | 120 h | 1 h | 3 h |
| Controle |  | |  | | |  | |

A emulsão EO15 também se mostrou muito estável mesmo após 3 meses de preparo a 25 °C, sendo observado apenas ligeiro desprendimento da fase oleosa. Ao medir o diâmetro da gota, foi notado que não houve aumento expressivo no tamanho em relação a amostra a 25 °C e, portanto, não houve grande efeito na estabilidade. O resultado obtido para o tamanho da gota após 48 h a 5 °C, 120 h a 25 °C e 3 h a 60 °C estão apresentados na Figura 34.

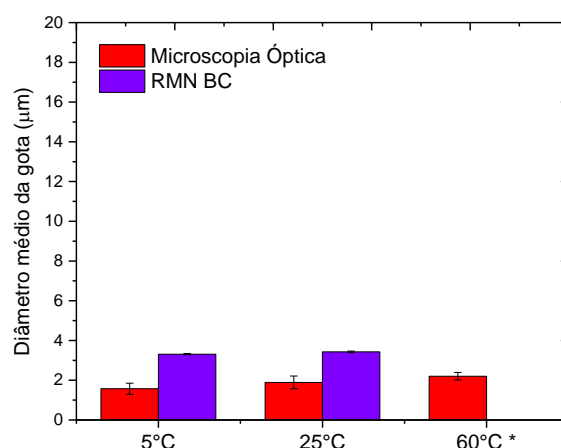


Figura 34: Diâmetro médio da gota para emulsão EO15 *Não foram realizadas medidas de RMN BC para essa condição

Resumindo os resultados da caracterização da emulsão EO15, vimos que ela apresenta características de fluidos newtonianos e também é pouquíssimo viscoelástica. Além disso, possui elevada viscosidade conforme a temperatura é diminuída provavelmente por fatores estruturais como a agregação de asfaltenos. Por fim, a emulsão é muito estável, visto que apresenta separação de água apenas a 5 °C em baixíssimas quantidades e aumento inexpressivo de tamanho de gota no tempo e na temperatura estudadas.

5.2.1.4. Conclusões parciais da caracterização das emulsões de óleos crus

Em geral, os testes de envelhecimento demonstraram que as três emulsões são estáveis visto que não ocorreu separação de água apreciável nas condições estudadas. Esse fato é importante visto que na literatura há inúmeros estudos mostrando os asfaltenos como grandes responsáveis da formação e estabilização das emulsões de petróleo, porém, os óleos O13

e O14 possuem baixíssimas concentrações de asfaltenos e ainda assim formam emulsões altamente estáveis.

É importante destacar que as emulsões EO13 e EO14 apresentaram aumento de tamanho de gota em condições de alta temperatura, porém a EO15 não. Dessa forma, podemos dizer que a EO15 possui maior estabilidade e menor sensibilidade a mudanças de temperatura, porém a 5 °C apresentou diminuição da estabilidade em relação às demais, evidenciado pelo pequeno desprendimento de água. Em contrapartida, a emulsão EO13 se mostrou menos estável, principalmente pelo maior tamanho de gota nas condições estudadas. Logo, a ordem de estabilidade das emulsões em condições ambientes é: EO13<EO14<EO15.

Ao comparar as propriedades reológicas das três emulsões (Figura 35), observou-se que EO14 apresentou maior viscosidade em baixas taxas de cisalhamentos e em temperaturas de 5 °C e 25 °C. Mesmo possuindo teores de ceras muito próximo ao da emulsão EO13, a emulsão EO14 apresentou maior variação da viscosidade com a temperatura pela presença desses coloides. Em altas taxas há uma mudança de tendência, onde a emulsão EO15 apresentou maior viscosidade. A 60 °C, quando não há efeito da cristalização das ceras, a emulsão EO13 apresentou maior viscosidade.

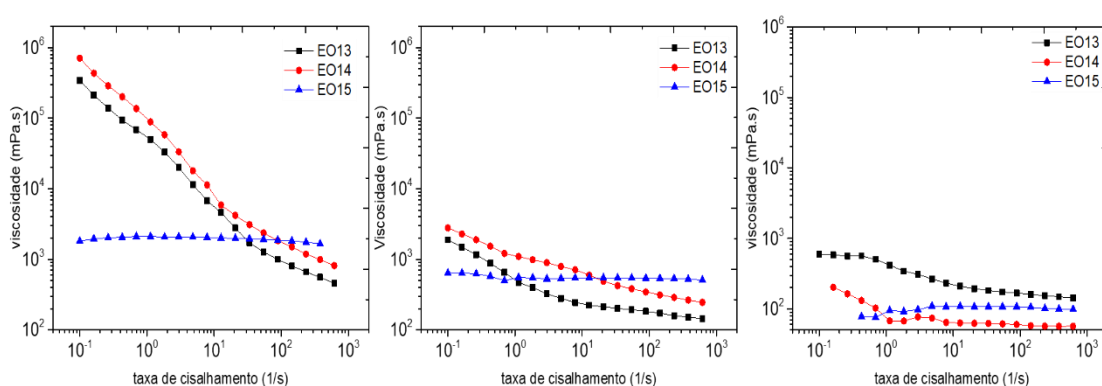


Figura 35: Comparação das curvas de fluxo das emulsões à 5 °C (esquerda), 25 °C (meio) e 60 °C (direita)

Observa-se que, com exceção da emulsão EO15, os outros sistemas apresentaram diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. As emulsões EO13 e EO14 a 5 °C e 25 °C apresentaram perfil pseudoplástico com tensão limite de escoamento (mais alta para EO14). A 60 °C, as emulsões não sofrem efeitos das ceras e por isso, a pseudoplasticidade é devido apenas à deformação das gotas das emulsões. A emulsão EO15 apresentou perfil newtoniano, possuindo viscosidade praticamente constante nas três condições de temperatura estudadas.

Na Figura 36 estão comparados os resultados da curva de módulo viscoso e módulo elástico em função da frequência angular. Para as três emulsões percebe-se um predomínio do módulo viscoso durante quase toda a faixa de frequência estudada. Porém, as emulsões EO13 e EO14 apresentam baixa diferença entre os módulos e por isso são mais viscoelásticas do que a emulsão EO15.

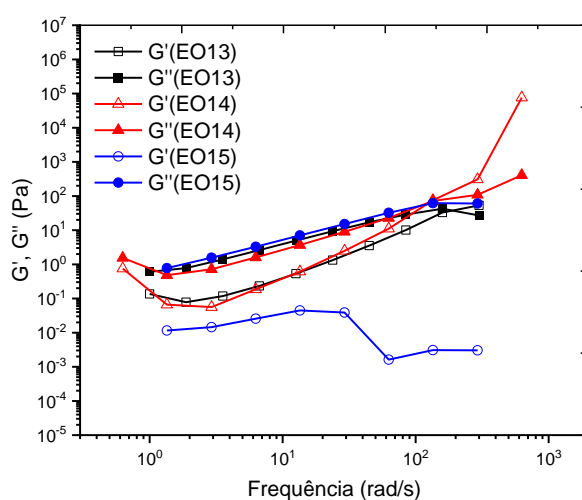


Figura 36: Comparação dos ensaios dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela frequência para as emulsões estudadas à 25 °C

Por fim, na Figura 37 estão resumidos os resultados dos ensaios oscilatórios com varredura de temperatura. Percebe-se um grande

aumento do módulo elástico ao atingir a temperatura de aparecimento de cristais nas três emulsões. Abaixo dessa temperatura, as emulsões tornam-se mais viscoelásticas e, no caso da emulsão EO14, ocorre uma inversão dos módulos evidenciando a ocorrência de gelificação.

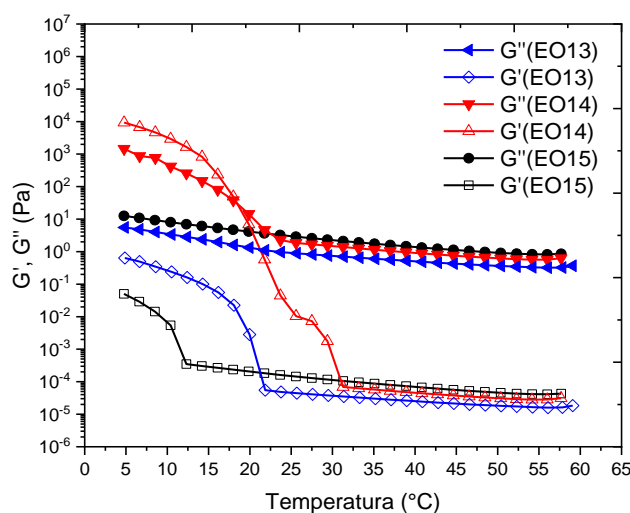


Figura 37: Comparação dos ensaios dos módulos elástico (G') e viscoso (G'') pela temperatura para as emulsões estudadas à 25 °C

Apesar do óleo O13 possuir características físico-químicas semelhantes ao óleo O14, as emulsões formadas por eles apresentaram diferenças significativas em propriedades como a viscosidade, a tixotropia e a gelificação, com EO14 sendo mais viscosa, tixotrópica e apresentar gelificação. Acredita-se que as propriedades reológicas dessas emulsões diferem provavelmente porque as ceras são estruturalmente diferentes, se organizam de forma diferente ou passaram por um histórico de cristalização diferente, contribuindo de forma distinta no comportamento observado para cada sistema. Tais diferenças influenciam diretamente na desemulsificação das emulsões, visto que emulsões mais viscosas e gelificadas podem trazer maior dificuldade na atividade desemulsificante dos aditivos pela maior dificuldade em sua dispersão no *bulk* e penetração na interface.

Já a emulsão EO15, por ser formada por um óleo muito diferente dos demais estudados, apresentou-se completamente diferente principalmente pela ausência de ceras parafínicas e pela maior quantidade de asfaltenos. Essas particularidades em sua composição refletiram em um coloide mais estável principalmente em altas e médias temperaturas, evidenciado pela ausência de separação de fases, pequeno tamanho de gota em relação às outras emulsões e o seu perfil reológico, apresentando-se como fluido newtoniano, de características viscosas, não tixotrópico e que não possui gelificação. A ausência das ceras parafínicas trouxe uma característica de menor sensibilidade em suas propriedades pela variação de temperatura, porém, apresentou uma menor estabilidade em baixa temperatura. Tais diferenças evidenciam um mecanismo de estabilização diferente dessa emulsão para as demais, que vai influenciar na forma como a desemulsificação ocorre.

5.2.2. Efeito da estrutura molecular de aditivos na desestabilização de emulsões formadas por diferentes tipos de óleo







Nesta etapa do trabalho foram usados diferentes aditivos químicos para induzir a quebra das emulsões formadas pelos óleos parafínicos (EO13 e EO14) e não parafínico (EO15). A eficiência na desemulsificação foi avaliada por testes de garrafa através da medida de proporção volumétrica da água separada e da medida do diâmetro das gotas, em função do tempo e da temperatura. A partir dos resultados obtidos, foram realizadas correlações entre as características das emulsões já discutidas e as características físico-químicas dos aditivos. Devido à grande dependência com a temperatura, os resultados obtidos foram agrupados de acordo com as três condições de análise: ambiente (25 °C), sob resfriamento bem abaixo da TIAC1 (5 °C) e sob aquecimento bem acima da TIAC2 (60 °C). Com essas condições, é possível também avaliar o desempenho simulando condições reais de reservatório (altas


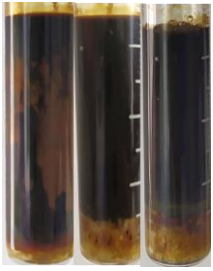
















temperaturas) e condições de transporte em linhas submarinas (baixas temperaturas).

5.2.2.1. Emulsões a 25 °C

A Tabela 6 exhibe e compara os resultados dos testes de garrafa para cada uma das emulsões após a adição dos diferentes aditivos. A amostra de controle corresponde à emulsão sem aditivos. Além disso, as Figuras 38-40 representam quantitativamente os resultados da água separada para cada um dos sistemas.

Tabela 6: Resultados do teste de garrafa com adição de aditivos nas emulsões a 25 °C

| 25 °C | | | | | | | | | |
|----------|---|-----|-------|--|-----|-------|---|-----|-------|
| | EO13 | | | EO14 | | | EO15 | | |
| Tempo | 1 h | 3 h | 120 h | 1 h | 3 h | 120 h | 1 h | 3 h | 120 h |
| Controle |  | | |  | | |  | | |
| SDBS |  | | |  | | |  | | |

| | | | |
|--------------------|---|--|---|
| DBSA |  |  |  |
| SDS |  |  |  |
| AOS |  |  |  |
| Isopropanol |  |  |  |
| CSO40 |  |  |  |
| PSB80 |  |  |  |

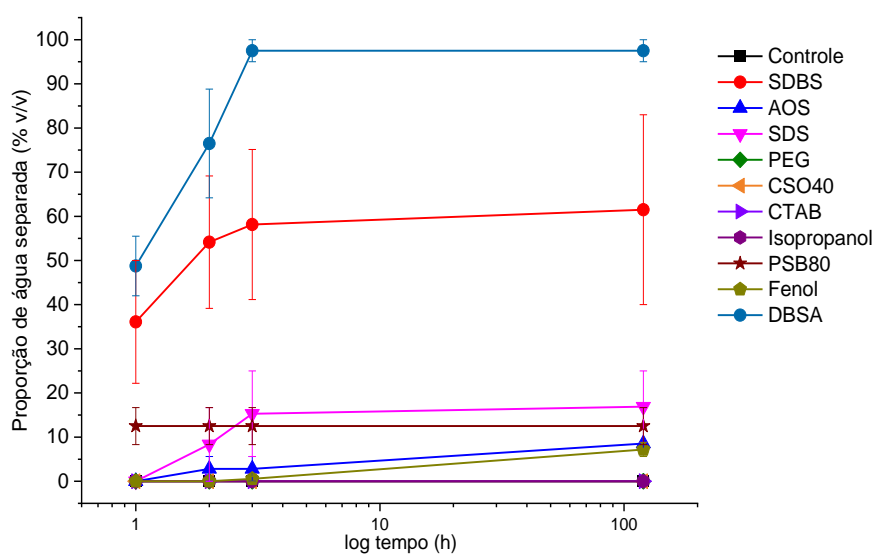
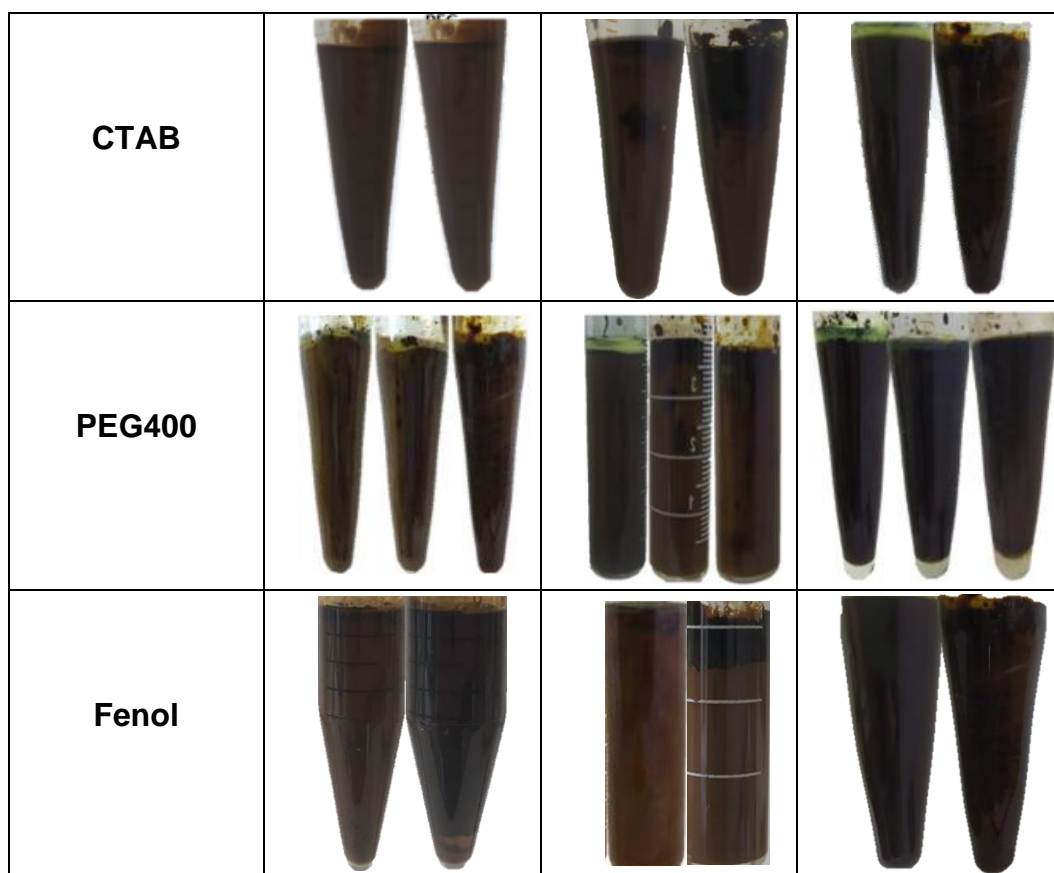


Figura 38: Proporção volumétrica de água separada com diferentes aditivos químicos a 25 °C para a emulsão EO13 – Os aditivos CTAB, Controle, CSO40 Isopropanol e PEG estão sobrepostos

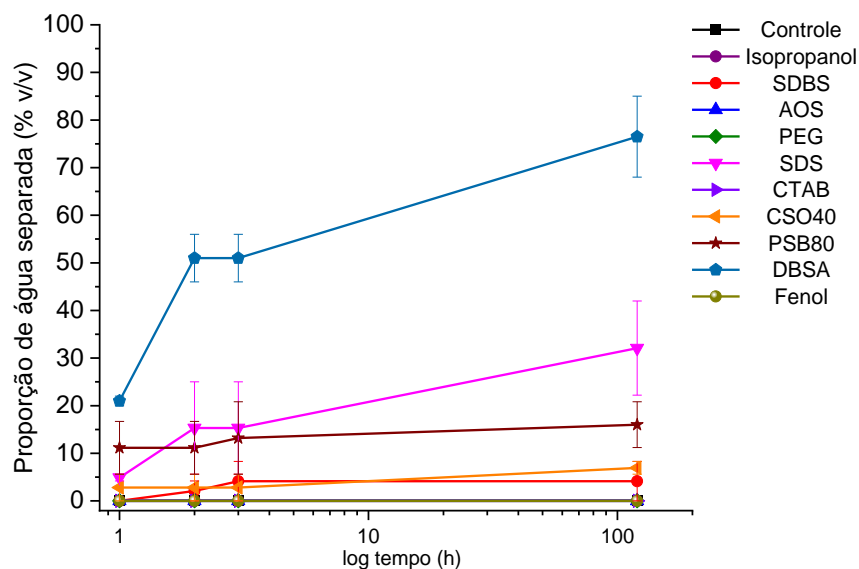


Figura 39: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 25 °C para a emulsão EO14 – Os aditivos CTAB, Controle, AOS, Isopropanol, Fenol e PEG estão sobrepostos

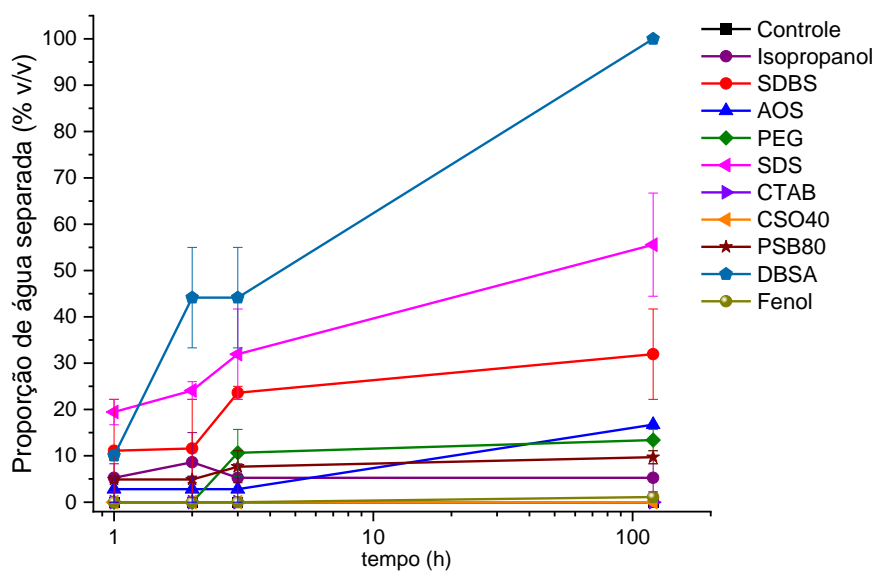


Figura 40: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 25 °C para a emulsão EO15 – Os aditivos CTAB, Controle e CSO40 estão sobrepostos

Para todas as emulsões, o aditivo que apresentou melhor atividade desemulsificante foi o DBSA. Para a emulsão EO13, ele separou maior proporção volumétrica de água e mais rapidamente, seguido da emulsão EO15 e, por último, da emulsão EO14 que apresentou a menor separação com todos os aditivos testados, não alcançando proporção de separação maior que 80%. Esse fato está relacionado à maior viscosidade de EO14 e suas propriedades de gelificação. Apesar de ainda não estar totalmente gelificada a 25 °C, já exibe um alto módulo elástico nesta condição. Essa característica resulta em uma maior dificuldade de dispersão dos aditivos no bulk e impede uma atividade interfacial eficiente pela menor facilidade de posicionamento das moléculas na interface.

De forma geral, percebe-se uma maior capacidade desemulsificante dos surfactantes do que das outras classes de moléculas testadas para todas as emulsões. Isso se deve principalmente ao caráter anfifílico dessas substâncias, que por possuírem afinidade tanto com a fase oleosa quanto com a fase aquosa podem se posicionar na interface e promover uma desestabilização pela substituição e/ou diminuição da atividade interfacial dos emulsificantes naturais do petróleo presentes na interface (GRENOBLE e TRABELSI, 2018).

O aditivo DBSA vem seguido por outros surfactantes aniônicos em eficiência de separação. De forma geral, essa classe de surfactantes apresentou melhor capacidade desemulsificante, evidenciando a importância desse caráter para a quebra das emulsões formadas. Porém, somente essa característica não é determinante, visto que AOS também é aniônico e não apresentou grandes proporções de água separada com nenhum dos sistemas estudados, assim como PSB80 é não-iônico e possuiu uma performance mediana na emulsão EO14.

Dentre os que não possuíram bom desempenho, com exceção do CTAB, percebe-se que são substâncias que não são anfifílicas. Dessa forma, não conseguiram se posicionar na interface para promover a quebra

das emulsões. Provavelmente, substâncias não anfifílicas que conseguiram separar fase aquosa em alguma proporção, atuaram através de outros mecanismos como a solubilização de alguma classe de substâncias que também atuam como emulsificantes naturais do petróleo.

Além disso, é importante observar que, com exceção do DBSA, a ordem de capacidade desemulsificante foi diferente para as emulsões, até mesmo para EO13 e EO14 que possuem composição química semelhantes e são parecidas, e ainda sim responderam de forma completamente diferente aos aditivos. Logo, fica evidente como as características dos óleos mudam muito a forma com que eles interagem com os aditivos e por isso, esse trabalho busca realizar algumas correlações para entender melhor como esse processo ocorre.

5.2.2.1.1. Efeito da solubilidade do aditivo (HLB)

Aditivos mais solúveis em água (hidrofílicos), favorecem a formação de emulsões onde a fase contínua é aquosa, enquanto aditivos mais solúveis em óleo (lipofílicos), favorecem a formação de emulsões em que a fase contínua é oleosa. Essa tendência pode ser descrita pelo HLB, em que surfactantes com alto HLB são bons formadores de emulsão O/A pela maior hidrofiliabilidade, enquanto que aditivos de menor HLB são melhores formadores de emulsão A/O. Porém, substâncias com HLB muito alto perdem a característica de ser bons emulsificantes, sendo bons solubilizantes e detergentes e por isso não são tão aplicados com a finalidade de emulsionar. (LEE, 1999)

Os valores de HLB estimados estão apresentados na Tabela 7. Em geral, aditivos com HLB médio-alto apresentaram melhor eficiência. Ou seja, aditivos que favorecem emulsão O/A foram mais eficientes como desemulsificantes A/O. Esse fato é retratado na literatura, onde RAYA, SAAID, *et al.*, 2020, WONG, LIM e DOL, 2015 e LUCAS, SPINELLI e

KHALIL, 2015 descreveram esse fenômeno. Esses aditivos, devido a sua característica anfifílica e afinidade pela água penetram na interface e se posicionam mais facilmente, promovendo a substituição das moléculas de emulsificantes naturais já presentes na interface, como descrito anteriormente.

Tabela 7: Valores de HLB calculados aproximados para os surfactantes utilizados

| Aditivos | HLB |
|----------|--------|
| DBSA | 12-14* |
| SDBS | 11 |
| SDS | 40 |
| AOS | 10 |
| CTAB | 15,8* |
| PSB80 | 15* |
| CSO40 | 13 * |

*Consultados na literatura

Ao observar os valores de HLB entre os sulfonatos, tanto SDBS quanto AOS possuem HLB'S fixos, em aproximadamente 10. Porém, DBSA possui HLB variável visto que é um ácido forte e se dissocia no meio. Portanto, dependendo do grau em que se dissocia, pode possuir HLB entre 12-14. Como é um ácido forte, com pKa de aproximadamente -2,8 (OTTOU, SARDON, *et al.*, 2016), vai estar quase completamente dissociado no meio, atuando unicamente como um surfactante aniônico com grande afinidade pela fase aquosa (ALBONICO, BLUTE, *et al.*, 1990). Como mencionado, surfactantes com HLB médio-alto são bons emulsionantes O/A e portanto, bons desemulsificantes A/O. Logo, esse é mais um motivo pelo qual DBSA possui grande eficiência.

Quando os valores de HLB são extremamente altos, os surfactantes deixam de ser bons emulsificantes O/A e passam a ser melhores detergentes ou hidrótopos. Porém, é importante ressaltar que somente o HLB não explica a capacidade desemulsificante, visto que alguns aditivos com HLB semelhante ao DBSA não foram tão eficientes, como o CSO40 e AOS. Portanto, certamente outros fatores também influenciam, como volume molecular e acidez, que serão discutidos a seguir.

Um outro parâmetro utilizado para prever a característica de um surfactante é o HLD – Diferença Hidrofílica-Lipofílica, que apresenta algumas vantagens principalmente considerar fatores não-intrínsecos a molécula que também influenciam na eficiência, como temperatura, salinidade do meio, concentração e a presença de álcoois ou co-surfactantes. Além disso, o HLD também possui uma equação específica para surfactantes aniônicos, não sendo limitado apenas ao não-iônicos. Porém, o HLB ainda é muito utilizado pela sua simplicidade e acurácia no que se refere a avaliar característica de um surfactante. (WITTHAYAPANYANON, HARWELL e SABATINI, 2008) (SALAGER, MARQUEZ, *et al.*, 2022)

5.2.2.1.2. Efeito do volume molecular e estrutura do aditivo

Na Tabela 8 estão apresentados os valores aproximados de volume molecular dos aditivos. O volume molecular e a estrutura espacial do aditivo se mostraram determinante na eficiência desemulsificante, visto que como o mecanismo de quebra da emulsão se baseia na entrada da molécula na interface substituindo os aditivos naturais, quanto menor a molécula e menos impedida estruturalmente, mais fácil será esse processo. Isso fica claro quando vemos aditivos anfifílicos, com HLB dentro da faixa de emulsificante O/A (portanto bons desemulsificantes A/O), apresentarem baixa eficiência. Isso provavelmente se deve ao alto volume molecular, nos casos de CSO40, PSB80 e CTAC, quanto também a estrutura que

apresenta alguma curvatura pela dupla ligação e dificulta o posicionamento na interface, como o AOS (AL-SABAGH, NASSER, *et al.*, 2013).

Tabela 8: Volumes moleculares aproximados dos aditivos

| Aditivos | Volume molecular (mL/mol) |
|-----------------|--------------------------------------|
| DBSA | 325,6 |
| SDBS | 341,6 |
| SDS | 285,5 |
| PSB80 | 1231,2 |
| CSO40 | 888,8 |
| AOS | 304,9 |
| Fenol | 88,8 |
| PEG400 | 372,3 |
| Isopropanol | 76,6 |
| CTAC | 321 |

Porém, assim como o HLB, é importante salientar que apenas o volume molecular também não é um fator determinante na eficiência da desemulsificação, visto que o fenol e o isopropanol possuem baixo volume molecular e ainda assim não apresentaram boa atividade desemulsificante, provavelmente por não serem anfifílicos. O isopropanol foi utilizado como dispersante/solubilizante dos aditivos, e sua pouca ou nula atividade como agente desemulsificante sugere que ele não interfere na ação dos outros compostos testados.

Um outro aspecto estrutural interessante é que DBSA é mais eficiente quando comparado ao SDS e ao AOS que possuem estruturas semelhantes, mas sem o anel aromático. Provavelmente, o anel atua desestabilizando os emulsificantes naturais presentes na interface por uma

melhor interação com os anéis dos asfaltenos e resinas, e por isso esses aditivos apresentaram melhor desempenho. Esse fato foi comprovado por KANG, LIU, *et al.* em 2013. Porém, ao comparar o SDS com o SDBS, percebe-se que para as emulsões EO14 e EO15 esse efeito não foi determinante já que SDS apresentou melhor desempenho.














A boa atuação do SDS com as emulsões EO14 e EO15, além do fato de possuir menor volume molecular, provavelmente se deve à maior polaridade dos óleos formadores dessas emulsões. Como já mencionado, os óleos O14 e O15 possuem maior polaridade devido à maior presença de frações polares. Logo, como o SDS também é extremamente polar, provavelmente apresentou uma melhor afinidade com os emulsificantes naturais, quando comparado com o O13, que é menos polar e por isso não foi tão eficiente.

5.2.2.1.3. Efeito da acidez

Outra característica importante do DBSA é que contém um grupo ácido na sua estrutura. Comparado com o SDBS que possui a mesma estrutura, porém na forma de sal, mostrou-se mais efetivo na desemulsificação, evidenciando que grupos ácidos como os encontrados no DBSA, podem induzir uma melhor separação de água em nossos sistemas. Para avaliar esse efeito, foram realizados testes usando como aditivo soluções de ácido clorídrico puro (HCl) e em presença de sais (HCl + SDBS/SDS). O pH da fração aquosa separada da emulsão com DBSA foi medido e usado como referência para determinar a concentração da solução de HCl (1,0 M) que simulasse a mesma condição de acidez. Os resultados encontram-se na Tabela 9.

Tabela 9: Efeito da acidez na eficiência da desemulsificação

| | EO13 | EO14 | EO15 | pH |
|--|------|------|------|----|
| | | | | |

| | | | | |
|-------------------|---|---|---|-----|
| DBSA |  |  |  | 0/1 |
| HCl |  |  |  | 1 |
| SDS |  |  |  | 5 |
| SDBS |  |  |  | 5 |
| HCl + SDBS | - |  | - | 1 |

| | | | | |
|------------------|---|---|---|---|
| HCl + SDS | - |  | - | 1 |
|------------------|---|---|---|---|

Ao avaliar os resultados obtidos, percebe-se que apenas o ácido clorídrico não é suficiente para promover a desemulsificação, como no caso da emulsão EO13, o que indica que não é um fenômeno provocado apenas pela acidez. Porém, as emulsões EO14 e EO15 separam aproximadamente 11% v/v e 55% v/v da fase aquosa. Esse resultado segue a mesma tendência observada para o teor de componentes polares no óleo (O15>O14>O13). Portanto, quanto maior presença de asfaltenos e resinas, maior a eficiência na desemulsificação química com ácidos. Isso ocorre provavelmente porque essas frações interagem com as moléculas do ácido via interações ácido-base, perturbando o equilíbrio na interface água-óleo e conduzindo à desestabilização da emulsão. Esse fenômeno já foi observado na literatura por SUBRAMANIAN, MAY e FIROOZABADI (2017), onde a adição de HCl em óleos leves, pesados e médios levaram a diferentes fenômenos nas emulsões devido ao balanço de acidez entre resinas, asfaltenos e a fase aquosa.

A eficiência na separação de água é reduzida quando o dodecilbenzeno sulfonato se apresenta na forma de sal, SDBS, ao invés da forma ácida, DBSA principalmente para EO14. Ao avaliar o sistema EO14 + SDBS com adição de HCl, a separação de água foi de aproximadamente 60% v/v, bem próxima da separação obtida pelo DBSA. Com base neste resultado, conclui-se que para nossos sistemas a capacidade desemulsificante do SDBS pode ser potencializada em meio ácido, ou de forma mais eficiente, o DBSA é o aditivo mais eficiente a ser utilizado por já possuir o grupo ácido

Um comportamento diferente foi observado ao testar o sal SDS. Apesar de ele já ter separado água por si só, a adição do ácido não aumentou a proporção de água separada (aproximadamente 22% v/v), apenas resultou em uma fração mais de fase aquosa sedimentada mais límpida. Embora o SDBS e SDS sejam sais, os efeitos da acidificação foram diferentes na mesma emulsão provavelmente pelas diferenças estruturais entre os surfactantes. Portanto, fica claro que a acidez se torna importante quando é unificada a outros fatores importantes, como a aromaticidade e a hidrofilicidade intermediária.

Dessa forma, após avaliar todos esses fatores, conclui-se que a 25 °C, a desemulsificação de nossos sistemas é mais eficiente usando como aditivos moléculas anfifílicas possuindo fragmentos aromáticos, longas cadeias alifáticas e grupos ácidos na sua estrutura, e o DBSA se enquadrou perfeitamente nesse critério. Ficou claro que, ao modificar tais pontos citados, como a retirada do grupo ácido ou do anel aromático, a mesma eficiência não foi possível ser obtida.

A cadeia alifática atua na interação com a fase oleosa e o anel aromático provavelmente atua na desestabilização por interação estérica com moléculas aromáticas e agregados presentes na interface. Já a porção polar atua na interação com as gotas de água. O ácido atua na mudança das propriedades das moléculas polares que também estão presentes na interface e, a junção desses fenômenos, levam a uma elevada eficiência na desemulsificação dos nossos sistemas.

Outro parâmetro considerado para avaliar a desestabilização das emulsões pela adição dos aditivos foi o diâmetro médio da gota. As medidas foram realizadas por RMN BC após 1 h e 96 h de adição do aditivo e pela microscopia ótica após 1 h e 120 h para os sistemas com surfactantes aniônicos, com exceção do DBSA que não foi possível de ser

medido por limitações do cronograma. Os resultados podem ser observados nas Figuras 41-43.

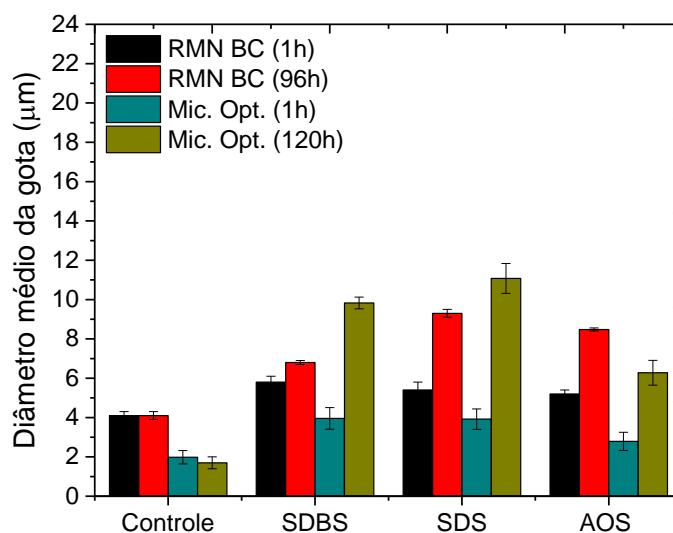


Figura 41: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO13 a 25 °C através das técnicas de RMN de baixo campo e Microscopia Ótica

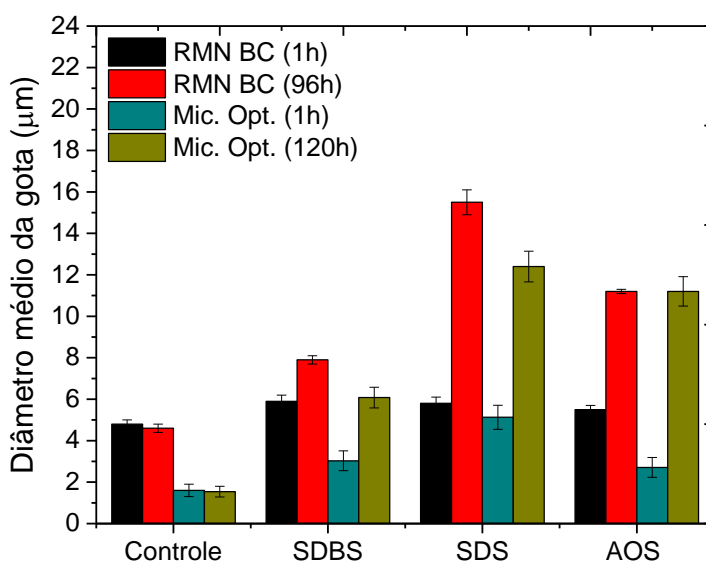


Figura 42: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO14 a 25 °C através das técnicas de RMN de baixo campo e Microscopia Ótica

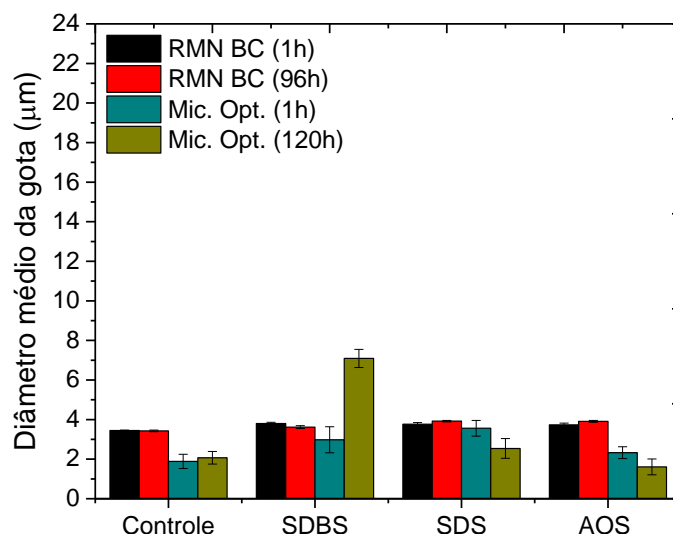


Figura 43: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO15 a 25 °C através das técnicas de RMN de baixo campo e Microscopia Ótica

Entre as duas técnicas a variação entre os resultados para os mesmos sistemas não foram tão elevados quando medidos após o mesmo tempo de preparo. Embora os resultados de RMN BC e microscopia tenham apresentado ligeiras discrepâncias, as tendências no tamanho de gota de cada emulsão com os aditivos é a mesma considerando o erro da medida. Também foi possível observar, pelo aumento no tamanho de gota em relação à emulsão controle, que todos os aditivos testados pelas técnicas afetaram a estabilidade da emulsão.

De forma geral, percebe-se que os sistemas com a emulsão EO14 apresentaram os maiores tamanhos de gotas – seguidos pelos sistemas da emulsão EO13 e EO15 – sobretudo com a adição de SDS e AOS. No entanto, a emulsão EO14 foi a que apresentou menor separação de fase aquosa, indicando que provavelmente a maior estabilidade não foi devido à falta de interação com os aditivos (já que estes chegaram a causar aumento no tamanho de gota), mas sim devido a outros fatores, como por exemplo, sua alta viscosidade a 25 °C.

Em alguns sistemas foi possível identificar uma correlação direta entre a proporção de água separada e o tamanho de gota, como por exemplo para EO14 com SDS. Porém, a emulsão EO13 apresentou maior separação de fase aquosa com o SDBS, mas maior tamanho de gota para o SDS. De forma análoga, a emulsão EO15 apresentou aumento do tamanho de gota apenas para o SDBS sendo este aditivo menos eficiente do que o SDS, o qual teve a maior separação. Portanto, esses resultados também confirmam que, apesar do tamanho de gota da emulsão ser um indicativo da estabilidade da emulsão, existem outros fatores que podem influenciar na sedimentação e coalescência das gotas de água, como a viscosidade.

A caracterização morfológica dos sistemas por microscopia ótica mostrou que as gotas são esféricas na sua maioria, polidispersas e possuem maior tamanho na presença dos aditivos (Figuras 44-46). Além disso, é possível observar um aumento de birrefringência com os aditivos em relação à amostra de controle, indicando a presença de estruturas organizadas, como cristais líquidos. É provável que os objetos com birrefringência sejam formados pelas moléculas de surfactante ou pela sua interação com outros componentes do óleo, como ceras de parafina.

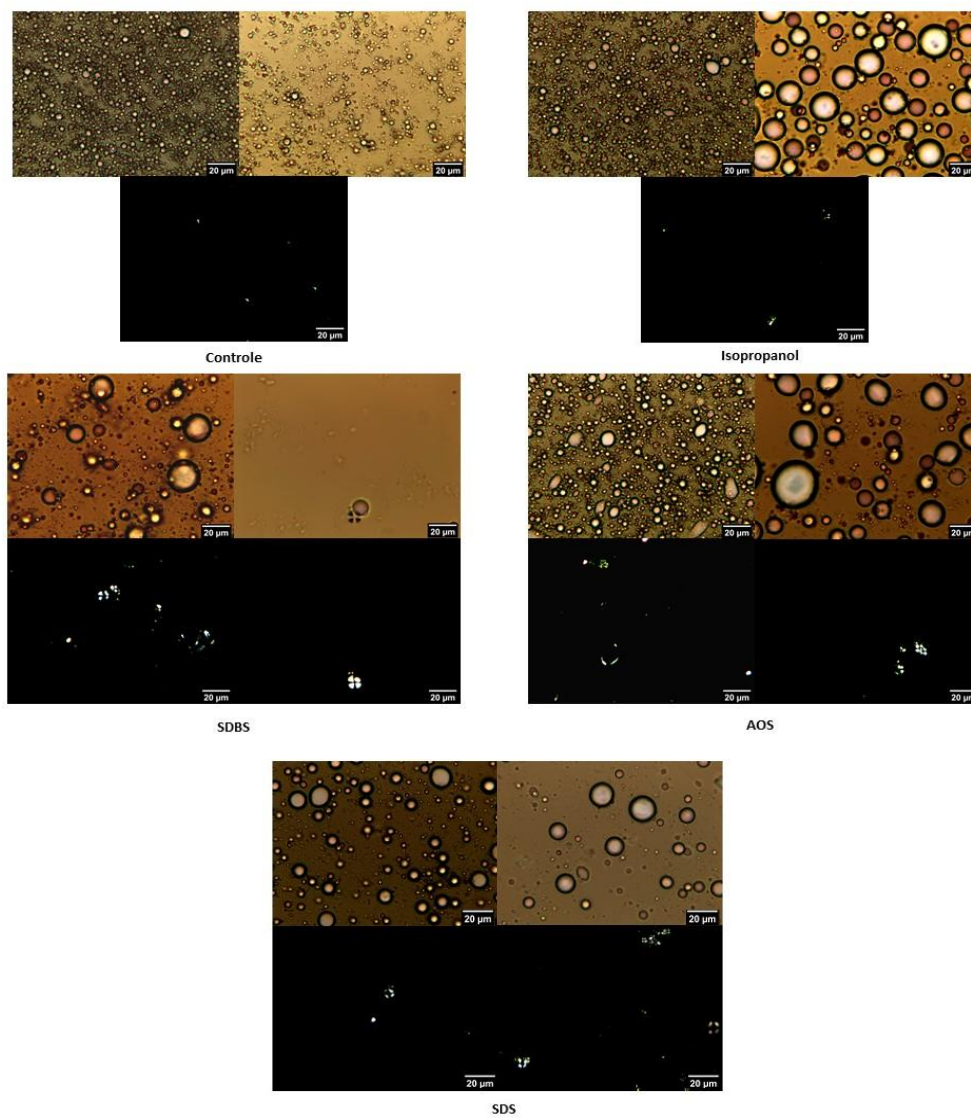


Figura 44: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO13 a 25 ± 2 °C (a escala apresentada é de 20 µm)

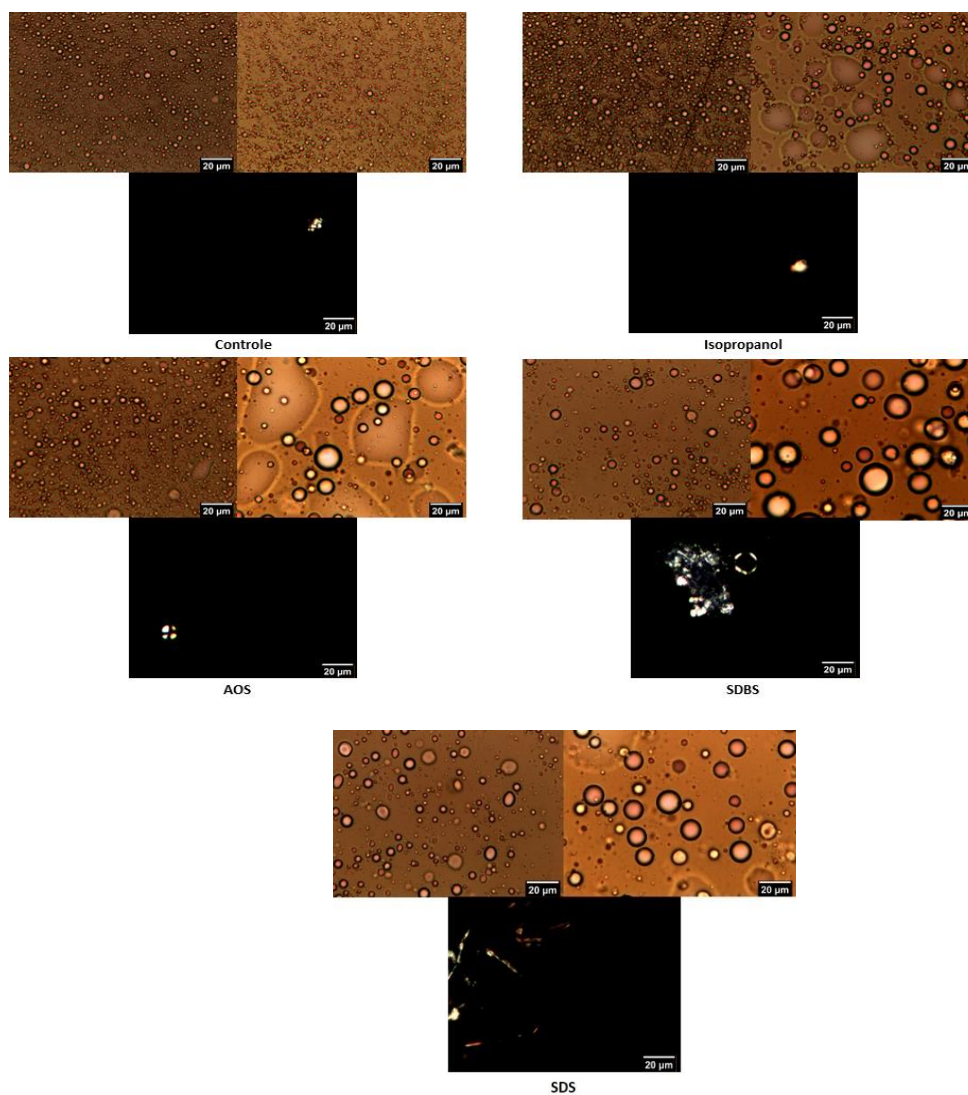


Figura 45: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO14 a 25 ± 2 °C (a escala apresentada é de 20 μm)

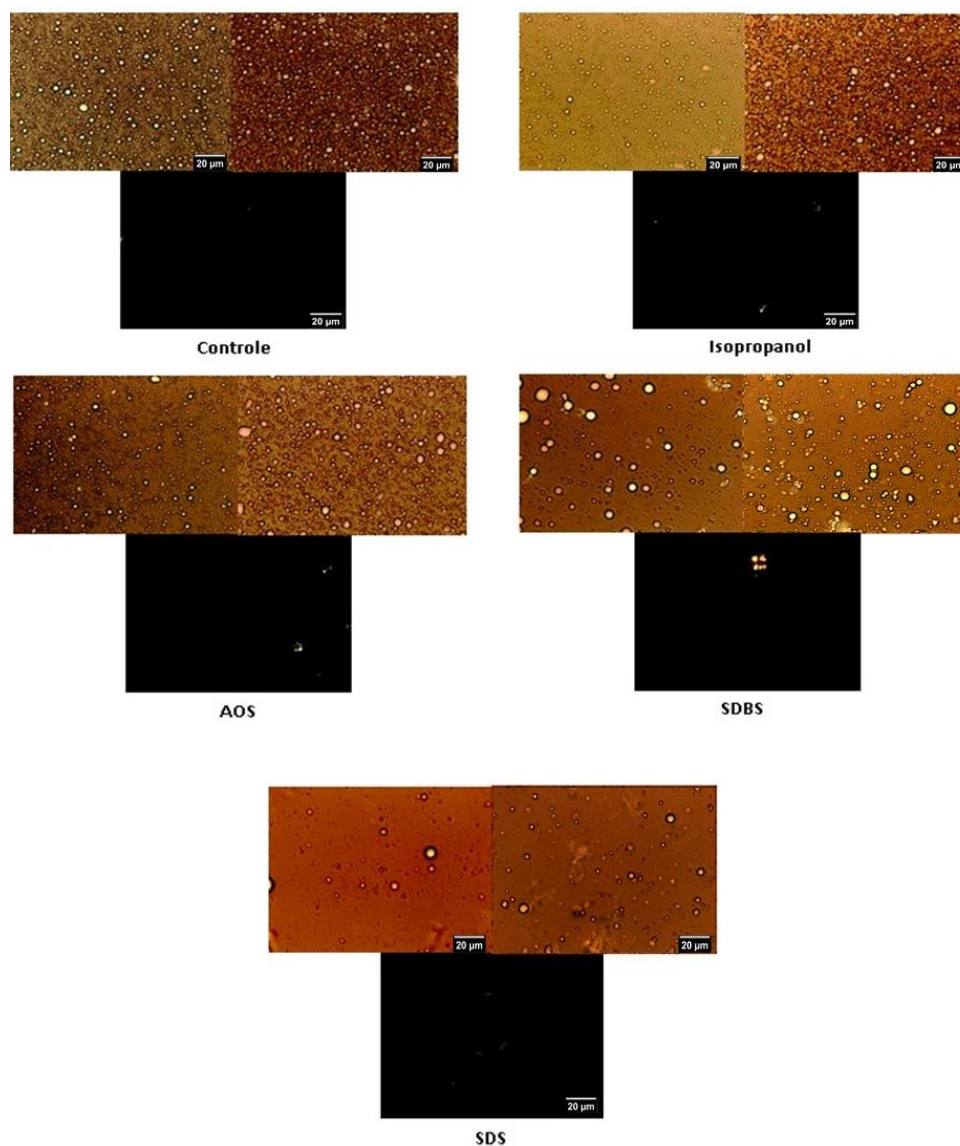


Figura 46: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO15 a 25 ± 2 °C (a escala apresentada é de 20 μm)




De fato, a emulsão do óleo não parafínico, EO15, foi a que apresentou menor birrefringência mesmo na presença dos aditivos. Isso pode indicar que os aditivos induzem a separação das ceras de parafina de EO13 e EO14 no *bulk*. Ou por outro lado, na emulsão EO15 poderia haver componentes que impedem a cristalização. Outra diferença importante é o formato dos cristais. Enquanto no sistema da emulsão EO13 com SDS os cristais aparecem em formato de cruz de malta, na emulsão EO14 com












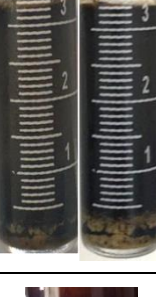



SDS aparecem em formato de agulhas. Porém, cristais de SDS em formato de agulha também foram observados na emulsão EO13 em baixas temperaturas (Figura 53), mostrando diferentes formas de cristalização em presença desse aditivo. Em alguns casos, a birrefringência foi observada na interface das gotas e em outros casos no *bulk*. Isso pode ser observado em sistemas como EO13 e EO14 com SDBS, SDS e AOS. Esse fato é importante pois corrobora com a hipótese de que na desemulsificação química os surfactantes competem na interface com as substâncias emulsificantes oriundas do petróleo, fazendo com que elas migrem para o bulk e, conseqüentemente, enfraquecendo o filme interfacial que estabiliza a emulsão.

5.2.2.2. Emulsões a 5 °C

Nesta etapa, foi avaliada a proporção de fase aquosa separada, o tamanho e a morfologia das gotas para os seguintes aditivos a 5 °C: SDBS, SDS, AOS DBSA e Fenol. Essa temperatura está bem abaixo da TIAC1 dos 3 óleos. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 10 e nas Figuras 47-49.

Tabela 10: Resultados do teste de garrafa com adição de aditivos nas emulsões a 5 °C

| 5 °C | | | | | | |
|----------|---|------|---|------|---|------|
| | EO13 | | EO14 | | EO15 | |
| Tempo | 24 h | 48 h | 24 h | 48 h | 24 h | 48 h |
| Controle |  | |  | |  | |

| | | | |
|-------|---|---|---|
| SDBS |  |  |  |
| SDS |  |  |  |
| AOS |  |  |  |
| DBSA |  |  |  |
| Fenol |  |  |  |

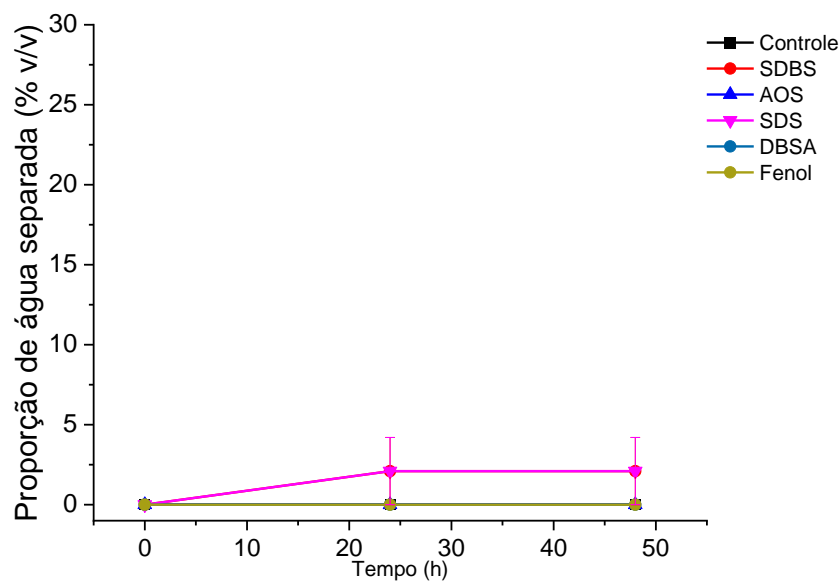


Figura 47: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 5 °C para a emulsão EO13 – Os aditivos SDS e SDBS estão sobrepostos entre si e os demais estão sobrepostos à 0%

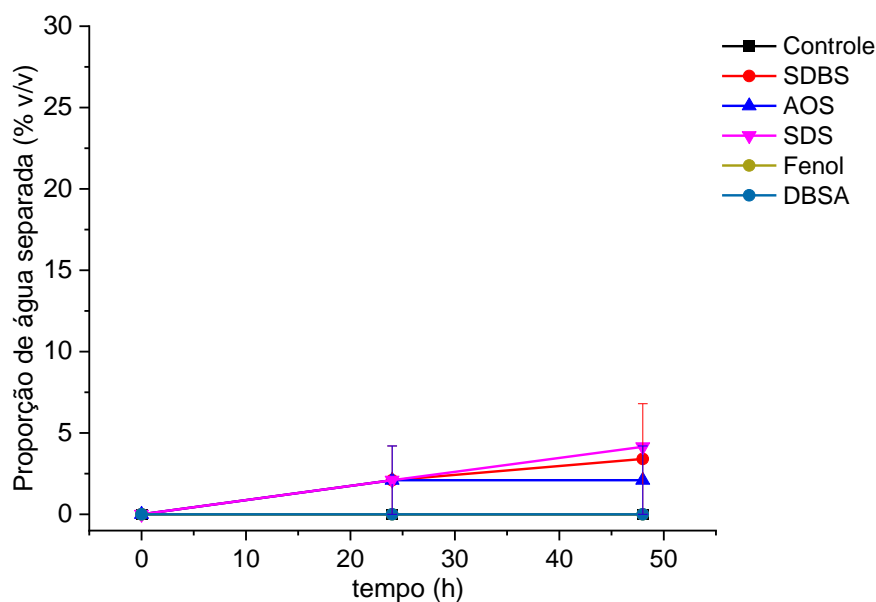


Figura 48: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 5 °C para a emulsão EO14 - Estão sobrepostos entre si o DBSA, fenol e controle

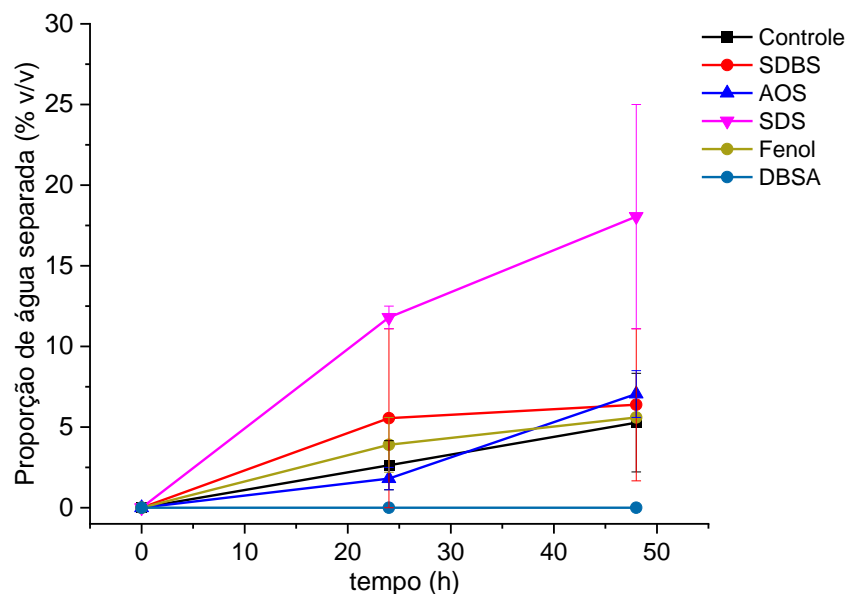


Figura 49: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 5 °C para a emulsão EO15

De forma geral, percebe-se uma grande diminuição na proporção de fase aquosa separada para todas as emulsões comparando com os sistemas a 25 °C, mas principalmente para as emulsões de óleo parafínico. Isso era esperado, visto que ao diminuir a temperatura a viscosidade aumenta drasticamente e, por conseguinte, a dispersão do aditivo no bulk se torna mais difícil, impedindo que o aditivo se acomode na interface de forma eficiente e exerça atividade desemulsificante. Além disso, também pode comprovar a relevância do papel da viscosidade na estabilidade das emulsões. A 5 °C, o comportamento das emulsões EO13 e EO14 com os aditivos foi muito semelhante, o que pode ser explicado pelo fato de terem comportamento reológico parecido com viscosidade muito alta (Figura 35).

Isso explicaria a diferença dos resultados provocados pelos aditivos em EO13 e EO14 a 25 °C, já que nesta condição, elas têm comportamento reológico distinto com EO14 com viscosidade significativamente mais alta que EO13. Já a emulsão EO15, que possui viscosidade muito mais baixa

do que as outras a 5 °C, apresentou separação de fase aquosa superior às demais emulsões. Essa diferença na viscosidade e na estabilidade das emulsões se deve às diferenças na sua composição em relação com os óleos parafínicos.

Apesar de todos os aditivos estudados a 5 °C possuírem capacidade desemulsificante similar, o SDS apresentou foi o que apresentou melhor performance em relação aos demais. Esse comportamento indica que em emulsões com altas viscosidades, o volume molecular se torna mais importante por facilitar a difusão de moléculas pequenas para se alocarem na interface. Vale ressaltar que o caráter anfifílico continua sendo importante, já que o fenol, que tem volume molecular menor que o SDS, tem capacidade desemulsificante inferior.

O DBSA, que foi o aditivo de maior eficiência a 25 °C, não apresentou nenhuma atividade a 5 °C, apresentando apenas a presença cristais. Provavelmente, essa cristalização dificulta a mobilidade do aditivo no *bulk*, dificultando sua atividade desemulsificante. Logo, a utilização dessa substância é limitada para esses sistemas à baixas temperaturas, não sendo viável sua aplicação devido a sua baixa eficiência e possibilidade de cristalização em linhas submarinas, podendo causar obstruções.

Dos testes de garrafa também foi possível observar maior presença de cristais nas paredes dos tubos na presença de alguns surfactantes, como SDS e SDBS o que demonstra que eles participam da cristalização das ceras parafínicas.

Ao avaliar o tamanho da gota para os sistemas com surfactantes a 5 °C (Figuras 50-52), observou-se um incremento no diâmetro das gotas para todos os aditivos estudados em comparação com a emulsão controle, mesmo para os que tiveram pouca separação de fase aquosa. Este efeito foi mais significativo para EO13, indicando que os aditivos afetaram a estabilidade do filme interfacial, mas não foi o suficiente para provocar a

sedimentação. No caso de EO14, o efeito foi menor do que em EO13, indicando sua estabilidade superior nesta condição. Para EO15, embora tenha sido o sistema com mais separação de fases na presença dos aditivos, as gotas que permaneceram na emulsão são menores do que para as emulsões EO13 e EO14, provavelmente por que as maiores já haviam coalescido totalmente.

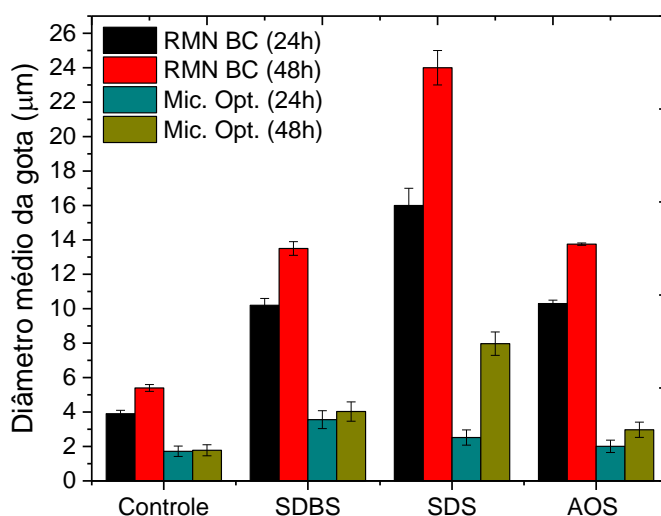


Figura 50: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO13 a 5 °C

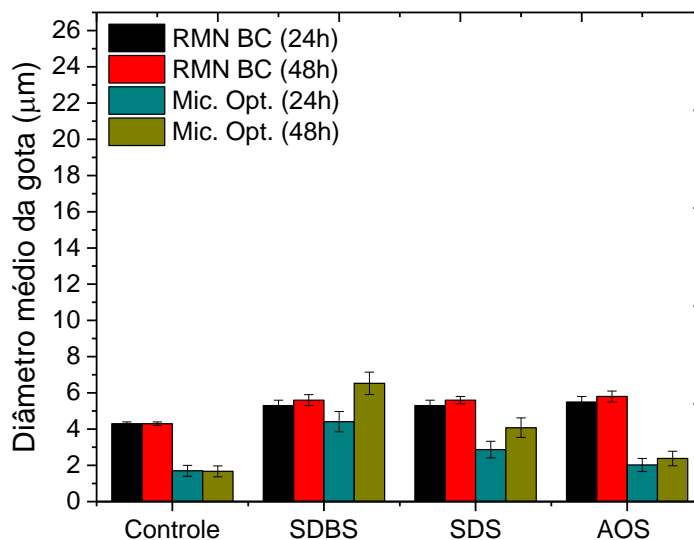


Figura 51: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO14 a 5 °C

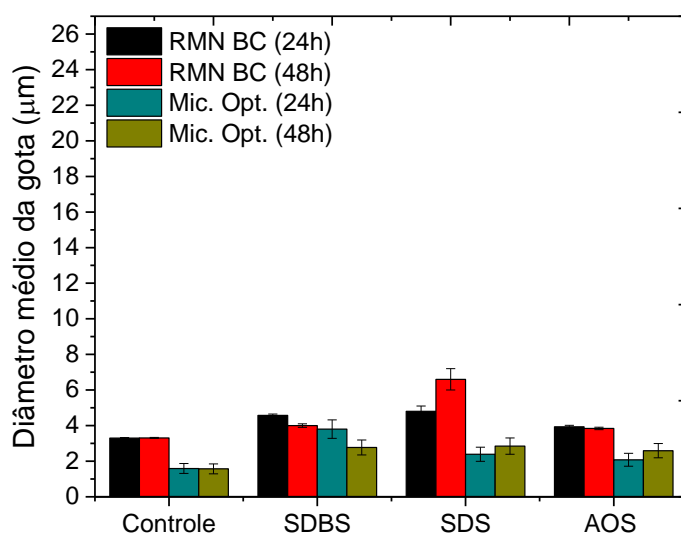


Figura 52: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO15 a 5 °C

A caracterização por microscopia óptica sob luz polarizada (Figuras 53-55) revelou o aumento de material birrefringente a 5 °C em comparação com as imagens obtidas a 25 °C para EO13 e EO14, o que era esperado

devido ao favorecimento da cristalização pela redução na temperatura. É possível perceber novamente a presença desses cristais não apenas no bulk, mas também na interface. E assim como no caso anterior, a quantidade de material birrefringente na emulsão do óleo não parafínico, EO15, é pequena mesmo em baixas temperaturas.

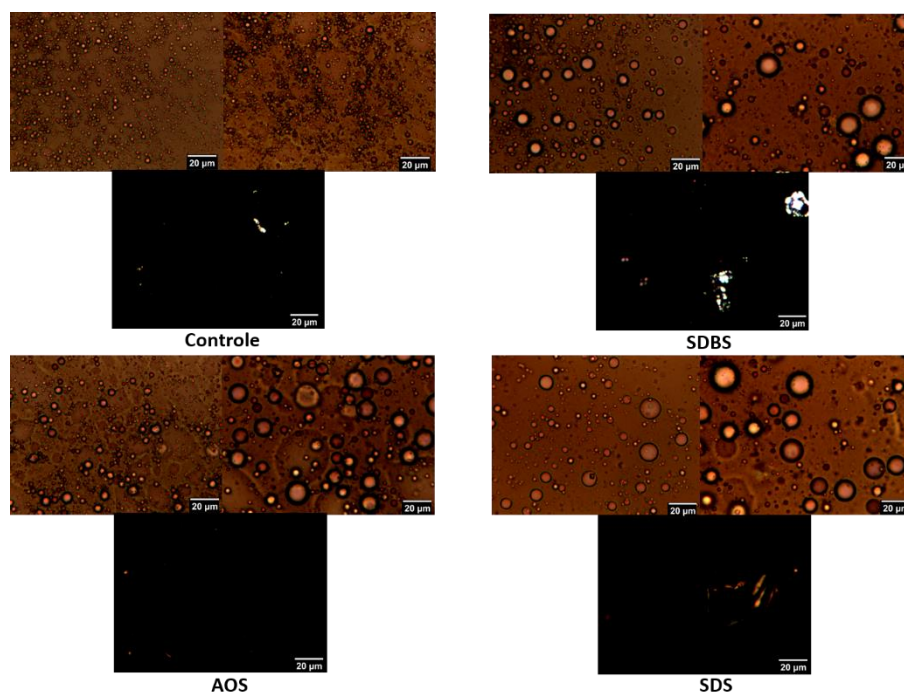


Figura 53: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO13 (As medidas foram realizadas aproximadamente a 5 ± 2 °C e a escala apresentada é de 20 μm)

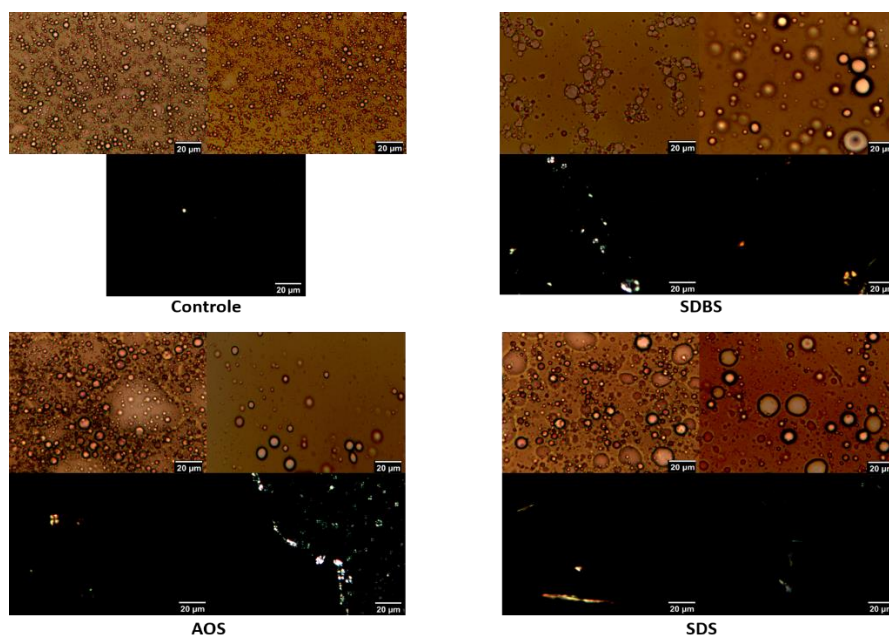


Figura 54: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO14 (As medidas foram realizadas aproximadamente a 5 ± 2 °C e a escala apresentada é de 20 μm)

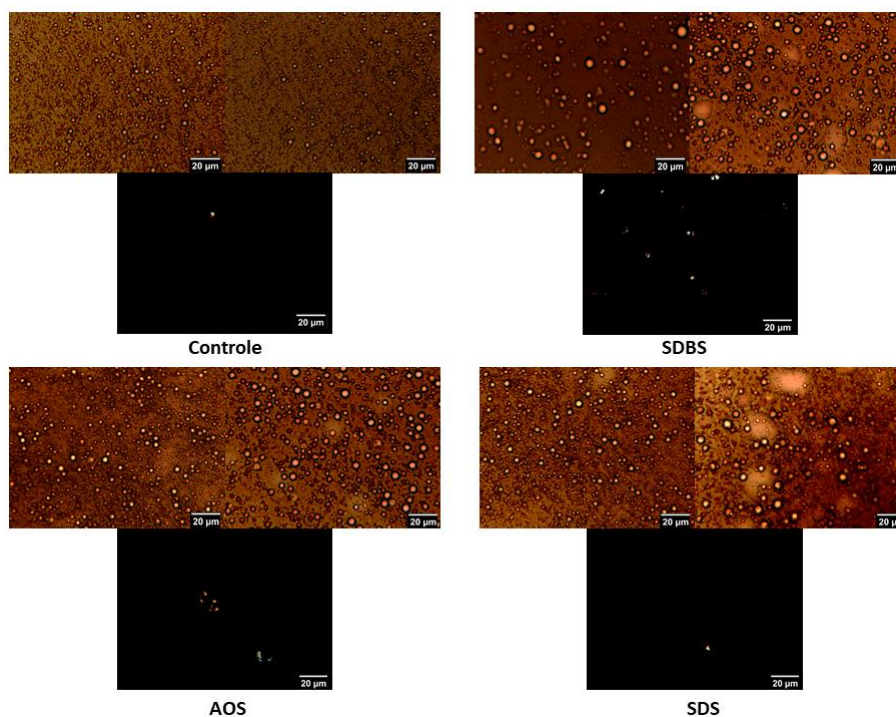








Figura 55: Imagens de microscopia ótica obtidas para emulsão EO15 (As medidas foram realizadas aproximadamente a 5 ± 2 °C e a escala apresentada é de 20 μm)

5.2.2.3. Emulsões a 60 °C

Os testes a 60 °C foram realizados para simular a desemulsificação em condições de separação em superfície e avaliar a separação sem a influência da cristalização das ceras, já que é uma temperatura muito mais alta do que as duas TIAC's. As emulsões foram avaliadas na presença dos seguintes aditivos: SDBS, SDS, AOS, DBSA e Fenol e os resultados encontram-se na Tabela 11 e nas Figuras 56-58.

Tabela 11: Resultados do teste de garrafa com adição de aditivos nas emulsões à 60 °C

| 60 °C | | | | | | |
|-------|---|-----|---|-----|---|-----|
| | EO13 | | EO14 | | EO15 | |
| Tempo | 1 h | 3 h | 1 h | 3 h | 1 h | 3 h |
| SDBS |  | |  | |  | |
| SDS |  | |  | |  | |

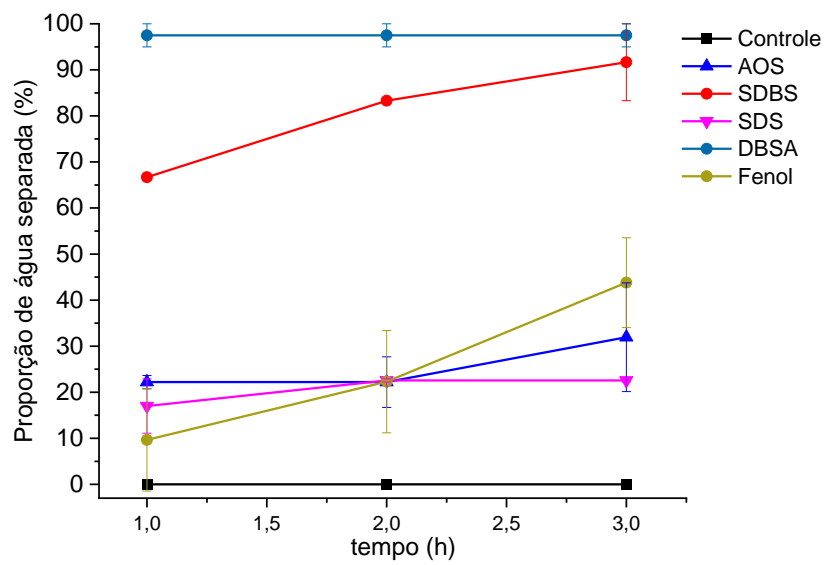
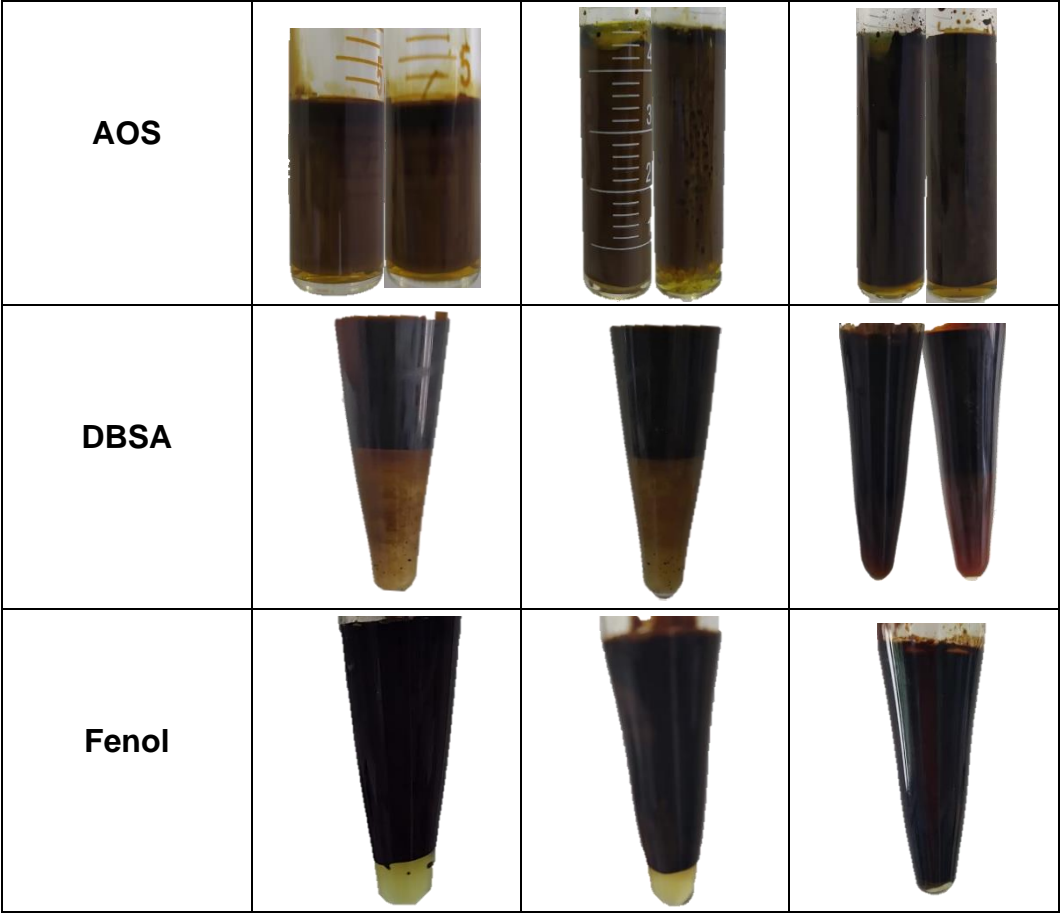


Figura 56: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 60 °C para a emulsão EO13

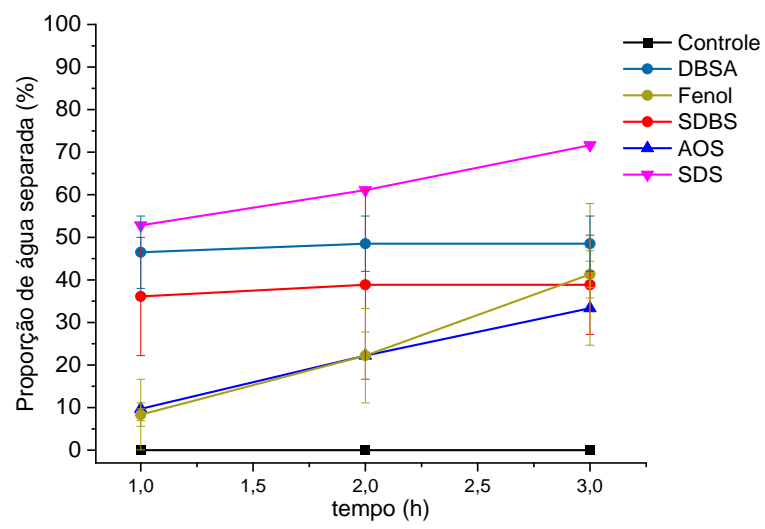


Figura 57: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 60 °C para a emulsão EO14

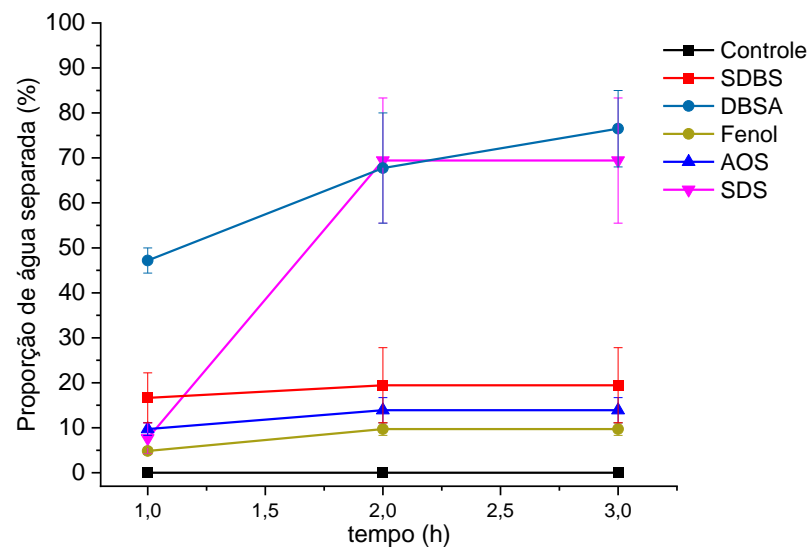


Figura 58: Proporção de água separada com diferentes aditivos químicos a 60 °C para a emulsão EO15

Comparando-se os diferentes aditivos, as tendências gerais de eficiência de separação se mantiveram semelhantes aos resultados a 25 °C, com exceção da EO14, em que o SDS se mostrou um melhor desemulsificante do que o DBSA. De forma geral, a presença dos aditivos leva a um aumento significativo na proporção de fase aquosa separada quando as emulsões EO13 e EO14 são aquecidas (exceto pelo DBSA na EO14). Com base nas observações das emulsões e dos óleos nas outras temperaturas, podemos justificar este aumento pela diminuição da viscosidade causado pelo aquecimento e fusão das ceras. Isso facilita a dispersão do aditivo na emulsão, além de favorecer a coalescência das gotas, a sedimentação da água.

A emulsão EO15 apresentou uma pequena diminuição na proporção de água separada na presença da maioria dos ativos em relação à temperatura de 25 °C, com exceção do SDS (Figura 40). Isso seria esperado já que o óleo não parafínico não apresenta grande alteração na viscosidade com aquecimento.

Foram realizadas medidas de tamanho de gota por RMN BC para sistemas com SDBS e AOS para EO13 e SDS e AOS para EO14 e EO15. A escolha foi feita para avaliar o efeito no tamanho das gotas de aditivos que separam mais ou menos entre os de eficiência intermediária. Os resultados encontram-se nas Figuras 59-61.

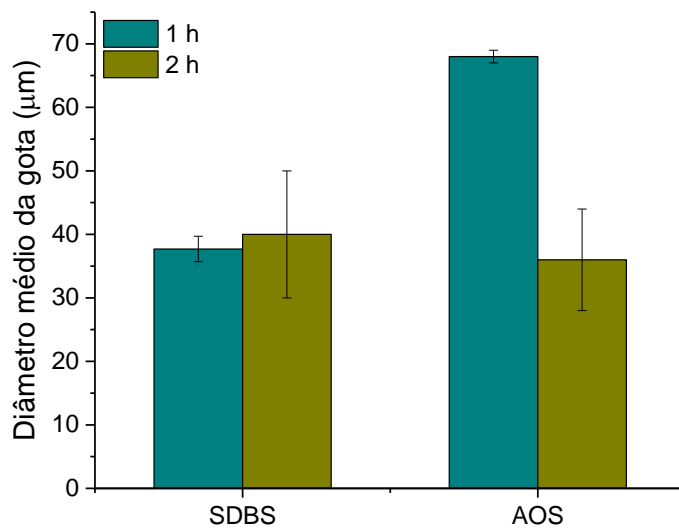


Figura 59: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO13 a 60 °C por RMN

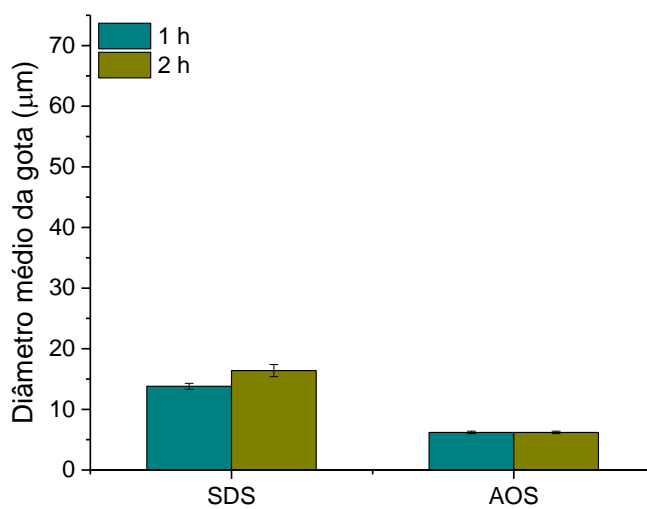


Figura 60: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO14 a 60 °C por RMN

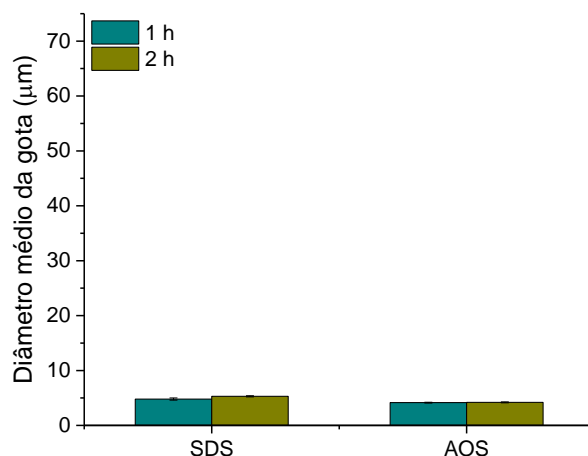


Figura 61: Diâmetro médio da gota obtido para a emulsão EO15 a 60 °C por RMN

As tendências observadas para o tamanho da gota em cada sistema foram muito semelhantes aos resultados obtidos nas condições anteriores. Como observado anteriormente, a 60 °C a emulsão EO13 possui maior viscosidade, seguida da emulsão EO14 e EO15 em condição estática. Diferente das temperaturas de 25 °C e 5 °C, os tamanhos das gotas acompanharam a proporção de fase aquosa separada.




5.2.2.4. Investigação de cristais nos sistemas com DBSA

Nas Tabelas 6,10 e 11 foi observado o aparecimento de cristais em grande quantidade com o DBSA, principalmente à 5 e 25 °C.

Diante disso, foram realizadas algumas análises para tentar elucidar a origem do fenômeno observado. Na Tabela 12 são comparados os três sistemas de emulsão sob ação do DBSA após 5 dias. Durante o envelhecimento das amostras foi observado que a precipitação ocorre na fase aquosa conforme a água é separada da emulsão. Além disso, as

emulsões EO13 e EO15 apresentaram um sedimento mais “limpo” em comparação com a emulsão EO14. Esse material foi separado e caracterizado por espectroscopia de infravermelho e os resultados podem ser observados na Figura 62.

Tabela 12: Emulsões com DBSA a 25 °C após 5 dias de preparo

| DBSA | | | |
|--------------------|--|--|--|
| Amostra | EO13 | EO14 | EO15 |
| 25 °C 5dias |  |  |  |

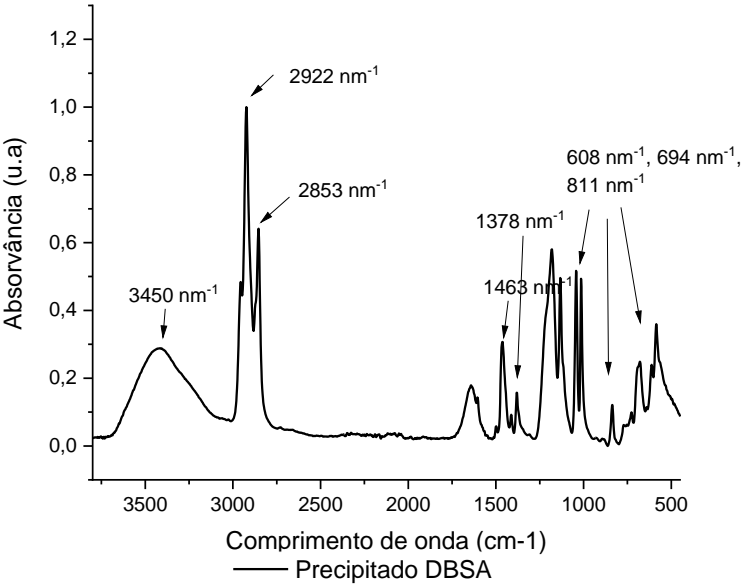


Figura 62: Espectro de FTIR para o precipitado separado da emulsão EO13 com DBSA

No espectro de FTIR foram observadas uma banda larga em 3450 cm^{-1} atribuída ao estiramento O-H e bandas intensas de ligações C-H de grupos metila e metileno em 2922 cm^{-1} , 2853 cm^{-1} , 1463 cm^{-1} e 1378 cm^{-1} . Bandas de grupos aromáticos foram observadas ao redor de 1600 cm^{-1} das ligações C=C e na região entre 800 e 600 cm^{-1} devido às vibrações C_{aro}-H. Bandas de intensidade medianas também foram observadas perto de 1200-1000 cm^{-1} que foram atribuídas a estiramentos de grupos sulfóxido S=O em sulfonatos ou ácidos sulfônicos. Dessa forma, o precipitado é caracterizado pela presença de grupos parafínicos, anéis aromáticos substituídos e funcionalidades polares contendo enxofre na sua estrutura.

Diante disso, o precipitado provavelmente é formado pelo ácido que precipitou na salmoura devido à maior força iônica do meio. Como o aditivo é colocado em excesso, uma fração que não conseguiu ir para a interface e/ou dispersar no bulk foi para a fase aquosa separada e precipitou. Essa hipótese é confirmada pela convergência dos espectros do precipitado de todas as emulsões e do SDBS comercial (Figuras 63 e 64). Porém, não há como confirmar se o precipitado se trata do ácido ou do sal, visto que pela técnica de infravermelho não é possível realizar essa diferenciação.

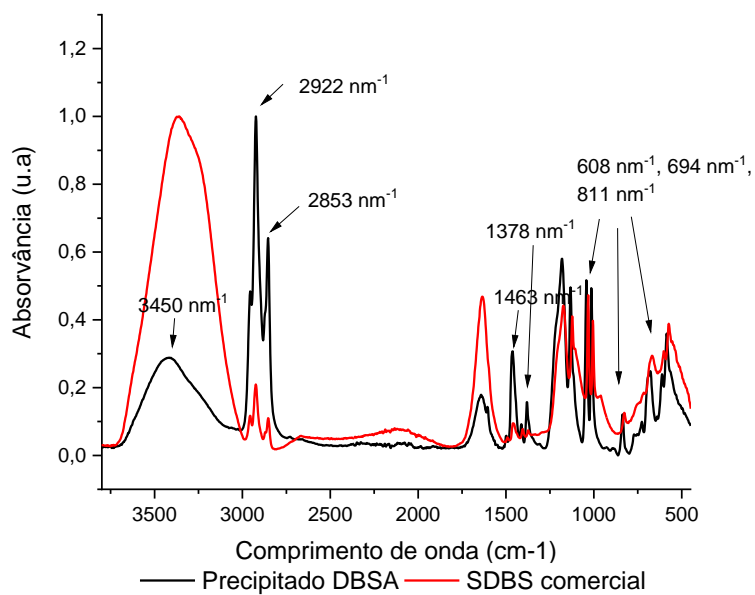


Figura 63: Espectro de FTIR para o precipitado separado da emulsão EO13 com DBSA e do SDBS comercial

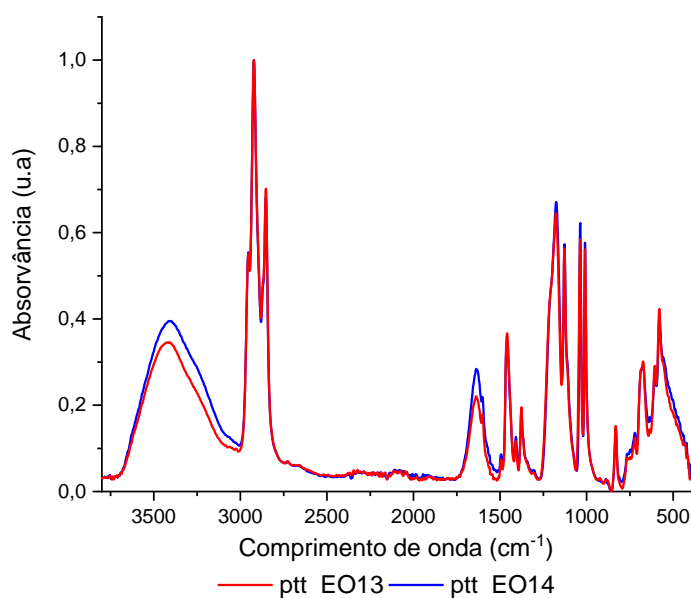


Figura 64: Espectro de FTIR para o precipitado separado das emulsões EO13 e EO14

Para avaliar qualitativamente a solubilidade do precipitado e verificar a hipótese da cristalização do SDBS ou DBSA, estes surfactantes foram adicionados à salmoura e, como mostrado na Tabela 13, ambos precipitam nessa condição de alta salinidade. Quando a emulsão é preparada com uma fase aquosa sem sal e se adiciona DBSA a 25 °C, a precipitação do cristal é menor do que a observada quando se usa salmoura (Tabela 14), corroborando mais uma vez com a hipótese proposta.

Tabela 13: Testes de solubilidade do DBSA e SDBS em salmoura



| Testes de solubilidade | |
|--|---|
| SDBS em salmoura | DBSA em salmoura |
|  |  |

Tabela 14: Teste de cristalização em emulsão EO13 com fase aquosa sem sal

| Teste de emulsão |
|--|
| Cristalização emulsão sem salmoura |
|   |

Foram feitas imagens no microscópio óptico para avaliar a morfologia e birrefringência das amostras de precipitados retirados da emulsão EO13 com DBSA (Figura 65). O precipitado é birrefringente em aspecto de cruz de malta, semelhante com a maioria das estruturas formadas pelos aditivos que também foram observadas na microscopia das emulsões com aditivos.

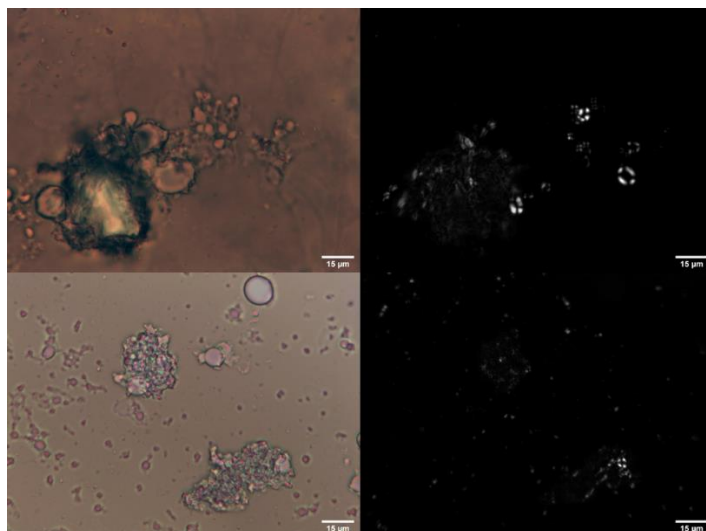


Figura 65: Imagens de cristais retirados da emulsão EO13 com DBSA obtidas por microscópio óptico com luz normal e luz polarizada

Estes resultados indicam que, embora o DBSA tenha apresentado uma capacidade desemulsificante superior em relação aos outros aditivos usados, ele apresenta a desvantagem de formar um precipitado que poderia trazer outros problemas para o processo de exploração do petróleo, como incrustação nas tubulações.

5.2.2.5. Conclusões parciais da correlação das características das emulsões e dos aditivos

Na Figura 66 estão resumidas as separações finais obtidas para cada emulsão, com todos os aditivos nas três temperaturas estudadas.

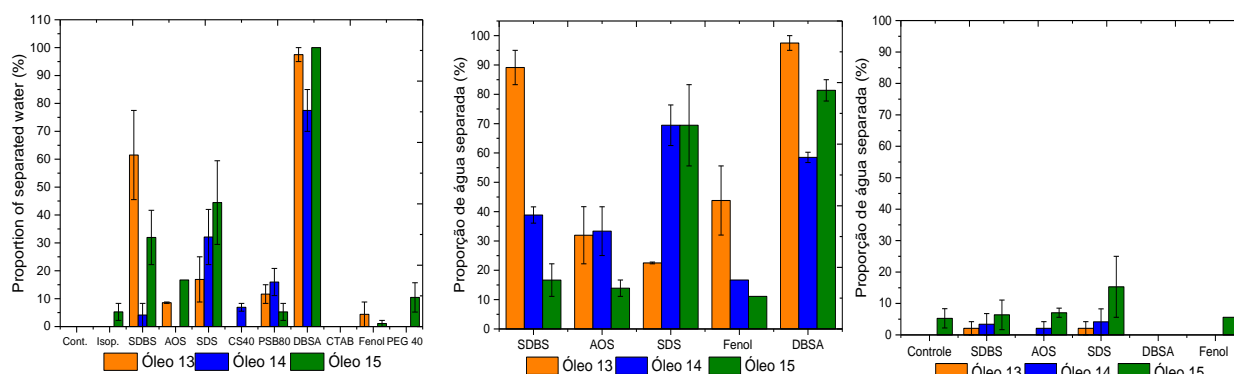


Figura 66: Resumo da proporção de água separada para todos os sistemas formados por cada óleo estudado à 25 °C (esquerda), 60 °C (meio) e 5 °C (direita)

De modo geral, percebe-se que as propriedades reológicas são um fator determinante principalmente para as emulsões parafínicas visto que a emulsão EO14, que possui maior viscosidade, apresentou menores separações do que as demais emulsões. Além disso, ao diminuir a temperatura, percebe-se eficiências menores também para as emulsões de óleos parafínicos que são mais afetados pela variação de temperatura. A EO15 apresentou separação de fase aquosa significativa mesmo em baixas temperaturas, evidenciando sua menor sensibilidade térmica.

Dentre todos os aditivos testados, a temperaturas médias e altas, o DBSA apresentou a maior capacidade desemulsificante. Os resultados indicaram que algumas características dos aditivos são importantes para garantir uma maior eficiência na desemulsificação: sua anfifilicidade, a hidrofiliabilidade intermediária para que consiga desfavorecer emulsões do tipo A/O (por favorecer emulsões O/A), a presença de um núcleo aromático e, em combinação a isso, um grupo ácido ou uma acidez relativamente alta do meio.

A acidez também possui um papel importante para emulsões de óleos mais polares, por estabelecer uma interação ácido-base com as moléculas emulsificantes polares, o que pode promover a desestabilização do filme interfacial das emulsões. A baixas temperaturas, moléculas anfifílicas com baixo volume molecular apresentaram melhor atividade pela dispersão no *bulk* mais facilitada.

Em relação ao tamanho das gotas, foi visto que a gota não possui seu tamanho diretamente relacionado com a capacidade de desemulsificação e que outros fatores, como a viscosidade afetam fortemente no tamanho das gotas obtidos pelas técnicas realizadas. Além disso, com exceção da emulsão sem aditivos, todas as demais emulsões apresentaram alterações no tamanho de gota mesmo sem apresentar separação apreciável de fase aquosa.













Por fim, foi observado o aparecimento de cristais principalmente com o DBSA. Esses cristais são decorrentes do excesso de aditivo na emulsão, onde esse excesso precipita na fase aquosa com elevada força iônica. Esse precipitado pode ser um grande problema em processos produtivos, sendo essencial o estudo de uma condição ótima de concentração para evitar esse fenômeno.

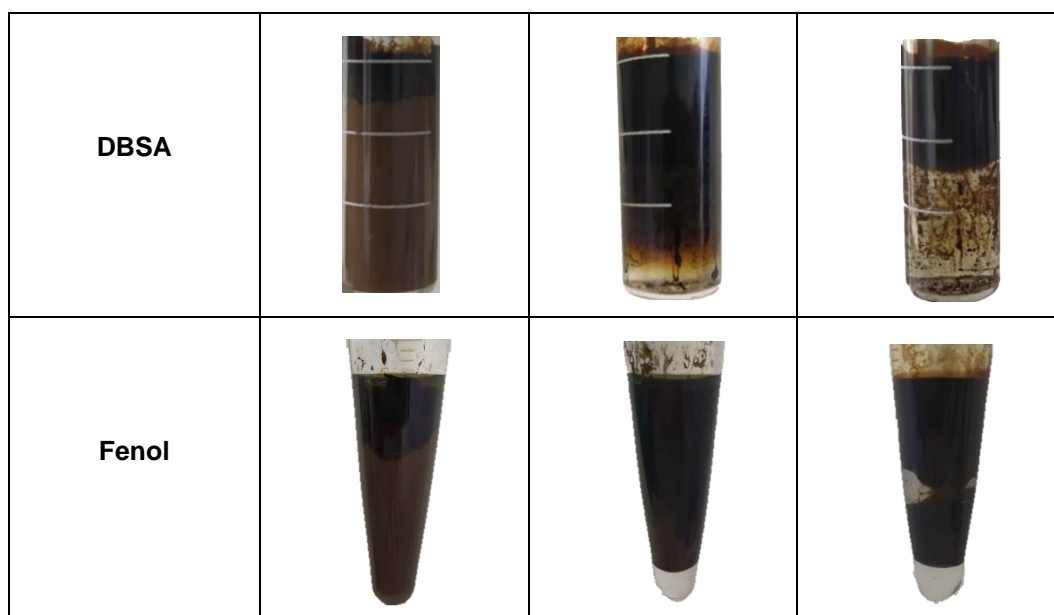
5.3. Aplicação em emulsão de campo

Para verificar as propostas sobre os efeitos dos aditivos em uma situação real, alguns aditivos foram testados com uma emulsão de campo fornecida pelo CENPES. A emulsão é formada por 65 % de fase aquosa, é do tipo A/O e também é formada por fase oleosa composta por petróleo cru com °API de 24,61. Os testes foram realizados a temperatura ambiente e foi avaliada a separação em 24 h, com agitação leve após 3 h para melhor dispersão do aditivo, seguida de um aumento da concentração através da

adição de mais quantidade de cada aditivo. Os resultados podem ser observados na Tabela 15.

Tabela 15: Desemulsificação de emulsão de campo com diferentes aditivos

| Emulsão de Campo | | | |
|------------------|---|---|---|
| Condições | Após 1 h 25 °C Sem agitação 3 % m/m | Após 3 h 25 °C Agitação leve 3 % m/m | Após 24 h 25 °C Sem agitação 9 % m/m |
| Controle |  |  |  |
| SDBS |  |  |  |
| SDS |  |  |  |
| AOS |  |  |  |



Foi observado que a maioria dos aditivos estudados apresentaram alguma separação de água com a emulsão na concentração avaliada neste trabalho. Nesta condição, SDS, SDBS, DBSA e Fenol apresentaram separação apreciável, com aproximadamente 65 % para o DBSA e 80 % para o SDS. Além disso, um fato importante é que nas emulsões de campo a cristalização com DBSA foi bem menor do que nas emulsões preparadas.

Assim como nas emulsões anteriores, os surfactantes aniônicos também apresentaram melhor eficiência mesmo sendo emulsão A/O. Para esse sistema, não foi possível realizar discussões mais aprofundadas pela falta de informações da composição do óleo.

Portanto, esses aditivos se apresentaram como ótimas opções para aplicação como desmulsificante em campo. Porém, são necessários estudos mais aprofundados levando em consideração as concentrações desses aditivos para aliar uma desmulsificação eficiente com a menor quantidade de aditivo adicionada, para facilitar a separação final dos aditivos do petróleo.

6. CONCLUSÃO

Este trabalho mostrou que aditivos diferentes têm eficiência variada como desemulsificantes de acordo com as características do óleo que forma a emulsão. Emulsões de óleos parafínicos e não parafínicos apresentam grande dependência de fatores, como: anfifilicidade, hidrofiliicidade, carga, acidez, volume e estrutura molecular. Porém, as emulsões de óleos parafínicos, além dos fatores citados, apresentam grande dependência da temperatura devido à grande variação de viscosidade que as ceras parafínicas podem trazer, enquanto as emulsões de óleos não parafínicos apresentam grande dependência da acidez.

A caracterização reológica das emulsões foi crucial para entender a separação de fase aquosa diferentes para emulsões de óleos com características muito parecidas como EO13 e EO14. Ambas as emulsões são pseudoplásticas com tensão limite de escoamento, possuem elevada viscosidade, viscoelásticas e possuem características mais próximas de líquido acima da TIAC. Com o efeito das parafinas, as emulsões apresentaram diferenças importantes, com EO14 possuindo maior viscosidade, apresentando tixotropia e gelificação. Essas características impactaram diretamente na eficiência de separação dos aditivos, visto que EO14 apresentou menor eficiência para todos os aditivos em toda as condições pela maior dificuldade de dispersão do aditivo no bulk e consequentemente, maior dificuldade de acomodação na interface.

Considerando os aditivos testados, o que apresentou melhor atividade foi o DBSA e alguns motivos podem ser destacados: sua anfifilicidade, seu HLB intermediário, que o configura como um bom emulsificante O/A e, consequentemente, bom desemulsificante A/O, ser aniônico, possuir em sua estrutura um núcleo aromático que provavelmente atua desestabilizando estéricamente moléculas na interface, além de um grupo ácido que atua ajudando na desemulsificação pela desestabilização dos emulsificantes naturais na interface pelas interações ácido-base estabelecidas entre eles. Porém, ficou claro que mesmo que a acidez não

seja intrínseca da molécula, caso o sal seja utilizado em meio ácido a eficiência é igualmente obtida.

Apesar de sua eficiência mais alta como desemulsificante, o DBSA apresenta algumas desvantagens, como performance anulada a baixas temperaturas e tendência a cristalização em salmoura formando precipitados que poderiam causar obstruções. Isso indica que um aditivo com menor volume molecular e baixa cristalização como o SDS pode ser mais interessante nestas condições. No entanto, alta cristalização do DBSA possivelmente é ocasionada pelo excesso de aditivo que precipita devido à alta força iônica, o que poderia ser solucionado através de um estudo de concentração ótima de trabalho com este aditivo.

Em altas temperaturas, os aditivos estudados apresentaram elevada capacidade desemulsificante em todas as emulsões. Devido a temperatura de análise estar bem acima das TIAC'S, as ceras parafínicas não exerceram influência e por isso, a EO14 que se mostrou mais afetada pelas mudanças de temperatura, apresentou altas proporções de separação. Já a emulsão EO15, ao comparar com a condição de 25 °C, não apresentou grandes diferenças na eficiência de separação por não ser tão afetada pela mudança de temperatura já que é não parafínica.

Além disso, a aplicação em emulsões de campo mostrou grande similaridade com as simulações em emulsões preparadas em laboratório. Os aditivos aniônicos apresentaram melhor efetividade, com destaque para o SDS e o DBSA, assim como obtido para as emulsões sintéticas, evidenciando a efetividade desses aditivos para aplicações em campo.

Este trabalho mostrou que a escolha de um desemulsificante para emulsões de petróleo não segue uma única tendência definida e é necessário compreender não só a composição de cada óleo, mas sobretudo as características reológicas das emulsões formadas por eles, para que um aditivo químico ideal seja encontrado.

7. TRABALHOS FUTUROS

Futuramente, seria interessante a avaliação da concentração ótima desses aditivos para diminuir o impacto no final do processo produtivo com a utilização de menores quantidades. Além disso, a menor quantidade implica em uma menor possibilidade de incrustações provocadas pela cristalização de excesso de aditivo.

Além disso, um outro aspecto seria avaliar possíveis misturas de surfactantes que forneçam características que foram importantes para um bom desempenho, como a presença de grupo ácido, grupo aromático e baixo volume molecular. Dessa forma, poderia ser possível encontrar uma mistura que em concentração ótima consiga desempenhar de forma eficiente até mesmo em baixas temperaturas onde as condições são mais críticas.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-RAOUF, E.-S. **Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization**. Croatia: InTech, 2012.

AIYEJINA, A. et al. Wax formation in oil pipelines: A critical review, p. 671-694, 2011. ISSN 37.

ALBONICO, P. et al. Acidic Microemulsions of Dodecane/p-Dodecylbenzenesulfonic Acid/Water/Mineral Acid Part 1. HLB Acidity and Phase Behavior. **Colloids and Surfaces**, v. 48, p. 13-20, 1990.

AL-JANABI, O. Y. T. et al. Breaking water-in-oil emulsion of Northern Iraq's crude oil using commercial polymers and surfactants. **Polymers and Polymer Composites**, v. 28, n. 3, p. 187-198, 2020.

AL-SABAGH, A. M. et al. Demulsification Efficiency of Some New Stearate Esters of Ethoxylated and Propoxylated 1,8-Diamino-Octane for Water in

Crude Oil Emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 34, p. 1409-1420, 2013.

ALVES, J. A. B.; POLETTE, M. Aspectos políticos, econômicos e institucionais da exploração e produção de petróleo e gás no Brasil. **América Latina en la Historia Económica**, v. 28, p. 1-31, 2021. ISSN 2.

AOMARI, N. et al. Rheology of water in crude oil emulsions. **Colloids and Surfaces**, v. 139, p. 13-20, 1998.

BAHÚ, J. O. et al. Crude oil emulsion breaking: An investigation about gravitational and rheological stability under demulsifiers action. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 210, n. 110089, p. 1-13, 2022.

CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2°. ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CARVALHO, A. S. **ANÁLISES DE PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR EM BAIXO CAMPO**. Universidade de São Paulo - Instituto de Química. São carlos , p. 76. 2016.

CHANG, C.; BOGER, V. D.; DZUY NGUYEN , Q. The Yielding of Waxy Crude Oils. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 37, n. 4, p. 1551-1559, 1998.

DRUETTA, P.; RAFFA, P.; PICCHIONI,. Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design. **Applied Energy**, v. 252, p. 1-43, 2019. ISSN 113480.

ELSHARKAWY, A. M.; AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A. Further Investigation into the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions Formed in Burgan Oilfield: Effect of Toluene, Resins to Asphaltenes Ratio, and Surfactant. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 33, p. 805-811, 2012.

EVANS, D. F.; WENNERSTRÖM, H. **The Colloidal Domain. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet**. 2. ed. [S.l.]: Wiley-VCH, v. Único, 1999.

FOROOZESH, J.; KUMAR, S. Nanoparticles behaviors in porous media: Application to enhanced oil recovery. **Journal of Molecular Liquids**, v. 316, p. 1-20, 2020. ISSN 113876.

FRIBERG, S. Mesomorphous phases, a factor of importance for the properties of emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 29, p. 155-156, 1969. ISSN 1.

GOODARZI, F.; ZENDEHBOUDI, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. **THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING**, v. 97, p. 281-309, Janeiro 2019.

GORBACHEVA, S. N.; ILVYN, S. O. Structure, rheology and possible application of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Moscow, v. 618, p. 1-15, 2021. ISSN 126442.

GRENOBLE, Z.; TRABELSI, S. Mechanisms, performance optimization and new developments in demulsification processes for oil and gas applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 260, p. 32-45, 2018.

HE, L. et al. Interfacial sciences in unconventional petroleum production: from fundamentals to applications. **Royal Society of Chemistry**, v. 44, p. 5446-5494, 2015.

HOLMBERG, K. et al. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. 2°. ed. West Sussex : John Willey & Sons, LTD, 2003.

IIDA, P. H. et al. **ESTUDO DO EFEITO DA ÁGUA EM EMULSÕES DE PETRÓLEO**. 4° PDPETRO. Campinas: [s.n.]. 2007. p. 1-10.

ILYIN, S. O. et al. Rheological comparison of light and heavy crude oils. **Fuel**, Moscow, n. 32, p. 268-278, 2016.

ILYIN, S. O.; STRELETS, L. A. Basic Fundamentals of Petroleum Rheology and Their Application for the Investigation of Crude Oils of Different Natures. **Energy & Fuels**, Moscow, v. 32, p. 268-278, 2018.

KANG, P.-S.; LIM, J.-S. **Integrated Screening Criteria for Offshore Application of Enhanced Oil Recovery**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Amsterdam: SPE International. 2014. p. 1-18.

KANG, W. et al. Demulsification performance, behavior and mechanism of different demulsifiers on the light crude oil emulsions. **Colloids and Surfaces A**, v. 545, p. 197-204, 2018.

KANG, W. L. et al. Study on Demulsification of a Demulsifier at Low Temperature and Its Field Application. **Petroleum Science and Technology**, v. 31, p. 572-579, 2013.

KOKAL, S.; ARAMCO, S.; SPE. Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. **THE CANADIAN JOURNAL OF CHEMICAL ENGINEERING**, p. 5-13, Fevereiro 2005.

KOKAL, S.; SPE; ARAMCO, S. Crude-Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. **SPE Production & Facilities**, p. 5-13, Fevereiro 2005.

KOLOTOVA, D. S. et al. Rheology of Water-in-Crude Oil Emulsions: Influence of Concentration and Temperature. **Colloids Interfaces**, v. 2, n. 64, p. 1-12, 2018.

LEE, R. F. Agents Which Promote and Stabilize Water-In-Oil Emulsions. **Spill Science & Technology Bulletin**, v. 5, p. 117-126, 1999. ISSN 2.

LI, Y. et al. Characterization of the Precipitation Modes of Paraffin Wax in Water-in-Model-Oil Emulsions. **Energy Fuels**, v. 34, p. 16014-16022, 2020.

LIU, D. et al. Effect of the Interactions between Asphaltenes and Amphiphilic Dodecylbenzenesulfonic Acid on the Stability and Interfacial Properties of Model Oil Emulsions. **Energy Fuels**, v. 34, p. 6951-6961, 2020.

LIU, H.; LU, Y.; ZHANG, J. A comprehensive investigation of the viscoelasticity and time-dependent yielding transition of waxy crude oils. **Journal of Rheology**, v. 62, p. 527-541, 2018.

LUCAS, E. F.; SPINELLI, S. L.; KHALIL, C. N. POLYMERS APPLICATIONS IN PETROLEUM PRODUCTION. **Encyclopedia of Polymer Science and Technology - John Wiley & Sons, Inc.**, 2015. 1-50.

MACOMBER, R.. **A complete introduction to modern NMR Spectroscopy**. 1°. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons. Inc. , 1998.

MAGDA, J. J. et al. Time-Dependent Rheology of a Model Waxy Crude Oil with Relevance to Gelled Pipeline Restart. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 1311-1315, 2009.

MALKIN, A. Y. Oil as an Object of Rheology (Review). **Petroleomika**, Moscow, v. 59, p. 1092-1107, 2019. ISSN 10.

MARTÍNEZ-PALOU, R. et al. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 75, p. 274-282, 2011.

MERIEM-BENZIANE, M. et al. Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow. **Fuel**, v. 95, p. 97-107, 2012.

MYERS, D. **SURFACES, INTERFACES AND COLLOIDS**. 2°. ed. [S.I.]: John Wiley & Sons, Inc., 1999.

NEGIN, ; ALI, ; XIE,. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. **Petroleum**, p. 197-211, 2017.

NESTERENKO, A. et al. Influence of a mixed particle/surfactant emulsifier system on water-in-oil emulsion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 457, p. 49-57, 2014.

OLIVEIRA, C. et al. Rheological Properties of Water-in-Brazilian Crude Oil Emulsions: Effect of Water Content, Salinity, and pH. **Energy Fuels**, v. 32, p. 8880-8890, 2018.

OLIVEIRA, M. C. K. et al. Flow Assurance Study for Waxy Crude Oils. **Energy Fuels**, v. 26, p. 2688-2695, 2012.

OTTOU, W. N. et al. Update and challenges in organo-mediated polymerization reactions. **Progress in Polymer Science**, v. 56, p. 64-115, 2016.

RAMÍREZ-GONZÁLEZ, P. V. Rheological Behavior from Light to Heavy Oils: Construction of Master Curves. **Energy Fuels**, v. 30, p. 7094-7099, 2016.

RAYA, S. A. et al. A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, p. 1711-1728, 2020.

RONDÓN, M.; BOURIAT, P.; LACHAISE, J. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 1600-1604, 2006.

SALAGER, J.-L. et al. Fundamental Basis for Action of a Chemical Demulsifier Revisited after 30 Years: HLDN as the Primary Criterion for Water-in-Crude Oil Emulsion Breaking. **Energy & Fuels**, v. 36, p. 711-730, 2022.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams and Suspensions**. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.

SHENG, J. J. **Modern Chemical Enhanced Oil Recovery: Theory and Practice**. 1^o. ed. Massachusetts: Elsevier Inc. , 2011.

SILVA, R. C. **Ressonância Magnética Nuclear de Baixo Campo em estudos de petróleo**. Universidade Federal do Espírito Santo - Centro de Ciências Exatas. Vitória, p. 87. 2009.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4. ed. Laramie: Taylor & Francis Group, v. 1 , 2006.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. 2. ed. Michigan: Freeman Press , 1996.

SUBRAMANIAN, D.; MAY, N.; FIROOZABADI, A. Functional Molecules and the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. **Energy Fuels**, v. 31, p. 8967-8977, 2017.

SZKLO, A. S.; ULLER, V. ; BONFÁ , H. P. **Refino de Petróleo: Tecnologia e Economia**. 3. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência , v. 1, 2012.

UMAR, A. A.; SAAID, I. B. M.; SULAIMON, A. A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 673-690, 2018.

UNGAR, G. C. **Separação e Caracterização de Frações de Petróleo (SARA) para Modelagem de Unidade de Coqueamento Retardado**. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, p. 79. 2012.

VISINTIN, R. F. et al. Rheological Behavior and Structural Interpretation of Waxy Crude Oil Gels. **Langmuir**, v. 21, p. 6240-6249, 2005.

WEBBER, R. M. Low temperature rheology of lubricating mineral oils: Effects of cooling rate and wax crystallization on flow properties of base oils. **Journal of Rheology**, v. 43, p. 911-931, 1999.

WEN , J. et al. Correlations between emulsification behaviors of crude oil-water systems and crude oil compositions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, p. 1-9, 2016.

WITTHAYAPANYANON, A.; HARWELL, J. H.; SABATINI, D. A. Hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) method for characterizing conventional and extended surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, n. 325, p. 259-266, 2008.

WONG, S. F.; LIM, J. S.; DOL, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation, classification and stability, p. 1-7, 2015. ISSN 135.

YANES, J. F. R. et al. Addition of Non-endogenous Paraffins in Brazilian Crude Oils and Their Effects on Emulsion Stability and Interfacial Properties. **Energy Fuels**, v. 33 , p. 3673-3680, 2019.

YAU, Y.-H. et al. Evaluation of different demulsifiers for Marpol oil waste recovery. **Journal of Water Process Engineering**, v. 17, p. 40-49, 2017.

ZOLFAGHARI, R. et al. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 377-407, 2016.