



Lina Mercedes Daza Barranco

**Efeito do querosene nas propriedades interfaciais e na
estabilidade da emulsão de um óleo pesado brasileiro**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-
graduação em Química da PUC-Rio.

Orientadora: Profa. Dra. Aurora Pérez Gramatges

Co-Orientadora: Dra. Angela Camila Pinto Duncke

Rio de Janeiro
Agosto 2023



Lina Mercedes Daza Barranco

Efeito do querosene nas propriedades interfaciais e na estabilidade da emulsão de um óleo pesado brasileiro

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor pelo Programa de Pós-graduação em Química da PUC-Rio. Aprovado pela Comissão Examinadora.

Prof. Dra. Aurora Pérez Gramatges

Orientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

Dra. Angela Camila Pinto Duncke

Co-Orientadora

Lasurf - PUC-Rio

Dra. Lina Rocio Morante Perico

Instituto Colombiano del Petróleo – ICP

Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto

Instituto de Química – UFRN

Dr. Márcio Nele de Souza

Escola de Química – UFRJ

Dra. Ana Maria Percebom

Departamento de Química - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 3 de agosto de 2023

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

Lina Mercedes Daza Barranco

Graduou-se em Química na Universidade do Atlântico (Barranquilla, Colômbia) em 2016 e Mestre em Química pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (Brasil) em 2018. Especialista na área de Físico-Química enfocada nos sistemas coloidais e interface, principalmente associado a nanotecnologia, cosméticos, emulsões e indústria do petróleo.

Ficha catalográfica

Daza Barranco, Lina Mercedes

Efeito do querosene nas propriedades interfaciais e na estabilidade da emulsão de um óleo pesado brasileiro / Lina Mercedes Daza Barranco ; orientadora: Aurora Pérez Gramatges ; co-orientadora: Angela Camila Pinto Duncke. – 2023.

152 f. : il. color. ; 30 cm

Tese (doutorado)–Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Química, 2023.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Aromáticos. 3. Querosene. 4. Diluição. 5. Óleo pesado. 6. Propriedades interfaciais. I. Pérez Gramatges, Aurora. II. Duncke, Angela Camila Pinto. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. IV. Título.

CDD: 540

A "Regra dos 40%" afirma que somos capazes de suportar e alcançar mais do que inicialmente acreditamos, mesmo quando nossa mente nos diz para parar.

A perseverança além desse ponto é o que nos permite superar desafios e alcançar resultados além das nossas expectativas. Quando nossa mente nos diz para desistir, na verdade, estamos apenas explorando 40% do nosso verdadeiro potencial. Portanto, mesmo quando consideramos desistir, ainda temos a capacidade de ir além em 60% do esforço que estamos aplicando. Essa determinação em *desafiar os limites da nossa mente* é o que diferencia uma conquista real de uma simples tentativa. Trata-se de avançar constantemente, independentemente do ritmo ou velocidade, mantendo-se em movimento contínuo.

Lembre-se de dar 1% do seu melhor cada dia porque *ao final tudo vai dar certo*.
O trabalho sempre devolve.

Tese dedicada em especial para Emily Valenzuela

Agradecimentos

A jornada em direção à conquista dos nossos sonhos não é perfeita, mas é impulsionada pela vontade de vencer e alcançar aquilo que Deus colocou em nossos corações. O mais importante é sempre dar o nosso melhor, mesmo que algumas tentativas falhem ao longo do processo. O sucesso não vem imediatamente, mas é a nossa perseverança contínua que nos levará a vitória. Deus nunca prometeu que seria fácil, e não devemos apressar o progresso, pois o tempo é o líder e sabe o momento certo para as coisas acontecerem. Acreditar que é possível é o maior incentivo que podemos ter. Quando compreendemos que os sonhos de Deus para nós são ainda maiores do que os nossos próprios, nossa jornada se torna verdadeiramente significativa, pois Ele deseja apenas o melhor para nós, sempre. Durante meu doutorado, minha experiência foi como uma emulsão em constante evolução, onde os elementos interfaciais e bulk se entrelaçaram em um contexto desafiador. Assim como a dilatação das gotas está associada à elasticidade superficial, tive que desenvolver minha própria elasticidade mental para lidar com os momentos de incerteza e frustração ao longo da pesquisa. Do mesmo modo como a temperatura e a agitação afetam as propriedades das emulsões, os obstáculos e demandas do doutorado testaram minha resiliência e capacidade de adaptação. A capacidade de me adaptar a novas situações, buscar soluções criativas e aprender com os resultados negativos foram habilidades essenciais para superar os desafios inerentes ao doutorado. Houve momentos em que o progresso parecia lento e os resultados não correspondiam às expectativas, mas a convicção de que cada esforço contribuía para o avanço da ciência me motivava a continuar.

Assim como as emulsões de óleo pesado são compostas por moléculas ativas interfacialmente, sou grata por minha família em especial minha mãe Lesbia Barranco, irmão Luis Daza, meus sobrinhos Emily e Isaías Daza, e meus amigos colombianos, por serem àqueles que me mantiveram em equilíbrio, fornecendo suporte emocional e estabilidade durante toda a jornada. Eles agiram como surfactantes naturais, reduzindo as tensões e permitindo que eu me concentrasse em meu trabalho. Agradeço especialmente aos colegas que se tornaram amigos ao longo dessa jornada, vocês se adsorveram na interface e formaram um filme interfacial inquebrantável. A troca de conhecimento, apoio mútuo e a construção de amizades duradouras foram fundamentais para superar os momentos difíceis e comemorar as conquistas alcançadas.

Assim como a reologia das emulsões desempenha um papel fundamental em sua estabilidade, agradeço aos meus orientadores e professores por suas mentorias sólidas. Eles atuaram como propriedades bulk, moldando minha abordagem e fornecendo a consistência necessária para o progresso contínuo. Suas experiências e conhecimentos foram como os asfaltenos que controlam a

viscosidade e rigidez das emulsões, me permitindo navegar pelos desafios acadêmicos e científicos. Agradeço principalmente à professora Aurora por ser àquela pessoa que me incentivou a persistir e me deu as ferramentas para enfrentar cada situação adversa. Sua presença constante e apoio foram como um ajuste de temperatura, permitindo que eu me mantivesse no caminho certo mesmo nos momentos mais desafiadores. Também quero agradecer à Dra. Angela Duncke e professor José Alvarado por todo seu apoio e troca de ideias cruciais para o desenvolvimento deste trabalho.

Apesar das condições de desestabilização impostas pela pandemia e pelos desafios acadêmicos, sou grata por ter tido a oportunidade de realizar meu doutorado no exterior. Foi como se eu estivesse imersa em um solvente diferente, explorando uma nova cultura acadêmica e ampliando meus horizontes. A pandemia da COVID-19 desempenhou um papel crucial na desestabilização das condições normais de interação e colaboração. Foi como se um desestabilizante imprevisto tivesse sido introduzido, perturbando a estabilidade que havíamos construído. No entanto, agradeço a cada membro do Lasurf e Greo (em especial ao professor Paulo de Souza) da PUC-Rio que se mostraram como agentes de segregação interfacial. Eles ajudaram a romper as barreiras impostas pela distância física e pelas restrições, possibilitando uma colaboração contínua e uma troca valiosa de conhecimentos.

Agradeço sinceramente a cada membro da banca por dedicar seu tempo e experiência na avaliação da minha pesquisa. Suas contribuições serão inestimáveis e enriquecerão meu conhecimento sobre esse campo fascinante da ciência coloidal. Também quero agradecer aos agentes fornecedores de bolsa por seu papel crucial no meu doutorado. Seu apoio e suporte financeiro foram como os componentes que atuam na formação de uma emulsão, contribuindo para a estabilidade, desenvolvimento e qualidade do meu trabalho. Sou imensamente grata por sua contribuição e confiança em mim ao longo dessa jornada acadêmica. Esta pesquisa foi realizada em parceria com o projeto de P&D da ANP “*Eficiência de estratégias de desestabilização e inversão de emulsões água-em-óleo*” (PUC-Rio/Equinor Brasil/ANP), financiado pela Equinor Brasil de acordo com o regulamento de PD&I da ANP com Compromisso de Investimento em Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação. A experiência de estudar as emulsões de óleo pesado foi uma jornada de aprendizado constante, que me ensinou a importância da perseverança, da dedicação e da busca incessante pelo conhecimento. Essas experiências me moldaram como pesquisadora e como pessoa, me preparando para os desafios futuros que certamente encontrarei em minha carreira científica. Essa jornada exigiu resiliência, flexibilidade e determinação, características essenciais para compreender e enfrentar as complexidades do mundo acadêmico e científico. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Daza-Barranco, Lina Mercedes; Pérez-Gramatges, Aurora; Pinto Duncke, Angela Camila. **Efeito do querosene nas propriedades interfaciais e na estabilidade da emulsão de um óleo pesado brasileiro.** Rio de Janeiro, 2023. 152 p. Tese de doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

A alta viscosidade dos óleos pesados e o elevado teor de asfaltenos contribuem para a formação de emulsões água-em-óleo (A/O) altamente estáveis, dificultando a separação óleo/água e aumentando os custos de produção e transporte. Para reduzir a viscosidade, técnicas de diluição são comuns com solventes simples. Portanto, pouca pesquisa foi realizada sobre o impacto dos compostos aromáticos nas propriedades interfaciais e na estabilidade das emulsões, de solventes complexos, como o querosene. Neste estudo, investigou-se o efeito da segregação dos compostos aromáticos do querosene nas propriedades bulk e interfaciais e na estabilidade dos asfaltenos e das emulsões A/O. Além disso, foram analisadas as correlações desses efeitos com a desemulsificação química. Inicialmente, foram avaliadas as propriedades interfaciais de frações de surfactantes naturais, extraídas de um óleo pesado brasileiro, em relação à sua capacidade de estabilizar emulsões água-querosene. Os resultados indicaram que a estabilidade dessas emulsões decorre do efeito sinérgico entre as resinas e os asfaltenos, resultando na formação de filmes interfaciais mais flexíveis, que evitam ou retardam a coalescência das gotas. Entretanto, quando o querosene foi utilizado como diluente do óleo pesado (HO) na fase oleosa, observou-se a floculação e precipitação dos asfaltenos. Esses resultados foram correlacionados com a composição química de dois tipos de querosene: um composto apenas por saturados (K_{es}) e outro contendo 30% massa de compostos aromáticos (K_{eSA}). Verificou-se que a composição química dos querosenes afeta a estabilidade coloidal dos asfaltenos, a estabilidade da emulsão e as propriedades interfaciais. K_{eSA} apresentou maior solubilização e dispersão dos asfaltenos em comparação ao K_{es} . Além disso, a viscoelasticidade interfacial diminuiu quando o teor de querosene foi $\geq 30\%$ massa, indicando a formação de filmes interfaciais menos rígidos. Porém, o módulo de elasticidade nos sistemas contendo K_{eSA} aumentou gradualmente com o tempo, sugerindo uma melhor solubilidade dos asfaltenos e uma adsorção controlada pela difusão facilitada na interface. A concentração de aromáticos do solvente (K_{eSA}) mantém a estabilidade do filme interfacial durante a diluição de HO, compensando assim a perda de asfaltenos com o aumento do teor de querosene na fase óleo. Os resultados também destacaram o papel crucial da aromaticidade do querosene na quebra das emulsões A/O contendo 20% massa de Ke na fase oleosa. Diferentes desemulsificantes químicos, comumente utilizados como bases para desemulsificantes comerciais, bem como compostos modelo, foram testados. K_{eSA} apresentou maior robustez e resistência à quebra das emulsões. Esse efeito decorre da segregação interfacial dos compostos aromáticos do querosene. Esses resultados enfatizam a importância da composição química do querosene quando é usado na diluição de óleos pesados, o qual tem efeito significativo na estabilidade e quebra das emulsões A/O.

Palavras-chave

Aromáticos; querosene; diluição; óleo pesado; propriedades interfaciais; emulsões

Abstract

Daza-Barranco, Lina Mercedes; Pérez-Gramatges, Aurora (Advisor); Pinto Duncke, Angela Camila (Co-advisor). **Effect of kerosene on interfacial properties and emulsion stability of a Brazilian heavy oil**. Rio de Janeiro, 2023. 152 p. Doctoral Thesis - Chemistry Department, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro.

The high viscosity of heavy oils and the high content of asphaltenes contribute to the formation of highly stable water-in-heavy oil (W/O) emulsions, making oil/water separation difficult and increasing production and transportation costs. To reduce viscosity, dilution techniques with simple solvents are common. Therefore, slight research has been conducted on the impact of aromatic compounds on interfacial properties and emulsion stability from complex solvents, such as kerosene. In this study, we investigated the effect of segregation of aromatic compounds in kerosene on the bulk and interfacial properties and stability of asphaltenes and W/O emulsions. Furthermore, we analyzed the correlations of these effects with chemical demulsification. Initially, we evaluated the interfacial properties of natural surfactants fractions extracted from Brazilian heavy oil regarding their ability to stabilize water-kerosene emulsions. The results indicated that the stability of these emulsions was related to the synergistic effect between resins and asphaltenes, resulting in the formation of more flexible interfacial films that prevent or delay the coalescence of the droplets. However, when kerosene was used as diluent of heavy oil (HO) in the oil phase, flocculation and precipitation of asphaltenes were observed. These results were correlated with the chemical composition of two kerosene types: one composed only of saturates (K_{ES}) and another containing saturates and 30% wt. of aromatic compounds (K_{ESA}). It was found that the chemical composition of the kerosene affects the colloidal asphaltenes stability, emulsion stability, and interfacial properties. K_{ESA} showed greater solubilization and dispersion of asphaltenes compared to K_{ES} . Additionally, interfacial viscoelasticity decreased when the kerosene content was ≥ 30 wt.%, indicating the formation of less rigid interfacial films. However, the interfacial elastic modulus in systems containing K_{ESA} gradually increased over time, suggesting better solubility of asphaltenes and diffusion-controlled adsorption at the interface. The concentration of solvent aromatics (K_{ESA}) maintains interfacial film stability during HO dilution, thus compensating for the loss of asphaltenes with increasing kerosene content in the oil phase. The results also revealed the crucial role of kerosene's aromaticity in the breaking of W/O emulsions containing 20 wt.% of kerosene in the oil phase. Various chemical demulsifiers commonly used as bases for commercial demulsifiers, as well as model compounds, were tested. The presence of K_{ESA} exhibited greater robustness and resistance to emulsion breaking. This effect was attributed to interfacial segregation of aromatic compounds from kerosene. These results emphasize the importance of kerosene's chemical composition when used for diluting heavy oils, as it has a significant effect on the stability and breaking of W/O emulsions, particularly in the case of the Brazilian heavy oil used in this study.

Keywords

Aromatics; kerosene; dilution; heavy oil; interfacial properties; emulsion

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	I
LISTA DE TABELAS	IV
LISTA DE NOMENCLATURA	V
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 OBJETIVOS DA PESQUISA	4
1.1.1 Objetivo Geral	4
1.1.2 Objetivos Específicos	4
1.2 ESTRUTURA DA TESE	5
2 FUNDAMENTOS TEÓRICO-METODOLÓGICOS E ASPECTOS HISTÓRICOS	7
2.1 PROPRIEDADES DOS ÓLEOS PESADOS E EMULSÕES A/O	7
2.2 PROPRIEDADES REOLÓGICAS E INTERFACIAIS	14
2.2.1 Propriedades reológicas	14
2.2.2 Propriedades Interfaciais	16
2.2.2.1 Tensão interfacial dinâmica	17
2.2.2.2 Viscoelasticidade dilatacional	18
2.2.2.3 Estudos nos filmes interfaciais	20
2.3 DESEMULSIFICAÇÃO QUÍMICA	28
3 EFEITO DAS FRAÇÕES EXTRAÍDAS DE ASFALTENOS E MALTENOS DE UM ÓLEO PESADO BRASILEIRO COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÕES A/O	32
3.1 MOTIVAÇÃO	32
3.2 MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.2.1 Materiais	35
3.2.2 Metodologia	35
3.2.2.1 Caracterização do óleo pesado brasileiro “HO”	36
3.2.2.2 Extração e caracterização das frações do HO	37
3.2.2.3 Propriedades interfaciais do HO e suas frações	38
3.2.2.4 Caracterização da emulsão do campo petrolífero “OF”	39
3.2.2.5 Estabilidade de emulsão A/O com cada fração extraída do HO....	41
3.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES	42
3.4 CONCLUSÃO PARCIAL	58
4 EFEITO DA AROMATICIDADE DO QUEROSENE COMO SOLVENTE NAS PROPRIEDADES BULK E INTERFACIAIS DO ÓLEO PESADO BRASILEIRO COM ALTO TEOR DE ASFALTENOS	60

4.1 MOTIVAÇÃO	60
4.2 MATERIAIS E MÉTODOS	64
4.2.1 Materiais.....	64
4.2.2 Metodologia.....	64
4.2.2.1 Caracterização química dos querosenes	65
4.2.2.2 Viscosidade e estabilidade dos asfaltenos na mistura HO/Ke.....	66
4.2.2.3 Propriedades interfaciais do SB/HO e SB/HO/Ke	67
4.2.2.4 Efeito do “Ke” na formação e estabilidade das emulsões A/O	67
4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	68
4.4 CONCLUSÃO PARCIAL.....	88
5 EFEITO DA AROMATICIDADE DO QUEROSENE USADO COMO SOLVENTE DE UM ÓLEO PESADO BRASILEIRO NA QUEBRA DAS EMULSÕES A/O	89
5.1 MOTIVAÇÃO	89
5.2 MATERIAIS E MÉTODOS	91
5.2.1 Materiais.....	91
5.2.2 Metodologia.....	92
5.2.2.1 Teste da garrafa	94
5.2.2.2 Ponto de nuvem dos desemulsificantes	95
5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	95
5.4 CONCLUSÃO PARCIAL.....	103
6 CONCLUSÕES	104
7 RECOMENDAÇÕES FUTURAS E PERSPECTIVAS	106
8 REFERÊNCIA	107
9 ANEXOS	133
9A ARTIGOS PUBLICADOS.....	133
9B PARTICIPAÇÃO DE EVENTOS	134

Lista de Figuras

Figura 1 Mecanismos de estabilização e desestabilização para emulsões A/O (A) Comportamento coloidal de surfactantes naturais na interface Adaptado da referência (SPIECKER; GAWRYS; KILPATRICK, 2003), e (B) principal mecanismo de quebra da emulsão. Adaptado da referência (COSTA et al., 2021).....	10
Figura 2 Diagrama do sistemas de medição reológica utilizando geometria de cilindros concêntricos e placas paralelas (A), curvas de fluxo em função da taxa de cisalhamento (B) Adaptado de (GALINDO-ROSALES, 2018)	15
Figura 3 Esquema da tensão interfacial dinâmica na interface água e óleo pelo método da gota. Adaptado de (TIMOUNAY et al., 2022)	18
Figura 4 Esquema da reologia interfacial dilatacional da gota principalmente o comportamento da viscoelasticidade na interface água e óleo. Adaptado da referência (MARQUEZ; FORGIARINI; SALAGER, 2019)	19
Figura 5 Representação esquemática da cuba de Langmuir. Adaptado da referência (GUZMÁN, 2022)	21
Figura 6 Isotermas de superfície-pressão com suas respectivas transições de fases. Adaptado da referência (FERREIRA et al., 2005)	23
Figura 7 Tratamento das micrografias obtidas nas emulsões A/O mediante o software ImageJ (FIJI)	40
Figura 8 Efeito da temperatura na viscosidade aparente do óleo pesado brasileiro, frequência de 1 Hz.....	43
Figura 9 (A) Aparência visual e esquema da matriz de cada fração e (B) morfologia das frações de asfaltenos. (AC5: fração de asfaltenos extraídos com n-pentano, AC7: fração de asfaltenos extraídos com n-heptano, MC5: fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano)	44
Figura 10 Tensão interfacial (IFT) do HO e frações de maltenos em salmoura sintética (SB) a 70 °C (HO: óleo pesado, MC5: fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano)	46

Figura 11 Isoterma de pressão na interface salmoura e vaselina (SB/VO) a $23,5 \pm 0,8$ °C: Filmes de óleo pesado, frações de asfaltenos e maltenos (HO: óleo pesado, AC5: fração de asfaltenos extraídos com n-pentano, AC7: fração de asfaltenos extraídos com n-heptano, MC5: fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano) 47

Figura 12 Módulo elástico de compressibilidade de cada fração na interface SB/VO a 23,5 °C, (A) filme HO e frações asfaltenos, (B) filme HO e frações maltenos (HO: óleo pesado, AC5: fração de asfaltenos extraídos com n-pentano, AC7: fração de asfaltenos extraídos com n-heptano, MC5: fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano) 51

Figura 13 Características de emulsões reais de campo de petróleo (A) micrografias ópticas, (B) parâmetros das emulsões..... 54

Figura 14 (A) Emulsões preparadas com cada fração extraída do HO, no logo após a preparação (t_0) e após 24 h (t_{24}), e após centrifugação; (B) micrografias de cada emulsão em t_0 e t_{24} e (C) diâmetro de Sauter e polidispersidade das emulsões 56

Figura 15 Efeito da diluição do óleo pesado (HO) com querosene na viscosidade a 25 °C, usando HO puro a 70 °C como referência (★), para 1 Hz (A); curva de fluxo de HO a 70 °C e misturas de: (B) HO/Kes e (C) HO/Kes_{SA} a 25 °C, para taxas de cisalhamento variando de 0,1 a 1000 s⁻¹ (Kes: querosene com compostos saturados, Kes_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos)..... 69

Figura 16 Caracterização dos querosenes (A) cromatogramas GC-MS do Kes, (B) cromatogramas GC-MS do Kes_{SA} e (C) espectros UV-Vis e aparência física (Kes: querosene com compostos saturados, Kes_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos) 71

Figura 17 Micrografias de campo claro (A) e luz polarizada (B) de óleo pesado (HO) com e sem diluição de querosene após 15 d (Kes: querosene com compostos saturados, Kes_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos) 73

Figura 18 (A) Resultados de teste da mancha “spot test” para determinar o início da floculação de asfaltenos em misturas de óleos com querosene de diferentes composições aromáticas, a 25 °C (imagens originais e tratadas). As fotografias foram tiradas 15 d, após do preparo das misturas de óleos e 5 min após espalhar as gotas no papel de filtro. (B) Relação saturados/asfaltenos nas misturas de óleos em diferentes teores de querosene (HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos saturados, Kes_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos) 75

Figura 19 Comparação do módulo elástico e viscoso para interface de SB e mistura de HO/Kes e HO/Kes_{SA} (A), módulo elástico ao longo do tempo de (B) SB e HO/Kes, e (C) SB e HO/Kes_{SA} a 25 °C (SB: salmoura sintética,

HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos saturados, Kes_A: querosene com compostos saturados e aromáticos) 79

Figura 20 Efeito da segregação de compostos aromáticos em querosene sobre IFT de sistemas SB/ciclohexano. (SB: salmoura sintética, Kes: querosene com compostos saturados, Kes_A: querosene com compostos saturados e aromáticos) 81

Figura 21 Efeito do tipo de querosene na formação das emulsões A/O compostas por 20% SB e 80% HO (a 70 °C) ou HO solubilizado com 10-50 % massa de Kes e Kes_A (a 25 °C). Estabilidade visual das emulsões após o preparo (A), curvas de fluxo das emulsões a taxas de cisalhamento variando de 0,1 a 1000 s⁻¹, indicando comportamento newtoniano para: (B) SB/HO e SB/HO/Kes, e (C) SB/HO e SB/HO/Kes_A. (SB: salmoura sintética; HO: óleo pesado; Kes: querosene com compostos saturados; Kes_A: querosene com compostos saturados e aromáticos) 83

Figura 22 Efeito da composição e teor de querosene para diluição de HO na estabilidade de emulsões A/O (A) após 24 h e (B) após a centrifugação (SB: salmoura sintética, HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos saturados, Kes_A: querosene com compostos saturados e aromáticos) 85

Figura 23 Teor de aromáticos da mistura com HO em função da adição de querosene (HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos saturados, Kes_A: querosene com compostos saturados e aromáticos) 87

Figura 24 Triagem de diferentes desemulsificantes (D1-D7) solubilizados em tolueno e 100 ppm adicionados na emulsão SB/HO (referência, a 70 °C) (SB: salmoura sintética, HO: óleo pesado) 96

Figura 25 Desempenho dos desemulsificantes D8 e D9 solubilizado em 2-propanol e adicionado nas emulsões SB/HO (70 °C) e SB/HO/Kes-20 (25 °C) mediante o teste de garrafa (A) desestabilização visual e (B) percentagem em volume de água liberada (SB: salmoura sintética, HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos saturados) 97

Figura 26 Efeito da concentração de cada desemulsificante solubilizado em 2-propanol e adicionado na emulsão SB/HO (70 °C), (A) desestabilização visual mediante teste de garrafa, (B) percentagem de água liberada para cada desemulsificante 99

Figura 27 Efeito da temperatura nos desemulsificantes D10-D12, em soluções aquosas de salmoura sintética (0,05 g L⁻¹ de SB) 100

Figura 28 Liberação de água de emulsões A/O de HO diluído com querosene (20% massa) após adição de (A) um desemulsificante comercial – D11, e (B) polímero EO/PO com monoetilenglicol - D12 (SB: salmoura sintética, HO: pesado petróleo, Kes: querosene com compostos saturados, Kes_A: querosene com compostos saturados e aromáticos) 101

Lista de Tabelas

Tabela 1 Propriedades reológicas e interfaciais em óleos pesados e frações extraídas do óleo. (R) propriedades reológicas, (I) propriedades interfaciais, (HO) óleo pesado, (Ke) querosene, (A) asfaltenos, (E) emulsões.....	27
Tabela 2 Alguns estudos de desemulsificação química para emulsões água em óleo pesado (A/O)	31
Tabela 3 Composição e propriedades físico-químicas da salmoura sintética (SB).....	35
Tabela 4 Características físico-químicas do óleo pesado brasileiro (HO).....	37
Tabela 5 Composição das fases de cada emulsão A/O	41
Tabela 6 Transições de fase e π_{\max} estimadas para cada fração (HO: óleo pesado, AC5: fração de asfaltenos extraídos com n-pentano, AC7: fração de asfaltenos extraídos com n-heptano, MC5: fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano).....	50
Tabela 7 Composição química dos querosenes	65
Tabela 8 Tensão interfacial (IFT) e viscoelasticidade (E) após 2,5 h na interface de SB e HO (a 70 °C) e sistemas SB e HO/Ke (a 25 °C) (SB: salmoura sintética, HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos, Kes _{SA} : querosene com compostos saturados e aromáticos)	77
Tabela 9 Viscosidade e diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) de emulsões A/O preparadas com misturas de óleo com querosene de diferentes teores aromáticos e salmoura sintética (a 25 °C). As medições foram realizadas imediatamente após a preparação para a viscosidade e após 24 h para o tamanho da gota. (HO: óleo pesado, SB: salmoura sintética, Kes: querosene com compostos saturados, Kes _{SA} : querosene com compostos saturados e aromáticos).....	84
Tabela 10 Diferentes tipos de desemulsificantes químicos para a quebra de emulsões A/O usados neste estudo.....	92
Tabela 11 Condições desemulsificantes para emulsões A/O	94

Lista de Nomenclatura

ΔA	diferença de área	(m)
A	área de superfície	(m ² mg ⁻¹)
AC5	asfaltenos extraídos com n-pentano	
AC7	asfaltenos extraídos com n-heptano	
AD/Ar	interface água deionizada e ar	
A/O	emulsão água-em-óleo	
API	Grau API	(°)
ASTM	American Society of Test and Materials	
b	inverso do raio da curvatura no ápice da gota	
Bo	fator de forma ou número de ligação	
C	concentração do surfactante	(mol L ⁻¹)
C5	n-pentano	
C7	n-heptano	
d_i	diâmetro de gotas e/ou partículas	(μm)
$D_{3,2}$	diâmetro de Sauter	(μm)
D1-D12	desemulsificantes químicos	
E_{Gibbs}	elasticidade superficial, ou elasticidade de Gibbs	(KJ mol ⁻¹)
E	viscoelasticidade em parâmetros interfaciais	(mN m ⁻¹)
E_0	módulo dilatacional	(mN m ⁻¹)
E'	módulo elástico dilatacional	(mN m ⁻¹)
E''	módulo viscoso dilatacional	(mN m ⁻¹)
EO	polímeros em bloco de óxido de etileno	
MC5	fração de maltenos extraídos com n-pentano	
MC7	fração de maltenos extraídos com n-heptano	
g	aceleração da gravidade	(m s ⁻²)
G	estado ou fase gasosa	
h	altura	(m)
HO	óleo pesado seco	

HO/Ke	mistura de óleo pesado e querosene como fase óleo	
IAT	índice de acidez total	(mg KOH g ⁻¹)
IFT	tensão interfacial	(mN m ⁻¹)
K	compressibilidade da monocamada	(mN m ⁻¹)
K'	inverso do módulo de compressibilidade	(mN m ⁻¹)
Ke	querosene	
Kes	querosene com compostos saturados	
KesA	querosene com compostos saturados e aromáticos	
L	estado ou fase líquida	
LE	fase líquido expandida	
LC	fase líquido condensada	
% massa	porcentagem peso-peso de uma solução	(%)
MEV	microscopia eletrônica de varredura	
n_i	número de gotas e/ou partículas	
N _A	número de Avogadro	(mol ⁻¹)
O/A	emulsões óleo-em-água	
OF	emulsão do campo petrolífero	
ΔP	diferença de pressão	(Pa)
P	pressão	(Pa)
PDI	índice de polidispersão	
PO	polímeros em bloco de óxido de propileno	
r	raio das gotas	(m)
R/A	relação resinas/asfaltenos	
R	constante dos gases	(J mol ⁻¹ ·K ⁻¹)
r ₁	raio de curvatura 1	(m)
r ₂	raio de curvatura 2	(m)
R _i	raio interno do cilindro concêntrico	(m)
R _o	raio externo do cilindro concêntrico	(m)
S	estado ou fase sólida	
SB	salmoura sintética	

SB/HO	emulsão apenas HO e SB a 70 °C ou interface salmoura sintética e óleo pesado	
SB/MC5	interface salmoura sintética e fração de maltenos extraído com n-pentano	
SB/MC7	interface salmoura sintética e fração de maltenos extraído com n-heptano	
SB/HO/Ke	emulsão de mistura de querosene e óleo pesado como fase óleo e salmoura sintética a 25 °C ou interface salmoura sintética e mistura HO/Ke	
SB/Kes/AC5	emulsões contendo asfaltenos extraído com n-pentano	
SB/Kes/AC7	emulsões contendo asfaltenos extraído com n-heptano	
SB/Kes/MC5	emulsões contendo maltenos extraído com n-pentano	
SB/Kes/MC7	emulsões contendo maltenos extraído com n-heptano	
SB/VO	interface salmoura sintética e óleo de vaselina	
t_0	tempo inicial	(h)
t_{24}	tempo após 24 h	(h)
T	temperatura absoluta	(K)
% vol	porcentagem de volume	(%)
V_t	velocidade de sedimentação	(m s ⁻¹)
VO	vaselina líquida	

Letras gregas

$d\varepsilon/dt$	taxa de variação da deformação ao longo do tempo	
ε	taxa de deformação	(s^{-1})
Γ	concentração interfacial em excesso de surfactante	($mmol\ m^{-2}$)
γ	tensão interfacial (IFT) ou superficial do líquido	($mN\ m^{-1}$)
γ_0	tensão superficial do meio adjacente (normalmente ar ou vácuo)	($mN\ m^{-1}$)
$\dot{\gamma}$	taxa de cisalhamento determinada pela velocidade de cisalhamento	(s^{-1})
η	viscosidade aparente da fase continua	($Pa\cdot s$)
π	pressão de superfície	($mN\ m^{-1}$)
$\Delta\rho$	diferença de densidade	($kg\ m^{-3}$)
$\bar{\sigma}_1$	média do desvio padrão	
τ	tensão de cisalhamento refere-se à distribuição de forças por unidade de área	($N\ m^{-2}$)
θ	ângulo de fase	

1

INTRODUÇÃO

A exploração e a produção de petróleo pesado (HO) no Brasil têm aumentado nos últimos anos. O HO tem características únicas em comparação com o petróleo convencional. Devido à sua alta viscosidade e alto teor asfaltenos (GUDALA; NAIYA; GOVINDARAJAN, 2021; JIN *et al.*, 2019; KUMAR; MAHTO, 2017). Quando o HO rico em surfactantes naturais se mistura com a água de formação ou injeção durante o processo de bombeamento, é comum a formação de emulsões água-em-óleo (A/O). Os asfaltenos são o principal componente que estabiliza as emulsões com HO, pois formam um filme interfacial rígido, viscoelástico e mecanicamente resistente que evita a coalescência das gotículas dispersas durante as colisões (AUFLEM, 2002). Essas moléculas de asfaltenos tendem a se auto-associar em baixas concentrações devido as interações π - π entre anéis aromáticos, formando agregados (HASSANZADEH; ABDOUSS, 2022). Assim mesmo, podem ocorrer interações por forças de van der Waals entre cadeias de alquila e cadeias de ciclo alquila (LEÓN *et al.*, 2000). Por outro lado, a presença de resinas presentes nas frações de maltenos no HO, favorece a solubilização dos asfaltenos e promove a rápida adsorção à interface, auxiliando na estabilização do filme interfacial (ALVES *et al.*, 2022b; LI *et al.*, 2002). Essas emulsões A/O representam uma dificuldade, pois podem prejudicar a eficiência dos processos de produção, transporte, refino, e a separação das fases (VARADARAJ; BRONS, 2012). A formação das emulsões também é influenciada por a temperatura do sistema. Ao aumentar a temperatura reduz a viscosidade do HO facilitando a fluidez e mistura entre as fases, pois o aquecimento leva à quebra das estruturas macromoleculares em monômeros presentes no óleo (YAGHI; AL-BEMANI, 2002). Outra forma de reduzir essa viscosidade é usando

métodos de diluição com solventes simples (tolueno, heptano), complexos (querosene) ou óleos leves (diesel). O querosene (Ke) é um solvente complexo derivado do petróleo composto por uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. As interações do Ke com as frações de surfactantes naturais podem mudar as propriedades interfaciais, influenciando na estabilidade das emulsões. Um dos desafios que surgem neste contexto é investigar essas interações devido à complexidade do sistema HO-Ke-salmoura. Compreender essas interações é essencial para melhorar a separação de fases e maximizar a eficiência da diluição de HO. Igualmente, é importante avaliar os efeitos da aromaticidade do Ke na estabilidade dos asfaltenos, propriedades reológicas e as propriedades interfaciais, que permitam correlacionar os fenômenos que ocorrem na formação, estabilidade e desestabilização das emulsões.

Essas emulsões podem ser desestabilizadas mediante a adição de desemulsificantes químicos que aumente a taxa de afinamento do filme interfacial e promovam a remoção dos surfactantes naturais presentes no filme (HAJIVAND; VAZIRI, 2015; KIRAN; ACOSTA, 2015; TAMBE; MUKUL, 1993; ZOLFAGHARI *et al.*, 2016). Os desemulsificantes devem ter uma rápida adsorção e difusão na interface, uma atividade de superfície maior do que as moléculas surfactantes originais do óleo e concentrações ideais (AL-SABAGH; KANDILE; EL-DIN, 2011). Por exemplo, os polímeros de blocos EO/PO podem ser usados para quebrar as emulsões A/O (HERNÁNDEZ *et al.*, 2016; PENSINI *et al.*, 2014; SÁNCHEZ-MINERO *et al.*, 2017), onde sua eficiência pode estar influenciada mediante a razão EO/PO. Quando há uma maior quantidade de óxido de etileno (EO) do que de óxido de propileno (PO), o polímero tende a ser mais hidrofílico (maior afinidade pela fase aquosa da emulsão), o que facilita a desestabilização e separação das fases (FENG *et al.*, 2010; WU *et al.*, 2005; ZAKI; ABDEL-RAOUF; ABDEL-AZIM, 1996). Uma forma de analisar a eficácia dos desemulsificantes químicos, é utilizando emulsões de baixa viscosidade à temperatura ambiente, usando solventes complexos como o querosene na diluição do HO. Essas

emulsões com mistura de HO e querosene podem simular as emulsões reais em altas temperaturas com propriedades interfaciais semelhantes. Porém, a aromaticidade do querosene pode influenciar na eficiência da quebra das emulsões, principalmente nas características interfaciais, incluindo a segregação interfacial, e contribuindo assim para a estabilidade das emulsões. Além disso, a aromaticidade do querosene aumenta a solubilidade dos asfaltenos e sua interação com as moléculas presentes na fase dispersa como a salmoura (SB). A concentração de íons aumenta com a presença de sais na fase aquosa, o que reduz a solubilidade dos compostos aromáticos e aumenta sua segregação na fase óleo. Além disso, os íons de sais podem interagir eletrostaticamente com os compostos aromáticos, alterando as propriedades de adsorção na interface. Assim, para entender os mecanismos que envolvem na estabilização ou na quebra de emulsões A/O, é necessário avaliar como a composição química do Ke afeta o processo. Portanto, a importância desta pesquisa é explicada nos objetivos gerais e específicos que se seguem.

1.1

Objetivos da Pesquisa

1.1.1

Objetivo Geral

Investigar o efeito do querosene como solvente complexo na diluição de óleo pesado brasileiro rico em asfaltenos e seu impacto na formação, estabilidade e desestabilização de emulsões água-em-óleo pesado, correlacionando com a estabilidade dos asfaltenos, propriedades interfaciais e comportamento reológico.

1.1.2

Objetivos Específicos

- Analisar o papel das frações de asfaltenos e maltenos presentes no óleo pesado brasileiro, em relação à atividade interfacial óleo/água e à estabilização de emulsões água-em-óleo;
- Investigar o efeito da composição química do querosene na estabilidade de asfaltenos, propriedades interfaciais e estabilidade de emulsões água-em-óleo;
- Avaliar como a aromaticidade do querosene influencia a quebra de emulsões água-em-óleo mediante o uso de desemulsificantes.

1.2

ESTRUTURA DA TESE

No Capítulo 1, é realizado um breve contexto da pesquisa, onde são apresentadas sua estrutura e seus objetivos.

No Capítulo 2, são abordados os fundamentos teóricos, que compreendem conceitos essenciais das técnicas utilizadas na pesquisa, bem como o estado da arte de estudos publicados que apoiam os tópicos fundamentais para a compreensão da tese. São exploradas propriedades, caracterização e estabilidade de emulsões A/O, propriedades reológicas e interfaciais, além dos princípios básicos de desemulsificação.

Os resultados da pesquisa foram divididos nos capítulos 3 a 5 e foi publicado em uma revista científica (**Anexos 9A**). Cada capítulo inicia com uma breve motivação específica e revisão da literatura, seguidas de informações detalhadas sobre o procedimento experimental, apresentação da análise dos resultados e conclusões parciais sobre o assunto. No Capítulo 3, são apresentados os resultados obtidos na formação e estabilização de emulsões A/O utilizando frações de asfaltenos e maltenos extraídas de HO brasileiro como surfactantes. São abordadas a caracterização do HO, extração e caracterização das frações de surfactantes naturais, análise das propriedades interfaciais e reológicas dos filmes formados por cada fração na interface salmoura sintética (SB) e vaselina líquida (VO), e formação e estabilidade das emulsões A/O utilizando cada fração extraída como estabilizante. No Capítulo 4, são apresentados os efeitos da aromaticidade do Ke como solvente complexo na formação e estabilidade das emulsões. São abordadas a caracterização química dos querosenes, propriedades reológicas da mistura Ke-HO, viscosidade e estabilidade coloidal dos asfaltenos em mistura Ke-HO, propriedades interfaciais das emulsões (SB/HO e SB/HO/Ke) e o efeito do Ke na formação e estabilidade das

emulsões A/O. No Capítulo 5, é apresentado o efeito da aromaticidade do Ke na desemulsificação de emulsões A/O, incluindo a seleção dos desemulsificantes químicos através do teste da garrafa, o efeito da temperatura e composição química dos desemulsificantes, e o efeito da aromaticidade do Ke na desemulsificação química.

Os capítulos 6 e 7 contêm as conclusões do trabalho realizado, bem como as direções para pesquisas futuras. Ao final, são apresentados as respectivas referências bibliográficas e anexos do presente trabalho.

2

FUNDAMENTOS TEÓRICO-METODOLÓGICOS E ASPECTOS HISTÓRICOS

Neste capítulo, são abordados os princípios teóricos e as abordagens metodológicas fundamentais para a compreensão desta pesquisa. Além disso, são discutidos os aspectos históricos de estudos publicados, juntamente com suas contribuições e lacunas mais relevantes, que são aplicáveis ao contexto atual desta pesquisa.

2.1

PROPRIEDADES DOS ÓLEOS PESADOS E EMULSÕES A/O

Os HO exibem uma matriz química complexa e apresentam diferentes características físico-químicas de acordo com as condições do reservatório (THOMAS, 2001). HO geralmente são de cor preto ou marrom escuro, com alta viscosidade (1.000 a 10.000 mPa.s), densidade (966 - 1.000 kg m⁻³), e baixo grau API (< 22) em comparação com o óleos leves que tendem a ser menos densos, viscosos, e de cor marrom mais clara (SPEIGHT, 2006). Os óleos podem ser classificados pelo o conteúdo de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) (ABDULREDHA; SITI ASLINA; LUQMAN, 2018; NEVES; DOS SANTOS; SANTOS, 2021). As frações mais pesadas conhecidas como asfaltenos estão constituídas principalmente de hidrocarbonetos aromáticos e anéis policondensados com cadeias laterais. Os asfaltenos apresentam uma ampla variedade de heteroátomos nos anéis e alta polaridade comparado com os outros compostos presentes no HO. Esses asfaltenos tendem a precipitar em n-alcenos como n-pentano (C5) e n-heptano (C7), e são solúveis em solventes aromáticos, como tolueno e benzeno (LIU *et al.*, 2019; SPIECKER; GAWRYS; KILPATRICK, 2003). Os maltenos (óleo remanescente sem asfaltenos) contêm moléculas que são ativas

interfacialmente, como as resinas e os ácidos naftênicos, bem como moléculas que não são ativas interfacialmente, como saturados e aromáticos. As resinas são moléculas não voláteis, solúveis em solventes aromáticos e insolúveis em propano. Essas moléculas apresentam semelhanças com os asfaltenos, mas possuem menor massa molar, menores teor de heteroátomos e uma relação H/C mais alta (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

Diversos modelos têm sido propostos para explicar o comportamento dos asfaltenos no óleo. Um deles é o modelo de auto associação de moléculas, baseado em interações fortes entre anéis aromáticos chamadas de interações π - π . Essas interações facilitam a formação de agregados moleculares de asfaltenos (ALTGELT; BODUSZYNSKI, 1994). Um modelo adicional envolve a associação de várias moléculas de asfaltenos para formar aglomerados de células unitárias (CHEN *et al.*, 2015; MULLINS *et al.*, 2012). Já no modelo das interações ácido-base de Brønsted, os asfaltenos por meio de pontes de hidrogênio tem interações entre as cadeias alquila/ciclo alquila com os heteroatomos. As áreas hidrofóbicas são formadas como resultado dessas interações (GRAY *et al.*, 2011). Os asfaltenos podem flocular, precipitar e/ou depositar em superfícies em condições específicas (mudanças de temperatura, pressão e composição química). Portanto compreender os mecanismos por trás desses processos é essencial para evitar problemas como obstrução do fluxo, redução da produção, aumento da pressão diferencial e danos aos equipamentos.

Na indústria do petróleo, emulsões em diferentes estágios do processo de produção são formadas quando os fluidos (óleo e água) se misturam à medida que passam pelas bombas e estabilizadas pelos surfactantes naturais presentes no HO (SJÖBLOM *et al.*, 2003). Emulsões são sistemas que se caracterizam por sua instabilidade termodinâmica, em que duas fases líquidas que são imiscíveis são dispersas homogeneamente devido à aplicação de energia. A instabilidade desses sistemas é causada por um aumento na energia de Gibbs e na área interfacial, o que leva a uma tendência de separação de fases. Diversos

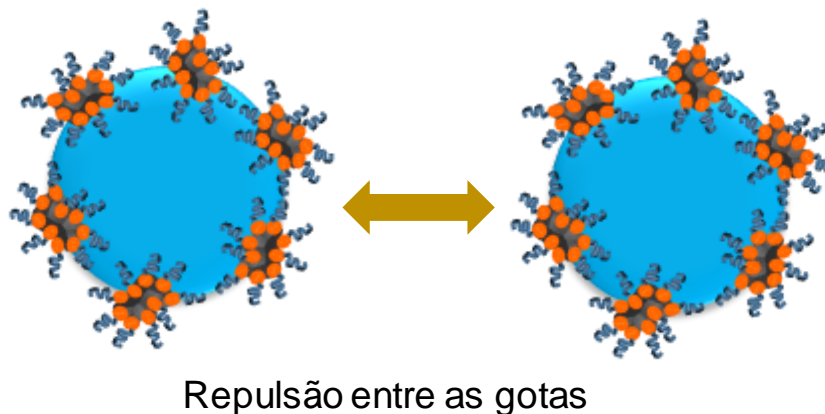
tipos de emulsões podem ser encontrados, cada um com suas próprias qualidades e problemas. Emulsão A/O é o tipo mais comum no setor de petróleo, em que o óleo funciona como fase contínua e a água funciona como fase dispersa (UMAR *et al.*, 2018). Essas emulsões são formadas durante a produção de óleo e podem ser difíceis de separar, levando a sérios problemas como aumento dos custos operacionais, produção e tratamento (ABED *et al.*, 2019; WONG; LIM; DOL, 2015). Tendo em vista que esta pesquisa aborda principalmente emulsões A/O, discutiremos alguns de seus aspectos mais relevantes. Devido às suas propriedades físico-químicas, como a viscosidade, as emulsões com HO geralmente são mais estáveis do que as emulsões com óleos leves. Entretanto, vários fatores influenciam na formação e estabilidade das emulsões, como a temperatura, pressão, composição das fases, energia aplicada, concentração e tipo de surfactante (FAKULTÄT *et al.*, 2009). Por exemplo, uma alteração no volume da fase dispersa pode aumentar a área interfacial, o que pode resultar na instabilidade das emulsões (FRANZOL; REZENDE, 2015; MA *et al.*, 2021). A estabilização das emulsões pode ser alcançada por meio da existência de moléculas anfifílicas, como asfaltenos e as resinas que se encontram presentes nos maltenos. Essas moléculas se adsorvem na interface reduzindo a tensão interfacial e formando um filme ao redor das gotas que retarda ou evita a separação das fases (FAKULTÄT *et al.*, 2009; SALAGER; ANTON, 1991). A tensão interfacial se conhece como a força que atua por unidade de comprimento na interface de dois líquidos imiscíveis (BOUDH-HIR; MANSOORI, 1991). Essa força é responsável por resistir a qualquer deformação que possa ocorrer na interface e é calculada pela **Equação 1**. Onde Γ representa a concentração em excesso de surfactante (mmol m^{-2}), R é a constante dos gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (K), C é a concentração do surfactante (mol L^{-1}), e γ é a tensão interfacial (mN m^{-1}).

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{\delta\gamma}{\delta \ln C}$$

Equação 1

Os mecanismos de estabilização dessas emulsões podem ser por forças eletrostáticas, que atuam por meio da repulsão entre as gotículas, evitando sua coalescência e promovendo a estabilidade do sistema. Essa repulsão é resultado da interação entre as cargas elétricas presentes nas gotas, que impedem sua aproximação (SJÖBLOM *et al.*, 2003). A presença de agregados de asfaltenos no filme interfacial também pode desencadear uma barreira estérica que impede a coalescência das gotas (**Figura 1A**). Além disso, a estabilidade dessas emulsões também vai depender das propriedades reológicas e interfaciais, do tamanho das gotas, densidades das fases e da viscosidade da fase contínua.

(A)



(B)

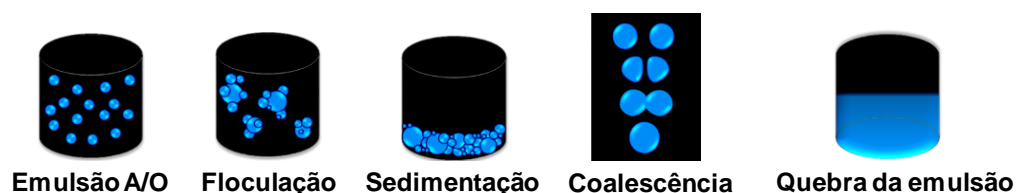


Figura 1 Mecanismos de estabilização e desestabilização para emulsões A/O (A) Comportamento coloidal de surfactantes naturais na interface Adaptado da referência (SPIECKER; GAWRYS; KILPATRICK, 2003), e (B) principal mecanismo de quebra da emulsão. Adaptado da referência (COSTA *et al.*, 2021)

Os mecanismos de desestabilização como floculação, cremeação, sedimentação, e coalescência das emulsões são apresentados na **Figura 1B**. Quando as gotas da fase dispersa se aproximam ou se aglomeram formando estruturas maiores em forma de flocos, se conhece como um fenômeno de floculação ("Flocculation of emulsions", 2016). Esse

processo pode levar à desestabilização e separação das fases. A floculação pode ser causada por diferentes fatores, como forças intermoleculares atrativas, instabilidades e variações nas condições físicas e químicas do sistema. No caso do cremeação e da sedimentação, que são fenômenos governados pela Lei de Stokes, relaciona-se o tamanho de uma esfera (partícula ou gota) com a velocidade de queda através de um fluido viscoso (SHIELDS; ELLIS; SAUNDERS, 2001; VAN DER TUUK OPEDAL *et al.*, 2011). Esses fenômenos ocorrem quando as fases dispersa e contínua começam a se separar devido a diferenças de densidade. A sedimentação ocorre quando as gotas da fase dispersa se depositam no fundo da emulsão devido à maior densidade em relação ao meio contínuo (FRISING; NOÏK; DALMAZZONE, 2006). A velocidade de sedimentação é calculada pela **Equação 2**, onde V_s é a velocidade de sedimentação (m s^{-1}), r é o raio das gotas (m), $\Delta\rho$ corresponde à diferença de densidade entre as fases (kg m^{-3}), g é a aceleração da gravidade (m s^{-2}) e η é a viscosidade da fase contínua ($\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$). Por outro lado, o cremeação é o processo em que as gotas da fase dispersa começam a migrar para a parte superior da emulsão, formando uma camada mais concentrada (GOULDBY *et al.*, 1991; ROBINS, 2000). Isso ocorre quando as gotículas são menos densas do que o meio contínuo, sendo influenciadas pela força da gravidade.

$$V_s = \frac{2r^2 g \Delta\rho}{9\eta}$$

Equação 2

Outro mecanismo de desestabilização é a coalescência. Esse fenômeno ocorre quando as forças atrativas entre as gotas são maiores do que as forças de repulsão, promovendo a formação de uma única gota (BOZZANO; DENTE, 2010). A coalescência tem três etapas principais: primeiro, as gotas se aproximam lentamente e são separadas por um filme da fase contínua. Em seguida, o filme se afina devido à drenagem do líquido devido a um gradiente de pressão capilar no filme. Como resultado, a área interfacial aumenta e as gotas são deformadas. Por fim, quando o

filme interfacial se rompe, as gotas se unem, o que resulta na separação de fases (CASE; NAGEL, 2008).

Além disso, a solubilidade dos asfaltenos em um dado solventes tem um impacto direto na formação de agregados, o que pode resultar em obstruções de dutos e problemas de operação no setor de petróleo. Diversas pesquisas examinaram como diferentes solventes resultaram na solubilidade dos asfaltenos (AMJAD-IRANAGH *et al.*, 2015; KUANG *et al.*, 2019; PAINTER; VEYTSMAN; YOUTCHEFF, 2015; WANG; BUCKLEY, 2003). A formação de agregados de asfaltenos em solventes parafínicos foi reportado por Wang e Buckley (2003). Porém, na presença de tolueno, esses agregados eram solubilizados. Os autores afirmaram que as resinas interagem com asfaltenos, o que favorece à estabilização dos asfaltenos. Outros pesquisadores procuraram entender as interações moleculares envolvidas e as condições em que ocorre a dissolução ou precipitação dos asfaltenos (ALIMOHAMMADI; ZENDEHBOUDI; JAMES, 2019; ANDERSEN; STENBY, 1996; JIAN; TANG, 2016; WU; PRAUSNITZ; FIROOZABADI, 2000), bem como identificar as condições termodinâmicas ideais para evitar a ocorrência de floculação e deposição dos asfaltenos (LEONTARITIS; MANSOORI, 1987; SHOUSHARI; ASADOLAHPOUR; MADANI, 2020; VICTOROV; FIROOZABADI, 1996).

Da mesma forma, várias investigações foram conduzidas sobre a interação entre os asfaltenos e a interface, abrangendo fatores como concentração, pH e características interfaciais que contribuem para a estabilização das emulsões (ACEVEDO *et al.*, 1993; GAFONOVA; YARRANTON, 2001; GONG *et al.*, 2020; JESTIN *et al.*, 2007; KABBACH; DOS SANTOS, 2018; ROCHA *et al.*, 2016; SHI *et al.*, 2017; SPIECKER *et al.*, 2003; SPIECKER; KILPATRICK, 2004; SPIECKER; GAWRYS; KILPATRICK, 2003; YARRANTON; HUSSEIN; MASLIYAH, 2000). Uma pesquisa foi iniciada por Yang e colaboradores (2004), que se concentraram na avaliação de subfrações de asfaltenos na estabilização das emulsões A/O. Eles enfatizaram que a solubilidade parcial dos asfaltenos em vários solventes foi fundamental na estabilidade das emulsões. Ao aprofundar esta investigação, Czarnecki *et al* (2012)

examinaram a agregação de asfaltenos e seu papel na estabilidade interfacial. Eles afirmaram que a capacidade de agregação dos asfaltenos na interface é importante para o mecanismo de estabilização. Portanto, Da Silva *et al* (2018) usaram microscopia ótica para avaliar a estabilidade e a homogeneidade das emulsões. Eles criaram emulsões com surfactantes naturais que permaneceram estáveis e uniformes mesmo após envelhecimento e aquecimento. No entanto, a adição de sais na fase aquosa promoveu instabilidade nas emulsões, impactando na estabilidade interfacial entre os asfaltenos e resinas.

Por outro lado, o efeito da polaridade das subfrações de asfaltenos na estabilidade das emulsões e nas propriedades interfaciais foram estudadas por Liu *et al* (2020). Sua pesquisa mostrou que as subfrações menos polares de asfaltenos tinham maior capacidade de adsorção na interface, o que levou a emulsões A/O a terem melhor estabilidade. No entanto, o estudo conduzido por Piroozian e colaboradores (2021), focaram na formação de emulsões A/O utilizando um óleo parafínico e óleo contendo asfaltenos. Eles perceberam que a presença de asfaltenos no óleo teve um impacto mais significativo na formação de emulsões do que o óleo parafínico. O aumento do teor de água na emulsão, especialmente quando estavam presentes asfaltenos, fez com que o volume e a viscosidade do óleo livre diminuíssem. Os autores reportaram uma maior estabilidade conforme a taxa de cisalhamento e a temperatura aumentavam. Por fim, He e seus colaboradores (2023) estudaram o impacto do aquecimento na dispersão e adsorção interfacial dos asfaltenos. Encontraram que aumentar a temperatura melhorava a emulsificação do óleo, o que levou a uma dispersão mais eficiente das moléculas de asfaltenos. Mas ressaltaram a possibilidade de instabilidade do filme interfacial em temperaturas muito altas. Com base nesses estudos pode-se concluir que a formação e estabilidade desses sistemas variam de acordo as condições que se encontram como anteriormente foi discutido como composição química, fase óleo, fase aquosa, condições externas, entre outros. Portanto, nota-se a importância de compreender

tanto as propriedades bulk como interfaciais das emulsões, para propor soluções factíveis e eficazes aos problemas industriais e acadêmicos.

2.2

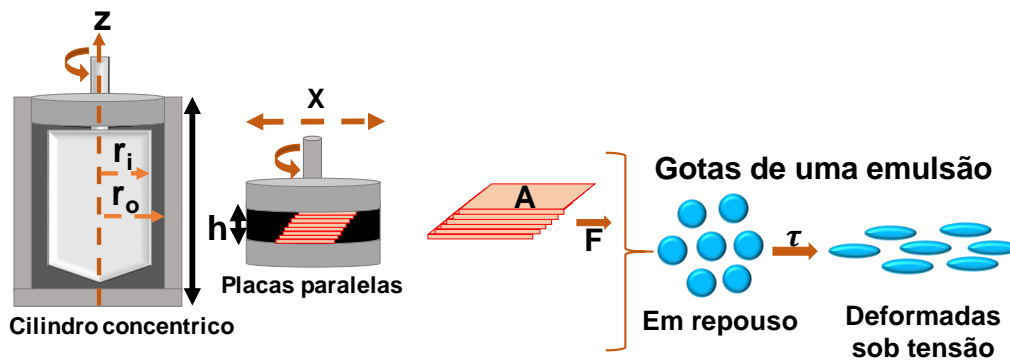
PROPRIEDADES REOLÓGICAS E INTERFACIAIS

2.2.1

Propriedades reológicas

As propriedades reológicas do HO desempenham um papel importante na caracterização do seu comportamento mediante a aplicação de tensões e deformações. A medição das propriedades reológicas é geralmente realizada utilizando instrumentos chamados reômetros, projetados para analisar o comportamento de fluxo de materiais (**Figura 2A**). Essas medições envolvem a aplicação de uma taxa de cisalhamento controlada ao material, enquanto a tensão de cisalhamento resultante é medida simultaneamente. Com base nesses dados, é possível obter informações sobre as propriedades reológicas do material em questão. A curva de fluxo em medidas reológicas pode ser obtida utilizando diferentes geometrias; a escolha da geometria depende das características do material e dos objetivos da análise (**Figura 2A**). Enquanto o sistema de placas paralelas é geralmente usado para fluidos viscosos, géis, sólidos e polímeros, o de sistema cilíndricos concêntricos funciona bem para fluidos de baixa viscosidade. A viscosidade é uma medida da resistência interna do fluido ao fluxo causada pelo atrito interno (WANG; HECK; LI, 2007). No caso do HO, a viscosidade costuma ser alta, o que significa que o fluido tem uma resistência elevada ao escoamento. Esse parâmetro pode ser avaliado por meio da curva de fluxo, que relaciona a taxa de cisalhamento aplicada ao fluido com a tensão de cisalhamento resultante. A presença de frações pesadas, como asfaltenos e resinas, e o tamanho das gotas dispersas na fase contínua desempenham um papel importante na viscosidade do fluido (ARGILLIER *et al.*, 2001; GHANAVATI; SHOJAEI; S. A., 2013).

(A)



(B)

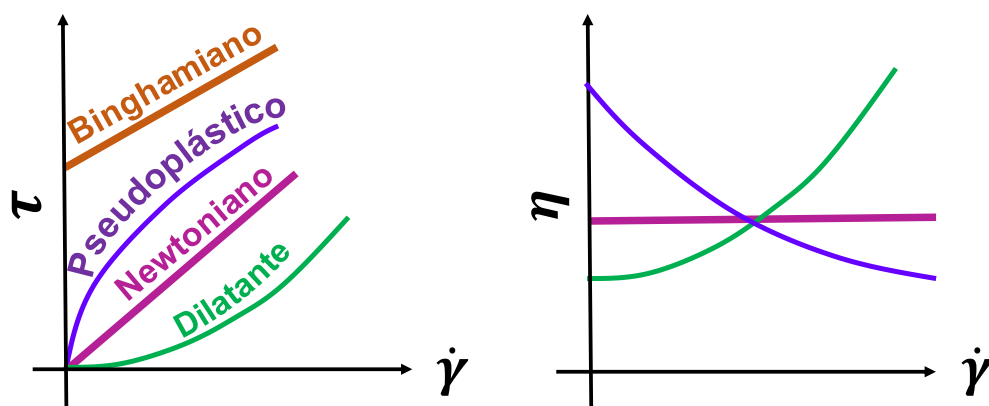


Figura 2 Diagrama do sistemas de medição reológica utilizando geometria de cilindros concêntricos e placas paralelas (A), curvas de fluxo em função da taxa de cisalhamento (B) Adaptado de (GALINDO-ROSALES, 2018)

A tensão de cisalhamento é diretamente proporcional ao gradiente de velocidade e calculada usando a **Equação 3**, na qual η é a viscosidade do fluido (Pa·s), τ é a tensão de cisalhamento correspondente à distribuição de forças por unidade de área (N m^{-2}), $\dot{\gamma}$ é a taxa de cisalhamento, determinada pela velocidade por intervalo de cisalhamento (s^{-1}).

$$\tau = \eta(\dot{\gamma})$$

Equação 3

Na curva de fluxo (**Figura 2B**, imagem à esquerda), a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) é representada no eixo horizontal como sendo a taxa de deformação ou mudança da velocidade do fluido em relação a uma superfície adjacente. A tensão de cisalhamento (τ), é a resistência do

fluido ao cisalhamento representada no eixo vertical. A análise do comportamento reológico de um fluido pode ser realizada ao examinar os perfis da curva de fluxo. Em um perfil newtoniano, observa-se uma relação linear entre a taxa de cisalhamento e a tensão de cisalhamento (DERKACH, 2009). Neste comportamento a viscosidade do fluido permanece constante, independentemente da taxa de cisalhamento aplicada. Por outro lado, a curva também pode apresentar uma inclinação variável, sendo classificado como não-newtoniano, i.e., indicando uma resposta não linear do fluido ao cisalhamento.

A **Figura 2B** mostra os distintos tipos de comportamentos não-newtonianos, como o pseudoplástico (η diminui com o aumento da $\dot{\gamma}$), dilatante (η aumenta com o acréscimo da $\dot{\gamma}$) e tixotrópico (η diminui ao longo do tempo sob $\dot{\gamma}$ constante) (DERKACH, 2009; ROMOSCANU *et al.*, 2003; SCHOWALTER; CHAFFEY; BRENNER, 1968). É comum apresentar o comportamento do fluxo de um fluido, incluindo os HO, por meio de uma curva de viscosidade versus taxa de cisalhamento (**Figura 2B**, imagem à direita). Em baixas taxas de cisalhamento, os HO podem se comportar de forma viscosa, semelhante a fluidos newtonianos, onde a viscosidade aparente é relativamente constante. À medida que a taxa de cisalhamento aumenta, a viscosidade aparente tende a diminuir gradualmente, indicando um comportamento pseudoplástico (ZHANG; LIU, 2008). A presença de componentes complexos, como asfaltenos e resinas, também pode influenciar o comportamento reológico dos óleos pesados. Portanto, é importante considerar outras propriedades como temperatura, composição química e histórico de cisalhamento para uma descrição mais abrangente do comportamento reológico.

2.2.2

Propriedades Interfaciais

As propriedades interfaciais do HO, especialmente a presença de asfaltenos, têm um impacto significativo na estabilidade das emulsões. Os asfaltenos adsorvem na interface, formando filmes elásticos ao redor das gotas estabilizando a emulsão e impedindo a coalescência. Desse modo,

compreender as propriedades dos asfaltenos e sua interação com a interface é importante para desenvolver estratégias eficientes de estabilização e desemulsificação das emulsões com óleos pesados.

2.2.2.1 Tensão interfacial dinâmica

A tensão interfacial (IFT, γ) é o trabalho ($W = \gamma \cdot \Delta A$) necessário para aumentar o tamanho da interface entre duas fases próximas que não se misturam totalmente uma com a outra. A IFT pode ser medida por meio do método do anel/du Noüy, ou placa de Wilhelmy (BAGALKOT; HAMOUDA; ISDAHL, 2018). A tensão interfacial dinâmica é a variação da tensão interfacial ao longo do tempo durante a deformação da interface (HEZAVE *et al.*, 2013; VAN HUNSEL; JOOS, 1989). Geralmente, tensão interfacial dinâmica é determinada por meio do método da gota. A gota pode ser pendente, onde o fluido de maior densidade está contido em uma seringa e a gota fica pendurada na extremidade de uma agulha ou capilar, ou gota ascendente, onde o fluido de menor densidade é colocado na agulha e a gota se move para cima, ascendendo no líquido de maior densidade, como no caso de óleo na água. A equação de Young-Laplace é usada para calcular a IFT. Esta equação relaciona a diferença de pressão entre os lados da interface líquida com a tensão superficial e os raios de curvatura da interface, como mostrado na **Figura 3**. Essa equação é expressa como $\Delta P = \gamma (1/r_1 + 1/r_2)$, onde ΔP é a diferença de pressão (em Pa), γ é a tensão interfacial (em mN m^{-1}) e r_1 e r_2 são os raios de curvatura principais (em m).

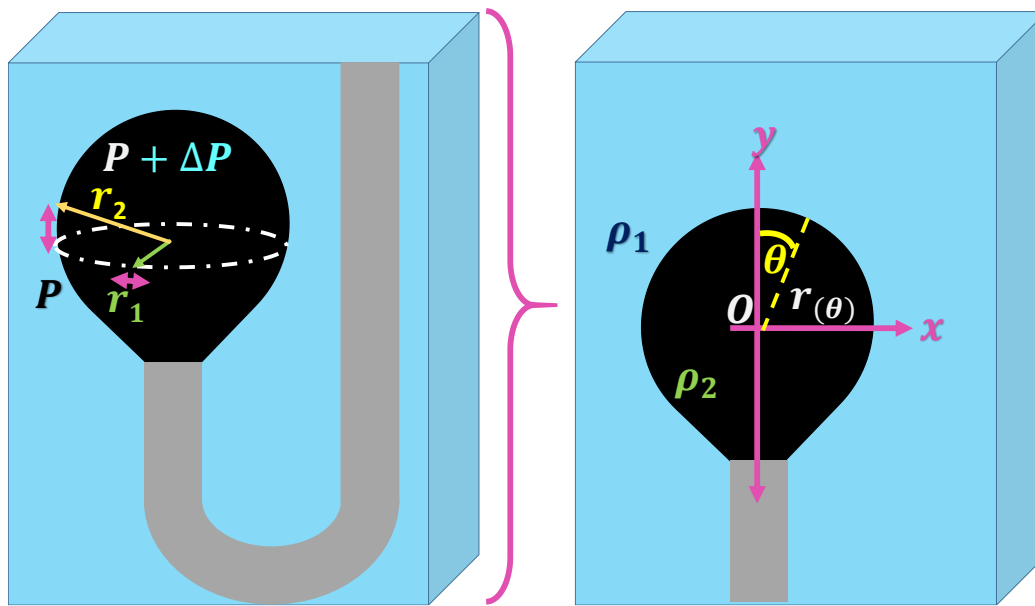


Figura 3 Esquema da tensão interfacial dinâmica na interface água e óleo pelo método da gota. Adaptado de (TIMOUNAY *et al.*, 2022)

O formato da gota depende do fator de forma ou número de ligação (Bo), que é um parâmetro adimensional utilizado para descrever a relação entre a tensão interfacial (γ), a diferença de densidade ($\Delta\rho$), a gravidade (g) e o inverso do raio da curvatura no ápice da gota (b) (HUTIN, 2019). Esse parâmetro é calculado pela **Equação 4**. Quando o número de ligação é muito baixo ($Bo \ll 1$), a influência da gravidade é dominante e a gota tende a se estender e adotar uma forma alongada. Por outro lado, quando o número de ligação é muito alto ($Bo \gg 1$), a tensão interfacial é dominante e a gota tende a assumir uma forma mais esférica.

$$B_o = \frac{g\Delta\rho}{\gamma b^2}$$

Equação 4

2.2.2.2 Viscoelasticidade dilatacional

Para compreender a viscoelasticidade é importante investigar as características dinâmicas do filme formado pelos surfactantes naturais. A reologia interfacial dilatacional é uma técnica utilizada para estudar essas propriedades, envolvendo a deformação controlada das gotas entre dois líquidos imiscíveis (MORAIS *et al.*, 2017). Equipamentos como o tensiômetro de gota (goniômetro) são empregados nesse processo, permitindo controlar a taxa de deformação das gotas e medir a tensão

interfacial durante o processo de dilatação. Através do princípio da capilaridade, a área superficial das gotas pode ser aumentada ou diminuída, facilitando a análise das propriedades reológicas interfaciais (**Figura 4**).

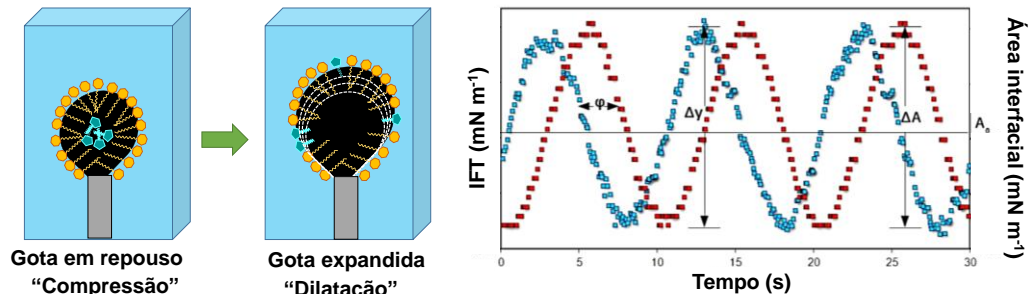


Figura 4 Esquema da reologia interfacial dilatacional da gota principalmente o comportamento da viscoelasticidade na interface água e óleo. Adaptado da referência (MARQUEZ; FORGIARINI; SALAGER, 2019)

O equipamento possui uma microseringa acoplada, permitindo o controle do tamanho da gota e da frequência de oscilação (0,01 a 20,00 Hz). Ao variar a frequência, é possível investigar o comportamento do filme interfacial em diferentes taxas de deformação, fornecendo informações sobre suas propriedades em diversas condições (PAVINATTO, 2010). Além disso, o percentual de amplitude de oscilação pode ser ajustado para determinar como o filme interfacial responde a diferentes níveis de deformação. Durante a expansão da gota, as moléculas anfifílicas se adsorvem na interface, formando um filme interfacial devido às interações com as moléculas dos líquidos imiscíveis. Já durante a compressão, essas moléculas tendem a ser dessorvidas da interface e retornar ao meio dispersante. A elasticidade superficial também conhecida como elasticidade de Gibbs ($E_{\text{Gibbs}} = -d\gamma/d\ln\Gamma$), é uma medida da capacidade do filme interfacial em resistir à deformação que ocorre durante o processo de dilatação, onde $d\gamma$ é a variação da tensão interfacial e Γ é a concentração superficial do surfactante (JOOS; PETROV; FANG, 1996; LUCASSEN-REYNDERS; CAGNA; LUCASSEN, 2001). A viscoelasticidade (E) do filme interfacial é determinada pela variação da tensão interfacial (γ) em relação ao logaritmo da área interfacial (A) (QUINTERO *et al.*, 2009), como mostra a **Equação 5**.

$$E = \frac{d\gamma}{d\ln A}$$

Equação 5

Essa viscoelasticidade é composta pelo módulo viscoso ou dissipador de energia (parte imaginária, E'' em mN m^{-1}) e pelo módulo elástico ou armazenamento de energia (parte real, E' em mN m^{-1}) (OTSUBO; PRUD'HOMME, 1994). Ambos os módulos podem ser calculados usando as **Equação 6-8**, onde θ é o ângulo de fase e indica a defasagem entre a tensão aplicada e a deformação resultante no material.

$$E = E' + iE''$$

Equação 6

$$E' = |E| \cos(\theta)$$

Equação 7

$$E'' = i |E| \sin(\theta)$$

Equação 8

2.2.2.3 Estudos nos filmes interfaciais

Outra forma de avaliar o filme interfacial é por meio da balança ou cuba de Langmuir. Essa é uma técnica que permite estudar os filmes interfaciais do óleo pesado em interface líquido-ar ou líquido-líquido. Na cuba de Langmuir, uma alíquota do HO ou frações do óleo é cuidadosamente espalhada na superfície de uma subfase líquida, como água ou um solvente orgânico adequado (LOBATO *et al.*, 2007; NEVES; DOS SANTOS; SANTOS, 2021; ZHANG *et al.*, 2003a). A fração de surfactante forma um filme na interface composta por uma única camada de moléculas (SPIECKER; KILPATRICK, 2004). A técnica permite controlar a área superficial do filme através do movimento da barreira móvel da cuba, que comprime ou expande a área do filme interfacial. A cuba mede a tensão em função da área e a partir dela se determina a pressão de superfície (π). A orientação das moléculas na interface (ar/água ou óleo/água) é determinada pela natureza do surfactante, onde a cabeça polar se posiciona para a fase aquosa e a cadeia carbônica para a fase ar ou oleosa. Quando as moléculas estão dispersas e são insolúveis nas fases bulk, o filme interfacial é conhecido como monocamada de Langmuir (SOUZA *et al.*, 2022).

A cuba de Langmuir é composta por uma subfase aquosa, barreiras móveis e uma balança elétrica conectada a uma placa de Wilhelmy (**Figura 5**). A balança é usada para medir a tensão superficial e a pressão de superfície. A placa de Wilhelmy é geralmente feita de material inerte, como platina ou teflon, e são posicionadas na interface para medir as forças de tração exercidas pelo filme interfacial. Para formar um filme de Langmuir é importante ter um solvente volátil e moléculas hidrofóbicas (LOBATO; PEDROSA; LAGO, 2014; MOZES *et al.*, 2018). O solvente volátil é utilizado para dissolver os surfactantes e criar uma solução que pode ser espalhada na superfície da subfase aquosa com uma micro seringa (HUSSAIN, 2009).

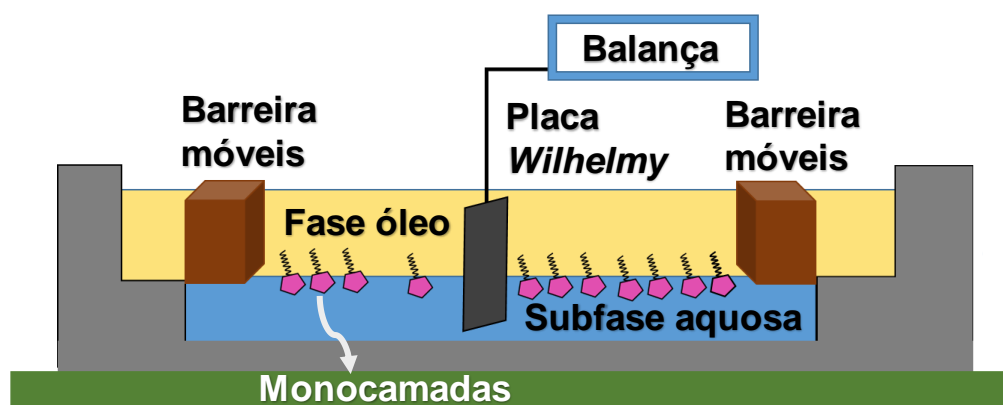


Figura 5 Representação esquemática da cuba de Langmuir. Adaptado da referência (GUZMÁN, 2022)

Existem diferentes métodos de adição de surfactantes, incluindo a injeção direta, o método de adsorção e o método de dispersão (FAJARDO-ROJAS *et al.*, 2021; LOBATO, *et al.*, 2017). Na injeção direta o surfactante é injetado diretamente na interface entre as fases, como a interface ar/água ou óleo/água. Isso pode ser feito usando uma seringa ou microinjetor para controlar a quantidade de surfactante adicionado. O surfactante se espalha na interface devido às forças adesivas entre as moléculas do surfactante e a superfície da fase aquosa. No método de adsorção uma solução contendo surfactante é preparada e colocada em contato com a fase aquosa ou oleosa. O surfactante adsorve na interface por ação das forças adesivas. Esse método permite um controle mais gradual e uniforme da concentração do surfactante na interface. Já no

método de dispersão o surfactante é disperso em uma fase contínua e a mistura é agitada ou sonicada. Em seguida, a fase dispersa é colocada em contato com a fase aquosa ou oleosa, permitindo que o surfactante se adsorva na interface. A escolha do método de adição é crucial e depende do sistema em estudo para obter resultados confiáveis e consistentes. Esses resultados permitirão investigar propriedades físico-químicas das monocamadas, como isoterma de pressão-superfície, área por molécula, estabilidade da interface e interações entre moléculas de surfactante.

A isoterma de superfície-pressão é uma representação gráfica que descreve a relação entre a pressão superficial (π) e a área superficial (A) de um filme ou monocamada na interface (**Figura 6**) (ALICKE *et al.*, 2020; MOHAMMED *et al.*, 1993). Isso permite estudar as propriedades de tensão superficial e comportamento de moléculas em uma interface. Nessa isoterma, a π é plotada no eixo vertical (geralmente em mN m^{-1} ou dyn cm^{-1}) e a área superficial é plotada no eixo horizontal (geralmente em cm^2 , $\text{m}^2 \text{mg}^{-1}$ ou \AA^2). A isoterma é construída medindo-se a pressão superficial do filme enquanto a área superficial é variada por meio da expansão ou compressão do filme movimentando as barreiras móveis. A diferença entre a tensão superficial do meio adjacente e a tensão superficial do líquido ou filme na interface permite determinar a pressão superficial (PARK; ADVINCULA, 2011). Essa pressão descreve a força que atua na interface por unidade de comprimento, e mede a energia necessária para aumentar a área superficial do líquido ou filme (SOUZA *et al.*, 2022), sendo calculada pela **Equação 9**, onde γ_0 é a tensão superficial da subfase sem surfactante (tensão da água em ar ou vácuo), e γ é a tensão do líquido com o surfactante.

$$\pi = \gamma_0 - \gamma$$

Equação 9

As transições de fase de cada filme estão relacionadas à área média ocupada por cada molécula e à natureza e força das interações moleculares (NEVES; DOS SANTOS; SANTOS, 2021). Ao comprimir a monocamada do filme de Langmuir, através do movimento das barreiras, ocorre uma alteração semelhante aos estados físicos da matéria. No

estado gasoso (G, **Figura 6**) a monocamada está pouco comprimida e as moléculas estão dispersas em áreas interfaciais maiores. Esse estado é caracterizado por uma baixa elasticidade e grande mobilidade molecular, devido à maior distância entre as moléculas adjacentes, elas apresentam interações fracas entre si, resultando em baixos valores de π (GAINES, 1966; ISHII, 1987; PETTY, 1996).

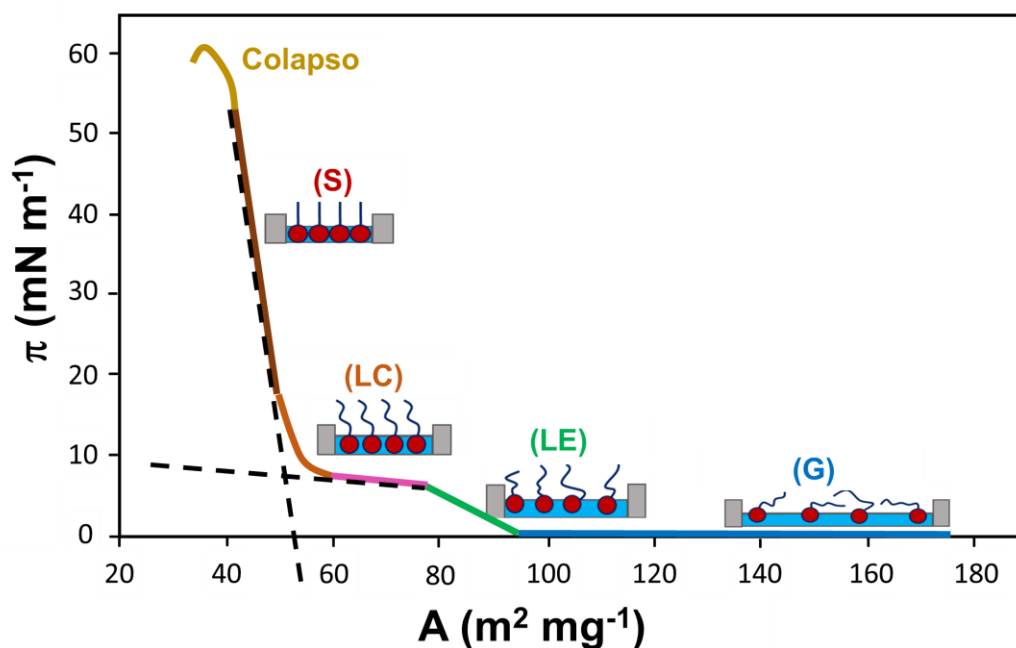


Figura 6 Isotermas de superfície-pressão com suas respectivas transições de fases. Adaptado da referência (FERREIRA *et al.*, 2005)

Na fase líquida (L, **Figura 6**) a monocamada está parcialmente comprimida e as moléculas estão mais próximas umas das outras, mas ainda possuem alguma mobilidade. A pressão superficial aumenta gradualmente com a diminuição da área, sendo caracterizada por uma maior fluidez. Além disso, podem existir dois tipos principais de fase líquida, a fase líquida expandida (LE) e a fase líquida condensada (LC) (GAINES, 1966; ISHII, 1987; PETTY, 1996). Na fase LE as moléculas de surfactante estão dispersas na subfase aquosa de forma mais solta e desorganizada. A área ocupada por cada molécula é maior e a pressão superficial é relativamente baixa. Nessa região, a compressão da monocamada resulta em um aumento gradual da pressão superficial, pois

as moléculas se aproximam um pouco mais uma das outras, mas ainda possuem certa mobilidade.

Enquanto na fase LC, as moléculas de surfactante estão mais próximas umas das outras e organizadas em uma estrutura mais compacta. A área ocupada por cada molécula é menor e a pressão superficial é relativamente alta. Nessa região, a compressão da monocamada resulta em um aumento significativo da pressão superficial, pois as moléculas se aproximam ainda mais e se empacotam de forma mais ordenada. Além disso, pode haver a coexistência de fases LE-LC, identificada por uma diminuição acentuada na inclinação da curva de pressão superficial versus área (GAINES, 1966; ISHII, 1987; PETTY, 1996).

Na fase sólida (S, **Figura 6**) a monocamada está comprimida e ordenada. As moléculas estão próximas umas das outras e organizadas em uma estrutura regular. A pressão superficial aumenta rapidamente com a diminuição da área. Esse estado é caracterizado por uma alta elasticidade e rigidez, devido às fortes forças intermoleculares da cadeia hidrofóbica, (GAINES, 1966; ISHII, 1987; PETTY, 1996). Portanto, uma compressão maior do filme pode levar ao colapso da monocamada (**Figura 6**), que é observada na isoterma como uma queda acentuada na pressão superficial após atingir um valor máximo. Isso ocorre quando a área da monocamada é reduzida a um valor crítico, levando a uma sobreposição significativa das moléculas e uma reorganização estrutural intensa. Essa diminuição abrupta ocorre devido às interações repulsivas entre as moléculas que se aproximam em uma área muito limitada, levando ao colapso da estrutura da monocamada (GAINES, 1966; ISHII, 1987; PETTY, 1996).

A compressibilidade da monocamada (K) pode ser determinada pela inclinação da curva π -A e está relacionada à resposta da monocamada a variações na pressão (PRADILLA *et al.*, 2016; ZHANG; XU; MASLIYAH, 2003). A inclinação da curva indica a facilidade com que a área da monocamada pode ser comprimida ou expandida em resposta a variações na pressão superficial. Esse módulo de compressão está

relacionado ao módulo dilatacional ($E_0 = \Gamma(d\pi/d\Gamma)_T$) em função da variação de adsorção do surfactante ($\Gamma = 1 \text{ NA}^{-1}$, N é o número de Avogadro), onde a adsorção de surfactante é inversamente proporcional à área da monocamada ($d \ln A = - d \ln \Gamma$). Portanto, K pode ser calculada por meio da **Equação 10**, onde A é a área da monocamada, $dA/d\pi$ é a variação da área da monocamada em relação à variação da pressão superficial (π).

$$K = -\frac{1}{A} \left(\frac{\delta A}{\delta \pi} \right)_T \quad \text{Equação 10}$$

Porém, quando as mudanças na pressão superficial em duas áreas diferentes são pequenas a compressibilidade da monocamada é determinada pelo inverso do módulo de compressibilidade e simbolizada como K' (**Equação 11**). Quando as isotermas π -A apresentam uma inclinação acentuada, o valor de K' é alto, indicando que o filme é rígido. Em contrapartida, quando as isotermas π -A são planas e têm uma inclinação mínima, o valor de K' é baixo, o que significa que essas isotermas são características de filmes fluidos e moles (PENSINI *et al.*, 2014).

$$K' = \frac{1}{K} = -A \left(\frac{\delta \pi}{\delta A} \right)_T \cong -\frac{\pi_1 - \pi_2}{\ln(A_1) - \ln(A_2)} \quad \text{Equação 11}$$

Como discutido anteriormente, as técnicas interfaciais do método de gota pendente ou balança de Langmuir são usados para medir propriedades elásticas dos filmes ou camadas monomoleculares. Em resumo, o método de gota pendente determina a elasticidade do filme sob oscilação da gota a partir da relação entre a pressão aplicada e a deformação observada. Já a balança de Langmuir determina a elasticidade da monocamada em equilíbrio a partir das variações de pressão superficial em função da área.

Por outro lado, na interface podem ocorrer fenômenos de segregação e agregação, onde compostos ou moléculas específicas tendem a se concentrar ou se reunir em determinadas regiões da interface. Essa segregação pode ser causada por variações nas propriedades físico-químicas dos componentes, como tamanho

molecular, polaridade ou solubilidade (SADEGHI *et al.*, 1989). As propriedades das emulsões, como a estabilidade, a viscosidade e a capacidade de formação de filmes, podem ser afetadas pela segregação interfacial. Por exemplo, interações π - π ou interações hidrofóbicas podem agregar moléculas aromáticas presentes no querosene usado como solvente. Esses agregados podem se concentrar na interface querosene-óleo pesado, formando um filme interfacial. A formação de agregados ou estruturas supramoleculares na interface entre as fases imiscíveis é chamada de agregação interfacial (ASKE; ORR; SJÖBLOM, 2002; PASQUARELLI; WASAN, 1981).

Esses agregados podem ser compostos por partículas coloidais, complexos macromoleculares ou moléculas por meio das interações específicas entre os componentes, como interações eletrostáticas, ligações de hidrogênio ou interações hidrofóbicas. As propriedades da interface, como a tensão interfacial, a estabilidade e a resistência à deformação, podem ser alteradas por esses agregados.

A segregação e agregação interfacial são fenômenos importantes a serem considerados no estudo e na formulação de sistemas emulsificados, uma vez que o entendimento desses processos pode ajudar a controlar e otimizar as propriedades das interfaces, visando maior estabilidade, homogeneidade e conhecimento dessas interações intermoleculares na interface. Portanto, alguns estudos relevantes da última década foram apresentados na **Tabela 1**, abordando pesquisas desenvolvidas principalmente nas propriedades bulk/interfaciais para HO que permitam a compreensão da formação e estabilização das emulsões A/O.

Tabela 1 Propriedades reológicas e interfaciais em óleos pesados e frações extraídas do óleo. (R) propriedades reológicas, (I) propriedades interfaciais, (HO) óleo pesado, (Ke) querosene, (A) asfaltenos, (E) emulsões

Método/ Material	Relevância	Referência
(I), (E) / (A), (Ke)	Resinas estabilizam emulsões O/A, enquanto os asfaltenos estabilizaram melhor emulsões A/O	(ZHANG <i>et al.</i> , 2016)
(I) / (A) em heptol	A pressão superficial e o módulo E' são dependentes da cobertura interfacial dos asfaltenos e solventes usados	(MORAIS <i>et al.</i> , 2017)
(I), (E) / (A) em tolueno	Adsorção dos asfaltenos na interface ocorre em três regimes: i) difusão controlada, ii) estágio de transição por impedimento estérico, e iii) adsorção de longo prazo.	(ZHANG <i>et al.</i> , 2018)
(R), (E) / (HO)	Óleos com $IAT < 1,3 \text{ mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ e relações asfalto/resina $> 0,2$ formaram emulsões instáveis. Emulsões estáveis o valor de η foi positivo e a viscosidade aparente média (η_{ap}) foi maior que zero.	(NETO <i>et al.</i> , 2019)
(I) / (A) em heptol	O coeficiente de difusão dos asfaltenos diminui à medida que a concentração aumenta e a alifaticidade do solvente diminui. A maior concentração de n-heptano aumenta a adsorção dos asfaltenos na interface, reduzindo a IFT e promovendo a emulsificação.	(MOHAMMADI; ZIRRAHI; HASSANZADEH, 2020)
(I), (R) / (A)	A cobertura superficial e o empacotamento de nanoagregados controlam as propriedades das monocamadas de asfaltenos. A rigidez e viscoelasticidade da interface aumentam com a cobertura. A formação de multicamadas também faz com que a interface seja mais forte e resistente à deformação.	(ALICKE <i>et al.</i> , 2020)
(R) / (HO)	O tratamento térmico e adição de aditivos podem mudar o comportamento reológico do HO. A viscosidade do óleo diminui com a temperatura, indicando uma mudança em seu comportamento reológico e reduzindo a tensão de cisalhamento. O método de diluição com solventes de hidrocarbonetos (20-30%) facilita a desidratação e evita quedas de pressão significativas e altas temperaturas.	(SOUAS; SAFRI; BENMOUNAH, 2021)
(R), (I), (E) / (A), (HO)	Composição, concentração, nível de oxidação, precipitação, emulsificação e tempo foram fatores que afetaram a reologia de sistemas com asfaltenos. <ul style="list-style-type: none"> Asfaltenos em interface tolueno e água, reduz a E_{Gibbs} e aumenta a tendência de emulsificação Asfaltenos em baixas concentrações melhoram as características mecânicas, térmicas e reológicas 	(MOUD, 2022)

2.3

DESEMULSIFICAÇÃO QUÍMICA

Na indústria do petróleo, diversos métodos são utilizados para a quebra de emulsões incluindo a desemulsificação química, a separação gravitacional, ajuste de pH, aplicação de campos eletrostáticos, pressurização e tratamentos térmicos, micro-ondas e radiação química (SALAGER *et al.*, 2022). Cada método tem suas vantagens e limitações, e a escolha do método mais adequado depende das características da emulsão e das necessidades operacionais. Em especial, desemulsificação química se destaca sendo o método mais comum (BORGES *et al.*, 2009; PEÑA; HIRASAKI; MILLER, 2005; RONDÓN *et al.*, 2008). Esse processo envolve a utilização de desemulsificantes que atuam acelerando a taxa de afinamento do filme interfacial, uma vez que são adsorvidos na interface das gotículas, deslocando os surfactantes naturais presentes e promovendo a quebra da emulsão (KANG *et al.*, 2006). Neste cenário, os desemulsificantes devem apresentar rápida adsorção na interface, capacidade de deslocar os surfactantes naturais e efetivamente quebrar o filme interfacial, promovendo, em um curto intervalo de tempo, a separação das fases (ABED *et al.*, 2019; EKOTT; AKPABIO, 2010; FAISAL; ALMOMANI, 2022; HAO *et al.*, 2016).

A escolha do desemulsificante adequado depende das características da emulsão, como o tipo de óleo e água presentes, e das condições operacionais específicas. Polímeros podem ser usados como desemulsificantes devido à capacidade de se adsorver nas gotículas de água. Esses polímeros têm afinidade tanto pela fase aquosa quanto pela fase oleosa, agindo como pontes entre as gotículas de água e promovendo a coalescência (HU *et al.*, 2018; PENSINI *et al.*, 2014; PRADILLA *et al.*, 2017). A estrutura química e a massa molecular desses polímeros podem afetar sua eficácia e seletividade. Estudos laboratoriais e testes em escala piloto são comumente realizados para avaliar a eficácia e a seletividade de diferentes desemulsificantes para uma determinada emulsão de HO. Sua eficiência e velocidade da desemulsificação dependem de vários fatores incluindo a estabilidade da emulsão, tipo e

concentração do desemulsificante, temperatura, tempo de residência, e agitação (IVANOVA; ALEXANDRIDIS; LINDMAN, 2001; KOKAL; ARAMCO, 2005). Além disso, a viscosidade da fase contínua da emulsão também desempenha um papel importante na solubilização, migração e adsorção dos desemulsificantes na interface (FENG *et al.*, 2022; RONDÓN *et al.*, 2006b). Portanto, é necessário considerar esses parâmetros para garantir uma desemulsificação eficaz.

Existem vários parâmetros que podem ser utilizados para avaliar a eficiência da desemulsificação de emulsões de petróleo, tais como a taxa de separação de água, teor de água residual presente no óleo, análise visual e de tamanho de gotas, tensão interfacial e teste de estabilidade. É importante ressaltar que a escolha dos parâmetros de avaliação depende das características específicas da emulsão e dos requisitos do processo. É comum realizar uma combinação de diferentes métodos de avaliação para obter uma visão abrangente da eficiência da desemulsificação. A separação das fases e o aumento do tamanho de gotas, dois indicativos de desestabilização da emulsão, podem ser avaliados facilmente por meio da observação visual e microscopia. A taxa de separação também deve ser considerada, pois permite calcular a velocidade com que a água é separada do óleo após da aplicação do desemulsificante.

Uma taxa de separação mais rápida indica uma desemulsificação mais eficaz. Por fim, a avaliação da tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa antes e depois da desemulsificação pode revelar a eficácia do desemulsificante na redução da estabilidade da emulsão. Sendo assim, determinar a concentração ótima de desemulsificante é um aspecto crucial para alcançar a eficiência desejada na desemulsificação de emulsões de petróleo. A concentração varia dependendo do tipo de desemulsificante utilizado, das características da emulsão e das condições operacionais. Geralmente, a concentração ótima de desemulsificante é determinada por meio de testes experimentais, onde diferentes concentrações são avaliadas para determinar a que proporciona a melhor separação de fases (HAJIVAND; VAZIRI, 2015; RAZI *et al.*, 2011).

Já para a avaliação da robustez na desemulsificação, é importante considerar a capacidade do desemulsificante de manter sua eficácia em diferentes condições operacionais como em uma faixa ampla de temperaturas, pressões, concentrações, pH e outras variáveis relevantes para o processo. Um desemulsificante robusto é capaz de manter seu desempenho mesmo diante de variações nas condições de operação (ALVARADO *et al.*, 2019). Por fim, a qualidade da água resultante da desemulsificação também é um fator importante a ser considerado. A água separada do óleo deve atender aos requisitos de qualidade exigidos pelas regulamentações ambientais e pelas especificações de reuso ou descarte. Isso pode incluir parâmetros como teor de óleo residual, concentração de compostos orgânicos, teor de sólidos suspensos, presença de contaminantes específicos, entre outros. A temperatura é um fator crítico para a estabilidade da emulsão e a eficácia da desemulsificação. Em algumas situações, o aumento da temperatura pode ajudar a reduzir a viscosidade do HO e promover a coalescência das gotículas de água.

Durante a desemulsificação de emulsões de HO, podem ocorrer problemas operacionais, como obstrução de equipamentos, formação de espuma, separação incompleta das fases ou necessidade de múltiplos estágios de tratamento. Esses problemas podem resultar em perda de produtividade, aumento de custos operacionais e impacto negativo na qualidade do HO desemulsificado. De fato, o estudo da desestabilização dessas emulsões tem sido uma área de interesse investigativa (ABDULREDHA; HUSSAIN; ABDULLAH, 2019; AL-SABAGH; BADAWI; A, 2007; AL-SABAGH; NASSER; ABD EL-HAMID, 2013; CENDEJAS *et al.*, 2013; GRENOBLE; TRABELSI, 2018; MARQUEZ *et al.*, 2019; ROODBARI *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2005; YUAN *et al.*, 2022). O estudo das propriedades interfaciais, como tensão interfacial e interações entre as moléculas, tem sido fundamental para identificar os fatores que influenciam a estabilidade das emulsões e para propor soluções eficazes. Algumas destas pesquisas desenvolvidas na última década são discutidas na **Tabela 2** e outros estudos são apresentadas no **Capítulo 5**.

Tabela 2 Alguns estudos de desemulsificação química para emulsões água em óleo pesado (A/O)

Condições de desemulsificação	Eficiência	Referência
Resinas de EO/PO (Mm de 3500 Da e relação 3:1), alquil fenol formaldeído e poliuretanos.	As resinas fenólicas promoveram a coalescência das gotículas com rápida separação de fases, enquanto os poliuretanos reticulados induziram a floculação.	(PEÑA; HIRASAKI; MILLER, 2005)
Os desemulsificantes compostos de acrilatos, álcool etoxilado, monoetilenoglicol, ácidos acrílicos e ureia, em concentração de 10 ppm e pH de 5,5 a 70 °C. O polietilenoglicol, SDS, propilenoglicol, dietilenoglicol, trietanolamina, TOMAC e Basorol em concentrações mais baixas de 5-10 ppm.	Maior eficiência (80-90%) para os desemulsificantes compostos de Basorol, ureia, TOMAC, trietanolamina, e álcool graxo etoxilato. A eficiência aumentou com o aumento da temperatura (80 °C), pH, concentração, e a presença de sal.	(HAJIVAND; VAZIRI, 2015)
Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80 e Tween 85, em concentrações de 300 a 900 ppm. a 70 °C.	Eficaz separação em concentrações inferiores a 700 ppm. A eficiência aumentou com o aumento do equilíbrio hidrofílico/lipofílico, sem produção de contra-íons em salmoura, o que não causam efeitos de corrosão.	(ROODBARI <i>et al.</i> , 2016)
Polímero de bloco EO-PO, peso molecular de 6145 g mol ⁻¹ e um teor de EO de 35% massa. O número de solubilidade relativa de 16,92.	98% de eficiência, com capacidade de alterar a interface entre os compostos do modelo de asfalto e a água.	(NIU <i>et al.</i> , 2019)
Polímeros tribloco (três monômeros) PEO-PPO-PEO de diferentes pesos moleculares, terpolímeros (ou multiblocos) acrílicos a 80 °C por 5 horas. As concentrações dos desemulsificantes (170 ppm, 500 ppm ou 1000 ppm) foram adicionadas ao HO não diluído.	Terpolímeros acrílicos mostrou maior taxa de coalescência (74%), que os polímeros tribloco, com remoção 100% de água em 30 minutos.	(LI <i>et al.</i> , 2023)

3

EFEITO DAS FRAÇÕES EXTRAÍDAS DE ASFALTENOS E MALTENOS DE UM ÓLEO PESADO BRASILEIRO COMO ESTABILIZANTE DE EMULSÕES A/O

Neste capítulo, foi realizada uma análise da formação e estabilização de emulsões A/O, utilizando as frações de asfaltenos e maltenos extraídos de um óleo pesado brasileiro como surfactantes. O estudo foi fundamentado nas propriedades físico-químicas, reológicas e interfaciais das frações de surfactantes. As variáveis analisadas compreenderam a composição química, tensão interfacial, transições de fase e módulo elástico de compressão tanto para o óleo pesado quanto para as frações de asfaltenos e maltenos. Essas propriedades foram relacionadas à formação e estabilidade das emulsões A/O.

3.1

MOTIVAÇÃO

A formação de emulsões A/O ocorre inevitavelmente durante a produção do óleo pesado. Estudos anteriores têm atribuído aos asfaltenos a principal responsabilidade pela estabilização das emulsões (CZARNECKI; TCHOUKOV; DABROS, 2012; HONSE; MANSUR; LUCAS, 2012; KHADIM; SARBAR, 1999; YANG; HAMZA; CZARNECKI, 2004; YARRANTON; HUSSEIN; MASLIYAH, 2000). Essas macromoléculas devido a seus anéis aromáticos polares permitem a formação de agregados, adsorvendo-se na interface e conferindo rigidez ao filme, o que retarda a coalescência das gotas e estabiliza as emulsões A/O (SIMON; SJÖBLOM; WEI, 2016; SJÖBLOM *et al.*, 2001). No entanto, outros compostos também apresentam atividade interfacial, como as resinas presentes na fração de maltenos. Esses compostos podem solubilizar os asfaltenos, aumentando sua velocidade de adsorção na

interface (ALVES *et al.*, 2022a; SULAIMON; ADEYEMI, 2018). Portanto, é importante analisar a influência das frações do HO nas propriedades reológicas interfaciais, e correlacioná-las com os fenômenos de emulsificação, a fim de otimizar as estratégias de quebra de emulsões. Os maltenos tendem a formar filmes menos rígidos e macios (DÍAZ; MONTES; GALÁN, 2007; LEBLANC; THYRION, 1989; LOBATO *et al.*, 2007; LOBATO; GÁMEZ; PEDROSA, 2021; LOBATO; PEDROSA; MO, 2009; MOHAMMED *et al.*, 1993; MOZES *et al.*, 2018; WANG *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2003b; ZHANG; XU; MASLIYAH, 2005).

Várias pesquisadores analisaram as propriedades interfaciais de asfaltenos e maltenos, a fim de compreender a estabilidade das emulsões A/O (CHEN *et al.*, 2022; HUA; ANGLE, 2013; LIN *et al.*, 2018; LOBATO *et al.*, 2007; LOBATO; PEDROSA; MO, 2009; SOLOVYEV *et al.*, 2006; VIEIRA *et al.*, 2009; YE *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2007; ZÚÑIGA-HINOJOSA *et al.*, 2022). Por exemplo; Leblanc e Thyron (1989) analisaram o comportamento das frações extraídas do óleo cru em interfaces água-ar e constataram a formação de monocamadas para os asfaltenos. Por outro lado, os efeitos das resinas e asfaltenos dissolvidos em solventes parafínicos e aromáticos na formação do filme interfacial foram investigados por Ese e colaboradores (1998). Ao contrário dos filmes moles formados por resinas, os filmes de asfaltenos eram mais rígidos e menos compressíveis. Essa rigidez dos filmes de asfaltenos aumentou com a alifaticidade do solvente, permitindo uma estabilização maior das emulsões. Assim, Tchoukov e colaboradores (2014) analisaram os efeitos da concentração de asfaltenos e maltenos na estabilização do filme interfacial e das emulsões A/O. Os autores notaram que as concentrações baixas de asfaltenos (0,5 - 2,0 g L⁻¹) permitem estabilizar o filme interfacial e as emulsões. Mas para manter o mesmo filme, os maltenos precisam de uma concentração 25 vezes maior. De acordo com sua concentração, os filmes de asfaltenos formam redes bidimensionais e tridimensionais. Estes filmes são resistentes e rígidos na interface líquido-líquido, devido aos fortes interações π - π entre as estruturas poliaromáticas condensadas presentes nesses compostos (NEVES; DOS

SANTOS; SANTOS, 2021). Ashoorian e colaboradores (2021) avaliaram a evolução das camadas de asfaltenos adsorvidas nas interfaces O/A, utilizando medidas de tensão interfacial dinâmica (IFT) e elasticidade dilatacional. Durante o estudo, foram observadas a formação de camadas multilamelares complexas na interface à medida que o processo de envelhecimento progredia. Os resultados também revelaram que o tempo de envelhecimento desempenha um papel fundamental na transição da camada adsorvida regular de asfaltenos para a formação de filmes rígidos complexos, sendo necessária uma concentração crítica superior a 1000 mg L⁻¹ na interface tolueno/água. Em concentrações mais baixas, a quantidade de asfaltenos não é suficiente para gerar os nanoagregados básicos essenciais à formação de filmes complexos.

De fato, embora haja estudos que avaliem a estabilidade das frações extraídas do óleo pesado em bulk (ALVES *et al.*, 2022a; HAMMAMI *et al.*, 1998; MORANTES; PERCEBOM; MEJÍA-OSPINO, 2019; PEREIRA *et al.*, 2007; PUNASE; HASCAKIR, 2017), ainda existe uma lacuna pouco explorada que permita estabelecer uma correlação direta entre a estabilidade do filme interfacial e a estabilização em bulk em sistemas que envolvam solventes complexos. Portanto; os estudos sobre o efeito das frações extraídas do HO na estabilidade das emulsões fornecem informações cruciais para entender a interação entre essas frações e a fase dispersa na emulsão. Isso é relevante para aplicações industriais que envolvem a produção, transporte e processamento de petróleo, onde a estabilidade das emulsões é de grande importância. Neste capítulo, o objetivo é compreender a estabilidade das emulsões A/O, estabelecendo correlações com as propriedades físico-químicas, reológicas e interfaciais do óleo pesado e suas frações de asfaltenos e maltenos. Para isso, foram obtidas as frações utilizando diferentes solventes para a extração: n-pentano (AC5) e n-heptano (AC7) para os asfaltenos, e suas respectivas frações de maltenos (MC5 e MC7). As propriedades interfaciais dessas frações foram avaliadas. O efeito de cada fração na estabilidade da emulsão foi avaliado considerando propriedades interfaciais, como tensão interfacial, transições de fase e módulo elástico de compressão. O

presente capítulo abrange os seguintes estudos: i) caracterização do HO; ii) extração e caracterização de subfrações de surfactantes naturais do HO; iii) análise das propriedades interfaciais e reológicas dos filmes formados por cada fração; iv) formação e estabilidade das emulsões A/O utilizando cada fração extraída do HO como estabilizante.

3.2

MATERIAIS E MÉTODOS

3.2.1

Materiais

A salmoura sintética (SB), vaselina líquida (VO), óleo pesado brasileiro (HO), emulsão do campo petrolífero (OF), querosene saturado (Kes), n-pentano, n-heptano, e clorofórmio.

3.2.2

Metodologia

SB (**Tabela 3**) foi preparada em água deionizada (AD com pH de 6,2 \pm 0,1 e tensão superficial de 71,5 \pm 0,1 mN m⁻¹ a 25 °C) e utilizada simulando a água de injeção/produção. Além disso, a SB foi utilizada como subfase na balança de Langmuir.

Tabela 3 Composição e propriedades físico-químicas da salmoura sintética (SB)

Concentração do sal (g L ⁻¹)	NaCl	CaCl ₂	MgCl ₂	KCl	SrCl ₂	Na ₂ SO ₄
	77,78	7,33	2,73	0,75	0,48	0,39
ρ (g cm⁻³)	1,055 \pm 0,002 a 25 °C		1,031 \pm 0,003 a 70 °C		γ (mN m⁻¹)	74,4 \pm 0,8 a 25 °C

VO (Labsynth, Brasil) com densidade de 0,85 \pm 0,03 g cm⁻³, foi usado como fase superior na balança de Langmuir. OF foi coletada em dois estágios de um campo brasileiro offshore e fornecida pela Equinor (Brasil). O HO era um óleo bruto seco fornecido pela Equinor, com teor desprezível de componentes voláteis, e foi utilizado sem nenhum tipo de pré-

tratamento. As frações de asfaltenos e maltenos foram extraídas utilizando n-pentano ou n-heptano e utilizadas como moléculas anfifílicas na balança de Langmuir. Cada filme (HO, asfaltenos e maltenos) foi solubilizado em clorofórmio (grau analítico, Qhemis, Brasil) para ser espalhado nas interfaces. Todos os sais, solventes e vaselina líquida eram de grau analítico, usados sem purificação adicional e adquiridos da Sigma-Aldrich e Labsynth, Brasil. As emulsões contendo cada fração de surfactantes naturais foram preparadas utilizando o querosene apenas hidrocarbonetos saturados (Kes) como solvente para diluição do HO a 25 °C. Kes contém uma pureza de $\geq 99,8\%$ fornecido pela Sigma-Aldrich no Brasil.

3.2.2.1 Caracterização do óleo pesado brasileiro “HO”

As propriedades físico-químicas do HO (**Tabela 4**), foram determinadas de acordo com a norma internacional ASTM. Foram realizadas as seguintes análises: densidade (ASTM-D5002, 2022); teor de água (ASTM-D4377, 2006); índice de acidez total (ASTM-D664, 2007); teor de cera (UOP46, 1985); análise elementar (ASTM-D5291, 2010); análise SARA (ASTM-D2549, 2002); e determinação do teor de asfaltenos (ASTM-D6560, 2012). As viscosidades do HO foram medidas utilizando um reômetro Haake Mars 60 (Thermo Scientific, Alemanha). Foram utilizadas placas paralelas de 35,0 mm em uma rampa de temperatura de 25 °C a 80 °C, devido que o reservatório se encontra a 80 °C. A taxa de cisalhamento, também conhecida como velocidade de deformação do HO, foi usada para avaliar o comportamento reológico do fluido em várias condições (0,1 a 1.000 s⁻¹), e uma frequência de oscilação fixada em 1,0 Hz. O controle de temperatura foi realizado por meio de um sistema Peltier conectado a um banho térmico Haake HX-R (Thermo Scientific, Holanda).

Tabela 4 Características físico-químicas do óleo pesado brasileiro (HO)

Parâmetros		HO
°API (a 15,6 °C)		13,5
Densidade a 25 °C (g cm ⁻³)		0,97 ± 0,02
Viscosidade (Pa·s)	25 °C	62,62 ± 2,83
	70 °C	0,95 ± 0,10
Teor de água (% massa)		0,30 ± 0,01
Teor de acidez (IAT, mg KOH g ⁻¹)		1,471 ± 0,004
Teor de ceras (% massa)		5,5 ± 0,3
Análise Elementar		(% massa)
C		85,1 ± 0,8
H		9,9 ± 0,3
N		0,7 ± 0,1
S		1,8 ± 0,2
O		2,5
Análise SARA		(% massa)
Saturados		23,7
Aromáticos		29,4
Resinas		33,0
Asfaltenos		13,9

O número após os sinais de mais e menos é referente ao desvio padrão

3.2.2.2 Extração e caracterização das frações do HO

Para extrair as frações de asfaltenos e maltenos, o HO foi diluído em n-pentano ou n-heptano na proporção de 5,0 g de HO para 200,0 g de solvente. A diluição foi realizada a 150 rpm e 25 °C por 8 horas. Em seguida, as soluções foram deixadas em repouso por 24 horas e filtradas utilizando uma membrana hidrofílica de náilon com porosidade de 0,45 µm. Os asfaltenos precipitados foram lavados repetidamente com n-pentano ou n-heptano até a obtenção de um solvente claro. Os sólidos precipitados foram secados e coletados. As frações de maltenos foram obtidas após a evaporação do n-pentano ou n-heptano das soluções remanescentes após as lavagens dos asfaltenos. Dessa forma, foram obtidas quatro frações: asfaltenos extraídos com n-pentano (AC5), asfaltenos extraídos com n-heptano (AC7), maltenos recuperados da extração com n-pentano (MC5) e maltenos recuperados da extração com n-heptano (MC7).

As viscosidades das frações líquidas MC5 e MC7 foram medidas no reômetro Physica MCR501 com geometria de placas paralelas de 25 mm a uma temperatura de 25 °C. A temperatura foi controlada usando uma jaqueta Peltier, conforme descrito na **Seção 3.2.2.1**. A taxa de cisalhamento utilizada para as curvas de fluxo variou de 1.000 a 0,01 s⁻¹. A morfologia das frações sólidas AC5 e AC7 foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando o microscópio eletrônico de varredura de ultra alta resolução Clara (TESCAN, Czechia). A corrente do feixe foi de 300 pA e a tensão de aceleração foi de 10 kV. As amostras foram trituradas com um almofariz e pistilo, transferidas para a porta amostra utilizando fita adesiva de carbono e revestidas com uma fina camada de carbono sob vácuo.

3.2.2.3 Propriedades interfaciais do HO e suas frações

Medidas de tensão interfacial dinâmica (IFT) foram realizadas entre SB e HO, bem como entre a SB e as frações de maltenos. Essas medidas foram conduzidas a uma temperatura de 70 °C, onde a fluidez do HO era adequada para a realizar os análises em um goniômetro Tracker-H (Teclis Scientific, França). No experimento, as fases oleosas foram inseridas em um micro-seringa acoplada a uma agulha 16G 'U' com diâmetro externo de aproximadamente 1,651 mm e diâmetro interno de 1,194 mm. A agulha foi imersa na SB, e o volume das gotas de óleo variou entre 25 e 50 µL. A avaliação do comportamento de fase do HO e suas frações foi obtido usando uma balança Langmuir líquido-líquido KSV NIMA 1004 (Biolin Scientific, Suécia), com uma alta capacidade de compressão (423 cm² de área interfacial máxima). A balança foi preenchida com a subfase SB e uma placa de platina Wilhelmy limpa foi colocada na superfície para medir a pressão superficial (π). Antes de cada experimento, a superfície da água foi limpa aspirando-a com um sistema de sucção conectado a uma bomba a vácuo, até que a pressão superficial atingisse um valor menor que 0,3 mN m⁻¹. A vaselina líquida foi selecionada como a fase superior devido ao seu baixo custo, taxa de evaporação e toxicidade. Para iniciar o experimento, a fase superior foi cuidadosamente adicionada sobre a subfase limpa de SB e deixada em repouso por 30 minutos para atingir o

equilíbrio. Após o equilíbrio ser alcançado, volumes diferentes das soluções de HO e suas frações foram espalhados diretamente na interface SB/VO, depositando cuidadosamente as amostras gota a gota. Antes da compressão dos filmes, esperou-se 30 min para permitir a evaporação do clorofórmio utilizados nas amostras. As isotermas de pressão de superfície (π -A) foram obtidas comprimindo os filmes lentamente usando uma taxa de 10 mm min⁻¹ a 23,5 \pm 0,8 °C. As transições de fase dos filmes foram avaliadas a partir da isoterma de compressão determinada pela **Equação 9**, e o módulo de elasticidade compressiva (K') pela **Equação 11**, conforme apresentado na **Seção 2.2.2.3**.

3.2.2.4 Caracterização da emulsão do campo petrolífero “OF”

A fim de estabelecer uma correlação entre as frações de surfactantes extraídas do HO (**Seção 3.2.2.2**) e as características de formação e estabilidade das emulsões (**Seção 3.2.2.5**), foi necessário realizar uma análise das emulsões obtidas a partir do campo petrolífero (OF). Essas emulsões foram coletadas em um ponto de amostragem antes do separador e, em seguida, submetidas a um processo de homogeneização. Para avaliar as propriedades das emulsões, foram realizadas medições para determinar o teor de água, a viscosidade e a distribuição de tamanho das gotas. O teor de água foi determinado por meio de titulação volumétrica Karl Fischer, utilizando um titulador automático Excellence T9 (Mettler Toledo, Suíça) equipado com eletrodo de platina, seguindo o método padrão para teor de água ASTM-D4377, 2006). A viscosidade da emulsão OF foi determinada de acordo com o procedimento descrito na **Seção 3.2.2.1**. Para isso, se utilizaram placas paralelas a temperaturas de 25 °C e 70 °C. Os experimentos foram conduzidos em triplicata, a fim de obter um valor médio representativo, juntamente com o cálculo do desvio padrão.

Para determinar o tamanho das gotas presentes na emulsão OF, foram coletadas amostras dessa emulsão após a etapa de homogeneização. Utilizou-se o microscópio Eclipse LV100N Pol (Nikon,

China), equipado com uma câmera digital QI-Click e o software Q-Capture Pro 7 (ambos da Q-Imaging, China). Essa configuração permitiu a visualização das gotas e a captura de imagens para posterior análise do tamanho das mesmas. As micrografias obtidas foram submetidas à análise utilizando o software ImageJ (Fiji). A distribuição do tamanho das gotas foi determinada por meio da medição de mais de 13.000 gotas em cada amostra. Para realizar essa análise, cada imagem foi inicialmente calibrada e convertida para escala de preto e branco (8-Bit) utilizando o método de limite de "Otsu" no modo 15% raw (OTSU, 1979) no software Fiji. A análise das gotas foi conduzida levando em consideração o limite de resolução do microscópio (1 μm) e utilizando variáveis de tamanho na faixa de 1 a infinito. A fim de garantir que apenas esferas perfeitas fossem consideradas, foi estabelecido um critério de circularidade entre 0,8 e 1,0; excluindo valores fora dessa faixa ou com formatos irregulares. Além disso, foram descartados os desvios padrão maiores que zero e perímetros menores que 3 μm durante a análise. A **Figura 7** ilustra um exemplo do processo de tratamento das imagens, demonstrando as etapas realizadas para obter os dados de tamanho das gotas.

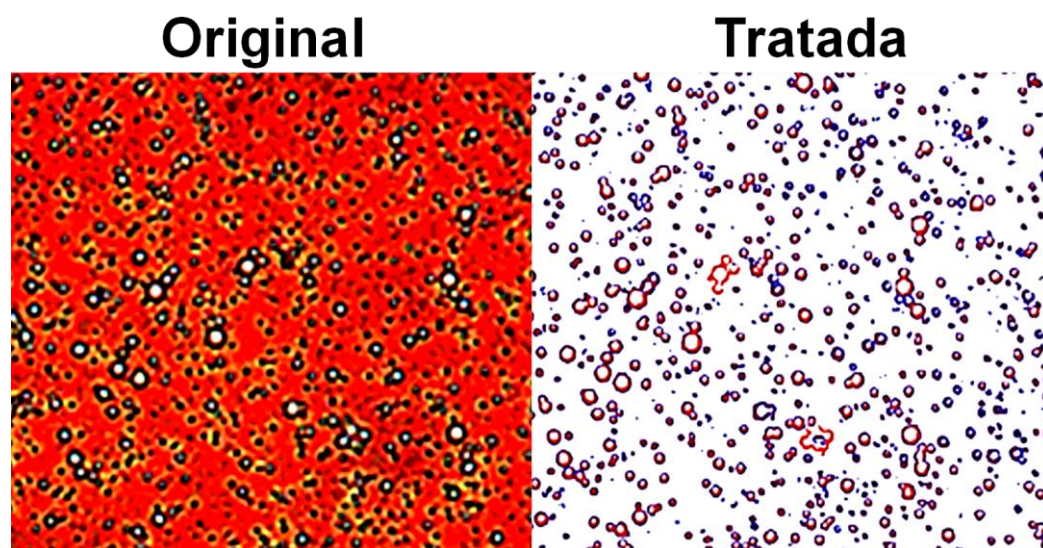


Figura 7 Tratamento das micrografias obtidas nas emulsões A/O mediante o software ImageJ (Fiji)

Os diâmetros das gotas foram utilizados para o cálculo do diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$ pela **Equação 12**), onde n_i é o número de gotas com

diâmetro d_i . O diâmetro de Sauter representa o "centro de gravidade" no qual a frequência de distribuição das gotas permanece concentrada.

$$D_{3,2} = \frac{\sum_i^{n_i} d_i^3}{\sum_i^{n_i} d_i^2} \quad \text{Equação 12}$$

3.2.2.5 Estabilidade de emulsão A/O com cada fração extraída do HO

Inicialmente, uma emulsão SB/HO foi preparada como referência (sem interferentes químicos) a 70 °C, devido a elevada viscosidade do HO, constituída de 10% massa de SB e 90% massa de HO. Essa emulsão SB/HO foi comparada à emulsão OF em termos de viscosidade e diâmetro, a fim de estabelecer um alvo (branco) e como base de comparação para as emulsões subsequentes preparadas nesta pesquisa. Para investigar o efeito de cada fração na estabilização das emulsões, foram preparadas emulsões A/O a 25 °C, devido que a viscosidade do Kes é baixa a temperatura ambiente. Para isso, 85% massa de Kes (25,5 g) foi utilizado como fase oleosa, 10% massa de fase aquosa SB (3,0 g) foi utilizado e 5% massa de surfactantes naturais extraído do HO como estabilizante das emulsões. Cada fração (asfaltenos e maltenos) foi solubilizada previamente em tolueno, em proporções semelhantes às encontradas no HO. Ou seja, foram utilizados 18% massa de asfaltenos em cada fração "surfactante natural" (1,5 g), conforme descrito em detalhes na **Tabela 5**. As emulsões contendo asfaltenos foram denominadas SB/Kes/AC5 e SB/Kes/AC7, enquanto as emulsões contendo maltenos foram denominadas SB/Kes/MC5 e SB/Kes/MC7.

Tabela 5 Composição das fases de cada emulsão A/O

Emulsão		Surfactante naturais do HO (5% massa)
SB/HO	a 70 °C	1,5 g HO
SB/Kes/AC5	a 25 °C	0,27 g AC5* + 1,23 g tolueno
SB/Kes/AC7		0,27 g AC7* + 1,23 g tolueno
SB/Kes/MC5		1,23 g MC5** + 0,27 g tolueno
SB/Kes/MC7		1,23 g MC7** + 0,27 g tolueno

* equivalente a 18% massa de asfaleno no HO, ** equivalente a 82% massa de maltenos no HO

A emulsificação foi realizada adicionando a fase aquosa gota a gota na fase oleosa e agitando a 8.000 rpm com o dispersor S25N-18G acoplado ao Ultra-Turrax T25 (IKA, Alemanha). O processo de agitação consistiu em 2 minutos de agitação seguidos de 1 minuto de repouso (sem agitação) e mais 2 minutos de agitação. Essa sequência intercalada de agitação e repouso foi utilizada para simular, de forma aproximada, as condições reais encontradas em campos petrolíferos, onde as bombas elétricas submersíveis apresentam cerca de 10 a 20 estágios de agitação (KRISTOFFERSEN; STANKO; HOFFMANN, 2017b), resultando na mistura sequencial das fases oleosa e aquosa. A estabilidade das emulsões foi avaliada utilizando métodos visuais e microscopia ótica em diferentes momentos: imediatamente após o preparo (t_0) e após de 24 h (t_{24}) a 25 °C. Para obtenção das micrografias, foram coletadas alíquotas das mesmas seções do frasco, levando em consideração a possibilidade de sedimentação das gotas. Além disso, as emulsões SB/Kes foram submetidas a centrifugação, a fim de acelerar a velocidade de separação. Utilizou-se uma centrífuga NT 812A (Nova Técnica, Brasil) a 3.000 rpm por 35 min a 25 °C.

3.3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As propriedades físico-químicas, reológicas e interfaciais do HO brasileiro são essenciais para entender a estabilidade das emulsões. A **Tabela 4 (Seção 3.2.2.1)** apresenta as características físico-químicas do HO extraído da Bacia de Campos (offshore) usado neste estudo. Segundo a Agência Nacional do Petróleo (ANP) e a análise SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas, e Asfaltenos), indicam que o HO utilizado é um óleo pesado com um °API inferior a 22. O alto teor de asfaltenos (13,9% massa) é um dos principais fatores que influenciam a viscosidade elevada do HO e dificulta sua fluidez e manipulação durante a produção e tratamento (CORNELIUS, 1987). Além disso, o HO pode apresentar cristais de parafina em baixas temperaturas, o que pode ser problemático para o armazenamento e transporte (MATLACH; NEWBERRY, 1983; ROENNINGSSEN *et al.*, 1991; UMAR *et al.*, 2018). Os asfaltenos e as

resinas são os componentes responsáveis pela alta polaridade e atividade interfacial do HO. A relação resinas/asfaltenos (R/A) é de 2,4, indicando uma alta estabilidade e menor probabilidade de precipitação de asfaltenos (MCLEAN; KILPATRICK, 1997a). No entanto, mudanças nas condições de temperatura, pressão e composição do HO, como a adição de solventes, podem promover a precipitação e/ou deposição de asfaltenos.

A viscosidade do HO é sensível às variações de temperatura, principalmente devido aos componentes de alto peso molecular (Mw), como asfaltenos e resinas, que se emaranham e se agregam em baixas temperaturas (TORKAMAN; BAHRAMI; DEHGHANI, 2017; YAGHI; AL-BEMANI, 2002). Como esperado, a viscosidade do HO (**Figura 8**) diminuía com a temperatura, chegando a 0,95 Pa·s, facilitando assim, a fluidez do óleo. Vários fatores contribuíram para essa diminuição na viscosidade como a quebra de agregados de asfaltenos a monômeros, o aumento da energia cinética das moléculas diminuindo as forças intermoleculares entre as moléculas presentes no HO, câmbios de solvatação das moléculas, eliminação de compostos voláteis, entre outras. Portanto, a fim de garantir a boa fluidez do HO foi usado uma temperatura máxima de 70 °C, neste trabalho.

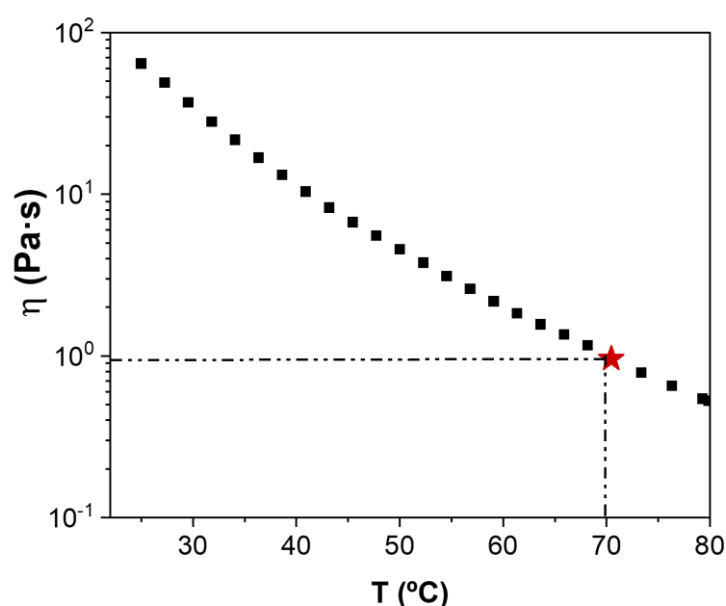


Figura 8 Efeito da temperatura na viscosidade aparente do óleo pesado brasileiro, frequência de 1 Hz

A presença de surfactantes naturais no HO desempenha um papel importante nas propriedades interfaciais, contribuindo para a estabilidade das emulsões A/O, portanto essas frações foram extraídas e analisadas. A fração AC7 apresentou uma substância sólida preta, enquanto a AC5 apresentou um pó marrom escuro conforme é apresentado na **Figura 9A**.

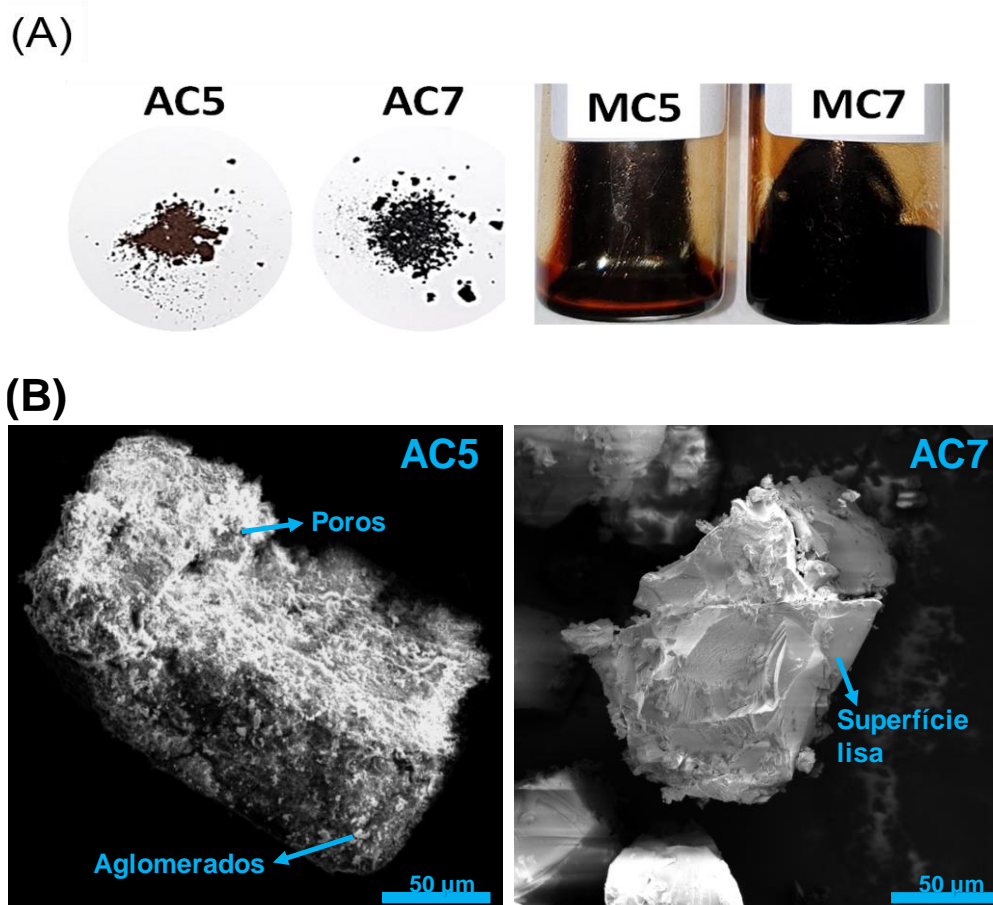


Figura 9 (A) Aparência visual e esquema da matriz de cada fração e (B) morfologia das frações de asfaltenos. (AC5: fração de asfaltenos extraídos com n-pentano, AC7: fração de asfaltenos extraídos com n-heptano, MC5: fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano)

A capacidade do solvente precipitante explica a diferença no rendimento de precipitação entre as frações AC5 ($21,3 \pm 0,2\%$ massa) e AC7 ($18,1 \pm 0,6\%$ massa). C7 tem uma capacidade maior de dissolução de moléculas mais pesada ou polares devido ao seu maior tamanho da cadeia hidrocarbônica. Isso resulta em um rendimento menor com moléculas de maior polaridade e massa molar (Mm) (PACHECO, 2009). Além disso, as impurezas influenciaram para o elevado rendimento de

precipitação das duas frações. Com base nos estudos mencionados por outros pesquisadores (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2003; ANCHEYTA *et al.*, 2002; CALLES *et al.*, 2008; LANGEVIN; ARGILLIER, 2016; LEE; BABADAGLI, 2020; SEIDL *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2006), as características composicionais das frações AC5 e AC7 apresentam diferenças significativas. Eles indicaram que frações AC5 contém tanto asfaltenos de alto e baixo Mw e resinas de alto Mw, enquanto AC7 tem só asfaltenos de alto Mw, com muitos anéis aromáticos, e baixa relação de H/C. A análise da morfologia da superfície das frações de asfaltenos revelou características distintas entre as frações AC5 e AC7. Na **Figura 9B**, observou-se que a fração AC5 apresentou superfícies porosas, cavidades amorfas e partículas aglomeradas. Essa morfologia irregular, menos densa, mais dispersa e porosa pode ser atribuída à presença dos diferentes componentes químicos na fração AC5, como asfaltenos com baixo Mw e resinas (ANCHEYTA *et al.*, 2002; BRAGADO; GUZMÁN; YACAMÁN, 2001). Por outro lado, a superfície de AC7 é mais lisa com bordas afiadas mais definidas, indicando menos diversidade de compostos, i.e. somente asfaltenos de alto Mw. Estudos semelhantes também relataram a morfologia semelhante de frações de asfaltenos extraídos de outros óleos pesados utilizando diferentes n-alcenos com diferentes polaridades e cadeias alifáticas (LUO; WANG; GU, 2010).

As frações de maltenos (MC5 e MC7) apresentaram-se como líquidos viscosos de cor marrom escuro e alta solubilidade em n-alcenos (**Figura 9A**). A viscosidade de MC5 ($1,60 \pm 0,05$ Pa·s) foi 4 vezes menor do que MC7 ($6,87 \pm 0,32$ Pa·s) e próxima ao HO ($0,95 \pm 0,10$ Pa·s, a 70 °C). Isso permite intuir uma diferença na composição química dessas frações. Alguns autores têm reportado na literatura que a fração MC5 esta composta de uma mistura de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, ácidos naftênicos e traços de resinas. Enquanto, a fração MC7 contém saturados, aromáticos, ácidos naftênicos, algumas resinas e asfaltenos com baixo Mw (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2003; ANCHEYTA *et al.*, 2002; CALLES *et al.*, 2008; LANGEVIN; ARGILLIER, 2016; LEE; BABADAGLI, 2020; SEIDL *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2006). A **Figura 10** mostra a IFT

entre o HO ou as frações de maltenos e salmoura a 70 °C. Infelizmente, não foi possível realizar a medição de IFT das frações de asfaltenos utilizando o método de gota do goniômetro, uma vez que essas frações se encontravam no estado sólido. Os resultados mostram uma diferença significativa na IFT entre o HO e as frações de maltenos. O MC7 apresentou um valor menor ($4,9 \pm 0,1 \text{ mN m}^{-1}$), indicando uma energia de superfície menor em comparação com o MC5 ($15,9 \pm 1,9 \text{ mN m}^{-1}$) e o HO ($15,3 \pm 2,8 \text{ mN m}^{-1}$). Essa diferença de 10 mN m^{-1} entre maltenos se deve à presença de traças de asfaltenos de baixo Mw na fração MC7, que favorece a redução da IFT comparado com MC5. No entanto, o HO, devido à sua alta viscosidade, reduziu a IFT lentamente e não atingiu o equilíbrio durante o tempo utilizado no experimento. Provavelmente, em um tempo maior, essa tensão diminuiria até atingir valores de IFT semelhantes aos observados no MC7.

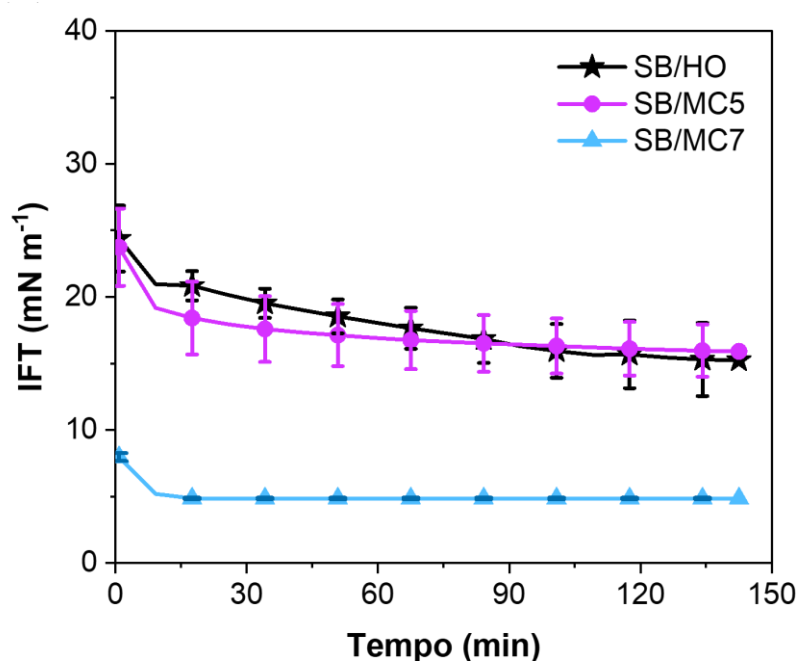


Figura 10 Tensão interfacial (IFT) do HO e frações de maltenos em salmoura sintética (SB) a 70 °C (HO: óleo pesado, MC5: fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano)

Cada fração do HO apresenta propriedades químicas e interfaciais distintas, o que pode influenciar a estabilidade do filme interfacial formado.

A análise das isotermas de π -A e do fator de compressibilidade (K') fornece informações importantes sobre as propriedades interfaciais do filme e seu mecanismo de estabilização. As isotermas π -A permitem estudar a transição de fase dos surfactantes naturais presentes nas diferentes frações do HO. Essas transições de fase estão associadas a rearranjos moleculares, agregação dos surfactantes naturais e formação de estruturas organizadas na interface. K' é determinado pela inclinação da curva nas isotermas π -A, indicando um filme interfacial rígido a valores maiores de K' ou filmes flexíveis, fluidos ou moles a valores menores de K' . A **Figura 11** mostra as isotermas π -A do HO e de cada fração de asfaltenos e maltenos espalhadas na interface salmoura e vaselina (SB/VO) a 25 °C.

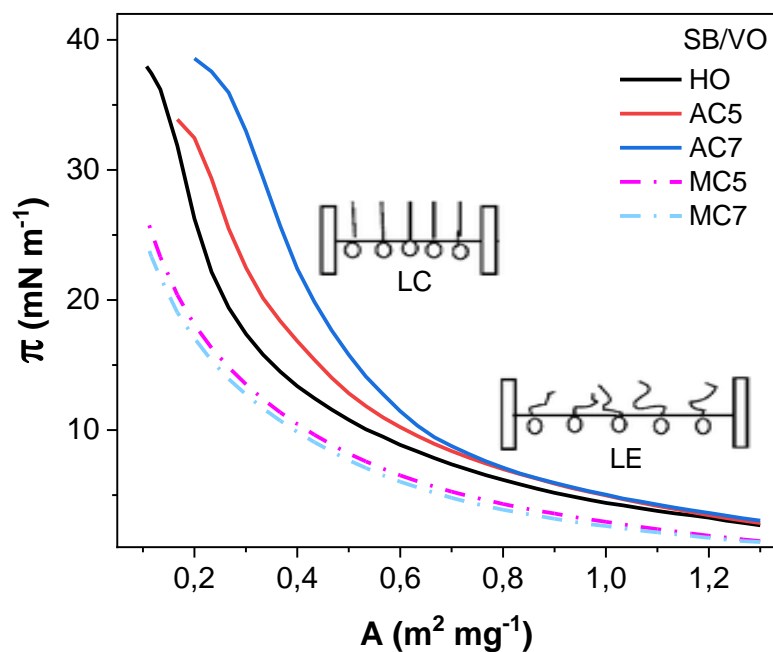


Figura 11 Isoterma de pressão na interface salmoura e vaselina (SB/VO) a $23,5 \pm 0,8$ °C: Filmes de óleo pesado, frações de asfaltenos e maltenos (HO: óleo pesado, AC5: fração de asfaltenos extraídos com n-pentano, AC7: fração de asfaltenos extraídos com n-heptano, MC5: fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano)

Em todas as isotermas analisadas, foi observado que a pressão superficial apresentava valores acima de zero, o que indica a ausência da fase G. Os filmes interfaciais encontram-se no estado LE, onde as moléculas se aproximam e interagem entre si. Após uma compressão

adicional, ocorre um aumento acentuado na pressão, indicando a transição para o estado LC, onde as moléculas ficam mais compactadas e suas cadeias laterais são orientadas verticalmente. No entanto, é importante notar que as isotermas não apresentaram transições de fase claras, sugerindo a presença de misturas de moléculas com diferentes pontos de transição e uma natureza complexa. No caso dos filmes de asfaltenos, houve um aumento lento na pressão superficial, indicando uma deformação na monocamada, porém sem um colapso completo. Esse efeito pode ser devido à formação de agregados de asfaltenos, que favorece a formação de filmes elásticos tridimensionais fortes, capazes de resistir ao colapso total. Esse efeito foi mais pronunciado para a fração AC7. No estudo realizado por Álvarez e colaboradores (2010), foi observada a formação de monocamadas na interface ar/água em diferentes estágios de compressão. Os asfaltenos criaram estruturas mais densas, enquanto os maltenos formaram monocamadas mais flexíveis. Da mesma forma, Zhang e colaboradores (2003a) investigaram o comportamento de asfaltenos com diferentes pesos moleculares na interface ar/água. Eles observaram a formação de monocamadas mais expandidas para asfaltenos de alto Mw, enquanto as frações de baixo Mw resultaram em monocamadas mais condensadas. A forma das isotermas dos asfaltenos e maltenos neste estudo apresentaram semelhanças com os estudos anteriores realizados por outros autores (ÁLVAREZ *et al.*, 2010; DÍAZ; MONTES; GALÁN, 2007; LOBATO *et al.*, 2007; ZHANG; XU; MASLIYAH, 2005).

Os valores de pressão superficial para os filmes HO, AC5 e AC7 foram cerca de 12 mN m^{-1} maiores em comparação aos filmes de maltenos. Na faixa de áreas de $0,2$ a $0,6 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$, foi observado um aumento abrupto na pressão superficial, indicando a formação de monocamadas. A ordem decrescente dessa transição foi $\text{AC7} > \text{AC5} > \text{HO}$. Essa diferença na inclinação da isoterma em LC pode ser atribuída à natureza química de cada filme. Na fração AC5, a possível presença de pequenas quantidades de resinas pode contribuir para a solubilização dos

asfaltenos menos polares. Isso resulta na formação de filmes menos compactos na interface, em comparação com a fração AC7.

No entanto, na fração AC7, foi observada a formação de um filme mais rígido, indicando uma maior compactação das moléculas de asfaltenos e a formação de redes interconectadas e elásticas, no estado LC. Esse efeito pode ser devido à reorientação das cadeias alifáticas dos asfaltenos em direção à fase óleo, resultando em um aumento das interações moleculares na interface. Esses resultados experimentais corroboram com os achados de Zhang e colaboradores (2007), que relataram uma reorientação semelhante dos asfaltenos em direção à fase óleo, resultando na formação de uma monocamada em uma interface tolueno/água. Em contraste com os asfaltenos, os maltenos tendem a formar filmes mais expandidos e flexíveis na interface em áreas entre $0,4 - 0,6 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$ com valores de pressão inferiores a 10 mN m^{-1} .

Esse efeito pode ser atribuído à composição química desta fração, que favorece a dessorção dos maltenos da interface em direção ao bulk. É importante destacar que a isoterma do filme HO se encontra entre os filmes das frações MC5 e AC5, indicando combinações químicas semelhantes e a formação de um filme interfacial mais flexível em comparação com os filmes composto somente com frações de asfaltenos. Esse efeito observado no filme de HO pode ser devido ao forte efeito sinérgico entre asfaltenos e maltenos (n-C5). Nesse caso, ocorre uma interação dos maltenos com as cadeias laterais dos asfaltenos na interface, levando à formação de filmes mais moles. Cada filme foi caracterizado quanto à sua π_{max} (**Tabela 6**), determinado por meio do ajuste linear das regiões de transição de fase, com um coeficiente de determinação ($R^2 \geq 0,98$). Os filmes de HO e asfaltenos apresentavam valores de $\pi_{\text{max}} \sim 37 \text{ mN m}^{-1}$, enquanto os maltenos exibiu valores de $\pi_{\text{max}} \leq 27 \text{ mN m}^{-1}$. Essa diferença de 10 mN m^{-1} está relacionada com a composição química da matriz do filme, devido à presença de compostos mais polares presentes nos filmes de HO e asfaltenos comparado com os

maltenos que apresenta uma menor polaridade diminuindo a interação com a fase aquosa e coesão entre as moléculas.

Tabela 6 Transições de fase e π_{\max} estimadas para cada fração (HO: óleo pesado, AC5: fração de asfaltenos extraídos com n-pentano, AC7: fração de asfaltenos extraídos com n-heptano, MC5: fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano)

Surfactantes naturais	Área ($\text{m}^2 \text{mg}^{-1}$)		π_{\max} (mN m^{-1})
	LE-LC	LC-Colapso	
HO (referência)	0,32	-	38
AC5	0,44	0,20	34
AC7	0,54	0,24	39
MC5	0,30	-	27
MC7	0,34	-	25

À medida que o filme é comprimido para áreas menores ($\leq 0,6 \text{ m}^2 \text{mg}^{-1}$), observou-se uma pequena diferença entre as frações de asfaltenos, e um comportamento semelhante entre si durante a transição de fase do estado LE-LC. Tanto o filme de HO quanto as frações de maltenos não apresentaram transição de fase LC-colapso, em área específica próxima a $0,3 \text{ m}^2 \text{mg}^{-1}$. A presença de maltenos no filme de HO ajuda aos asfaltenos menos polares a se dissolverem, mantendo-os dispersos na fase de óleo e evitando que se adsorvam na interface. Observou-se um aumento na pressão em uma área específica dos filmes de asfaltenos durante as regiões de fase LE-LC ($\sim 0,15 \text{ m}^2 \text{mg}^{-1}$) e LC-colapso ($\sim 0,2 \text{ m}^2 \text{mg}^{-1}$).

Esse aumento de π está relacionado ao rearranjo e compactação dos asfaltenos na interface, conforme ilustrado na **Tabela 6**. Ao examinar cada região, é possível determinar a área onde ocorre a transição de LE-LC, que segue uma ordem decrescente: $\text{AC7} > \text{AC5} > \text{MC7} > \text{HO} > \text{MC5}$. Para a fase LC-colapso, a ordem é $\text{AC7} > \text{AC5}$, e para o valor de π_{\max} foi de $\text{AC7} > \text{HO} = \text{AC5} > \text{MC5} > \text{MC7}$. O filme AC7 foi predominante tanto para π_{\max} como nas áreas estimadas onde ocorre as transições de fase, indicando uma maior compactação devido às moléculas de alto Mw. Isso

resulta na formação de um filme interfacial muito rígido. A fim de quantificar a rigidez dos filmes e avaliar a estabilidade das emulsões, foi determinada a compressibilidade elástica (K') das monocamadas de Langmuir usando as isotermas π -A (**Figura 12**).

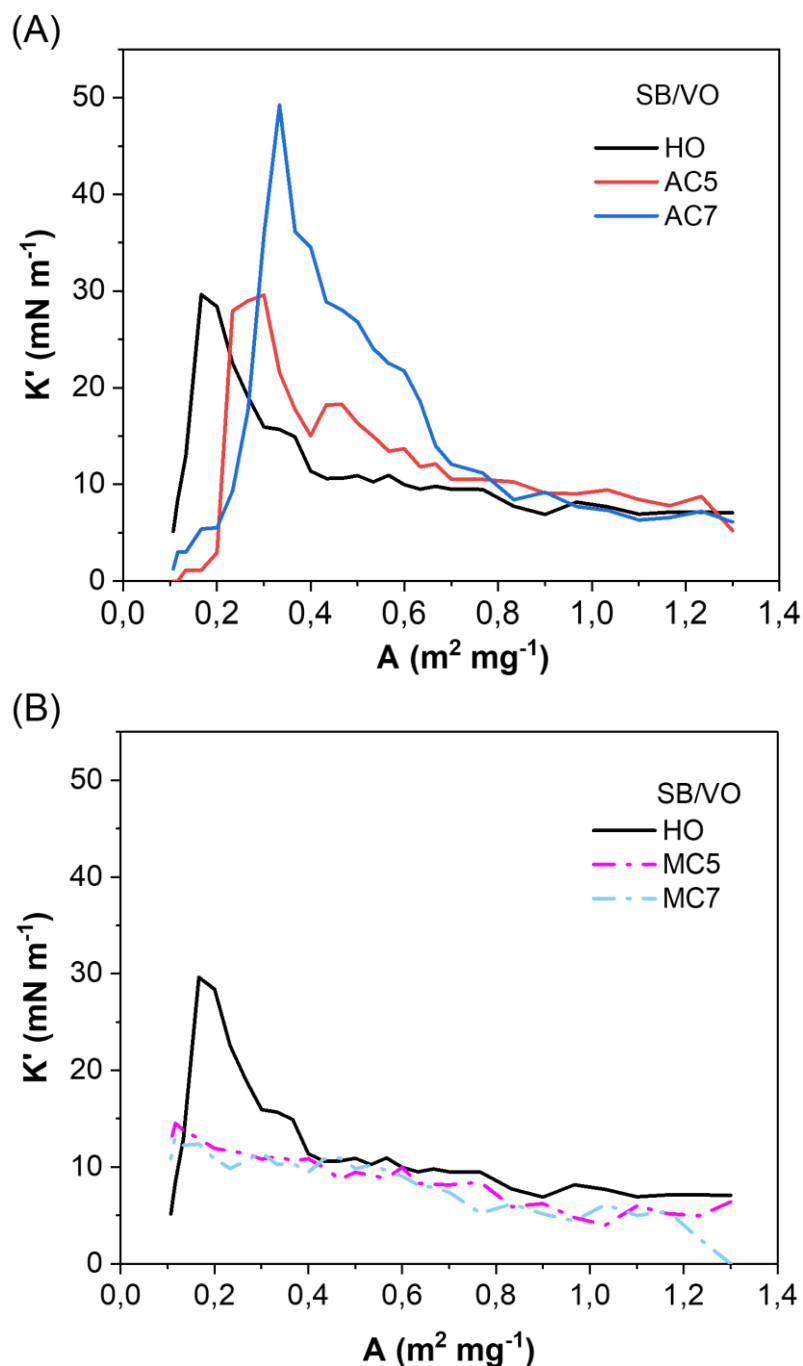


Figura 12 Módulo elástico de compressibilidade de cada fração na interface SB/VO a 23,5 °C, (A) filme HO e frações asfaltenos, (B) filme HO e frações maltenos (HO: óleo pesado, AC5: fração de asfaltenos extraídos com n-pentano, AC7: fração de asfaltenos extraídos com n-heptano, MC5:

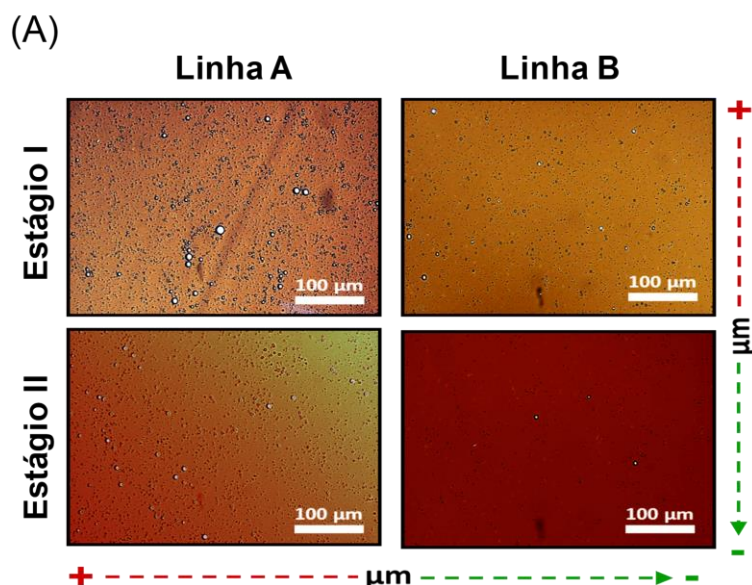
fração de maltenos extraídos com n-pentano, MC7: fração de maltenos extraídos com n-heptano)

O valor de K' foi obtido a partir da inclinação das isotermas π -A usando a **Equação 11 (Seção 2.2.2.3)**. A coalescência das gotas emulsificadas ocorre quando o filme interfacial apresenta maior compressibilidade (DÍAZ; MONTES; GALÁN, 2007). Todos os filmes apresentaram valores de K' menores de 12 mN m^{-1} para áreas superiores a $0,8 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$, indicando uma auto-organização das moléculas na interface SB/VO. No entanto, à medida que o filme é comprimido, observou-se a presença de picos (tipo ombro, **Figura 12A**) para os filmes de asfaltenos e HO na faixa de áreas menores que $0,6 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$, enquanto isso não foi observado nos maltenos (**Figura 12B**). Vale ressaltar que tanto o filme HO quanto o filme AC5 apresentaram comportamento semelhante, com valores de K' em torno de 30 mN m^{-1} para áreas específicas menores que $0,3 \text{ m}^2 \text{ mg}^{-1}$. Isso pode ser atribuído à similaridade na composição química, ou seja, o filme HO é predominantemente composto por moléculas de AC5, como asfaltenos de alto e baixo Mw e resinas de alto Mw (como discutido na **Figura 9A**). No entanto, foi observado um deslocamento de 20 mN m^{-1} para o filme AC7 na mesma área ($K' \sim 49 \text{ mN m}^{-1}$), indicando uma maior rigidez do filme devido à formação de agregados de asfaltenos na interface, resultado da possível presença de moléculas de alto Mw. Ao contrário, para os maltenos, que apresentaram uma isoterma de π -A mais plana, os valores de K' foram menores que os dos filmes de asfaltenos. Por exemplo, a matriz química do filme MC5, possui moléculas com afinidade pela fase aquosa, como os ácidos naftênicos de cadeia curta (ALBOUDWAREJ *et al.*, 2003; ANCHEYTA *et al.*, 2002; CALLES *et al.*, 2008; LANGEVIN; ARGILLIER, 2016; LEE; BABADAGLI, 2020; SEIDL *et al.*, 2004; SPEIGHT, 2006). Estes ácidos podem preferir não se adsorver na interface e se manter na fase aquosa. Isso resulta em filmes mais moles e compressíveis, como corroborado pelos estudos de Pensini *et al* (2014). Portanto, os asfaltenos extraídos do HO são os principais responsáveis pela elasticidade do filme interfacial.

O HO brasileiro em estudo é produzido em duas plataformas, uma de linha A e outra de linha B conectada à FPSO (produção flutuante, armazenamento e descarga). A mistura de emulsões de óleo A-B é recebida na plataforma e processada para separar a fase aquosa, e armazenamento do óleo. Amostras de emulsões do campo petrolífero (OF) foram caracterizada quanto à distribuição do tamanho das gotas e teor de água (**Figura 13**). As amostras foram coletadas em diferentes estágios de separação. O estágio I refere-se à saída de separador gravitacional e entrada do hidrociclone, e o estágio II refere-se à saída do hidrociclone. As emulsões OF são processadas em duas linhas de separação idênticas, logo as letras A e B podem ser consideradas duplicatas uma da outra. A presença de gotas pequenas em todas as micrografias explica uma alta estabilidade das emulsões. Após o estágio de separação I, as amostras A e B apresentaram leve diferença com relação ao tamanho de gota (**Figura 13B**), o que pode estar relacionado ao tempo de residência no separador gravitacional ou outras variáveis operacionais, as quais desconhecemos. Entretanto, na saída do hidrociclone (após do estágio II) onde as forças centrífugas são altas, ainda são observadas gotas de água em quantidade elevada. No decorrer de ambos estágios de separação, as emulsões apresentaram quantidades de água superiores a 10%, e previsivelmente, essa quantidade diminuiu com a transição da emulsão OF do estágio I para o estágio II.

Essa redução no teor de água se deve às forças centrífugas que são aplicadas no interior do hidrociclone, que por diferença de densidade, remove parte da água, especialmente das gotas maiores. Além disso, o sistema pode ter presença de interferentes químicos que são adicionados em meio do processo, promovendo a coalescência e a quebra da emulsão. Por outro lado, é interessante notar que conforme as emulsões passam pelos estágios um aumento da viscosidade foi observado à medida que o teor de água foi diminuindo. Esse efeito observado é contraditório ao relatado na literatura (KUMAR; MANDAL, 2019; PANG et

al., 2021). Esse aumento provavelmente ocorre devido à eliminação de gás na plataforma, já que a emulsão OF é um óleo vivo.



(B)

Parâmetros	Linha A		Linha B	
	Estágio I	Estágio II	Estágio I	Estágio II
$D_{3,2} (\mu\text{m}) \pm \text{PDI}$	$6,5 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,4$	$3,7 \pm 0,4$	$3,3 \pm 0,3$
Teor de água (% massa)	$15,7 \pm 1,1$	$14,3 \pm 2,2$	$16,6 \pm 3,7$	$11,1 \pm 2,2$
Viscosidade 70 °C (Pa·s)	$0,63 \pm 0,02$	$0,71 \pm 0,01$	$0,56 \pm 0,05$	$0,63 \pm 0,01$

Figura 13 Características de emulsões reais de campo de petróleo (A) micrografias ópticas, (B) parâmetros das emulsões

Para obter um sistema limpo e comparável, foi preparada uma emulsão de referência (SB/HO) a 70°C com viscosidade e diâmetro de gotas semelhantes ao sistema real. A temperatura foi selecionada devido à maior fluidez do HO (**Figura 8**). A viscosidade de ambas as emulsões (OF e SB/HO) foi de 33 Pa·s a 25 °C e 0,6 Pa·s a 70 °C. A emulsão SB/HO apresentou 3,6 μm e PDI de 0,3 semelhante à emulsão OF. A emulsão de referência foi utilizada para comparar os efeitos das frações de surfactantes naturais extraídos do HO na formação e estabilização de emulsões, em condições de laboratório a 25 °C. O querosene foi usado

como fase óleo no preparo das emulsões devido à sua composição química e baixa viscosidade a temperatura ambiente. Esse solvente é derivado do petróleo, composto de moléculas hidrocarbonetos saturados (C₆-C₂₀) e aromáticos, garantindo que as propriedades químicas sejam preservadas, resultando em uma semelhança com o óleo original. Além disso, é um solvente com alta capacidade de solubilização e dispersão de HO, tem uma viscosidade menor que a vaselina líquida usada no teste da cuba. A utilização da vaselina se limitou exclusivamente aos testes da cuba devido às limitações da técnica, como volatilidade, odor e toxicidade. No entanto, é de suma importância esclarecer que o principal objetivo desta pesquisa é avaliar o efeito do querosene nas propriedades interfaciais e na estabilidade da emulsão de um HO brasileiro. Portanto, as emulsões foram preparadas com um tipo de querosene (Kes) seguindo o protocolo na **Seção 3.2.6**.

As emulsões contendo frações de asfaltenos e maltenos exibiram boa estabilidade por várias horas, conforme ilustrado na **Figura 14A**. Após de 24 h, foram observados sinais de desestabilização das emulsões de maltenos. Logo, ao submeter as emulsões à centrifugação, observou-se que todas elas, exceto a emulsão SB/Kes/AC5, foram desestabilizadas. Embora visualmente não houvesse separação de fases visível nesta emulsão, a microscopia mostrou um aumento de 3 µm no diâmetro das gotas, indicando desestabilização no sistema (**Figura 14B-C**). Enquanto, a emulsão SB/Kes/AC7, que foi coletada do mesmo ponto para todas a microscopia, mostrou uma redução do tamanho das gotas de 18 µm após 24 h. Esse comportamento de redução de tamanho de gotas em função do tempo não é esperado, porém pode ser explicado em relação à sedimentação. As gotas menores permaneceram suspensas na emulsão enquanto as gotas maiores sedimentaram após 24h, reduzindo os valores médio do diâmetro das gotas no mesmo ponto de coleta. As emulsões formuladas com as frações de maltenos (MC5 e MC7) apresentaram a formação de rag-layer após 24 h. Rag-layer é o nome dado à camada de fluido micro-heterogêneo de cor marrom claro na parte inferior da emulsão (**Figura 14A**).

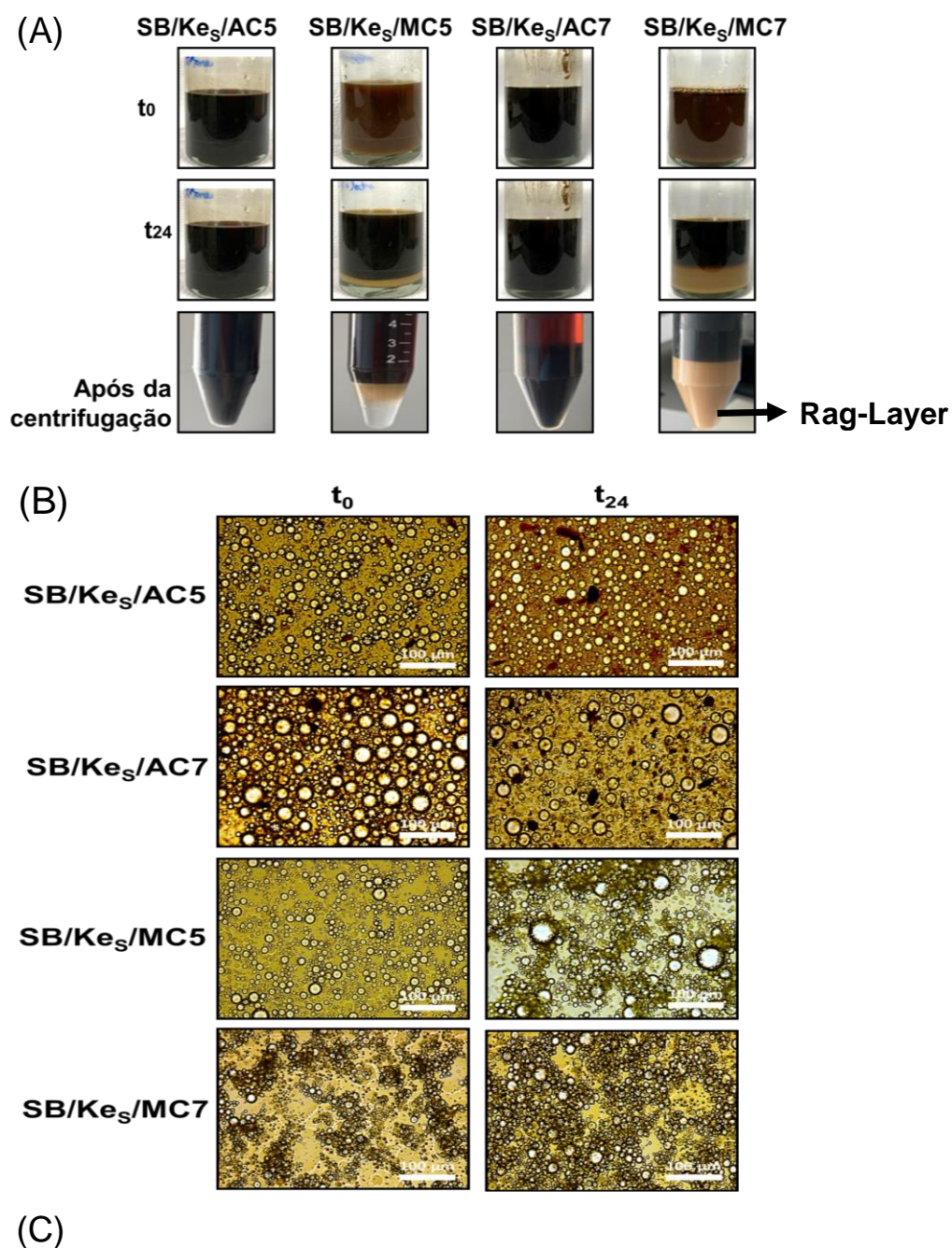


Figura 14 (A) Emulsões preparadas com cada fração extraída do HO, no logo após a preparação (t₀) e após 24 h (t₂₄), e após centrifugação; (B) micrografias de cada emulsão em t₀ e t₂₄ e (C) diâmetro de Sauter e polidispersidade das emulsões

A formação da rag-layer é um sinal de desestabilização da emulsão e está relacionada ao fenômeno de sedimentação, onde gotas emulsionadas se depositam formando uma camada densa do fundo e identificadas com um cor marrom claro (VARADARAJ; BRONS, 2007). Após a centrifugação, apenas a emulsão SB/Kes/MC5 apresentou separação de fases, indicando uma maior instabilidade nesse sistema em comparação com a emulsão SB/Kes/MC7. Esse efeito provavelmente ocorre devido à ausência de asfaltenos na matriz química de MC5. Além disso, as frações de maltenos tendem a formar filmes moles, como foi discutido anteriormente na compressibilidade do filme (curva plana observada na **Figura 12B**). No entanto, nenhuma das emulsões preparadas com as frações foi capaz de reproduzir a alta estabilidade das emulsões SB/HO e OF sob as condições de formulação deste estudo. Isso confirma que a alta estabilidade das emulsões desse HO é devido: i) à sinergia entre os asfaltenos e maltenos, e não apenas à rigidez dos asfaltenos no filme interfacial. Estudos anteriores realizados por Mohammed *et al* (MOHAMMED *et al.*, 1993), e Yan *et al* (YAN; ELLIOTT; MASLIYAH, 1999), também observaram comportamento semelhante na estabilidade de emulsões A/O. Eles atribuíram a estabilidade das emulsões à presença conjunta de asfaltenos e resinas, relatando baixa capacidade de estabilização das emulsões quando apenas as resinas eram utilizadas como estabilizantes; ii) à viscosidade inerente da emulsão: a redução na temperatura teve um impacto na viscosidade da fase contínua da emulsão SB/HO, levando a uma diminuição substancial na mobilidade das gotas. A emulsão SB/HO foi preparada a 70° C; no entanto, sua estabilidade foi avaliada a uma temperatura mais baixa de 25° C. Da mesma forma, nas emulsões de fração, a temperatura foi mantida a 25° C.

Por outro lado, é importante levar em consideração a composição do Kes, pois isso também é um fator que afeta a estabilidade das emulsões em estudo. Note-se que em todos os sistemas foi observada a presença de partículas sólidas ou aglomerados escuros na microscopia, indicando precipitação no sistema (**Figura 14B**). Após de 24 h, a precipitação foi

decrecente em ordem: MC7 > MC5 > AC7 > AC5. A diferença de polaridade entre os compostos aromáticos (presentes nos maltenos) e os hidrocarbonetos saturados presente no Ke_s, pode ser uma razão pela qual foi observada uma maior precipitação. É importante observar que a fração MC7, apresentou um aumento significativo devido à sua composição química com asfaltenos de baixo Mw. No caso das frações de asfaltenos precipitados, está de acordo com o parâmetro de precipitação, que mostra que solventes com maior cadeia tendem a precipitar moléculas de maior polaridade como AC7 (PACHECO, 2009). Com base nos resultados obtidos, no próximo capítulo (**Capítulo 4**) será avaliada a influência da composição química do querosene na estabilidade dos asfaltenos e das emulsões A/O. Para compreender o processo de emulsificação/desemulsificação das emulsões neste estudo, é necessário considerar: i) a viscosidade elevada do HO, que além de tornar mais difícil manipular e preparar emulsões em laboratório, também afeta as propriedades das emulsões; ii) o alto conteúdo de asfaltenos que podem flocular ou precipitar em certas condições, afetando a estabilidade das emulsões e contribuindo para a formação de rag-layer; iii) o impacto da composição química do querosene, que desempenha um papel importante na estabilidade dos asfaltenos e das emulsões; e iv) o efeito do querosene nas propriedades interfaciais e reológicas.

3.4

CONCLUSÃO PARCIAL

O alto teor de asfaltenos e viscosidade do HO brasileiro neste estudo, contribui na alta estabilidade das emulsões A/O. Ao extrair as frações de asfaltenos e maltenos, e analisar as isotermas π -A do filme formado por as frações de asfaltenos (AC5) e maltenos (MC5) com n-pentano, se observou um perfil similar ao filme do HO. Isso indica que o filme do HO é estabilizado pelo efeito sinérgico entre as moléculas ativas interfacialmente presentes em cada fração. Sendo para AC5 resina de alto Mw e asfaltenos de alto e baixo Mw com baixa polaridade e grau de aromaticidade comparado com as frações de asfaltenos extraídos com n-

heptano (AC7). E a fração MC5 esta constituída de compostos saturados, aromáticos, ácidos naftenicos e resinas de baixo Mw. A estabilidade visual das emulsões após centrifugação foi em ordem decrescente: HO > AC5 > AC7 > MC7 > MC5, e para D_{3,2} após de 24 h: AC7 > MC7 > MC5 > AC5. A emulsão com a fração AC7 permaneceu estável, demonstrando o impacto significativo da rigidez interfacial, apesar da presença de gotas maiores (38 µm). Portanto, pode-se supor que asfaltenos com baixo Mw, resinas e maltenos de baixo Mw desempenham um papel importante na formação da emulsão, diminuindo a IFT. Por outro lado, asfaltenos com alto Mw promovem uma grande rigidez interfacial (K'), o que impede que as gotas se coalesçam. A fração AC7 com asfaltenos de alta Mw demonstraram alta rigidez interfacial (K' de 49 mN m⁻¹), seguido do AC5 (30 mN m⁻¹). Essas frações de asfaltenos formaram emulsões estáveis, comparadas com as frações de maltenos que não apresentaram rigidez interfacial e sua estabilidade foi menor com sedimentação das gotas após de 30 min. Um sinal claro de desestabilização foi a presença de água livre na emulsão com MC5 após a centrifugação. Como os ácidos naftênicos e traços de resinas presentes nos maltenos podem formar ligações de hidrogênio e exibir forças intermoleculares dipolo-dipolo, que permitem a formação de emulsões, mas não conseguem manter uma emulsão estável suficiente para evitar a coalescência. Além disso, o grau de agregação e a estabilidade coloidal dos asfaltenos também influenciam na estabilidade da emulsão. Como foi observado na microscopia, a presença do querosene como fase óleo pode levar à floculação e precipitação dos asfaltenos. Isso é menos evidente para as frações extraídas com n-pentano, conforme o parâmetro de precipitação, que mostra que solventes com menor cadeia tendem a precipitar maior número de moléculas com menor polaridade e massa molar. Portanto, entender o efeito da composição química do querosene como solvente, tanto nas propriedades bulk como nas propriedades interfaciais é relevante para evitar possíveis problemas de precipitação/depósitos de asfaltenos. Essas questões serão abordadas nos próximos capítulos, juntamente com estratégias de emulsificação e desemulsificação química.

4

EFEITO DA AROMATICIDADE DO QUEROSENE COMO SOLVENTE NAS PROPRIEDADES BULK E INTERFACIAIS DO ÓLEO PESADO BRASILEIRO COM ALTO TEOR DE ASFALTENOS

Este capítulo aborda o impacto da aromaticidade do solvente na estabilidade dos asfaltenos e no comportamento interfacial em sistemas de óleos pesados diluídos. Os fatores analisados foram: estabilidade dos asfaltenos, tensão interfacial e elasticidade das misturas de óleos. Essas variáveis foram correlacionadas com a estabilidade da emulsão, considerando as variações na aromaticidade do solvente e a relação entre compostos aromáticos e saturados.

4.1

MOTIVAÇÃO

No capítulo anterior, foi demonstrado que o efeito sinérgico entre as frações de asfaltenos e maltenos é um dos responsáveis pela estabilidade das emulsões A/O, neste estudo. Essa combinação na interface favorece a formação de filmes elásticos menos quebradiços, evitando a coalescência das gotas. No entanto, a presença de precipitados de asfaleno detectados por meio de microscopia quando o querosene foi usado como fase óleo é intrigante. Portanto, neste capítulo, abordaremos o efeito do querosene (Ke) como solvente na diluição de um HO brasileiro, com foco nas propriedades bulk, interfaciais, reológicas e estabilidade dos asfaltenos e das emulsões A/O. A diluição do HO com solventes mais leves é uma técnica comumente utilizada para reduzir a viscosidade (HART, 2014; SOUAS; SAFRI; BENMOUNAH, 2021), facilitando assim sua produção e transporte. No entanto, essa abordagem de diluição pode causar complicações devido às alterações na

composição do óleo, como a precipitação e/ou deposição de asfaltenos (LANGEVIN; ARGILLIER, 2016). Além disso, os solventes também podem alterar as propriedades interfaciais do óleo, afetando os processos de emulsificação/desemulsificação (ALOMAIR; ALMUSALLAM, 2013).

Portanto, compreender o efeito do tipo e proporção do solvente na viscosidade, estabilidade dos asfaltenos, propriedades reológicas interfaciais e fenômenos de emulsificação/desemulsificação é crucial para otimizar a recuperação, transporte e processamento de HO. É importante destacar que a maioria dos estudos realizados até agora tem utilizado solventes simples, como heptano e tolueno, ou suas misturas, como solventes de diluição para HO (AL-SAHHAF; ELSHARKAWY; FAHIM, 2008; ALVARADO *et al.*, 2019; DEHAGHANI; BADIZAD, 2016; GATEAU, P. *et al.*, 2004; HANNISDAL; ORR; SJÖBLOM, 2007; MCLEAN; KILPATRICK, 1997a, 1997b; SPIECKER; GAWRYS; KILPATRICK, 2003). Embora esses estudos tenham contribuído para o entendimento de aspectos práticos e fundamentais, como a redução da viscosidade (DEHAGHANI; BADIZAD, 2016; GATEAU, P. *et al.*, 2004; MORTAZAVI-MANESH; SHAW, 2016), estrutura coloidal dos agregados de asfaltenos (GATEAU, P. *et al.*, 2004; SPIECKER *et al.*, 2003), propriedades interfaciais (AL-SAHHAF; ELSHARKAWY; FAHIM, 2008; HANNISDAL; ORR; SJÖBLOM, 2007), e comportamento de emulsificação/desemulsificação (ALVARADO *et al.*, 2019; MCLEAN; KILPATRICK, 1997a, 1997b), os solventes simples são pouco utilizados na indústria devido ao seu custo e outras considerações práticas, o que faz com que esses estudos não reflitam a realidade. Além disso, a maioria desses estudos sobre a influência da aromaticidade do solvente foi realizada utilizando óleos modelo compostos por misturas de solventes simples, conhecidos como heptol, em que os asfaltenos precisavam ser extraídos do óleo pesado e dissolvidos nessas misturas. As concentrações de asfaltenos nesses óleos modelo eram geralmente baixas, variando de 0,3% a 0,5% (AL-SAHHAF; ELSHARKAWY; FAHIM, 2008; ALVARADO *et al.*, 2019; LANGEVIN; ARGILLIER, 2016; MCLEAN; KILPATRICK, 1997b).

No entanto, a abordagem principal nesses estudos sobre o impacto da solubilidade dos asfaltenos na estabilidade da emulsão, não reflete a diversidade química real dos componentes presentes no HO, nem a concentração real de asfaltenos, que geralmente é alta. Considerando que a principal abordagem desses estudos foi o impacto da solubilidade dos asfaltenos na estabilidade da emulsão, permanece a questão se as tendências e conclusões obtidas nesses estudos são aplicáveis a HO típicos diluídos, onde a concentração do diluente raramente ultrapassa 20-30% massa e, portanto, o teor de asfaltenos permanece alto. Por outro lado, solventes complexos, como nafta, óleos leves e querosene, são mais baratos e amplamente utilizados na indústria petrolífera. Alguns estudos relataram que a adição de querosene pode resultar em uma redução significativa na viscosidade do óleo pesado. De fato, adicionar até 30% de querosene pode resultar em uma redução de viscosidade de até 98% (ALOMAIR; ALMUSALLAM, 2013; SOLEIMANI; SOBATI; MOVAHEDIRAD, 2021; YAGHI; AL-BEMANI, 2002). No entanto, a maioria dos estudos que utilizam querosene (ou outros solventes complexos) para diluição de HO focou principalmente nas propriedades bulk (ALOMAIR; ALMUSALLAM, 2013; SOLEIMANI; SOBATI; MOVAHEDIRAD, 2021; YAGHI; AL-BEMANI, 2002), que são aspectos práticos, enquanto menos atenção foi dada aos efeitos dos solventes complexos no comportamento de emulsificação e desemulsificação e nos aspectos fundamentais, como as propriedades interfaciais e a agregação de asfaltenos.

Esses fatores são cruciais para entender a estabilidade das emulsões formadas com óleos pesados diluídos e podem afetar sua recuperação e processamento. Um estudo realizado por Meza e colaboradores (2022), investigou o desempenho de dois desemulsificantes na quebra de emulsões A/O compostas por um óleo pesado com alto teor de asfaltenos. O HO foi diluído com nafta pesada e óleo bruto sintético aromático, resultando em emulsões instáveis nas propriedades bulk. No entanto, as propriedades interfaciais, que estão intimamente relacionadas à estabilidade da emulsão, não foram medidas. Ao não medir as

propriedades interfaciais, o estudo não fornece informações detalhadas sobre os mecanismos subjacentes à instabilidade das emulsões e como a diluição afeta as propriedades interfaciais dos sistemas estudados. Além disso, a precipitação de asfaltenos foi observada em alguns desses estudos (ALOMAIR; ALMUSALLAM, 2013; GHARFEH *et al.*, 2004; MCLEAN; KILPATRICK, 1997b; MEZA *et al.*, 2022; NGUYEN; BALSAMO; PHAN, 2014; RIVERO-SANCHEZ *et al.*, 2021). No entanto, poucos desses estudos examinaram como a diluição pode afetar as propriedades interfaciais das misturas de óleos. Um estudo realizado por Nguyen *et al.* (2014) examinou a estabilidade e as propriedades interfaciais de emulsões de óleo pesado na presença de três diluentes comuns no campo. No entanto, nesse estudo, os diluentes apresentavam uma composição complexa com moléculas tensoativas que tiveram um impacto significativo na estabilidade da emulsão quando adicionados ao óleo seco. Deste modo, existe uma lacuna do impacto que tem a composição e concentração de solventes complexos na redução da viscosidade, estabilidade dos asfaltenos e propriedades interfaciais de óleos pesados com alto teor de asfaltenos. Preencher essa lacuna é crucial para compreender o impacto da diluição no transporte e nas operações de produção.

Neste capítulo, o objetivo foi investigar o efeito da aromaticidade do querosene na estabilidade dos asfaltenos em um óleo pesado brasileiro com alto teor de asfaltenos, e sua relação com as propriedades bulk e interfaciais do óleo após da diluição. Para atingir esse objetivo, utilizamos uma faixa de diluição de 0 a 50% massa, de modo que o conteúdo de asfaltenos nas misturas de óleo se assemelharia a um óleo pesado diluído mais realista. Dois tipos de querosene foram usados: um com compostos saturados (K_{es}), a fim de obter misturas de óleo com diferentes graus de aromaticidade e teor de asfaltenos; e outro contendo uma mistura de compostos saturados e aromáticos (K_{esa}) para manter a mesma aromaticidade total nas misturas de óleos após da diluição. Os seguintes estudos foram atendidos: i) avaliação da eficácia e propriedades reológicas do óleo pesado diluído; ii) investigação da influência de

compostos aromáticos e saturados na estabilidade dos asfaltos na mistura de óleo; iii) análise do efeito do querosene na tensão interfacial, viscoelasticidade e módulo de elasticidade na interface entre o óleo e a solução salina; e iv) estudo do efeito do querosene na formação e estabilização de emulsões A/O.

4.2

MATERIAIS E MÉTODOS

4.2.1

Materiais

A salmoura sintética (SB), vaselina líquida (VO), óleo pesado brasileiro (HO), emulsão do campo petrolífero (OF), querosene saturado (K_{es}), querosene que contém tanto hidrocarbonetos saturados quanto aromáticos (K_{esa}), ciclohexano.

4.2.2

Metodologia

Os experimentos foram conduzidos utilizando dois tipos de querosene como solventes para diluição do HO. O primeiro tipo é o K_{es} usado no **Capítulo 3**. O segundo tipo é K_{esa} , com uma pureza de $\leq 90\%$ fornecido pela Isofar no Brasil. As características físico-químicas dos querosenes K_{es} e K_{esa} são apresentadas na **Tabela 7** (para de HO **Tabela 4, Seção 3.2.2.1**). Também foi utilizado ciclohexano PA (99% de pureza, Vetec, Brasil) nos estudos de segregação interfacial. As emulsões foram preparadas utilizando 80% massa de HO e 20% massa de SB a 70 °C (referência). Além disso, foi utilizada uma mistura de HO:Ke (10-50% massa de Ke) como fase óleo (80% massa) a 25 °C. A fase aquosa usada nos estudos interfaciais e formação das emulsões foi a mesma preparada na **Tabela 3, Seção 3.2.2.1**.

Tabela 7 Composição química dos querosenes

Composição química		Kes	Kes _{SA}
n-alcanos (% massa)		61,24 (C ₁₂ -C ₁₅)	38,62 (C ₈ -C ₁₆)
Alcanos ramificados (% massa)	Metil-alcanos	29,60	14,81
Ciclo-alcanos (% massa)	Metil-alkuil-ciclohexano	-	7,73
	Alquil-ciclohexano	4,28	5,90
	Trimetil -ciclohexano	-	2,52
	Decalinas	2,43	1,31
	Diamantóide	2,45	0,22
	Tetrametil -ciclohexano	-	0,09
Aromáticos (% massa)	Alquil-toluenos	-	9,52
	Dimetil-alkuil-benzenos	-	5,70
	Indanos-tetralinas	-	5,12
	Alquil-benzenos	-	4,99
	Naftalenos	-	3,48

4.2.2.1 Caracterização química dos querosenes

A composição química dos querosenes Kes e Kes_{SA} (**Tabela 7**) foi determinada por cromatografia gasosa-espectrometria de massas (GC-MS). O equipamento utilizado foi um sistema composto pelo cromatógrafo a gás (GC 2010 Plus) acoplado ao espectrômetro de massas (GCMS-QP-2010 Ultra), ambos da Shimadzu, Japão. A análise foi realizada utilizando uma coluna capilar VB-5 (30 m × 320 µm × 0,25 µm) da VICI, Canadá. O gás de arraste utilizado foi o hélio, com um fluxo constante de 1,5 mL min⁻¹. Cada amostra de querosene foi dissolvida em diclorometano de grau cromatográfico (Sigma-Aldrich) na concentração de 5,0 mg mL⁻¹. Em seguida, uma injeção de 1,0 µL de cada solução foi realizada na coluna no modo Split (10:1). As temperaturas do injetor e da interface foram de 290 °C e 280 °C, respectivamente. O espectrômetro de massa, com analisador quadrupolo e ionização de elétrons, foi operado a 70 eV no modo de varredura completa, cobrindo a faixa de massa m/z 40-500. Um limite de solvente de 3,0 minutos foi estabelecido e a fonte de íons foi mantida a 230 °C. A identificação dos componentes presentes em Kes e Kes_{SA} foi realizada por comparação com as bibliotecas NIST-11 e Wiley-7,

utilizando uma similaridade superior a 80%. Controles positivos e negativos (branco: solvente diclorometano) foram analisados simultaneamente nas mesmas condições cromatográficas descritas acima. A porcentagem dos componentes individuais e classes de hidrocarbonetos foram determinadas com base na área relativa dos cromatogramas de íons extraídos em m/z 57 (n-alcanos), m/z 83 (alquil ciclohexanos), m/z 91 (alquil benzenos), e m/z 105 (metil alquil benzenos).

A espectrofotometria de absorção UV-Vis foi realizada nos solventes para confirmar a presença de compostos aromáticos no querosene (K_{SA}). Esse processo foi conduzido utilizando um espectrofotômetro Cary 60 UV-Vis (Agilent Technologies, Estados Unidos). Para a medição, cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm foram utilizadas. Além disso, a aparência física dos solventes também foi avaliada. Esses dados podem ser visualizados na **Figura 16C**. Também, foi analisado o espectro UV-Vis do ciclohexano para avaliar a presença de impurezas.

4.2.2.2 Viscosidade e estabilidade dos asfaltenos na mistura HO/Ke

Os experimentos de medição da viscosidade foram realizados utilizando o reômetro Haake Mars 60 com cilindros concêntricos de abertura dupla e um rotor cilíndrico. O diâmetro externo dos cilindros concêntricos foi de 27,2 mm e o diâmetro interno foi de 20,8 mm. O rotor cilíndrico tinha um diâmetro externo de 26,6 mm, um diâmetro interno de 21,2 mm e um comprimento de 40,0 mm. A viscosidade do HO foi medida a uma temperatura de 70 °C, enquanto a viscosidade das misturas de óleo pesado e querosene (HO/Ke) foi medida a 25 °C. As condições de varredura de frequência e controle de temperatura foram descritas na **Seção 3.2.2.1** do estudo. Os experimentos foram realizados em triplicata e foram apresentados o valor médio e o desvio padrão. A estabilidade dos asfaltenos nas misturas HO/Ke foi analisada por dois métodos complementares. O primeiro método utilizado foi a microscopia óptica, conforme descrito na **Seção 3.2.2.5**. Após 1 e 15 dias a 25 °C, as amostras foram observadas sob microscópio óptico para verificar a presença de agregados ou floculação dos asfaltenos. O segundo método

utilizado foi o teste da mancha, conhecido como "spot test" (CARNAHAN *et al.*, 1999). Nesse teste, uma gota da mistura HO/Ke é adicionada a um papel de filtro. Conforme a gota se difunde pelo papel, forma-se uma mancha. Após a secagem, a mancha resultante é observada para avaliar a uniformidade da coloração. Se os asfaltenos estiverem bem dispersos, a mancha apresentará uma coloração uniforme, sem ou com um anel interno de baixa definição. Por outro lado, se os asfaltenos estiverem floculados, os agregados se difundirão lentamente no papel, e a mancha pode exibir um anel interno fino e bem definido, ligeiramente mais escuro que o fundo (ASTM-D4740, 2004; DELGADO, 2006). A presença desse anel interno é considerada um indício de floculação dos asfaltenos e instabilidade. O teste da mancha foi realizado a 25 °C, adicionando uma gota das misturas HO/Ke em um papel de filtro após 15 dias de preparo. Após o espalhamento e secagem das gotas, fotografias foram tiradas 5 minutos depois para registrar as características da mancha.

4.2.2.3 Propriedades interfaciais do SB/HO e SB/HO/Ke

O módulo E, E' e E'' entre SB e HO a 70 °C, bem como entre as misturas de SB e HO/Ke a 25 °C, foram analisados utilizando o mesmo goniômetro e procedimento descrito na **Seção 3.2.2.3** do estudo.

4.2.2.4 Efeito do "Ke" na formação e estabilidade das emulsões A/O

Para determinar o efeito da composição do querosene nas propriedades de emulsão, dois tipos de emulsões A/O foram preparados: (i) uma emulsão de referência composta por 20% massa de SB e 80% massa de HO preparado a 70 °C (denominado SB/HO); e (ii) emulsões de HO/Ke compostas por 20% massa de SB e 80% massa de HO diluído com querosene, preparado em 25 °C (denominado SB/HO/Ke). A emulsificação foi realizada adicionando gota a gota a fase aquosa à fase óleo e misturada a 8000 rpm usando um Ultra-Turrax T25 com um dispersor S25N-18G (IKA, Alemanha). Agitação foi realizado por 2 min, seguido de 1 min de repouso (agitação desligado) e 2 min de agitação. Esta sequência 'on/off' foi usado para imitar aproximadamente as condições reais de campo, onde as bombas elétricas submersíveis têm

aproximadamente 10 a 20 estágios de agitação (KRISTOFFERSEN; STANKO; HOFFMANN, 2017a), resultando na mistura sequencial das fases oleosa e aquosa. A fase óleo das emulsões foi homogeneizada previamente em uma placa de agitação magnética RCT basic (IKA, Alemanha). As viscosidades das emulsões foram determinadas utilizando o procedimento descrito anteriormente na **Seção 3.2.2.1** para SB/HO e na **Seção 4.2.2.2** para SB/HO/Ke. Os experimentos foram realizados em triplicata, sendo calculado o valor médio e o desvio padrão. A estabilidade das emulsões foi avaliada pelo procedimento descrito na **Seção 3.2.2.5**.

4.3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, o HO foi diluído com querosene de diferentes composições químicas na concentração de 10 - 50% massa, a fim de determinar a redução da viscosidade na mistura final de óleo (**Figura 15A**). A viscosidade das amostras de HO foi determinada a 25 °C e a 70 °C, para simular o aquecimento necessário de 80 °C para diminuir a viscosidade do fluido para transporte e processamento durante a produção de petróleo (SOUAS; SAFRI; BENMOUNAH, 2021). Com uma concentração de 10% massa de Ke, houve uma redução significativa na viscosidade da mistura de óleos (7,19 e 4,52 Pa·s para sistemas com Kes e KesA, respectivamente), em comparação com o HO, a 25 °C (62,62 Pa·s, **Tabela 4**). No entanto, esse valor ainda foi aproximadamente uma ordem de grandeza maior do que a viscosidade do HO a 70 °C, que foi em torno de 1,00 Pa·s. Quando o HO foi diluído com quantidades $\geq 20\%$ massa de Ke, a viscosidade resultante foi mais próxima ou até menor do que esse valor. Isso resultou em uma redução de mais de 98% em comparação com a viscosidade do HO original a 25 °C. Esses resultados foram consistentes com estudos anteriores usando esse tipo de mistura de óleo. Yaghi e Al-Bemani (2002) reportaram uma redução de 95% da viscosidade original do óleo pesado, quando usaram uma mistura de óleo pesado com até 27% massa de querosene. No entanto, essa redução na viscosidade exigia aquecimento adicional do óleo a 50 °C, o que acabou tornando o método economicamente inviável. Alomair e Almusallam (2013) diluíram

um óleo pesado do Oriente Médio com um óleo leve (Ke ou diesel) a diferentes concentrações e 20 °C, e reportaram uma redução de 88% na sua viscosidade com 15-20 % massa de Ke, em relação ao valor original. No entanto, os autores observaram que algumas misturas de óleo apresentaram precipitação dos asfaltenos, que foi influenciada não apenas pelas interações entre os agregados, mas também por mudanças na composição das misturas de HO.

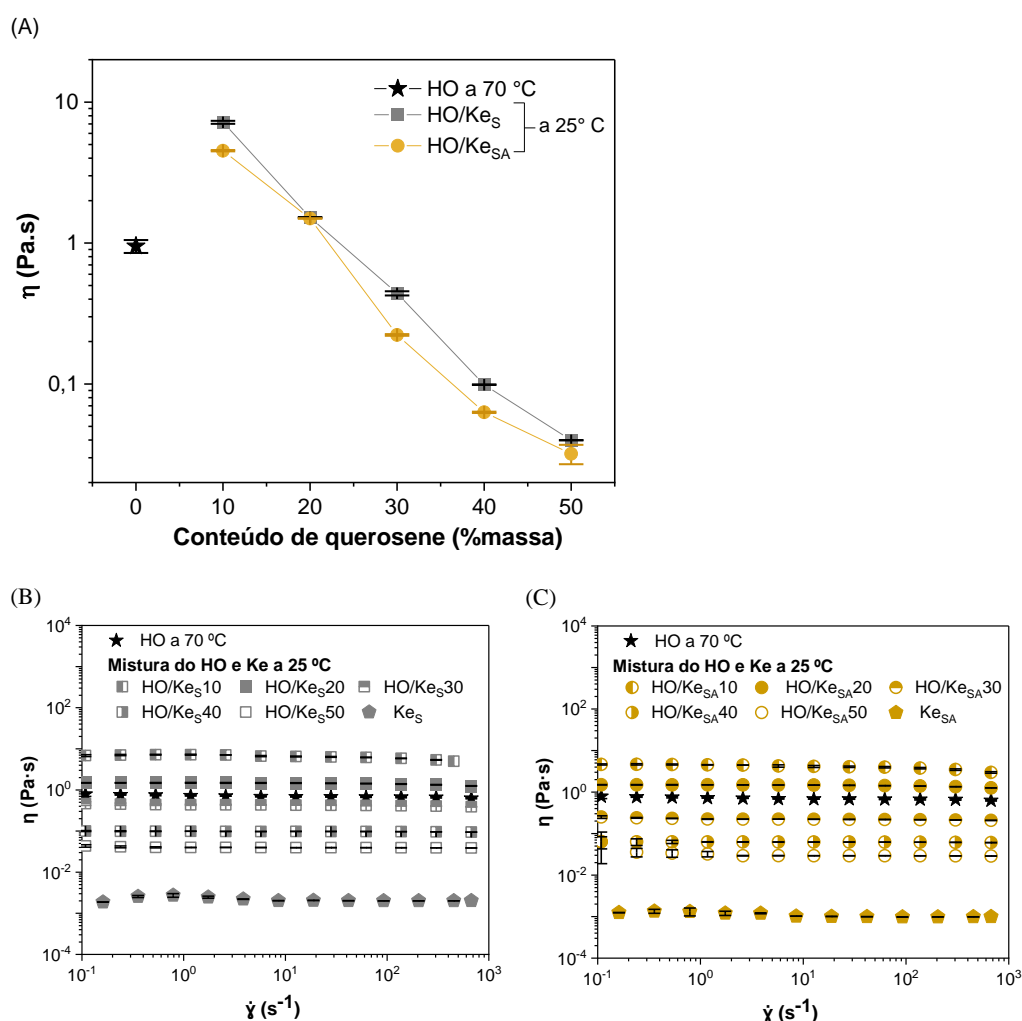


Figura 15 Efeito da diluição do óleo pesado (HO) com querosene na viscosidade a 25 °C, usando HO puro a 70 °C como referência (★), para 1 Hz (A); curva de fluxo de HO a 70 °C e misturas de: (B) HO/Ke_S e (C) HO/Ke_{SA} a 25 °C, para taxas de cisalhamento variando de 0,1 a 1000 s⁻¹ (Ke_S: querosene com compostos saturados, Ke_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos)

Todas as misturas contendo Ke_{SA}, com exceção da concentração de 20%, apresentaram viscosidades menores do que aquelas contendo Ke_S.

Isso foi atribuído à presença de compostos aromáticos no Kes_A, como alquil-tolueno, alquil-benzeno e tetralinas (**Tabela 7 e Figura 16B,C**). Os cromatogramas GC-MS mostraram picos em Kes (**Figura 16A**) identificados em m/z 57, que indicam a presença de n-alcanos (61,24% massa C₁₂-C₁₅), metil alcanos (29,60% massa), cicloalcanos (9,16% massa), não sendo observados compostos aromáticos, normalmente identificados em m/z 91. Os espectros UV-Vis confirmaram a ausência de aromaticidade em Kes, pois não houve absorção de pico no comprimento de onda entre 200 a 400 nm (**Figura 16C**). No entanto, a cor do líquido do Kes_A foi amarela indicando a presença de compostos aromáticos. Isso foi confirmado pela presença de bandas de absorção entre 200 e 280 nm nos espectros UV-Vis. Além disso, os cromatogramas GC-MS mostraram picos em m/z 91, 105, 128, 142, 156 e 170, indicando 28,8% massa de compostos aromáticos e 71,2% massa de n-alcanos (**Figura 16B**). Esses compostos aromáticos presentes em Kes_A podem promover a dispersão de agregados de asfaltenos e reduzir a viscosidade da mistura de óleo através de um processo chamado "peptização". Essa peptização ocorre devido às interações de van der Waals entre os compostos aromáticos e os agregados de asfaltenos (KRISTOFFERSEN; STANKO; HOFFMANN, 2017a). Todas as misturas de HO contendo Ke apresentaram comportamento newtoniano, o que significa que sua viscosidade é independente da taxa de cisalhamento. Esse comportamento foi semelhante ao do HO a 70 °C, indicando que a adição de Ke não alterou a natureza do fluido e manteve suas propriedades reológicas consistentes (**Figura 15B-C**).

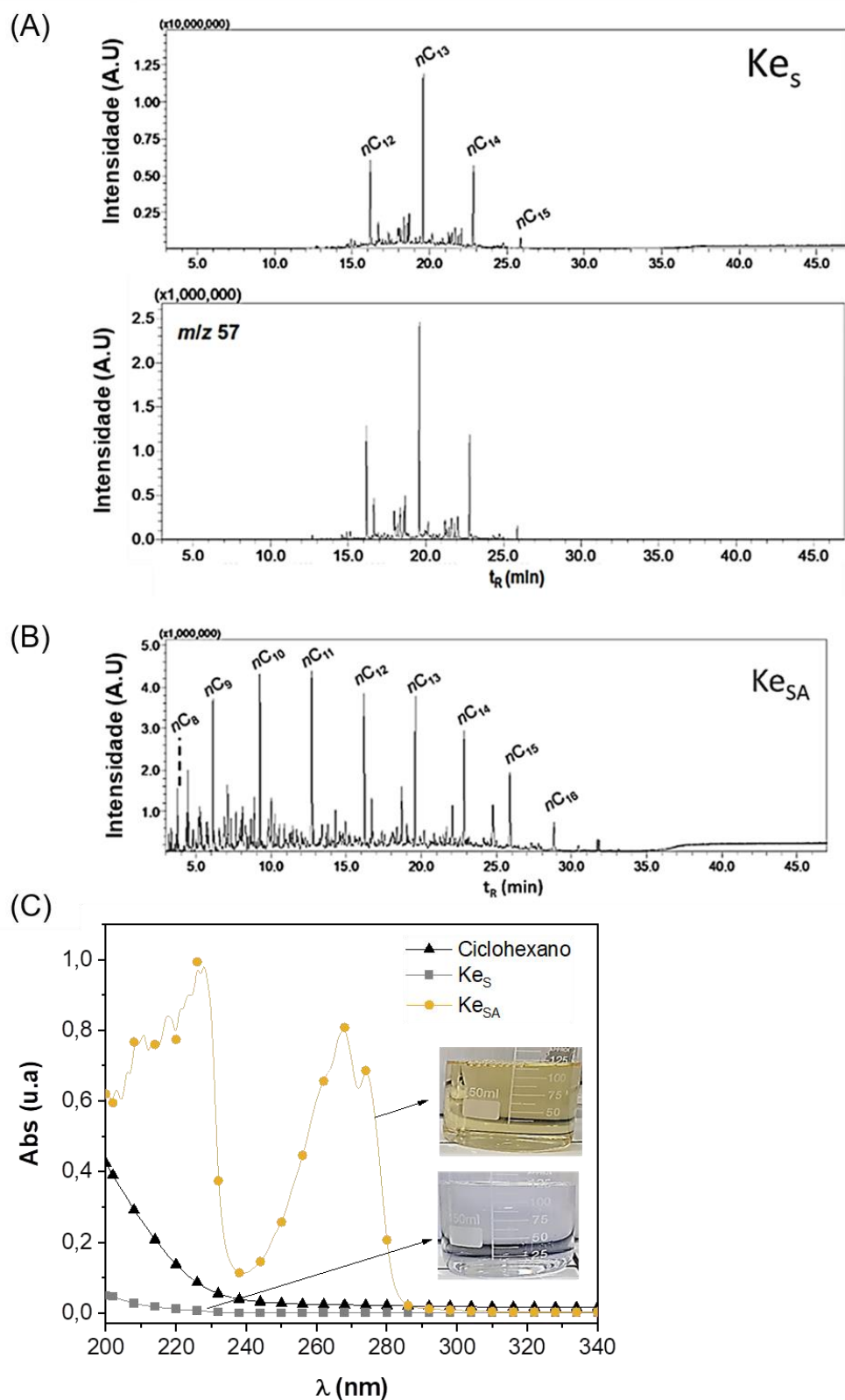


Figura 16 Caracterização dos querosenes (A) cromatogramas GC-MS do Ke_S, (B) cromatogramas GC-MS do Ke_{SA} e (C) espectros UV-Vis e aparência física (Ke_S: querosene com compostos saturados, Ke_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos)

Com base nestes resultados, podemos concluir que, as concentrações utilizadas na diluição do HO com querosene tiveram um impacto em seu comportamento reológico semelhante ao aquecimento do óleo. Isso indica que a adição de querosene como diluente pode ser uma opção viável para reduzir a viscosidade do óleo pesado sem a necessidade de um processo de aquecimento adicional. No entanto, a diferença de aromaticidade entre os dois tipos de querosene não teve um impacto significativo na viscosidade do HO dentro da faixa de diluição estudada. Isso indica que, para os fins deste estudo, a composição química do querosene não foi um fator determinante na redução da viscosidade do HO. A presença de compostos aromáticos e saturados na mistura de HO e Ke foi avaliada em relação à estabilidade dos asfaltenos. Os asfaltenos normalmente são mantidos em suspensão/solvatados no petróleo devido ao efeito de solvatação das resinas (MCLEAN; KILPATRICK, 1997a). Mas a adição de querosene pode alterar o equilíbrio entre asfaltenos e resinas, resultando na precipitação de asfaltenos (MCLEAN; KILPATRICK, 1997a). Essas partículas sólidas de asfaltenos têm um tamanho cerca de 2 nm e podem se agregar formando aglomerados de cerca de 5 nm (MULLINS, 2011). Esses aglomerados podem, por sua vez, flocular e sedimentar, causando problemas durante o transporte e processamento do petróleo (SANTOS *et al.*, 2014). Portanto, a presença de compostos aromáticos e saturados na mistura de HO e Ke pode afetar a estabilidade dos asfaltenos, resultando na sua precipitação e potencial deposição. Esses efeitos devem ser considerados ao avaliar a viabilidade e o desempenho das misturas de HO e querosene em aplicações práticas relacionadas ao transporte e processamento de petróleo. Para investigar o efeito do querosene na diluição do óleo pesado, micrografias ópticas foram obtidas analisando as possíveis precipitações de asfaltenos. A ausência de partículas maiores que 1,0 μm em todas as misturas de óleos, indica que não houve precipitação de asfaltenos inclusive naquelas misturas contendo 50 % massa de Kes e KesA (**Figura 17**).

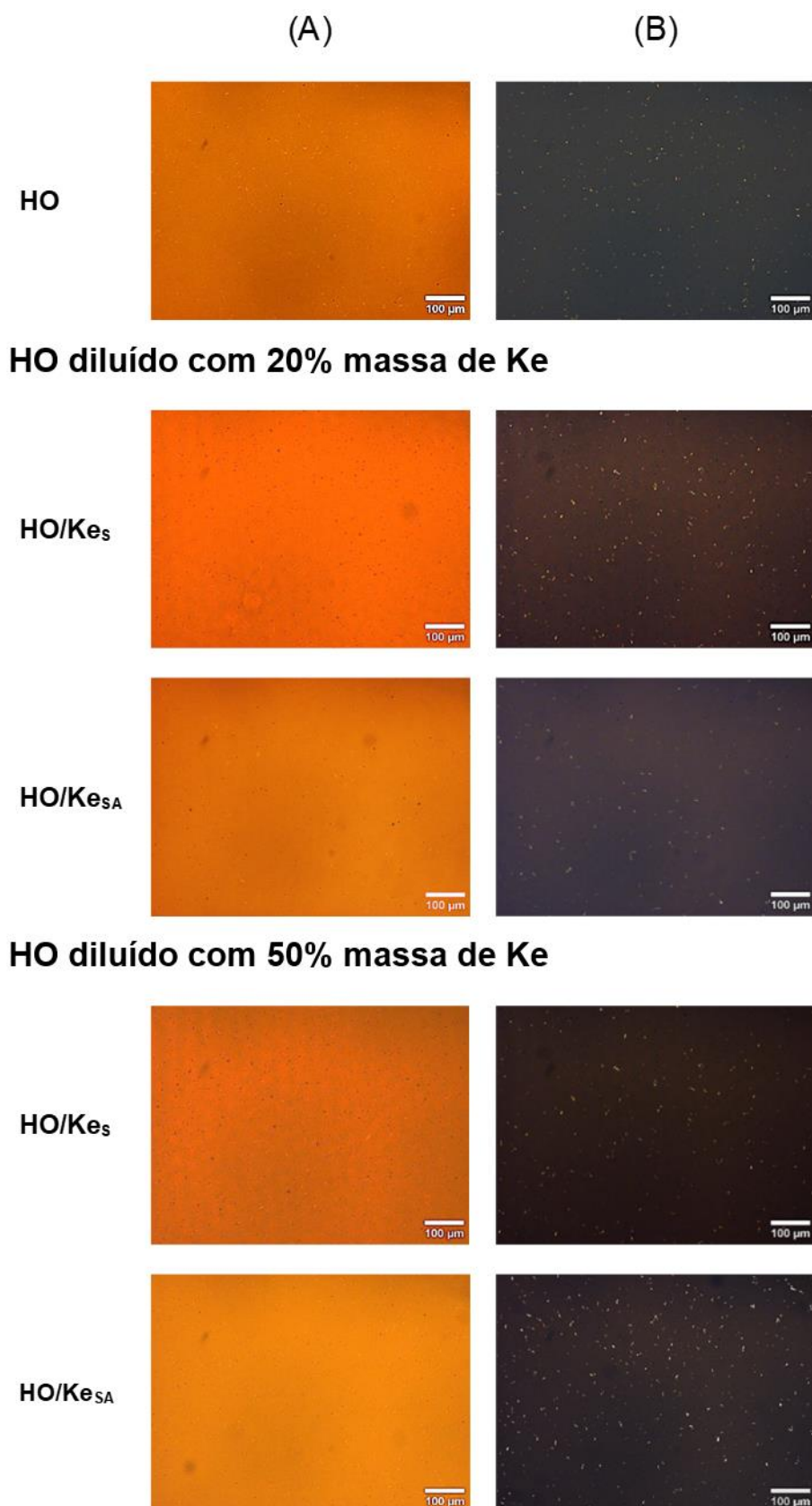


Figura 17 Micrografias de campo claro (A) e luz polarizada (B) de óleo pesado (HO) com e sem diluição de querosene após 15 d (Kes: querosene com compostos saturados, Kes_A: querosene com compostos saturados e aromáticos)

No entanto, devido à limitação do microscópio, a formação de nanoagregados de asfaltenos não foi detectada e apenas pequenos 'bastões' claros observados nas micrografias (**Figura 17A**) com um comprimento $\sim 1,1 \pm 0,2 \mu\text{m}$ foram identificados como ceras. Essas ceras têm a tendência de precipitar em temperaturas amenas, como a temperatura utilizada nas medições deste estudo (25°C). Isso foi confirmado por micrografias de luz polarizada (**Figura 17B**), que mostraram uma considerável quantidade de ceras de acordo com a análise da composição química do HO, onde foi encontrado um teor de ceras de 5,5% massa (**Tabela 4, Seção 3.2.2.1**). As poucas gotas observadas em algumas das misturas são atribuídas à presença de uma pequena quantidade de água no HO (0,3% massa).

Para corroborar o possível rompimento do equilíbrio resinas/asfaltenos quando o Ke era adicionado, foi realizado o teste de mancha. Esse teste é uma maneira simples de avaliar a desestabilização/floculação dos asfaltenos no HO quando diferentes composições de Ke são adicionadas (SHADMAN; SAEEDI DEHAGHANI; BADIZAD, 2017). No teste de mancha, uma gota da mistura de HO/Ke é colocada em um papel de filtro, e a presença de um halo central indica a floculação dos asfaltenos (GUZMÁN *et al.*, 2017). Os resultados mostraram que, em concentrações de Ke $\leq 20\%$ massa, foi observada uma mancha uniforme, indicando que os asfaltenos permaneceram bem dispersos na fase oleosa nessas misturas (**Figura 18A**). No caso das misturas de HO com Kes, um halo central difuso começou a aparecer a partir de 30% massa de querosene, indicando o início da floculação dos asfaltenos. Esse halo central se tornou mais definido em concentrações mais elevadas de Kes, confirmando a presença de flocos de asfaltenos nestas misturas de óleo. Por outro lado, o início do fenômeno de floculação em sistemas contendo KesA ocorreu em concentrações de querosene mais elevadas ($\geq 40\%$), e o halo central foi menos intenso em comparação com as misturas contendo Kes. Essas diferenças encontradas entre as misturas de óleos contendo Kes e KesA podem ser

explicadas pelo aumento do teor de saturados em ambos querosenes, o que pode promover a precipitação dos asfaltenos.

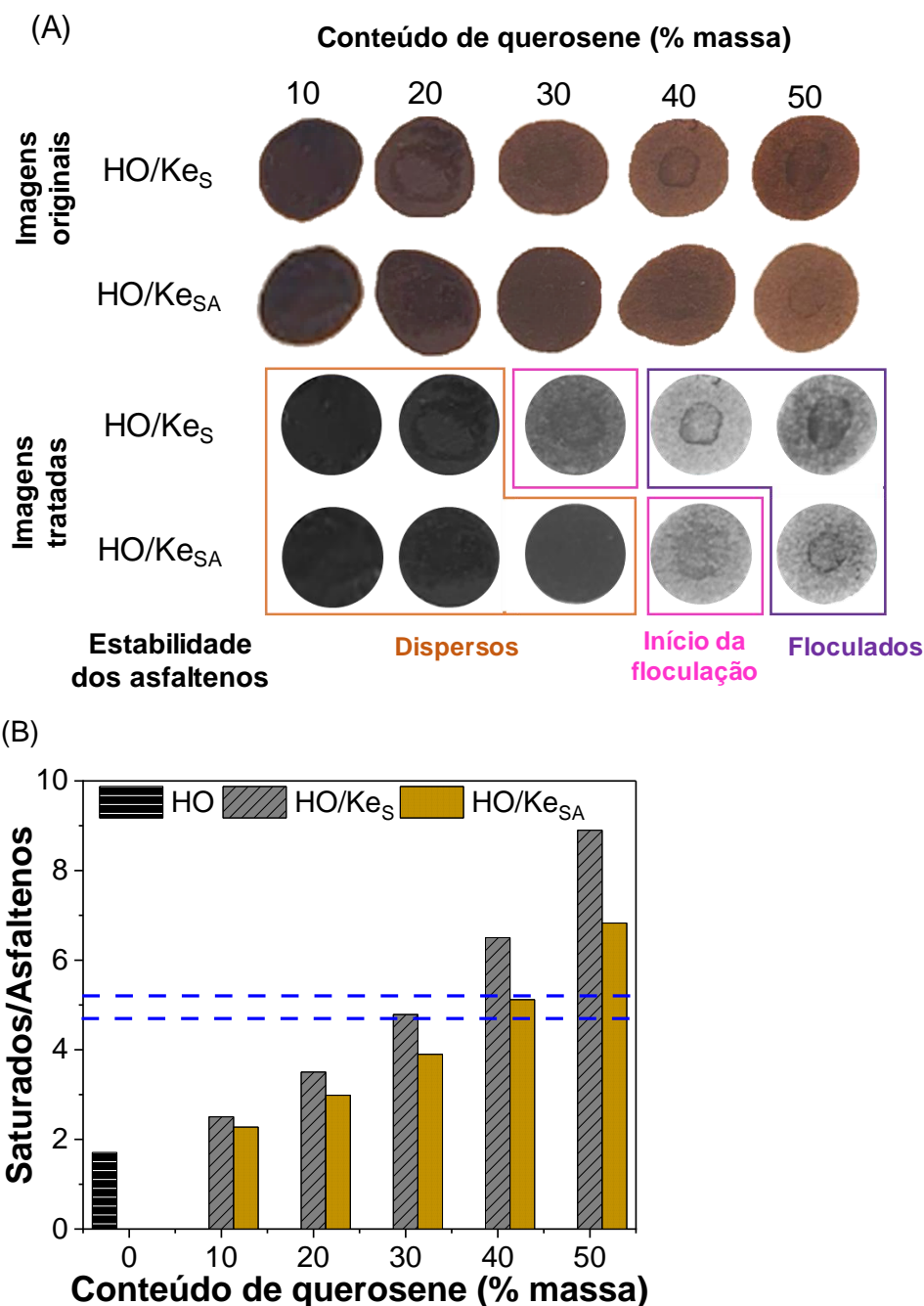


Figura 18 (A) Resultados de teste da mancha “*spot test*” para determinar o início da floculação de asfaltenos em misturas de óleos com querosene de diferentes composições aromáticas, a 25 °C (imagens originais e tratadas). As fotografias foram tiradas 15 d, após do preparo das misturas de óleos e 5 min após espalhar as gotas no papel de filtro. (B) Relação saturados/asfaltenos nas misturas de óleos em diferentes teores de querosene (HO: óleo pesado, Ke_S: querosene com compostos saturados, Ke_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos)

Como pode ser visto na **Figura 18B**, os resultados do teste da mancha podem ser correlacionados com as razões saturados/asfaltenos para as misturas de óleo, ou seja, os asfaltenos foram melhor dispersos quando a razão saturados totais/asfaltenos na mistura de óleo foi menor que 5. Acima de 30 e 40% massa de K_{ES} e K_{ESA} , as manchas apresentaram halos mais escuros, indicando a presença de asfaltenos floculados. Portanto, os resultados do teste de mancha confirmam que a presença de querosene, especialmente com alto teor de saturados, pode levar à floculação dos asfaltenos, rompendo o equilíbrio resinas/asfaltenos nas misturas de HO. Como visto, apesar do efeito da composição do Ke na desestabilização dos asfaltenos, a viscosidade do HO e seu comportamento reológico não foram significativamente afetados pela diluição com Ke. Entretanto, variações na composição do Ke podem afetar as propriedades interfaciais que regulam a estabilidade das emulsões. Os asfaltenos têm a capacidade de se adsorver na interface A/O e formar uma barreira física que impede a coalescência das gotas (MCLEAN; KILPATRICK, 1997a). A IFT, E , E' e E'' foram medidos na interface SB/HO para investigar como os asfaltenos adsorveram nas misturas de HO/Ke.

De acordo com a **Tabela 4**, na **Seção 3.2.2.1** as medições foram realizadas para as misturas SB/HO/Ke a 25 °C e para o sistema SB/HO a 70 °C, devido à alta viscosidade do HO. Os resultados dessas medições estão apresentados na **Tabela 8**, e indicaram que os valores de IFT para os sistemas contendo Ke foram próximas entre elas, em todas as concentrações, sugerindo que a presença de asfaltenos governa a interface. Observou-se que o IFT foi maior em todos os sistemas contendo Ke em comparação com o HO não diluído, o que provavelmente foi uma consequência das diferentes temperaturas em que as medições foram realizadas. Geralmente, a diminuição da temperatura leva a um aumento no IFT, devido ao aumento da atração intermolecular, exigindo mais energia para expandir a área da superfície (LASHKARBOLOOKI; AYATOLLAHI; RIAZI, 2016).

Tabela 8 Tensão interfacial (IFT) e viscoelasticidade (E) após 2,5 h na interface de SB e HO (a 70 °C) e sistemas SB e HO/Ke (a 25 °C) (SB: salmoura sintética, HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos, KesA: querosene com compostos saturados e aromáticos)

Teor de Ke (% massa)	IFT (mN m ⁻¹) entre SB e			E (mN m ⁻¹) entre SB e		
	HO	HO/Kes	HO/KesA	HO	HO/Kes	HO/KesA
0	15,2 ± 2,8	-	-	15,5 ± 3,3	-	-
20	-	23,1 ± 0,5	23,4 ± 0,4	-	11,2 ± 1,2	10,2 ± 0,1
30	-	22,0 ± 1,3	22,8 ± 1,0	-	5,8 ± 0,1	7,2 ± 1,1
40	-	21,8 ± 1,3	21,5 ± 1,0	-	6,8 ± 0,6	7,3 ± 0,7
50	-	21,4 ± 1,2	21,0 ± 1,2	-	6,0 ± 1,6	7,7 ± 0,7

Uma ligeira diminuição adicional do IFT foi observada com o aumento das concentrações de Ke devido ao efeito da diluição, uma vez que menos moléculas de asfaltenos foram adsorvidas na interface O/A. Em outras palavras, a maior diluição do HO com Ke (50% massa), ainda há uma quantidade significativa de asfaltenos disponíveis ($\approx 7\%$ massa) para migrar à interface, o que explica a diminuição da IFT observada. Esses resultados concordam com o estudo conduzido por Hannisdal *et al.* (2007), onde amostras de petróleo diluídas em diferentes misturas de heptano e tolueno foram analisadas, e apesar da ocorrência de agregação de asfaltenos em alguns sistemas, os valores de IFT próximos ao equilíbrio foram semelhantes. Em contraste, um estudo realizado por Nguyen *et al.* (2014), encontraram valores crescentes de IFT com o aumento do teor de um diluente comercial usados para um HO. No entanto, é importante observar que a faixa de diluição usada naquele estudo (de 50 a 100 %) foi maior do que no presente estudo, o que pode ter diminuído a quantidade de asfaleno adsorvido na interface. Esses autores concluíram que esse efeito se devia à adsorção competitiva de outros tensoativos presentes no diluente. A diminuição observada no valor de E nos sistemas contendo 20% massa de SB/Ke em comparação com a interface SB/HO pode ser atribuída à diferença de temperatura dos experimentos, conforme mencionado anteriormente nos experimentos de IFT. O aumento da temperatura resulta em interações intermoleculares mais fracas e uma interface mais móvel e menos rígida (BOURIAT *et al.*, 2004; YOU *et al.*, 2019).

No entanto, o aumento da concentração de querosene de 20% massa para 30% massa resultou em uma redução de E em 45% para K_{ES} e 27% para K_{ESA} . Esta redução de E não pode ser explicada pelos efeitos da temperatura, uma vez que todas as medições para sistemas contendo misturas de óleo foram realizadas a 25 °C. Se sabe que o módulo viscoelástico caracteriza a organização do filme interfacial e está relacionado à resistência da interface quando submetida a um processo de compressão-expansão (ALVAREZ *et al.*, 2009), e portanto, a redução observada em E com o aumento da concentração de querosene superiores a 20% massa indica uma organização interfacial comprometida e interfaces mais móveis. No entanto, não foram encontradas diferenças significativas nos valores de E para cada tipo de querosene, sugerindo que a aromaticidade do querosene não afetou significativamente a viscoelasticidade interfacial nessas concentrações. Resultados semelhantes foram relatados por Hannisdal *et al.* (2007) em um estudo que utilizou óleos pesados diluídos com solventes de alta e baixa aromaticidade. Nesse estudo, os autores sugeriram que o estado de agregação dos asfaltenos não foi significativamente influenciado pela aromaticidade do solvente em concentrações de petróleo mais elevadas ($\geq 30\%$ em volume). É importante notar que o estudo mencionado utilizou uma mistura de heptano e tolueno como diluentes, enquanto no presente estudo foi utilizado o Ke, um solvente mais complexo. Uma análise mais aprofundada deste parâmetro interfacial foi realizada desmembrando o módulo viscoelástico nos componentes E' e E'' . A componente real (E') está diretamente relacionada à rigidez da interface (HANNISDAL; ORR; SJÖBLOM, 2007), e verificou-se que era a contribuição dominante para o comportamento viscoelástico das misturas HO/Ke (**Figura 19A**). Para ambos tipos de Ke, observou-se um aumento de E' ao longo do tempo, conforme mostrado para as misturas de 20 e 50% massa (**Figura 19B-C**). Esse comportamento é esperado devido à migração lenta dos asfaltenos à interface e sua reorganização (SOUAS; SAFRI; BENMOUNAH, 2021).

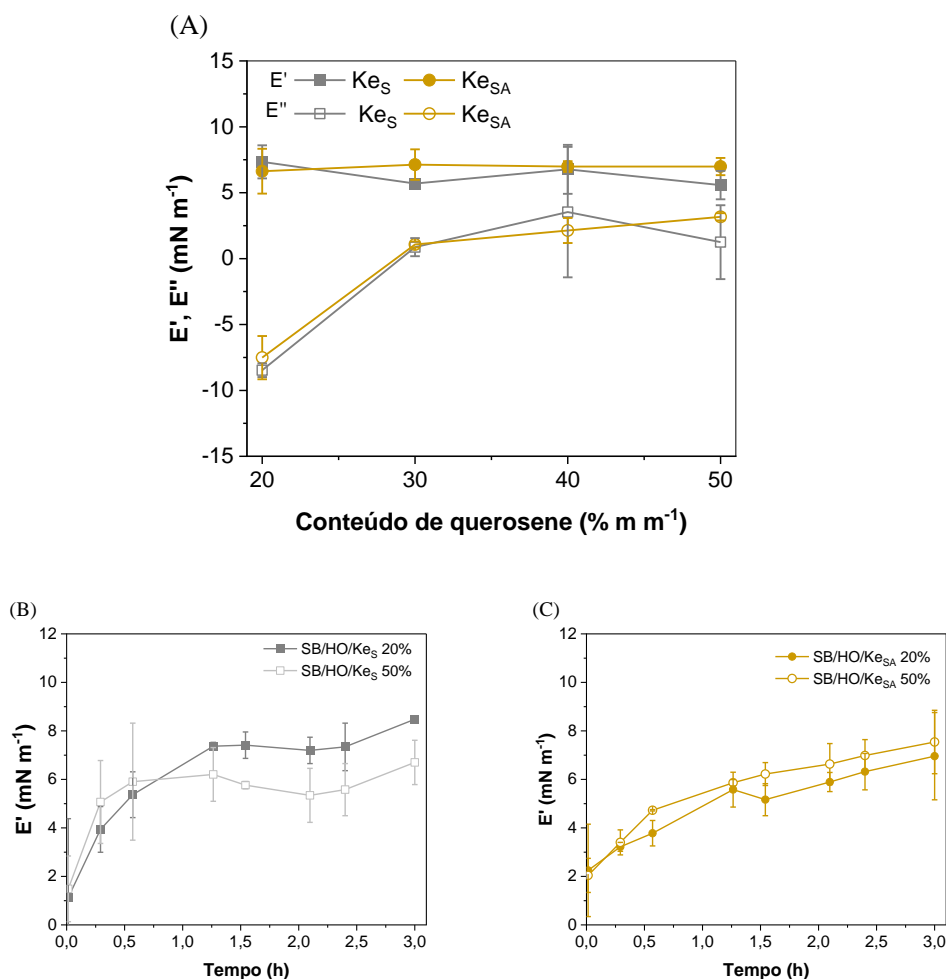


Figura 19 Comparação do módulo elástico e viscoso para interface de SB e mistura de HO/Kes e HO/Ke_{SA} (A), módulo elástico ao longo do tempo de (B) SB e HO/Kes, e (C) SB e HO/Ke_{SA} a 25 °C (SB: salmoura sintética, HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos saturados, Ke_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos)

O módulo E' mostrou uma leve tendência de diminuição à medida que a concentração de Kes na mistura de óleo aumentava, indicando a formação de uma interface menos rígida. Por outro lado, os valores E' foram semelhantes para ambas as concentrações de Ke_{SA}, sugerindo que a organização do filme interfacial não foi significativamente afetada nessas misturas. Além disso, os perfis das curvas E' foram diferentes para cada tipo de Ke. No caso de Kes, as curvas E' exibiram uma inclinação mais acentuada no início do experimento ($t < 1\text{h}$), seguida por um aumento suave em tempos mais longos. Enquanto para Ke_{SA} as curvas E' aumentaram quase linearmente ao longo do tempo. Esse comportamento

diferente pode estar relacionado à maior solubilidade dos asfaltenos nas misturas de óleos contendo K_{SA} , levando a uma taxa de difusão sustentada do bulk para a interface. Spiecker e Kilpatrick (2004) relataram que perto do limite de solubilidade, os asfaltenos são altamente agregados e os filmes se formam rapidamente, enquanto em solventes mais aromáticos, a adsorção interfacial é provavelmente dominada por asfaltenos polares devido ao alto grau de forças de dispersão do solvente. Nessas condições mais aromáticas, os asfaltenos polares formam agregados menores e com maior mobilidade, semelhante ao comportamento observado em nosso trabalho para os asfaltenos nos sistemas contendo K_{SA} . Além disso, mudanças na organização interfacial dos asfaltenos nesses filmes poderiam ocorrer devido à segregação interfacial dos compostos aromáticos presentes no K_{SA} , o que diminuiria as interações laterais entre os asfaltenos adsorvidos na interface. Para comprovar essa hipótese, foram realizadas medições do IFT em misturas contendo querosene e ciclohexano como fase oleosa. Ao utilizar o ciclohexano como óleo modelo em vez de HO, esperava-se que apenas os compostos surfactantes do querosene tivessem efeito sobre o IFT. Os resultados mostraram que os valores de IFT no sistema SB/ciclohexano/ K_{SA} diminuíram em todos os teores de querosene, atingindo um valor próximo a 28 mN m^{-1} (**Figura 20**). Essas descobertas indicam que a composição do querosene próximo à interface consiste principalmente de compostos aromáticos de K_{SA} . Por outro lado, esse efeito foi pouco observado no sistema SB/ciclohexano/ K_{S} , e os valores de IFT foram muito semelhantes aos do ciclohexano ($34,1 \text{ mN m}^{-1}$), sugerindo que houve pouca ou nenhuma segregação desse querosene na interface.

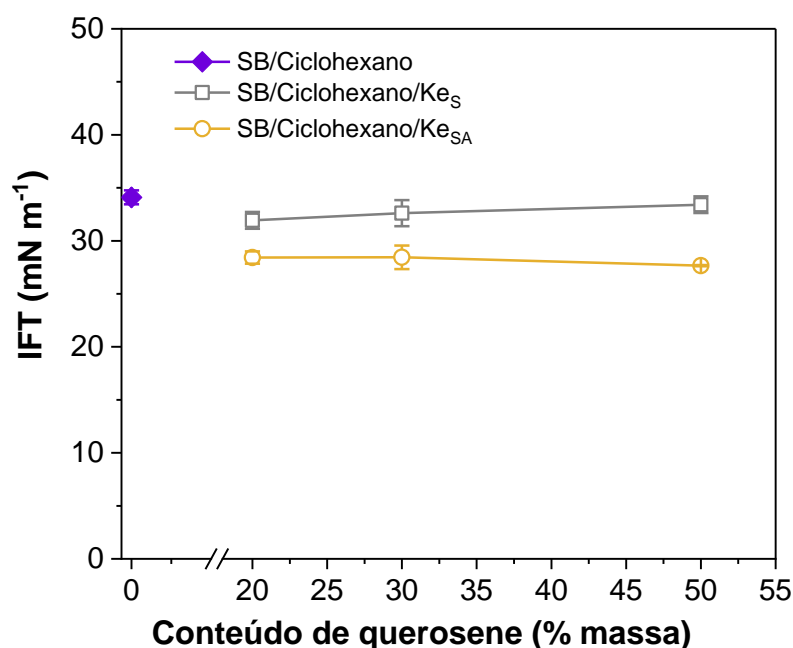


Figura 20 Efeito da segregação de compostos aromáticos em querosene sobre IFT de sistemas SB/ciclohexano. (SB: salmoura sintética, Ke_s: querosene com compostos saturados, Ke_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos)

Esses resultados experimentais são consistentes com os encontrados por um estudo teórico realizado por Kunieda *et al.* (2010), que investigaram o acúmulo de compostos aromáticos na interface água e heptol, por meio de simulações de dinâmica molecular. Nesse estudo, os autores relacionaram a redução do IFT em sistemas heptol com o acúmulo de tolueno na interface heptol-água e concluíram que os compostos aromáticos, embora não sejam anfifílicos, possuem atividade interfacial. Esses resultados corroboram a ideia de que a segregação dos compostos aromáticos presentes no Ke_{SA} pode afetar a organização interfacial dos asfaltenos nos filmes. De fato, os resultados obtidos neste estudo demonstraram a relevância da segregação dos compostos aromáticos presentes no querosene e seu impacto nos comportamentos interfaciais dos asfaltenos. Esse fenômeno é particularmente interessante em sistemas nos quais óleos são misturados com solventes complexos, como é o caso da diluição do HO com o Ke. Estudos anteriores, como o de Nguyen *et al* (2014), também observaram que os diluentes comerciais

apresentavam uma composição com moléculas tensoativas que impactam significativamente na estabilidade da emulsão quando adicionadas ao óleo seco. No entanto, nesses estudos, não foi estabelecida uma relação clara entre o comportamento desses compostos surfactantes e o teor de aromaticidade dos diluentes. Outros autores sugeriram, mas não comprovaram, fenômenos semelhantes de segregação interfacial do xileno, o que potencializa o caráter aromático da região próxima à interface e, conseqüentemente, os agregados de asfaltenos seriam mais solubilizados ou mais dispersos (ALVARADO *et al.*, 2019). Portanto, embora a interface seja predominantemente controlada pela alta concentração de asfaltenos no HO diluído, como investigado neste estudo, é importante ressaltar que a diferença na aromaticidade do Ke pode afetar a estrutura e composição da interface, em última instância, afetando a capacidade dos asfaltenos de estabilizar emulsões A/O.

À medida que o HO flui pelos dutos, bombas e outros equipamentos, ele sofre tensão de cisalhamento, que pode causar uma mistura de água e óleo, formando emulsões A/O. A presença de gotas de água estáveis estabilizadas por asfaltenos aumenta a viscosidade do fluido (ABDEL-RAOUF, 2012), que é exatamente o oposto do comportamento desejado para o transporte. Além disso, a aromaticidade do HO pode ter um efeito significativo na estabilidade dessas emulsões A/O. No entanto, neste trabalho todos os sistemas contendo as misturas de SB/HO/Ke formaram emulsões A/O estáveis, a 25 °C logo após o preparo, em todas as proporções de diluição e independentemente do teor aromático do solvente (**Figura 21A**). À medida que o teor de Ke aumentou na fase oleosa, a viscosidade da emulsão diminuiu (**Tabela 9**), de acordo com os valores obtidos para a fase externa (**Figura 15A**), e conforme esperado para emulsões A/O com baixo teor de água. Deve-se notar que as emulsões foram estáveis mesmo na baixa viscosidade da fase oleosa contínua, e foi observada uma diminuição na elasticidade interfacial.

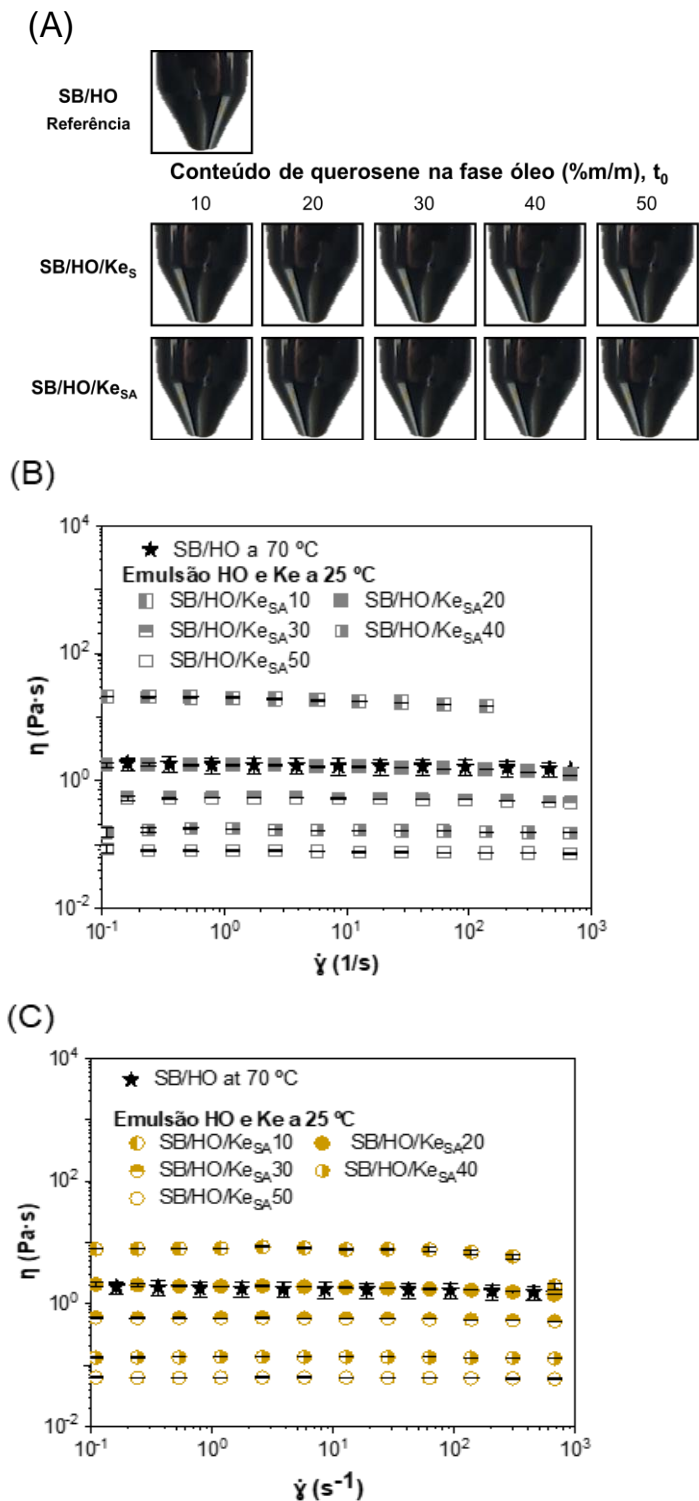


Figura 21 Efeito do tipo de querosene na formação das emulsões A/O compostas por 20% SB e 80% HO (a 70 °C) ou HO solubilizado com 10-50 % massa de Ke_S e Ke_{SA} (a 25 °C). Estabilidade visual das emulsões após o preparo (A), curvas de fluxo das emulsões a taxas de cisalhamento variando de 0,1 a 1000 s⁻¹, indicando comportamento newtoniano para: (B) SB/HO e SB/HO/Ke_S, e (C) SB/HO e SB/HO/Ke_{SA}. (SB: salmoura sintética; HO: óleo pesado; Ke_S: querosene com compostos saturados; Ke_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos)

A viscosidade da fase contínua pode afetar a frequência de colisões entre as gotículas. Esses resultados indicam que os asfaltenos presentes na fase oleosa na faixa de diluição utilizada neste trabalho (por exemplo, $\approx 7\%$ massa no sistema com 50% massa de Ke) foram suficientes para formar emulsões A/O inicialmente estáveis. Além disso, todas as emulsões exibem comportamento newtoniano (**Figura 21B**), como esperado para baixa concentração de fase dispersa (corte de água $< 30\%$) (GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2019).

Tabela 9 Viscosidade e diâmetro de Sauter ($D_{3,2}$) de emulsões A/O preparadas com misturas de óleo com querosene de diferentes teores aromáticos e salmoura sintética (a 25 °C). As medições foram realizadas imediatamente após a preparação para a viscosidade e após 24 h para o tamanho da gota. (HO: óleo pesado, SB: salmoura sintética, Kes: querosene com compostos saturados, KesA: querosene com compostos saturados e aromáticos)

Teor de Ke (% massa)	Viscosidade da emulsão (mPa·s a 1 Hz)			$D_{3,2} \pm PDI$ (μm , após 24h)*		
	SB/HO	SB/HO/Kes	SB/HO/KesA	SB/HO	SB/HO/Kes	SB/HO/KesA
0	$1,76 \pm 0,48$	-	-	$3,9 \pm 0,7$	-	-
20	-	$1,75 \pm 0,01$	$1,49 \pm 0,01$	-	$5,1 \pm 0,7$	$4,0 \pm 0,7$
30	-	$0,54 \pm 0,01$	$0,22 \pm 0,003$	-	$4,1 \pm 0,7$	$4,4 \pm 0,7$
40	-	$0,178 \pm 0,002$	$0,063 \pm 0,001$	-	$10,9 \pm 0,9$	$4,9 \pm 0,7$
50	-	$0,080 \pm 0,002$	$0,03 \pm 0,01$	-	$9,0 \pm 0,9$	$4,0 \pm 0,7$

* As alíquotas das emulsões foram tiradas de regiões acima da rag-layer (quando presente) para medições $D_{3,2}$

Após 24 h, as emulsões contendo $\geq 40\%$ massa de Kes na fase oleosa apresentaram formação de rag-layer (**Figura 22A**). As concentrações de Kes nessas emulsões coincidem com as dos sistemas onde foi observada a floculação do asfalto (**Figura 18A**), podendo também estar relacionadas ao aumento do tamanho das gotas. O tamanho das gotas depende do equilíbrio entre as forças interfaciais restauradoras e a estabilidade das gotas contra a coalescência quando ocorrem colisões entre elas (MCCLEMENTS; JAFARI, 2018). Conforme afirmado na literatura, uma vez que os asfaltenos começam a precipitar,

eles não adsorvem mais na interface O/A e são incapazes de estabilizar emulsões (YARRANTON; HUSSEIN; MASLIYAH, 2000).

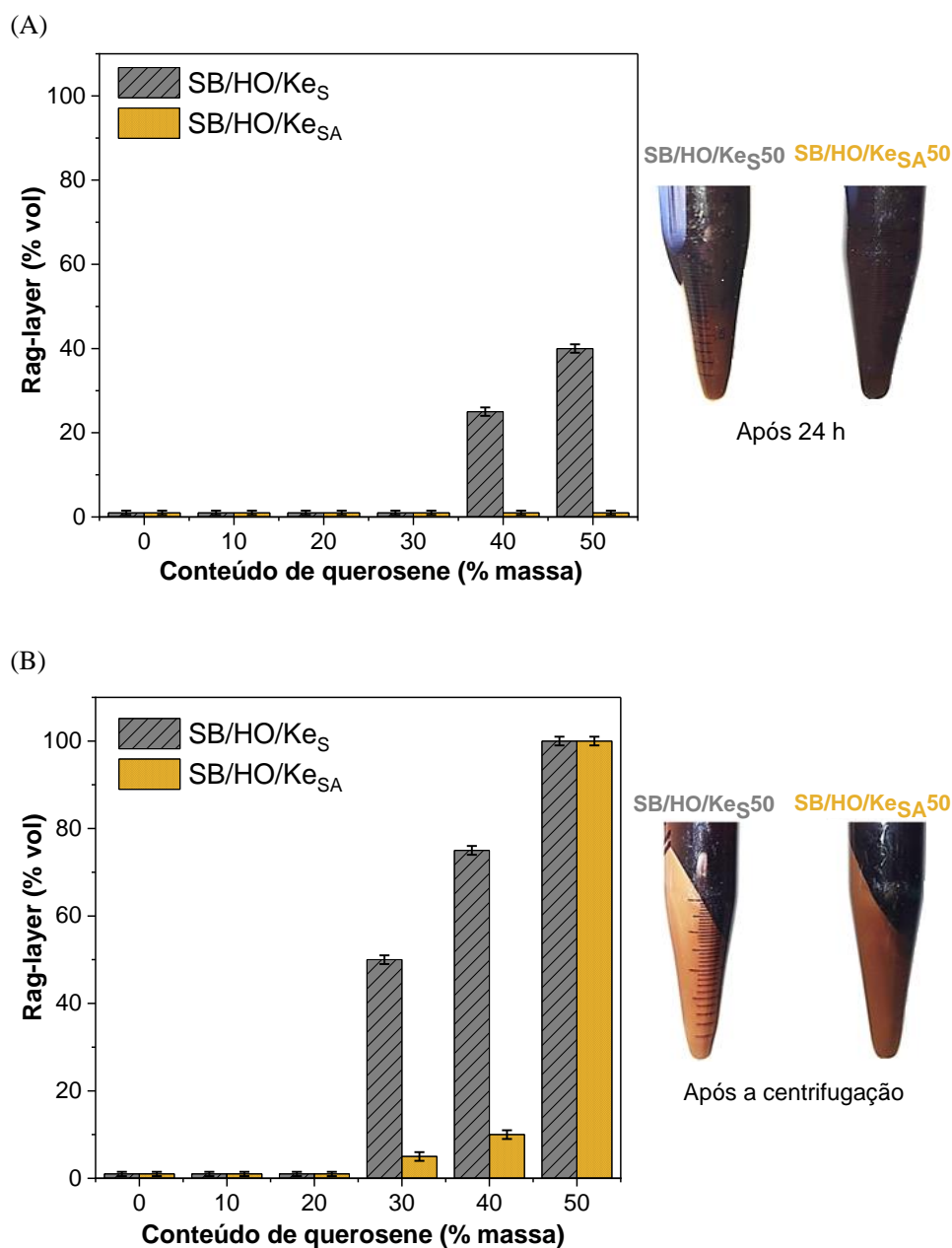


Figura 22 Efeito da composição e teor de querosene para diluição de HO na estabilidade de emulsões A/O (A) após 24 h e (B) após a centrifugação (SB: salmoura sintética, HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos saturados, Ke_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos)

Em contraste, as emulsões SB/HO/Ke_{SA} permaneceram estáveis por 24 h em todas as concentrações de querosene, sem sinal de formação de rag-layer ou liberação de água. Esses resultados concordam com o

aumento da solubilidade dos asfaltenos devido à presença de compostos aromáticos no K_{SA} , como observado no estudo de floculação dos asfaltenos (**Figura 18A**). A presença desses aromáticos pode evitar que os asfaltenos precipitem, mantendo-os solubilizados e estabilizando as emulsões por um período mais longo. Isso reforça o papel da composição química do querosene na estabilidade das emulsões e enfatiza o papel dos compostos aromáticos na solubilidade e estabilização dos asfaltenos. É importante observar que a quantidade de compostos aromáticos nas misturas permaneceu a mesma do HO original ($\approx 30\%$ massa) ao ser diluída com o K_{SA} (**Figura 23**). A maior aromaticidade na mistura de óleos com K_{SA} , promove a formação de ligações π - π com os anéis aromáticos dos asfaltenos, mantendo os asfaltenos menos polares em estado coloidal. Isso pode modificar ou retardar a floculação dos asfaltenos, semelhante ao comportamento observado em sistemas 70:30 de heptano-tolueno (SPIECKER; GAWRYS; KILPATRICK, 2003). Assim, quando a concentração de HO diminui na fase oleosa das emulsões, a presença de compostos aromáticos do solvente (K_{SA}) compensa a perda de asfaltenos. Isso pode ser responsável por manter a estabilidade das emulsões mesmo com adições maiores de solvente (por exemplo, 50% massa).

Estudos anteriores na literatura, usando óleos modelo como misturas de heptano-tolueno, também afirmaram que a aromaticidade é um fator chave na determinação da estabilidade de emulsões estabilizadas por asfaltenos. McLean e Kilpatrick (1997a), relataram que em emulsões modelo com misturas de óleos de aromaticidade intermediária (20-50%, especialmente 40% de tolueno-em-heptol), as gotas resistem à coalescência devido à estabilização estérica, resultante de uma maior adsorção interfacial dos asfaltenos. Nesse caso, os asfaltenos provavelmente estavam próximos ou no limite de precipitação, formando partículas muito pequenas capazes de adsorver e estabilizar a interface, criando assim, uma barreira resistente à coalescência. Os resultados obtidos neste estudo mostram que as tendências observadas para a aromaticidade em óleos modelo também se aplicam ao querosene, que é

um solvente comercial complexo com uma composição química mais variada.

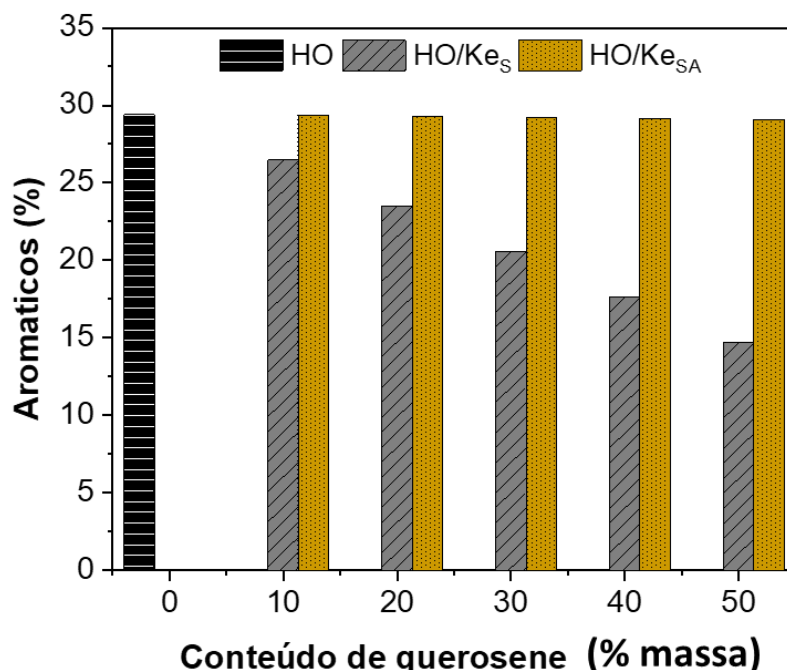


Figura 23 Teor de aromáticos da mistura com HO em função da adição de querosene (HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos saturados, Kes_A: querosene com compostos saturados e aromáticos)

As tendências observadas na estabilidade da emulsão após 24 h foram mais evidentes após a centrifugação, pois houve um volume significativo de rag-layer, também a 30% massa de Ke no sistema SB/HO/Kes (**Figura 22B**), o que coincide com o início da floculação dos asfaltenos nessa fase oleosa (**Figura 18A**). O volume de rag-layer aumentou com o teor de Ke, atingindo valores entre 50% e 100% vol. No caso das emulsões SB/HO/Kes_A, foi observado um pequeno volume de rag-layer (5-10% vol) após a centrifugação nos sistemas contendo 30% e 40% massa de Ke, mas este efeito só foi significativamente pronunciado no maior teor de Ke (50% massa), atingindo um volume de rag-layer semelhante ao obtido em sistemas com Kes. Com base nas informações obtidas neste capítulo sobre a estabilidade das emulsões e a influência da composição química dos Ke, parte-se para o desenvolvimento de estratégias de desemulsificação química, que serão discutidas no **Capítulo 5**.

4.4

CONCLUSÃO PARCIAL

O conteúdo aromático do Ke influenciou na viscosidade, estabilidade dos asfaltenos e propriedades interfaciais do HO com alto teor de asfaltenos. Houve impacto direto no início da floculação dos asfaltenos, mas não na tensão interfacial, pois a concentração dos asfaltenos foi suficiente para governar a interface. No entanto, a viscoelasticidade diminuiu em teores de $Ke \geq 30\%$ massa, indicando a formação de filmes menos rígidos. Apesar disso, o módulo de elasticidade nos sistemas contendo querosene aromático e saturado (Ke_{SA}) aumentou gradualmente com o tempo, consistente com a solubilidade melhorada dos asfaltenos e a adsorção controlada por difusão facilitada na interface. Esses resultados foram apoiados pela evidência de segregação de aromáticos do Ke_{SA} na interface salmoura/ciclohexano, relatada pela primeira vez para solventes complexos. As propriedades bulk e interfacial apresentaram boa correlação com a estabilidade das emulsões A/O usando misturas de óleo pesado com Ke_{SA} , de acordo com a faixa ótima de teor aromático previamente relatada para misturas com heptol (MCLEAN; KILPATRICK, 1997b). À medida que a concentração de HO diminui, a concentração de aromáticos do solvente (Ke_{SA}) compensa a perda de asfaltenos, mantendo a estabilidade mesmo em frações mais altas do solvente. Essas descobertas sugerem que as tendências relatadas com solventes modelo, como o heptol, para o efeito da aromaticidade na estabilidade da emulsão, podem ser aplicadas a misturas de solvente complexas com óleo apresentando concentrações mais altas de asfaltenos, o que diferencia esta investigação de trabalhos anteriores. No entanto, como as emulsões contendo $> 20\%$ massa de Ke_{SA} também apresentaram formação de rag-layer, devido ao aumento predominante de saturados nesses sistemas, a manutenção do conteúdo aromático pode não ser suficiente para evitar a floculação dos asfaltenos.

5

EFEITO DA AROMATICIDADE DO QUEROSENE USADO COMO SOLVENTE DE UM ÓLEO PESADO BRASILEIRO NA QUEBRA DAS EMULSÕES A/O

Neste capítulo investiga-se o efeito da aromaticidade do querosene como solvente para o óleo pesado brasileiro na quebra de emulsões A/O, utilizando diferentes desemulsificantes químicos. A desestabilização das emulsões foi avaliada por meio do teste da garrafa em várias condições e com diferentes desemulsificantes. O efeito da temperatura dos desemulsificantes foi analisado por meio do ponto de nuvem. A composição química do querosene foi correlacionada e sua influência com a desemulsificação das emulsões.

5.1

MOTIVAÇÃO

Nos capítulos anteriores, foi constatado que as emulsões SB/HO são estabilizadas principalmente pela interação sinérgica entre asfaltenos e maltenos (**Capítulo 3**). No entanto, foi observada a precipitação de asfaltenos quando apenas o querosene (85% de K_{es}) foi utilizado como fase oleosa nas emulsões preparadas com diferentes frações de surfactantes naturais. O impacto da composição química do Ke foi avaliado na diluição do HO. O estudo revelou que a composição química do Ke exerce uma influência significativa nas propriedades bulk e interfaciais das misturas HO/Ke. Consequentemente, o Ke contendo 30% de compostos aromáticos em sua composição favoreceu a estabilização das emulsões, apresentando comportamento semelhante ao da emulsão SB/HO (**Capítulo 4**).

Para desestabilizar essas emulsões a desemulsificação química é um método amplamente utilizado e economicamente viável (HAMEDI; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2022). O principal objetivo deste capítulo é avaliar como a aromaticidade do Ke, influencia a quebra de emulsões A/O. Para isso, foram escolhidos os sistemas SB/HO/Ke contendo 20% massa de Ke na fase oleosa, uma vez que essa concentração de solvente é típica para o transporte de HO (HART, 2014). Além disso, nesta concentração, ambos sistemas de emulsão (contendo K_{es} e K_{SA}) permaneceram estáveis mesmo após a centrifugação e exibiram o maior módulo viscoelástico entre os sistemas diluídos (**Figura 19, Seção 4.3**), o que indica que a interface era dominada pelos asfaltenos. A segregação interfacial pode ocorrer durante o processo de desemulsificação devido às diferenças nas afinidades químicas e propriedades físico-químicas dos componentes do Ke em relação às fases aquosa e oleosa. Essa segregação pode afetar a capacidade dos desemulsificantes de desestabilizar e quebrar emulsões, o que torna mais difícil para os desemulsificantes químicos chegarem à interface. Por exemplo, Alvarado *et al.* (2019), estudaram o efeito do estado de agregação dos asfaltenos no desempenho do desemulsificante na interface A/O, quando o HO foi diluído com uma mistura de ciclohexano e xileno. Eles relataram que o aumento da aromaticidade da fase oleosa com a adição de xileno, favoreceu a segregação e dissolução dos asfaltenos, impedindo sua adsorção na interface.

A eficiência e a taxa de desemulsificação dependem de vários fatores, incluindo composição química, concentração ideal, temperatura, tempo de residência, agitação, robustez e a interação entre asfaltenos-desemulsificantes-solventes (SIMONSEN; STRAND; ØYE, 2018). Portanto, esses desemulsificantes devem ter uma alta difusividade na viscosidade do óleo e serem capazes de reduzir a elasticidade e a espessura do filme interfacial (HAMEDI; REZAEI; ZENDEHBOUDI, 2022; SIMONSEN; STRAND; ØYE, 2018). Polímeros de bloco com óxido de etileno (EO) e óxido de propileno (PO) tem sido os mais usados para sistemas de HO. A eficiência desses desemulsificantes varia de acordo

com a relação EO/PO, o nível de ramificação do polímero (linear, ramificado ou reticulado) e o rearranjo em espiral na interface (NEGIN; ALI; XIE, 2017). Dessa forma, é observado que a taxa de quebra das emulsões aumenta com o incremento do teor de EO, favorecendo a difusão do desemulsificante na interface (RONDÓN *et al.*, 2006a; ZAKI, 1997). Com base na revisão da literatura, foram levantadas questões sobre a possível segregação de compostos aromáticos para a interface com interferência na desemulsificação química. Apesar dos estudos realizados até o momento, ainda existem lacunas no entendimento deste efeito quando o óleo pesado é diluído com solventes complexos como o querosene. Uma dessas lacunas refere-se à necessidade de uma compreensão mais aprofundada da influência do querosene nas propriedades emulsionantes e na estabilidade da emulsão para escolher desemulsificantes mais adequados, eficientes e seletivos. Por meio do teste da garrafa, foram analisadas a quantidade e qualidade da água liberada. A termo-sensibilidade de alguns desemulsificantes foi avaliada por meio do ponto de nuvem, visando obter uma melhor compreensão do comportamento desses desemulsificantes em diferentes temperaturas. O presente capítulo discute os seguintes tópicos: i) triagem de desemulsificantes químicos usando o teste da garrafa; ii) ponto de nuvem dos desemulsificantes; e iii) como a aromaticidade do querosene afeta a desemulsificação química.

5.2

MATERIAIS E MÉTODOS

5.2.1

Materiais

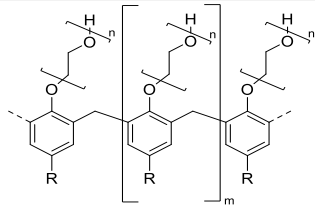
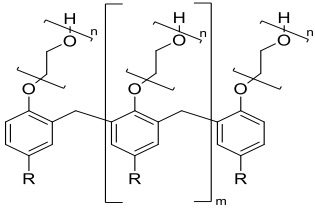
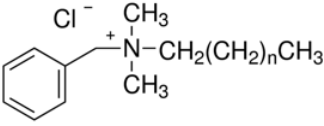
A salmoura sintética (SB), óleo pesado brasileiro (HO), querosene saturado (Kes), querosene que contém tanto hidrocarbonetos saturados quanto aromáticos (KesA), desemulsificantes (D1-D12), tolueno, e 2-propanol.

5.2.2

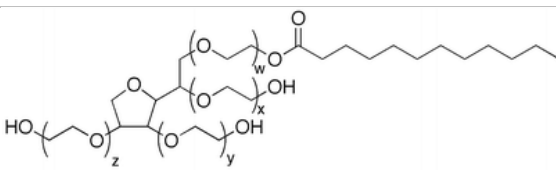
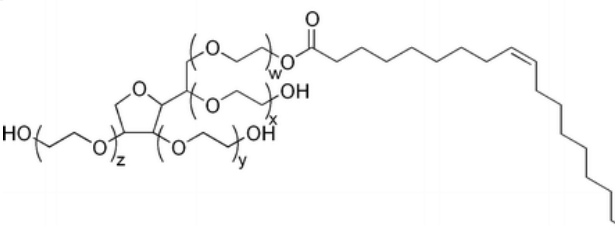
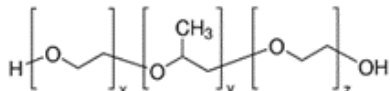
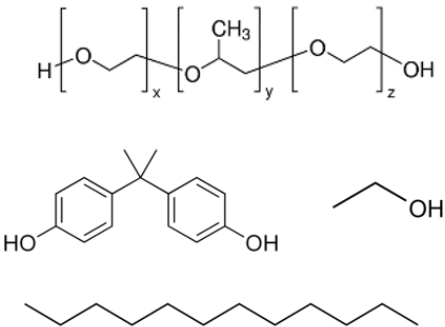
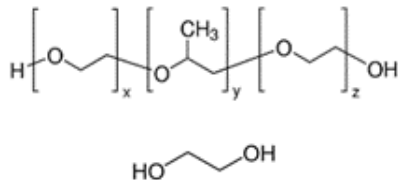
Metodologia

Os desemulsificantes D1 até D12 com diferentes composições químicas, descritas na **Tabela 10**, foram utilizados na desestabilização das emulsões A/O.

Tabela 10 Diferentes tipos de desemulsificantes químicos para a quebra de emulsões A/O usados neste estudo

Abrev.	Tipo de desemulsificante	Estrutura
D1	Polímero de amino alcoxilato	$\text{R}-\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{R})\text{R} \quad \text{R} = \left[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \right]_x \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_y \text{H}$
D2	Polímero de bloco PO/EO	$\text{R}-\text{O} \left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \left[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O} \right]_m \text{H}$
D3	Resina oxalquilada catalisada com base	
D4	Resina alcoxilada em hidrocarbonetos aromáticos	
D5	Grupo ácido benzeno sulfônico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H}$
D6	Cloreto de dimetilbenzil amônio	
D7	Polímero de siloxano	$\text{H}_3\text{C}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-\left[\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O} \right]_n-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_3$

Continuação da Tabela 10

Abrev.	Tipo de desemulsificante	Estrutura
D8	Monolaurato de sorbitano de polioxietileno, Tween®20	
D9	Monooleato de sorbitano de polioxietileno, Tween®80	
D10	Base de polímero, 100% EO/PO	
D11	Desemulsificante comercial (< 10% de polímero de bloco EO/PO e bisfenol, etanol, resina, hidrocarbonetos)	
D12	50% de polímero EO/PO + 50% Monoetilenglicol	

Os desemulsificantes, D1-D7, D10-D11 foram fornecidos pela Clariant (Brasil) e os D8, D9, D12 foram adquiridos da Sigma Aldrich (Brasil), sendo previamente solubilizados em tolueno (> 99,8% de pureza) ou 2-propanol ($\geq 99,9$ % de pureza). Os solventes foram adquiridos da Sigma-Aldrich e Qhemis, Brasil. A fase aquosa utilizada na formulação das emulsões A/O, e na medida do ponto de nuvem, consistiu da mesma salmoura (SB) preparada na **Tabela 3, Seção 3.2.2.1**. HO e querosenes

(Kes e KesA) utilizados como fase oleosa na preparação das emulsões A/O foram os mesmos óleos descritos na **Seção 4.2.2.1**.

5.2.2.1 Teste da garrafa

Testes de desemulsificação química foram realizados usando a emulsão de referência e as emulsões SB/HO/Ke contendo 20% massa de querosene na fase óleo (preparada na **Seção 4.2.2.4**). Os desemulsificantes químicos foram previamente solubilizados em solventes específicos e adicionados em diferentes concentrações nas emulsões preparadas, conforme apresentado na **Tabela 11**. As emulsões contendo os desemulsificantes foram homogeneizadas por 5 min a 300 rpm utilizando um agitador automático KS 3000i controle (IKA, Alemanha). Para acelerar o processo de separação de fases, as emulsões foram centrifugadas (centrífuga 2-16 KL Sigma, Brasil) por 15 min a 5.000 rpm, a 25 °C no caso da emulsão SB/HO/Ke, e a 70 °C para a emulsão SB/HO. Os experimentos foram realizados em duplicata e os valores médios do volume de água separada e seus respectivos desvios padrão foram calculados.

Tabela 11 Condições desemulsificantes para emulsões A/O

Emulsão A/O	Concentração de desemulsificante	Solvente
SB/HO (70 °C)	100 ppm de D1 a D7	Tolueno
	1.250, 2.500 e 3.750 ppm de D8*	2-propanol
	1.250 e 2.500 ppm de D9*	
SB/HO/Kes-20 (25 °C)	1.250, 2.500 e 3.750 ppm de D8*	2-propanol
	1.250 e 2.500 ppm de D9*	
	25 a 600 ppm de D10 a D12	
SB/HO/KesA-20 (25 °C)	25 a 600 ppm de D11 e D12	2-propanol

*As altas concentrações avaliadas para o desemulsificante D8 e D9 seguem o protocolo adaptado por (PRADILLA et al., 2017)

5.2.2.2 Ponto de nuvem dos desemulsificantes

A fim de investigar o efeito da temperatura nos desemulsificantes solúveis em água, uma solução aquosa foi preparada solubilizando uma alíquota dos desemulsificantes D10-D12. A temperatura da solução foi gradualmente aumentada dentro da faixa de 28 a 65 °C. A turvação da solução foi avaliada visualmente através da câmera do goniômetro mencionado na **Seção 3.2.2.3**.

5.3

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Inicialmente, uma triagem qualitativa de desemulsificantes foi realizada nas emulsões SB/HO preparadas a 70 °C, a fim de identificar possíveis candidatos eficazes para desestabilizar essas emulsões e determinar o protocolo ideal. A adição dos desemulsificantes químicos permitiu avaliar a estabilidade das emulsões com base na quantidade de água liberada após a centrifugação, em vez de depender da formação de rag-layer (conforme observado em sistemas sem desemulsificantes na **Figura 22B, Capítulo 4**). Não foi observada nenhuma evidência de separação de água nas amostras de referência que não continham desemulsificante (ou seja, com apenas 100 µL de solvente como tolueno ou 2-propanol). Na **Figura 24** apresenta-se a eficiência de desemulsificação química dos compostos D1 a D7 adicionados na emulsão SB/HO e uma amostra de controle somente com o solvente usado na solubilização dos desemulsificantes. Todos os desemulsificantes testados apresentaram baixa eficiência com formação de rag-layer, com exceção de D2 e D7 (polímeros), que mostraram uma pequena liberação de água. No entanto, a qualidade dessa água foi considerada indesejável, pois apresentava coloração amarela ou laranja. Essa coloração provavelmente se deve à migração de surfactantes naturais da fase oleosa para a fase aquosa, alterando a composição e a qualidade do HO após o processo de desestabilização. Portanto, esses desemulsificantes solubilizados em tolueno foram descartados para os próximos ensaios.

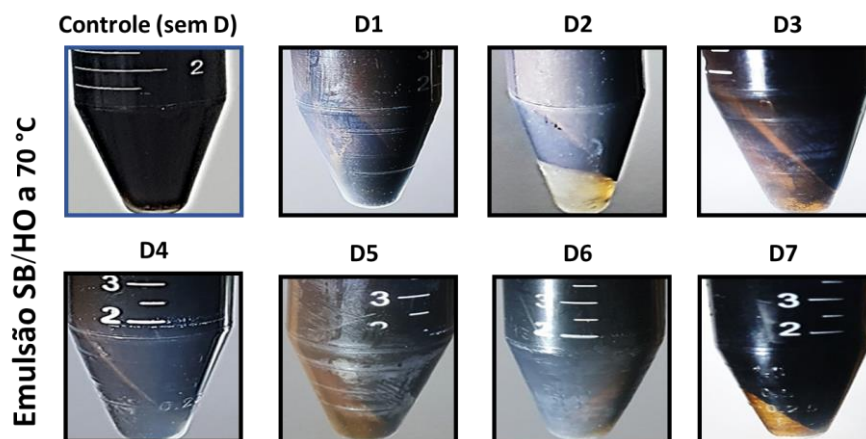


Figura 24 Triagem de diferentes desemulsificantes (D1-D7) solubilizados em tolueno e 100 ppm adicionados na emulsão SB/HO (referência, a 70 °C) (SB: salmoura sintética, HO: óleo pesado)

Devido à baixa eficácia dos desemulsificantes D1-D7 nas condições avaliadas, foram testados dois surfactantes não iônicos típicos (D8 e D9, conforme apresentado na **Tabela 10**) em altas concentrações (1250-3750 ppm) nas emulsões SB/HO (70 °C) e SB/HO/Kes (25 °C). Ambas emulsões mostraram comportamento semelhante na liberação de água com D8 e D9, atingindo ~25% de separação para concentrações de 2500 ppm (**Figura 25**). À medida que a concentração de D8 aumentou para 3750 ppm, foi observada uma redução de cerca de 10% no volume de água liberada em ambas as emulsões, indicando uma possível overdose de desemulsificante. No entanto, a qualidade da água e a nitidez da interface entre as fases aquosa e oleosa foram melhores na emulsão SB/HO/Kes em comparação com a emulsão SB/HO, o que foi uma grande vantagem para a precisão das medições. Porém, na indústria do petróleo, altas concentrações de desemulsificante são evitadas devido ao alto custo e a problemas de overdose, que pode resultar em emulsões mais estáveis. Portanto, esses surfactantes também foram descartados.

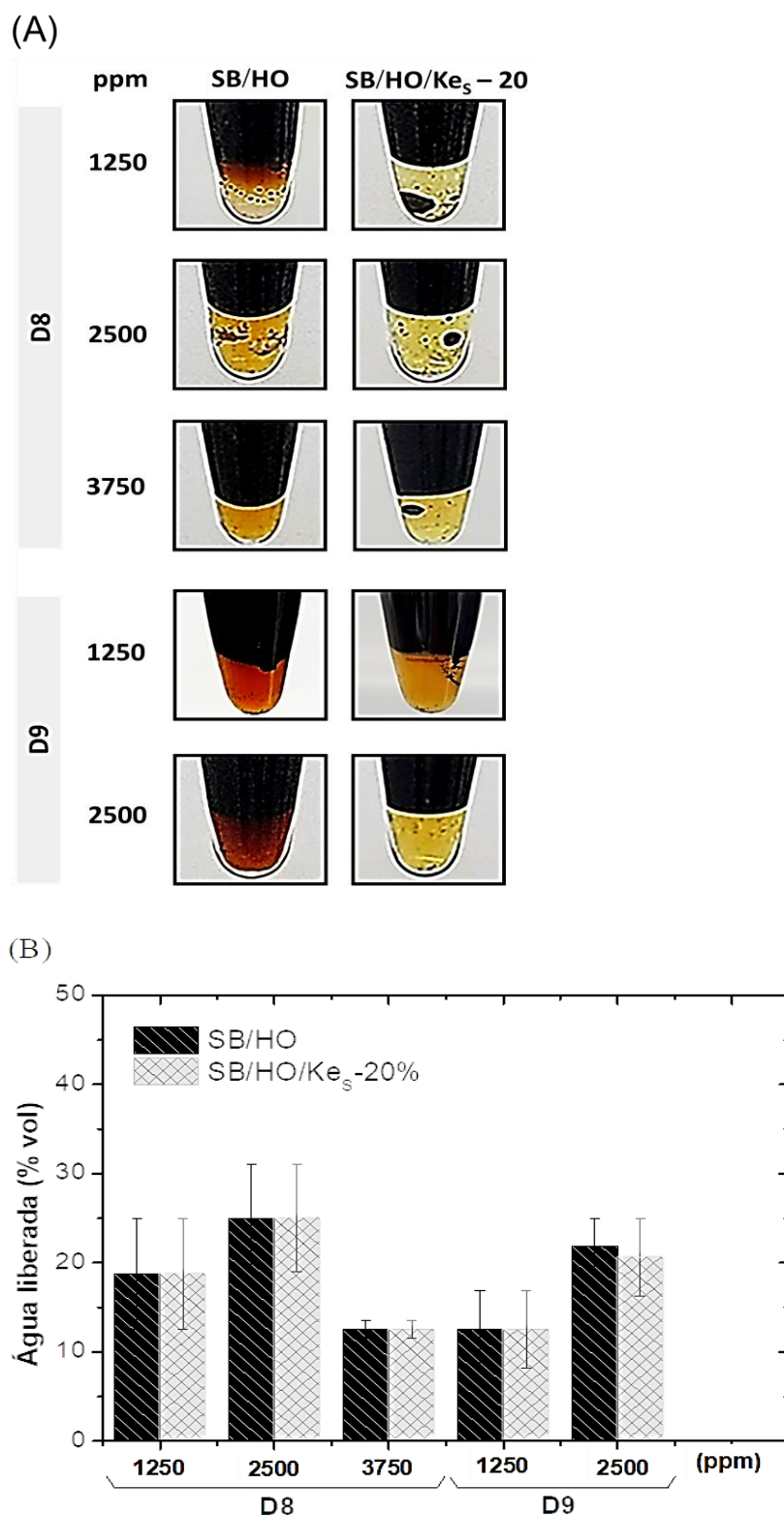


Figura 25 Desempenho dos desemulsificantes D8 e D9 solubilizado em 2-propanol e adicionado nas emulsões SB/HO (70 °C) e SB/HO/Kes-20 (25 °C) mediante o teste de garrafa (A) desestabilização visual e (B) porcentagem em volume de água liberada (SB: salmoura sintética, HO: óleo pesado, Kes: querosene com compostos saturados)

Considerando a baixa eficiência dos desemulsificantes D1-D9 nas condições avaliadas, seja devido à baixa capacidade de desemulsificação, baixa qualidade de água ou overdose do sistema, foram testados três novos desemulsificantes (D10 e D12, conforme apresentado na **Tabela 10**). Esses desemulsificantes foram solubilizados em 2-propanol, e adicionados em diferentes concentrações na faixa de 25 - 600 ppm, inicialmente na emulsão SB/HO (**Figura 26**). A maior eficiência de desemulsificação foi observada para a base polimérica D10 a 600 ppm, liberando aproximadamente 95% vol de água. No entanto, o desemulsificante comercial D11 e seu composto ativo D12 liberou cerca de 20% vol de água (**Figura 26B**). O pior desempenho dos desemulsificantes D11 e D12, comparados ao D10, pode ser atribuído à baixa concentração de EO/PO. Por se tratar de produtos comerciais, a concentração de princípio ativo (EO/PO) é menor que 10% para D11 e 50% para D12 em comparação com D10, que tem 100% de EO/PO. A composição dos desemulsificantes D10-D12, que contêm polímero de bloco EO/PO em diferentes proporções, influencia sua solubilidade e rearranjo na interface. De acordo com a regra de Bancroft, a fase contínua é onde o surfactante é mais solúvel. Portanto, a solubilidade dos demulsificantes em cada fase varia com base em sua relação EO/PO (EO- hidrofílico e PO- hidrofóbico), e essa solubilidade determina a eficácia da demulsificação. Polímeros EO/PO organizados de forma sequencial com EO nas extremidades e PO dentro da molécula exibem menos hidrofiliidade do que seus equivalentes sequenciais reversos. Os efeitos estéricos disso podem impactar o desempenho da demulsificação. A adsorção sequencial de um polímero de bloco EO/PO na interface A/O faz com que o bloco PO seja orientado para a fase oleosa, enquanto os blocos EO se ligam às gotas de água nas extremidades da molécula. Isso leva a uma interface com repulsão estérica mínima. Por outro lado, no caso de um polímero de bloco sequencial reverso com a mesma relação EO/PO, a cauda hidrofóbica do bloco PO se ramifica na fase oleosa, evitando assim a agregação de gotículas e mantendo sua separação (WU *et al.*, 2005).

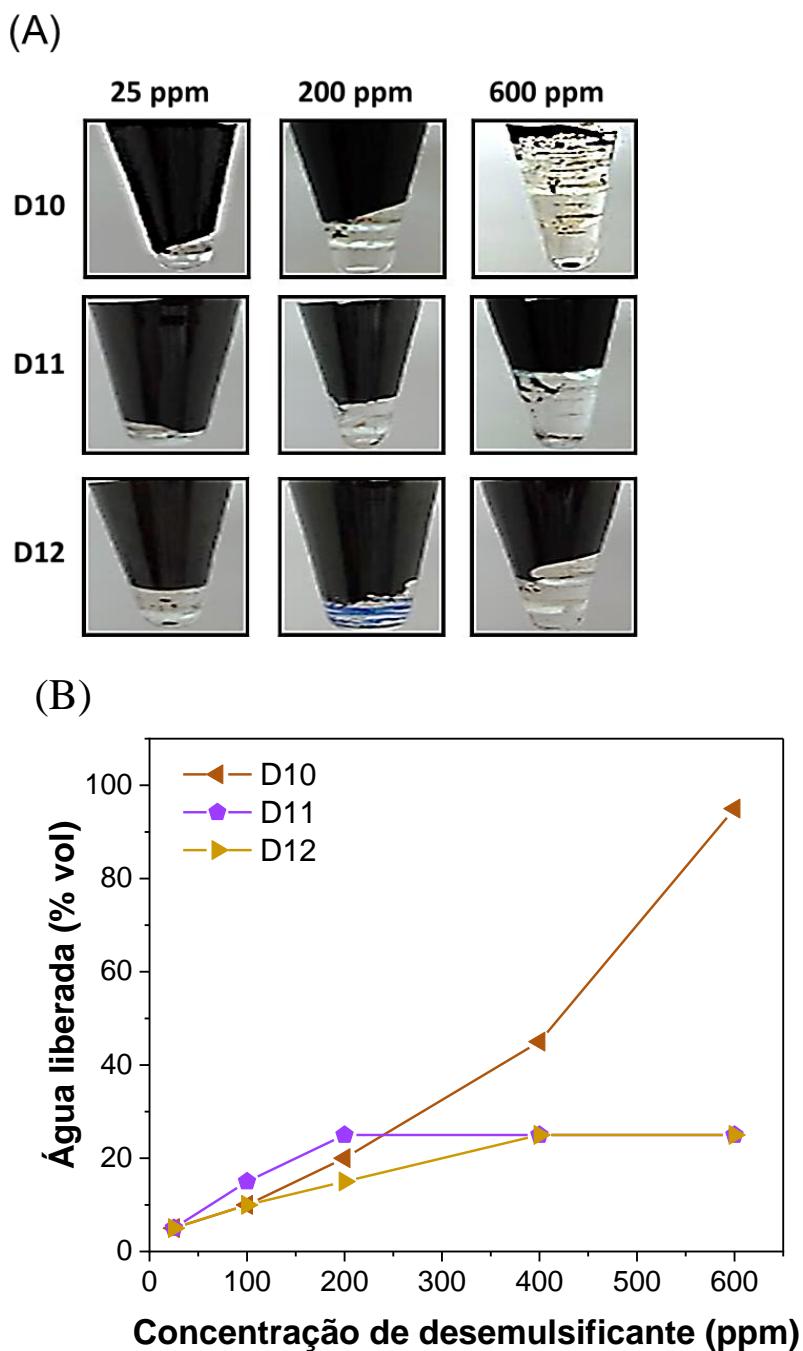


Figura 26 Efeito da concentração de cada desemulsificante solubilizado em 2-propanol e adicionado na emulsão SB/HO (70 °C), (A) desestabilização visual mediante teste de garrafa, (B) percentagem de água liberada para cada desemulsificante

Outro fator que afeta a eficiência desses desemulsificantes em soluções aquosas é a temperatura. Em baixas temperaturas, os monômeros de PO se enrolam dentro da molécula que é dissolvida na água. No entanto, com o aumento da temperatura da solução, a molécula

se desdobra e revela os monômeros de PO, tornando-a menos solúvel em água. Consequentemente, em temperaturas mais baixas, os polímeros em bloco EO/PO exibem maior solubilidade em água e menor atividade interfacial em comparação com temperaturas mais altas, pois podem preferir permanecer na fase aquosa ininterrupta. Portanto, a termossensibilidade desses desemulsificantes também foi avaliada visualmente através do ponto de nuvem dos desemulsificantes D10-D12, em solução aquosa.

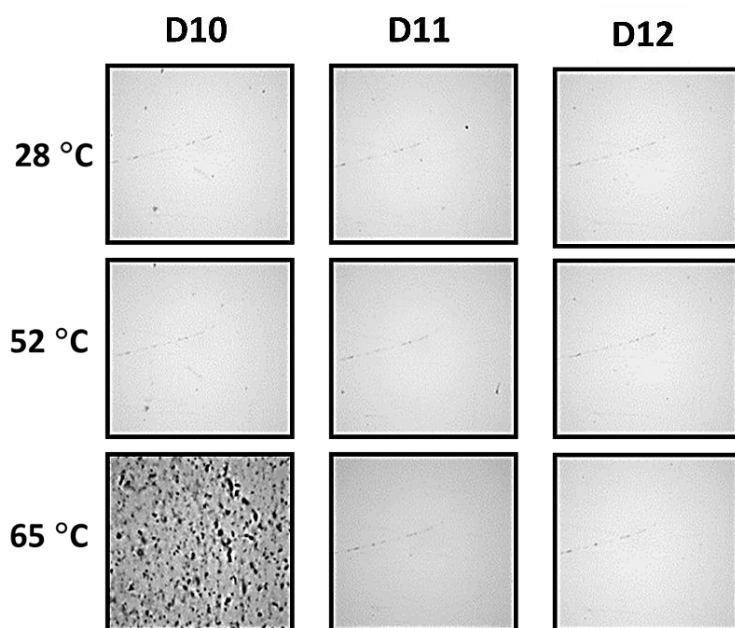


Figura 27 Efeito da temperatura nos desemulsificantes D10-D12, em soluções aquosas de salmoura sintética ($0,05 \text{ g L}^{-1}$ de SB)

A **Figura 27** mostra a formação de precipitados para o D10 a $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Esse efeito pode ser atribuído à alta concentração do polímero (100% EO/PO) e à razão entre EO/PO. Portanto, o desemulsificante D10 foi descartado devido que o ponto de nuvem se encontra dentro da faixa de temperatura ($25\text{-}70 \text{ }^{\circ}\text{C}$) de interesse neste estudo. Contrário aos desemulsificantes D11 e D12 que o ponto de nuvem se encontra acima dos $65 \text{ }^{\circ}\text{C}$, sendo escolhidos para avaliar o efeito da aromaticidade do Ke na desemulsificação química para emulsões SB/HO/Kes-20 e SB/HO/KesA-20 ($25 \text{ }^{\circ}\text{C}$). Para facilitar a comparação e análise dos resultados, o volume de água liberado foi plotado em função da concentração de EO/PO em cada desemulsificante (**Figura 28**).

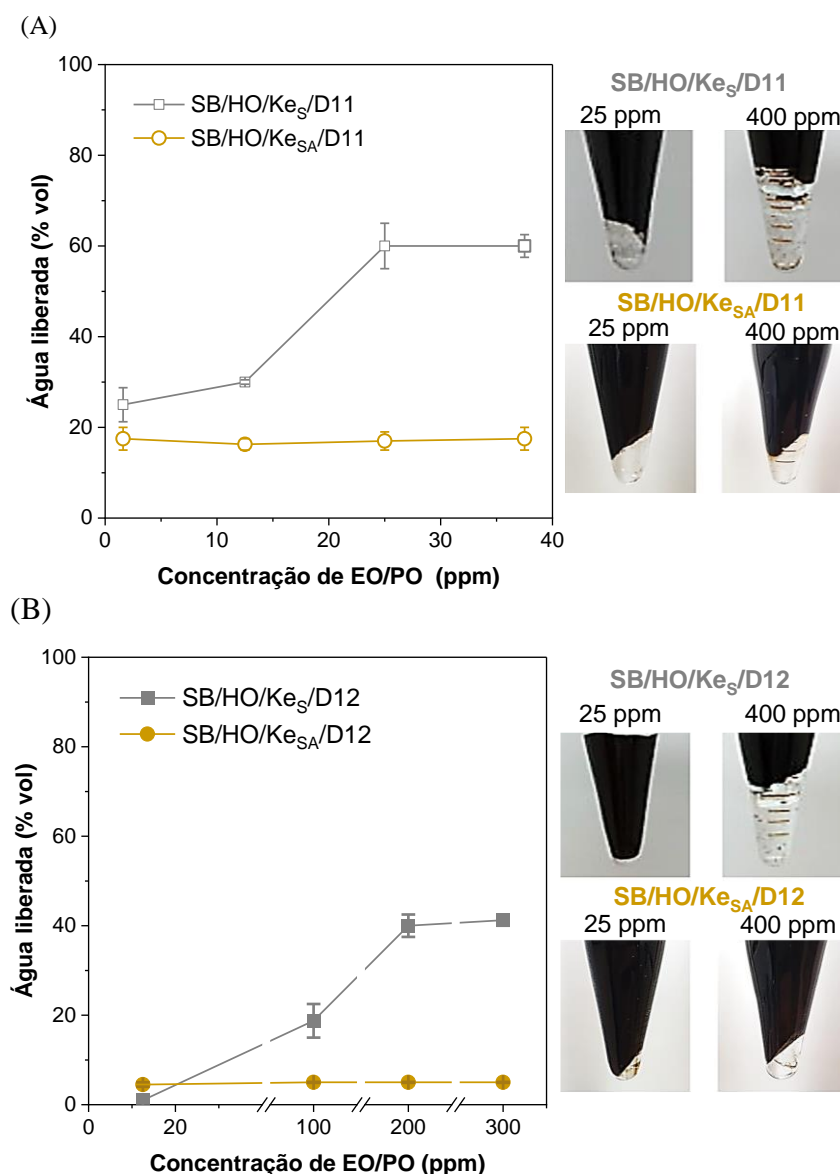


Figura 28 Liberação de água de emulsões A/O de HO diluído com querosene (20% massa) após adição de (A) um desemulsificante comercial – D11, e (B) polímero EO/PO com monoetilenglicol - D12 (SB: salmoura sintética, HO: pesado petróleo, Kes: querosene com compostos saturados, Kes_{SA}: querosene com compostos saturados e aromáticos)

Os resultados indicam que as tendências na separação de água, com base na concentração de EO/PO, foram distintas para as duas emulsões analisadas. As emulsões contendo Kes, apresentaram um aumento no volume de água liberada conforme a concentração do desemulsificante aumentava. A máxima eficiência atingida foi na concentração de 25 ppm de EO/PO para o desemulsificante D11, e de 200 ppm para o desemulsificante D12. Em contraste, a eficiência da

desemulsificação foi consideravelmente menor no sistema SB/HO/Kes_A. Nesse sistema, o volume de água liberada permaneceu constante para cada desemulsificante em toda a faixa de concentração estudada. Esse comportamento pode ser interpretado como uma resposta robusta em relação à desemulsificação, o que sugere uma maior dispersão de agregados dos asfaltenos na interface e no bulk (DEHAGHANI; BADIZAD, 2016). Essa interpretação é apoiada por um estudo anterior realizado com um óleo pesado canadense diluído com um óleo aromático sintético (fração de maltenos, 1:1) (MEZA *et al.*, 2022). Nesse trabalho conduzido por Meza (2022), associou-se a robustez das curvas de estabilidade da emulsão com a alta dispersão de asfaltenos na região interfacial devido à segregação do solvente aromático próximo à interface. Portanto, no presente trabalho, foi observado que os compostos aromáticos presentes no Kes_A aumentaram a solubilidade dos asfaltenos na fase oleosa e sua taxa de difusão para a interface, conforme discutido nos resultados do módulo de elasticidade (**Figura 21B**).

Além disso, poderíamos esperar que essa interface contivesse uma proporção maior de asfaltenos polares, em comparação com o sistema SB/HO/Kes, pois à medida que o solvente se torna mais aromático, sua capacidade de interromper a ligação π - π entre os agregados de asfaltenos é aprimorada. Neste caso, a agregação e a adsorção são regidas por interações polares e pontes de hidrogênio e, portanto, os agregados mais polares dos asfaltenos tendem a adsorver na interface O/A em condições solúveis (ALVAREZ *et al.*, 2009). Consequentemente, há um maior grau de consolidação na interface, e a eficiência das moléculas do desemulsificante para romper o filme de asfaltenos é reduzida em toda a faixa de concentração do desemulsificante, em comparação com o sistema SB/HO/Kes. Os diferentes comportamentos observados na desestabilização da emulsão nos dois sistemas seguem a mesma tendência com os dois desemulsificantes, mesmo quando o produto comercial contém aditivos especialmente formulados para esse tipo de óleo. No entanto, a quantidade de água liberada ao usar o desemulsificante D12 foi muito menor do que ao usar o D11. Além disso,

a segregação de compostos aromáticos do Ke é um fator importante na diluição do HO, principalmente relacionado às propriedades bulk/interface, diferenciando este estudo de outros publicados na literatura utilizando óleos modelo. Diluentes como o heptol são difíceis de usar na indústria do petróleo devido ao seu alto custo e ao potencial de precipitação/depósito de asfaltenos. No entanto, como o querosene aromático se comporta de maneira semelhante ao heptol, o conhecimento adquirido com o estudo desses sistemas pode ser usado para ajustar o uso do querosene aromático em aplicações industriais e testes de laboratório.

5.4

CONCLUSÃO PARCIAL

As tendências de separação de água obtidas com desemulsificantes D11 e D12 (polímero de bloco EO/PO), foram significativamente diferentes para as emulsões SB/HO/Kes-20 e SB/HO/KesA-20 a 25 °C. As emulsões com KesA apresentaram menor eficiência de desemulsificação e volume constante de liberação de água nas concentrações estudadas devido à maior dispersão de agregados asfaltenos na região interfacial e na fase oleosa, como observado no óleo pesado canadense diluído com óleo aromático sintético (MEZA *et al.*, 2022).

6

CONCLUSÕES

A composição química do tipo de querosene (K_{es} e K_{SA}) usado para diluição de um óleo pesado brasileiro (HO) rico em asfaltenos, mostrou influência nas propriedades bulk, como na viscosidade e floculação de asfaltenos. A adição de 20% massa de cada tipo de Ke ao HO, resultou em uma redução de 98% na viscosidade, mantendo a estabilidade dos asfaltenos e das emulsões. O querosene K_{SA} , com uma maior proporção de aromáticos, preservou a estabilidade dos asfaltenos. Enquanto o K_{es} , composto apenas por saturados, apresentou uma alta tendência de desestabilizar e flocular os asfaltenos. A presença do K_{es} promoveu a precipitação de asfaltenos como AC5 (asfaltenos alto e baixo Mw, resina alto Mw) e AC7 (somente asfaltenos de alto Mw), promovendo a desestabilização das emulsões. Essa diferença foi atribuída à menor solubilização e dispersão dos asfaltenos na ausência de aromáticos. No entanto, as propriedades interfaciais tiveram um menor impacto com a composição química do Ke na interface óleo/salmoura. O K_{SA} não alterou significativamente o filme interfacial do HO, mantendo uma considerável viscoelasticidade, enquanto o K_{es} modificou a interface. O módulo de elasticidade diminuiu com o aumento do teor de K_{es} , mas permaneceu constante para misturas de K_{SA} . Isso ajudou a manter as variações na estabilidade da emulsão em concentrações de solvente dentro da razão de aromaticidade relatada para misturas de solventes simples (~ 20-30%). A segregação interfacial dos aromáticos em K_{SA} também foi observada, algo que não havia sido discutido em estudos anteriores com solventes complexos. Além disso, a presença de compostos aromáticos no Ke exerceu uma influência significativa na quebra das emulsões. A emulsão SB/HO/ K_{SA} -20% a 25 °C apresentaram comportamentos similares às emulsões de HO a 70 °C, como uma resposta robusta em relação à

desemulsificação e similar quantidade de água liberada. Os resultados mais promissores foram obtidos com desemulsificantes à base de polímeros contendo EO/PO (D11 e D12). Portanto, concluiu-se que, para manter as propriedades originais do HO e garantir um alto desempenho na desemulsificação das emulsões A/O correspondentes, é necessário utilizar um Ke com aproximadamente 30% massa de aromáticos. Esses sistemas com 20% massa de Ke na fase oleosa se mostraram úteis para a diluição de HO (ricos em asfaltenos, de alta viscosidade e relação R/A entorno a 2,4). Recomenda-se evitar, sempre que possível, o uso de Ke ou solventes complexos com alto teor de saturados, pois isso poderia resultar em problemas graves de precipitação ou deposição de asfaltenos.

7

RECOMENDAÇÕES FUTURAS E PERSPECTIVAS

A alta relação R/A do HO brasileiro usado neste estudo também pode ter influenciado a estabilidade dos asfaltenos nas misturas de óleo. Portanto, seria benéfico explorar, se essas tendências são válidas para HO com menor teor de asfaltenos e diferentes proporções R/A, bem como para outras composições de Ke com conteúdo aromático variável. Além disso, a presença de Ke na fase de óleo pode auxiliar em testes de garrafa para triagem rápida e segura de desemulsificantes ou misturas entre eles, o que facilita a identificação e eficiência na desidratação de HO à temperatura ambiente. De acordo o tipo de HO usado, seria interessante realizar sempre uma identificação preliminar do solvente a ser utilizado, preferencialmente ~30% massa de compostos aromáticos, para evitar possíveis modificações do filme interfacial. Dessa forma, esta pesquisa deve ser expandida em estudos que analisem o efeito do Ke nas frações extraídas do HO por meio da cuba de Langmuir, a fim de observar o efeito da aromaticidade e dos compostos saturados na transição de fase e no módulo elástico compressional. Além disso, seria interessante analisar o efeito dos desemulsificantes em cada fração extraída, no sistema SB/HO/Ke, utilizando a cuba de Langmuir. E, por fim, seria interessante investigar como a interação entre a aromaticidade do Ke e a presença de sais na emulsão afeta a desestabilização das emulsões A/O. Analisar a influência da composição da fase aquosa, como o pH e a concentração de eletrólitos, na eficiência de desemulsificação em relação à aromaticidade do Ke. Estudar a cinética de adsorção dos asfaltenos na interface HO/Ke e sua relação com a estabilidade das emulsões A/O, variando o tipo de HO. Essas informações adicionais permitiriam uma compreensão mais completa dos efeitos do Ke e dos desemulsificantes nas propriedades interfaciais e na estabilidade das emulsões de HO.

8

REFERÊNCIA

ABDEL-RAOUF, M. E.-S. (ED.). **Crude Oil Emulsions**. RijekaIntechOpen, , 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.5772/2677>>

ABDULREDHA, M. M.; HUSSAIN, S. A.; ABDULLAH, L. C. Separation emulsion via non-ionic surfactant: An optimization. **Processes**, v. 7, n. 6, 2019.

ABDULREDHA, M. M.; SITI ASLINA, H.; LUQMAN, C. A. Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques. **Arabian Journal of Chemistry**, 2018.

ABED, S. et al. Oil emulsions and the different recent demulsification techniques in the petroleum industry - A review. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 702, p. 12060, 7 dez. 2019.

ACEVEDO, S. et al. Interfacial rheological studies of extra-heavy crude oils and asphaltenes: Role of the dispersion effect of resins in the adsorption of asphaltenes at the interface of water-in-crude oil emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 71, n. 1, p. 65–71, maio 1993.

AL-SABAGH, A. M.; BADAWI, A. M.; A, M. R. N. E.-D. Breaking water-in-crude oil emulsions by novel demulsifiers based on maleic anhydride-oleic acid adduct. **Petroleum Science and Technology**, v. 20, p. 37–41, 2007.

AL-SABAGH, A. M.; KANDILE, N. G.; EL-DIN, M. R. N. Functions of demulsifiers in the petroleum industry. **Separation Science and Technology**, v. 46, n. 7, p. 1144–1163, 2011.

AL-SABAGH, A. M.; NASSER, N. M.; ABD EL-HAMID, T. M. Investigation

of Kinetic and Rheological Properties for the Demulsification Process. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, n. 1, p. 117–127, 2013.

AL-SAHHAF, T.; ELSHARKAWY, A.; FAHIM, M. Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions: Effect of Oil Aromaticity, Resins to Asphaltene Ratio, and pH of Water. **Petroleum Science and Technology**, v. 26, n. 17, p. 2009–2022, 3 nov. 2008.

ALBOUDWAREJ, H. et al. Regular Solution Model of Asphaltene Precipitation from Bitumen. **AIChE Journal**, v. 49, p. 2948–2956, 1 nov. 2003.

ALICKE, A. et al. Assessing the Interfacial Activity of Insoluble Asphaltene Layers: Interfacial Rheology versus Interfacial Tension. **Langmuir**, v. 36, n. 49, p. 14942–14959, 2020.

ALIMOHAMMADI, S.; ZENDEHBOUDI, S.; JAMES, L. A comprehensive review of asphaltene deposition in petroleum reservoirs: Theory, challenges, and tips. **Fuel**, v. 252, p. 753–791, set. 2019.

ALOMAIR, O. A.; ALMUSALLAM, A. S. Heavy Crude Oil Viscosity Reduction and the Impact of Asphaltene Precipitation. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 12, p. 7267–7276, 19 dez. 2013.

ALTGELT, K. H.; BODUSZYNSKI, M. M. **Composition and Analysis of Heavy Petroleum Fractions**. Marcel Dekker, New York: Marcel Dekker, 1994.

ALVARADO, J. G. et al. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 8. Demulsifier Performance at Optimum Formulation Is Significantly Improved by a Small Aromatic Content of the Oil. **Energy & Fuels**, v. 33, n. 3, p. 1928–1936, 21 mar. 2019.

ALVAREZ, G. et al. Heavy Oil–Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 1, p. 294–299, 22 jan. 2009.

ÁLVAREZ, L. et al. Langmuir technique and Brewster angle microscope studies of the interfacial behavior of bitumen, asphaltenes and maltenes at the air–water interface. I. Effect of different spreading solution volumes. **Fuel**, v. 89, n. 3, p. 691–702, 2010.

ALVES, C. A. et al. Influence of asphaltenes and resins on water/model oil interfacial tension and emulsion behavior: Comparison of extracted fractions from crude oils with different asphaltene stability. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109268, 2022a.

ALVES, C. A. et al. Influence of asphaltenes and resins on water/model oil interfacial tension and emulsion behavior: Comparison of extracted fractions from crude oils with different asphaltene stability. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 208, p. 109268, jan. 2022b.

AMJAD-IRANAGH, S. et al. Asphaltene solubility in common solvents: A molecular dynamics simulation study. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, n. 12, p. 2222–2232, dez. 2015.

ANCHEYTA, J. et al. Extraction and characterization of asphaltenes from different crude oils and solvents. **Energy and Fuels**, v. 16, n. 5, p. 1121–1127, 2002.

ANDERSEN, S. I.; STENBY, E. I. THERMODYNAMICS OF ASPHALTENE PRECIPITATION AND DISSOLUTION INVESTIGATION OF TEMPERATURE AND SOLVENT EFFECTS. **Fuel Science and Technology International**, v. 14, n. 1–2, p. 261–287, 25 jan. 1996.

ARGILLIER, J.-F. et al. **Influence of Asphaltenes Content and Dilution on Heavy Oil Rheology**. : SPE International Thermal Operations and Heavy Oil Symposium. 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.2118/69711-MS>>

ASHOORIAN, S. et al. Evolution of adsorbed layers of asphaltenes at oil-water interfaces: A novel experimental protocol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 594, p. 80–91, 2021.

ASKE, N.; ORR, R.; SJÖBLOM, J. Dilatational elasticity moduli of water-crude oil interfaces using the oscillating pendant drop. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 23, n. 6, p. 809–825, 2002.

ASTM-D2549. Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography. In: **Annual Book of ASTM Standards; USA**. [s.l: s.n.].

ASTM-D4377. Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. In: **Annual Book of ASTM Standards; USA**. [s.l: s.n.].

ASTM-D4740. Standard Test Method for cleanliness and compatibility of residual fuels by spot test. In: **Annual Book of ASTM Standards; USA**. [s.l: s.n.].

ASTM-D5002. **Standard Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Crude Oils by Digital Density Analyzer**. [s.l: s.n.].

ASTM-D5291. Standard Test Method for Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Petroleum Products and Lubricants. In: **Annual Book of ASTM Standards; USA**. [s.l: s.n.].

ASTM-D6560. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Product. In: **Annual Book of ASTM Standards; USA**. [s.l: s.n.].

ASTM-D664. Standard Test Method for acid number of petroleum products by potentiometric titration. In Annual Book of ASTM Standards; USA. In: **Annual Book of ASTM Standards; USA**. [s.l: s.n.].

AUFLEM, I. H. **Influence of asphaltene aggregation and pressure on crude oil emulsion stability**. [s.l: s.n.].

BAGALKOT, N.; HAMOUDA, A. A.; ISDAHL, O. M. Dynamic interfacial tension measurement method using axisymmetric drop shape analysis.

MethodsX, v. 5, p. 676–683, 2018.

BORGES, B. et al. Breaking of water-in-crude-oil emulsions. 3. influence of salinity and water-oil ratio on demulsifier action. **Energy and Fuels**, v. 23, n. 3, p. 1568–1574, 2009.

BOUDH-HIR, M.-E.; MANSOORI, G. A. Theory for interfacial tension of partially miscible liquids. **Physica A: Statistical Mechanics and its Applications**, v. 179, n. 2, p. 219–231, 1991.

BOURIAT, P. et al. Properties of a Two-Dimensional Asphaltene Network at the Water–Cyclohexane Interface Deduced from Dynamic Tensiometry. **Langmuir**, v. 20, n. 18, p. 7459–7464, 1 ago. 2004.

BOZZANO, G.; DENTE, M. Mechanism of drop coalescence at the interface of two immiscible liquids. In: [s.l: s.n.]. p. 55–60.

BRAGADO, G. A. C.; GUZMÁN, E. T. R.; YACAMÁN, M. J. Preliminary studies of asphaltene aggregates by low vacuum scanning electron microscopy. **Petroleum Science and Technology**, v. 19, n. 1–2, p. 45–53, 2001.

CALLES, J. A. et al. Properties of Asphaltenes Precipitated with Different n-Alkanes. A Study To Assess the Most Representative Species for Modeling. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 2, p. 763–769, 1 mar. 2008.

CARNAHAN, N. F. et al. Properties of Resins Extracted from Boscan Crude Oil and Their Effect on the Stability of Asphaltenes in Boscan and Hamaca Crude Oils. **Energy & Fuels**, v. 13, n. 2, p. 309–314, 1 mar. 1999.

CASE, S. C.; NAGEL, S. R. Coalescence in Low-Viscosity Liquids. **Physical Review Letters**, v. 100, n. 8, p. 084503, 28 fev. 2008.

CENDEJAS, G. et al. Demulsifying super-heavy crude oil with bifunctionalized block copolymers. **Fuel**, v. 103, p. 356–363, 2013.

CHEN, Q. et al. Spatially resolved micron-scale wrinkle structures at asphaltene films induced by mild thermal treatment and its impact on

emulsion stability. **Petroleum Science**, v. 19, n. 6, p. 3107–3115, 2022.

CHEN, Z. et al. Molecular Structure and Association Behavior of Petroleum Asphaltene. In: **Structure and Bonding**. [s.l: s.n.].

CORNELIUS, C. D. Classification of natural bitumen: A physical and chemical approach. **American Association of Petroleum Geologists**, v. 25, p. 165–174, 1987.

CZARNECKI, J.; TCHOUKOV, P.; DABROS, T. Possible role of asphaltenes in stabilization of water-in-crude oil emulsions - Petrophase 2010 abstract.pdf. p. 5782–5786, 2012.

DA SILVA, M. et al. Study of the stability and homogeneity of water in oil emulsions of heavy oil. **Fuel**, v. 226, n. March, p. 278–285, 2018.

DEHAGHANI, A. H. S.; BADIZAD, M. H. Experimental study of Iranian heavy crude oil viscosity reduction by diluting with heptane, methanol, toluene, gas condensate and naphtha. **Petroleum**, v. 2, n. 4, p. 415–424, dez. 2016.

DELGADO, J. G. **No Title**. Disponível em: <<http://www.firp.ula.ve>>. Acesso em: 9 abr. 2023.

DERKACH, S. R. Rheology of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 151, n. 1–2, p. 1–23, out. 2009.

DÍAZ, M. E.; MONTES, F. J.; GALÁN, M. A. Langmuir Films of Bitumen and Its Fractions Extracted from Oil Shales (Puertollano, Spain). **Energy & Fuels**, v. 21, n. 6, p. 3455–3461, 1 nov. 2007.

EKOTT, E.; AKPABIO, J. A Review of Water-in-Crude Oil Emulsion Stability, Destabilization and Interfacial Rheology. **Journal of Engineering and Applied Sciences**, v. 5, p. 447–452, 1 jun. 2010.

ESE, M. H.; YANG, X.; SJÖBLOM, J. Film forming properties of asphaltenes and resins. A comparative Langmuir-Blodgett study of crude oils from North Sea, European continent and Venezuela. **Colloid and**

Polymer Science, v. 276, n. 9, p. 800–809, 1998.

FAISAL, W.; ALMOMANI, F. A critical review of the development and demulsification processes applied for oil recovery from oil in water emulsions. **Chemosphere**, v. 291, p. 133099, 2022.

FAKULTÄT, V. DER et al. **W/O Emulsions: Formulation, Characterization and Destabilization**. [s.l: s.n.].

FENG, X.-J. et al. Relationship between the dynamic interfacial activity and demulsification performance of hyperbranched poly(amido amine) polyethers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 633, p. 127869, 2022.

FENG, X. et al. Mechanistic study on demulsification of water-in-diluted bitumen emulsions by ethylcellulose. **Langmuir**, v. 26, n. 5, p. 3050–3057, 2010.

FERREIRA, M. et al. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO PARA INVESTIGAR INTERAÇÕES NO NÍVEL MOLECULAR EM FILMES DE LANGMUIR E LANGMUIR-BLODGETT (LB). **Quimica Nova**, v. 28, p. 502–510, 2005.

Flocculation of emulsions. In: **Formation, Stability, Industrial Applications**. Berlin, Boston: De Gruyter, 2016. p. 113–128.

FRISING, T.; NOÏK, C.; DALMAZZONE, C. The Liquid/Liquid Sedimentation Process: From Droplet Coalescence to Technologically Enhanced Water/Oil Emulsion Gravity Separators: A Review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 27, n. 7, p. 1035–1057, out. 2006.

GAFONOVA, O. V.; YARRANTON, H. W. The stabilization of water-in-hydrocarbon emulsions by asphaltenes and resins. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, n. 2, p. 469–478, 2001.

GAINES, G. L. Thermodynamic relationships for mixed insoluble

monolayers. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 21, n. 3, p. 315–319, 1966.

GALINDO-ROSALES, F. J. Complex Fluids and Rheometry in Microfluidics. In: **Complex Fluid-Flows in Microfluidics**. Cham: Springer International Publishing, 2018. p. 1–23.

GATEAU, P. et al. Heavy Oil Dilution. **Oil & Gas Science and Technology - Rev. IFP**, v. 59, n. 5, p. 503–509, 2004.

GHANAVATI, M.; SHOJAEI, M.-J.; S. A., A. R. Effects of Asphaltene Content and Temperature on Viscosity of Iranian Heavy Crude Oil: Experimental and Modeling Study. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 12, p. 7217–7232, 19 dez. 2013.

GHARFEH, S. et al. Asphaltene Flocculation Onset Determinations for Heavy Crude Oil and Its Implications. **Petroleum Science and Technology**, v. 22, n. 7–8, p. 1055–1072, 2 jan. 2004.

GONG, L. et al. Surface Interactions between Water-in-Oil Emulsions with Asphaltenes and Electroless Nickel–Phosphorus Coating. **Langmuir**, v. 36, n. 4, p. 897–905, 4 fev. 2020.

GOODARZI, F.; ZENDEHBOUDI, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 97, n. 1, p. 281–309, 2019.

GOULDBY, S. J. et al. Creaming in Flocculated Oil-in-Water Emulsions. In: **Food Polymers, Gels and Colloids**. [s.l.] Elsevier, 1991. p. 244–261.

GRAY, M. R. et al. Supramolecular Assembly Model for Aggregation of Petroleum Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 25, n. 7, p. 3125–3134, 21 jul. 2011.

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.

GUDALA, M.; NAIYA, T. K.; GOVINDARAJAN, S. K. Remediation of Heavy Oil Transportation Problems via Pipelines Using Biodegradable Additives: An Experimental and Artificial Intelligence Approach. **SPE Journal**, v. 26, n. 02, p. 1050–1071, 14 abr. 2021.

GUZMÁN, E. Fluid Films as Models for Understanding the Impact of Inhaled Particles in Lung Surfactant Layers. **Coatings**, v. 12, n. 2, p. 277, 19 fev. 2022.

GUZMÁN, R. et al. Methods for determining asphaltene stability in crude oils. **Fuel**, v. 188, p. 530–543, jan. 2017.

HAJIVAND, P.; VAZIRI, A. OPTIMIZATION OF DEMULSIFIER FORMULATION FOR SEPARATION OF WATER FROM CRUDE OIL EMULSIONS. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 32, n. 1, p. 107–118, mar. 2015.

HAMEDI, H.; REZAEI, N.; ZENDEHBOUDI, S. A comprehensive review on demulsification using functionalized magnetic nanoparticles. **Journal of Cleaner Production**, v. 380, p. 134868, dez. 2022.

HAMMAMI, A. et al. ASPHALTENIC CRUDE OIL CHARACTERIZATION: AN EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF THE EFFECT OF RESINS ON THE STABILITY OF ASPHALTENES. **Petroleum Science and Technology**, v. 16, n. 3–4, p. 227–249, mar. 1998.

HANNISDAL, A.; ORR, R.; SJÖBLOM, J. Viscoelastic Properties of Crude Oil Components at Oil-Water Interfaces. 1. The Effect of Dilution. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 28, n. 1, p. 81–93, 1 fev. 2007.

HAO, L. et al. Efficient Demulsification of Diesel-in-Water Emulsions by Different Structural Dendrimer-Based Demulsifiers. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 55, n. 6, p. 1748–1759, 17 fev.

2016.

HART, A. A review of technologies for transporting heavy crude oil and bitumen via pipelines. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 4, n. 3, p. 327–336, 22 set. 2014.

HASSANZADEH, M.; ABDOUSS, M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). **Heliyon**, v. 8, n. 12, p. e12170, 2022.

HE, M. et al. Investigation on the mechanism of heating effect influencing emulsifying ability of crude oil: Experimental and molecular dynamics simulation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 671, p. 131654, 2023.

HERNÁNDEZ, E. I. et al. Synthesis, Characterization, and Evaluation of Petroleum Demulsifiers of Multibranched Block Copolymers. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 7, p. 5363–5378, 21 jul. 2016.

HEZAVE, A. Z. et al. Dynamic interfacial tension behavior between heavy crude oil and ionic liquid solution (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride ([C12mim][Cl] + distilled or saline water/heavy crude oil)) as a new surfactant. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 83–89, 2013.

HONSE, S. O.; MANSUR, C. R. E.; LUCAS, E. F. The influence of asphaltenes subfractions on the stability of crude oil model emulsions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 12, p. 2204–2210, 2012.

HU, C. et al. Dissipative particle dynamics investigation of demulsification process and mechanism of comb-like block polyether. **Polymers for Advanced Technologies**, v. 29, n. 12, p. 3171–3180, 2018.

HUA, Y.; ANGLE, C. W. Brewster Angle Microscopy of Langmuir Films of Athabasca Bitumens, n-C5 Asphaltenes, and SAGD Bitumen during Pressure–Area Hysteresis. **Langmuir**, v. 29, n. 1, p. 244–263, 8 jan. 2013.

HUSSAIN, S. A. Langmuir-Blodgett Films a unique tool for molecular electronics. v. 23, 12 ago. 2009.

HUTIN, A. **Application Notes -Method: 1. Measurement of interfacial tension with pendant/rising drop method.** [s.l: s.n.].

ISHII, M. Interfacial Area Modelling. **Multiphase Science and Technology**, v. 3, n. 1–4, p. 31–61, 1987.

IVANOVA, R.; ALEXANDRIDIS, P.; LINDMAN, B. Interaction of poloxamer block copolymers with cosolvents and surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 183–185, p. 41–53, 2001.

JESTIN, J. et al. A Small Angle Neutron Scattering Study of the Adsorbed Asphaltene Layer in Water-in-Hydrocarbon Emulsions: Structural Description Related to Stability. **Langmuir**, v. 23, n. 21, p. 10471–10478, 1 out. 2007.

JIAN, C.; TANG, T. Understanding Asphaltene Aggregation and Precipitation Through Theoretical and Computational Studies. In: **New Frontiers in Oil and Gas Exploration**. Cham: Springer International Publishing, 2016. p. 1–47.

JIN, J. et al. An efficient and environmental-friendly dispersant based on the synergy of amphiphilic surfactants for oil spill remediation. **Chemosphere**, v. 215, p. 241–247, 2019.

JOOS, P.; PETROV, P.; FANG, J. Measurement of the Surface Elasticity of an Adsorbed Monolayer by Continuous Surface Deformation. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 183, n. 2, p. 559–567, nov. 1996.

KABBACH, C. B.; DOS SANTOS, R. G. Effects of pH and Temperature on the Phase Behavior and Properties of Asphaltene Liquid Films. **Energy and Fuels**, v. 32, n. 3, p. 2811–2818, 2018.

KANG, W. et al. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and

water. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 27–31, 5 jan. 2006.

KHADIM, M. A.; SARBAR, M. A. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 23, n. 3–4, p. 213–221, 1999.

KIRAN, S. K.; ACOSTA, E. J. HLD – NAC and the Formation and Stability of Emulsions Near the Phase Inversion Point. 2015.

KOKAL, S.; ARAMCO, S. Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review. **SPE Production & Facilities**, v. 20, n. 01, p. 5–13, 15 fev. 2005.

KRISTOFFERSEN, Ø.; STANKO, M.; HOFFMANN, A. Short term production optimization using a model of the Peregrino Field, Brazil. **OTC Brasil 2017**, n. January, p. 767–779, 2017a.

KRISTOFFERSEN, Ø.; STANKO, M.; HOFFMANN, A. **Short term production optimization using a model of the Peregrino field, Brazil. OTC Brasil**, 24 out. 2017b. Disponível em: <<https://doi.org/10.4043/27995-MS>>

KUANG, J. et al. Evaluation of solvents for in-situ asphaltene deposition remediation. **Fuel**, v. 241, p. 1076–1084, abr. 2019.

KUMAR, A.; MANDAL, D. K. Impact of emulsion drops on a solid surface: The effect of viscosity. **Physics of Fluids**, v. 31, n. 10, p. 102106, 1 out. 2019.

KUMAR, S.; MAHTO, V. Emulsification of Indian heavy crude oil using a novel surfactant for pipeline transportation. **Petroleum Science**, v. 14, n. 2, p. 372–382, 2017.

KUNIEDA, M. et al. Self-Accumulation of Aromatics at the Oil–Water Interface through Weak Hydrogen Bonding. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 51, p. 18281–18286, 29 dez. 2010.

LANGEVIN, D.; ARGILLIER, J.-F. F. Interfacial behavior of asphaltenes.

Advances in Colloid and Interface Science, v. 233, p. 83–93, jul. 2016.

LASHKARBOLOOKI, M.; AYATOLLAHI, S.; RIAZI, M. Mechanistic study on the dynamic interfacial tension of crude oil + water systems: Experimental and modeling approaches. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 35, p. 408–416, mar. 2016.

LEBLANC, R. M.; THYRION, F. C. A study of monolayers of asphalts at the air/water interface. **Fuel**, v. 68, n. 2, p. 260–262, 1989.

LEE, J.; BABADAGLI, T. Comprehensive review on heavy-oil emulsions: Colloid science and practical applications. **Chemical Engineering Science**, v. 228, p. 115962, 2020.

LEÓN, O. et al. Asphaltenes: Structural Characterization, Self-Association, and Stability Behavior. **Energy & Fuels**, v. 14, n. 1, p. 6–10, 1 jan. 2000.

LEONTARITIS, K. J.; MANSOORI, G. A. **Asphaltene Flocculation During Oil Production and Processing: A Thermodynamic Colloidal Model**. All Days. **Anais...SPE**, 4 fev. 1987. Disponível em: <[https://onepetro.org/SPEOCC/proceedings/87OCS/All-87OCS/San Antonio, Texas/67597](https://onepetro.org/SPEOCC/proceedings/87OCS/All-87OCS/SanAntonio,Texas/67597)>

LI, M. et al. Interfacial film properties of asphaltenes and resins. **Fuel**, v. 81, n. 14, p. 1847–1853, 2002.

LI, Z. et al. Dehydration of water-in-crude oil emulsions using polymeric demulsifiers: A model for water removal based on the viscoelastic properties of the oil–water interfacial film. **Fuel**, v. 332, p. 126185, 2023.

LIN, Y.-J. et al. Combined interfacial shear rheology and microstructure visualization of asphaltenes at air-water and oil-water interfaces. **Journal of Rheology**, v. 62, n. 1, p. 1–10, 2018.

LIU, D. et al. Synergetic effect of resins and asphaltenes on water/oil interfacial properties and emulsion stability. **Fuel**, v. 252, n. April, p. 581–

588, 2019.

LIU, D. et al. Polarity effects of asphaltene subfractions on the stability and interfacial properties of water-in-model oil emulsions. **Fuel**, v. 269, n. June 2019, p. 117450, 2020.

LOBATO, M. D. et al. Characterization and Langmuir film properties of asphaltenes extracted from Arabian light crude oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 298, n. 1, p. 72–79, 2007.

LOBATO, M. D.; GÁMEZ, F.; PEDROSA, J. M. Evidence of the aggregation behaviour of asphaltenes according to the Yen-Mullins model by direct visualization of their Langmuir-Blodgett films. **Fuel**, v. 299, n. April, 2021.

LOBATO, M. D.; PEDROSA, J. M.; LAGO, S. Effects of block copolymer demulsifiers on langmuir films of heavy and light crude oil asphaltenes. **Energy and Fuels**, v. 28, n. 2, p. 745–753, 2014.

LOBATO, M. D.; PEDROSA, J. M.; MO, D. Optical Characterization of Asphaltenes at the Air - Water Interface. n. 21, p. 1377–1384, 2009.

LUCASSEN-REYNDERS, E. H.; CAGNA, A.; LUCASSEN, J. Gibbs elasticity, surface dilational modulus and diffusional relaxation in nonionic surfactant monolayers. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 186, n. 1–2, p. 63–72, 2001.

MARQUEZ, R. et al. Breaking of Water-In-Crude Oil Emulsions. Part 9. New Interfacial Rheology Characteristics Measured Using a Spinning Drop Rheometer at Optimum Formulation. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 9, p. 8151–8164, 2019.

MARQUEZ, R.; FORGIARINI, A.; SALAGER, J. (FIRP). **Fundamentos de reología interfacial**. FIRP ed. Mérida Venezuela: Universidad de los Andes Facultad de Ingeniería Escuela de Ingeniería Química, 2019.

MATLACH, W. J.; NEWBERRY, M. E. **Paraffin Deposition and Rheological Evaluation of High Wax Content Altamont Crude Oils.** : SPE Rocky Mountain Petroleum Technology Conference / Low Permeability Reservoirs Symposium.1983.

MCCLEMENTS, D. J.; JAFARI, S. M. Improving emulsion formation, stability and performance using mixed emulsifiers: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 251, p. 55–79, 2018.

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 189, n. 2, p. 242–253, maio 1997a.

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n. 1, p. 23–34, dez. 1997b.

MEZA, L. et al. Performance Evaluation of Demulsifier Using the Optimum Formulation HLD Concept: A Practical Case Using Heavy Crude Oil Diluted in Naphtha or in Synthetic Aromatic Oil. **SPE Journal**, v. 27, n. 04, p. 1856–1868, 11 ago. 2022.

MOHAMMADI, M.; ZIRRAHI, M.; HASSANZADEH, H. Adsorption Kinetics of Asphaltenes at the Heptol–Water Interface. **Energy & Fuels**, v. 34, n. 3, p. 3144–3152, 19 mar. 2020.

MOHAMMED, R. A. et al. Dewatering of crude oil emulsions 2. Interfacial properties of the asphaltic constituents of crude oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 80, n. 2, p. 237–242, 1993.

MORAIS, W. J. S. S. et al. Dilatational Rheological Properties of Asphaltenes in Oil–Water Interfaces: Langmuir Isotherm and Influence of Time, Concentration, and Heptol Ratios. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 9, p. 10233–10244, 21 set. 2017.

MORANTES, L. R.; PERCEBOM, A. M.; MEJÍA-OSPINO, E. On the molecular basis of aggregation and stability of Colombian asphaltenes and their subfractions. **Fuel**, v. 241, n. December 2018, p. 542–549, 2019.

MORTAZAVI-MANESH, S.; SHAW, J. M. Effect of Diluents on the Rheological Properties of Maya Crude Oil. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 2, p. 766–772, 18 fev. 2016.

MOUD, A. A. Asphaltene induced changes in rheological properties: A review. **Fuel**, v. 316, n. November 2021, p. 123372, 2022.

MOZES, E. et al. Behavior of asphaltene and asphaltene fractions films on a Langmuir–Blodgett trough and its relationship with proposed molecular structures. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 18, p. 1490–1496, 2018.

MULLINS, O. et al. Clusters of Asphaltene Nanoaggregates Observed in Oilfield Reservoirs. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 1752–1761, 26 nov. 2012.

MULLINS, O. C. The asphaltenes. **Annual Review of Analytical Chemistry**, v. 4, n. 1, p. 393–418, 2011.

NEGIN, C.; ALI, S.; XIE, Q. Most common surfactants employed in chemical enhanced oil recovery. **Petroleum**, v. 3, n. 2, p. 197–211, 2017.

NEVES, M. A. R.; DOS SANTOS, R. G.; SANTOS, R. G. DOS. Phase behavior of surface films of SARA fractions extracted from heavy oil. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 618, n. November 2020, p. 126423, 2021.

NGUYEN, D.; BALSAMO, V.; PHAN, J. Effect of Diluents and Asphaltenes on Interfacial Properties and Steam-Assisted Gravity Drainage Emulsion Stability: Interfacial Rheology and Wettability. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 3, p. 1641–1651, 20 mar. 2014.

NIU, Z. et al. Molecular Destabilization Mechanism of Asphaltene Model Compound C5Pe Interfacial Film by EO-PO Copolymer: Experiments and

MD Simulation. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, n. 16, p. 10501–10508, 25 abr. 2019.

OTSU, N. A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms. **IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics**, v. 9, n. 1, p. 62–66, jan. 1979.

OTSUBO, Y.; PRUD'HOMME, R. K. Rheology of oil-in-water emulsions. **Rheologica Acta**, v. 33, n. 1, p. 29–37, 1994.

PACHECO, V. F. **Desestabilização de emulsões de petróleo: Avaliação da influência do meio solvente para os aditivos**. [s.l.] UFRJ, Rio de Janeiro, Brasil, 2009.

PAINTER, P.; VEYTSMAN, B.; YOUTCHEFF, J. Guide to Asphaltene Solubility. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 5, p. 2951–2961, 21 maio 2015.

PANG, S. et al. Effect of water content on features of W/O emulsion during water flooding in heavy oil reservoir: Bulk properties and mobility control characteristics. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 207, p. 109075, dez. 2021.

PARK, J. Y. Y.; ADVINCULA, R. C. C. 2 - Nanostructured thin films from amphiphilic molecules. In: MAKHLOUF, A. S. H.; TIGINYANU, I. B. T.-N. AND U.-T. F. (Eds.). **Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2011. v. 3p. 24–56.

PASQUARELLI, C. H.; WASAN, D. T. The Effect of Film-Forming Materials on the Dynamic Interfacial Properties in Crude Oil-Aqueous Systems. In: **Surface Phenomena in Enhanced Oil Recovery**. Boston, MA: Springer US, 1981. p. 237–248.

PAVINATTO, F. J. **Interação entre quitosana e modelos de membrana celular: filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett (LB)**. [s.l.: s.n.].

PEÑA, A. A.; HIRASAKI, G. J.; MILLER, C. A. Chemically induced destabilization of water-in-crude oil emulsions. **Industrial and**

Engineering Chemistry Research, v. 44, n. 5, p. 1139–1149, 2005.

PENSINI, E. et al. Demulsification Mechanism of Asphaltene-Stabilized Water-in-Oil Emulsions by a Polymeric Ethylene Oxide–Propylene Oxide Demulsifier. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 11, p. 6760–6771, 20 nov. 2014.

PEREIRA, J. C. et al. Resins: The Molecules Responsible for the Stability/Instability Phenomena of Asphaltenes. **Energy & Fuels**, v. 21, n. 3, p. 1317–1321, 1 maio 2007.

PETTY, M. C. **Langmuir-Blodgett Films: An Introduction**. Cambridge: Cambridge University Press, 1996.

PIROOZIAN, A. et al. A mechanistic understanding of the water-in-heavy oil emulsion viscosity variation: effect of asphaltene and wax migration. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 608, n. August 2020, p. 125604, 2021.

PRADILLA, D. et al. Sorption and Interfacial Rheology Study of Model Asphaltene Compounds. **Langmuir**, v. 32, n. 12, p. 2900–2911, 2016.

PRADILLA, D. et al. Demulsifier Performance and Dehydration Mechanisms in Colombian Heavy Crude Oil Emulsions. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 10, p. 10369–10377, 19 out. 2017.

PUNASE, A.; HASCAKIR, B. Stability Determination of Asphaltenes through Dielectric Constant Measurements of Polar Oil Fractions. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 1, p. 65–72, 19 jan. 2017.

QUINTERO, C. G. et al. Formation Kinetics and Viscoelastic Properties of Water/Crude Oil Interfacial Films. **Oil & Gas Science and Technology - Revue de l'IFP**, v. 64, n. 5, p. 607–616, 17 set. 2009.

RAZI, M. et al. Effect of a different formulation of demulsifiers on the efficiency of chemical demulsification of heavy crude oil. **Journal of Chemical and Engineering Data**, v. 56, n. 6, p. 2936–2945, 9 jun. 2011.

RIVERO-SANCHEZ, J. A. et al. Asphaltene Precipitation from Heavy Oil

Diluted with Petroleum Solvents. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 11, p. 9396–9407, 3 jun. 2021.

ROBINS, M. M. Emulsions — creaming phenomena. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, n. 5–6, p. 265–272, nov. 2000.

ROCHA, J. A. et al. Role of Aqueous Phase Chemistry, Interfacial Film Properties, and Surface Coverage in Stabilizing Water-in-Bitumen Emulsions. **Energy & Fuels**, v. 30, n. 7, p. 5240–5252, 21 jul. 2016.

ROENNINGSSEN, H. P. et al. Wax precipitation from North Sea crude oils: 1. Crystallization and dissolution temperatures, and Newtonian and non-Newtonian flow properties. **Energy & Fuels**, v. 5, n. 6, p. 895–908, 1 nov. 1991.

ROMOSCANU, A. I. et al. Rheological behavior of low-viscous emulsions and interpretation with a theoretical model. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 223, n. 1–3, p. 113–133, ago. 2003.

RONDÓN, M. et al. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. **Energy and Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1600–1604, 2006a.

RONDÓN, M. et al. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1600–1604, 1 jul. 2006b.

RONDÓN, M. et al. Breaking of water-in-crude-oil emulsions. 2. Influence of asphaltene concentration and diluent nature on demulsifier action. **Energy and Fuels**, v. 22, n. 2, p. 702–707, 2008.

ROODBARI, N. H. et al. Tweens demulsification effects on heavy crude oil/water emulsion. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, n. October 2015, p. S806–S811, 2016.

SADEGHI, K. M. et al. Fractionation of various heavy oils and bitumen for

characterization based on polarity. **Fuel**, v. 68, n. 6, p. 782–787, jun. 1989.

SALAGER, J. (FIRP); ANTON, R. **Comportamiento de Fase de los Sistemas surfactantes água aceite diagramas y barridos**. [s.l: s.n.]. v. 1

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 and Fuels**, v. 36, n. 2, p. 711–730, 2022.

SÁNCHEZ-MINERO, F. et al. A study of copolymers activity during the separation of water-in-oil emulsions. **Petroleum Science and Technology**, v. 35, n. 3, p. 257–263, 1 fev. 2017.

SANTOS, R. G. et al. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 571–590, set. 2014.

SCHOWALTER, W. .; CHAFFEY, C. .; BRENNER, H. Rheological behavior of a dilute emulsion. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 26, n. 2, p. 152–160, fev. 1968.

SEIDL, P. R. et al. NMR Analysis of Asphaltenes Separated from Vacuum Residues by Selected Solvents. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 25, n. 3, p. 349–353, 31 dez. 2004.

SHADMAN, M. M.; SAEEDI DEHAGHANI, A. H.; BADIZAD, M. H. How much do you know about the methods for determining onset of asphaltene precipitation? **Petroleum**, v. 3, n. 3, p. 287–291, set. 2017.

SHI, C. et al. Surface Interaction of Water-in-Oil Emulsion Droplets with Interfacially Active Asphaltenes. **Langmuir**, v. 33, n. 5, p. 1265–1274, 7 fev. 2017.

SHIELDS, M.; ELLIS, R.; SAUNDERS, B. R. A creaming study of weakly flocculated and depletion flocculated oil-in-water emulsions. **Colloids and**

Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 178, n. 1–3, p. 265–276, 2001.

SHOUSHTARI, A. B.; ASADOLAHPOUR, S. R.; MADANI, M. Thermodynamic investigation of asphaltene precipitation and deposition profile in wellbore: A case study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 320, p. 114468, dez. 2020.

SIMON, S.; SJÖBLOM, J.; WEI, D. Interfacial and Emulsion Stabilizing Properties of Indigenous Acidic and Esterified Asphaltenes. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 37, n. 12, p. 1751–1759, 1 dez. 2016.

SIMONSEN, G.; STRAND, M.; ØYE, G. Potential applications of magnetic nanoparticles within separation in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 165, p. 488–495, 2018.

SJOBLOM, J. et al. Our current understanding of water-in-crude oil. Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in colloid and interface science**, v. 102, p. 399–473, 2003.

SJÖBLOM, J. et al. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**. New York: Marcel Dekker Inc., 2001.

SJÖBLOM, J. et al. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 100–102, n. SUPPL., p. 399–473, 2003.

SOLEIMANI, A.; SOBATI, M. A.; MOVAHEDIRAD, S. An Investigation on the Viscosity Reduction of Iranian Heavy Crude Oil through Dilution Method. **Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering**, v. 40, n. 3, p. 934–944, 2021.

SOLOVYEV, A. et al. Langmuir Films of Bitumen at Oil/Water Interfaces. **Energy & Fuels**, v. 20, n. 4, p. 1572–1578, 1 jul. 2006.

SOUAS, F.; SAFRI, A.; BENMOUNAH, A. A review on the rheology of heavy crude oil for pipeline transportation. **Petroleum Research**, v. 6, n. 2, p. 116–136, jun. 2021.

SOUZA, A. et al. Filmes de Langmuir e Langmuir-Blodgett. In: **Nanotecnologia Aplicad a Polímeros**. [s.l: s.n.]. p. 373–422.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4th. ed. [s.l: s.n.].

SPIECKER, P. M. et al. Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 220, n. 1–3, p. 9–27, 2003.

SPIECKER, P. M.; KILPATRICK, P. K. Interfacial rheology of petroleum asphaltenes at the oil-water interface. **Langmuir**, v. 20, n. 10, p. 4022–4032, 2004.

SPIECKER, P. M. M.; GAWRYS, K. L.; KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 267, n. 1, p. 178–193, nov. 2003.

SULAIMON, A. A.; ADEYEMI, B. J. Effects of Interfacial Tension Alteration on the Destabilization of Water-Oil Emulsions. In: KARAKUŞ, S. (Ed.). **Science and Technology Behind Nanoemulsions**. Rijeka: IntechOpen, 2018. p. 206.

TAMBE, D.; MUKUL, M. SHARM. Factors controlling the stability of colloid-stabilized emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 157, p. 244–253, 1993.

TCHOUKOV, P. et al. Role of Asphaltenes in Stabilizing Thin Liquid Emulsion Films. **Langmuir**, v. 30, n. 11, p. 3024–3033, 25 mar. 2014.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo. 1a ed. Rio de Janeiro: Editora 2001**. 1a. ed. Rio de Janeiro: [s.n.].

TIMOUNAY, Y. et al. Interfacial Characterization of Ruthenium-Based Amphiphilic Photosensitizers. **Langmuir**, v. 38, n. 31, p. 9697–9707, 9 ago. 2022.

TORKAMAN, M.; BAHRAMI, M.; DEHGHANI, M. Influence of Temperature on Aggregation and Stability of Asphaltenes. I. Perikinetik Aggregation. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 10, p. 11169–11180, 19 out. 2017.

UMAR, A. A. et al. 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, n. April 2017, p. 673–690, 2018.

UOP46. Standard Test Method for Paraffin wax content of petroleum oils and asphalts. In: **Annual Book of ASTM Standards; USA**. [s.l.: s.n.].

VAN DER TUUK OPEDAL, N. et al. Enhanced sedimentation and coalescence by chemicals on real crude oil systems. **Energy and Fuels**, v. 25, n. 12, p. 5718–5728, 2011.

VAN HUNSEL, J.; JOOS, P. Study of the dynamic interfacial tension at the oil/water interface. **Colloid and Polymer Science**, v. 267, n. 11, p. 1026–1035, nov. 1989.

VARADARAJ, R.; BRONS, C. Molecular origins of heavy crude oil interfacial activity part 2: Fundamental interfacial properties of model naphthenic acids and naphthenic acids separated from heavy crude oils. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 1, p. 199–204, 2007.

VARADARAJ, R.; BRONS, C. Molecular origins of crude oil interfacial activity. part 4: Oil-water interface elasticity and crude oil asphaltene films. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 12, p. 7164–7169, 20 dez. 2012.

VICTOROV, A. I.; FIROOZABADI, A. Thermodynamic micellization model of asphaltene precipitation from petroleum fluids. **AIChE Journal**, v. 42, n. 6, p. 1753–1764, jun. 1996.

VIEIRA, V. C. C. et al. Langmuir Films of Petroleum at the Air–Water Interface. **Langmuir**, v. 25, n. 21, p. 12585–12590, 3 nov. 2009.

WANG, J.-N.; HECK, H.; LI, X. Identification of viscosity in an incompressible fluid. **Indiana University Mathematics Journal**, v. 56, n. 5, p. 2489–2510, 2007.

WANG, J.; BUCKLEY, J. S. Asphaltene Stability in Crude Oil and Aromatic Solvents The Influence of Oil Composition. **Energy & Fuels**, v. 17, n. 6, p. 1445–1451, 1 nov. 2003.

WANG, X. et al. Fatty acid-asphaltene interactions at oil/water interface. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 513, p. 168–177, 2017.

WONG, S. F.; LIM, J. S.; DOL, S. S. Crude oil emulsion: A review on formation , classification and stability of water-in-oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 135, p. 498–504, 1 nov. 2015.

WU, J. et al. Effect of EO and PO positions in nonionic surfactants on surfactant properties and demulsification performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 252, n. 1, p. 79–85, 2005.

WU, J.; PRAUSNITZ, J. M.; FIROOZABADI, A. Molecular thermodynamics of asphaltene precipitation in reservoir fluids. **AIChE Journal**, v. 46, n. 1, p. 197–209, jan. 2000.

YAGHI, B. M.; AL-BEMANI, A. Heavy Crude Oil Viscosity Reduction for Pipeline Transportation. **Energy Sources**, v. 24, n. 2, p. 93–102, 10 fev. 2002.

YAN, Z.; ELLIOTT, J. A. W.; MASLIYAH, J. H. Roles of Various Bitumen Components in the Stability of Water-in-Diluted-Bitumen Emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 220, n. 2, p. 329–337, 1999.

YANG, X.; HAMZA, H.; CZARNECKI, J. Investigation of Subfractions of

Athabasca Asphaltenes and Their Role in Emulsion Stability. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 3, p. 770–777, 1 maio 2004.

YARRANTON, H. W.; HUSSEIN, H.; MASLIYAH, J. H. Water-in-Hydrocarbon Emulsions Stabilized by Asphaltenes at Low Concentrations. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 228, n. 1, p. 52–63, ago. 2000.

YE, F. et al. Characterisations of oil-in-water Pickering emulsion stabilized hydrophobic phytoglycogen nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, p. 1–10, 2017.

YOU, J. et al. Influence of the Aggregation State of Asphaltenes on Structural Properties of the Model Oil/Brine Interface. **Energy and Fuels**, v. 33, n. 4, p. 2994–3002, 2019.

YUAN, S. et al. Efficient demulsification of cationic polyacrylate for oil-in-water emulsion: Synergistic effect of adsorption bridging and interfacial film breaking. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 640, p. 128393, 2022.

ZAKI, N. N. Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 125, n. 1, p. 19–25, 1997.

ZAKI, N. N.; ABDEL-RAOUF, M. E.; ABDEL-AZIM, A.-A. A. Propylene oxide-ethylene oxide block copolymers as demulsifiers for water-in-oil emulsions, I. Effect of molecular weight and hydrophilic-lipophylic balance on the demulsification efficiency. **Monatshefte für Chemie Chemical Monthly**, v. 127, n. 6–7, p. 621–629, 1996.

ZHANG, J. et al. Effect of resins, waxes and asphaltenes on water-oil interfacial properties and emulsion stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 507, p. 1–6, 2016.

ZHANG, J.; LIU, X. Some advances in crude oil rheology and its

application. **Journal of Central South University of Technology**, v. 15, n. S1, p. 288–292, 13 set. 2008.

ZHANG, L. Y. et al. Studies of Athabasca asphaltene Langmuir films at air–water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 1, p. 128–140, 2003a.

ZHANG, L. Y. et al. Studies of Athabasca asphaltene Langmuir films at air–water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 264, n. 1, p. 128–140, 2003b.

ZHANG, L. Y. et al. Asphaltene films at a toluene/water interface. **Energy and Fuels**, v. 21, n. 1, p. 274–285, 2007.

ZHANG, L. Y.; XU, Z.; MASLIYAH, J. H. Langmuir and Langmuir-Blodgett films of mixed asphaltene and a demulsifier. **Langmuir**, v. 19, n. 23, p. 9730–9741, 2003.

ZHANG, L. Y.; XU, Z.; MASLIYAH, J. H. Characterization of Adsorbed Athabasca Asphaltene Films at Solvent–Water Interfaces Using a Langmuir Interfacial Trough. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 44, n. 5, p. 1160–1174, 1 mar. 2005.

ZHANG, S. et al. Adsorption kinetics of asphaltenes at oil/water interface: Effects of concentration and temperature. **Fuel**, v. 212, n. August 2017, p. 387–394, 2018.

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.

ZÚÑIGA-HINOJOSA, M. A. et al. Behavior comparison of films of Mexican bitumen and its asphaltene and maltenes fractions at interfaces. **Fuel**, v. 307, n. September 2021, 2022.

9

ANEXOS

9A

Artigos Publicados

Received: 25 November 2022 | Revised: 18 April 2023 | Accepted: 20 May 2023
DOI: 10.1002/cjce.25026

RESEARCH ARTICLE



Effect of kerosene aromaticity as a solvent on bulk and interfacial properties of Brazilian heavy crude oil with high asphaltene content

Lina M. Daza-Barranco¹ | Angela C. P. Duncke^{1,2} | Paulo R. de Souza Mendes² | José G. Alvarado³ | Aurora Pérez-Gramatges¹

¹Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

²GREO Laboratory, Department of Mechanical Engineering, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brazil

³FIRP Laboratory, Universidad de Los Andes, Mérida, Venezuela

Correspondence

Aurora Pérez-Gramatges, Department of Chemistry, Pontifical Catholic University of Rio de Janeiro, PUC-Rio, Rio de Janeiro, 22451-900, Brazil.
Email: aurora@puc-rio.br

Funding information

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Grant/Award Number: 20631-8; Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, Grant/Award Number: 001; Equinor Brasil in accordance with ANP's RD&I

Abstract

This study investigated the effect of solvent aromaticity on asphaltene stability and interfacial behaviour using typical diluted heavy oils, which better represent the chemical diversity of petroleum components than previous studies that used simple solvent mixtures with low asphaltene concentrations. A Brazilian crude with high viscosity and asphaltene content was diluted with two kerosenes, one containing only saturated compounds (Ke_S), and the other a saturates/aromatics mixture (Ke_{SA}) to maintain total aromaticity in the oil mixture upon dilution. Viscosity, asphaltene stability, interfacial tension, and elasticity of the oil mixtures were measured, and correlated with emulsion stability, regarding the differences in solvent aromaticity and aromatics/saturates ratio. The results showed that the different kerosene compositions affected bulk viscosity and asphaltene flocculation, but had a lesser effect on oil/brine interfacial tension due to the high asphaltene content in the diluted oil. The elastic modulus decreased at higher dilutions with Ke_S , while it remained consistent for Ke_{SA} mixtures, which supported the differences obtained in emulsion stability, at solvent concentrations within the optimal aromaticity ratio reported for simple solvent mixtures. Interfacial segregation of the aromatics in Ke_{SA} was also observed, which has not been reported in previous studies using complex solvents. These findings suggest that the trends reported with model oils, such as heptol with added asphaltenes, can also be applied to more realistic complex oil mixtures with higher asphaltene concentrations. Nevertheless, it was suggested that maintaining the aromatic content may not be enough to prevent asphaltene flocculation upon dilution, due to the concurrent increase in saturates.

KEYWORDS

aromatics, dilution, heavy oil, interfacial properties, kerosene

Figura A 1 Artigo publicado na revista The Canadian Journal of Chemical Engineering- DOI: 10.1002/cjce.25026

9B**Participação de Eventos****Apresentação Oral**

Eficiência de Estratégias de Desestabilização e Inversão de Emulsões A/O. Peregrino Emulsion and Produced Fluids, Rio de Janeiro, Brasil, 2021 (Workshop).

Desafios na Inclusão Digital no Laboratório de Físico-Química para o Ensino Remoto de Emergência. V Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa-DQ/PUC-Rio, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2021.

Formação e Estabilidade de Emulsões Água em Óleo (A/O) a partir de Óleos Altamente Viscosos. IV Jornada de Pós-Graduação e Pesquisa-DQ/PUC-Rio, Rio de Janeiro-RJ, Brasil, 2020.

Posters

Formação e Estabilidade de Emulsões Água em Óleo (A/O) a partir de Óleos Altamente Viscosos. III Workshop de Aplicações de Polímeros e Surfactantes em Solução Desafios na Indústria do Petróleo: desde a exploração até a aplicação, Rio de Janeiro, Brasil, 2019 (Workshop).