



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

**ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE
SUPERFÍCIES INTERNAS DE TUBULAÇÕES
UTILIZADAS NO TRANSPORTE DE ÓLEOS
PESADOS VIA *CORE-FLOW***

**Autora: Renata Costa Ribeiro da Silva
Orientador: Professor Doutor Rahoma Sadeg Mohamed**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

**ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE
SUPERFÍCIES INTERNAS DE TUBULAÇÕES
UTILIZADAS NO TRANSPORTE DE ÓLEOS
PESADOS VIA *CORE-FLOW***

Autora: Renata Costa Ribeiro da Silva

Orientador: Professor Doutor Rahoma Sadeg Mohamed

Curso: Ciências e Engenharia de Petróleo

Dissertação de mestrado apresentada à Subcomissão de Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo (FEM e IG), como requisito para a obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo.

Campinas – São Paulo
Setembro, 2003



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO
CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE PETRÓLEO

ALTERAÇÃO DA MOLHABILIDADE DE
SUPERFÍCIES INTERNAS DE TUBULAÇÕES
UTILIZADAS NO TRANSPORTE DE ÓLEOS
PESADOS VIA *CORE-FLOW*

Autora: Renata Costa Ribeiro da Silva

Orientador: Professor Doutor Rahoma Sadeg Mohamed

Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed
Faculdade de Engenharia Química - UNICAMP

Profª. Dra. Tereza N. de Castro Dantas
Faculdade de Engenharia Química - UFRN

Prof. Dr. Marcelo Ganzarolli de Oliveira
Instituto de Química – UNICAMP

Campinas, 8 de Setembro de 2003.

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA - BAE - UNICAMP

Si38a Silva, Renata Costa Ribeiro da
Alteração da molhabilidade de superfícies internas
de tubulações utilizadas no transporte de óleos pesados
via *core-flow* / Renata Costa Ribeiro da Silva.--
Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Rahoma Sadeg Mohamed
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Oxidação. 2. Petróleo. 3. Temperatura. 4.
Adesão. I. Mohamed, Rahoma Sadeg. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Mecânica. III. Título.

Dedicatória

Dedico essa dissertação de mestrado ao meu companheiro Marcos e aos meus pais José Luís e Marciléa, pois sem a ajuda deles seria impossível a realização desse trabalho.

Agradecimentos

A Deus, princípio de toda existência.

Ao meu irmão Gustavo, que mesmo com saudades sempre me deu a maior força.

A Kika e todos os meus familiares que sempre me apoiaram.

A ANP e CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

Ao professor Rahoma Mohamed pela orientação desse trabalho.

Aos meus amigos do Rio de Janeiro que mesmo de longe procuraram me ajudar.

Aos meus amigos Sérgio, Frode, Sigmund, Cibele, Heleno, Marta, Pablo e Karina que muito me ajudaram na fase de adaptação em Campinas.

Ao professor Rodnei Bertazzoli (DEMA – FEM) pelas valiosas dicas e por ceder o Laboratório de Engenharia Eletroquímica (FEM) para realização dos experimentos eletroquímicos.

Ao professor Lauro Kubota (IQ) pela assessoria nos experimentos eletroquímicos.

A professora Rosângela Moreno (DEP – FEM) por algumas sugestões e colaborações.

Aos funcionários do DEP, em especial o Pompeu, que muito me ajudou no laboratório.

Enfim, todas as pessoas que estiveram envolvidas na realização desse trabalho.

Resumo

SILVA, Renata Costa Ribeiro da. *Alteração da Molhabilidade de Superfícies Internas de Tubulações Utilizadas no Transporte de Óleos Pesados via Core-Flow*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica/Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade estadual de Campinas, 2003. 71p. Dissertação (mestrado).

Óleo pesado, caracterizado por elevadas densidade (10-20 °API) e viscosidade (100 a 10000 cP), vem contribuindo com uma grande parcela às reservas mundiais de petróleo. Entre as diversas tecnologias propostas para facilitar a produção destes óleos encontram-se métodos térmicos como a injeção de vapor, diluição com óleos leves e utilização de surfatantes, todas com o objetivo de diminuir a viscosidade do óleo. O uso de diluentes depende, porém, da existência de óleo leve na mesma área de produção; a injeção de vapor requer isolamento térmico eficiente e a injeção de soluções surfatantes pode elevar o custo de produção com a necessidade de processos de tratamento para a quebra de emulsões e a separação de óleo. Uma nova técnica promissora para produzir óleo é o método conhecido como *core-flow*. O *core-flow* é caracterizado pela formação de um fino anel de água que lubrifica o óleo que se encontra na parte central da tubulação. Todavia, um dos problemas operacionais relaciona-se à aderência do óleo sobre a superfície da tubulação, podendo causar perda de eficiência no processo. Uma forma de solucionar esse problema de adesão do óleo é a utilização de materiais hidrofílicos e/ou oleofóbicos como revestimento interno das tubulações.

Esse trabalho estuda a modificação de superfícies para diminuir ou até evitar o problema de aderência do óleo pesado na tubulação, durante seu transporte pelo método do *core-flow*. Para obter superfícies hidrofílicas/oleofóbicas foram utilizadas técnicas, como por exemplo, a

oxidação e a alteração da rugosidade de algumas superfícies, e foram determinadas as mudanças das molhabilidades destas superfícies após a sua modificação.

Para verificar as mudanças na molhabilidade das superfícies, utilizou-se medida de ângulo de contato (medidos na fase aquosa) no sistema óleo cru/ meio aquoso / superfície sólida. As superfícies examinadas foram PVC, PP, vidro, aço esmaltado, aço inoxidável, aço galvanizado, aço comercial e titânio revestido por $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$. As influências do pH, temperatura e presença de sais na fase aquosa também foram analisadas no sistema estudado.

Os resultados revelaram que aços e polímeros oxidados, e aços com superfícies mais rugosas possuem ângulo de contato menores que os observados nas superfícies originais, indicando o aumento da hidrofiliabilidade das superfícies. As superfícies de PVC e dos aços sem oxidação apresentavam ângulos na faixa de 113° a 150° . Após a oxidação os aços apresentaram ângulos de 14° a 20° e o PVC 65° . O aço inoxidável com rugosidade $0,24 \mu\text{m}$ apresentou ângulo de contato de 35° , o mesmo aço com rugosidade $2,28 \mu\text{m}$ apresentou diminuição no ângulo de contato para 13° . O aço esmaltado, com ângulo de contato de 20° , também foi eficiente para prevenção da aderência do óleo.

Na_2SiO_3 , foi eficiente na diminuição do ângulo de contato, evitando a adsorção do óleo nas superfícies. A presença do Na_2SiO_3 na solução aquosa provocou a diminuição do ângulo de contato em aproximadamente 25° , 30° , 20° para superfícies de vidro, polipropileno e aço inoxidável, respectivamente. O abaixamento da temperatura e a utilização de soluções aquosas com pH fora da faixa entre 4 a 8 mostraram também ser fatores que contribuem para diminuição dos ângulos de contato.

Em função dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se concluir que tubulações internamente revestidas por aço esmaltado, por um aço de rugosidade na ordem de $2,5 \mu\text{m}$, por PP ou PVC oxidados, ou composta de aço comercial oxidado poderão minimizar os problemas de aderência do óleo na superfície das tubulações usadas no transporte via *core-flow*. A última opção poderá ser a mais favorável por fatores práticos e econômicos.

Palavras Chave: *core-flow*, óleo pesado, ângulo de contato, molhabilidade, oxidação, estabilidade de filme de água.

Abstract

SILVA, Renata Costa Ribeiro da. *Wettability Alteration of Pipeline Internal Surfaces for Use in the Transportation of Heavy Oil via Core-Flow*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica/Departamento de Engenharia de Petróleo, Universidade estadual de Campinas, 2003. 71p. Dissertação (mestrado).

Heavy oil, characterized by high density (10-20°API) and viscosity (100 - 10000 cP), makes a large part of world petroleum reserves. Among the different technologies proposed to facilitate its production are thermal methods such as vapor injection, dilution with light oil and use of surfactants. All these methods have the viscosity decrease as the objective. The use of diluents depends on the availability of light oil reserves at the production site. Vapor injection requires effective thermal isolation and injection of surfactant solutions can increase the production costs, due to the necessity to break out the emulsion for the separation of oil. A new promising technique for heavy oil transportation is the core-flow method. The core-flow method is based on the lubrication of pipeline inner walls with a fine water film and thereby confining oil flow to the inner portion of the pipe. Oil adhesion to pipe wall has, however, been pointed out as a possible hindrance to the efficient employment of this method. One possible solution to this problem is the utilization of hydrophilic and/or oleophobic material as internal coatings for the pipe wall.

This work examines the modification of surfaces as a way to minimize or eliminate all together the heavy oil adherence to pipeline inner walls in the core-flow method. To obtain hydrophilic/oleophobic surfaces, the oxidation of surfaces and the alteration of the wall roughness were carried out and their effects quantified.

The changes in the wetting behavior of the pipeline wall are described thorough contact angle measurements (in the aqueous phase) in the oil/water/surface systems. The surfaces examined included PVC, PP, glass, stainless steel, enameled steel, galvanized steel, commercial steel and $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$. Salt, pH and temperature effects on the wetting behavior were also examined.

The results indicated a decrease in contact angles upon the oxidation of the pipeline surface as well as the increase of its roughness. Surface oxidation and increase in roughness resulted in the increase of the hydrophilicity of the surfaces. PVC and steels surfaces, without oxidation showed contact angles around $113^\circ - 150^\circ$. After oxidation, the steels show an angles around $14^\circ - 20^\circ$ and the PVC show an angle of 65° . Stainless steel with roughness of $0,24 \mu\text{m}$ displayed a contact angle of 35° . Increasing roughness to $2,28 \mu\text{m}$ resulted in a contact angle down to 13° . The enameled steel showed a contact angle of 20° , being therefore effective to avoid the oil adhesion.

Na_2SiO_3 was effective to lower contact angles of all surfaces, being therefore, effective in reducing oil adhesion to the surface. The presence of Na_2SiO_3 in the solution decreased the contact angles to around 25° , 30° and 20° for systems with glass, PP and stainless steel, respectively. Low temperature and solution pH outside the 4-8 range resulted in lower contact angles.

Enameled steel, stainless steel with $2,5 \mu\text{m}$ roughness, oxidized polymers or oxidized commercial steel can all be used to better the effectiveness of core-flow in the transportation of heavy oils.

Key words: core-flow, heavy oil, contact angle, wettability, oxidation, stable water film.

Índice

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclatura	xiv
Capítulo 1. Introdução	1
1.1. Motivação	6
1.2. Objetivo	7
Capítulo 2. Revisão Bibliográfica	8
2.1. Óleo pesado	8
2.2. O método <i>core-flow</i>	11
2.3. Molhabilidade de superfícies	13
2.4. Oxidação de superfícies	16
2.5. Técnicas eletroquímicas	19
2.6. Cargas em interface	21
2.7. Características superficiais dos materiais sólidos utilizados neste trabalho ...	24
2.8. Carga superficial do óleo cru	28

Capítulo 3. Materiais e Métodos	29
3.1. Materiais utilizados	29
3.2. Métodos experimentais utilizados	30
Capítulo 4. Resultados e Discussões	35
4.1. Caracterização do óleo cru	35
4.2. Validação do método experimental da medida do ângulo de contato	36
4.3. Oxidação de superfície	40
4.4. Resultados eletroquímicos	43
4.5. Superfícies estudadas	46
4.6. Influência da rugosidade	54
4.7. Influência dos sais	56
4.8. Influência da variação do pH	59
4.9. Influência da temperatura	61
Capítulo 5. Conclusões e Sugestões	63
Capítulo 6. Bibliografia	65

Lista de Figuras

Figura		Página
1.1	Modelo representativo do método de <i>core-flow</i>	4
1.2	Fotografias do <i>core-flow</i> em tubulação vertical e horizontal	5
2.1	Evolução das reservas provadas e da produção de petróleo no Brasil	9
2.2	Ângulo de contato entre óleo/água/sólido	14
2.3	Superfícies molháveis por água e por óleo	15
2.4	Estrutura da dupla camada para uma superfície carregada	22
2.5	Representação esquemática dos grupos hidroxila da superfície do vidro	24
3.1	Aparato experimental para realização de medidas de ângulo de contato	31
3.2	Anteparo para projeção da gota e determinação do ângulo de contato	31
3.3	Esquema experimental para medidas de ângulo de contato	32
3.4	Célula eletroquímica para realização da voltametria cíclica	33
4.1	Curva reológica do óleo (medida de viscosidade)	36
4.2	Representações dos modos de injeção de óleo	37
4.3	Tempo de estabilização da gota em superfície de vidro	39
4.4	Ângulos de contato em função do tempo de oxidação com KMnO_4 1%	40

4.5	Ângulos de contato em função do tempo de oxidação com H ₂ O ₂ 1%	41
4.6	Ângulos de contato em função do tempo de oxidação com processo fenton	42
4.7	Voltamogramas do aço inoxidável sem oxidação e com oxidação	43
4.8	Variação do potencial em função do pH	44
4.9	Variação do potencial em função do volume de NaOH adicionado	45
4.10	Representação gráfica dos ângulos de contato	47
4.11	Fotos da imagem de gotas de óleo no anteparo	51
4.12	Representação do ângulo de contato em superfícies sem tratamento prévio	52
4.13	Variação do ângulo de contato em função da rugosidade do aço inoxidável ...	55
4.14	Ângulo de contato medido em soluções salinas	57
4.15	Influência da variação do pH nas medidas de ângulo de contato	59
4.16	Influência da variação da temperatura	61
4.17	Influência do aumento da temperatura na configuração da gota de óleo	62

Lista de Tabelas

Tabela	Página
2.1 Potenciais redox de alguns agentes oxidantes	19
4.1 Comparação entre ângulos de contato medidos e da literatura	38
4.2 Comparação entre ângulos de contato lidos na escala graduada e no software	38
4.3 Ângulo de contato para sistemas formados de óleo/água/superfície sólida	46
4.4 Composição química da superfície do vidro e do aço esmaltado	48
4.5 Ângulo de contato em superfícies sem tratamento prévio	52
4.6 Durabilidade da placa oxidada	53
4.7 Ângulo de contato com diferentes rugosidades do aço inoxidável	54
4.8 Ângulo de contato com a variação do pH	59
4.9 Ângulo de contato em função da temperatura	61

Nomenclatura

API	American Petroleum Institute (Instituto Americano de Petróleo)
ρ	Gravidade específica
LGN	Líquidos de gás natural
pzc	Point of zero charge (ponto de carga zero)
γ	Tensão interfacial
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy (espectroscopia fotoelétrica de raio x)
PVC	Poli (cloreto de vinila)
PP	Polipropileno
TiO ₂ /RuO ₂	Titânio revestido com TiO ₂ 70% e RuO ₂ 30%
KMnO ₄	Permanganato de potássio
H ₂ O ₂	Peróxido de hidrogênio
ECS	Eletrodo de calomelano saturado

Capítulo 1

Introdução

A importância dos óleos pesados, dentro do panorama energético mundial, está aumentando dia a dia. Isso está acontecendo porque o consumo de petróleo está aumentando e as reservas de óleo leve estão diminuindo. Há previsões de que para o ano 2025 o óleo pesado seja a principal fonte de energia fóssil no mundo (Moritis, 1995).

Volumes significativos de óleos pesado e de alta viscosidade vêm sendo descobertos nas Bacias de Campos e de Santos, de produção *offshore* no Brasil. A produção econômica desses óleos é um desafio para a indústria de petróleo. Novas tecnologias de produção são requeridas para o desenvolvimento econômico de reservatórios *offshore* de óleo pesado (Pinto, 2003).

O óleo pesado é caracterizado por possuir baixo grau API (entre 10°-20°) e alta viscosidade (entre 100 cP - 10000 cP). Além disso, possui uma alta razão carbono/hidrogênio, grandes quantidades de resíduo de carbono, asfaltenos, enxofre, nitrogênio, metais pesados, aromáticos e/ou parafinas (Olsen & Ramzel, 1992).

Devido às suas características, o óleo pesado não pode ser processado da mesma maneira que o óleo leve. Por exemplo, o refino do óleo pesado tem um menor rendimento de produtos leves, que são produtos de alto valor, tais como a gasolina, resultando em menores benefícios

quando comparado com o refino de óleos leves. É necessário um grande investimento e altos custos operacionais para refinar um barril de óleo pesado (Olsen & Ramzel, 1992).

No processo de extração do óleo leve, a recuperação é realizada através do método de recuperação primária e através de métodos convencionais de recuperação, conhecidos como recuperação secundária. A recuperação primária refere-se ao óleo recuperado através de mecanismos de produção naturais, são eles: gás em solução, influxo d'água e capa de gás. A presença de aquíferos e/ou gás na forma de capa ou em solução no reservatório, ajuda no deslocamento do óleo quando o poço é perfurado. Não são em todos os reservatórios que se encontra aquífero e/ou capa de gás para ajudar no deslocamento do óleo, então, nesses casos, é necessário utilizar técnicas conhecidas como recuperação secundária.

A recuperação secundária refere-se a injeção de gás ou de água, cujo propósito, em parte, é manter a pressão do reservatório (Lake, 1989). A injeção do fluido no reservatório tem como finalidade deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, apresentando comportamento puramente mecânico, sem qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha. O fluido mais utilizado é a água por ser mais barata (Thomas, 2001).

Cerca de 30% do óleo pode ser recuperado por métodos primários e secundários. Existe portanto, a necessidade da utilização de métodos especiais de recuperação, que tem como alvo a parcela de 70% do óleo original. As baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos podem ser atribuídas, basicamente, a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre os fluidos no reservatório.

Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório e a alta viscosidade do óleo dificulta o seu movimento dentro do meio poroso. Para recuperação desse tipo de óleo, que é o caso do óleo pesado, após as recuperações primária e secundária, utilizam-se métodos especiais de recuperação, chamados de recuperação terciária. Esses métodos são classificados em três categorias: métodos térmicos, métodos miscíveis e métodos químicos. Todos os métodos têm como finalidade a redução da viscosidade do óleo ou das tensões interfaciais entre os fluidos, para aumentar a recuperação do petróleo (Thomas, 2001).

Os métodos térmicos, que objetivam a redução da viscosidade, são: injeção de vapor e combustão *in situ*. O mais utilizado é a injeção de vapor, devido às dificuldades de controlar a combustão *in situ* no reservatório (Lake, 1989; Thomas, 2001).

O método de recuperação terciária utilizado praticamente em todos os campos é a injeção de vapor, por ser considerado o mais eficiente. Isso porque além do método mostrar eficiência para aumentar a recuperação de petróleo, foi provado que a utilização desse método é economicamente viável.

Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento através do método miscível são preferencialmente o dióxido de carbono e o gás natural. Praticamente só o dióxido de carbono é utilizado, porque o gás natural é muito caro (Lake, 1989; Thomas, 2001). Poucos campos utilizam a injeção de CO₂, porque esse método apresenta o problema de contaminação do gás a ser produzido, fazendo com que frações do gás percam seu valor econômico.

Os métodos químicos são: injeção de polímeros, injeção de solução surfatante, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, etc. Esses métodos são de custos bastante elevados, e sua aplicação para o aumento de recuperação do óleo precisa ser analisada com cuidado caso a caso (Lake, 1989; Thomas, 2001).

O método químico de recuperação do óleo que mais vem sendo estudado é o que utiliza a injeção de soluções alcalinas. Karacan, et al. (1999), Türksoy & Bagci (2000) e Touhami et al. (2001) mostraram que soluções alcalinas de NaOH foram efetivas na redução da tensão interfacial entre óleo cru e água, devido à reação com os ácidos carboxílicos dos asfaltenos presentes no óleo cru. O método é eficiente tanto para óleos leves como para óleos pesados.

Existem também outros processos que têm sido pesquisados, como é o caso da recuperação microbiológica e da recuperação utilizando ondas eletromagnéticas (Thomas, 2001; Bybee, 2002).

Após recuperado, o óleo deve ser bombeado para a superfície, existindo vários problemas no bombeio do óleo pesado. Os problemas ocorrem devido à alta viscosidade do óleo, e ao potencial de precipitação de asfaltenos e parafinas (encontrados em grandes quantidades nos óleos pesados) na tubulação. Depósitos orgânicos podem ser formados no petróleo pela precipitação de suas frações pesadas (asfaltenos e parafinas) em consequência de alterações de temperatura, pressão e composição do óleo. Essas precipitações ocorrem na rocha reservatório, na

coluna de produção, no refino e nos tanques de estocagem, inviabilizando o escoamento e causando gastos significativos para o tratamento de remoção desses depósitos. Os asfaltenos, além de se depositarem, são adsorvidos nas superfícies sólidas com que entram em contato (Mohamed et al., 1999).

As perdas de carga, por atrito, no escoamento devido, principalmente, à alta viscosidade, à possibilidade da presença de sólidos suspensos no meio, à ocorrência de componentes corrosivos e, muitas vezes, durante as condições adversas, como altas profundidades e bacias marítimas, exigem da produção de óleos pesados a integração de diversas tecnologias e métodos.

As propostas tecnológicas para o transporte de óleos pesados são cada vez mais numerosas e, concentram-se na tentativa de redução dos efeitos viscosos apresentados durante o escoamento desses óleos. Os métodos empregados para este fim envolvem, como por exemplo, a adição de calor, de óleo leve e formação de emulsões (Santos, 2003).

Existe um outro método, de transporte de óleos pesados, potencialmente mais eficiente que os métodos descritos anteriormente. Esse método é chamado de *core-flow*, caracterizado pela menor quantidade de energia necessária para bombear o óleo (Bannwart, 2001).

O método de *core-flow* consiste em pequenas injeções de água na tubulação, estabelecendo um padrão de fluxo anular. O fluido mais viscoso (óleo) flui pelo centro e o menos viscoso (água) ao longo das paredes da tubulação (Figura 1.1). O fluxo de água é que impede o contato do óleo com a parede da tubulação, pois o óleo fica envolvido por um anel de água (Bannwart, 1998).

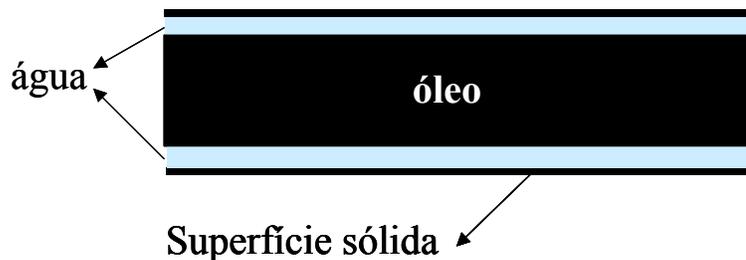


Figura 1.1. Modelo representativo do método de *core-flow*.

Bannwart (2001) realizou alguns experimentos de escoamento de óleo pelo método do *core-flow* em tubulações vertical e horizontal. O material utilizado na tubulação foi o vidro, e algumas fotografias ilustrativas são mostradas na Figura 1.2.

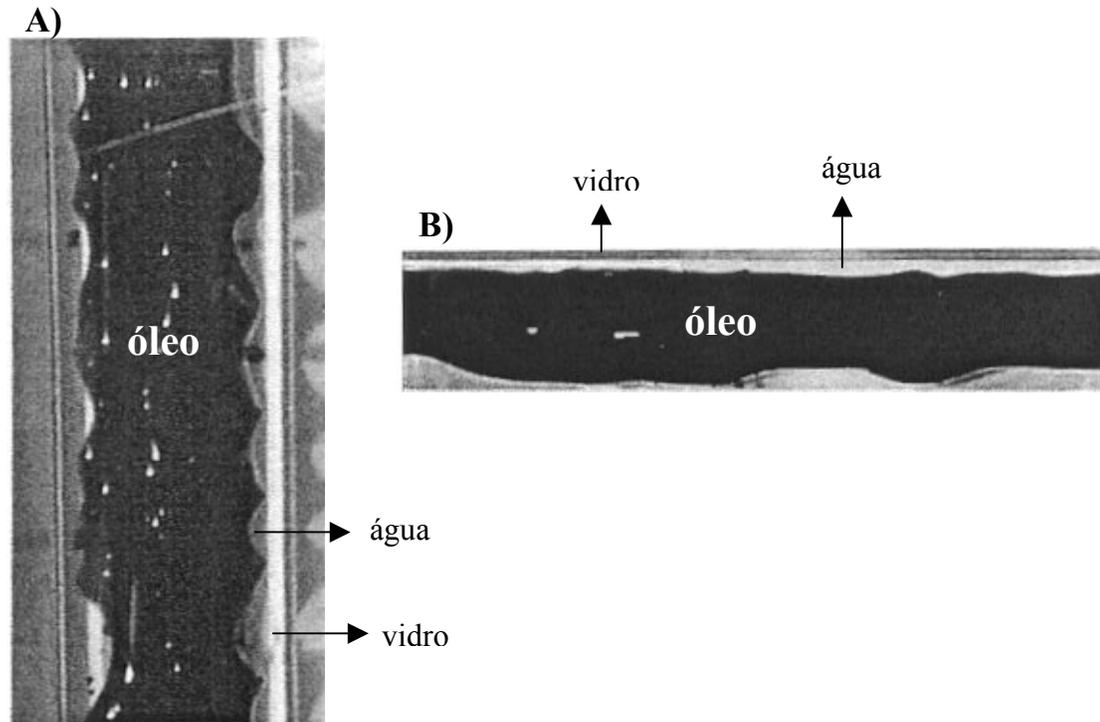


Figura 1.2. Fotografias do *core-flow* em tubulação vertical (A) e horizontal (B) (Bannwart, 2001).

Essa configuração de escoamento anular é possível porque existe uma forte tendência no escoamento de dois líquidos imiscíveis a arranjar-se de tal forma que o líquido de menor viscosidade se localize na região de maior deformação (nas paredes da tubulação), lubrificando, portanto, o escoamento do óleo. Com isso, o *core-flow* permite reduzir a perda de carga por atrito em mais de 1000 vezes em relação ao escoamento monofásico do óleo, se aproximando, portanto, ao escoamento monofásico da água (Prada, 1999).

O sistema de fluxo *core-flow* é uma via opcional de transporte de óleos pesados que permite um considerável aumento da produtividade através da redução de custos de produção, manutenção e limpeza do processo. Surge, portanto, como uma alternativa para substituição dos

dispendiosos e pouco eficazes métodos de injeção de calor e diluentes e dos recentes e poucos esclarecidos métodos de formação de emulsões (Santos, 2003).

1.1. Motivação

O interesse das companhias de petróleo por tecnologias de transporte lubrificadas de óleos pesados data do início do século XX. Todavia, inúmeros problemas operacionais foram detectados desde este período até os dias atuais. Dentre eles merece destaque a perda de eficiência do processo relacionada à aderência do óleo sobre a superfície da tubulação. Com essa aderência, o deslocamento do óleo pelo fluxo anular de água é desfeito, conseqüentemente a eficiência do transporte é seriamente prejudicada.

Pesquisas teóricas e experimentais relacionadas aos estudos do comportamento de molhabilidade de superfícies, identificação dos fatores responsáveis pela aderência do óleo em determinadas superfícies e a otimização do sistema de escoamento óleo-água são conduzidas para a determinação dos aspectos relevantes para a viabilização destes processos e, portanto, são de interesse das grandes companhias de petróleo no mundo (Santos, 2003).

O comportamento da molhabilidade de superfícies de dutos pelo óleo e a estabilidade de filmes aquosos em sistemas de fluxo lubrificado são aspectos fundamentais para a implementação de tecnologias integradas de elevação de óleos pesados baseadas na injeção de água, particularmente a tecnologia *core-flow*. A compreensão de tais aspectos tem importância primordial em projetos que visem a manutenção do fluxo bifásico estável nas tubulações utilizadas no transporte de petróleo (Santos, 2003).

A solução ou minimização desses problemas é de grande importância para a indústria petrolífera. Com isso, a produção de óleo poderá aumentar, o número de interrupções na produção e seu custo poderão diminuir, entre outros benefícios.

As estratégias, utilizadas para minimizar o problema de aderência do óleo, se dividem em duas linhas principais (Arney, 1993 e Ribeiro et al., 1996):

➤ A utilização de aditivos químicos para alterar as propriedades adesivas dos fluidos envolvidos no sistema. Como por exemplo, a adição de metassilicato de sódio na fase aquosa,

também estudada por nosso grupo de pesquisa. Santos (2003) observou que a presença desse sal no sistema diminui significativamente a aderência do óleo em superfícies metálicas.

➤ A utilização de materiais hidrofílicos e/ou oleofóbicos como revestimento interno das tubulações.

Devido à importância em se resolver o problema de aderência do óleo nas paredes da tubulação de *core-flow* para produzir óleo pesado e à falta de informações sobre o assunto na literatura, foi escolhido como tema para ser estudado nessa dissertação de mestrado a obtenção de superfícies hidrofílicas e/ou oleofóbicas como revestimento do interior das tubulações. Para obtenção dessas características, foram utilizadas técnicas, como por exemplo, a oxidação e a alteração da rugosidade de algumas superfícies. Com isso, pretende-se contribuir para obtenção de um material que possa diminuir ou até evitar a aderência do óleo nas paredes da tubulação durante o *core-flow*.

Para caracterizar as propriedades de superfícies que podem ser utilizadas em tubulações de transporte de óleo pesado via *core-flow*, estudou-se a molhabilidade dessas superfícies através de medidas de ângulo de contato. O estudo foi realizado em sistema trifásico de óleo/solução aquosa/superfície sólida.

1.2. Objetivo

O objetivo principal desse estudo foi a obtenção de superfícies hidrofílicas e/ou oleofóbicas capazes de evitar a adsorção do óleo através de mudanças na molhabilidade dessas superfícies. Contribuindo assim, para o aumento da eficiência do método *core-flow* no transporte do óleo pesado.

Os objetivos específicos são:

1) modificar superfícies por oxidação para transformar superfícies hidrofóbicas em hidrofílicas.

2) modificar superfícies através da variação da rugosidade superficial.

3) estudar a influência de alguns parâmetros, tais como, a presença de sais na fase aquosa, pH e temperatura, na modificação de propriedades superficiais (hidrofilicidade) de alguns materiais.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1. Óleo pesado

O óleo pesado é caracterizado por possuir baixo grau API (entre 10°-20°) e alta viscosidade (entre 100 cP - 10000 cP). Além disso, possui uma alta razão carbono/hidrogênio, grandes quantidades de resíduo de carbono, asfaltenos, enxofre, nitrogênio, metais pesados, aromáticos e/ou parafinas (Olsen & Ramzel, 1992).

O grau API é determinado utilizando-se a correlação (Amyx et al., 1960):

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (\text{Eq. 2.1})$$

onde 141,5 e 131,5 são constantes e ρ é o valor da gravidade específica do óleo.

As reservas provadas mundiais de petróleo mantiveram a marca de aproximadamente um trilhão de barris no ano de 2001, com uma produção mundial de petróleo equivalente de aproximadamente 27 bilhões de barris no ano de 2001. Na diferença observada, entre os valores de reserva e de produção, encontra-se uma quantidade significativa de óleo pesado a ser produzido (Barros, 2002).

Os gráficos da Figura 2.1, representam a evolução das reservas provadas de petróleo (Figura 2.1.A) e a evolução da produção de petróleo no Brasil (Figura 2.1.B), por localização (terra e mar) no período de 1992 a 2001.

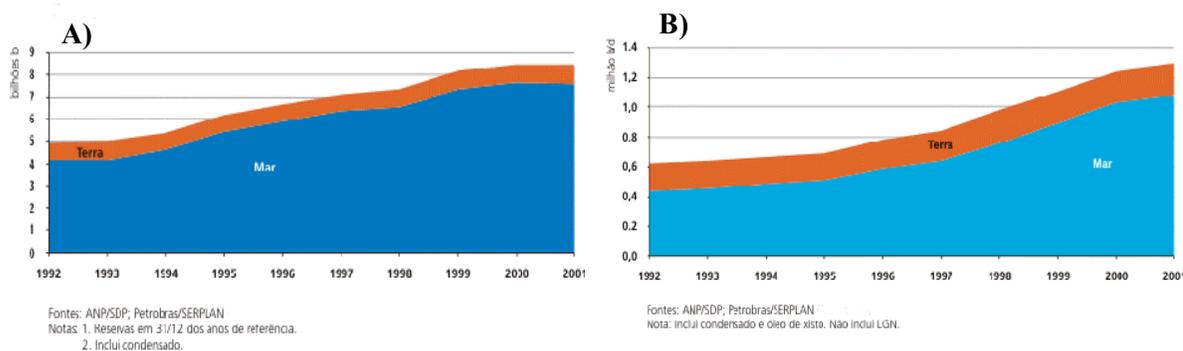


Figura 2.1. Evolução das reservas provadas (A) e da produção (B) de petróleo no Brasil (Barros, 2002).

No Brasil, as reservas provadas de petróleo no ano de 2001 corresponderam a 8,5 bilhões de barris. Com isso, o Brasil encontra-se na 16ª posição mundial quanto às reservas provadas de petróleo. Das reservas provadas nacionais, 89,3% localizam-se no mar, principalmente em águas profundas (acima de 1500 m de lâmina d'água), com destaque para o Rio de Janeiro que possui 97,4% das reservas provadas e localizadas no mar. Das reservas provadas, apenas 10,7% localizam-se em jazidas terrestres.

A produção nacional de petróleo, incluindo óleo cru, condensado, óleo de xisto e líquidos de gás natural (LGN), foi de aproximadamente 1,3 milhão de barris/dia, o que equivaleu a 488 milhões de barris de petróleo produzidos no ano de 2001. Com isso, o Brasil encontra-se na posição de 18º maior produtor mundial de petróleo (Barros, 2002).

Esse cenário leva à procura de tecnologias que otimizem o processo global de desenvolvimento de campos de óleo pesado, incluindo o comportamento dos reservatórios, o método de produção e as características do processo de refino.

No desenvolvimento de um campo, o principal objetivo é o aumento da produtividade dos poços e, portanto o aumento no fator de recuperação do reservatório, sempre que isto se mostre economicamente vantajoso. No caso dos óleos pesados, devido à dificuldade na sua manipulação, a consecução desse objetivo requer uma maior integração e interação das soluções tecnológicas em cada um dos estágios do processo de desenvolvimento do campo. Isto inclui desde a melhoria das condições de escoamento no próprio reservatório, até a análise da especificação técnica desejada pela refinaria. Com relação à produção de óleos pesados e ultraviscosos, diversas

tecnologias têm sido propostas, entre elas inclui a injeção de vapor (método térmico) e a injeção de diluentes ou soluções de surfatantes, todas com o objetivo de diminuir a viscosidade do óleo. Cada uma dessas técnicas tem suas limitações segundo as condições do reservatório e as propriedades dos fluidos injetados (Prada & Bannwart, 1999a). O uso de diluentes necessita da existência de óleo leve na mesma área de produção. Os métodos térmicos, tais como injeção de vapor, parecem impossíveis em águas profundas devido à necessidade de grandes isolamentos térmicos na tubulação e de grande quantidade de energia para produzir o vapor até o fundo do mar (Bannwart, 2001). A injeção de soluções surfatantes provoca a emulsificação do óleo, levando então a problemas futuros relacionados ao tratamento do óleo como a quebra das emulsões e microemulsões formadas (Lake, 1989).

Uma vez recuperado, o óleo pesado precisa ser transportado para a superfície. Uma maneira mais eficiente de se fazer esse transporte é através do método que utiliza a injeção de pequenas quantidades de água para transportar um fluido mais viscoso, esse método é chamado de *core-flow*.

Uma nova etapa na história da exploração e produção de petróleo no Brasil poderá ser contada nos próximos três a cinco anos. Este é o tempo estimado pelos especialistas brasileiros para que a ciência consiga dar respostas a alguns dos gargalos tecnológicos que, uma vez dominados, tornarão viáveis a identificação e a extração de um grande potencial de óleo novo existente no país. De acordo com estimativas conservadoras, apenas a Petrobrás poderá incorporar um volume superior a dois bilhões de barris em suas reservas de petróleo, pois é concessionária de muitas jazidas no fundo do mar, nas quais a produção de óleo se mostra economicamente inviáveis com as atuais ferramentas disponíveis à indústria. Técnicas cada vez mais modernas de visualização do fundo marinho poderão impulsionar novas descobertas num futuro muito próximo.

Em linhas gerais, os maiores desafios da indústria do petróleo no Brasil são tornar tecnicamente e economicamente possível a produção de um óleo encontrado em profundidades cada vez maiores – até 3 mil metros – e com baixíssimo grau API (pesado e ultraviscoso). Outro desafio é encontrar as melhores estratégias que viabilizem a produção de óleo pesado. Os especialistas da Petrobrás concluíram que a produção de óleo com estas características é mais eficiente quando são abertos poços horizontais de longa extensão (Pinto, 2003). A Petrobrás vem

desenvolvendo pesquisas relacionadas ao método do *core-flow* para levar o óleo pesado até a superfície (Pinto, 2003).

Os planos da Petrobrás são ainda mais ambiciosos na pesquisa do óleo pesado. Será perfurado, ainda em 2003, o primeiro poço de petróleo no chamado “membro Siri” do campo de Badejo, na Bacia de Campos – Rio de Janeiro, que tem presença de aproximadamente dois bilhões de barris de óleo de 13° API, segundo as estimativas preliminares da companhia. O nível de recuperação deste óleo vai depender do sucesso de algumas das atuais pesquisas que estão em andamento. Será perfurado no local um poço de dois quilômetros de extensão (Cepetro on line, 2003).

2.2. O método *core-flow*

A primeira menção à lubrificação de tubulações por água aparece no início deste século com o pedido de patente de Isaacs & Speed (1904), onde o padrão anular era obtido por meio da rotação do tubo. Mas é no final dos anos 50 que um grupo de pesquisadores canadenses (Russel & Charles, 1959; Russel et al., 1959; Charles et al., 1961) deu início aos estudos, tanto teóricos quanto experimentais, constatando a estabilidade desse padrão de fluxo, propondo os primeiros modelos relativos para a perda de carga e para a fração volumétrica das fases. Desde então, a maioria dos estudos sobre *core-flow* vêm sendo realizados em linhas horizontais visando aplicar a tecnologia ao transporte de óleos pesados (Oliemans et al., 1987; Arney et al., 1993; Ribeiro, 1994; Bannwart et al., 2001).

Com respeito ao escoamento vertical, existe um importante trabalho experimental, desenvolvido na Universidade de Minnesota pelo pesquisador Bai (1995), o qual identifica diferentes tipos de configurações e de mecanismos hidrodinâmicos que atuam no caso ascendente e descendente.

Experimentos laboratoriais realizados por Prada & Bannwart (1999b), com óleo viscoso (17.600 mPa.s) e à temperatura ambiente, confirmam que a queda de pressão no *core-flow* vertical é comparada com aquela esperada para um fluxo monofásico de água.

No *core-flow* é ideal utilizar a menor quantidade de água possível, para evitar problemas tipo emulsificação da água no óleo e para reduzir a necessidade de tratamento da água após o

transporte. Por outro lado, quanto mais fino o filme da água, mais provável é a contaminação das paredes do duto pelo óleo (Prada, 1999).

Bannwart (2001) mostrou alguns aspectos dinâmicos do *core-flow*, incluindo condições de ocorrência, fração de volume e queda de pressão. O estudo foi realizado para fluxos verticais e horizontais.

Realizou-se no período de 27 a 29 de novembro de 2002, em um campo de exploração de petróleo da Petrobrás uma série de testes visando gerar o padrão de fluxo anular líquido-líquido (*core-flow*), em tubulação de aço carbono de 3 polegadas (0,077 m d.i.) e 274 metros de comprimento, para verificar a sua eficiência no transporte de petróleo altamente viscoso. O óleo utilizado foi um óleo de 14° API e viscosidade de 15000 mPa.s. De acordo com o relatório parcial do projeto CTPETRO/PETROBRÁS/UNICAMP (2002), ao comparar o escoamento bifásico (*core-flow*) com o escoamento monofásico do óleo na mesma tubulação, percebeu-se que foi possível transportar até 7,5 vezes mais petróleo em vazão com gradientes de pressão até 8 vezes menores. Vale a pena ressaltar que a mistura bifásica transportada era composta de aproximadamente 80% de óleo e 20% de água. Os testes foram realizados em condições reais de produção e demonstraram a viabilidade do *core-flow* em tubulação de aço carbono. Além disso, eles vêm confirmar a grande vantagem em se utilizar pequenas quantidades de água para o transporte de petróleo altamente viscoso e representam um passo significativo em direção à implantação definitiva da tecnologia do *core-flow* como alternativa viável no transporte e produção de óleos pesados no Brasil.

Outro problema encontrado nesse método relaciona-se com a tendência do óleo em aderir às paredes da tubulação. À medida que o óleo se acumula em pontos das paredes do duto, existe uma tendência de aumento da perda de carga, chegando algumas vezes até ao bloqueio total da seção de fluxo da tubulação. Este problema tem sido motivo de diferentes trabalhos nos quais se propõem soluções para minimizá-lo, como por exemplo, os trabalhos de Ribeiro (1994) que sugerem o revestimento da tubulação por cimento, e de Santos (2003) que sugere a adição do metassilicato de sódio na fase aquosa. O grau de aderência do óleo às paredes metálicas do duto, depende da composição tanto do óleo como do material interno da tubulação.

2.3. Molhabilidade de superfícies

Molhabilidade é usualmente definida como uma tendência do fluido se espalhar ou aderir sobre a superfície sólida na presença de outro fluido, sendo os dois fluidos, por exemplo, óleo e água (Craig, 1971).

Informação sobre molhabilidade é fundamental para se entender os problemas com fluxo multifásico, desde a migração de óleo na rocha de origem até os mecanismos de produção primária e os processos de recuperação de óleo pesado.

Variações na molhabilidade são freqüentemente relatadas pela presença ou ausência de um filme de água entre o óleo e a superfície sólida. Kaminsky & Radke (1997) atribuíram importância fundamental ao filme aquoso na prevenção da molhabilidade da superfície sólida pelo óleo. Para esses autores, a presença de um fino filme aquoso previne o contato entre o óleo cru e a superfície, restringindo o fenômeno de inversão da molhabilidade.

Hirasaki (1991) argumentou que a molhabilidade pode ser determinada pela espessura do filme de água. Se o filme que separa o óleo da superfície sólida for estável o sistema continua molhado por água. Se o filme for instável, poderá se romper, possibilitando a saída de algumas camadas moleculares de água, deixando então que o óleo entre em contato com a superfície sólida.

Buckley et al. (1987) apresentaram que a existência do filme de água estável, que possui espessura na faixa de 1-100 nm, é consequência da repulsão entre as duplas camadas elétricas, ou seja, é necessário que as cargas superficiais da interface sólido-água e da interface água-óleo sejam de mesmo sinal.

Componentes polares do óleo podem se adsorver ou se depositar na superfície sólida. Os asfaltenos são considerados os responsáveis pela alteração na molhabilidade, devido à presença de seus grupos polares que podem interagir com a superfície sólida (Santos, 2003).

Nakae et al. (1998) mostraram, através de modelos matemáticos e de medidas de ângulo de contato, que a molhabilidade é influenciada pela rugosidade da superfície.

A influência da temperatura na molhabilidade foi analisada por Basu et al. (1996) em um sistema trifásico de vidro/água/betume (fase inicial do óleo cru no reservatório). Os autores mostraram que medidas estáticas do ângulo de contato são menos sensíveis à temperatura do que medidas dinâmicas. Isso é explicado pelos autores, que argumentam que o ângulo de contato

dinâmico do betume depende da viscosidade e da tensão interfacial do betume e da água, enquanto que o ângulo de contato estático depende apenas das tensões interfaciais relacionadas pela equação de Young (equação 2.2).

Trabalhos como os de Standal et al. (1999), Barranco (1999), Hoeiland et al. (2001), Orumwense (2001), entre outros, estudaram a capacidade do pH em alterar a molhabilidade. Os autores mostraram que para todos os sistemas estudados a molhabilidade das superfícies foi alterada de acordo com o pH em que estavam. Segundo os autores, essa alteração na molhabilidade está relacionada com o ponto de carga zero e as cargas superficiais das superfícies sólidas (discutido na sessão 2.5).

A molhabilidade de superfícies, nos estudos relatados na literatura, foi descrita através de medidas de ângulo de contato.

Ângulo de contato:

As medidas de ângulo de contato podem ser usadas para estudar as interações água e óleo com a superfície sólida, pois o ângulo de contato reflete a afinidade relativa entre a superfície sólida e as duas fases fluidas imiscíveis. Quando dois fluidos imiscíveis estão em contato com a superfície sólida, a configuração de equilíbrio das duas fases fluidas depende dos valores relativos da tensão interfacial entre cada par das três fases, como na Figura 2.2.

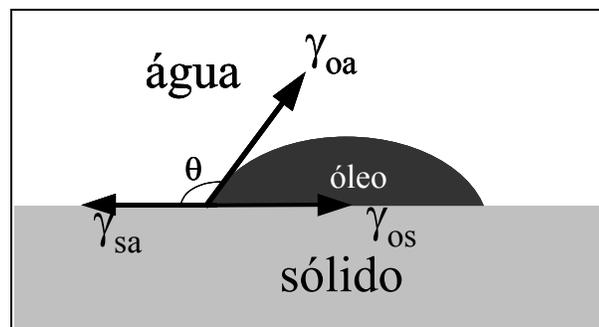


Figura 2.2. Ângulo de contato entre óleo/água/ sólido.

Onde γ_{oa} representa a tensão interfacial entre o óleo e a água, γ_{os} representa a tensão interfacial entre o óleo e a superfície sólida e γ_{sa} a tensão interfacial entre a superfície sólida e a água.

A equação que relaciona o ângulo de contato, medido na fase aquosa por convenção, e essas tensões é a equação de Young (Zisman, 1964):

$$\gamma_{oa} \cos\theta = \gamma_{sa} - \gamma_{os} \quad (\text{Eq. 2.2})$$

São consideradas como superfícies molháveis pela água, superfícies neutras e superfícies molháveis pelo óleo, aquelas que apresentam ângulo de contato menor que 90° , igual a 90° e maior do que 90° , respectivamente, uma vez que o ângulo de contato é medido, por convenção da literatura, na fase aquosa (Shaw, 1992).

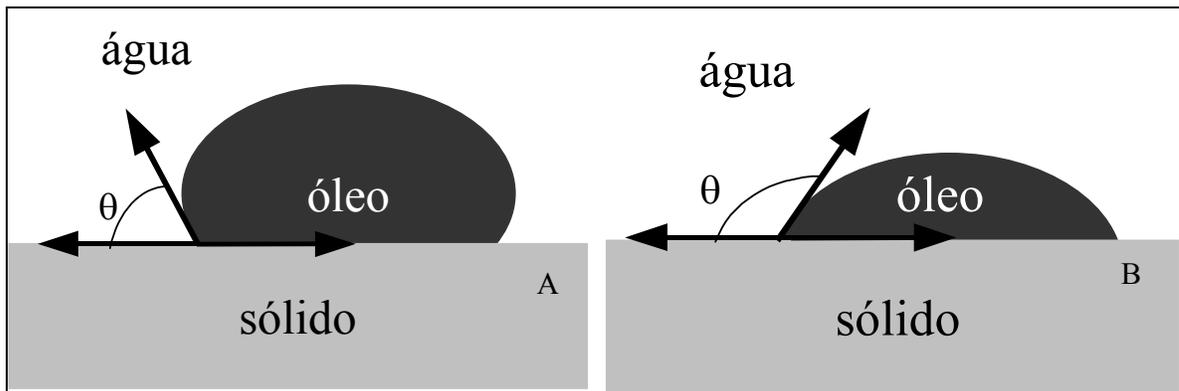


Figura 2.3. Superfície molhável por: A) água ($\theta < 90^\circ$) e B) óleo ($\theta > 90^\circ$).

A Figura 2.3 é um modelo representativo de uma superfície hidrofílica/oleofóbica (Figura 2.3.A) e de uma superfície hidrofóbica/oleofílica (Figura 2.3.B).

Quanto menor for o ângulo de contato mais molhável pela água será a superfície sólida, então, mais estável será o filme lubrificante de água estabelecido no transporte de óleo pesado pelo método de *core-flow*.

Segundo Bartell & Zuidema (1936), para realização das medidas de ângulo de contato, a superfície sólida deve ser exposta ao ar ou ao líquido dependendo do que se quer medir. Se o interesse for no ângulo de contato entre sólido-líquido-ar, a superfície sólida deve estar exposta ao ar, se o interesse for no ângulo de contato interfacial entre dois líquidos, a superfície sólida deve estar imersa em um dos líquidos. No caso do trabalho desses autores, a superfície sólida é

primeiramente hidratada em água, para depois então o líquido orgânico ser introduzido na forma de gota, entrando em contato com a superfície previamente molhada por água.

Tamai, et.al. (1967), Hamilton (1972), Andrade, et.al. (1979), Grundke, et.al. (1996), Svitova, et.al. (2002) também fizeram medidas de ângulo de contato em sistema trifásico sólido/água/líquido orgânico. Todos esses autores adotaram o procedimento de Bartell & Zuidema (1936), ou seja, a superfície sólida foi mergulhada em água e a gota do líquido orgânico foi formada dentro d'água e abaixo do sólido. O óleo então estabelecia contato com a superfície sólida, deslocando a água até atingir sua conformação de equilíbrio.

2.4. Oxidação de superfícies

A oxidação é um processo químico utilizado com inúmeras finalidades, como por exemplo, para o tratamento de águas. A oxidação é um processo eficiente na eliminação de poluentes orgânicos, sendo capaz também de provocar mudanças nas características superficiais de diversos materiais.

Wang et al. (2002) fizeram modificações de superfícies metálicas através de processo oxidativo. A modificação da superfície foi determinada através de análise de XPS (espectroscopia fotoelétrica de raio x) e também através de medidas de ângulo de contato.

Adams (1970) e Mallakpour et al. (2001) fizeram a oxidação de polipropileno na presença de KMnO_4 utilizando irradiação de microondas. De acordo com os resultados analisados através de espectroscopia de infra-vermelho, foi observado o aparecimento de grupos carboxílicos e vinílicos na superfície do polímero.

Existem inúmeros métodos oxidativos considerados muito eficientes, como o caso do ozônio, permanganato de potássio, perozônio (ozônio + peróxido de hidrogênio), peróxido de hidrogênio, radiação ultravioleta, reação de Fenton (peróxido de hidrogênio + ferro), entre outros (USEPA, 1999). Permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio e reação de Fenton são processos oxidativos mais simples de se realizar, uma vez que a utilização de gás ozônio e ultravioleta não são simples. Os trabalhos de Adams (1970), Walling (1975), Mallakpour (2000) e Domènech (2001) mostraram que esses métodos oxidativos ocorrem por via radicalar.

Oxidação com permanganato de potássio (KMnO₄):

O permanganato de potássio (Mn⁷⁺) é reduzido para dióxido de manganês (Mn⁴⁺) que precipita na superfície sólida. Em condição ácida, as reações de oxidação são (USEPA, 1999):



Em condição alcalina a reação de oxidação é a seguinte (USEPA, 1999):



Oxidação com reação de Fenton:

A comercialização do peróxido de hidrogênio (H₂O₂) somente é possível com a adição de estabilizantes seqüestradores de radicais hidroxila (Mattos et al., 2003), então a formação desses radicais hidroxilas (OH[•]) ocorre lentamente, diminuindo a velocidade do processo oxidativo. O H₂O₂ na presença de metais se decompõe em radicais hidroxila (OH[•]) mais rapidamente (Domènech, 2001). O radical hidroxila reage por adição nas duplas ligações dos compostos orgânicos, por abstração de hidrogênio de um grupo alquila ou grupos hidroxila, ou por transferência de elétrons.

A reação entre H₂O₂ e Fe(II) em meio ácido é conhecida como reação de Fenton. Segundo Herrera-Melián (2000) a reação de Fenton com um bom rendimento de oxidação ocorre com concentrações de H₂O₂ a 8 mM e Fe²⁺ a 2,5 mM. A reação deve ocorrer em pH ácido (<3) para evitar a precipitação do ferro e garantir que a reação de Fenton seja autocatalítica.

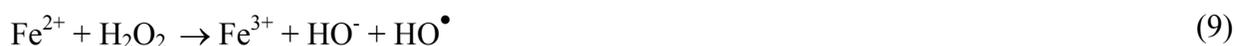
A decomposição do peróxido catalisada pelo ferro gera o radical hidroxila, como mostrado nas reações a seguir:



O radical hidroxila pode, por sua vez, reagir de duas maneiras, oxidando o Fe^{2+} (reação 5) ou oxidando a matéria orgânica (reação 6)



Em $\text{pH} < 3$, a reação é auto catalítica, de modo que o Fe^{3+} decompõe o H_2O_2 em O_2 e H_2O , através de um mecanismo em cadeia (reações 7-12) (Domènech, 2001 e Walling, 1975).



As reações envolvendo radical hidroxila são muito eficientes porque OH^{\bullet} é um forte oxidante, ficando abaixo apenas do flúor na escala de potencial redox dos agentes oxidantes. Os potenciais redox de alguns agentes oxidantes encontram-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Potenciais redox de alguns agentes oxidantes (Domènech, 2001).

Espécie	E° (V, 25°C)
Flúor	3,03
Radical hidroxila	2,80
Oxigênio atômico	2,42
Ozônio	2,07
Peróxido de hidrogênio	1,78
Radical perhidróxido	1,70
Permanganato	1,68
Dióxido de cloro	1,57
Ácido hipocloroso	1,49
Cloro	1,36
Bromo	1,09
Iodo	0,54

2.5. Técnicas eletroquímicas

Como foi visto no item 2.3 a molhabilidade de superfícies é influenciada pelo pH devido ao seu ponto de carga zero (pzc). O ponto de carga zero é o pH no qual as cargas da superfície encontram-se neutralizadas. Quando uma superfície está em contato com soluções aquosas de pH abaixo do seu ponto de carga zero, essa superfície adquire carga positiva devido à protonação dos grupos básicos presentes na superfície sólida. Quando em contato com soluções de pH acima do seu ponto de carga zero, a superfície adquire carga negativa devido à desprotonação desses grupos.

A determinação do ponto de carga zero é importante para que a carga superficial seja conhecida.

Para determinar o ponto de carga zero de uma superfície condutora utiliza-se o experimento eletroquímico chamado de titulação potenciométrica.

Titulação potenciométrica:

Um método potenciométrico de análise envolve a medida do potencial de uma célula eletroquímica na ausência de uma quantidade apreciável de corrente. Esta medida é realizada com o auxílio de dois eletrodos imersos na solução de estudo, sendo que um recebe o nome de eletrodo de referência e o outro de trabalho (Christian, 1994).

A principal característica do eletrodo de referência é que o seu potencial permanece constante, independentemente das propriedades da solução na qual está imerso, enquanto que o eletrodo de trabalho é sensível ao meio. O eletrodo de trabalho interage com a espécie de interesse e o seu potencial reflete a concentração desta espécie. Com isso, mede-se o potencial do eletrodo de trabalho em relação ao eletrodo de referência (Christian, 1994).

Em alguns casos em que a corrente envolvida é alta, utiliza-se o chamado contra-eletrodo. A finalidade desse eletrodo é apenas a de um coletor de corrente, impedindo que a corrente passe pelo eletrodo de referência, pois se isso acontece o eletrodo de referência é danificado (Christian, 1994).

A medida de potencial de uma célula eletroquímica pode ser feita através da potenciometria direta. Com medidas de potencial pode se realizar uma titulação potenciométrica, que consiste na medida de potencial após cada adição de um titulante à amostra.

O acompanhamento da variação do potencial e do pH de uma célula eletroquímica com a adição de um titulante é uma maneira de se determinar o ponto de carga zero de uma espécie (Skoog et al., 1998).

Mustafa et al. (2002) por exemplo, sintetizaram misturas de SiO_2 e Fe(OH)_3 em diferentes proporções. A titulação potenciométrica foi utilizada para determinar o ponto de carga zero das diferentes misturas, em temperaturas entre 20 e 50°C. Durante esse estudo dois pontos de carga zero foram observados para as misturas de óxidos, um em $\text{pH} = 2$ e outro em $\text{pH} = 9$ correspondentes ao SiO_2 ao Fe(OH)_3 , respectivamente. Os autores concluíram que o ponto de carga zero é independente da composição da mistura de óxidos, pois para três composições diferentes os pzc foram iguais.

Prélot et al. (2003) estudaram as numerosas formas dos óxidos de manganês relacionadas com suas propriedades superficiais. O método da titulação potenciométrica foi utilizado para determinar o ponto de carga zero das diversas formas dos óxidos de manganês. Os pzc dessas espécies foram observados em uma faixa de pH entre 2 e 7,3.

Voltametria Cíclica:

Métodos voltamétricos são as técnicas eletroquímicas onde um potencial é aplicado sobre uma célula eletroquímica e a corrente resultante é medida. Usualmente, a voltametria é utilizada para análise qualitativa e quantitativa de soluções de espécies inorgânicas, orgânicas e biológicas, nas medidas de parâmetros termodinâmicos para complexos metálicos, sistemas de oxidação-redução, e em estudos cinéticos de reações químicas (Skoog et al., 1998).

O uso da voltametria cíclica é como uma ferramenta de diagnóstico que fornece informações qualitativas a respeito dos processos eletroquímicos. Na voltametria cíclica, a resposta de corrente de um eletrodo de trabalho imerso numa solução é excitada por uma onda de potencial na forma triangular, ou seja, o potencial é primeiramente variado linearmente de +0,8 V até -0,2 V, por exemplo, em seguida, a varredura de potencial é invertida e o potencial retorna para o valor inicial, como no caso do exemplo, para +0,8 V. Este ciclo de excitação é geralmente repetida várias vezes. A faixa de potencial selecionada para um dado experimento deverá ser de acordo com a região de potencial onde são observados os picos de corrente relacionados às reações de oxidação ou de redução da espécie de interesse (Skoog et al., 1998).

Quando nenhuma corrente é observada em uma certa faixa de potencial, é porque não estão presentes espécies que são passíveis de redução ou oxidação nesta faixa de potencial (Skoog et al., 1998).

2.6. Cargas em interfaces

A maioria das substâncias adquire uma superfície eletricamente carregada quando postas em contato com um meio polar (aquoso, por exemplo). Existem diferentes mecanismos pelos quais a superfície se torna carregada eletricamente: ionização, adsorção de íons e dissolução preferencial de íons (Shaw, 1992).

A aquisição de cargas na superfície pode acontecer através da ionização de grupos como os carboxílicos gerando COO^- e as aminas gerando íons NH_3^+ . A ionização desses grupos depende fortemente do pH da solução.

Outro método de se adquirir cargas na superfície é através da adsorção de íons de carga oposta. Superfícies em contato com o meio aquoso possuem, mais frequentemente, cargas

negativas do que cargas positivas. Isso é consequência do fato de que cátions são usualmente mais hidratados do que os ânions.

Substâncias iônicas podem adquirir carga superficial através da dissolução dos íons de cargas opostas, dos quais a substância é composta.

A carga superficial influencia na distribuição dos íons no meio polar. Íons de carga oposta (contra íons) são atraídos em direção à superfície e íons de mesma carga (co-íons) são repelidos da superfície. Além da carga superficial, o movimento térmico também contribui para a distribuição dos íons. Desse modo, há a formação de uma dupla camada elétrica, constituída de uma superfície carregada de íons neutralizadores distribuídos no meio polar.

A dupla camada elétrica pode ser descrita como constituída de duas regiões: uma região interna em que inclui íons adsorvidos, e uma região externa ou difusa em que os íons estão dispostos de acordo com a influência das forças elétricas e térmicas (Figura 2.4). Esse modelo foi proposto em 1924 por Stern e considerava que os íons presentes na camada interna permaneciam adsorvidos sem as moléculas do solvente que compunham a camada de solvatação do íon. A adsorção seria forte o suficiente a ponto de se sobrepor à agitação térmica. A superfície de cisalhamento entre essas duas regiões é definida como plano de Stern (Shaw, 1992; Hunter, 1981).

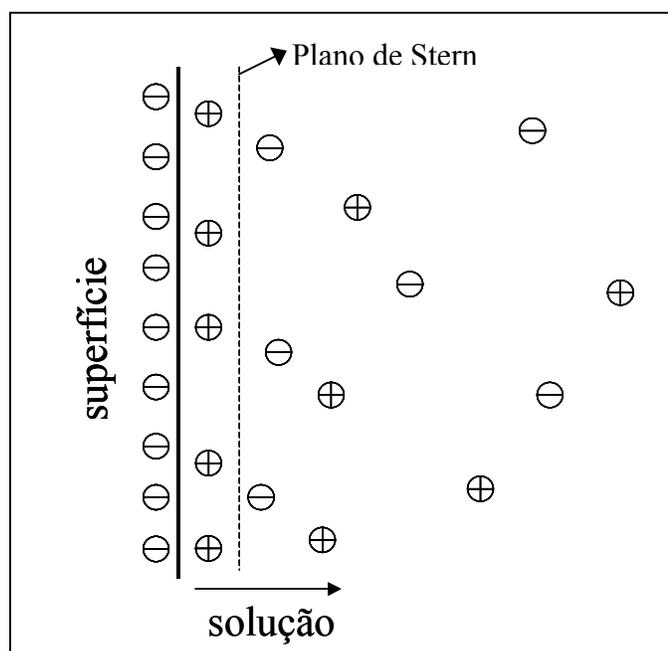


Figura 2.4. Estrutura da dupla camada para uma superfície carregada.

A existência de cargas superficiais é um dos principais fatores que contribuem para a estabilidade de sistemas coloidais (Shaw, 1992; Hunter, 1981). Isso é possível em sistemas em que existe interação de duas superfícies, sendo ambas carregadas eletricamente com o mesmo sinal de carga. Como resultado dessa interação, surge uma força elétrica de repulsão.

Por outro lado, um dos principais fatores que contribuem para a desestabilização de sistemas coloidais é a existência de forças de van der Waals. São forças que sempre atraem moléculas ou átomos uns aos outros, sendo as responsáveis pelos fenômenos de condensação de vapores e cristalização de líquidos. Uma outra implicação imediata da existência dessas forças é a tendência que uma superfície qualquer sempre tem em aderir a outra superfície com a qual entra em contato.

Considerando um sistema de óleo, água e uma superfície sólida, são as forças de van der Waals que contribuem para a adesão de uma fase na outra. Por outro lado, se as superfícies do óleo e da superfície sólida estiverem carregadas eletricamente com o mesmo sinal de carga, haverá uma força elétrica de repulsão ou restauradora. A consequência imediata da presença dessas cargas é a redução da área de contato entre o óleo e a placa, e a redução do ângulo de contato. Nesse sentido, a modificação química da superfície sólida, favorecendo a geração de cargas, pode ser uma estratégia para redução dos ângulos de contato, conseqüentemente, favorecendo a estabilidade de filme lubrificante no método de *core-flow*.

Uma outra maneira de se influenciar a dupla camada elétrica é através da adição de sais no meio aquoso. Isso porque a presença de eletrólitos poderá atuar de várias maneiras na dupla camada. A presença de eletrólitos tem a capacidade de blindar as cargas de uma dupla camada. Considerando o sistema em estudo, se a superfície do óleo e a superfície sólida estiverem carregadas eletricamente com o mesmo sinal de carga, a força elétrica de repulsão entre as duplas camadas seria atenuada. Conseqüentemente, a presença de eletrólitos pode aumentar a aderência entre o óleo e a superfície.

Os eletrólitos podem atuar também modificando a carga superficial, ou seja, os íons de sinal opostos ao da carga da superfície podem se adsorver na superfície, a ponto de inverter o sinal de sua carga superficial. Isso é possível especialmente para contra-íons polivalentes ou polieletrólitos que tenham grande afinidade pela superfície (Shaw, 1992). Esse efeito seria vantajoso para o objetivo desse trabalho, pois assim, com a simples adição de um sal na fase aquosa poderia haver um controle sobre o sinal da carga da superfície sólida.

2.7. Características superficiais dos materiais sólidos utilizados neste trabalho

➤ *Vidro*

O vidro de borossilicato é composto por 81% SiO_2 , 13% B_2O_3 , 4% Na_2O e 2% Al_2O_3 . Na formação de uma superfície de vidro os grupos Si-O e Si reagem rapidamente com a umidade atmosférica originando grupos hidroxila.

Os grupos hidroxila existentes podem ser grupos SiOH isolados, grupos SiOH ligados uns aos outros por ligação de hidrogênio, grupos com duas hidroxilas em um átomo de silício (Figura 2.5). As quantidades relativas desses diferentes grupos, a espessura e a estrutura da camada superficial hidratada dependem da composição do vidro, da sua história térmica e do tratamento superficial após fusão e resfriamento.

Pela presença de outros componentes formadores do vidro, como no caso do borossilicato, ocorre também a formação de outros grupos hidroxilados tais como AlOH, BOH. Grupos $\text{SiO}^- \text{R}^+$ podem reagir com a água, havendo o deslocamento de cátions monovalentes (R^+) e a geração de SiOH (Doremus, 1994).

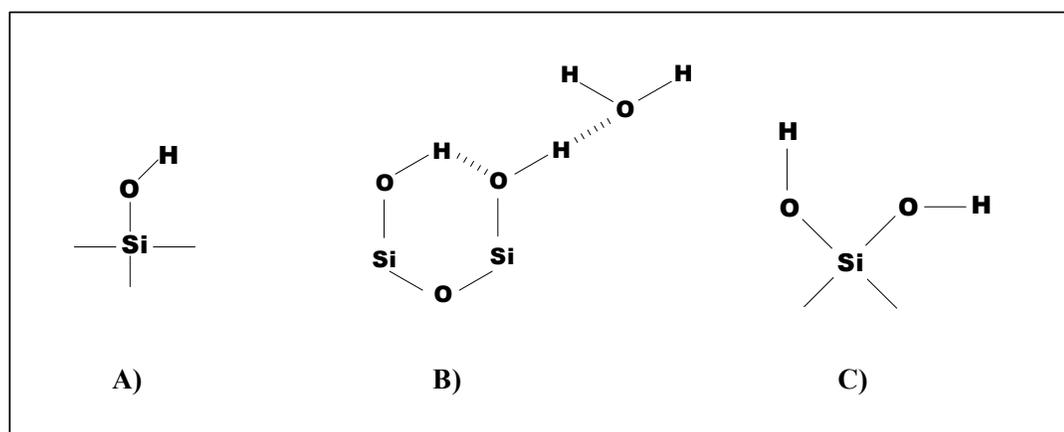
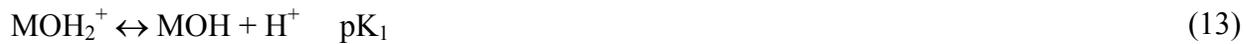


Figura 2.5. Representação esquemática dos grupos hidroxila da superfície do vidro: grupos isolados (A); grupos ligados com ligação de hidrogênio e uma molécula de água adsorvida (B); duas hidroxilas em um átomo de silício (C). (Doremus, 1994).

As propriedades ácido-base da superfície do vidro em solução aquosa dependem do ponto de carga zero (pzc), isto é, o pH em que a superfície não se encontra carregada eletricamente. A

superfície é carregada positivamente se o pH for menor do que pzc, e carregada negativamente se o pH for maior. As reações que provocam essa mudança na carga da superfície são dadas pela química de superfície de óxidos metálicos em água, onde as reações dominantes são (Elvers et al., 1989):



E, segundo Elvers et al. (1989), o pzc é dado pela média dos pKs:

$$pzc = \frac{pK_1 + pK_2}{2} \quad (\text{Eq. 2.3})$$

O ponto de carga zero (pzc) da sílica é 2,0. Por isso a superfície do vidro terá cargas positivas em pH abaixo de 2,0 e cargas negativas em pH acima de 2,0 (Elvers et al., 1989).

Buckley et al. (1987) fizeram medidas de potencial zeta em amostras de vidro triturado em diferentes meios aquosos e mostraram que o pzc do vidro em todos os casos é 2,0, confirmando a afirmativa acima.

Potencial zeta é o potencial na superfície de cisalhamento entre a superfície carregada e a solução eletrolítica. Esse potencial pode ser estimado a partir de medidas eletrocinéticas de suspensões coloidais (Shaw, 1992).

➤ Aço esmaltado

Esmaltação se refere ao sistema em que se tem um metal como substrato e um recobrimento de vidro. Esse processo serve para satisfazer situações onde o interior e as propriedades superficiais desejadas não se encontram no mesmo material.

O recobrimento do metal, com uma fina camada de vidro, só pode ser realizado em temperaturas nas quais o vidro amolece e funde, usualmente entre 750°C e 850°C. O aço esmaltado consiste em uma chapa de aço recoberta com vidro. O processo de esmaltação envolve reações químicas entre o aço e o vidro. Uma das reações essencial para a formação da ligação vidro/aço é a reação de oxidação de átomos de ferro do aço. As características superficiais do aço

esmaltado são semelhantes às do vidro, podendo, porém, apresentar óxido de ferro em sua estrutura, inclusive em sua superfície (Maskall & White, 1986).

A desvantagem do aço esmaltado em relação aos outros tipos de aço está no preço. Quando a necessidade do material é em grande escala, como no caso da construção de uma tubulação de petróleo, o custo pode ser desvantajoso.

➤ Aços

Os aços são definidos como ligas ferro-carbono impuras e de baixo teor de carbono (0,1 a 1,5%C em peso). O aço carbono, por exemplo, pode ser definido como sendo uma liga de ferro-carbono impura em que os teores de ferro e carbono excedem 98% e os elementos restantes não estão em quantidades suficientes para alterar fundamentalmente as estruturas das ligas ferro-carbono, preparadas a partir de ferro comercialmente puro (Hume-Rothery, 1968). Óxido de ferro é o principal constituinte da superfície.

O aço inoxidável é um aço de alta resistência a substâncias químicas agressivas. Esse aço contém cromo (>12%), e pode também conter outros metais como níquel, molibdênio, cobre, silício, titânio, nióbio, ou outros elementos. Esses aços são passivados na presença de oxigênio ou até mesmo um agente oxidante bem fraco como a água. Passivação é o recobrimento de uma superfície por uma camada de óxido fina e densa, a qual restringe reações eletroquímicas e a dissolução do metal, ou seja, o processo de corrosão fica cineticamente impedido (Elvers et al., 1994). O aço inoxidável apresenta em sua superfície um conjunto de óxidos, principalmente de cromo, ferro e níquel.

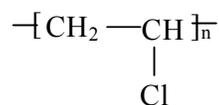
O aço galvanizado é equivalente ao aço carbono, ou seja, também apresenta um alto teor de ferro, sendo que é revestido por zinco. Existem dois tipos de processo para revestimento, o de deposição eletroquímica e o de imersão em zinco fundido (Gentil, 2003), sendo esse último utilizado nas placas desse trabalho.

A camada de zinco, que age como anodo de sacrifício, pode se tornar mais resistente à corrosão quando aplicada uma camada de cromatização. A cromatização do zinco é realizada pela imersão da amostra em uma solução ácida contendo íons cromo hexavalentes. O processo de cromatização envolve a oxidação do zinco e a redução do Cr^{6+} formando ZnO , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ e Cr_2O_3 . Essas espécies contribuem para a formação de uma camada de proteção sobre o zinco metálico (Gabrielli et al., 2003).

➤ Polímeros

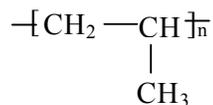
Os polímeros utilizados nesse trabalho possuem características hidrofóbicas, sendo que essa característica hidrofóbica pode ser facilmente modificada através de tratamentos químicos (Garbassi et al., 1996).

O poli (cloreto de vinila) (PVC) contém, em peso, 57% de cloro (derivado do cloreto de sódio) e 43% de eteno (derivado do petróleo). O cloro e o eteno produzem o dicloro etano, sendo obtido a partir desse, o mono cloreto de vinila, que é submetido ao processo de polimerização, ou seja, as moléculas do mono cloreto de vinila se ligam formando uma molécula muito maior conhecida como PVC. A unidade estrutural do PVC é



A tensão interfacial entre o PVC e a água é em torno de 40 mJ/m², e por isso a superfície do PVC possui característica próxima de hidrofóbica (pois em superfície hidrofóbica a tensão superficial com a água é menor do que 25 mJ/m², e em superfície hidrofílica é maior do que 70 mJ/m²) (Garbassi et al., 1996).

O polipropileno (PP) é obtido pela polimerização do propileno, e sua unidade estrutural é



A tensão superficial entre o PP e a água é em torno de 30 mJ/m², e por isso a sua superfície também possui característica praticamente hidrofóbica (Garbassi et al., 1996).

2.8. Carga superficial do óleo cru

Segundo Takamura & Chow (1985), Chow & Takamura (1987) e Prada (1999) a interface óleo/água possui densidade de carga elétrica negativa. Essa carga pode ser explicada por um modelo chamado de grupo de superfície ionizado. Na aplicação desse modelo é assumido que a carga negativa na interface é causada pela dissociação dos ácidos carboxílicos ($R-COO^-$), presentes no óleo, ao entrarem em contato com a água.

Buckley et al. (1987) fizeram medidas de potencial zeta de diferentes óleos em variados meios aquosos, e os resultados mostraram que, para todos os casos, o ponto de carga zero (pzc) do óleo fica em pH entre 3,0 e 4,8 (dependendo do tipo de óleo). Considerando um sistema de óleo em água com pH 6,5-7, a interface óleo/água será negativa, pois o pH está acima do valor do pzc do óleo.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1. Materiais utilizados

➤ Os reagentes utilizados foram: KMnO_4 , H_2O_2 , H_2SO_4 , NaCl e Na_2CO_3 : Synty (São Paulo, Brasil), $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: Quimibras (Rio de Janeiro, Brasil) e $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: Nuclear (São Paulo, Brasil), todos de padrão analítico (P. A.).

➤ O óleo cru utilizado em todos os experimentos foi um óleo do Campo de Marlim - Bacia de Campos – Rio de Janeiro. O óleo foi caracterizado, tendo como resultado grau API 19,5 e viscosidade 606,5 cP.

➤ Foram utilizadas lixas d'água de números: 50, 80, 180, 240, 400 e 1200 nos experimentos de rugosidade, para obter superfícies com diferentes rugosidades.

➤ Os equipamentos utilizados foram: Reômetro rotativo Haake CV 20N (Karlsruhe, Alemanha) e densímetro de imersão, para caracterização do óleo cru. Potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT-30 da Eco Chemie (Utrecht, Holanda) e pHmetro modelo 720A da marca Orion Research (Beverly, USA) para determinação da densidade de carga superficial e do ponto de carga zero do aço inoxidável. Rugosímetro Mitutoyo SJ-201 (Kawasaki, Japão) para determinação da rugosidade das superfícies. Microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo JXA 840A da marca Jeol (Tóquio, Japão) para análise química de superfícies.

As superfícies sólidas utilizadas foram:

➤ Vidro de borossilicato. O vidro é um material que produz resultados eficientes quando utilizado para o transporte do óleo pesado pelo método do *core-flow*, ou seja, o óleo não adere em sua superfície. Ele então foi utilizado para comparação, pois é inviável a confecção de uma tubulação inteiramente de vidro.

- Aço inoxidável
- Aço galvanizado
- Aço carbono

Os aços foram testados por serem o tipo de material mais utilizado em tubulações.

➤ Aço esmaltado. O aço esmaltado foi escolhido por apresentar uma superfície vitrificada, com características superficiais semelhantes ao vidro. Devido a essa semelhança, supõe-se que esse material seja eficiente para o método do *core-flow*, além de ter maior resistência mecânica em relação ao vidro.

- Polipropileno (PP)
- Poli(cloreto de vinila) (PVC)

Os polímeros foram testados pelo fato de apresentarem uma fácil mudança na molhabilidade (como por exemplo, após uma oxidação). Além disso, existe a possibilidade do revestimento de aço com polímeros.

➤ Titânio revestido com TiO_2 70% e RuO_2 30%. Esse material foi testado para auxiliar no estudo da influência das diferentes características de superfícies sobre o ângulo de contato. Isso porque é uma superfície já composta por óxidos, além de que esses óxidos são muito estáveis. Por outro lado, esse material é muito caro, sendo então inviável para confecção de uma tubulação.

3.2. Métodos experimentais utilizados

Para todos os experimentos realizados nessa dissertação utilizou-se medidas de ângulo de contato como ferramenta para caracterizar a molhabilidade de superfícies.

O aparato experimental, para medidas de ângulo de contato, era composto basicamente por um aquário (célula experimental) com orifício, um projetor de luz, uma lente de aumento, um ajustador de foco, termômetro e um anteparo onde era possível medir diretamente o ângulo de

contato (Figuras 3.1 e 3.2). Esse aparato experimental foi montado para esta dissertação de mestrado com a finalidade de determinação do ângulo de contato.

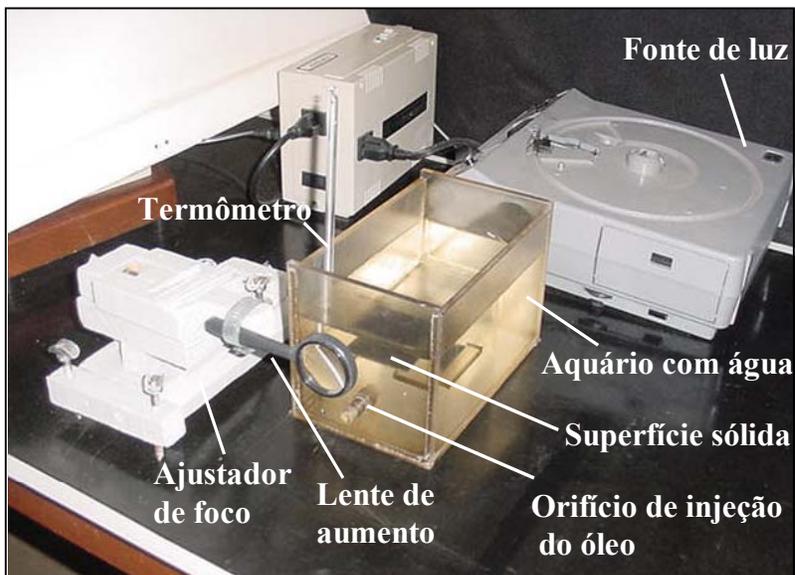


Figura 3.1. Aparato experimental utilizado para realização de medidas de ângulo de contato.

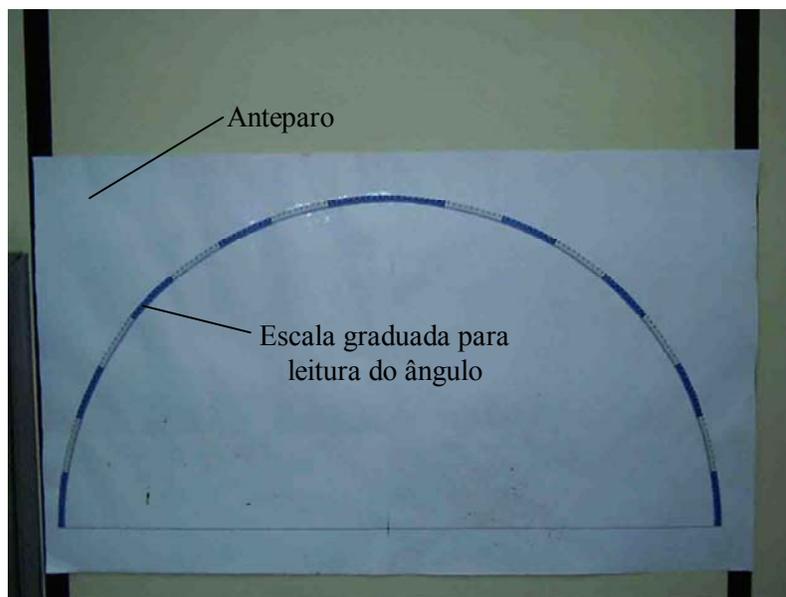


Figura 3.2. Anteparo para projeção da gota e determinação do ângulo de contato.

Os experimentos para determinação de ângulo de contato entre superfície sólida e óleo cru em sistema aquoso foram realizados com placas sólidas de dimensões de 4cm x 5cm. Essas placas eram limpas em querosene de aviação por uma hora e hidratadas durante 24 horas. Após esse tratamento de limpeza prévia, a placa era imersa em solução aquosa dentro do aquário, e o óleo era injetado por um orifício na parte inferior desse aquário. A gota de óleo subia até entrar em contato com a placa (Figura 3.3), isso devido a menor densidade do óleo em relação à água.

Após a injeção da gota, com o projetor de luz se projetava a imagem da gota no anteparo e com o ajustador de foco ajustava-se o foco para a determinação do ângulo de contato.

Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

O método de injeção do óleo pelo orifício do aquário e a leitura feita diretamente no anteparo foram validados, como mostra os resultados no Capítulo 4.1.

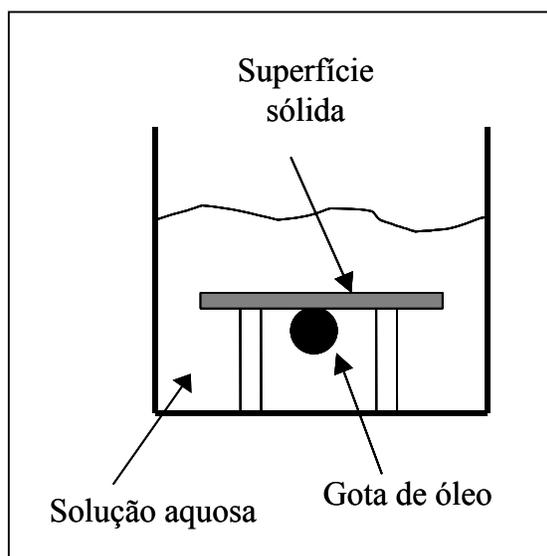


Figura 3.3. Esquema experimental para medidas de ângulo de contato (Ribeiro, 1994).

Para determinar a densidade de carga superficial e o ponto de carga zero do aço inoxidável sem oxidação e oxidado com KMnO_4 , foram realizados os experimentos eletroquímicos conhecidos como voltametria cíclica e titulação potenciométrica.

Voltametria cíclica

A voltametria cíclica foi realizada em placas com uma área de $10,5 \text{ cm}^2$. A placa funcionava como eletrodo de trabalho do sistema. A placa foi mergulhada em uma célula eletroquímica de 300 mL, contendo 200 mL da solução de K_2SO_4 com concentração de $0,1 \text{ mol/L}$. A solução tinha $\text{pH} = 5,6$.

Foram utilizados um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e um eletrodo de platina como contra-eletrodo. A velocidade de varredura do potencial foi de 20 mV/s .

Para a realização desse experimento foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT-30, da Eco Chemie. Na Figura 3.4 é mostrada a célula eletroquímica com os eletrodos utilizados para a obtenção dos voltamogramas.

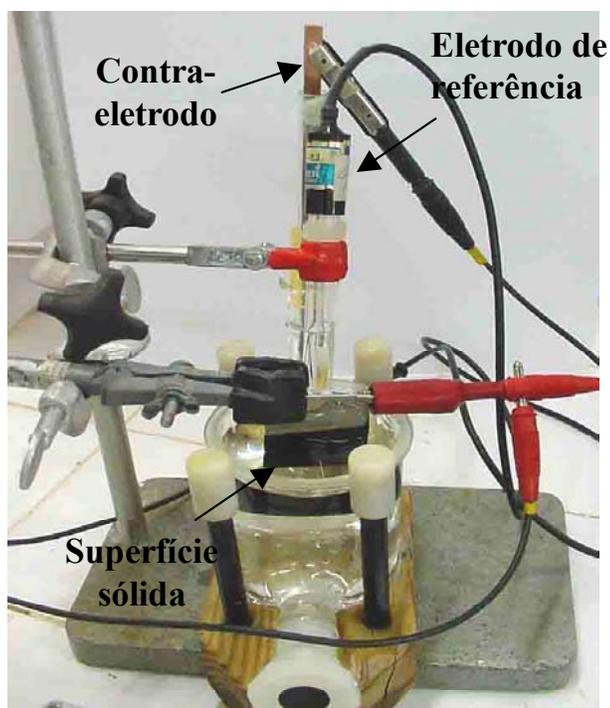


Figura 3.4. Célula eletroquímica para realização da voltametria cíclica.

Titulação potenciométrica

A titulação potenciométrica foi realizada em uma célula contendo 400 mL de solução de HCl com $\text{pH} = 1,552$, onde a placa foi mergulhada. A placa funcionava como eletrodo de trabalho do sistema. A homogenização da solução foi realizada sob um agitador magnético e havia borbulhamento de nitrogênio.

O experimento foi realizado adicionando-se NaOH em volume e concentração conhecidos, e observando-se a variação do pH, através de um pHmetro modelo 720A da marca Orion, e a variação do potencial da placa estudada em relação a um eletrodo de referência. A medida de potencial foi realizada através do potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT-30, da Eco Chemie. Foram utilizados um eletrodo de calomelano saturado como referência e um eletrodo de platina como contra-eletrodo. Entre cada injeção de NaOH aguardava-se 2 min para estabilização do pH. Foi utilizada uma célula eletroquímica semelhante à mostrada na Figura 3.4.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

Para todos os experimentos realizados, os valores que se encontram como resultados, foram obtidos a partir da média de três ou mais valores próximos, e sua incerteza é o desvio padrão desses valores.

4.1. Caracterização do óleo cru

Para caracterizar o óleo cru utilizado mediu-se sua densidade e sua viscosidade.

A densidade (ρ) com valor de $0,937 \text{ g/cm}^3$ foi medida utilizando-se um densímetro de imersão com faixa $0,8-1,0 \text{ g/cm}^3$. Com a utilização da equação 2.1 apresentada no Capítulo 2, calculou-se que o óleo possui grau API 19,5.

A viscosidade foi obtida através da curva reológica, traçada em um reômetro rotativo Haake CV 20N, método dos cilindros concêntricos. O óleo foi posto no anular entre os cilindros concêntricos, onde o cilindro externo é móvel e arrasta o fluido. A força de arraste do fluido no cilindro interno fixo é proporcional à tensão cisalhante (τ), essa proporcionalidade é dada pelo momento de inércia do cilindro interno. A velocidade de arraste é proporcional à taxa de deformação (D) (Schramm, 1994). A curva reológica apresentou um modelo de Bingham, representado pela equação:

$$\tau = \tau_0 + \nu \cdot D \quad (\text{Eq. 4.1})$$

onde a viscosidade, $\nu = 606,5$ cP, é a inclinação da reta traçada entre a taxa de deformação (D) e a taxa de cisalhamento (τ). A curva reológica encontra-se no gráfico da Figura 4.1. O experimento foi realizado em temperatura constante de 23,8°C.

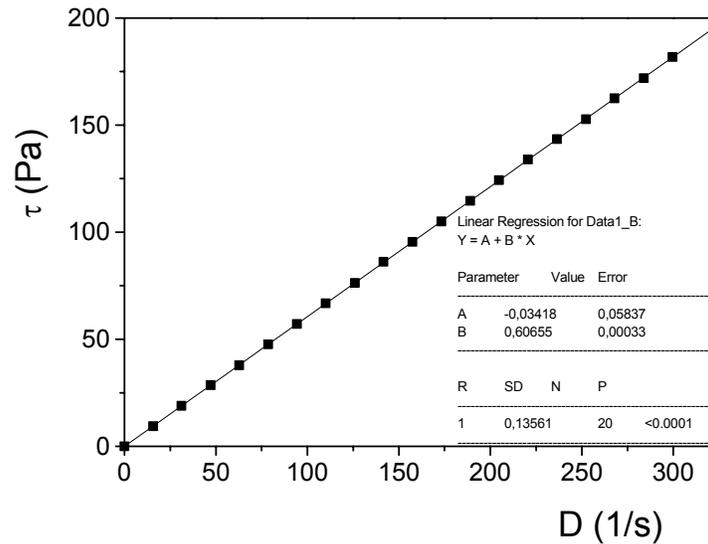


Figura 4.1. Curva reológica do óleo (medida de viscosidade).

4.2. Validação do método experimental da medida do ângulo de contato

➤ Injeção da gota de óleo

A escolha do método de como injetar o óleo foi baseada em trabalhos anteriores, em que os autores mediram ângulo de contato entre sólido e duas fases líquidas. Estes estudos foram realizados por Bartell & Zuidema (1936), Tamai, et.al. (1967), Hamilton (1972), Andrade, et.al. (1979), Grundke, et.al. (1996), Svitova, et.al. (2002). Esses autores argumentaram que o melhor método de injeção do óleo é aquele em que a superfície sólida já se encontra mergulhada na fase aquosa. O óleo quando entra em contato com a superfície sólida desloca a água que molha essa superfície. O ângulo de contato é resultante da afinidade de cada uma das fases líquidas pela fase sólida. Foram então testados alguns métodos de injeção do óleo onde a superfície sólida já se encontrava dentro da solução aquosa.

Foram realizadas medidas com o óleo sendo injetado através de um orifício na parte inferior do aquário, onde a gota se desprendia da seringa e subia até entrar em contato com a superfície sólida (Figura 4.2.A).

Considerando-se que nesse modo de injeção eram produzidas gotas de diferentes volumes, foi verificado se o ângulo de contato variava ou não com o volume da gota. Para isso foi criado um orifício na placa pelo qual o óleo era injetado (Figura 4.2.B), podendo dessa maneira variar o volume da gota. Desse modo, o mesmo ângulo de contato foi observado para diferentes volumes de gota.

Outro método de injeção testado foi o de se produzir a gota de óleo com a agulha da seringa em contato com a placa (Figura 4.2.C). Os três métodos de injeção produziram o mesmo valor de ângulo de contato, então, por praticidade e rapidez, optou-se por injetar o óleo pelo orifício do aquário.

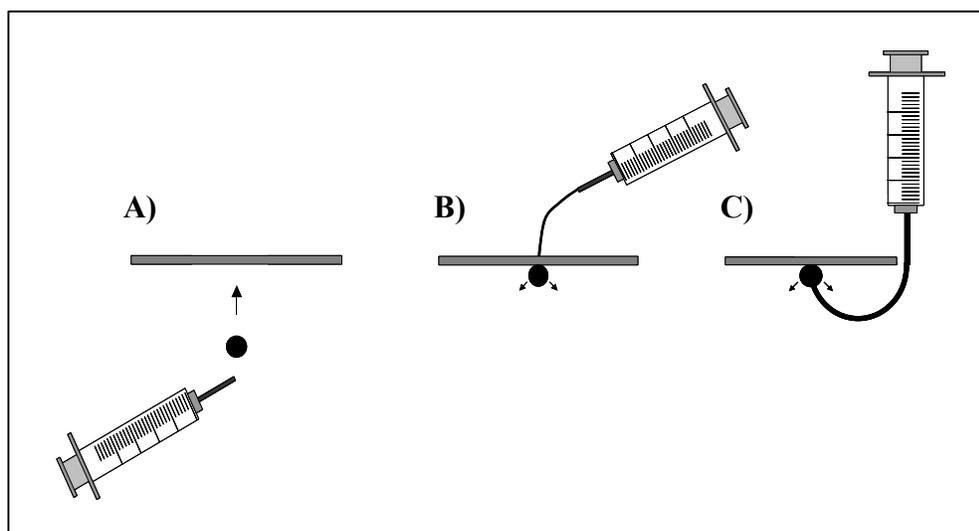


Figura 4.2. Representações dos modos de injeção de óleo. A) Gota injetada abaixo da placa utilizando o aparato experimental mostrado na Figura 3.1. B) Gota injetada pelo orifício feito na placa. C) Gota injetada com a agulha da seringa em contato com a superfície sólida.

Para validar esse método de injeção do óleo, foram reproduzidos os ângulos de contato obtidos nos trabalhos de Grundke, et.al. (1996) e Hamilton (1972). Eles mediram o ângulo de contato entre octano P.A. e uma superfície sólida em meio aquoso. A comparação entre o ângulo de

contato medido e o ângulo de contato da literatura encontra-se na Tabela 4.1. Pode ser observado que o método de injeção utilizado reproduziu o ângulo obtido por Grundke, et.al. (1996) para a superfície do vidro, e aproximou do resultado obtido por Hamilton (1972) para a superfície do PP, sendo considerado nesse caso, o desconhecimento da natureza química exata da placa de PP utilizada por Hamilton (1972). Tendo então a validação do método de injeção do óleo.

Tabela 4.1. Comparação entre ângulos de contato medidos e da literatura.

superfície	ângulos da literatura (graus)	ângulos medidos (graus)
PP ⁽¹⁾	50	36 ± 7
Vidro ⁽²⁾	130 ± 0,2	134 ± 2

⁽¹⁾ Hamilton (1972) ⁽²⁾ Grundke, et.al. (1996)

➤ Medida do ângulo de contato

O ângulo de contato, medido diretamente na escala graduada construída no anteparo (Figura 3.2), foi comparado com o valor de ângulo de contato obtido a partir de fotografias da gota com o auxílio do software ImageTool 3.0, que faz a leitura do ângulo de contato na fotografia. Essa comparação encontra-se na Tabela 4.2. Essas medidas foram realizadas sem o tratamento de limpeza prévia como mencionado no Capítulo 3.2.

Tabela 4.2. Comparação entre ângulos de contato lidos na escala graduada e no software.

Superfície	Ângulo de contato (graus)	
	escala graduada	Software
Aço esmaltado	35 ± 4	36 ± 4
Aço inoxidável	152 ± 11	159 ± 3
Aço galvanizado	147 ± 9	145 ± 16
Aço carbono	113 ± 26	114 ± 26

Como pode ser observado na Tabela 4.2, os ângulos de contato determinados na escala graduada e no software são equivalentes. Devido a essa equivalência e à praticidade e rapidez, optou-se por fazer a medida diretamente na escala graduada do anteparo. Nessa tabela também é possível observar que a falta de tratamento prévio de limpeza e hidratação das superfícies resulta em valores de ângulo de contato com elevada incerteza (aproximadamente 20% para o aço carbono, por exemplo). Isso ocorre devido à falta de homogeneização das superfícies.

➤ Tempo de estabilização da gota

Para saber se seria necessário esperar algum tempo para a gota se estabilizar após a sua injeção, observou-se o ângulo de contato da gota em vidro por aproximadamente 50 horas. Os resultados são observados no gráfico da Figura 4.3.

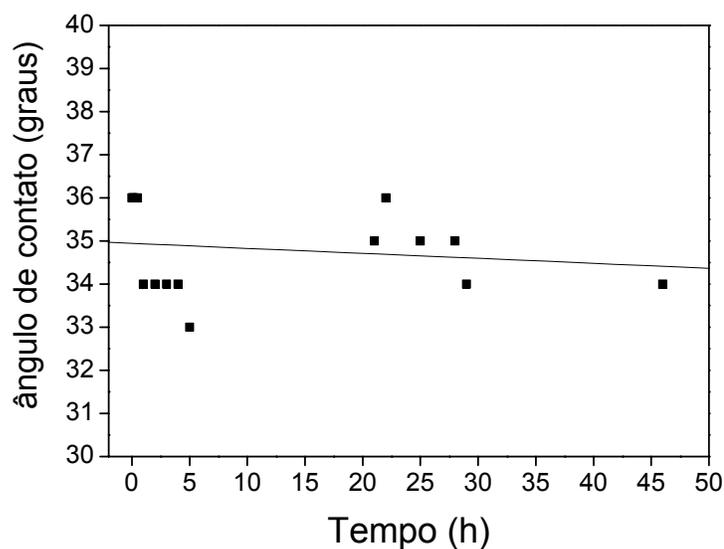


Figura 4.3. Tempo de estabilização da gota em superfície de vidro.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.3, o ângulo manteve-se praticamente constante na superfície do vidro durante o tempo analisado. Concluindo-se que a estabilização da gota ocorre logo após sua injeção. Com isso, optou-se por fazer a leitura do ângulo de contato logo após a injeção do óleo.

4.3. Oxidação de superfície

Esse ensaio teve como finalidade descobrir o melhor tempo e o melhor processo oxidante para oxidar as superfícies a serem estudadas nesse trabalho. O experimento foi realizado em polímeros PP e PVC e em aço inoxidável. Os processos oxidantes utilizados foram os que usam KMnO_4 1% (10 g/L), H_2O_2 1% (10 g/L), e reação de Fenton.

No gráfico da Figura 4.4 encontram-se os resultados de ângulo de contato obtidos nas superfícies oxidadas com KMnO_4 com concentração de 1% p/v.

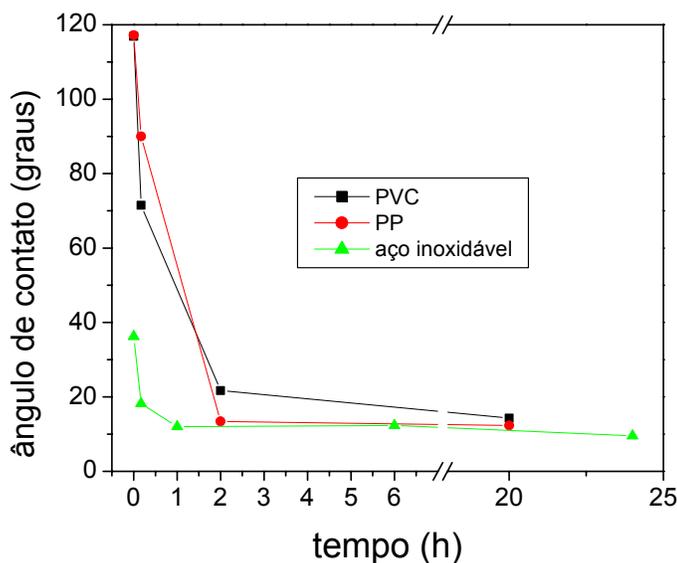


Figura 4.4. Ângulos de contato em função do tempo de oxidação com KMnO_4 1%.

Na Figura 4.4, mostra-se que o ângulo de contato do sistema água/óleo/superfície diminuiu de acordo com o tempo de oxidação aplicado para todas as superfícies utilizadas. Como pode ser observado no tempo zero (placas não tratadas com KMnO_4), as superfícies dos polímeros apresentavam características totalmente hidrofóbicas/oleofílicas, ou seja, ângulo de contato maior do que 90° (óleo espalhado sobre as placas). Conforme foram sendo oxidadas as placas, o ângulo de contato foi alterando até que após duas horas de oxidação as superfícies dos polímeros já apresentavam características hidrofílicas/oleofóbicas, com ângulos de contato em torno de 20° .

Nesse ângulo não foi observado o espalhamento do óleo na superfície sólida. Por esse motivo considera-se que superfícies com ângulo de contato menor do que 20° pode fornecer um *core-flow* eficiente.

Com a aplicação do processo de limpeza e hidratação, descrito no Capítulo 3.2, sobre o aço inoxidável, esse apresentou uma característica hidrofílica mesmo no ponto zero, ficando mais hidrofílico ainda ao longo da oxidação. Após uma hora de oxidação foi observado um ângulo de contato em torno de 15° , nesse ângulo observou-se o total desprendimento da gota de óleo da placa.

Optou-se então por fazer todas as oxidações, que utilizam KMnO_4 a 1%, durante três horas. Pois esse tempo de oxidação foi eficiente para todas as superfícies estudadas.

Outro reagente utilizado para oxidar as superfícies foi H_2O_2 , também em concentração de 1% p/v. O resultado encontra-se no gráfico da Figura 4.5.

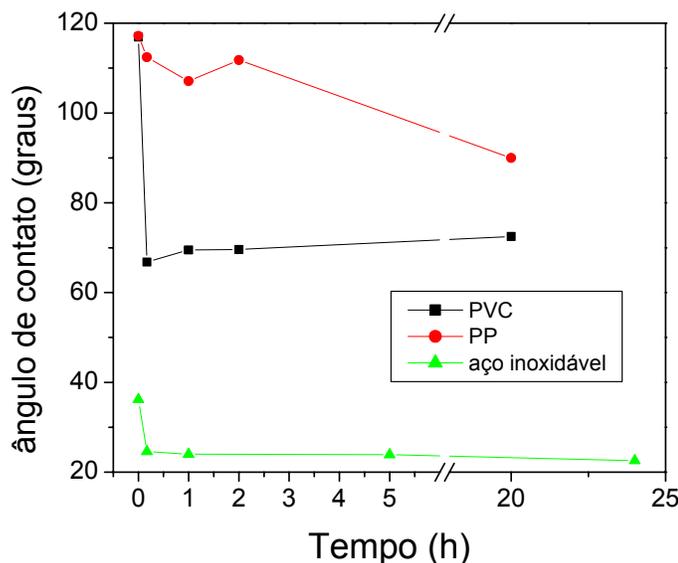


Figura 4.5. Ângulos de contato em função do tempo de oxidação com H_2O_2 1%.

Observa-se no gráfico da Figura 4.5 que o H_2O_2 não foi um oxidante que apresentou a mesma eficiência que o KMnO_4 . Com concentração de 1% e no período de 24 horas foi observada uma variação do ângulo de contato de 30° para o PP, 50° para o PVC e 15° para o aço inoxidável. Todos os ângulos no final do processo, para todas as superfícies, foram maiores que

20°. Possivelmente se o tempo de experimento fosse estendido ou a concentração de H_2O_2 fosse aumentada, se obteria uma maior oxidação do PP e conseqüentemente uma maior variação dos ângulos de contato.

A comercialização do peróxido de hidrogênio somente é possível com a adição de estabilizantes seqüestradores de radicais hidroxilas (Mattos et al., 2003). Possivelmente por causa desses estabilizantes o H_2O_2 foi pouco eficiente para oxidar os polímeros. Contudo, no gráfico da Figura 4.5 o H_2O_2 foi relativamente eficaz para oxidar o aço inoxidável, que chegou ao fim do processo com ângulo próximo a 20°.

O H_2O_2 na presença de Fe(II) se decompõe rapidamente em radicais hidroxilas (OH^\bullet), que é um forte oxidante, como visto no Capítulo 2.4. Por esse motivo, a reação de Fenton foi utilizada.

Os resultados obtidos com este processo de oxidação encontram-se na Figura 4.6.

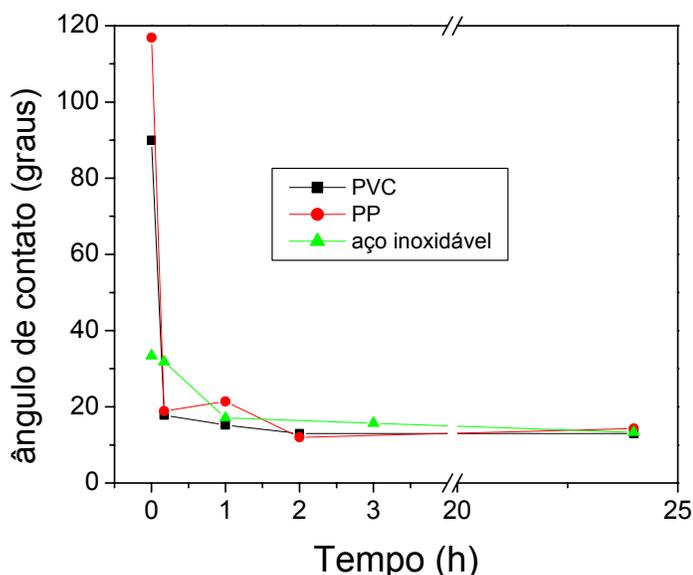


Figura 4.6. Ângulos de contato em função do tempo de oxidação com reação de Fenton.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.6, ao utilizar Fe^{2+} como catalisador o processo oxidativo com peróxido ficou muito rápido, ou seja, foram necessários apenas dez minutos para oxidar os polímeros e uma hora para oxidar o aço. Todas as superfícies ao serem oxidadas apresentaram ângulos de contato menores do que 20°, por isso esse processo oxidativo foi considerado eficiente para geração de superfícies hidrofílicas.

Optou-se então por fazer a oxidação por uma hora, quando utilizada a reação de Fenton. Pois, esse tempo foi considerado suficiente para oxidar todas as superfícies.

4.4. Resultados eletroquímicos

Voltametria cíclica

No experimento voltamétrico realizado, verificou-se a resposta de corrente de uma placa de aço inoxidável a partir da imposição de um potencial elétrico entre essa placa e um eletrodo de referência. O registro de corrente em função do potencial aplicado foi realizado pelo potenciostato/galvanostato. A faixa de potencial varrida foi previamente determinada em uma região de potencial em que não foram observadas reações de evolução de oxigênio e hidrogênio. Nessa condição, a corrente observada resulta da reorganização de íons e dipolos da dupla camada da interface placa/solução à medida que o potencial é aplicado. Essa corrente é chamada de corrente não faradaica (sem reações químicas) e é proporcional à área da placa e ao número de espécies químicas eletricamente carregadas presentes na superfície da placa (Pletcher, 1991, Camara & Trasatti, 1996; Da Silva et al., 1997).

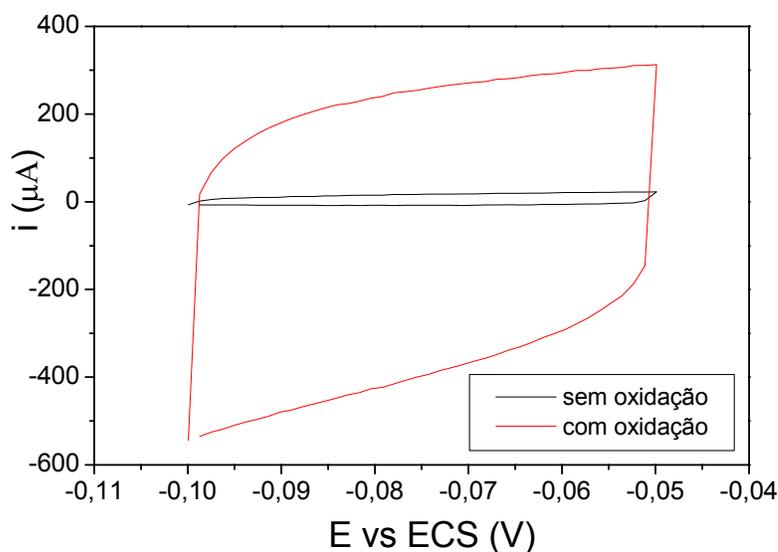


Figura 4.7. Voltamogramas do aço inoxidável sem oxidação e com oxidação.

Na Figura 4.7, mostra-se os voltamogramas do aço oxidado e não oxidado. Verifica-se que as correntes negativas (catódicas) e positivas (anódicas) da placa oxidada são maiores que as observadas na placa não oxidada. Considerando que as áreas das placas oxidadas e não oxidadas permaneceram constantes, o aumento das correntes não-faradaicas na placa oxidada indica a presença de uma maior quantidade de espécies eletricamente carregadas na interface placa/solução.

Esses resultados indicam que durante a oxidação da superfície do aço há a formação de espécies carregadas que ficam adsorvidas na superfície da mesma. No próximo item (4.5) será explicado que essas espécies originam-se possivelmente do MnO_2 .

Titulação potenciométrica

Nos gráficos das Figuras 4.8 e 4.9, mostra-se a variação do potencial em função do pH e em função do volume de NaOH adicionado. A titulação potenciométrica foi realizada com a finalidade de se determinar o ponto de carga zero das superfícies do aço oxidado e não oxidado.

O experimento consiste do acompanhamento do potencial de equilíbrio entre a placa e o eletrodo de referência após cada variação de pH.

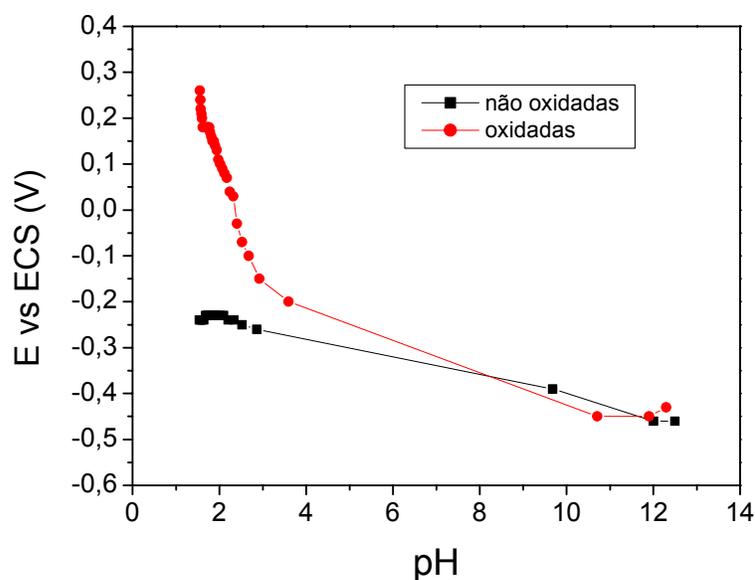


Figura 4.8. Variação do potencial em função do pH.

Como podemos observar no gráfico da Figura 4.8 e considerando o pH inicial de 1,552, o aço oxidado possui ponto de carga zero em $\text{pH} = 2,38$, pois é o ponto onde ocorre a mudança do sinal do potencial (potencial zero), ou seja, praticamente todas as espécies encontram-se neutralizadas.

No caso do aço inoxidável sem oxidação não é possível observar o ponto de virada do potencial. Isso ocorre devido à falta de carga superficial, ou seja, essa superfície possivelmente possui uma densidade de carga superficial tão pequena que não é sensível ao método de medida (Chibowski & Janusz, 2002).

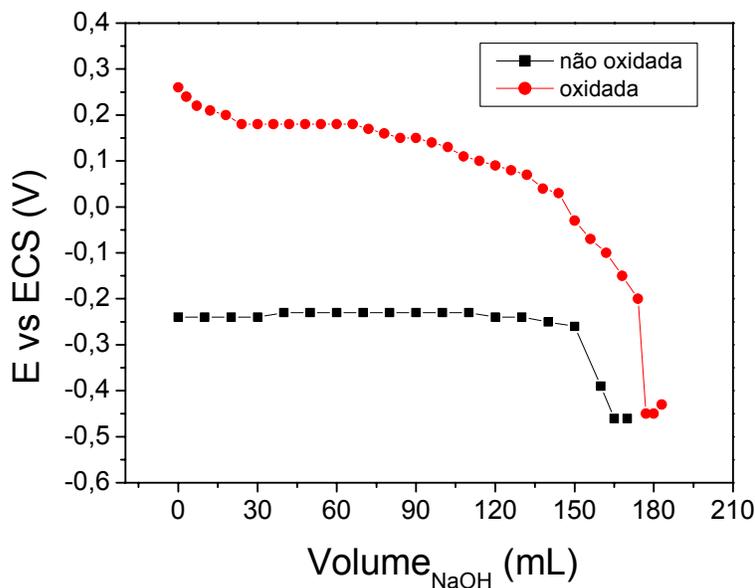


Figura 4.9. Variação do potencial em função do volume de NaOH adicionado.

No gráfico da Figura 4.9, podemos confirmar o observado no gráfico da Figura 4.8, ou seja, a superfície sem oxidação praticamente não foi sensível à adição de NaOH, permanecendo em potencial constante em quase todo o experimento. Isso é um comportamento de superfícies de densidade de carga muito baixa.

Observa-se uma pequena variação somente após 150 mL de NaOH adicionada, que é o volume necessário para ocorrer a virada do pH. Esse volume de NaOH utilizado para se obter a virada do pH na placa sem oxidação é praticamente o mesmo utilizado para se obter a virada do pH em uma solução sem a placa.

No caso da superfície oxidada, observa-se uma maior variação do potencial com a adição de NaOH, de aproximadamente 0,25 V a - 0,45 V.

4.5. Superfícies estudadas

Para fazer o estudo da oxidação nas superfícies selecionadas para este trabalho resolveu-se empregar o KMnO_4 1% por três horas e Fenton por uma hora, pois foram os dois processos oxidativos que se mostraram mais eficientes. As superfícies escolhidas para serem analisadas já foram mencionadas no Capítulo 3.1, onde se encontra também o motivo da escolha.

Os resultados dos ângulos de contato em placas oxidadas e não oxidadas, medidas no sistema óleo/água/superfície sólida, são apresentados na Tabela 4.3. e na Figura 4.10.

Tabela 4.3. Ângulo de contato para sistemas formados de óleo/água/superfície sólida.

Superfície	Ângulo de contato (graus)		
	Sem oxidação	Oxidada por KMnO_4	Oxidada por Fenton
Vidro	41 ± 4	-	-
Aço esmaltado (AE)	20 ± 2	-	-
PP	123 ± 6	14 ± 1	20 ± 1
PVC	99 ± 16	18 ± 6	$15,1 \pm 0,1$
Aço inoxidável (AI)	35 ± 1	≤ 13	15 ± 3
Aço galvanizado (AG)	34 ± 7	23 ± 2	22 ± 2
Aço carbono (AC)	31 ± 1	19 ± 1	19 ± 3
$\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ (Ti)	$20,1 \pm 0,3$	≤ 13	-

Os ângulos $\leq 13^\circ$, são ângulos que foram difíceis de medir pelo fato de serem muito pequenos, pois a gota de óleo se movimentava sob a placa e as vezes até saía de debaixo da placa,

impedindo assim a leitura do ângulo. Com isso notou-se a total falta de aderência da gota na superfície sólida.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.10 para todos os casos, obteve-se ângulos de contato menores em placas oxidadas do que em placas não oxidadas, mostrando assim uma característica de maior oleofobicidade nas placas oxidadas.

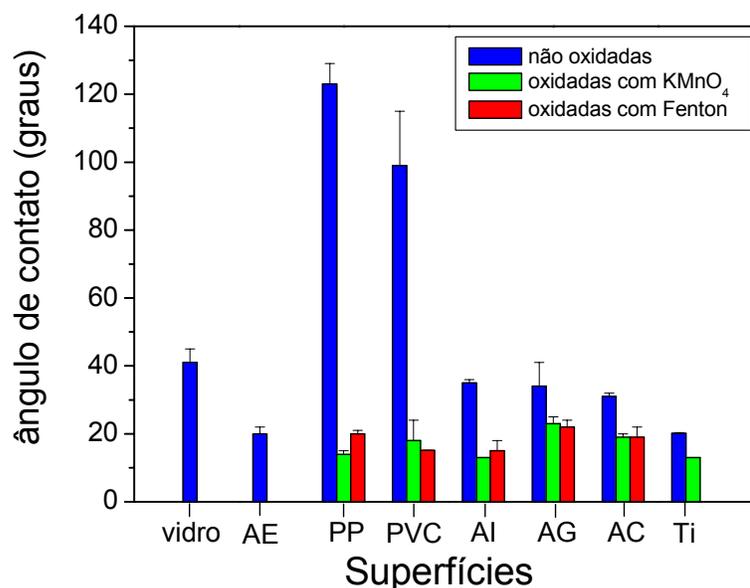


Figura 4.10. Representação gráfica dos ângulos de contato para sistemas formados de óleo/água/superfície sólida.

O vidro apresenta caráter hidrofílico, com ângulo de contato de aproximadamente 40°, e a adsorção do óleo não acontece ao longo do tempo nessa superfície, possivelmente pelo fato de que além do vidro ser hidrofílico, ele apresenta carga superficial negativa em pH neutro. Isso fornece um filme de água entre o óleo e a superfície sólida, que é estabilizado pelas cargas negativas nas interfaces óleo/água e água/sólido.

O aço esmaltado apresentou um ângulo de contato bem menor do que o vidro, 20°. Essa diferença entre eles pode ser explicada pela difusão do ferro na camada vitrificada, como foi explicado na sessão 2.7, podendo então gerar características superficiais um pouco diferentes do vidro devido à presença do ferro na superfície (Tabela 4.4).

Tabela 4.4: Composição química da superfície do vidro e do aço esmaltado

Elemento químico	Vidro (% em massa)	Aço esmaltado (% em massa)
Fe	-	15
Si	74	70
Ni	-	2
Ca	20	10
Na	5	-

Na Tabela 4.4 mostra-se a composição química da superfície do vidro e do aço esmaltado. A análise química foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) da Jeol, modelo JXA 840A. Nessa técnica um feixe de elétrons incide sobre amostra condutora. Com a incidência do feixe de elétrons na amostra determina-se as características morfológicas da superfície e também ocorre a emissão de raio-x dos átomos constituintes da amostra, onde cada átomo é detectado em sua banda de raio-x característica (Goldstein et al., 1994).

O grupo dos polímeros apresentou característica hidrofóbica mesmo após a hidratação, com ângulos maiores do que 100°. Isso devido a sua hidrofobicidade (explicada em 2.7), o que leva a uma grande aderência do óleo na placa.

O grupo dos aços, após limpeza e hidratação, mostra uma característica hidrofílica, com ângulos em torno de 30° a 35°. Isso é possivelmente atribuído à hidratação dos hidróxidos presentes nas superfícies dos aços (Capítulo 2.7).

Wang et al. (2002) mostraram, através de análise de XPS (espectroscopia fotoelétrica de raio x), que a superfície dos metais são formadas por óxidos e hidróxidos gerados a partir de reações entre o metal e o oxigênio (ou a água). A presença de hidróxidos na superfície dos aços facilita ligações e/ou interações com a água, gerando um filme de água na superfície da placa. A adsorção do óleo ocorre ao longo do tempo, nesse tipo de material, devido à falta de estabilidade desse filme de água formado, sendo facilmente rompido pelo óleo. Essa falta de estabilidade no filme de água é causada, possivelmente, pela falta de cargas superficiais.

A superfície de titânio contendo óxido de titânio (70%) e óxido de rutênio (30%) apresenta um comportamento diferente (mais hidrofílico) dos demais óxidos, possivelmente pela presença de pequenas fissuras superficiais caracterizadas como uma estrutura de “barro rachado” (Pelegriño et al., 2001), o que origina, possivelmente, uma hidratação mais efetiva, proporcionando um filme de água superficial mais estável. Além de que, o óxido de titânio possui carga superficial negativa em pH neutro, porque seu ponto de carga zero é em $\text{pH} = 2,0$ (Biscan et al., 2000).

O ângulo de contato entre o óleo cru e a superfície sólida depende da estabilidade do filme de água existente entre eles. A existência desse filme de água estável é consequência da repulsão entre as duplas camadas elétricas do óleo cru e da superfície sólida. (Brown & Naustadter, 1980; Takamura & Chow, 1983; Hall et al., 1983).

Supõe-se que ao oxidar as placas, a formação do filme de água entre o óleo e a superfície sólida ocorre de maneira mais estável. Isso provavelmente devido à geração de carga superficial negativa nas placas. Essa maior estabilidade do filme de água acaba gerando valores de ângulo de contato pequenos (menores que 20°), evitando assim a adsorção do óleo. Esse comportamento possivelmente ocorre com os dois processos oxidativos utilizados e em todos os materiais testados, como pode ser observado no gráfico da Figura 4.10. Observa-se também que os ângulos das placas oxidadas são muito semelhantes entre si, mostrando que independente do substrato e do processo oxidativo obtêm-se valores de ângulo satisfatórios para esse trabalho.

Na maioria dos casos, os ângulos obtidos com os materiais oxidados com KMnO_4 são um pouco menores do que os oxidados através da reação de Fenton. Isso pode estar ocorrendo pelo fato de que além da superfície estar oxidada (igual ocorre com o Fenton), existe dióxido de manganês (MnO_2) adsorvido que aumenta a sua hidrofilicidade. Segundo Murray (1974), isso ocorre porque o MnO_2 formado pela redução do MnO_4^- contém uma grande quantidade de água quimicamente ligada, podendo até ser chamado de MnO_2 hidratado (hidrous MnO_2).

A presença de MnO_2 adsorvido na superfície oxidada pode gerar também espécies carregadas de acordo com o pH. Assim, abaixo do ponto de carga zero (para MnO_2 hidratado varia de pH entre 1,5 e 2,7) o grupo predominante é $-\text{Mn}-\text{OH}_2^+$ ou $-\text{Mn}^+$ e a carga superficial é positiva. Acima do ponto de carga zero o grupo predominante é $-\text{MnO}^-$ ou $\text{Mn}-(\text{OH})_2^-$ ou ainda MnO_2-OH^- e a carga superficial é negativa (Oliveira, 1987).

Para os ensaios a seguir optou-se por utilizar a oxidação via KMnO_4 , uma vez que os resultados foram equivalentes para ambos os processos oxidativos. A escolha foi feita pelo fato do processo utilizando KMnO_4 envolver menos etapas, podendo ser mais prático a nível industrial, além de gerar MnO_2 que contribui para a hidrofiliabilidade das superfícies.

Os polímeros, ao serem oxidados, apresentaram uma modificação química da superfície. Essa modificação é evidenciada pelo aparecimento de uma banda no infra-vermelho, atribuída ao grupo ácido carboxílico (Oliveira, 1987 e Mallakpour et al., 2001). Esses grupos, quando em contato com a água, tendem a se dissociar, ficando na forma R-COO^- , deixando a carga superficial do polímero negativa.

O processo oxidativo na superfície de aços ocorre de maneira semelhante à corrosão. Geralmente a corrosão ocorre pela oxidação do metal, gerando íons, ou complexos, metálicos solúveis, e também óxidos, hidróxidos e outros sais insolúveis que permanecem na superfície do metal (Pletcher, 1991).

O estudo realizado por Wang et al. (2002) mostra que a superfície do aço inoxidável após ser oxidado ao ar em temperatura de 250°C mudou completamente suas características. O cromo, o níquel, com seus óxidos e hidróxidos foram praticamente eliminados, enquanto que as concentrações de FeO e $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeOOH}$ aumentaram de 9,3% e 15,6% para 14% e 82,5% respectivamente. A proporção do ferro metálico na superfície era inicialmente de 36,8%, desaparecendo após a oxidação.

Com base no trabalho acima concluiu-se que uma superfície se torna mais hidrofílica após a oxidação possivelmente devido ao aumento de espécies químicas na superfície que são melhores solvatadas pela água.

Na Figura 4.11 encontram-se fotografias das gotas de óleo obtidas no anteparo. As fotografias A, B e C são exemplos típicos, obtidos neste trabalho, de superfícies hidrofílica/oleofóbica, neutra e hidrofóbica/oleofílica, respectivamente.

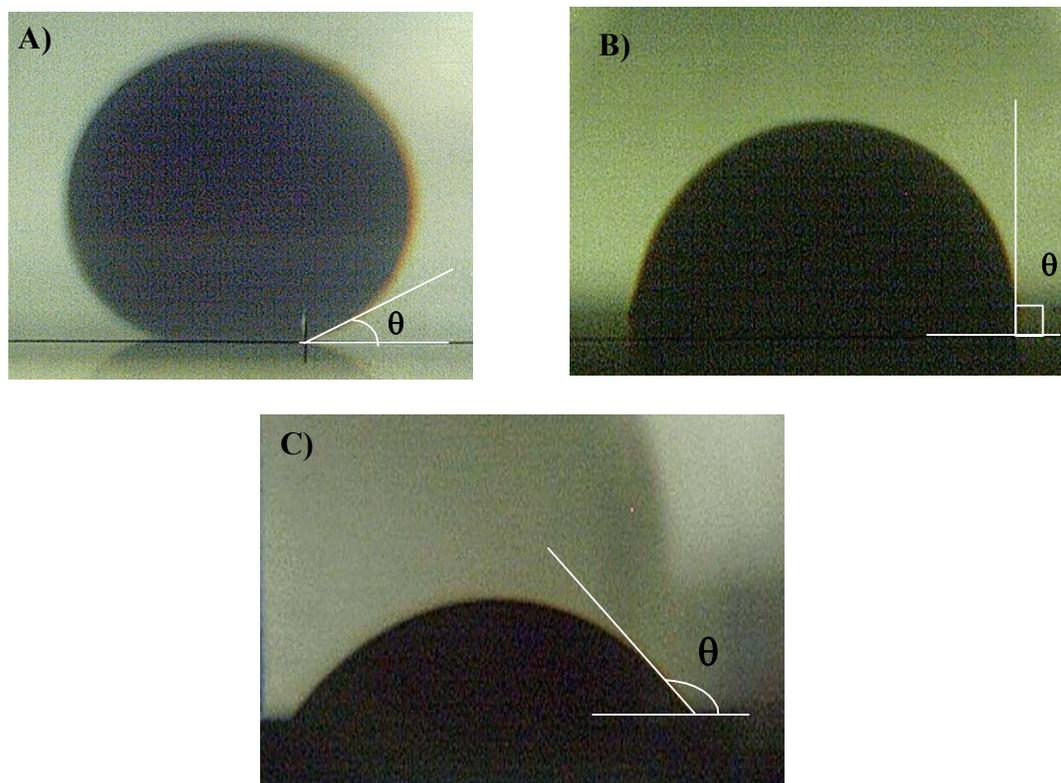


Figura 4.11. Fotografias da imagem de gotas de óleo no anteparo. A) Superfície $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ ($\theta = 20^\circ$), B) Superfície de PVC não oxidado ($\theta = 90^\circ$) e C) Superfície de PP não oxidado ($\theta = 120^\circ$).

Também foram realizados alguns experimentos em placas sem nenhum tipo de tratamento prévio (limpeza e hidratação) para verificar a necessidade desse tipo de tratamento em superfícies que seriam submetidas à oxidação. O processo oxidativo utilizado para esse ensaio foi o com KMnO_4 . Os resultados podem ser observados na Tabela 4.5 e na Figura 4.12.

Tabela 4.5. Ângulo de contato em superfícies sem tratamento prévio comparado com as superfícies que passaram pelo tratamento prévio.

Superfície	Ângulo de contato (graus)			
	sem oxidação		com oxidação	
	sem tratamento	com tratamento	sem tratamento	com tratamento
Aço inoxidável	152 ± 11	35 ± 1	14 ± 1	≤ 13
Aço galvanizado	147 ± 9	34 ± 7	20 ± 5	23 ± 2
Aço carbono	113 ± 26	31 ± 1	18 ± 2	19 ± 1
PVC	134 ± 3	123 ± 6	65 ± 7	18 ± 6

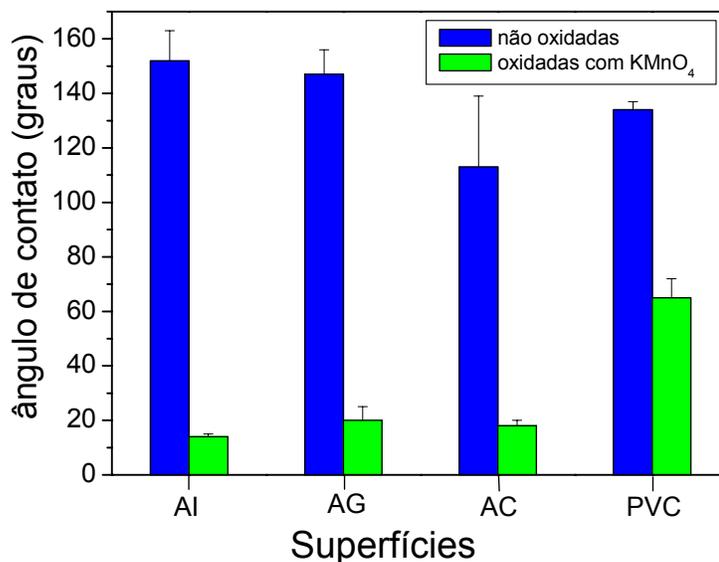


Figura 4.12. Representação do ângulo de contato em superfícies sem tratamento prévio.

Observa-se nos resultados da Figura 4.12, que a falta de limpeza e principalmente a falta de hidratação interfere muito nos valores de ângulos das superfícies sem oxidação, apresentando comportamento totalmente oleofílico em todos os casos analisados, com ângulos acima de 120°. Esse comportamento é dado possivelmente pela falta de um filme de água, ou à presença de um filme muito instável, entre o óleo e a superfície sólida. A falta de limpeza também tem uma

participação na mudança dos resultados, porque Wang et al. (2002) dizem que a molhabilidade é influenciada por contaminação orgânica na superfície, como óleos e graxas.

Nesse experimento os valores de ângulo de contato possuem uma incerteza muito maior do que os valores do gráfico da Figura 4.10. Isso ocorre possivelmente pela falta de homogeneização e padronização das superfícies com a ausência da limpeza e da hidratação.

Foi observado que nas placas oxidadas a falta de tratamento não interfere muito no resultado. Isso possivelmente ocorre pelo fato de que durante a oxidação já ocorre uma hidratação da superfície, além da eliminação de contaminantes orgânicos após a oxidação. Tendo como exceção o PVC, que provavelmente necessitaria de um tempo maior de oxidação, quando não é limpo nem hidratado, para atingir ângulo tão baixo quanto o obtido no ensaio anterior (Figura 4.10).

Durabilidade da placa oxidada

Para verificar se essa nova superfície obtida, após a oxidação com KMnO_4 , teria um tempo de vida útil para o sistema no qual será empregada, observou-se a variação do ângulo de contato da placa, quando essa foi inserida em água sob agitação, simulando uma turbulência, ao longo de dois meses. O resultado obtido encontra-se na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Durabilidade da placa oxidada.

Tempo (dias)	Ângulo de contato (graus)	
	PP	Aço inoxidável
0	14 ± 1	≤ 13
30	≤ 13	19 ± 3
45	$17,9 \pm 0,1$	17 ± 1
60	15 ± 2	15 ± 1

Observa-se que no período de dois meses, e nessas condições experimentais, as superfícies permaneceram com as mesmas características iniciais. Os ângulos determinados após

os dois meses de agitação em água foram menores do que 20°, ou seja, as superfícies continuaram eficientes evitando a aderência do óleo.

Haveria então, a necessidade de se testar essas superfícies em um sistema dinâmico de *core-flow* para confirmar a boa durabilidade obtida nessas condições experimentais. Isso seria importante porque, para a total viabilidade do processo é necessário que a hidroflicidade das superfícies oxidadas seja uma característica duradoura, ou seja, que não seja removida por efeito de turbulência e lixiviação do fluxo.

4.6. Influência da rugosidade

O efeito da rugosidade superficial do aço inoxidável na molhabilidade da superfície é apresentado na Tabela 4.7 e Figura 4.13.

A rugosidade medida do aço inoxidável “in natura”, ou seja, sem nenhum tipo de lixamento foi $0,24 \pm 0,01 \mu\text{m}$.

Após o lixamento, as rugosidades das placas foram determinadas utilizando-se um rugosímetro Mitutoyo SJ-201. Esse aparelho possui um braço com agulha que fica em contato com a superfície. Esse braço é deslocado sobre a mesma e vibra proporcionalmente à rugosidade da placa. A medida é feita em vários pontos da superfície.

Tabela 4.7. Ângulo de contato em diferentes rugosidades do aço inoxidável.

Lixa utilizada		Ângulo de contato (graus)	
Número	Rugosidade da placa (μm)	Placa não oxidada	Placa oxidada
1200	$0,14 \pm 0,06$	45 ± 2	17 ± 2
400	$0,26 \pm 0,05$	33 ± 3	≤ 13
240	$0,53 \pm 0,10$	26 ± 4	≤ 13
180	$1,25 \pm 0,10$	20 ± 2	≤ 13
80	$1,41 \pm 0,20$	$17,9 \pm 0,4$	≤ 13
50	$2,28 \pm 0,20$	$16,9 \pm 0,3$	≤ 13

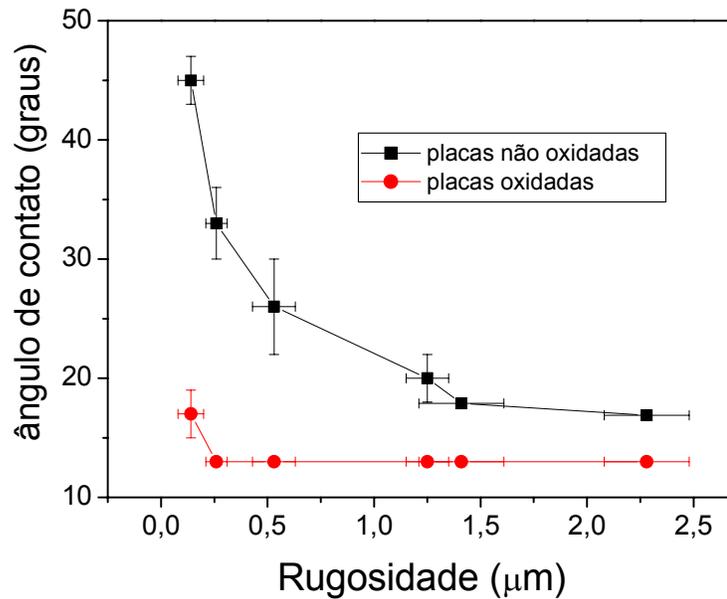


Figura 4.13. Variação do ângulo de contato em função da rugosidade do aço inoxidável.

Com os resultados apresentados na Tabela 4.7 e Figura 4.13, observa-se que a lixa de número 400 proporciona uma rugosidade muito semelhante a da placa “in natura”, e conseqüentemente observa-se também uma semelhança no ângulo de contato do aço inoxidável lixado com lixa 400 (Tabela 4.7) e do aço inoxidável “in natura” (Tabela 4.3).

Observa-se no gráfico da Figura 4.13 a influência da rugosidade nos valores de ângulo de contato medidos nas superfícies oxidadas e não oxidadas do aço inoxidável.

Observa-se que para a superfície mais lisa do que a placa “in natura” ocorre um aumento no ângulo de contato em ambas superfícies estudadas. O ângulo aumenta de 33° para 45° no caso da superfície não oxidada, e de 13° para 17° no caso da superfície oxidada.

No caso das superfícies mais rugosas do que a placa “in natura”, houve uma diminuição do ângulo de contato de 33° para 17° no caso das superfícies não oxidadas. As superfícies oxidadas permaneceram constantes no valor mínimo de ângulo de contato considerado nesse trabalho.

Essa diminuição no valor do ângulo de contato ocorre devido ao aumento de área superficial das placas mais rugosas. Possivelmente, isso facilita a permanência de água nas

ranhuras criadas, o que pode contribuir para uma hidratação muito mais eficiente, proporcionando então um filme de água estável entre o óleo e a superfície sólida.

Com base nesses resultados, pode-se dizer que superfícies de aço inoxidável mais rugosas poderão proporcionar uma maior eficiência no método do *core-flow*.

Esses resultados mostram a possibilidade de controle dos ângulos de contato através da morfologia da superfície, além da possibilidade de controle da natureza química da superfície como já demonstrado anteriormente.

4.7. Influência dos sais

A adição de sais na solução aquosa foi vista como uma estratégia para reduzir ou evitar a adsorção do óleo uma vez que seus eletrólitos poderiam ter uma forte influência na dupla camada elétrica da superfície sólida e da gota de óleo, como visto no Capítulo 2.6.

O estudo foi realizado em soluções com concentração de 1% p/v (10 g/L) para NaCl, Na₂CO₃ e Na₂SiO₃. As medidas foram realizadas em pH entre 6,0 e 7,0 para todos os sais estudados.

O efeito do sal foi analisado em placas oxidadas e não oxidadas.

Os ângulos de contato determinados nas soluções salinas, com superfícies de vidro, PP, aço inoxidável e TiO₂/RuO₂, encontram-se nos gráficos da Figura 4.14.

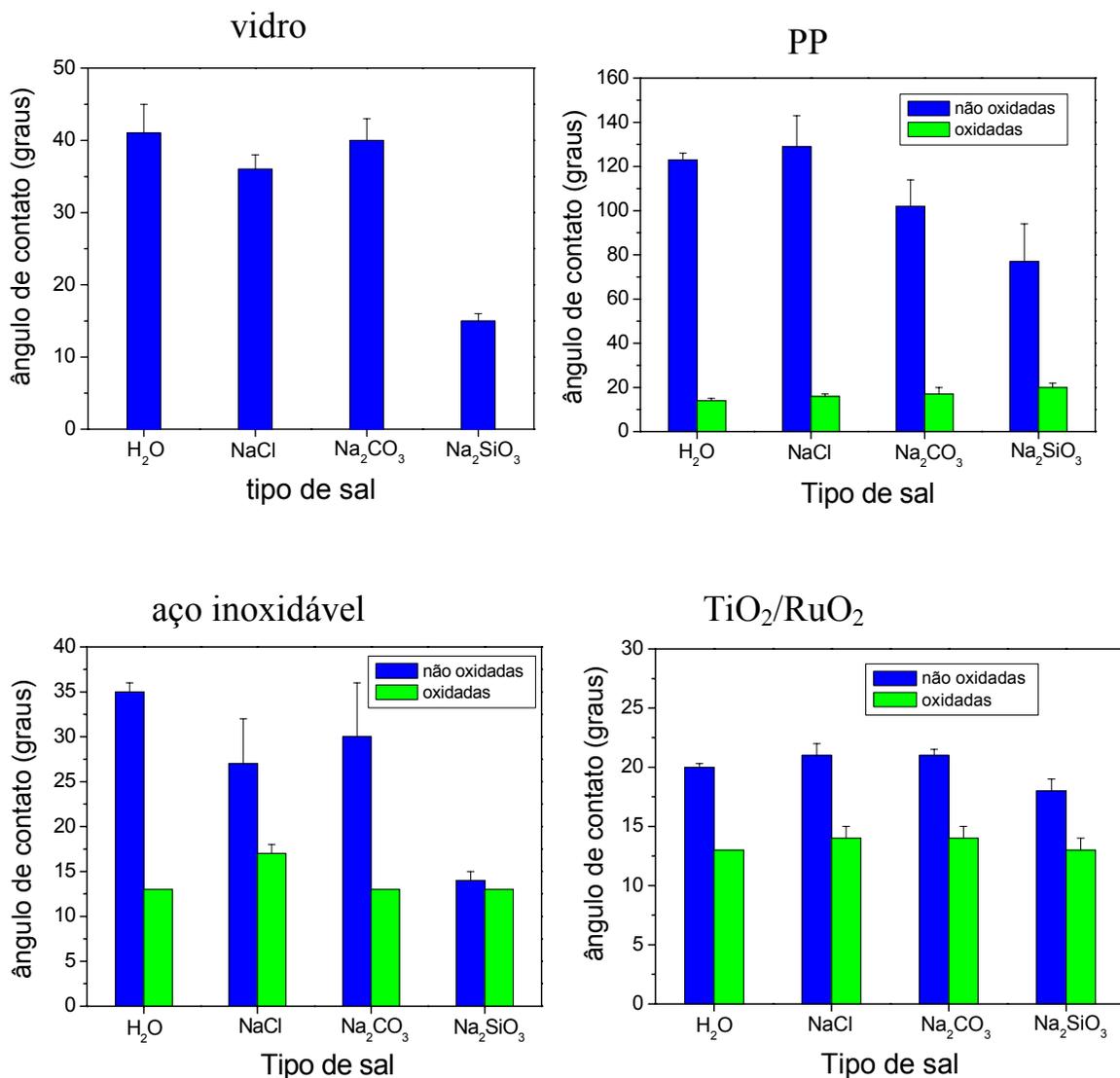


Figura 4.14. Ângulo de contato medido em soluções salinas.

Como pode ser observado nos gráficos da Figura 4.14, os ângulos de contato das placas oxidadas permaneceram praticamente constantes, ou seja, a presença dos sais na solução aquosa não influenciou na molhabilidade das superfícies.

A molhabilidade das placas não oxidadas foi levemente influenciada pela presença dos sais NaCl, e Na₂CO₃, apresentando uma pequena diminuição no ângulo de contato em alguns casos e não alterando o ângulo em outros casos. Já a presença de Na₂SiO₃ influenciou

significativamente na molhabilidade, diminuindo o ângulo de contato em 26° para o vidro, 46° para o PP e 21° para o aço inoxidável.

A eficiência do metassilicato de sódio ocorre, provavelmente, por causa de sua possível adsorção na superfície. O metassilicato de sódio é constituído de uma solução aquosa de Na₂O e SiO₂ em variadas razões molares, apresentando em equilíbrio misturas de silicato monomérico, SiO(OH)₃⁻ e SiO₂(OH)₂²⁻, e ânions poliméricos. Espécies de silicato monomérico polimerizam para formar ânions de polissilicato cíclico. O equilíbrio de soluções de silicato é atingido rapidamente em soluções com pH>10, a menos que a solução contenha partículas coloidais de silicato.

Em soluções ácidas, o equilíbrio é atingido mais lentamente (Kroschwitz, 1989). O metassilicato também pode ser precipitado por ação de ácidos sob a forma de um gel de SiO₂ hidratado (sílica gel).

Quando em solução, o íon metassilicato (SiO₃²⁻) sofre hidrólise ácida, conforme a reação:



O H₂SiO₃ polimeriza e desidrata para formar o SiO₂ (rede tridimensional). O SiO₂ e os metassilicatos podem adsorver sobre diversas superfícies. O metassilicato, além de produzir efeito de passivação devido ao pH elevado, pode adsorver sobre a superfície formando películas constituídas junto ao produto de corrosão (metassilicato ferroso ou férrico) que agem como barreira evitando novas interações superficiais (Santos, 2003).

Devido a essas propriedades, o metassilicato poderia ser considerado como uma estratégia eficiente para impedir a adsorção do óleo na parede da tubulação. Mas, segundo os experimentos realizados por Prada (1999), a eficiência do metassilicato de sódio como aditivo tem a durabilidade de 7 a 10 dias no sistema de *core-flow*. Após esse tempo de experimento o óleo volta a adsorver nas paredes da tubulação.

O metassilicato é facilmente removido em sistema hidrodinâmico de *core-flow*, pois está apenas adsorvido na superfície metálica. Isso possivelmente não aconteceria, por exemplo, com a superfície de um polímero oxidado, pois os grupos COO⁻ gerados estão presos à superfície por ligações covalentes.

4.8. Influência da variação do pH

Utilizando-se ácido clorídrico e hidróxido de sódio ajustou-se o pH de soluções nos valores de 0,5, 2, 6,5, 8 e 10.

Os resultados das medidas de ângulo de contato em superfícies de vidro e aço inoxidável em função do pH são apresentados na Tabela 4.8 e na Figura 4.15.

Tabela 4.8. Ângulo de contato com a variação do pH.

pH	vidro	Aço não oxidado	Aço oxidado
0,5	27 ± 1	16 ± 3	≤ 13
2	32 ± 2	31 ± 3	13 ± 1
6,5	41 ± 4	35 ± 1	≤ 13
8	42 ± 1	34 ± 3	20 ± 1
10	23 ± 1	26 ± 1	54 ± 3

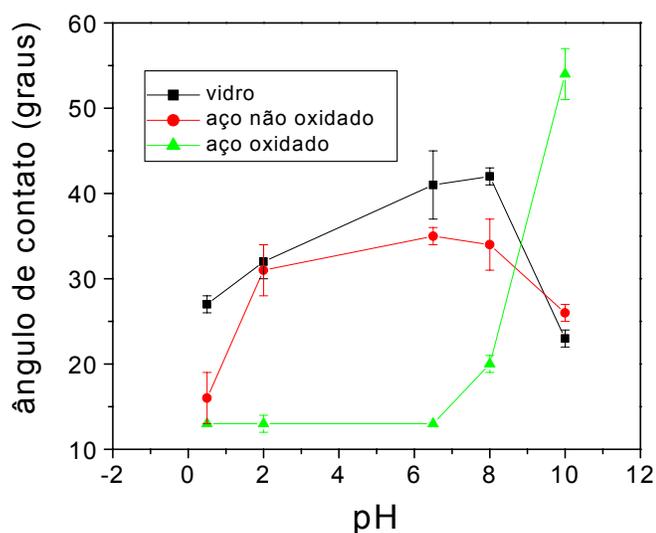


Figura 4.15. Influência da variação do pH nas medidas de ângulo de contato.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.15 o ângulo de contato varia em função do pH. Para o vidro, observa-se um ângulo de 27° em pH = 0,5, aumentando para 40° em pH = 8 e diminuindo novamente para 23° em pH = 10. Em relação ao vidro é observado um comportamento semelhante para o aço não oxidado, ou seja, é observado um ângulo de 15° em pH = 0,5, aumentando para 30° em pH = 6,5, e decrescendo para 26° em pH = 10.

Para o aço oxidado é observado um ângulo de 13° em pH = 0,5, aumentando para 54° em pH = 10. Nesse caso não é observado o decaimento da curva após o ponto máximo, como foi observado nos outros casos.

Segundo Standal et al. (1999), Barranco (1999), Hoeiland et al. (2001), Orumwense (2001), a variação no ângulo de contato pode ser atribuída à mudança na carga superficial das superfícies em função do pH. Em pH ácidos e abaixo dos pontos de carga zero das superfícies sólidas e do óleo, o ângulo possivelmente é pequeno devido à repulsão das duplas camadas de cargas semelhantes. Isso é possível, pois como mostrado no Capítulo 2, em pH abaixo de 2 o vidro possui carga superficial positiva, e o óleo abaixo da faixa de pH = 3,0 – 4,8, possui também carga positiva.

Contudo, na faixa de pH de 4 a 8, é possível que a densidade de cargas superficiais das superfícies sólidas e do óleo sejam parcialmente neutralizadas, resultando, portanto, uma menor repulsão entre as duplas camadas. Como consequência disso, maiores ângulos de contato são observados.

Por outro lado, em pH acima de 8, os ângulos diminuem pois, novamente aumenta-se a repulsão entre as duplas camadas. Nesse pH, tanto as superfícies sólidas como a superfície da gota do óleo, possuem densidades de cargas negativas. No óleo, essa carga origina-se pela dissociação dos grupos ácidos presentes.

Em função desses resultados observa-se que para uma melhor eficiência no método do *core-flow* é sugerido que se trabalhe em pH fora da faixa de 4 a 8, quando utilizado superfícies sem oxidação. Contudo, é necessário anteriormente avaliar a viabilidade de se trabalhar em pH ácidos ou básicos, pois pode haver problemas de corrosão na tubulação empregada para o *core-flow*.

Esta situação não ocorre para superfícies oxidadas, pois neste caso os ângulos são menores em pH neutro.

4.9. Influência da temperatura

A temperatura do aquário, onde se realiza as medidas de ângulo de contato, foi ajustada em 5, 15, 25, 45 e 65°C.

Na Tabela 4.9 e no gráfico da Figura 4.16 mostra-se a influência da temperatura nas medidas de ângulo de contato em superfícies de aço inoxidável.

Tabela 4.9. Ângulo de contato em função da temperatura.

Temperatura (°C)	Aço não oxidado	Aço oxidado
5	27 ± 5	≤ 13
15	27 ± 2	≤ 13
25	35 ± 1	≤ 13
45	37 ± 2	24 ± 2
65	71 ± 1	40 ± 2

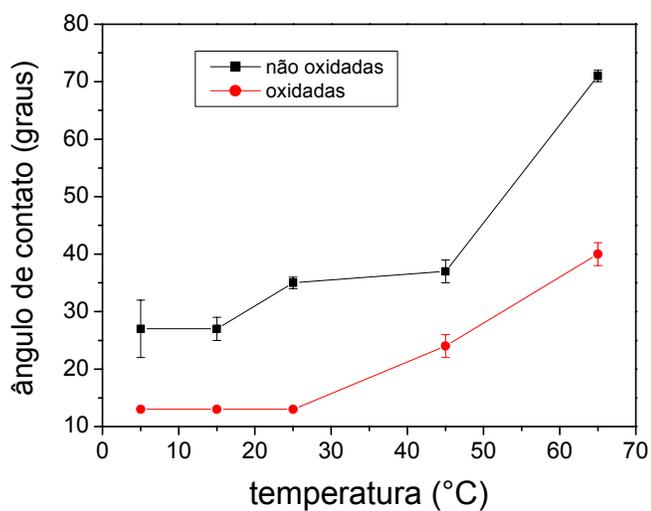


Figura 4.16. Influência da variação da temperatura nas medidas de ângulo de contato.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 4.16, o ângulo de contato apresenta variação com o aumento da temperatura, em ambos os casos estudados.

Para as superfícies não oxidadas, observa-se um ângulo de contato de 27° em temperaturas entre 5 a 15°C, havendo um aumento no ângulo para 36° na faixa de temperatura de 25 a 45°C, e um ângulo de 71° para temperatura de 65°C.

No caso das superfícies oxidadas, o ângulo de contato permanece constante em 13° em temperaturas entre 5 e 25°C, havendo um aumento no ângulo de contato com o aumento da temperatura. O ângulo chega a 24° em 45°C e a 40° em 65°C.

Apesar das vantagens que podem ser obtidas com a diminuição da viscosidade do óleo ao aumentar a temperatura, o aquecimento da solução aquosa facilita a aderência do óleo em superfícies de aço. Ou seja, em temperaturas mais elevadas, a interação óleo-superfície torna-se mais favorável do que em temperatura ambiente.

Segundo trabalhos de Basu et al. (1996) e Shin & Kim (2001), foi constatado que o aquecimento de sistemas trifásico contendo óleo ou betume provocava diminuição das tensões interfaciais água-óleo e água-superfície.

De modo semelhante, possivelmente, no sistema estudado neste trabalho, o favorecimento da interação do óleo com a superfície com o aumento da temperatura ocorreu devido à diminuição da tensão interfacial água-óleo. Supondo-se também a diminuição das tensões interfaciais óleo-superfície e água-superfície, o aumento do ângulo de contato também pode ser observado pela equação 2.2. Portanto, essa evidência necessita ser confirmada com medidas de tensões interfaciais de cada sistema binário em função da temperatura para verificar qual é a real contribuição de cada tensão no resultado observado.

Capítulo 5

Conclusões e Sugestões

Baseado em medidas de ângulo de contato foi possível caracterizar o comportamento de molhabilidade de superfícies sólidas e a sua alteração em função de modificações físicas e químicas.

Pelos resultados obtidos, pode-se dizer que tanto o método de oxidação utilizando o permanganato de potássio, por três horas, quanto o processo Fenton, por uma hora, foram eficientes para transformar as superfícies em hidrofílicas. Os resultados mostram que para todas as superfícies estudadas, a oxidação resultou em ângulos de contato totalmente favoráveis para o sistema desejado, ou seja, ângulos menores do que 20° , que evitam a aderência do óleo na superfície. Sugere-se que para se obter um transporte de óleo pesado via *core-flow* com menores problemas de aderência, a tubulação poderia ser internamente revestida por aço esmaltado, polímero oxidado ou apenas ser feita com aço comercial oxidado, acreditando-se que a última opção é a mais favorável por fatores práticos e econômicos.

Essa eficiência das superfícies oxidadas ocorre devido à presença de cargas negativas na superfície, que contribuem para a formação de um filme de água estável entre a superfície sólida e o óleo, evitando assim a aderência do óleo. O aparecimento de cargas superficiais negativas após a oxidação ocorre devido a formação de espécies carregadas relacionadas ao ponto de carga zero, além da formação de grupos carboxílicos para o caso dos polímeros.

Em experimentos preliminares, verificou-se que as superfícies oxidadas permaneceram hidrofílicas após dois meses de agitação. Esse estudo ainda precisa ser testado em uma tubulação de *core-flow* para confirmação da durabilidade desse tipo de superfície para total viabilidade desse processo.

Observou-se que a rugosidade das superfícies pode também contribuir para diminuição do ângulo de contato. Com base nesses resultados, pode-se dizer que aços com superfícies mais rugosas poderão proporcionar uma maior eficiência no transporte de óleo pesado via *core-flow*.

O metassilicato de sódio também foi eficiente para diminuição do ângulo de contato, evitando a adsorção do óleo nas superfícies. Com isso, a utilização de metassilicato no *core-flow* pode ser eficiente, desde que seja uma solução duradoura, o que não parece ser de acordo com a literatura.

A utilização de soluções aquosas em pH fora da faixa entre 4 e 8 pode favorecer o transporte de óleo pesado via *core-flow*. Contudo, é necessário anteriormente avaliar a viabilidade de se trabalhar em pH ácidos ou básicos, pois pode haver problemas de corrosão na tubulação de aço.

O aquecimento da solução aquosa facilita a aderência do óleo em superfície de aço, prejudicando o sistema de transporte via *core-flow*.

Para trabalhos futuros é sugerido que seja utilizado superfícies oxidadas, aço esmaltado e aço rugoso em uma tubulação para estudos de escoamento de óleo pesado via *core-flow*, por um longo período de tempo.

Sugere-se também que os estudos de temperatura e utilização de sais sejam mais aprofundados, utilizando temperaturas maiores do que 65°C e outros tipos de sais que tenham comportamento parecido com o do metassilicato de sódio.

Seria interessante fazer as medidas das tensões interfaciais, envolvidas no sistema óleo/água/superfície sólida, nas mesmas condições estabelecidas nos experimentos realizados neste trabalho. Com isso, seria possível verificar a contribuição de cada uma das tensões nos ângulos de contato observados. Seria interessante também a realização de medidas dinâmicas de ângulo de contato, para observar variações em relação às medidas estáticas.

Capítulo 6

Bibliografía

- Adams, J.H. Analysis of the nonvolatile oxidation products of polypropylene I. Thermal oxidation. *J. Polym. Sci Part A-1*, p.1077-1090, 1970.
- Amyx, J. W., Bass, D. M., Whiting, R. L. *Petroleum reservoir engineering – Physical properties*. New York: Mc Graw-Hill Book Company, p.4, 1960.
- Andrade, J. D., King, R. N., Gregonis, D. E., Coleman, D. L. Surface characterization of poly(hydroxyethyl methacrylate) and related polymers. I. Contact angle methods in water. *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, v.66, p.313-336, 1979.
- Arney, M.S., Bai, R., Guevara, E., Joseph, D.D., Liu, K. Friction factor and holdup studies for lubricated pipeline – I: experiments and correlations. *Int. J. Multiphase Flow*, v.19, p.1061-1076, 1993.
- Bai, Runyuan. *Traveling waves in a high viscosity ratio and axisymmetric core annular flow*; Minneapolis: Graduate School, University of Minnesota, 1995. 128p. PhD Dissertation
- Bannwart, A. C. Wavespeed and volumetric fraction in core annular flow. *Int. J. Multiphase Flow*, v.24, p.961-974, 1998.
- Bannwart, A. C. Modeling aspects of oil-water core-annular flows. *J. Pet. Sci. Eng*, v.32, p.127-143, 2001.
- Bannwart, A. C., Rodriguez, O. M. H., Carvalho, C. H. M., Wang, I. S., Vara, R. M. O. Flow patterns in heavy crude oil-water core annular flow. In: Engineering Technology Conference of Enerny – ETCE 2001. Houston, Texas, USA, CD-ROM, february 2001.
- Barranco, F. T. and Dawson, H. E. Influence of aqueous pH on the interfacial properties of coal tar. *Environ. Sci. Technol.*, v.33, p.1598-1603, 1999.

- Barros, S. R. *Anuário estatístico brasileiro do petróleo e do gás natural 2002*. Rio de Janeiro: Agência Nacional do Petróleo (ANP), 134p, 2002.
- Bartell, F. E. and Zuidema, H. H. Wetting characteristics of solids of low surface tension such as talc, waxes and resins. *J. Am. Chem. Soc.*, v.58, p.1449-1454, august 1936.
- Basu, S., Nandakumar, K., Masliyah, J. H. A study of oil displacement on model surfaces. *J. Colloid Interface Sci*, v.182, p.82-94, 1996.
- Biscan, J., Kallat, N., Smolic, T. Determination of iso-electric point of silicon nitride by adhesion method. *Colloids Surface A*, v.165, n.1-3, p.115-123, may 2000.
- Blesa, A. M., Regazzoni, A. E., Maroto, A. J. G. Reactions of metal oxides with aqueous solutions. In: *Materials Science Forum*. Dufour, L. C. and Norwotny, J., 29, 1988.
- Brown, C. S. and Naustadter, B. L. The wettability of oil/water/silica systems with reference to oil recovery. *J. Can. Pet. Tech.*, v.19, p.100-110, 1980.
- Buckley, J. S., Takamura, K., Council, A. R., Morrow, N. R. Influence of electrical surface charges on the wetting properties of crude oils. *SPE 16964*, September 1987.
- Bybee, K. Injector producer well combinations in toe-to-heel air injection. *J. Petrol. Technol. (JPT)*, p.53-56, june 2002.
- Camara, O. R. and Trasatti, S. Surface electrochemical properties of Ti/(RuO₂ + ZrO₂) electrodes. *Electrochim. Acta*, v.41, n.3, p.419-427, 1996.
- Cepetro on line (boletim informativo), número 9, junho 2003.
- Charles, M.E., Govier, G.W., Hodgson, G.W. The horizontal pipeline flow of equal density oil-water mixtures. *Can. J. Chem. Engng.*, v.39, n.1, p.27-36, february 1961.
- Chibowski, S. and Janusz, W. Specific adsorption of Zn(II) and Cd(II) ions at the α -Fe₂O₃/electrolyte interface structure of electrical double layer. *Appl. Surface Sci.*, v.196, p.343-355, 2002.
- Chow, R. S. and Takamura, K. Electrophoretic mobilities of bitumen and conventional crude-in-water emulsions using the laser Doppler apparatus in the presence of multivalent cations. *J. Colloid Interface Sci.*, v.125, n.1, p.212-225, september 1988.
- Christian, G. D. *Analytical Chemistry*, 5th ed. New York: John Wiley & Sons, 812p., 1994.
- Craig Jr., F.F. The reservoir engineering aspects on water-flooding. *Monograph Series SPE*, Dallas, 1971.

- Da Silva, L. A., Alves, V. A., Trasatti, S., Boodts, J. F. C. Surface and electrocatalytic properties of ternary oxides $\text{Ir}_{0.3}\text{Ti}_{(0.7-x)}\text{Pt}_x\text{O}_2$. Oxygen evolution from acidic solution. *J. Electroanal. Chem.*, v.427, p.97-104, 1997.
- Domènech, X., Jardim, W. F., Litter, M. I. *Processos avanzados de oxidación para la eliminación de contaminantes*. La Plata: Blesa, M. Editor, p.3-25, 2001.
- Doremus, R. H., *Glass science*. 2nd edition, New York: John Wiley & Sons, 339p, 1994.
- Elvers, B., Hawkins, S., Rarencroft, M., Rounsaville, J. F., Schulz, G. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Fifth, completely revised edition, v. A12, p.399-401, 1989.
- Elvers, B., Hawkins, S., Russey, W. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Fifth, completely revised edition, v. A25, p.215-265, 1994.
- Gabrielli, C., Keddam, M., Minouflet-Laurent, F., Ogle, K., Perrot, H. Investigation of zinc chromatation PartII. Electrochemical impedance techniques. *Electrochim. Acta*, v.48, p.1483-1490, 2003.
- Garbassi, F., Morra, M., Occhiello, E. *Polymer surfaces – From physics to technology*. New York: John Wiley & Sons, 462p, 1996.
- Gentil, V. *Corrosão*. 4^a edição. Rio de Janeiro: Livros técnicos e científicos editora S.A., 341p, 2003.
- Goldstein, J. I., Newbury, D. E., Echlin, P., Joy, D. C., Romig Jr., A. D., Lyman, C. E., Fiori, C., Lifshin, E. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. 2nd edition. New York: Plenum Press, 820p., 1994.
- Grundke, K., Bogumil, T., Werner, C., Janke, A., Pöschel, K., Jacobasch, H.-J. Liquid-fluid contact angle measurements on hydrophilic cellulosic materials. *Colloids Surface A*, v.116, p.79-91, 1996.
- Hall, A. C., Collins, S. H., Melrose, J. C. Stability of aqueous wetting films in Athabasca Tar sands. *Soc. Pet. Eng. J.*, p.249-258, april 1983.
- Hamilton, W. C. A technique for the characterization of hydrophilic solid surfaces. *J. Colloid Interface Sci.*, v.40, n.2, p.219-222, august 1972.
- Herrera-Melián, J.A., Rendón, E.T., Rodríguez, J.M.D., Suárez, A.V., Campo, C.V., Peña, J.P., Mesa, J.A. Incidence of pretreatment by potassium permanganate on hazardous laboratory wastes photodegradability. *Wat. Res.*, v.34, n.16, p.3967-3976, 2000.

- Hirasaki, G. J. Wettability: Fundamentals and surface forces. *SPE Formation Evaluation*, p.217-226, June 1991.
- Hoeiland, S., Barth, T., Blokhuis, A.M., Skauge, A. The effect of crude oil acid fractions on wettability as studied by interfacial tension and contact angles. *J. Pet. Sci. Eng.*, v.30, p.91-103, 2001.
- Hume-Rothery, W. *Estrutura das ligas de ferro – Introdução elementar*. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 214p, 1968.
- Hunter, R. J. *Zeta potential in colloid science*. Sydney: Academic press, 386p, 1981.
- Isaacs, J.D. and Speed, J.B. Method of piping fluids. US Patent 759374, 1904.
- Kaminsky, R. and Radke, C. J. Water films and wettability reversal. *SPE J.*, v. 2, p. 485-493, SPE 39087, December 1997.
- Karacan, O., Kok, M. V., Karaaslan, U. Changes in thermal properties of crude oil asphaltenes induced by NaOH treatment. *Fuel Processing Technology*, v.59, p.13-21, 1999.
- Kroschwitz, J. I. (Editor-in-Chief). *Encyclopedia of polymer science and engineering*. New York: John Wiley & Sons, v.15, p.178-204, 1989.
- Lake, L. W. *Enhanced oil recovery*. New Jersey: Prentice Hall, 550p, 1989.
- Mallakpour, S. E., Hajipour, A., Zadhoush, A., Mahdavian, A. Efficient and novel method for surface oxidation of polypropylene in the solid phase using microwave irradiation. *J. Applied Polym. Sci.*, v.79, p.1317-1323, 2001.
- Maskall, K. A. and White, D. *Vitreous enamelling – A guide to modern enamelling practice*. Oxford: Pergamon Press Ltd, 112p, 1986.
- Mattos, I. L., Shiraishi, K. A., Braz, A. D., Fernandes, J. R. Peróxido de hidrogênio: importância e determinação. *Quim. Nova*, v.26, n.3, p.373-380, 2003.
- Mohamed, R. S., Ramos, A. C., Loh, W. Aggregation behavior of two asphaltenic fractions in aromatic solvents. *Energ. Fuel*, v.13, p.323-327, 1999.
- Moritis, G. Heavy oil expansions gather momentum worldwide. *Oil & Gas Journal*, p.31-38, August 14, 1995.
- Murray, J. The surface chemistry of hydrous manganese dioxide. *J. Colloid Interface Sci.*, v.46, p.357-371, 1974.
- Mustafa, S., Dilara, B., Nargis, K., Naeem, A., Shahida, P. Surface properties of the mixed oxides of iron and silica. *Colloids Surface A*, v.205, p.273-282, 2002.

- Nakae, H., Inui, R., Hirata, Y., Saito, H. Effects of surface roughness on wettability. *Acta mater.*, v.46, n.7, p.2313-2318, 1998.
- Oliemans, R. V. A., Ooms, G., Wu, H. L., Duijvestijn, A. Core-annular oil/water flow: the turbulent-lubricating-film model and measurements in a 5 cm pipe loop. *Int. J. Multiphase Flow*, v.13, p.23-31, 1987.
- Oliveira, Marcelo Ganzarolli. *Caracterização de óxidos de manganês (IV) suportados em polietileno*. São Paulo: Instituto de Química, UNICAMP, 1987. 143p. Tese (Mestrado).
- Olsen, D. K. and Ramzel, E. B. Heavy oil refining and transportation: Effect on the feasibility of increasing domestic heavy oil production. *Fuel*, v.71, p.1391-1401, december 1992.
- Orumwense, F. F. O. Wettability of coal – a comparative study. *Scand. J. Metall.*, v.30, p.204-211, 2001.
- Pelegriño, R. R. L., Vicentin, L. C., De Andrade, A. R., Bertazzoli, R. Thirty minutes laser calcination method for the preparation of DSA type oxide electrodes. *Electrochem. Communications*, v.4, n.2, p.139-142, 2002.
- Pinto, A. C. C., Branco, C. C. M., Matos, J. S., Vieira, P. M., Guedes, S. S., Junior, C. P., Coelho, A. C. D., Ceciliano, M. M., Petrobrás S.A. *Offshore heavy oil in Campos Basin: The Petrobrás experience*. OTC 15283, may 2003.
- Pletcher, D. *A first course in electrode processes*. England: Alresford Press Ltd., 274p, 1991.
- Prada, José Walter Vanegas. *Estudo experimental do escoamento anular óleo-água (core flow) na elevação de óleos ultraviscosos*. São Paulo: Departamento de Engenharia de Petróleo, FEM-UNICAMP, 1999. 174p. Tese (Mestrado).
- Prada, J. W. V. and Bannwart A. C. Core-flow lift: a new alternative for heavy oil production. In: XV Brazilian Congress of Mechanical Engineering, COBEM'99. Águas de Lindóia, SP, Brazil, 10 pp., CD-ROM, 1999a.
- Prada, J. W. V. and Bannwart A. C. Pressure drop in vertical core-annular flow. In: XV Brazilian Congress of Mechanical Engineering, COBEM'99. Águas de Lindóia, SP, Brazil, 10 pp., CD-ROM, 1999b.
- Prélot, B., Poinsignon, C., Thomas, F., Schouller, E., Villiéras, F. Structural-chemical disorder of manganese dioxides 1. Influence on surface properties at the solid – electrolyte interface. *J. Colloid Interface Sci.*, v.257, p.77-84, 2003.

- Relatório Parcial do Projeto CTPETRO/PETROBRÁS/UNICAMP (2º relatório). Produção e transporte multifásico de óleos pesados, 44p., dezembro 2002.
- Ribeiro, G.S., Arney, M.S., Bai, R., Guevara, E., Joseph, D.D. Cemented lined pipes for water lubricated transport of heavy oil. *Int. J. Multiphase Flow*, p.207-221, 1996.
- Ribeiro, Geraldo Afonso Spinelli Martins. *Topics in the transport and rheology of heavy crude oils*, Minneapolis; Graduate School, University of Minnesota, 1994. 136p. PhD Dissertation.
- Russel, T.W.F. and Charles, M.E. The Effect of the less viscous liquid in the laminar flow of two-immiscible liquids, *Can. J. Chem. Engng.*, v.37, n.1, p.18-24, february 1959.
- Russel, T.W.F., Hodgson, G.W., Govier, G.W. Horizontal pipeline flow of mixtures of oil and water, *Can. J. Chem. Engng.*, v.37, n.1, p.9-17, february 1959.
- Santos, Ronaldo Gonçalves. *Avaliação da molhabilidade de superfícies de oleodutos através de medidas de ângulo de contato: Efeito de asfaltenos e de ácidos naftênicos*. São Paulo: Departamento de Engenharia de Processos, FEQ-UNICAMP, 2003. 105p. Tese (Mestrado).
- Schramm, G. *A practical approach to rheology and rheometry*. Germany: Gebrueder Haake GmbH, 290p, 1994.
- Shaw, D. J. *Introduction to colloid and surface chemistry*. Oxford: Reed Education and Professional Publishing Ltd, 306p, 1992.
- Shin, S. H. and Kim, D. S. Studies on the interfacial characterization of o/w emulsion for the optimization of its treatment. *Environ. Sci. Technol.*, v.35, p.3040-3047, 2001.
- Skoog, D. A., Holler F. J., Nieman, T. A. *Principles of instrumental analysis*, 5th ed. Philadelphia: Saunders College Publishing, 849p., 1998.
- Standal, S., Haavik, J., Blokhus, A. M., Skauge, A. Effect of polar organic components on wettability as studied by adsorption and contact angle. *J. Pet. Sci. Eng.*, v.24, p.131-144, 1999.
- Svitova, T., Theodoly, O., Christiano, S., Hill, R. M., Radke, C. J. Wetting behavior of silicone oils on solid substrates immersed in aqueous electrolyte solutions. *Langmuir*, v.18, n.18, p.6821-6829, 2002.
- Takamura, K. and Chow, R. S. A mechanism for initiation of bitumen displacement from oil sand. *J. Can. Pet. Tech.*, v.22, p.22-30, 1983.
- Takamura, K. and Chow, R. S. The electric properties of the bitumen/water interface. Part II: Application of the ionizable surface-group model. *Colloids Surfaces*, v.15, p.35-48, 1985.

- Tamai, Y., Makuuchi, K., Suzuki, M. Experimental analysis of interfacial forces at the plane surface of solids. *J. Phys. Chem.*, v.71, n.13, p.4176-4179, december 1967.
- Thomas, J. E.(organizador). *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, p.200-207, 2001.
- Touhami, Y., Rana, D., Hornof, V., Neale, G. H. Effects of added surfactant on the dynamic interfacial tension behavior of acidic oil/alkaline systems. *J. Colloid Interface Sci.*, v.239, p.226-229, 2001.
- Türksoy, U. and Bagci, S. Improved oil recovery using alkaline solutions in limestone medium. *J. Pet. Sci. Eng.*, v.26, p.105-119, 2000.
- USEPA (U. S. Environmental Protection Agency). *Alternative disinfectants and oxidants guidance manual*. USA, EPA 815-R-99-014, april 1999.
- Walling, Ch. Fentons reagent revisited. *Acc. Chem. Res.*, v.8, p.125-131, 1975.
- Wang, R., Cong, L., Kido, M. Evaluation of the wettability of metal surfaces by micro-pure water by means of atomic force microscopy. *Applied Surface Sci.*, v.191, p.74-84, 2002.
- Zisman, W. A. Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. In: *Contact angle, wettability and adhesion*. Washington, D.C.: American Chemical Society. Advances in chemistry series 43, p.1-51, 1964.