

Universidade Estadual de Campinas
Faculdade de Engenharia Química

Área de Concentração
Engenharia de Processos

Avaliação da Molhabilidade de Superfícies de Oleodutos
Através de Medidas de Ângulo de Contato:
Efeito de Asfaltenos e de Ácidos Naftênicos.

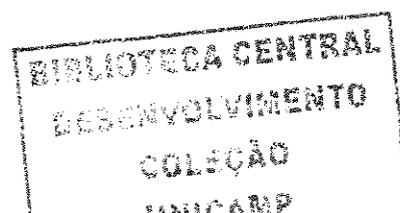
Ronaldo Gonçalves dos Santos

Orientador : **Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed**

Co-Orientador : **Prof. Dr. Watson Loh**

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Química como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Campinas • São Paulo
Março de 2003



UNIDADE	BC
CHAMADA	T/UNICAMP
	SA59a
V	EX
TOMBO BC/	69801
PROC.	16.123.06
C	<input type="checkbox"/>
D	<input checked="" type="checkbox"/>
PREÇO	11,00
DATA	30-8-06

BIB ID: 385975

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

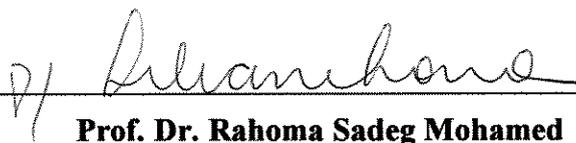
SA59a Santos, Ronaldo Gonçalves dos
Avaliação da molhabilidade de superfícies de oleodutos através de medidas de ângulo de contato: efeito de asfaltenos e de ácidos naftênicos / Ronaldo Gonçalves dos Santos.--Campinas, SP: [s.n.], 2003.

Orientadores: Rahoma Sadeg Mohamed e Watson Loh.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Asfalteno. 2. Ácidos carboxílicos. 3. Oleodutos. 4. Petróleo - Transporte. 5. Escoamento bifásico. 6. Extração por solventes. I. Mohamed, Rahoma Sadeg. II. Loh, Watson. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. IV. Título.

Dissertação de Mestrado defendida por Ronaldo Gonçalves dos Santos e aprovada em 19 de março de 2003 pela banca examinadora constituída pelos doutores :



Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed



Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart



Prof. Dr. Inés Joeques

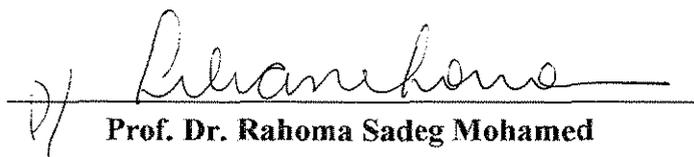
200619580



Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química

Avaliação da Molhabilidade de Superfícies de Oleodutos

Através de Medidas de Ângulo de Contato: Efeito de Asfaltenos e de Ácidos Naftênicos.


Prof. Dr. Rahoma Sadeg Mohamed

Dedicatória

Aos meus pais, *Ciro e Maria José*,
pelos valiosos ensinamentos e pela eterna companhia,
e aos meus irmãos, *Ciro, Nilda, Renildo, Regi e Jane*,
pela amizade e carinho.

À *Pedro Avelino de Lima* (in memoriam)

Agradecimentos

Expresso os meus mais sinceros agradecimentos

Aos professores Rahoma Sadeg Mohamed e Watson Loh pela orientação e apoio indispensáveis à conclusão deste trabalho.

Ao professor Antonio Carlos Bannwart, pela colaboração e parceria durante o desenvolvimento do projeto de pesquisa.

À CAPES, pelo fornecimento da bolsa-pesquisa.

À PETROBRÁS, pela concessão das amostras e auxílio financeiro para aquisição de materiais e equipamentos utilizados na realização de ensaios experimentais.

À Carmelice Aires Paim, pelo carinho, e aos colegas do Laboratório de Engenharia de Processos da FEQ/UNICAMP, pelo incentivo e pelas valiosas discussões.

Aos professores integrantes da Banca Examinadora, Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart (FEM/UNICAMP), Prof^{ta}. Dra. Inés Joekes (IQ/UNICAMP) e Prof. Dr. João Sinézio de Carvalho Campos (FEQ/UNICAMP), pela contribuição com sugestões e críticas .

« ... Estamos do lado dos invasores, do lado da vida que chega, do lado da mudança de era e de pensamento. Erro? Loucura? A vida humana só se justifica pelo esforço, mesmo desafortunado, de compreender. E melhor compreender é melhor aderir. Quanto mais eu compreendo, mais eu amo, pois tudo o que se compreende está certo ».

Louis Pauwels e Jacques Bergier

In: Le Matin Des Magiciens

Resumo

O alto custo de produção e transporte dos óleos pesados é a principal barreira para a exploração das suas abundantes reservas mundiais. Tecnologias de fluxo de petróleo em oleodutos baseadas no confinamento do óleo em uma seção anular aquosa, conhecidas como core-flows, têm surgido como alternativa viável para o transporte desses óleos. O efeito lubrificante do filme aquoso conduz à reduzidos valores de viscosidade e, conseqüentemente, ao baixo consumo de energia. Um possível problema associado com esta tecnologia é o acúmulo gradual do óleo sobre a superfície interna da tubulação, requerendo o uso de procedimentos de limpeza. Este trabalho é baseado na investigação dos efeitos de componentes polares do petróleo sobre a molhabilidade de tais superfícies por óleos crus através de medidas de ângulo do contato em sistemas óleo pesado/fase aquosa/superfície metálica. Asfaltenos e ácidos naftênicos foram removidos do óleo cru por floculação com n-alcenos e por tratamento com solução alcalina, respectivamente. Como superfícies metálicas modelos, aço comercial e aço galvanizado foram utilizados; e as fases aquosas estudadas compreenderam água pura e soluções de cloreto de sódio e de meta-silicate de sódio a 1%. Ângulos de contato estáticos foram determinados através da deposição de uma gota de óleo sob a superfície metálica na presença de uma fase aquosa. Estas medidas revelaram pequena influência da natureza das superfícies metálicas sobre a molhabilidade observada. Efeitos significativos, entretanto, foram observados conforme a presença de asfaltenos e ácidos naftênicos, cuja a remoção reduziu os ângulos de contato de um comportamento oil-wet (ângulos acima de 145 graus) a uma situação water-wet, com ângulos menor que 45 e 80 graus, respectivamente. Experiências realizadas com fases aquosas contendo metassilicate de sódio e cloreto de sódio a 1% revelaram ângulos de contato menores que 60 graus na maioria dos casos, confirmando sua adequação na prevenção da deposição de óleo sobre estas superfícies. Além disso, este estudo confirma que medidas estáticas de ângulos de contato são úteis para a seleção de inibidores e das superfícies usadas no transporte de petróleo antes dos testes do fluxo

Palavras Chave: Asfaltenos, ácidos naftênicos, core flow, fluxo lubrificado, molhabilidade, oleodutos, transporte de óleos pesados.

Abstract

High cost of recovery and transport of heavy crude oils is the main barrier for the exploration of their abundant reserves worldwide. The technology of oil flow in pipelines assisted by its confinement within an annular aqueous section, known as core-flow, represent a viable alternative for the transport of these oils. The lubricating effect of the aqueous film leads to reduced equivalent viscosities and, hence, low energy consumption. One of the possible problems associated with this technique is the gradual accumulation of oil on the inner pipeline surfaces, requiring the use of cleaning procedures. This work is aimed at investigating the roles of the oil polar components on the wetting of such surfaces by crude oils through contact angle measurements in systems containing heavy oil/aqueous phase/metallic surfaces. Asphaltenes and naphthenic acids were removed from the crude oil, respectively, by flocculation with alkanes and by washing with alkaline solution. As model metallic surfaces, commercial and galvanized steel were used; and the studied aqueous phases comprised pure water, 1% sodium chloride and sodium meta-silicate solutions. Static contact angles were determined via the placement of an oil droplet under the metallic surface in the presence of an aqueous phase. These measurements revealed small influence of the nature of the metallic surfaces on the observed wettability. Significant effects, however, were observed depending on the presence of asphaltenes and naphthenic acids, whose removal reduced the contact angles from an oil-wet behavior (angles above 145 degrees) to a water-wet situation, with angles smaller than 45 and 80 degrees, respectively. Experiments carried out with aqueous phases containing 1% sodium meta-silicate and sodium chloride revealed contact angles smaller than 60 degrees in most cases, confirming their suitability for the prevention of oil deposition onto these surfaces. Moreover, this study confirms that measurements of static contact angles are useful for screening of formulations and surfaces used in oil transportation prior to flow tests

Keywords: Asphaltenes, naphthenic acids, core flow, lubricated flow, wettability, pipeline, heavy oil transport.

SUMÁRIO

Lista de Figurasxiii

Lista de Tabelasxv

Nomenclaturaxvi

Capítulo 1. Introdução.

1.1. Introdução 1

1.2. Motivação 3

1.3. Objetivos 5

1.4. Estrutura do trabalho 6

Capítulo 2. Fundamentação Teórica.

2.1. Natureza surfatante do petróleo 7

2.2. Grupos estruturais 7

2.3. Ácidos carboxílicos do petróleo 9

2.4. Asfaltenos do petróleo 12

2.5. Superfície sólida 14

2.6. Fenômenos interfaciais	15
2.7. Molhabilidade	17
2.8. Interações interfaciais	19

Capítulo 3. Revisão da Literatura.

3.1. Introdução.....	21
3.2. Produção nacional de petróleo.....	21
3.3. Recuperação e transporte de óleos pesados.....	22
3.4. Recuperação melhorada do óleo	23
3.5. Transporte lubrificado.....	24
3.6. Molhabilidade	27
3.7. Interface sólido-líquido	31

Capítulo 4. Materiais e Métodos.

4.1. Materiais	35
4.2. Métodos.....	37
4.3. Medidas de ângulo de contato.....	40
4.4. Placas recobertas com a fase óleo.....	42

Capítulo 5. Resultados e Discussão.

5.1. Introdução.....	43
5.2. Validação do método de medida de ângulo de contato	45

5.3. Avaliação da molhabilidade através de medidas de ângulo de contato.....	46
5.4. Propriedades da fase aquosa influenciando o ângulo de contato.....	54
5.5. Ensaios com placas recobertas.....	58
5.6. Considerações finais.....	62

Capítulo 6. Conclusões e Sugestões.

6.1. Conclusões	64
6.2. Sugestões	65

Capítulo 7. Referências Bibliográficas	66
---	-----------

Lista de Figuras

Figura 2.01. Compostos de Enxofre.....	08
Figura 2.02. Compostos de Nitrogênio.....	08
Figura 2.03. Porfirinas.....	09
Figura 2.04. Modelos estruturais de moléculas de asfaltenos.....	13
Figura 2.05. Ângulo de contato - Superfície molhável por: (a) água e (b) óleo.....	18
Figura 4.01. Extração de asfaltenos do óleo cru segundo procedimento adaptado do método padrão IP143/84 (1989).....	38
Figura 4.02. Extração de compostos ácidos do petróleo.....	39
Figura 4.03. Esquema ilustrativo da disposição das fases na medida do ângulo de contato (θ) - Medida realizada internamente à gota de óleo.....	40
Figura 4.04. Medida de ângulo de contato: Aparato experimental para obtenção da imagem da gota depositada sobre a superfície imersa na fase aquosa.....	41
Figura 4.05. Esquema ilustrativo para medida de ângulo de contato sobre placas recobertas.....	42
Figura 5.01. . Esquema de medida experimental do ângulo de contato no sistema água / n-hexano (ciclo-hexano) / PVC.....	46
Figura 5.02. Fotografias obtidas de sistemas óleo/água/superfície sólida em estudo.....	47
Figura 5.03. Molhabilidade de superfícies pelo óleo cru em água deionizada representada por medidas de ângulo de contato.....	48
Figura 5.04. Molhabilidade de superfícies pelo óleo cru em solução aquosa de metassulfato de sódio representada por medidas de ângulo de contato.....	48
Figura 5.05. Molhabilidade de superfícies pelo óleo cru em solução aquosa de cloreto de sódio representada por medidas de ângulo de contato.....	49
Figura 5.06. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desasfaltenizado em água deionizada	

representada por medidas de ângulo de contato.....	50
Figura 5.07. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desasfaltizado em solução aquosa de metassilicato de sódio representada por medidas de ângulo de contato.....	51
Figura 5.08. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desasfaltizado em solução aquosa de cloreto de sódio representada por medidas de ângulo de contato.....	52
Figura 5.09. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desacidificado em água deionizada representada por medidas de ângulo de contato.....	53
Figura 5.10. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desacidificado em solução aquosa de metassilicato de sódio representada por medidas de ângulo de contato.....	53
Figura 5.11 Molhabilidade de superfícies pelo óleo desacidificado em solução aquosa de cloreto de sódio representada por medidas de ângulo de contato.....	54
Figura 5.12 Molhabilidade de superfície de aço inoxidável imersa em solução de NaOH e de metassilicato de sódio.....	56
Figura 5.13. Molhabilidade de superfície de aço galvanizado imersa em solução de NaOH e de metassilicato de sódio.....	56
Figura 5.14. Ângulos de contato para o óleo desacidificado sobre superfície de aço galvanizado em meio alcalino (NaOH) em três diferentes valores de pH.....	57
Figura 5.15. Ângulos de contato medidos sobre placas de aço carbono, aço galvanizado, aço inoxidável e vidro borossilicato sem recobrimento.....	59
Figura 5.16. Ângulos de contato medidos sobre placas de aço carbono, aço galvanizado, aço inoxidável e vidro borossilicato recobertas com óleo cru.....	59
Figura 5.17. Ângulos de contato medidos sobre placas de aço carbono, aço galvanizado, aço inoxidável e vidro borossilicato recobertas com óleo desasfaltizado.....	60
Figura 5.18. Ângulos de contato medidos sobre placas de aço carbono, aço galvanizado, aço inoxidável e vidro borossilicato recobertas com óleo desacidificado.....	60

Lista de Tabelas

Tabela 4.01. Propriedades de solventes e flocculantes utilizados na extração das frações do petróleo.....	36
Tabela 4.02. Características físico-químicas do óleo cru.....	36
Tabela 5.01. Quantidade de asfaltenos extraída do óleo cru através da precipitação com solvente apolar (n-pentano e n-heptano).....	44
Tabela 5.02. Dados de ângulo de contato para validação do método de medida: Comparação entre valores experimentais e dados obtidos na literatura (Erbil, 1994).....	46
Tabela 5.03. Concentração e pH das diferentes fases aquosas utilizadas como meio circundante nos experimentos de ângulos de contato.....	55

Nomenclatura

Siglas

ACB	<i>Aço carbono comercial</i>
AGV	<i>Aço galvanizado</i>
AIN	<i>Aço inoxidável</i>
C5I	<i>Fração asfáltica insolúvel em n-pentano</i>
C5S	<i>Fração asfáltica solúvel em n-pentano</i>
C7I	<i>Fração asfáltica insolúvel em n-heptano</i>
C7S	<i>Fração asfáltica solúvel em n-heptano</i>
CL1%	<i>Solução aquosa de cloreto de sódio a 1% mássico</i>
DAC	<i>Fração do óleo cru livre de ácidos naftênicos</i>
DAO	<i>Fração do óleo cru livre de asfaltenos</i>
MS1%	<i>Solução aquosa de cloreto de sódio a 1% mássico</i>
OCR	<i>Óleo cru</i>
VID	<i>Vidro borossilicato</i>

Simbolos

θ	<i>Ângulo de contato</i>
γ	<i>Tensão interfacial</i>
ν	<i>Viscosidade dinâmica</i>

Subscritos

<i>o</i>	<i>Relativo à fase óleo</i>
<i>A</i>	<i>Relativo à fase aquosa</i>
<i>s</i>	<i>Relativo à fase sólida</i>
<i>AO</i>	<i>Relativo à interface água/óleo</i>
<i>AS</i>	<i>Relativo à interface água/sólido</i>
<i>OS</i>	<i>Relativo à interface óleo/sólido</i>

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

O aumento da capacidade de escoamento de óleos pesados em oleodutos através da aplicação de tecnologias que utilizam fluxo bifásico óleo-água no transporte de petróleo representa uma nova perspectiva no âmbito das atividades petrolíferas envolvendo reservas de óleos altamente viscosos no Brasil.

1.1. Introdução.

O petróleo é uma mistura complexa de frações orgânicas, nas quais a composição e as propriedades físico-químicas variam quase continuamente de estruturas parafínicas simples a moléculas complexas formadas por um grande número de átomos de carbono e hidrogênio e heteroátomos, que incluem em maior proporção átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio, além de traços de metais como níquel e vanádio.

Diante da alta polidispersidade do petróleo, a eluição com solventes de diferentes polaridades geralmente permite a identificação de quatro classes distintas de compostos: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. Dentre estas, somente os saturados são distinguíveis com base em critérios objetivos, devido à ausência de ligações π em suas estruturas. As outras frações do óleo são constituídas por componentes aromáticos e heteroaromáticos com variados graus de condensação, substituições alquila e funcionalidades. Embora a maioria dos óleos crus exiba qualitativamente uma certa similaridade entre as frações constituintes, a proporção e as propriedades destas frações diferem significativamente conforme aspectos geoquímicos do óleo.

O processo de refino do petróleo gera frações de alto valor agregado comercial e ampla variedade de uso. Dentre seus produtos mais comumente utilizados encontram-se

solventes, lubrificantes, graxas e combustíveis. Estes últimos, responsáveis por grande parte do suprimento energético mundial, são considerados a principal força motriz da indústria do petróleo por sua alta demanda econômica.

A progressiva redução de reservas de óleos leves e as estimativas de abundância de óleos pesados têm provocado, recentemente, o aumento da importância de poços caracterizados por material com alta viscosidade. Há previsões de que o óleo pesado alcance em breve posição de destaque no mercado petrolífero e consolide-se como a principal fonte de energia fóssil no mundo em poucas décadas. É oportuno salientar que as previsões feitas a respeito das reservas petrolíferas possuem determinadas incertezas geológicas que, aliadas às indefinições tecnológicas e econômicas, podem tornar-las meras indicações probabilísticas da prospectividade de bacias.

As perdas de carga por atrito no escoamento devido à alta viscosidade, a presença de sólidos suspensos no meio, a ocorrência de componentes corrosivos e, muitas vezes, condições adversas como altas profundidades e bacias marítimas exigem a integração de diversas tecnologias e métodos para produção e transporte de óleos pesados. As propostas tecnológicas para este fim são cada vez mais numerosas e concentram-se na tentativa de redução dos efeitos viscosos apresentados durante o escoamento desses óleos e empregam métodos que envolvem a adição de calor, de soluções surfatantes ou de *crus leves* e outros diluentes, além da formação de emulsões.

Outra possível via para elevação e transporte de óleos pesados baseia-se na formação de uma camada lubrificante de água entre o óleo e a parede da tubulação. O fluxo bifásico assim estabelecido é conhecido como escoamento anular óleo-água (*Core annular flow*, ou simplesmente *Core flow*) e permite considerável aumento da produtividade através da redução de custos de produção, manutenção e limpeza do processo. Assim, o sistema *core flow* surge como alternativa para substituição aos dispendiosos e pouco eficazes métodos de injeção de calor e diluentes e à recente e pouco elucidada formação de emulsões.

O interesse das companhias de petróleo por tecnologias de transporte de óleos pesados através de um filme aquoso lubrificante 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 adesão do óleo sobre a superfície da tubulação. Este fenômeno está relacionado à molhabilidade da superfície diante da presença de compostos surfatantes naturais do petróleo.

1.2. Motivação.

O custo inerente à recuperação e ao transporte dos óleos pesados é a principal barreira para a ampla exploração das suas abundantes reservas no mundo. A tecnologia *core flow*, vem sendo estudada atualmente por diversas companhias de petróleo como alternativa para transporte desses óleos. O principal entrave à vasta aplicação desta tecnologia em processos de produção comercial de petróleo é a progressiva acumulação de óleo na parede da tubulação, causando diversos problemas operacionais e onerando o custo de limpeza e manutenção (Arney *et al.*, 1996; Joseph, 1997, Joseph *et al.*, 1997).

O contato direto do óleo com a superfície possibilita a adsorção de espécies polares do óleo sobre a superfície. Desta forma, a adsorção representa um dos fatores determinantes na inversão da molhabilidade da superfície de água para óleo (Yan *et al.*, 1997). As interações entre o óleo e a superfície são similares àquelas estabelecidas por surfatantes iônicos (Buckley *et al.*, 1997), exibindo mecanismos convencionais de adsorção (Dubey e Waxman, 1991) e dependem da composição do óleo e da natureza das espécies presentes. Asfaltenos e resinas destacam-se como principais componentes polares do petróleo e compreendem a maior porção de compostos interfacialmente ativos do óleo cru (Nordli, 1991), todavia, embora heterocompostos polares estejam concentrados na fração asfáltica, os componentes com atividade interfacial não são exclusividade desta fração (Buckley, 1994). Também a fração ácida do petróleo é caracterizada por expressiva atividade interfacial (Seifert e Howells, 1969; Rudin, 1992; Ovalles *et al.*, 1998).

Os asfaltenos são vistos como os principais responsáveis pela alteração da molhabilidade devido a presença de grupos funcionais polares, que podem interagir com a superfície (Kaminsky e Radke, 1997; Liu e Buckley, 1997; Buckley, 1998; Liu e Buckley,

1999), e encontram-se dentre os constituintes do petróleo como agente com maior capacidade potencial para formar depósitos (Buenrostro-Gonzalez *et al.*, 2002). São diversas as evidências da forte atuação dos asfaltenos sobre a molhabilidade de superfícies. Denekas *et al.* (1959) observou, em experimentos com diferentes frações do petróleo, que a molhabilidade por óleo é produzida apenas pela fração em que foi constatada a presença de asfaltenos. Collins e Melrose (1983) e González e Middea (1987) mostraram que a forte adsorção de asfaltenos de soluções orgânicas provoca grande variação na molhabilidade. Lord e Buckley (2002) verificaram que as características do filme de asfaltenos adsorvido sobre a superfície dependem da composição do óleo cru. Enquanto que, em ensaios de adesão, Buckley e Morrow (1990) não encontraram evidências de que óleos desasfaltenizados possam provocar mudanças no comportamento de molhabilidade de superfícies.

A ação de ácidos do petróleo sobre a molhabilidade de superfícies tem sido vastamente relatada pela literatura (Skauge *et al.*, 1999; Hoeiland *et al.*, 2001), mostrando que, em geral, óleos crus que contêm maior quantidade de grupos ácidos carboxílicos são mais susceptíveis a sujar uma superfície de aço (Ribeiro, 1994). Compostos polares ácidos podem estar contidos nas frações asfálticas e desasfaltenizadas do óleo (Kaminski *et al.*, 2000; Meredith *et al.*, 2000). Os ácidos alicíclicos (naftênicos) são os mais abundantes no óleo cru, havendo, entretanto, estruturas ácidas alifáticas e fenólicas (Acevedo *et al.*, 1999; Hoeiland *et al.*, 2001; Tomczyk *et al.*, 2001). Além disso, é provável que interações ácido-base afetem a carga superficial em ambas interfaces óleo-água e sólido-água (Cuiec, 1975; Buckley, 1994; Buckley *et al.*, 1997; Buckley e Liu, 1998).

Interações ácido-base representam um dos mecanismos propostos através do qual componentes do óleo cru podem alterar propriedades de molhabilidade de superfícies (Buckley *et al.*, 1998). Portanto, paralelo às investigações de frações baseadas na solubilidade, como asfaltenos, é interessante explorar frações separáveis sob critérios que denotem a presença de grupamentos funcionais nos compostos, tais como ácidos naftênicos, no intuito de revelar a habilidade destes em causar alterações na molhabilidade da superfície sólida.

O contato direto entre o óleo e a superfície é a etapa primeira do processo de

alteração da molhabilidade. Este processo pode ser prevenido pela presença de um fino filme aquoso estável, restringindo o fenômeno à uma condição de pouca significância (Kaminsky e Radke, 1997).

Sistemas de fluxo anular implantados para testes envolvendo o transporte de óleos pesados extraídos da Bacia de Campos (Rio de Janeiro, Brasil) têm mostrado que a ocorrência da desestabilização do filme aquoso lubrificante conduz à adesão do óleo sobre a superfície da tubulação e que, em grandes intervalos de tempo, pode produzir a completa inversão da molhabilidade, tornando a superfície molhável pelo óleo. Este fenômeno é extremamente indesejado por ocasionar redução na taxa de fluxo e aumento no custo de limpeza e manutenção.

Apesar da extensa quantidade de trabalhos relacionados à atividade interfacial de componentes do petróleo e aos efeitos destes componentes sobre o comportamento de molhabilidade de superfície, muito pouca informação está disponibilizada de forma que se possa ter uma descrição plausível da molhabilidade de superfícies de aços por óleos crus pesados diante de uma fase aquosa em sistemas de fluxo bifásico. A descrição deste fenômeno e sua adequada aplicação podem garantir a viabilidade das emergentes tecnologias de fluxo lubrificado aplicadas à produção e transporte de óleos pesados.

1.3. Objetivos.

O presente trabalho consiste na investigação experimental dos efeitos dos asfaltenos e ácidos naftênicos do petróleo sobre a molhabilidade de superfícies de oleodutos, na presença de uma fase aquosa. A avaliação da alteração da molhabilidade de superfícies de aços é realizada através de medidas de ângulo de contato estático, a fim da obtenção das informações necessárias para promover ações que venham prevenir os efeitos indesejados do acúmulo de óleo em tubulações nos sistemas de fluxo bifásico anular óleo-água.

1.4. Estrutura do trabalho.

A estrutura deste trabalho está dividida em sete capítulos configurados da seguinte forma:

O presente capítulo (Capítulo 1) traz uma breve exposição do panorama atual em que está envolvido o tema em estudo neste trabalho. São apresentados junto a esta explanação inicial os objetivos e as metas a serem alcançadas, além dos motivos que incentivaram a realização do trabalho e sua relevância.

O capítulo 2 é destinado à exposição dos fundamentos teóricos relacionados aos estudos de propriedades interfaciais, com ênfase àqueles que afetem diretamente a molhabilidade. Este capítulo apresenta resumidamente os processos, princípios básicos, conceitos teóricos, hipóteses e teorias relacionadas de forma genérica ao objeto de estudo.

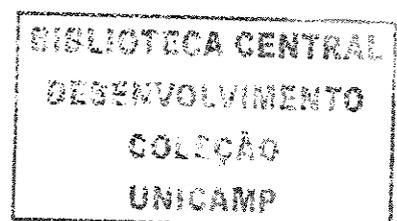
O capítulo 3 é dedicado à revisão da literatura e à discussão dos principais estudos publicados que envolvam aspectos da molhabilidade de sistemas óleo-água-sólido e do transporte e recuperação de óleos pesados.

O capítulo 4 descreve os sistemas e as metodologias empregadas, esboça o aparato experimental utilizado e estabelece os critérios adotados na confecção do planejamento dos experimentos.

O capítulo 5 apresenta a caracterização dos diferentes ensaios e discute os resultados obtidos através da análise das variáveis propostas na metodologia. Ainda neste capítulo, ilustram-se os dados por meio de comparações com a literatura disponível e seu enquadramento junto às previsões teóricas conceituadas.

O capítulo 6 expõe as principais conclusões do trabalho e oferece sugestões para pesquisas futuras sobre o tema.

O Capítulo 7 apresenta as referências bibliográficas utilizadas.



Capítulo 2

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Propriedades coloidais e fenômenos interfaciais são comuns ao dia-a-dia da humanidade e estão presentes nas mais diversas áreas do conhecimento humano. Com o desenvolvimento da físico-química interfacial e de apurados procedimentos analíticos, a ciência dos colóides e interfaces experimentou um grande avanço no que se refere à elucidação das forças e da natureza das superfícies envolvidas.

2.1. Natureza surfatante do petróleo.

Com o desenvolvimento da ciência dos colóides, pôde ser verificada a presença de partículas coloidais no óleo cru, no resíduo da destilação atmosférica, no resíduo da destilação a vácuo e no resíduo asfáltico. Todos esses sistemas devem conter partículas anfífilas molecularmente ordenadas e suspensas no meio. A partir deste ponto, características surfatantes foram constatadas nas frações asfalteno e resina. Dentre os componentes do petróleo com propensão a exibir propriedades surfatantes, além dos asfaltenos e resinas, encontram-se ácidos e bases orgânicas, nos quais se incluem compostos naftênicos, fenólicos, piridínicos e seus respectivos derivados.

2.2. Grupos estruturais.

Compostos contendo heteroátomos (N, O, S e metais) tendem a se concentrar nas frações mais pesadas e nos resíduos não-voláteis e, embora a quantidade dessas espécies

seja relativamente pequena, os seus efeitos sobre as propriedades do óleo são em geral fortemente pronunciados (Speight, 1991).

Espécies contendo átomos de enxofre são freqüentemente consideradas por seus efeitos prejudiciais ao processo de refino. Os tipos mais comuns englobam tíóis, sulfetos e o tiofeno e seus derivados. A Figura 2.01 mostra as estruturas de alguns compostos de enxofre do petróleo.

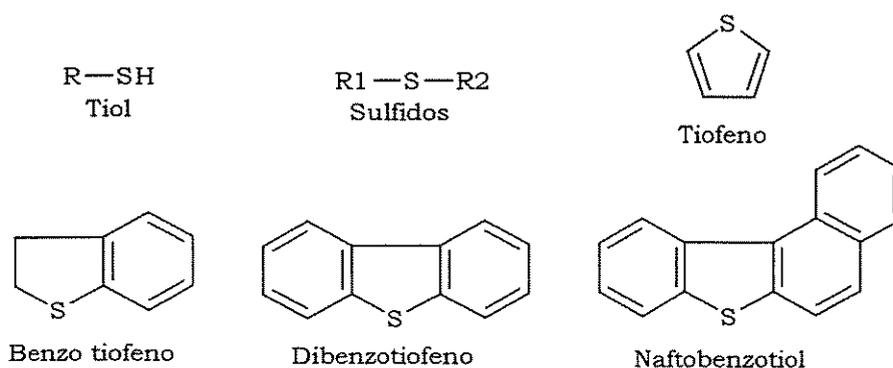


Figura 2.01. *Compostos de enxofre.*

Os compostos nitrogenados são classificados como básicos, formados pela piridina e seus homólogos, e não-básicos, formados por espécies como pirrol, indol e carbazol e seus derivados. A Figura 2.02 ilustra a diferença estrutural e funcional entre os compostos de nitrogênio do petróleo.

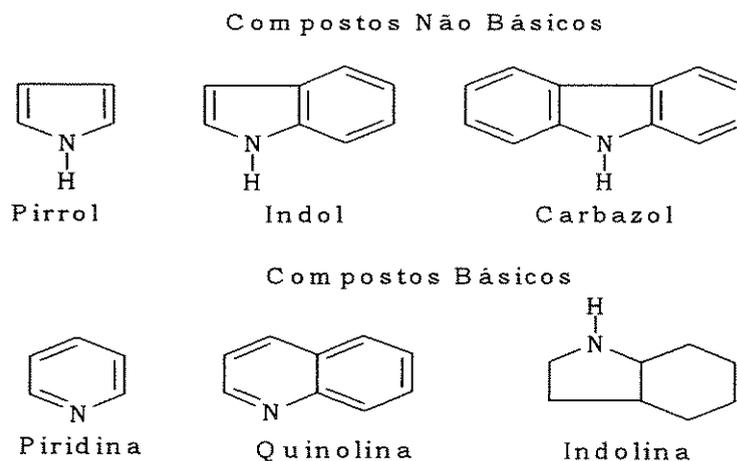


Figura 2.02. *Compostos de nitrogênio.*

Quantidades significantes de porfirinas devem ocorrer na fração não-básica dos compostos de nitrogênio, sobretudo em óleos pesados, onde geralmente formam quelatos com níquel e vanádio.

A Figura 2.03 apresenta estruturas químicas de porfirinas presentes no petróleo.

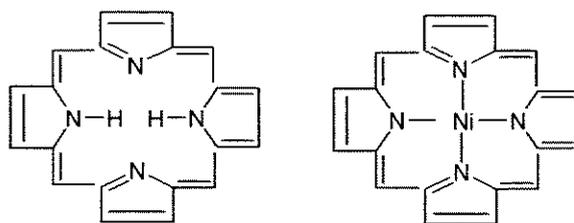


Figura 2.03. *Porfirinas.*

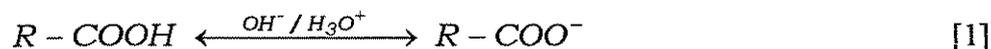
Há no petróleo uma grande variedade de compostos contendo oxigênio. Uma considerável parcela está contida em moléculas com alto peso molecular e aparece como grupos carboxílicos e fenólicos, embora a presença de cetonas, éteres e anidridos tenha sido identificada. Estas funcionalidades podem ocorrer sobre uma mesma estrutura molecular, aumentando ainda mais a complexidade e a dificuldade de caracterização dos compostos do óleo cru.

2.3. Ácidos carboxílicos do petróleo.

Como se poderia prever, as moléculas dos ácidos carboxílicos são polares e podem formar ligações de hidrogênio entre si ou com outras moléculas. E, embora muito mais fracos que os ácidos minerais (HCl, HNO₃ e H₂SO₄), os ácidos carboxílicos são extraordinariamente mais fortes que os demais compostos orgânicos ácidos. Por isso, soluções aquosas de hidróxidos os convertem completamente nos respectivos sais. Soluções ácidas minerais realizam exatamente a transformação inversa.

Os carboxilatos, sais de ácidos carboxílicos, apresentam intensas forças

eletrostáticas entre os íons da rede cristalina, que só podem ser vencidas por ação de solventes altamente polares (Morrison e Boyd, 1995). Seus sais de metais alcalinos são solúveis em água, porém apresentam insolubilidade em solventes não-polares.



Verifica-se, portanto, que, excetuados os ácidos com quatro átomos de carbono ou menos, que são solúveis tanto em água quanto em solventes orgânicos, os ácidos carboxílicos e seus respectivos sais de metais alcalinos têm comportamentos exatamente opostos, pelo que respeita à solubilidade (Morrison e Boyd, 1995).

Em virtude da fácil interconversão entre estes ácidos e seus sais, esta diferença de solubilidade pode ser útil quando pretende-se sua identificação e separação. É possível separar ácidos carboxílicos de compostos não-ácidos explorando a solubilidade dos primeiros e da insolubilidade dos últimos em soluções aquosas básicas, empregando reações ácido-base (Equação 2). A regeneração dos ácidos pode se dar por acidificação da solução aquosa, como ilustrado na Equação 1.



A propriedade mais acentuada dos ácidos carboxílicos é exatamente aquelas que lhes confere o nome: a *acidez*. Estes compostos têm acentuada tendência a estabelecer um mensurável estado de equilíbrio iônico em soluções aquosas. O equilíbrio ilustrado na reação descrita pela Equação 1 pode ser reescrito na forma da Equação 3.



No equilíbrio, as concentrações estão relacionadas entre si pela expressão

$$K_a = \frac{[RCOO^-] \cdot [H_3O^+]}{[RCOOH]} \quad [4]$$

Onde está omissa a concentração da água por se considerar sua permanência essencialmente invariável durante o processo. A constante de acidez (K_a) traduz a força ácida do composto. Para ácidos aromáticos e alifáticos não substituídos K_a está compreendido entre 10^{-4} e 10^{-5} .

A biodegradação do óleo cru é o processo dominante na produção de ácidos carboxílicos do petróleo e esses ácidos são os principais responsáveis pela acidez do óleo (Meredith, 2000; Tomczyk *et al.*, 2001). Todavia, a existência de crus não-degradáveis com altos valores de acidez sugere a influência de outros fatores sobre o conteúdo ácido do óleo.

Os ácidos naftênicos presentes no óleo cru são geralmente representados por ácidos carboxílicos com um ou mais anéis saturados, mas que devem conter alguma funcionalidade aromática em suas estruturas. Alquilfenóis (Seifert e Howells, 1969; Galimbert *et al.*, 2000; Bennett *et al.*, 1996; Ioppoli-Armanios *et al.*, 1995), carbazóis (Galimbert *et al.*, 2000), naftil-aldeídos, alquil-naftil-cetonas, benzaldeídos, alquil-fenil-cetonas e outros tipos de carbonila aromática (Wilkes *et al.*, 1998) também devem estar contidos na fração ácida. Por isso, muitas vezes, o termo *ácidos naftênicos* é utilizado para descrever todos os compostos ácidos do petróleo e não apenas os ácidos carboxílicos, mais abundantes. Além do mais, é possível que certa porção das moléculas ácidas naftênicas possuam em sua estrutura uma diversidade de grupos polares, caracterizados pelas funcionalidades citadas.

Visto a heterogeneidade funcional na composição dos ácidos naftênicos, a reação de neutralização estabelecida entre essas espécies e o hidróxido de sódio utilizado na extração não deve ocorrer exclusivamente segundo a equação [2]. De fato, os fenóis (normalmente insolúveis em água) possuem características ácidas semelhantes aos dos ácidos carboxílicos, e, embora sejam ácidos mais fracos que estes podem reagir com soluções aquosas de hidróxidos para formar sais solúveis em água. Para se ter uma idéia, a constante de dissociação dos fenóis é da ordem de 10^{-10} , enquanto que para os ácidos carboxílicos é da ordem de 10^{-5} . De qualquer forma, os fenóis são ácidos

consideravelmente mais fortes que a água e ainda mais que os álcoois (K_a entre 10^{-16} e 10^{-18}). Os aldeídos são em geral mais reativos e oxidam mais facilmente que as cetonas (Morrison e Boyd, 1973), tendo pouca chance de permanência no seu estado natural em meio a tantos oxidantes presentes no óleo.

Analises FTIR e ^{13}C NMR indicam que ácidos alifáticos se encontram em abundância e há quase uma completa ausência de ácidos carboxílicos aromáticos. Porém, parece haver uma diversidade ainda maior de tipos ácidos e é possível estimar que uma considerável fração ácida não é constituída por ácidos carboxílicos (Tomczyk *et al.*, 2001). Para os autores, quantidade superior a 60% dos compostos contém dois ou mais átomos de oxigênio, enquanto que aproximadamente 50% deles contém átomos de nitrogênio e 25% contém átomos de enxofre.

Segundo Seifert e Howells (1969), o uso de hidróxido de sódio aquoso não promove a completa remoção da acidez e da atividade interfacial do óleo cru. Porém, a técnica ainda é bastante utilizada na quantificação de ácidos do petróleo. Medidas da atividade interfacial do produto da hidrólise e análise funcional de grupos mostram que fenóis têm efeito de redução da atividade interfacial dos ácidos carboxílico (Seifert, 1969). O autor comprova que frações que exibem ambas bandas de adsorção fenólica (hidroxila) e carboxílica (carbonila) apresentam-se interfacialmente muito ativas. A questão é saber se são compostos difuncionais ou misturas de ácidos carboxílicos e fenóis.

2.4. Asfaltenos do Petróleo.

O termo *asfalteno* designa uma classe de macromoléculas do petróleo, composta por anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, apresentando em menor proporção grupos funcionais ácidos e básicos que contêm heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre. Devido a sua complexidade, asfaltenos não podem ser definidos em termos de estrutura molecular. Sua definição comumente aceita advém do seu comportamento de solubilidade, sendo definido como a fração pesada composta do material

sólido de coloração marron-preto que é insolúvel em n-alcanos de baixa massa molecular e solúvel em solventes orgânicos como tolueno, benzeno, dissulfeto de carbono, clorofórmio e outros hidrocarbonetos clorados (Speight, 1991).

De um modo geral, a fração asfáltica do petróleo consiste em uma mistura de compostos de diferentes polaridades e aromaticidade, que apresenta uma grande variação dessas propriedades. Asfaltenos podem ser representados por vastas séries tipológicas constituídas por uma mistura de diversas moléculas distintas, cujo caráter está relacionado ao método de classificação e à origem do material de onde são extraídas (Figura 2.04).

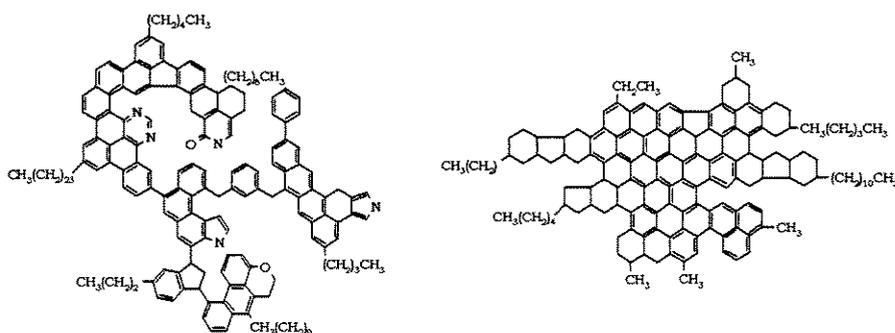


Figura 2.04. Modelos estruturais de moléculas de asfaltenos.

A estrutura de partículas asfaltenos num dado meio é definida pelo balanço entre a propensão em formar aglomerados através de ligações π entre os núcleos de anéis aromáticos, tendendo a reduzir a solubilidade, e tendência a ruptura estérica dos aglomerados ocasionada pela presença de grupos alquila na molécula, que aumenta a solubilidade no óleo (Buenrostro-Gonzalez *et al.*, 2001). Características físico-químicas dessa classe de compostos que a torna insolúvel em n-pentano e n-heptano, por exemplo, aparecem intimamente relacionadas às suas propriedades de auto-associação, floculação e precipitação em meio orgânico apolar.

Asfaltenos tendem a formar depósitos devido a sua tendência à associação. Variações nas condições de temperatura, pressão e composição durante o processo de produção e operações de transporte e refino podem comprometer a estabilidade dos asfaltenos no óleo, ocasionando sua precipitação. A deposição de asfaltenos durante o transporte de óleo cru pode ocasionar redução do diâmetro útil de fluxo, produzindo

diminuição da produtividade do processo e gastos com a remoção dos depósitos.

O princípio pelo qual asfaltenos permanecem dispersos no óleo cru e sistemas similares tem sido objeto de propostas apenas especulativas. Porém, atualmente, há evidências da contribuição das resinas no processo de dispersão. Num dos primeiros modelos propostos para a descrição estrutural do petróleo (Pfeiffer e Saal, 1940), os asfaltenos são representados como o centro de micelas formadas pela adsorção de moléculas (resinas) sobre a superfície do agregado. Muitas moléculas com maior peso molecular e com caráter aromático mais pronunciado estariam situadas próximas ao núcleo da micela e circundadas por constituintes mais leves e com aromaticidade menos acentuada. A transição entre a fase dispersa e o óleo seria gradual e quase continua. Estes aspectos induzem ao fato que asfaltenos existiriam como *clusters* dentro da micela.

Estudo sobre a agregação de asfaltenos em solventes (Ho e Briggs, 1982) conduziu à proposta de um mecanismo de crescimento de partículas asfáltênicas em solução. Neste modelo, monômeros, partículas asfáltênicas simples não associadas, com diâmetros compreendidos entre 15 e 20 angstrons, associam-se através de ligações de hidrogênio e interações π - π para formar agregados micelares esféricos com 22-38 Å de diâmetro. No sistema estudado estas micelas correspondem às unidades básicas, tendendo a interagirem entre si através de forças de London-van der Waals para gerar supermicelas com 80-100 Å de diâmetro. Estruturas ainda maiores (diâmetro > 220 Å) podem ser formadas a partir das supermicelas e seriam as responsáveis pela floculação e precipitação dos asfaltenos.

A quantificação de asfaltenos no petróleo é aspecto importante para operações de produção, transporte e refino e parâmetro fundamental para o projeto de equipamentos e para a determinação das condições de fluxo e propriedades do equilíbrio de fases.

2.5. Superfície sólida.

As propriedades superficiais de um sólido podem ser modificadas pela adsorção de espécies sobre a superfície. Fortes atrações dipolo-dipolo, tais como ácido-base, podem

estar envolvidas em interações entre essas espécies e grupos superficiais. Estes sítios reativos podem ser provenientes de imperfeições decorrentes da heterogeneidade superficial, do desequilíbrio de carga ou da presença de impurezas na superfície. Superfícies sólidas iônicas adsorvem partículas altamente polares, como a água, formando grupos hidroxila superficiais. A molécula de água pode se ligar à superfície através de interações ácido-base, interações polares, ligações de hidrogênio, entre outras, e deve acontecer em pequena, ou nenhuma, extensão em metais puros, limpos e polidos, apresentando certa dependência em relação à formação de uma camada de óxido do metal.

Agentes corrosivos podem reagir com o sólido uma vez que ele é exposto a água ou a um ambiente com alta umidade relativa, que propicie a formação de monocamadas múltiplas sobre a superfície. Secagem moderada da superfície removerá a água “fisicamente adsorvida” e deixará a superfície hidroxilada – coberta por grupos OH⁻ (Morrison, 1990). A remoção da água “fisicamente adsorvida” é facilmente reversível e a superfície hidroxilada é igualmente *reidratada* se imersa em água. Um processo adicional de secagem iniciará a desorção de grupos OH⁻, deixando os íons subsequentes expostos (Morrison, 1990), e isto pode representar o início da atividade superficial associada a centros ácidos e básicos.

Na ausência de água, as superfícies de óxidos metálicos possuem sítios ácidos de Lewis (receptor de elétrons) relacionados à posição do metal (deficiente em elétrons). Quando a água está presente é possível pensar em duas situações. Se o cátion metálico é um sítio ácido forte, os íons hidroxila da água interagirão fortemente com o cátion, tornando o ânion um sítio ácido de Brønsted. Se as interações superficiais são mais favorecidas para o cátion da água ao invés da hidroxila, a superfície terá caráter básico devido à exposição dos grupos OH⁻ anexados.

2.6. Fenômenos interfaciais.

Um surfatante é definido como uma substância que quando presente em baixas

concentrações em um dado sistema possui a propriedade de adsorver sobre uma dada interface, alterando sua energia livre interfacial (Rosen, 1988). A estrutura molecular de agentes com atividade superficial é composta por duas porções distintas e com diferentes afinidades com o solvente, o que determina a natureza anfifílica da molécula. As propriedades fundamentais que definem o caráter de substâncias surfatantes em solução são (i) a adsorção e orientação de moléculas na interface e (ii) a redução da tensão superficial da água e, por conseguinte, (iii) a agregação em solução.

A adsorção de moléculas com características surfatantes em interfaces sólido-líquido mostra-se, em primeira análise, fortemente dependente dos seguintes fatores (Rosen, 1988): (i) A natureza estrutural da superfície sólida – Essencialmente, a carga dos sítios, a polaridade dos grupamentos superficiais e a natureza dos átomos constituintes destes sítios e grupamentos, (ii) a estrutura molecular da substância adsorvida e (iii) as características da fase líquida, tais como pH, força iônica, presença de aditivos, etc.

A tensão superficial é o mais importante parâmetro na descrição de fenômenos interfaciais e é definida como a quantidade mínima de trabalho necessário para aumentar a área interfacial em uma unidade de área. A origem de forças tensivas no limite entre duas fases é atribuída ao seu caráter anisotrópico resultante da ausência de uniformidade em termos de número e de distribuição de moléculas na interface – ao contrário do que é encontrado no seio das fases, onde as moléculas experimentam iguais interações intermoleculares em todas as direções. Se A é a área da interface, o trabalho reversível requerido para expandir a interface, a dada temperatura e pressão, pode ser expresso por:

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \quad [5]$$

Na Equação 5, γ simboliza a tensão interfacial, dada em unidades de energia por área, e G simboliza a energia livre de Gibbs, dada em unidades de energia. Literalmente, a equação [5] diz que a tensão interfacial representa a alteração na energia livre de Gibbs produzida por uma variação unitária na área interfacial.

Substâncias interfacialmente ativas reduzem a tensão interfacial da solução quando as suas concentrações na interface excedem a concentração no interior da solução. Neste sentido, é possível conceber a tensão interfacial como uma função da concentração. Baseada nas propriedades superficiais de excesso, a equação de adsorção de Gibbs [6] descreve as variações na tensão interfacial devido às variações na concentração superficial de excesso à dada temperatura.

$$\Gamma_i = -\frac{1}{R \cdot T} \cdot \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_i} \right) \quad [6]$$

A equação [6] relaciona a tensão interfacial (γ) com a concentração de espécies com atividade superficial na interface (Γ). R é a constante universal dos gases, T é a temperatura absoluta e C_i é a concentração da espécie no seio da solução.

As propriedades de adsorção e agregação geram os atributos funcionais exclusivos dos surfatantes (Tsuji, 1998). As características de surfatantes convencionais decorrem da tentativa de manutenção do grupo liofóbico no seio da solução, imposta pelo grupo liofílico que completa a molécula. Nestes sistemas, o grupo liofóbico demonstra uma forte tendência de escape do contato com o solvente e isto conduz a adsorção de moléculas na interface. A saturação da interface pela adição sucessiva de moléculas deixaria a agregação como possível opção para a parte liofóbica evitar o contato com o meio. Este não parece ser o caso para o processo agregativo de alguns colóides do petróleo, como os asfaltenos e resinas, uma vez que eles não apresentam porções liofóbicas e liofílicas bem definidas.

2.7. Molhabilidade.

A molhabilidade é definida como a tendência de um fluido em espalhar-se ou aderir sobre uma superfície sólida na presença de um outro fluido imiscível. Sendo assim, a

molhabilidade reflete a afinidade relativa entre a superfície e as duas fases fluidas imiscíveis. A Termodinâmica Interfacial pode ser usada para desenvolver uma rigorosa descrição do equilíbrio estabelecido no sistema, com base no princípio de minimização de energia livre. É sabido que a minimização da energia total de um sistema qualquer independe do balanço de força estabelecido (Miller e Neogi, 1985). Sendo assim, a molhabilidade de uma superfície sólida pode ser representada pela equação de Young:

$$\gamma_{f_1f_2} \cdot \cos \theta = \gamma_{f_2s} - \gamma_{f_1s} \quad [7]$$

A equação [7] é conhecida como Equação de Young e estabelece a definição termodinâmica do ângulo de contato, θ , a partir das tensões interfaciais entre as três fases envolvidas: fase sólida (s), fase fluida 1 (f_1) e fase fluida 2 (f_2). A equação de Young tem origem teórica na análise mecânica das forças resultantes sobre a linha de contato entre as três fases coexistente no equilíbrio, mas tem sido rigorosamente derivada com base em princípios termodinâmicos. Sua confirmação prática, porém, é impedida devido à impossibilidade da determinação experimental direta das tensões interfaciais sólido-fluido.

Quando uma gota é depositada sobre uma superfície sólida, a sua forma final dependerá da magnitude relativa das forças coesivas, entre as moléculas do líquido, e das forças de adesão, entre o líquido e o sólido. O ângulo de contato constitui um parâmetro indicativo do efeito conjunto destes dois fatores e é comumente empregado em estudos do petróleo. A Figura 2.05 ilustra a aplicação.

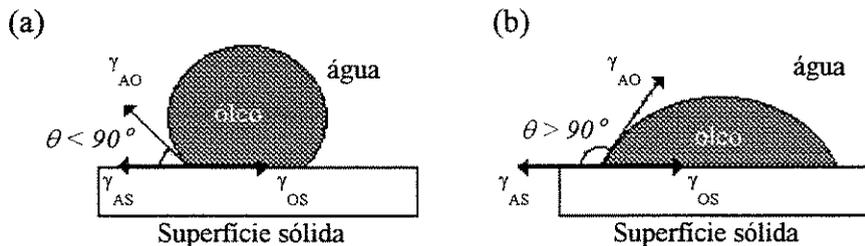


Figura 2.05. Ângulo de contato - Superfície molhável por: (a) água e (b) óleo.

A Figura 2.05 ilustra o comportamento de uma gota de óleo sobre uma superfície

imersa em água, sendo mostradas as componentes de tensão interfacial entre as três fases e o ângulo de contato. A extensão do espalhamento do óleo sobre o substrato sólido caracteriza sua molhabilidade.

O trabalho de adesão é uma medida da atração existente entre duas diferentes fases e equivale à variação de energia necessária para separar uma área unitária da interface, gerando duas outras interfaces sólido-gás e/ou líquido-gás, conforme o sistema seja sólido-líquido e/ou líquido-líquido. O trabalho de coesão, por sua vez, é uma medida das atrações intermoleculares internas ao líquido.

2.8. Interações interfaciais.

Quando um sólido ou líquido imiscível em água é posto em contato com uma solução aquosa eletrolítica, comumente verifica-se a formação de cargas superficiais na fase não-aquosa e nas proximidades da interface na fase aquosa. Em sistemas macroscópicos, a carga superficial frequentemente é negligenciada devido ao seu efeito imperceptível. Microscopicamente, porém, frente aos fenômenos coloidais e interfaciais, a presença (ou a ausência) de carga pode causar sérias implicações em termos da estabilidade do sistema.

A estabilidade de filmes aquosos que separam uma fase não-aquosa de um sólido dependerá da força interfacial resultante sobre o filme e de sua tendência em manter as interfaces distantes. Tem sido admitido que outras forças físicas, além da atração de van der Waals e da repulsão eletrostática, podem exercer considerável influência em interações coloidais. Uma força importante dentre essas é referida como interação hidrofóbica (van Oss, 1994). Estas interações, que são polares, mas não originárias da eletrodinâmica ou da eletrostática, apresentam energia que deve estar duas ordens de magnitude acima da atração de van der Waals e das interações eletrostática.

A região entre os seios de duas fases pode apresentar uma complexa distribuição

de cargas elétricas resultantes da (i) transferência de carga entre as fases, (ii) da adsorção diferenciada de íons positivos e negativos, (iii) da orientação de moléculas com momento dipolo permanente e (iv) da distorção (polarização) da carga eletrônica da molécula (Levine, 1983). Essa distribuição de carga é denominada, por razões históricas, de dupla camada elétrica e descreve a transição gradual do potencial entre as fases. A dupla camada elétrica é constituída por duas regiões – uma região interna, que pode apresentar íons adsorvidos, e uma região difusa, onde os íons se encontram distribuídos conforme a influência das forças elétricas e do movimento térmico.

Dentre os mecanismos, a carga sobre superfícies sólidas em sistemas coloidais tem origem, sobretudo, na solução preferencial (diferencial) de íons da superfície, na ionização direta de grupos funcionais da superfície, na substituição (permuta) de íons superficiais, na adsorção de íons específicos e na anisotropia de estruturas cristalinas (Myers, 1999).

Capítulo 3

REVISÃO DA LITERATURA

Enormes investimentos têm sido empregados para a solução de problemas que envolvem aspectos interfaciais da produção e transporte de petróleo e, com isso, um reconhecido número de novas técnicas tem surgido como suporte às tecnologias em desenvolvimento destinadas a movimentação de óleos não-convencionais.

3.1. Introdução.

Dada a complexidade do petróleo, sua polidispersidade e a forte dependência de suas propriedades físico-químicas com relação a fatores como composição, temperatura e características geoquímicas, as quais fogem do controle de qualquer previsão segura, estudos sobre os diversos aspectos das etapas produtivas da indústria petrolífera vêm deixando várias lacunas e interrogações a medida que se tornam cada vez mais específicos.

Não obstante a questionável acurácia e reprodutibilidade de algumas evidências experimentais obtidas em testes com o petróleo e suas frações, os estudos realizados nas últimas décadas envolvendo fenômenos relacionados à ciência de colóides e interfaces serviram de alicerces para uma grande gama de pesquisas que estão sendo desenvolvidas atualmente e que permitem vislumbrar novos horizontes para a questão dos óleos pesados.

3.2. Produção nacional de petróleo.

A partir de 1998, as descobertas marítimas na Bacia de Campos (Marlim, Marlim

Sul, Marlim Leste, Barracunda e Roncador) e do campo de Caravelas, na Bacia de Santos, juntamente com as reservas terrestres do Solimões, do Espírito Santo e do Paraná, reacenderam a expectativa de auto-suficiência do mercado interno com relação à demanda de petróleo.

Atualmente, a Bacia de Campos é a mais importante bacia petrolífera brasileira, contendo em torno de 80% do reserva nacional. Das reservas de petróleo identificadas, 90% ocorre em bacias *offshore*, sendo 80% do total em profundidades acima de 400 m (Horta Nogueira, 2002). Em 2000, a Petrobrás estimou as reservas da região de Marlim Sul em 806 milhões de barris de óleo - o que representa 9% do total do Brasil - e 11,7 bilhões de metros cúbicos de gás (Castro, 2002). No início da década de 90, foi comprovado que a região de águas profundas (> 400 m) da Bacia de Campos abriga grandes reserva de óleos pesados (Oliveira e Carvalho, 1993). Além do mais, a deposição de asfaltenos e/ou parafinas nas linhas de produção tem se tornado um problema grave para a produção de óleo do Campo de Marlim e áreas adjacentes (Iamashita *et al.*, 1993).

3.3. Recuperação e transporte de óleos pesados.

Óleos pesados são definidos como todo petróleo com densidade superior a 0,92 e igual ou inferior a 1,00 ou grau API¹ igual ou superior a 10° e inferior a 22° (ANP, 2000). A formação de óleos pesados em reservatórios petrolíferos é atribuída ao processo de biodegradação de hidrocarbonetos saturados, tornando as reservas ricas em compostos poliaromáticos, resinas e asfaltenos (Oliveira e Carvalho, 1993). As suas propriedades reológicas e as características dos seus reservatórios fazem do aproveitamento dos óleos pesados um desafio para a indústria petrolífera. As elevadas perdas de carga devido à alta

¹ Densidade API – unidade de medida de massa específica expressa em graus comumente utilizada na indústria do petróleo. A densidade API é relacionada com a densidade relativa (d_r) através da seguinte relação:

$$API = \frac{141,5}{d_r(60/60)} - 131,5$$

Onde d_r é a densidade da substância relativa à água a 60 °F. A utilização da densidade API reduz os grandes valores de massa específica a números inteiros simples.

viscosidade, a formação de sólidos orgânicos, a presença de componentes corrosivos e, frequentemente as grandes profundidades e bacias marítimas, exigem a integração de diversas tecnologias e métodos.

A recuperação primária do petróleo depende da energia natural própria do reservatório e atua para conduzir o óleo através da complexa rede de poros para o poço de produção (Speight, 1991). Essa força motriz pode advir da expansão de líquidos e evolução de gases dissolvidos do óleo quando a pressão do reservatório é diminuída durante a produção. A energia acumulada no poço deve ser suficiente para vencer as forças superficiais, a pressão hidrostática e as perdas de cargas do processo.

Devido a sua ineficácia, a recuperação primária pode deixar cerca de 70% do petróleo no reservatório (Speight, 1991). No intuito de aumentar a produção e a taxa de recuperação do óleo, um processo de recuperação suplementar torna-se necessário para garantir o fluxo do óleo. O método de elevação artificial (recuperação secundária) selecionado deve considerar as características do reservatório e a relevância de parâmetros operacionais do sistema, bem como sua viabilidade econômica.

Na recuperação secundária, a injeção de um fluido (água ou gás) é feita ao reservatório com intuito de produzir um acréscimo na pressão do reservatório de modo que o óleo possa ser deslocado e conduzido até a superfície de produção. Os métodos de recuperação secundária obtêm cerca de 50%.

3.4. Recuperação melhorada do óleo.

A quantidade de óleo recuperada pode ser aumentada pela utilização de técnicas de recuperação terciárias – conhecidas como recuperação melhorada do óleo. A taxa de recuperação do óleo nestes processos é dependente das características particulares a cada reservatório, ou seja, das propriedades das fases presentes. A viscosidade do petróleo é um importante parâmetro a ser levado em conta na recuperação de óleos pesados. De fato, reservatórios que contêm óleos com alta viscosidade quase não respondem às técnicas de

recuperação primária e secundária convencionais.

A recuperação melhorada do óleo define a quantidade adicional de óleo que pode ser economicamente recuperado em relação àquela obtida pelos métodos primários e secundários convencionais, e é frequentemente utilizada em conjunto com técnicas de recuperação secundária. Processos de recuperação melhorada utilizam efeitos térmicos, químicos e propriedades de comportamento de fases para reduzir ou eliminar as forças de capilaridade que aprisionam o óleo, para diluí-lo ou para alterar sua mobilidade.

Um dos mais antigos métodos para produção adicional de óleo faz uso da adição de solvente para extrair o óleo do meio permeável (Lake, 1989) e consiste na injeção de um fluido que dissolva ou se misture ao óleo. Dentre os fluidos utilizados encontra-se salmoura, tensoativos, polímeros, diluentes orgânicos e outros aditivos químicos. Métodos térmicos são comuns em tecnologias de produção de óleos pesados e ultraviscosos. O fornecimento de energia diminui a resistência ao fluxo através da redução da viscosidade do óleo com o aumento da temperatura. Calor pode ser fornecido ao reservatório através da injeção de vapor ou pela combustão interna do petróleo e devem garantir uma vazão de óleo economicamente viável.

A ineficiência da recuperação primária, as limitações de aplicações e o alto custo dos métodos de recuperação secundária e o consumo demorado de energia e de solventes envolvidos na recuperação terciária fazem necessários novos processos projetados especificamente para as especificidades dos óleos pesados e ultraviscosos - A tecnologia de transporte de óleos pesados envolto em um filme aquoso lubrificante tem se mostrado promissor para este fim.

3.5. Transporte lubrificado.

No cenário brasileiro, atualmente, a maioria dos reservatórios de petróleo se encontra *offshore*, sobretudo em águas profundas, acima de 1500 m. Além dos problemas mecânicos relacionados à profundidade, as baixas temperaturas no fundo do mar devem

causar aumento na viscosidade do óleo, tornando impraticável o bombeamento para superfície (Bannwart, 2001). A baixa mobilidade e a alta viscosidade dos óleos pesados tornam seu transporte extremamente dispendioso, e muitas vezes impossível.

Vários métodos têm surgido como uma via alternativa para o transporte desses óleos. Dentre os métodos propostos estão aqueles que incluem adição de calor ou diluente, formação de emulsões óleo-água e fluxo lubrificado por uma fase aquosa. Processos que requerem a adição de calor ou de diluente, em geral, se tornam muito caros e produzem resultados aquém das necessidades do fluxo de óleos com altas viscosidades. O transporte de óleo emulsificado, por sua vez, exige um vasto estudo dos aspectos coloidais e um grande dispêndio de tempo para que sua aplicação alcance o campo. A princípio, nada impede pensar-se na aplicação da tecnologia *Core flow* à elevação de óleos pesados e ultraviscosos, mesmo em situações *offshore*, sendo possível utilizar a água do mar ou mesmo a água de produção como fluido lubrificante (Vanegas Prada, 1999).

O padrão de fluxo anular de líquidos imiscíveis tendo viscosidades muito distintas em uma tubulação horizontal – conhecida como *Core Annular Flow* – prover uma atrativa via para o transporte de óleos pesados, visto que o óleo tende a ocupar o centro do tubo circundado por um fino anel de um fluido lubrificante, geralmente a água (Bannwart, 2001). O perfeito funcionamento do processo depende da estabilidade do sistema. Os mecanismos de desestabilização hidrodinâmica do escoamento anular são pautados nas contribuições das forças de capilar e de inércia (diferença entre as velocidades interfaciais dos fluidos), e manifestam-se pela deformação da interface líquido-líquido. A instabilidade capilar é consequência da tensão superficial e/ou da diferença de densidade entre os líquidos. Embora estudos experimentais mostrem que é possível obter a estabilidade hidrodinâmica do sistema (Arney *et al.*, 2001; Bannwart, 2001; Joseph *et al.*, 1997) por meio do ajuste de parâmetros de processo, a estabilidade do sistema é ainda dependente de aspectos termodinâmicos.

Apesar da suposta primeira aplicação prática de escoamentos anulares para transporte de óleos advir de 1949, menções às tecnologias de fluxo lubrificado de óleo em dutos pela adição de água são reconhecidas desde o início do século XX (Joseph, 1997). Uma das mais importante experiência comercial na utilização de escoamento anular no transporte de óleo pesado é a apresentada pela *Shell*, na Califórnia (EUA), onde as

melhores performances foram obtidas com a fase aquosa formada por uma solução aquosa de metassilicato de sódio 0,6% (Joseph, 1997).

Em seus estudos experimentais, Beretta *et al.* (1997) mostraram que uma significativa redução na perda de carga pode ser obtida em tubulações de pequenos diâmetros devido ao efeito do filme aquoso lubrificante, em comparação com as altas perdas geradas em fluxo viscoso monofásico. Porém, a quantidade de água que forma o filme aquoso deve ser a menor possível para evitar efeitos de emulsificação e gastos posteriores com processos de remoção de água do óleo.

A acumulação de óleo nas paredes é um dos principais problemas encontrados na aplicação do sistema de fluxo lubrificado – a progressiva aderência do óleo pode causar o bloqueio total da seção do tubo, inviabilizando o processo. Visser (1989) revelou a tendência do óleo em aderir-se às paredes do duto durante seus testes com óleo de 9º API em escoamento anular. Joseph (1997) concluiu que ainda quando o escoamento anular é hidrodinamicamente estável, sendo capaz de manter sua estrutura mesmo através dos diversos acidentes da linha, o óleo tende a incrustar-se nas paredes da tubulação por meio de efeitos de caráter termodinâmico e que não constam no estudo de estabilidade hidrodinâmica. Vanegas Prada (1999) constatou a inscrutação de óleo sobre as paredes da tubulação aço galvanizado através da redução de pressão do sistema e identificou como crítica as regiões de acidentes da linha. A acumulação de óleo é maior sobre superfícies de aço galvanizado que sobre superfícies de dutos modificadas através do recobrimento com uma camada de argamassa – superfícies cimentadas (Arney *et al.*, 1996). Essa acumulação é ainda maior em dutos de aço carbono.

Na busca de condições seguras de operação, uma variedade de técnicas vem sendo proposta para inibir o acúmulo de óleo nas paredes do duto. As medidas para prevenção da contaminação das paredes de dutos por óleo incluem o uso de aditivos na fase aquosa e modificações na superfície sólida. O processo de limpeza e descontaminação de superfícies envolve o emprego de calor, esforços mecânicos e substâncias químicas. O emprego de substâncias químicas, em concentrações ótimas, é preferido por minimizar a quantidade de energia térmica e mecânica utilizada e, conseqüentemente, o custo de limpeza do processo (Starkweather *et al.*, 1999).

As alternativas de manutenção de superfícies livres de óleo em sistemas de fluxo lubrificado englobam principalmente a variação da composição da fase aquosa. Dentre os diversos aditivos apresentados, o metassilicato de sódio tem se mostrado como aquele de maior aplicabilidade na composição da fase aquosa do escoamento anular (Ribeiro, 1994). O autor realizou testes com diferentes tipos de materiais e mostrou que superfícies previamente hidratadas com metassilicato de sódio previnem a contaminação da parede. O autor observou que o estado de contaminação em seções de PVC da tubulação é maior devido a este material apresentar caráter oleofílico mais acentuado que as seções retas de aço galvanizado.

Ribeiro (1994) justifica os benéficos efeitos produzidos pela presença do metassilicato de sódio através da teoria DLVO. Segundo o autor, a prevenção da acumulação de óleo na parede dos dutos testados por ele seria devida aos efeitos de repulsão da dupla camada elétrica. O metassilicato deixa a superfície com carga elétrica negativa. Por outro lado, a interface óleo-água da maioria dos óleos crus possui carga elétrica negativa devido à ionização dos de ácidos carboxílicos contidos no óleo após o contato com a fase aquosa.

A justificativa apresentada pelo autor é suportada por previsões teóricas da dupla camada elétrica. Porém, a extensão da ionização dos compostos e as distâncias entre as interfaces sólido-fase aquosa e fase aquosa-óleo, sobre as quais os efeitos do campo elétrico gerado pelas cargas se tornam importantes no sistema em discussão, necessitam de evidências de um mecanismo experimental que a suporte.

3.6. Molhabilidade.

A molhabilidade pode ser entendida como um balanço de forças estabelecido entre a superfície e as fases líquidas presentes. Este balanço de forças é descrito pela equação de Young por meio do equilíbrio entre as tensões geradas entre as interfaces (vide seção 2.7.). Sendo assim, a molhabilidade de superfícies de oleodutos depende das tensões interfaciais

que surgem do contato entre as fases. Propriedades interfaciais do petróleo não estão completamente elucidadas devido a complexidade gerada pela diversidade química das espécies que o compõe. Tensões interfaciais e ângulos de contatos em sistemas do petróleo, por exemplo, dependem não somente das especificidades do óleo e das características da fase sólida, mas também da composição da fase aquosa e do tempo de contato entre as fases (Buckley, 1994).

A molhabilidade de superfície expostas ao óleo cru está relacionada com a presença de frações que contêm alto percentual de compostos polares. As frações asfaltenos e resinas, definidas por solubilidade, destacam-se como as principais frações constituídas por componentes polares do petróleo e compreendem a maior porção de compostos interfacialmente ativos do óleo cru (Nordli, 1991), todavia, embora heterocompostos polares estejam concentrados na fração asfáltica, componentes com atividade interfacial pronunciada não são exclusivos desta fração (Buckley, 1994). Além das frações definidas por solubilidade, as frações definidas por critérios de acidez e basicidade são caracterizadas correntemente por expressiva atividade interfacial (Seifert e Howells, 1969; Rudin, 1992; Ovalles *et al.*, 1998).

Uma série de estudos tem apontado os asfaltenos como os principais responsáveis pela alteração da molhabilidade de superfície em contato com o óleo cru devido a presença de grupos funcionais polares, que podem interagir com a superfície (Kaminsky e Radke, 1997; Liu e Buckley, 1997; Buckley, 1998; Liu e Buckley, 1999), além de que esta fração é constituída por espécies moleculares com elevado potencial para formar depósitos (Buenrostro-Gonzalez *et al.*, 2002).

São diversas as evidências da forte atuação dos asfaltenos sobre a molhabilidade de superfícies. Denekas *et al.* (1959) observou, em experimentos com diferentes frações do petróleo, que a molhabilidade por óleo é produzida apenas pela fração em que foi constatada a presença de asfaltenos. Collins e Melrose (1983) e González e Middea (1987) mostraram que a forte adsorção de asfaltenos de soluções orgânicas provoca grande variação na molhabilidade. Lord e Buckley (2002) verificaram que as características do filme de asfaltenos adsorvido sobre a superfície dependem da composição do óleo cru. Enquanto que, em ensaios de adesão, Buckley e Morrow (1990) não encontraram evidências de que óleos desasfaltenizados possam provocar mudanças no comportamento

de molhabilidade de superfícies.

A ação de ácidos do petróleo sobre a molhabilidade de superfícies tem sido vastamente relatada pela literatura (Skauge *et al.*, 1999; Hoeiland *et al.*, 2001), mostrando que, em geral, óleos crus que contêm maior quantidade de grupos ácidos carboxílicos são mais susceptíveis a sujar uma superfície de aço (Ribeiro, 1994). Compostos polares ácidos podem estar contidos nas frações asfálticas e desasfaltenizadas do óleo (Kaminski *et al.*, 2000; Meredith *et al.*, 2000). Os ácidos alicíclicos (naftênicos) são os mais abundantes no óleo cru, havendo, entretanto, estruturas ácidas alifáticas e fenólicas (Acevedo *et al.*, 1999; Hoeiland *et al.*, 2001; Tomczyk *et al.*, 2001). Além disso, é provável que interações ácido-base afetem a carga superficial em ambas interfaces óleo-água e sólido-água (Cuiec, 1975; Buckley, 1994; Buckley *et al.*, 1997; Buckley e Liu, 1998). Estas interações representam um dos principais mecanismos propostos através do qual componentes do óleo cru podem alterar propriedades de molhabilidade de superfícies (Buckley *et al.*, 1998). Portanto, paralelo às investigações de frações baseadas na solubilidade, como asfaltenos, é interessante explorar frações separáveis sob critérios que denotem a presença de grupamentos funcionais nos compostos, tais como ácidos naftênicos, no intuito de revelar a habilidade destes em causar alterações na molhabilidade da superfície sólida.

O contato direto entre o óleo e a superfície é a etapa primeira do processo de alteração da molhabilidade. Este processo pode ser prevenido pela presença de um fino filme aquoso estável, restringindo o fenômeno à uma condição de pouca significância (Kaminsky e Radke, 1997). Buckley e Morrow (1990) constataram que a fração desasfaltenizada do óleo não mostra comportamento de adesão em baixo pH em reservatórios. Sua conclusão é que quando o pH é baixo, a protonação de grupos funcionais básicos do óleo (como grupos piridínicos) pode tornar a interface óleo-salmoura positivamente carregada. Se a carga superficial é negativa para o mineral (como parece ser para muitas rochas reservatórios), a interação atrativa entre as duas interfaces desestabilizará o filme aquoso que separa as fases e poderá causar sua ruptura. Por outro lado, o pH alto causará a dissociação de grupos ácidos do óleo (como ácidos carboxílicos) e a interface óleo-salmoura possuirá carga negativa e as interfaces se repeliram, estabilizando o filme.

Componentes polares do óleo cru, particularmente asfaltenos, adsorvem sobre as

superfícies de vidro, formando multicamadas e blindando os grupos polares silanol da superfície (Akhtaq *et al.*, 1997). O processo de blindagem modifica a polaridade da superfície, afetando sua molhabilidade. Além do mais, a adsorção de óleo cru sobre sílica gel ou quartzo ocorre em maior extensão na ausência de água (Daughney, 2000).

A biodegradação do óleo cru é o processo dominante na produção de ácidos carboxílicos do petróleo e esses ácidos são os principais responsáveis pela acidez do óleo (Meredith, 2000; Tomczyk *et al.*, 2001). Todavia, a existência de crus não-degradáveis com altos valores de acidez sugere a influência de outros fatores sobre o conteúdo ácido do óleo. Estes fatores estão possivelmente relacionados às propriedades da rocha-reservatório e do processo de maturação, bem como do conteúdo de enxofre. Análises FTIR e ^{13}C NMR indicaram que ácidos alifáticos se encontram em abundância e há quase uma completa ausência de ácidos carboxílicos aromáticos. Porém, parece haver uma diversidade ainda maior de tipos ácidos e é possível dizer que uma considerável fração ácida não é constituída por ácidos carboxílicos (Tomczyk *et al.*, 2001). Frações de ácidos carboxílicos isolados exibem alta atividade interfacial em pH fortemente alcalino. Material puramente fenólico é interfacialmente inativo. Misturas de tipos fenólicos e carboxílicos aparecem como carboxifenóis. Há uma correlação muito próxima entre o número ácido das várias frações obtidas e sua acidez (Seifert e Howells, 1969).

Yang *et al.* (2002) investigaram as propriedades físico-químicas de constituintes do óleo cru que governam a molhabilidade sobre a superfície de mica. Uma importante informação encontrada no trabalho de Yang *et al.* (2002) é que estabilidade de filmes aquosos está relacionada às interações ácido-base entre as interfaces óleo-salmoura e salmoura-superfície. Distribuição de carga, potencial elétrico e o sinal dos sítios carregados em ambas interfaces determinam se a interação é atrativa ou repulsiva. Forças atrativas devem causar instabilidade e possível ruptura do filme de água. O filme será estável se as forças repulsivas superarem as forças atrativas de van der Waals e a pressão capilar.

Testes de adesão têm sido conduzidos para a melhor compreensão do comportamento da molhabilidade. A adesão representa o efeito composto das forças intermoleculares entre o óleo e a superfície, do conteúdo de asfaltenos e o poder de solvência do meio, relacionada à composição do óleo. A composição do óleo e as características da superfície da tubulação determinam o grau de aderência dos óleos às

paredes do duto. Normalmente, os óleos crus que contêm maior quantidade de grupos carboxílicos são mais susceptíveis a contaminação de superfícies de aços (Ribeiro, 1994).

As forças envolvidas com as tensões entre a superfície e a fase aquosa e entre a superfície e a fase óleo atuam no sentido de desanexar a gota, por outro lado, a tensão entre a fase óleo e a fase aquosa atua para manter a superfície da gota e as forças de van der Waals são responsáveis pela aderência da gota na superfície (Rowe *et al.*, 2002). Somente quando as forças envolvendo o sólido superarem a tensão interfacial óleo-água e as forças de van der Waals a gota será removida da superfície.

É corrente que mudanças nas características superficiais de hidrofílico para hidrofóbico aumentam a tensão da interface sólido-solução aquosa. Rowe *et al.* (2002) verificou esta observação através do aumento do ângulo de contato de gotas de água sobre superfícies hidrofóbicas, como resultado do denso empacotamento causado pelo aumento do número de camadas. Os autores constataram a desanexação mais rápida da gota de óleo quando a interface óleo-solução foi carregada negativamente em alto pH. Em condições de baixo pH, para a interface positivamente carregada, condições cineticamente mais viáveis foram observadas.

A molhabilidade de superfícies é o fator chave no controle da deposição de óleo sobre a parede de tubos de vidro e de aço (Li *et al.*, 1997). Sendo assim, tornar a superfície da tubulação molhável pela fase aquosa pode evitar a deposição e garantir a estabilidade do padrão de fluxo lubrificado.

3.7. Interface sólido-líquido.

A presença ou ausência de água sobre a superfície de um sólido iônico, como aquela apresentada pelos óxidos de superfícies metálicas de alguns aços, afeta fortemente a atividade química da superfície (Morrison, 1990). Óxidos metálicos imersos em soluções aquosas adsorvem água na forma molecular ou dissociada, sendo que o último caso produz grupos OH superficiais evidenciados por espectroscopia de infravermelho, como mostra

McDonald (1958). Sob certas condições, as partículas do óxido adquirem uma carga superficial global que é fortemente dependente do pH, da força iônica, da composição da solução, da temperatura e da natureza do óxido (Blesa *et al.*, 1988). É bem conhecido que os íons H^+ e OH^- exercem a mais importante função na definição da carga superficial de óxidos de metais imersos em meio aquoso.

Johnson e Dettre (1964) observaram que quando uma gota de tridecil fosfato é colocada sobre a superfície metálica (alumínio ou aço carbono), ela espalha espontaneamente devido à força motriz criada por interações ácido-base específicas entre o ácido e a superfície. Akhlaq *et al.* (1997) verificaram que gotas de glicerol sobre superfícies de vidro expostas ao óleo cru produzem baixos ângulos de contato e justificaram seus resultados argumentando que a adsorção de asfaltenos sobre a superfície a torna menos polar devido à blindagem exercida pela camada asfáltica sobre os grupos silanóis ($=SiOH$). Esta blindagem diminui a hidrofiliabilidade da superfície, gerando ângulos de contato maiores. A superfície se torna mais hidrofílica quando imersa em água, pois moléculas de água adsorvem sobre a camada externa de asfaltenos e aumentam a polaridade da superfície. De qualquer forma, esse aumento na polaridade não alcança aquela da superfície limpa e não adsorvida, onde o grupo silanol se encontra exposto.

Sonnenschein e Cheatham (2002) estudaram os fatores que afetam a habilidade de ácidos alifáticos em proteger superfícies de alumínio e aço carbono e mostraram que superfícies pouco energéticas interagem com líquidos primeiramente através de forças de dispersão, enquanto que interações ácido-base são possíveis em superfícies com energia superficial mais alta.

Vasudevan *et al.* (2001) buscaram identificar, em seus trabalhos experimentais, critérios químicos estruturais e propriedades físico-químicas relacionadas que facilitam a adsorção de compostos possuindo nitrogênio heterocíclico e grupo hidroxil (OH^-) próximos sobre superfícies oxidadas de alumínio, ferro e titânio. Em relação aos contaminantes orgânicos possuindo grupos funcionais polares/iônicos, os autores observaram que a adsorção na interface água-sólido é, em parte, devida a interações físico-químicas entre ligantes ricos em elétrons (N-, O- e S-) presentes no contaminante e sítios metálicos deficientes em elétrons (Alumínio, ferro, silício e titânio) presentes na superfície sólida.

Vasudevan *et al.* (2001) observam ainda que para compostos orgânicos possuindo grupos amino e/ou nitrogênio heterocíclico, a adsorção sobre a interface água-silica é assumida ocorrer via troca iônica ou ligações de hidrogênio. Troca iônica pode resultar da favorável interação entre o cátion orgânico (nitrogênio protonado) e o grupo SiO^- , enquanto que o nitrogênio desprotonado e o grupo silanol ($=\text{SiOH}$) podem interagir via pontes de hidrogênio. Fortes evidências experimentais obtidas no trabalho de Vasudevan *et al.* (2001) sugerem que o grupo amino aromático e o grupo N piridínico requerem a assistência de um átomo de oxigênio vizinho (tal como no grupo hidroxil ou carboxílico) para promover significativa adsorção sobre óxidos de alumínio, ferro e titânio.

É reconhecido que a sílica e o aço inox são normalmente hidrofílicas, então comportamento similar é esperado para ambas e que o aço inox em contato com soluções de alto ou baixo pH adquire, respectivamente, carga negativa ou positiva. Estas informações são de grande importância para a avaliação da estabilidade dos filmes aquosos em sistemas óleo-solução aquosa-superfície sólida onde as forças da dupla camada elétrica possam atuar.

A molhabilidade de uma superfície é uma propriedade que retrata as características superficiais do sólido, indicando sua hidrofobicidade. A medida do ângulo de contato é o mais fácil e prático método para determinar e quantificar a molhabilidade de superfícies. Há registrado na literatura uma grande variedade de técnicas experimentais para medida de ângulo de contato (Gu, 2002), porém em todas elas o ângulo de contato é determinado através da avaliação da força de interação entre as fases. Quando a interação entre o líquido e a superfície sólida é “fraca”, a superfície mostra baixa molhabilidade e o ângulo de contato medido na fase externa ao líquido é alto. Na situação inversa, quando a interação é “forte”, a molhabilidade é alta.

O ângulo de contato pode ser estático ou dinâmico, conforme a sistema represente uma situação de equilíbrio ou não equilíbrio termodinâmico, respectivamente. Os ângulos de contato estáticos são representados pela equação de Young. Ângulos de contato dinâmicos são classificados como ângulo de avanço e ângulo de recuo, conforme a avance ou recue no sentido da fase. Se o ângulo de avanço e o ângulo de recuo são diferentes, a interface sólido-líquido é dita exibir “histerese do ângulo de contato”, definida como a diferença entre o ângulo da avanço e o ângulo de recuo (Rosen, 1989). Heterogeneidade da

superfície é uma das principais causas de histerese do ângulo contato. Nicolaiewsky (1999) acrescenta rugosidade e presença de impurezas da superfície às causas de histerese. Ângulos de avanço estão associados às áreas de baixa molhabilidade - menos interativa - e ângulos de recuo estão associados às áreas de alta molhabilidade - mais interativa (Johnson e Dettre, 1964).

Capítulo 4

MATERIAIS E MÉTODOS

A essência de um adequado trabalho experimental consiste na elaboração e planejamento de ensaios que forneçam a informação precisa a que se destina. Para a indústria do petróleo a aplicabilidade dos resultados obtidos em testes de bancada é de extrema dificuldade devido à árdua tentativa de reproduzir os sistemas reais e ao íngreme caminho a ser percorrido até o reconhecimento dos verdadeiros valores dos dados gerados.

4.1. Materiais.

Os floculantes empregados no processo de extração de asfaltenos do petróleo foram n-pentano P.A. (99,0%) e n-heptano P.A. (99,8%), adquiridos da Merck S/A e da Carlo Erba Reagent, respectivamente. Tolueno P.A. com 99,5% de pureza foi obtido da Merck S/A e utilizado na solubilização da fração asfáltênica extraída do óleo cru. No fracionamento ácido foi utilizado hidróxido de sódio P.A. obtido da Merck S/A, álcool etílico absoluto P.A. (99,5%) obtido da Lafan Química Fina Ltda. e n-hexano P.A. (99,0%) obtido da Carlo Erba Reagent. Na recuperação dos ácidos fez-se uso de ácido clorídrico P.A. (Synth) e de diclorometano P.A. (99,5%) obtido da Merck.

Cloreto de sódio P.A. (>99%), obtido da Synth, e metasilicato de sódio, obtido da Chemco, foram necessários ao preparo de soluções que constituíram a fase aquosa em medidas de ângulo de contato. N-hexano e ciclo-hexano, utilizados na validação do método experimental de medida de ângulo de contato, foram obtidos da Sigma com elevado grau de pureza (P.A.).

A Tabela 4.01 mostra algumas propriedades importantes dos solventes e floculantes empregados nas extrações.

Tabela 4.01. *Propriedades de solventes e flocculantes utilizados na extração das frações do petróleo.*

Propriedade ⁽¹⁾	n-Pentano	n-Heptano	Tolueno	DCM ⁽²⁾
Ponto de ebulição (°C)	36,07	98,43	110,62	39,75
Massa Específica (g/mL) ⁽³⁾	0,6214	0,6795	0,8623	1,3170
Constante Dielétrica	1,84 ⁽⁴⁾	1,92 ⁽⁴⁾	2,38 ⁽³⁾	8,93 ⁽³⁾
Polaridade	0,0	0,1	2,4	3,1
Tensão Superficial (dyn/cm)	15,48 ⁽³⁾	20,30 ⁽⁴⁾	28,53 ⁽⁴⁾	28,12 ⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Obtido de Honeywell Burdick & Jackson (<http://www.bandj.com/>)

⁽²⁾ Diclorometano.

⁽³⁾ Referente a 25 °C.

⁽⁴⁾ Referente a 20 °C.

O óleo cru selecionado para o estudo da molhabilidade de superfícies de oleodutos neste trabalho é oriundo da Bacia de Campos, no estado do Rio de Janeiro / Brasil. Essa escolha se deve ao fato deste óleo cru apresentar problemas de acúmulo de óleo nas paredes das tubulações durante testes realizados em sistemas de fluxo lubrificado, conforme observado por Bannwart (2002). As principais características deste petróleo constam na Tabela 4.02.

Tabela 4.02. *Características físico-químicas do óleo cru*

Propriedades do Óleo Cru ⁽¹⁾	
Densidade (kg/m ³) ⁽²⁾	925,5
Viscosidade (mPa.s) a 25 °C ⁽³⁾	741,94
Densidade API (° API)	19
Tensão Interfacial (mN/m) ⁽⁴⁾	29,05

⁽¹⁾ Dados referentes às condições do material no recebimento.

⁽²⁾ Obtido através de densímetro por imersão - faixa 0.8-1.0 g/cm³

⁽³⁾ Obtido através de reômetro rotativo Haake CV 20N (Placas paralelas) e relacionado a partir da correlação

$$\nu \text{ [mPa.s]} = 198,54 + 1583,46 \times \text{EXP}(-(T \text{ [}^\circ\text{C]}-15)/9,35)$$

⁽⁴⁾ Obtida através do método do anel. Também foram obtidas as tensões superficiais do óleo e da água, sendo os valores, respectivamente: 30,21 e 72,33 mN/m.

Os dados apresentados na Tabela 4.02 mostram que o óleo cru em questão deve ser classificado como óleo pesado, conforme definição da Agência Nacional do Petróleo (ANP, 2002), uma vez que possui densidade entre 0,92 e 1,0 g/cm³ e densidade API entre 10° e 22°. Inicialmente locada em recipiente plástico de 20 litros de capacidade, a amostra foi subdividida em porções menores em galões de 5 litros, rotuladas e guardadas ao abrigo da luz até o momento da sua utilização.

4.2. Métodos.

Na ausência de compostos modelos suficientemente adequados para representar as complexas frações que compreendem os compostos surfatantes do petróleo, neste trabalho optou-se em estudar o efeito destes compostos sobre a molhabilidade de superfícies através da sua separação do óleo cru. Assim, asfaltenos e ácidos naftênicos do petróleo foram isolados do petróleo com base na insolubilidade em n-alcenos de baixo peso molecular e no tratamento ácido base, respectivamente.

4.2.1. Extração de Asfaltenos do Petróleo.

O aparato experimental utilizado na extração dos asfaltenos do petróleo constitui-se de dois conjuntos extratores Soxhlet em série. Calor é fornecido através de mantas de aquecimento, onde a temperatura é controlada através de reostatos. A refrigeração do sistema (condensadores e extratores Soxhlet) garante a manutenção da temperatura da água na saída destes equipamentos em torno de 10° C por meio de um banho termostático modelo Haake Fisons DC3, de fabricação da OPTHERM, utilizando como serpentina de resfriamento o modelo KR-80 A da PolyScience.

O método utilizado para a extração das frações asfálticas C5I e C7I do petróleo segue o procedimento descrito pelo método IP 143/84 – *Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products* (1989). Conforme este procedimento, os asfaltenos

são precipitados com uma quantidade de 40 volumes de diluente (n-pentano ou n-heptano) por massa de óleo cru. Uma representação simplificada do método empregado é encontrada na Figura 4.01.

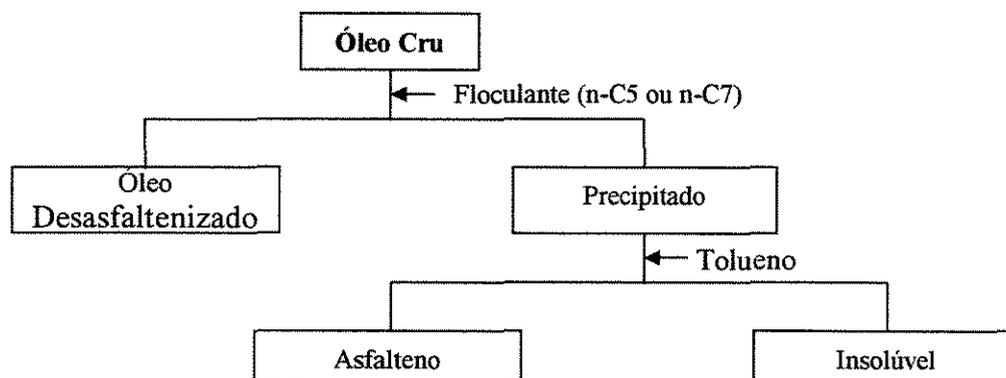


Figura 4.01. *Extração de asfaltenos do óleo cru segundo procedimento adaptado do método padrão IP143/84 (1989).*

Resumidamente, o processo de extração consiste no aquecimento sob refluxo de cerca de 20 g de óleo cru, juntamente com 800 mL de diluente, durante aproximadamente 4 horas. Após este período, o sólido precipitado é filtrado sob vácuo em papel de filtro Whatman 42 e a fase solúvel (óleo desasfaltizado) é recolhida. Os asfaltenos são extraídos do sólido, obtido na filtração, com tolueno através de aparelhagem Soxhlet durante período de tempo que permita alcançar a total limpidez da solução extratora em contato com o envelope contendo o precipitado no extrator. Os asfaltenos são isolados da solução em tolueno por eliminação do solvente em roto-evaporador sob aquecimento brando e quantificados por pesagem.

As frações do óleo solúveis no floculante, correspondentes às frações livres de asfaltenos identificadas como C5S e C7S, são submetidas a leve aquecimento para eliminação do diluente. A remoção do diluente é realizada em evaporador rotativo ou em banho-maria, com monitoramento da temperatura, até que fosse verificada a estabilização da temperatura em um valor superior à temperatura de ebulição do floculante. Asfaltenos C5I e C7I também foram extraídos do petróleo utilizando 30 e 50 volumes (mL) de floculante por grama de óleo cru, mas apenas o óleo desasfaltizado obtido com a razão 40:1 foi utilizada nas medidas de ângulo de contato.

4.2.2. Extração da Fração Ácida do Petróleo.

Ácidos naftênicos foram extraídos do óleo cru por tratamento com solução alcalina e recuperados por acidificação, seguindo procedimento adaptado do método sugerido por Hoeiland *et al.* (2001), como ilustrado na Figura 4.02. A extração dos ácidos foi realizada em um funil de separação, onde ocorreu a reação de conversão dos ácidos em seus respectivos sais. O pH foi monitorado através de pHmetro Analyser pH 300 com eletrodo de 9165BN (Orion).

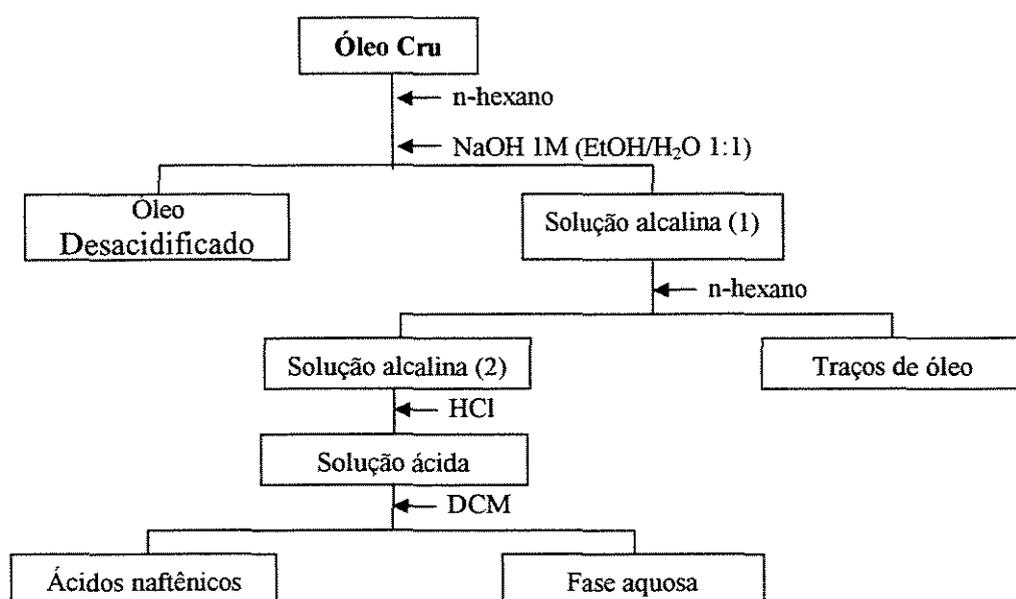


Figura 4.02. Extração de compostos ácidos do petróleo.

O procedimento consiste na mistura de cerca de 200 g de óleo cru com aproximadamente 200 mL de n-hexano e posterior extração dos ácidos com 5 lavagens da mistura com 100 mL de solução de NaOH 1M em mistura equivolútrica de etanol e água. A extração produz um sistema bifásico formado por uma fase alcalina, contendo os sais de sódio dos ácidos naftênicos, e uma fase óleo (óleo desacidificado), contendo os demais compostos não extraídos. O n-hexano e o álcool etílico agem no sentido de evitar a formação de emulsões óleo-água, o que reduziria a área de contato entre o óleo e a solução cáustica.

As fases são separadas em um funil de separação e a solução alcalina é tratada com 3 lavagens com 100 mL de n-hexano para remoção de traços de óleo presentes na fase aquosa. A

recuperação dos ácidos naftênicos é feita pela acidificação da fase alcalina, contendo os sais dos ácidos carboxílicos, com solução concentrada de ácido clorídrico (HCl) até que se alcance pH 2. Os ácidos recuperados são extraídos da solução com 5 lavagens com 100 mL de diclorometano (DCM). O solvente é eliminado em roto-evaporador sob vácuo em banho termostaticado a 50 °C e o ácido é quantificado por pesagem.

4.3. Medidas de ângulo de contato.

Neste trabalho, a molhabilidade de superfícies sólidas foi avaliada através de medidas de ângulo de contato estático, nos quais as superfícies sólidas se encontravam imersas na fase aquosa. Inicialmente a fase aquosa e a fase óleo foram postas em equilíbrio na razão de 1:4 (óleo/água) a temperatura ambiente por cinco dias para saturação mútua. Concluído o período estipulado para a saturação, as fases foram separadas em um funil de decantação.

Antes da realização das medidas, as placas metálicas com dimensões de 1,5 x 3,0 (cm²) foram submetidas a um processo de lavagem, onde foram tratadas com tolueno por 24 horas para eliminação dos resíduos oleosos e, em seguida, com n-hexano para remoção do tolueno. As placas lavadas foram secas à temperatura ambiente e armazenadas. Após a limpeza e secagem, a superfície foi equilibrada com a fase aquosa por 24 horas antes dos testes de ângulo de contato. As medidas foram feitas pela deposição de uma gota de volume determinado (40µL) da fase óleo sobre a superfície circundada pela fase aquosa. O esquema ilustrativo da disposição da gota, bem como a convenção adotada para medida do ângulo de contato (θ), é representado na Figura 4.03.

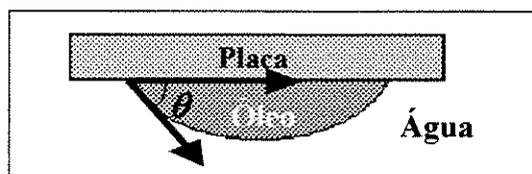


Figura 4.03. Esquema ilustrativo da disposição das fases na medida do ângulo de contato (θ) – Medida realizada internamente à gota de óleo.

Os resultados das medidas de ângulo de contato foram obtidos pela análise das imagens fotográficas da gota de óleo, projetadas sobre um anteparo fixo. O ângulo de contato foi determinado utilizando o programa Image Tool 3.0. Obteve-se três ou mais replicatas de cada medida afim da determinação do erro de medida e da avaliação das incertezas do método. A Figura 4.04 esboça o aparato experimental utilizado para obter o ângulo de contato.

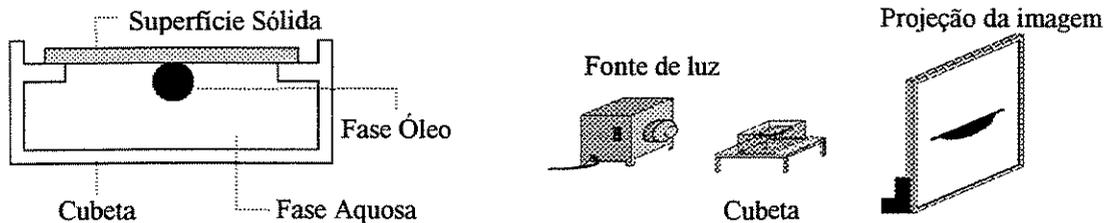


Figura 4.04. *Medida de ângulo de contato: Aparato experimental para obtenção da imagem da gota depositada sobre a superfície imersa na fase aquosa.*

Nas medidas de ângulo de contato, as fases utilizadas foram:

- **Fase óleo:** (1) Óleo cru (OCR), (2) Óleo desasfaltenizado (DAO) e (3) Óleo desacidificado (DAC). O óleo desasfaltenizado utilizado nos ensaios de ângulo de contato se refere ao óleo livre da fração insolúvel em n-pentano (C5I), ou seja, é representado pela fração solúvel C5S.
- **Fase aquosa:** (1) Água pura deionizada (Qualidade *Milli-Q*), (2) Solução aquosa de cloreto de sódio 1% (mássico) e (3) Solução aquosa de metasilicato de sódio 1 % (mássico). As fases aquosas citadas não sofreram nenhum controle de pH. Porém, o pH original foi medido.
- **Fase Sólida:** (1) Aço carbono (ACB), (2) Aço galvanizado (AGV), (3) Aço inoxidável (AIN) e (4) Vidro borossilicato (VID). As superfícies sólidas selecionadas para estudo são superfícies metálicas utilizadas na confecção de dutos para indústria do petróleo e superfície de vidro, escolhidas devido à sua utilização em linhas de transporte de processos em escala laboratorial de sistemas de fluxo anular óleo-água.

4.4. Placas recobertas com a fase óleo.

Medidas de ângulo de contato foram conduzidas sobre superfícies recobertas por uma fina camada da fase óleo, devidamente saturada na fase aquosa correspondente, sobre as quais gotículas de (20 μ L) da fase aquosa foram depositadas.

As placas recobertas foram preparadas mergulhando placas limpas dos materiais em estudo no óleo cru. A placa foi retirada imediatamente após a imersão e posta na posição vertical por um período de duas horas para remover, por gravidade, o excesso de óleo. A gota da fase aquosa foi depositada sobre a placa circundada pelo ar e o ângulo de contato medido.

A Figura 4.05 apresenta uma ilustração do procedimento experimental para medida de ângulo de contato em placas recobertas.

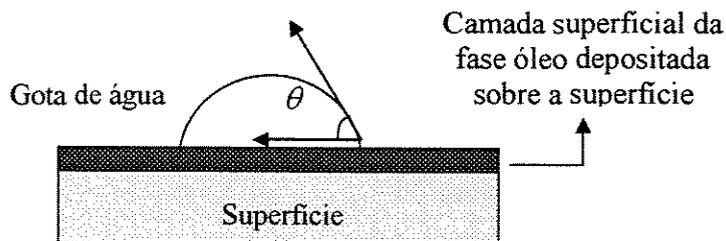


Figura 4.05. *Esquema ilustrativo para medição de ângulo de contato sobre placas recobertas.*

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÕES

O provimento e síntese de informações teóricas e experimentais sobre o espalhamento e adesão de óleos crus sobre superfícies metálicas como alicerce para a estruturação de tecnologias integradas de transporte de óleos pesados que se baseiam na formação de um filme aquoso lubrificante é de vital importância para o progresso das pesquisas envolvendo processos de recuperação e transporte destes óleos.

5.1 Introdução.

A avaliação da molhabilidade de materiais que constituem oleodutos da indústria do petróleo através da remoção de asfaltenos e ácidos naftênicos do óleo cru se mostrou uma interessante via para quantificar a afinidade destas frações pela superfície e quantificar seus efeitos sobre a inversão da molhabilidade.

5.1.1. Extração dos asfaltenos do petróleo.

A grande diversidade de moléculas que compõem a fração asfáltica no petróleo e as variadas condições que as fazem agregar para formar depósitos torna pouco segura a previsão da extensão da sua atividade superficial – ao contrário dos surfatantes convencionais, que possuem todas as moléculas idênticas, o caráter surfatante dos asfaltenos não podem ser avaliados através dos métodos tradicionais fundamentados na estrutura molecular. Contudo, inúmeros trabalhos evidenciam as propriedades surfatantes dos asfaltenos, seja em solução com solvente orgânico (Acevedo *et al.*, 1997; Andersen e Christensen, 2000; Loh *et al.*, 1999, Mohamed *et al.*, 1999; Rogel *et al.*, 2000; Rogel, 2002; Roux, 2001;), seja no óleo cru

(Carbognani *et al*, 1999; Collins e Melrose, 1983; Denekas *et al*, 1959).

As quantidades de asfaltenos obtidas por extração com solvente constam na Tabela 5.01. Os resultados mostram que a quantidade de asfalto precipitado com n-pentano é consideravelmente maior que aquela obtida com n-heptano, em concordância com as previsões feitas e com os dados disponíveis na literatura (Speight, 1991; Ramos, 2001).

Tabela 5.01. *Quantidade de asfaltenos extraída do óleo cru através da precipitação com solvente apolar (n-pentano e n-heptano).*

Quantidade de floculante (mL/g de óleo cru)	Quantidade de asfalto (% mássica)	
	C5I	C7I
30	8,8 ± 0,3	2,8 ± 0,2
40	8,5 ± 0,3	3,3 ± 0,2
50	9,7 ± 0,3	3,1 ± 0,2

Uma diferença de aproximadamente seis pontos percentuais é observada entre as quantidades das frações C5I (média de 9,0%) e C7I (média de 3,1%). Este resultado mostra que a quantidade de asfaltenos precipitado diminui com o aumento da cadeia do n-alceno empregado na floculação e é condizente com informações da literatura (Speight, 1991; Mohamed *et al.*, 1999 e Speight, 1999). Porém, além da diferença quantitativa entre as frações asfálticas precipitadas com n-pentano e n-heptano, a natureza destas frações deve diferir consideravelmente. Ramos (2001) concluiu que os asfaltenos C5I são constituídos por moléculas de menor massa molar comparado aos asfaltenos C7I. De fato, é previsto que exista notável distinção na polaridade e na massa molecular entre frações C5I e C7I. Estas duas propriedades devem influenciar o grau de agregação dos asfaltenos. Daí, espera-se que a atividade interfacial dessas duas frações seja, de algum modo, distinta.

A explicação para essa diferença qualitativa está na própria definição de resinas, que se baseia na solubilização desta fração no floculante empregado e está condicionado à natureza das moléculas constituintes do óleo. Parte dos asfaltenos insolúveis em n-pentano (C5I) é solúvel em n-heptano e integra-se ao conteúdo das resinas presente na fração solúvel (C7S). Como há uma grande variedade de moléculas do tipo resina, uma variação na distribuição destas diferentes moléculas no óleo desasfaltenizado produzirá impactos sobre propriedades como a molhabilidade e a tensão interfacial do DAO.

5.1.2. Extração dos Ácidos Naftênicos do Petróleo.

O volume de n-hexano adicionado (200 mL), que equivale a cerca de 1 mL de n-hexano / grama de óleo, não provoca precipitação de asfaltenos, segundo verificação visual. O teste visual para avaliação da presença de precipitado com a adição do n-hexano consistiu na deposição de pequena quantidade da mistura óleo-floculante na razão 1:1 (massa/volume) sobre papel de filtro absorvente. O óleo se espalhou sobre o papel e uma fotografia ampliada foi gerada e avaliada em um microscópio ótico. Como o óleo manteve-se uniformemente disperso sobre o papel, foi possível verificar a ausência de partículas sólidas quaisquer.

Como a quantidade de asfaleno precipitada por n-hexano é maior que a quantidade precipitada por n-heptano, porém menor que a precipitada por n-pentano (Speight, 1999), uma confirmação mais precisa pode ser feita através da curva de solubilização dos asfaltenos em n-hexano, mas pode ser prevista pela interpolação das curvas do n-pentano e do n-heptano. A deposição de asfaltenos acarretaria significativas modificações na polidispersidade do meio e, com isso, tornaria menos fiel a quantificação dos compostos ácidos extraídos.

A extração ácida produz um total de 0,94 g de ácidos naftênicos por amostra de petróleo. Esta quantidade representa 4,82 miligramas de ácido por grama de óleo cru e equivale a 0,48% (mássico) de ácido no óleo. Standal *et al.* (1999) apresentam dados referentes à quantidade de ácidos naftênicos extraídos de três diferentes óleos crus situados entre 1,7 e 8,7 miligrama de ácido por grama de óleo cru, faixa que inclui os valores relatados neste estudo.

5.2. Validação do método de medida de ângulo de contato.

O método de medida utilizado neste trabalho foi testado através de ensaios de ângulo de contato de uma fase aquosa (água deionizada) sobre uma superfície de PVC imersa numa fase orgânica (n-hexano ou ciclohexano) em substituição a sistemas óleo-água-aço, cujo dados experimentais de ângulo de contato são escassos. Um esquema simplificado do arranjo experimental está esboçado na Figura 5.02.

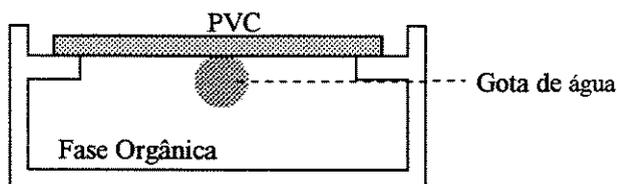


Figura 5.01. Esquema de medida experimental do ângulo de contato no sistema água / n-hexano (ciclo-hexano) / PVC.

Os resultados dos ensaios constam na Tabela 5.02. A tabela mostra que o erro produzido pelo método proposto é inferior a 14% em relação aos resultados de Erbil (1994). Além disso, a incerteza associada à medida é de 5-6° (3 replicatas), valor relativamente baixo para as condições experimentais e complexidade das fases, quando comparado aos métodos automáticos de obtenção de ângulo de contato.

Tabela 5.02. Dados de ângulo de contato para validação do método de medida: Comparação entre valores experimentais e dados obtidos na literatura (Erbil, 1994).

N-Hexano	
Dados Experimentais (graus)	119 ± 6
Dados da Literatura (Erbil, 1994) (graus)	134,1 ± 0,8
Desvio (%)	11
Ciclo-Hexano	
Dados Experimentais (graus)	120 ± 5
Dados da Literatura (Erbil, 1994) (graus)	139,9 ± 1,5
Desvio (%)	14

5.3. Avaliação da molhabilidade através de medidas de ângulo de contato.

A molhabilidade das superfícies em estudo é avaliada com base nos valores de ângulo

de contato obtidos. A indicação do grau de molhabilidade das superfícies pela fase óleo se refere aos seguintes limites hipotéticos, estabelecidos a partir de dados apresentados na literatura e do nosso senso:

- ☉ Molhabilidade Alta: 0-70 °
- ☉ Molhabilidade intermediária: 70-110°
- ☉ Molhabilidade Baixa: 110-180 °

Os resultados apresentados neste capítulo são provenientes de ensaios de ângulo de contato¹ medido internamente à gota da fase óleo, conforme Figura 4.03. Desta forma, o aumento do ângulo de contato medido representa diminuição da molhabilidade da superfície pelo óleo, ou, de outra forma, maior molhabilidade da superfície pela fase aquosa. Exemplos destes comportamentos são ilustrados na Figura 5.02.

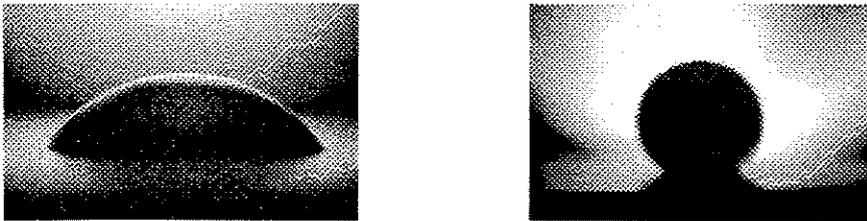


Figura 5.02. *Fotografias obtidas de sistemas óleo/água/superfície sólida em estudo.*

5.3.1 Medidas de ângulo de contato com o óleo cru

As Figuras 5.03 – 5.05 trazem os dados obtidos em testes com o óleo cru original para medidas de ângulo de contato em água e nas soluções aquosas de metassilicato de sódio e de cloreto de sódio a 1% mássico.

A Figura 5.03 mostra que o óleo cru apresenta baixos valores de ângulo de contato (entre 24° e 31°) sobre as superfícies dos aços carbono, galvanizado e inox, para medidas em água deionizada, o que induz à grande molhabilidade destas superfícies por óleo. Sobre as

¹ Erro experimental: $\pm 6^\circ$.

mesmas condições, a superfície de vidro borossilicato mostrou um ângulo consideravelmente maior ($\sim 75^\circ$).

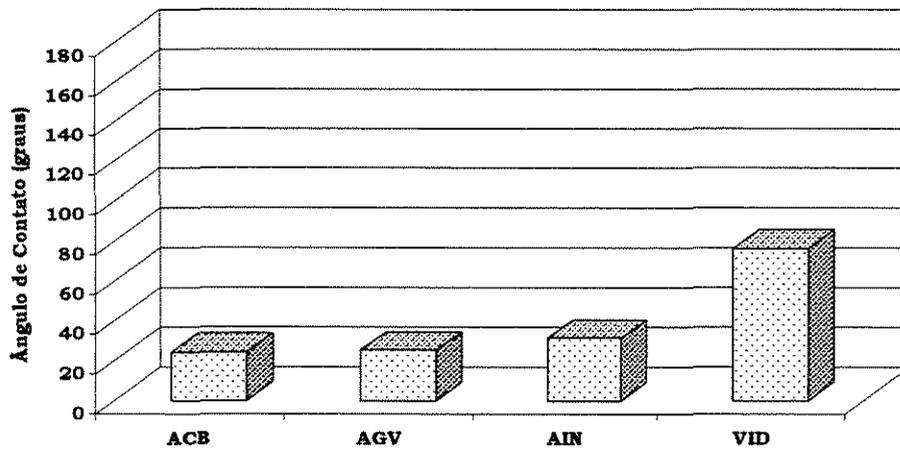


Figura 5.03. Molhabilidade de superfícies pelo óleo cru em água deionizada representada por medidas de ângulo de contato.

Resultados de medidas realizadas em solução aquosa de metassilicato de sódio 1% (em massa) são mostrados na Figura 5.04. Os dados mostram que para a presença de metassilicato na fase aquosa gera ângulos de contato maiores que 120° , exceto para o aço inox, que mostra ângulo em torno de 70° .

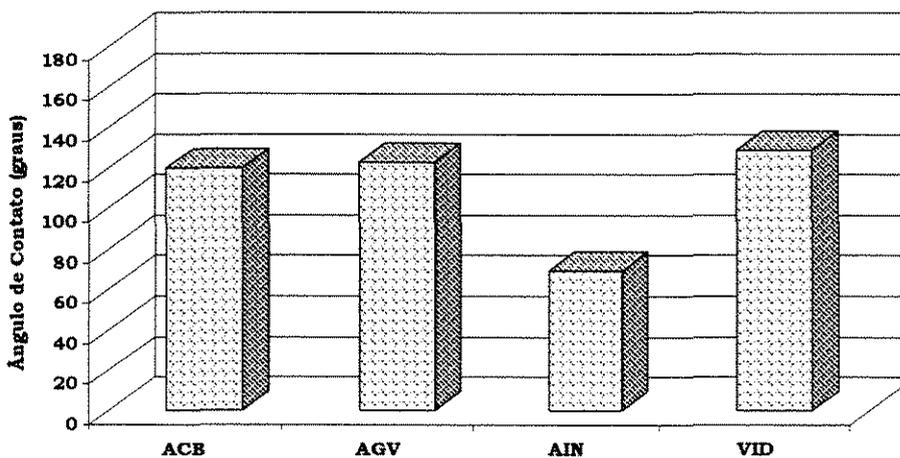


Figura 5.04. Molhabilidade de superfícies pelo óleo cru em solução aquosa de metassilicato de sódio representada por medidas de ângulo de contato.

A Figura 5.05 mostra que, para superfícies imersas em solução de cloreto de sódio, o óleo cru apresenta valores de ângulo de contato quase sempre superiores a 120°. Exceção é vista para a superfície de aço galvanizado, onde o ângulo é inferior a 70°.

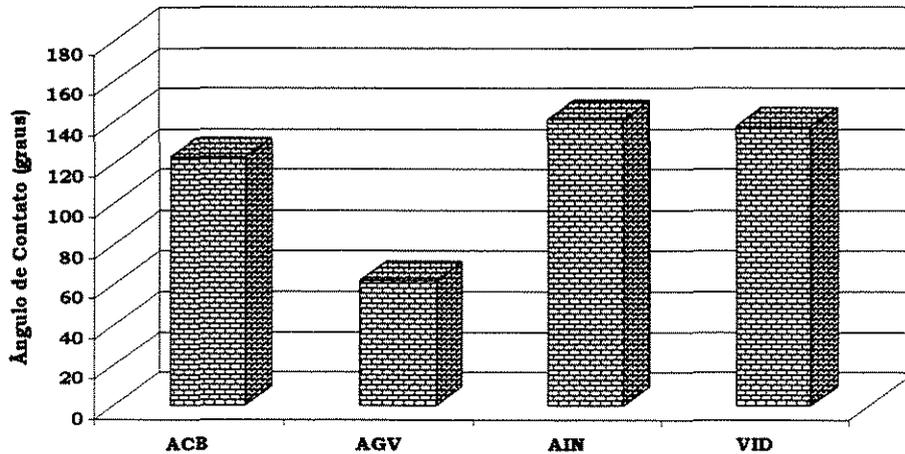


Figura 5.05. Molhabilidade de superfícies pelo óleo cru em solução aquosa de cloreto de sódio representada por medidas de ângulo de contato.

Ainda na Figura 5.04, pode-se notar que o ângulo de contato do óleo cru sobre a superfície de aço inox em NaCl 1% é aproximadamente duas vezes maior que o ângulo de contato para as mesmas fases óleo e sólida em solução de metassilicato de sódio. O que induz a influência distinta dos dois sais sobre a molhabilidade da superfície, e, neste caso, o íon monovalente mostra-se mais efetivo na inibição da molhabilidade por óleo.

As superfícies de aço carbono e aço galvanizado apresentam molhabilidade semelhantes, tanto na água quanto na solução de metassilicato de sódio. A superfície de aço inox apresenta ângulo de contato na água semelhantes aos ângulos das superfícies de aço carbono e aço galvanizado, porém, em solução de metassilicato, o óleo produz ângulo de contato em aço inox muito menor que os outros aços. A superfície de vidro, por sua vez, apresenta em água ângulo maior que os dos aços, mas, em solução de metassilicato de sódio, os ângulos são comparáveis aos dos aços carbono e galvanizado e maior que o ângulo medido sobre aço inox.

A modificação no ângulo de contato provocado pela adição de 1% de metassilicato de sódio no sentido de diminuir a molhabilidade da superfície pelo óleo é notada em maior grau

para o aço carbono e galvanizado, onde se pode verificar variações de cerca de 100° no ângulo de contato com a modificação da fase aquosa. Esse efeito é muito menor para a superfície de vidro, onde a variação gira em torno de 50° . A superfície de aço inox é onde se verifica menor efeito do metassilicato de sódio sobre o espalhamento da gota de óleo da superfície – a mudança no ângulo de contato é de apenas 38° .

5.3.2 Medidas de ângulo de contato com o óleo desasfaltizado

Como descrito anteriormente no Capítulo 4, o DAO referido neste ensaio representa a fração do óleo cru livre de asfaltenos C5I, ou seja, equivale a fração solúvel C5S. A fração insolúvel em n-pentano foi escolhida por se encontrar em maior proporção no óleo cru que a fração insolúvel em n-heptano.

As Figuras 5.06 – 5.08 mostram os resultados das medidas de ângulo de contato ensaios com óleo livre de asfaltenos. A Figura 5.06 e a Figura 5.07 mostram ângulos de contato altos ($> 150^\circ$) e semelhantes graus de molhabilidade para as diferentes superfícies frente ao óleo desasfaltizado.

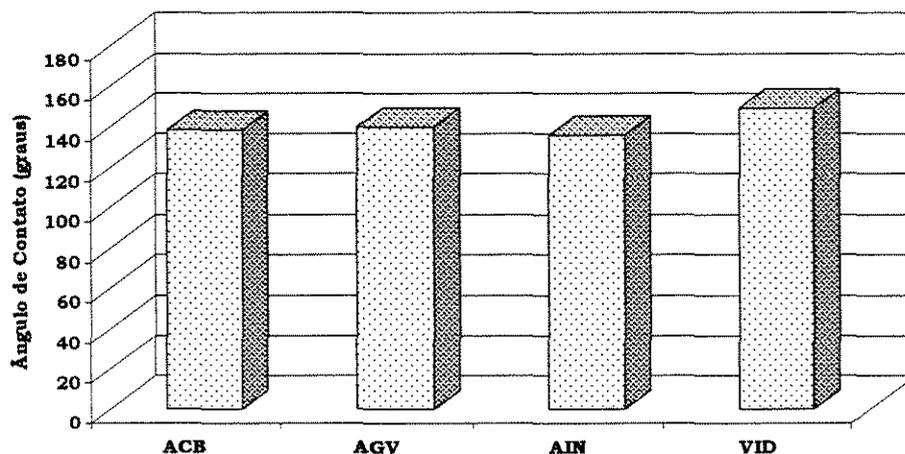


Figura 5.06. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desasfaltizado em água deionizada representada por medidas de ângulo de contato.

Na água e na solução de metassilicato de sódio, os ângulos de contato são elevados

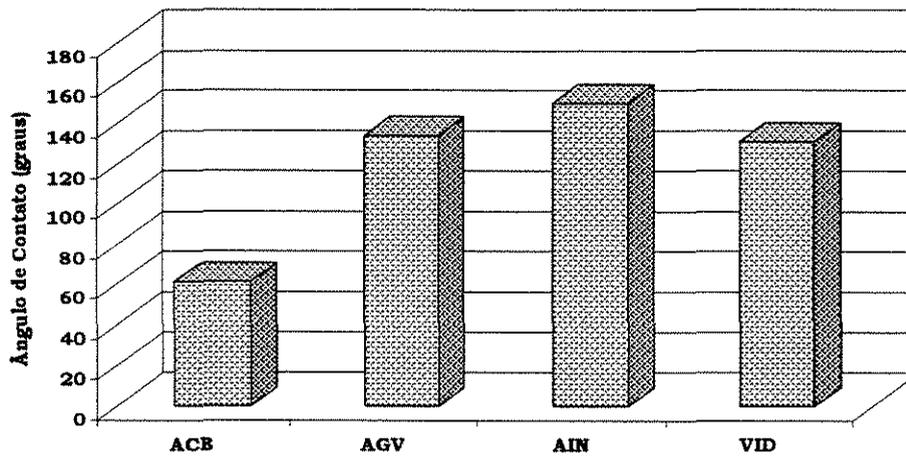


Figura 5.08. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desasfaltenizado em solução aquosa de cloreto de sódio representada por medidas de ângulo de contato.

5.3.3 Medidas de ângulo de contato com o óleo desacidificado

Os resultados dos testes de ângulo de contato medido com óleo livre de ácidos naftênicos são apresentados nas figuras 5.09 a 5.11. Conforme ilustrado nas Figura 5.09, Figura 5.10 e Figura 5.11, as superfícies em estudo apresentam comportamento de molhabilidade bastante distintos frente ao óleo desacidificado, quando as medidas são realizadas em água, porém muito próximos nas medidas em solução de metassilicato de sódio e de cloreto de sódio.

O óleo desacidificado produz valores de ângulos de contato em diversos níveis, em água. O ângulo em água é baixo para o aço carbono (em torno de 50 °), intermediário para o aço galvanizado (cerca de 100 °) e para o vidro (cerca de 110 °) e alto para o aço inox (em torno de 140 °). Na solução de metassilicato de sódio, o comportamento de molhabilidade é bastante semelhante para todas as superfícies e se caracteriza por altos ângulos (> 130 °), o que representa baixa molhabilidade pelo óleo desacidificado.

O ângulo de contato medido sobre a superfície de aço carbono passa de baixo valor (~50 °) em água ao alto valor de 135 ° quando utiliza-se metassilicato, e, embora certo aumento seja notado para as outras superfícies, deve ser levado em conta que esta variação no ângulo de contato para o aço carbono equivale a uma mudança de cerca de 85 ° no ângulo de contato, o

que significa uma drástica modificação no comportamento de molhabilidade da superfície.

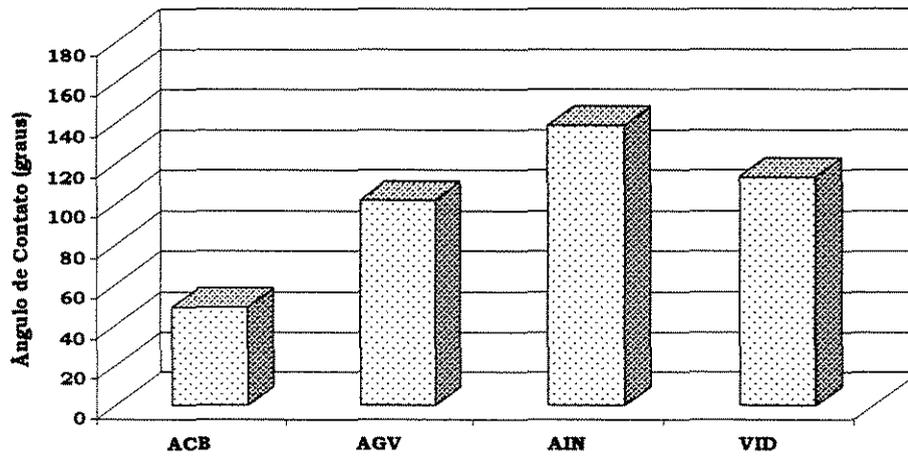


Figura 5.09. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desacidificado em água deionizada representada por medidas de ângulo de contato.

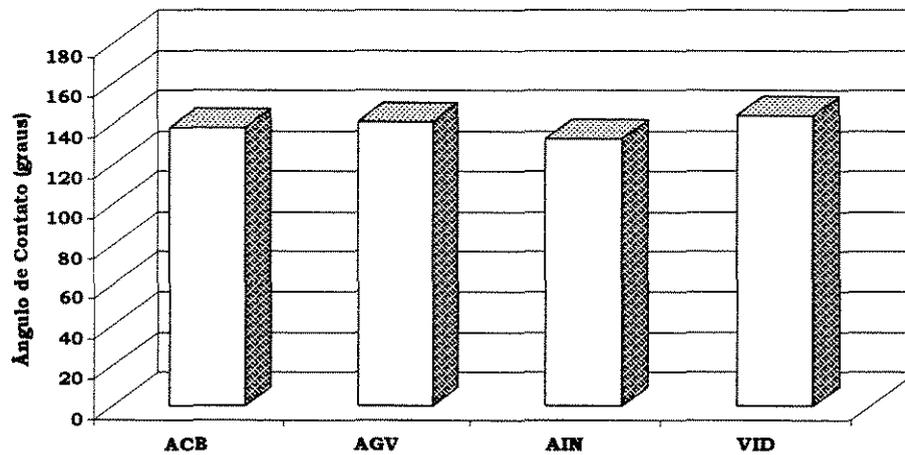


Figura 5.10. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desacidificado em solução aquosa de metassilicato de sódio representada por medidas de ângulo de contato.

Altos valores para o ângulo de contato ($> 140^\circ$) foram também verificados nos ensaios em solução aquosa de cloreto de sódio 1%, mostrando que no caso do DAC a presença que qualquer dos sais provocam redução na afinidade das superfícies pelo óleo.

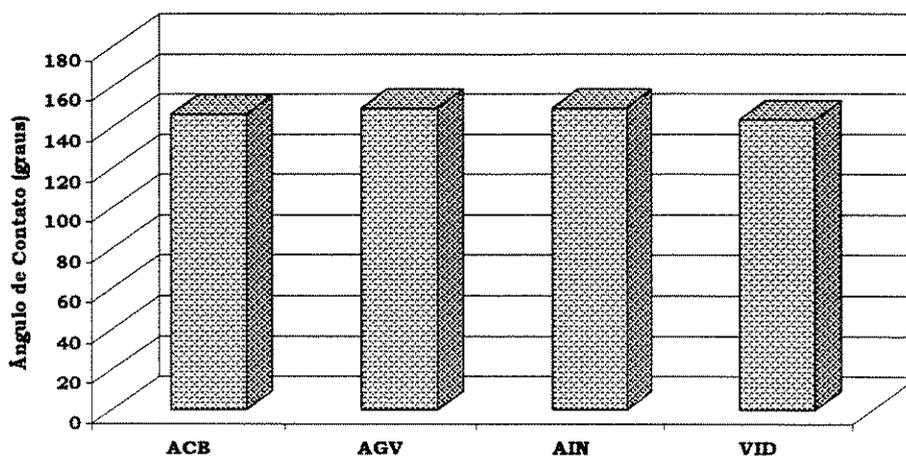


Figura 5.11. Molhabilidade de superfícies pelo óleo desacidificado em solução aquosa de cloreto de sódio representada por medidas de ângulo de contato.

Uma vez extraídos os asfaltenos, o óleo livre desta fração possui uma série de compostos, mas espera-se apenas das resinas uma atividade interfacial mensurável. Esta atividade não parece suficiente para garantir a inversão da molhabilidade da superfície de molhável por água para molhável por óleo, o que condiz com os inúmeros trabalhos da literatura que caracterizam as resinas como uma fração do óleo cru cuja extensão das propriedades interfaciais é menor que a dos asfaltenos.

Os ácidos naftênicos estão presentes no óleo cru em menor percentual em relação aos asfaltenos, mas sua ação sobre a molhabilidade é claramente notada. A fração do óleo cru livre dos ácidos contém apreciável quantidade de asfaltenos precipitado com n-pentano (cerca de 10%), além de outras frações menos polares. Desta forma, interações entre regiões polares sobre as superfícies e grupamentos polares asfaltênicos é possível e alteração na molhabilidade pôde ser observada.

5.4. Propriedades da fase aquosa influenciando o ângulo de contato.

Fatores como a natureza do sal e o pH foram utilizados para fornecer novos

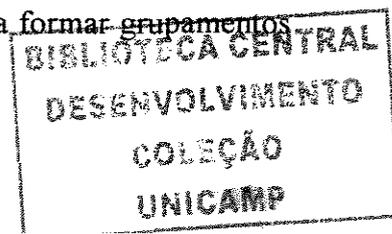
parâmetros para compreensão dos efeitos das propriedades da fase aquosa sobre o espalhamento do óleo sobre as superfícies sólidas. Soluções de hidróxido de sódio foram escolhidas para reproduzir o caráter básico da solução de metassilicato 1%. Os valores de pH e concentração da fase aquosa constam na Tabela 5.03.

O contato do óleo cru e do óleo desasfaltenizado com a solução de NaOH 1% (pH 12,5) impossibilitou a formação de gotas, impedindo a realização dos ensaios nestes sistemas. O óleo desacidificado, por outro lado, não exibiu nenhum problema de formação de gota em solução de NaOH 1%, embora tenha apresentado aderência praticamente nula sobre a superfície de aço inox, indicando um ângulo de contato próximo de 180 ° - desanexação imediata da gota.

Tabela 5.03. *Concentração e pH das diferentes fases aquosas utilizadas como meio circundante nos experimentos de ângulos de contato.*

Fase Aquosa	Concentração (% mássica)	pH
Água	-	5,5 ± 0,2
Solução de metassilicato de sódio	1	12,0 ± 0,2
Solução de cloreto de sódio	1	5,5 ± 0,2
Solução de hidróxido de sódio	1	12,5 ± 0,2
Solução de hidróxido de sódio	0,1	11,5 ± 0,2
Solução de hidróxido de sódio	0,04	11,0 ± 0,2

Como o óleo desasfaltenizado apresentou problema semelhante ao do óleo cru em termos de formação de gotas quando imerso na solução de hidróxido, pode-se concluir que os efeitos interfaciais observados não estão necessariamente ligados unicamente à presença de asfaltenos. Ao contrário, uma vez que o óleo livre de ácidos naftênicos não apresenta os problemas de formação de gota, é plausível pensar que os compostos ácidos do óleo cru interagem com o hidróxido aquoso, formando compostos com maior atividade interfacial, que tenderia a manter a gota intacta. De fato, Fang *et al.* (2001) concluíram que em meio alcalino os componentes ácidos do petróleo tendem a reagir com o álcali para formar grupamentos carboxílicos ionizados que podem reduzir a tensão interfacial.



As Figuras 5.12 e 5.13 apresentam dados de ângulo de contato comparativos dos efeitos da solução de hidróxido de sódio e de metassilicato de sódio sobre as superfícies de aço inoxidável e de aço galvanizado.

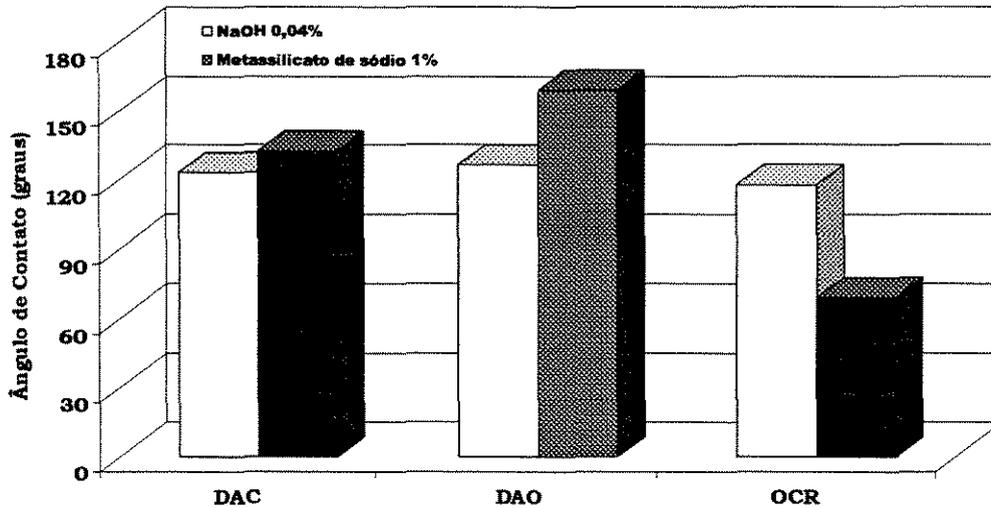


Figura 5.12. Molhabilidade de superfície de aço inoxidável imersa em solução de NaOH e de metassilicato de sódio.

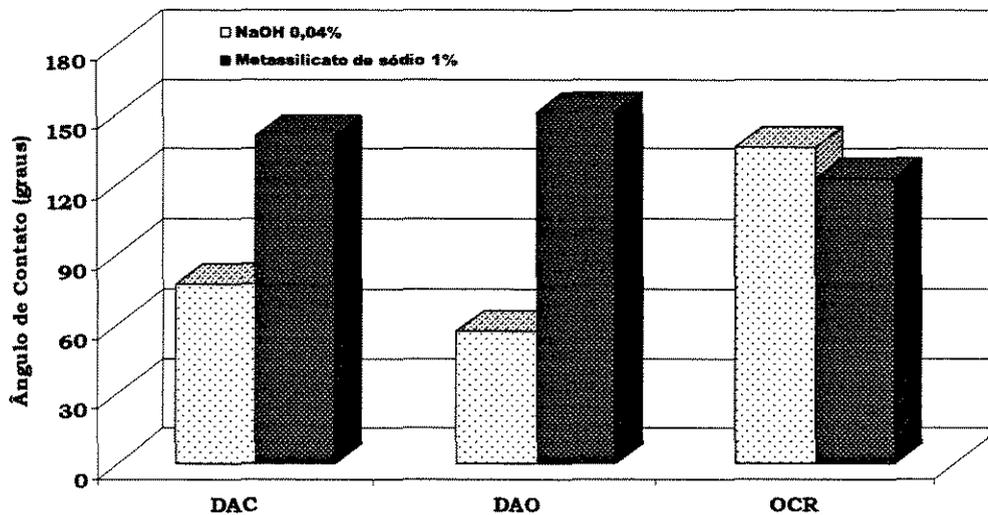


Figura 5.13. Molhabilidade de superfície de aço galvanizado imersa em solução de NaOH e de metassilicato de sódio.

A Figura 5.12 mostra que há uma aparente distinção entre os dados obtidos em ensaios com solução aquosa de metassilicato de sódio 1% (pH 12) e os dados obtidos com solução de aquosa de hidróxido de sódio 0,04% (pH 11). Os ângulos de contato obtidos para o aço inox são sempre maiores que 120° , exceto aquele obtido do ensaio com óleo cru em solução de metassilicato, onde o ângulo é aproximadamente 70° . Este fato revela que a ação do metassilicato de sódio como agente inibitor não está diretamente ligado ao pH.

Análise semelhante para a superfície de aço galvanizado é apresentada na Figura 5.13 e mostra que o metassilicato de sódio produz ângulos de contato sempre superiores a 120° . Em solução de hidróxido foram encontrados ângulos baixo, intermediário e alto, exibindo diferentes níveis de molhabilidade conforme a composição da fase óleo.

São apresentadas a seguir as medidas de ângulo de contato realizadas com a fase aquosa a diferentes valores de pH para a superfícies de aço galvanizado.

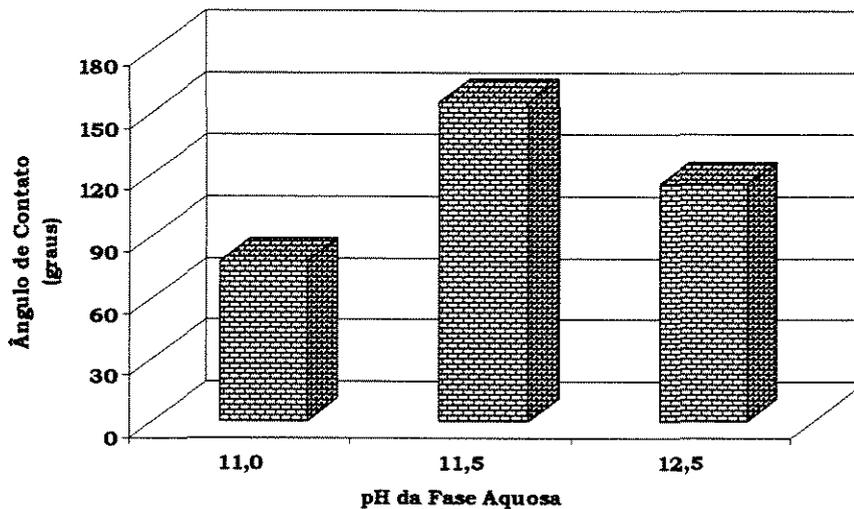


Figura 5.14. *Ângulos de contato para o óleo desacidificado sobre superfície de aço galvanizado em meio alcalino (NaOH) em três diferentes valores de pH.*

A Figura 5.14 traz alguns valores de ângulo de contato obtidos para o óleo desacidificado sobre aço galvanizado imerso em solução de hidróxido a diferentes pHs. Os valores não seguem nenhuma tendência previsível e mesmo para valores muito próximos de pH (variação de 1,5 unidades), os valores de ângulo de contato oscilam numa amplitude aproximada de 70° . Os dados sugerem a existência de um valor ótimo de pH no qual o ângulo

de contato seja máximo, fixada todas as outras condições, e este valor ótimo deve difere com as características das fases utilizadas. Este resultado confirma que a ação provocada pela presença de metassilicato de sódio na fase aquosa sobre o ângulo de contato não é devida apenas ao caráter básico de sua solução, mas que propriedades particulares de cada uma das soluções permitiriam o surgimento de forças interativas distintas entre a fase óleo e a superfície sólida.

5.5. Ensaio com placas recobertas.

Medidas de ângulo de contato foram realizadas sobre superfícies recobertas com as três fases óleo em questão. Gotas de água e de solução de metassilicato de sódio 1% foram depositadas sobre a superfície, tendo o ar como meio circundante. Os ângulos de contato apresentados se referem aos ângulos medidos internamente à gota de água e, desta forma, indicam quão extenso é o deslocamento do óleo, de modo que baixos ângulos representam grande deslocamento e altos ângulos representam pequeno deslocamento.

A Figura 5.15, particularmente, mostra ângulos de contato para superfícies não recobertas, ou seja, placas onde o ângulo de contato foi avaliado pela deposição da gota da fase aquosa diretamente na superfície da placa-teste. O resultado é uma medida da hidrofiliicidade relativa entre as superfícies. Nesse sentido, a superfície de vidro apresenta maior caráter hidrofílico dentre todas, enquanto a superfície de aço galvanizado apresenta o maior caráter hidrofóbico – o que está explícito nos ensaios com água. As medidas realizadas com metassilicato de sódio seguem a mesma tendência, porém apenas pequena variação é observada no ângulo de contato entre as superfícies.

Certamente, o processo prévio de limpeza ao qual a superfície foi submetida não a torna isenta de contaminantes mais fortemente aderidas. Estas impurezas, por não estarem uniformemente distribuídas sobre as superfícies, causam grande variação no ângulo de contato medido em relação à placa completamente limpa - que não faz parte dos interesses deste trabalho por não representarem a situação presenciada nas tubulações de escoamento de petróleo, onde a total remoção de contaminantes da superfície é indispensável.

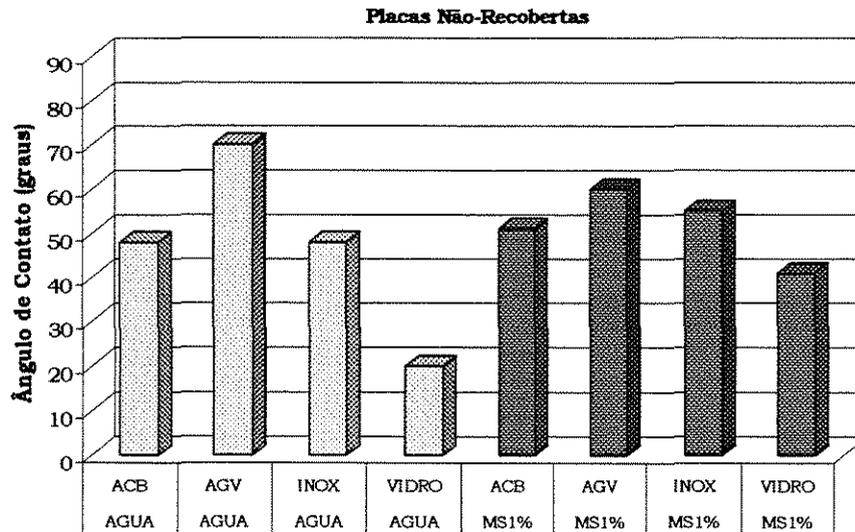


Figura 5.15. Ângulos de contato medidos sobre placas de aço carbono, aço galvanizado, aço inoxidável e vidro borossilicato sem recobrimento.

Figura 5.16, Figura 5.17 e Figura 5.18 apresentam, respectivamente, os resultados obtidos para os ensaios com superfícies recobertas com óleo cru, óleo desasfaltizado e óleo desacidificado, em ensaios realizados em solução de metassilicato e em água deionizada.

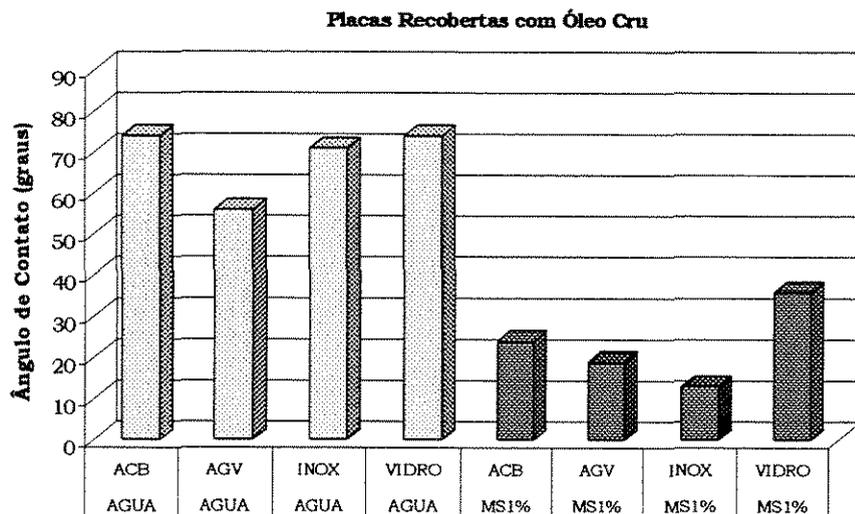


Figura 5.16. Ângulos de contato medidos sobre placas de aço carbono, aço galvanizado, aço inoxidável e vidro borossilicato recobertas com óleo cru.

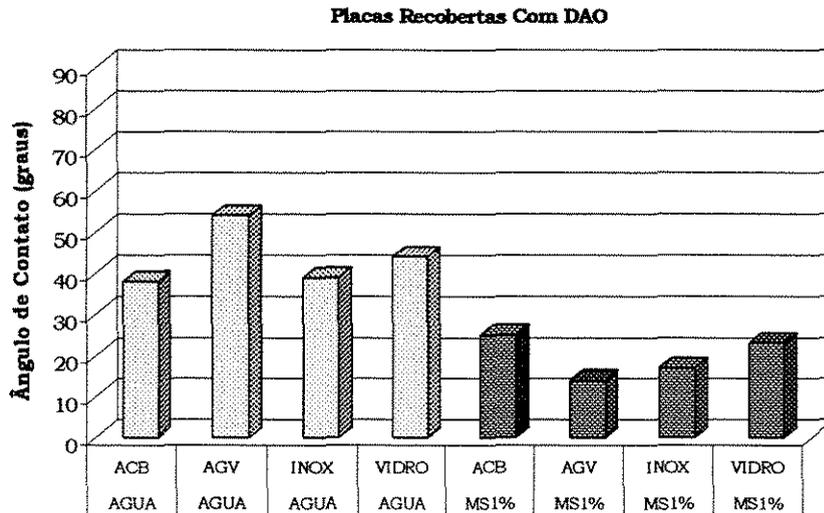


Figura 5.17. Ângulos de contato medidos sobre placas de aço carbono, aço galvanizado, aço inoxidável e vidro borossilicato recobertas com óleo desasfaltenizado.

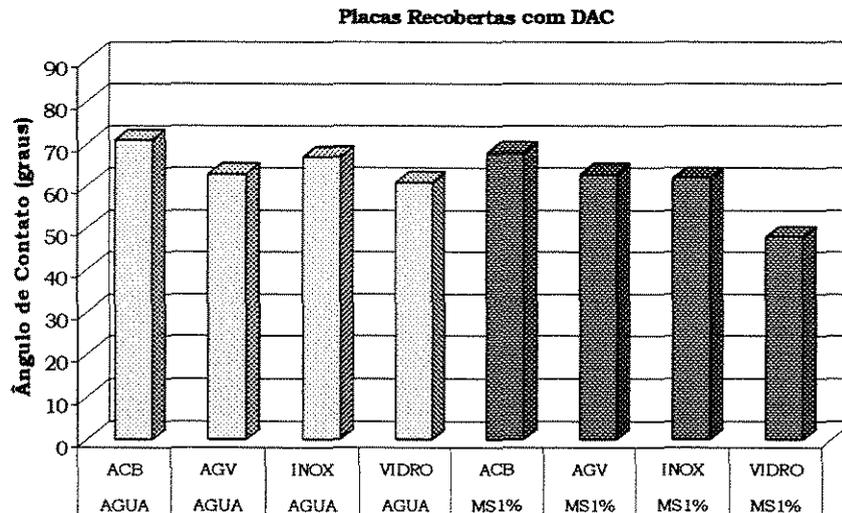


Figura 5.18. Ângulos de contato medidos sobre placas de aço carbono, aço galvanizado, aço inoxidável e vidro borossilicato recobertas com óleo desacidificado.

Superfícies recobertas com óleo cru exibem valores intermediários de ângulos de contato (próximo de 70 °) para a água e ângulos de contato baixos (< 40 °) para a solução

aquosa de metassilicato de sódio, o que reforça a idéia de que a solução de metassilicato possui maior capacidade em remover o óleo do contato com a superfície sólida que a água.

Os ângulos observados em placas recobertas com DAO são menores que os observados em placas recobertas com óleo. O comportamento de espalhamento exibido pela solução de metassilicato de sódio sobre o sólido recoberto é bastante, sendo assim, os dados nos levam a crer que a ausência de asfaltenos facilita a remoção do óleo cru da superfície imersa em água, mas parece ter pouca influência sobre a eficiência do metassilicato de sódio nesta função.

Placas recobertas com DAC apresentam ângulos de contato muito próximos em medidas com água e com solução de metassilicato. O comportamento da água depositada sobre as placas cobertas se situa entre aquele obtido com placas recobertas com óleo cru e aquele obtido com placas recobertas com DAO. Para gotas da solução metassilicato de sódio, porém, os ângulos são consideravelmente maiores (em cerca de 40 °) que para o caso do óleo cru e do DAO e se aproxima bastante dos ângulos obtidos com placas sem o recobrimento da fase óleo.

Há uma nítida modificação na condição de espalhamento da fase aquosa sobre as superfícies sólidas após a deposição de fina camada da fase óleo. Esta modificação é sentida em maior grau nos ensaios com a solução de metassilicato de sódio, com a qual o aumento do espalhamento é mais acentuado. A presença da camada de óleo modifica o caráter das interações sólido-líquido, de modo a transformar ângulos de contato antes visivelmente distintos sobre cada uma das superfícies sem recobrimentos, sobretudo para a água, em ângulos muito semelhantes quando do recobrimento com a fase óleo.

O metassilicato apresenta melhor espalhamento que a água para todas as superfícies recobertas. No entanto, a ausência de ácidos naftênicos na camada superficial de óleo dificulta o espalhamento. Ou seja, a ausência de ácidos na camada de óleo torna a superfície mais hidrofóbica que a ausência dos asfaltenos, além do mais, a remoção da camada de óleo desacidificado com metassilicato aquoso é mais difícil.

A presença conjunta de asfaltenos e ácidos, ou unicamente a presença de asfaltenos, se mostra responsável pelo aumento da facilidade de remoção (em termos de deslocamento) do óleo da superfície. Esta observação conduz à dois aspectos da molhabilidade das superfícies por óleo. Primeiro, a presença de ácidos naftênicos juntamente com asfaltenos ou na ausência

deles reduz a molhabilidade da superfície pela fase óleo frente à solução de metassilicato de sódio, enquanto que na ausência destes ácidos a ação do metassilicato de sódio aquoso é comparável a atuação da água pura utilizada. Segundo, aspectos viscosos devem está envolvidos.

5.6. Considerações finais

Os resultados de ângulo de contato mostram que a redução da molhabilidade por óleo cru para as superfícies de aço carbono e de aço galvanizado pode ser alcançada com utilização de solução aquosa de metassilicato de sódio 1% (massa). Para a superfície de inox, uma inversão no comportamento de molhável por óleo para molhável por água não pode ser conseguida apenas com a utilização de metassilicato, mas sim por ação de uma solução de cloreto de sódio na mesma concentração do metassilicato. O principal aspecto a ser considerado na atuação do metassilicato sódio e do cloreto de sódio como inibidor da adesão do óleo sobre as superfícies parece residir na capacidade do primeiro e incapacidade do segundo em formar um filme adsorvido sobre a superfície sólida. Contudo, efeitos corrosivos e interações da fase aquosa com o óxido superficial não podem deixar de ser mencionados.

Soluções aquosas com $\text{pH} > 10$ não é corrosiva para aço carbono a temperatura ambiente, tanto que soluções concentradas de hidróxido de sódio são armazenadas na indústria em tanques de aço carbono. Em água de alimentação de caldeiras, é também usual que o pH seja maior que 10 para minimizar a possibilidade de corrosão. O produto da corrosão nestas condições é constituído principalmente por óxido de ferro (FeO) hidratado que, uma vez aderido à superfície do aço, exerce efeito de blindagem sobre os sítios superficiais que conferem caráter hidrofóbico à superfície.

A galvanização confere ao aço galvanizado uma película de zinco de alta integridade. Ao contrario do aço carbono, metais como zinco sofrem corrosão, em soluções com pH elevados, formando sais solúveis. Desta forma, a deteriorização da camada de óxido de zinco pelo meio alcalino pode expor porções internas da superfície do aço ao meio. A grande diferença na molhabilidade da superfície de aço galvanizado não parece controlada pela

presença de asfaltenos. O DAC, contendo asfaltenos, apresenta molhabilidade intermediária, enquanto que frente ao óleo cru o aço galvanizado se mostra altamente molhável. Desta vez os resultados apontam para uma distinção na forma através da qual as superfícies (até aqui, aço carbono e aço galvanizado) sofrem o efeito do envelhecimento na fase aquosa.

A avaliação da molhabilidade da superfície de aço inoxidável mostra que a superfície não experimenta efeitos muito distintos em relação ao contato com a fase aquosa. De fato, a molhabilidade da fase óleo é muito semelhante para a água e para a solução de metassilicato. Aliado a este fato está a forma com que a fase aquosa interage com a superfície, tornando-a hidrofóbica em maior ou menor grau.

A determinação da extensão da hidrofobifidade alcançada depende enormemente da hidratação e do caráter do produto da oxidação superficial. A passivação do aço inoxidável é obtida pela presença de um fino filme de óxido metálico hidratado na superfície, quando o conteúdo de cromo no aço ultrapassa 12%. A presença desta película é dependente do meio a que o aço está exposto e condiciona o comportamento nobre do metal. Uma vez formada a película, sua destruição num determinado ponto da superfície pode conduzir a um rápido e destrutivo processo de corrosão. Embora seja muito mais resistente ao ataque químico que a maioria dos vidros, o vidro borossilicato é pouco resistente a soluções alcalinas. De fato, elevados valores de pH provocam dissolução da rede de sílica.

A molhabilidade do vidro por óleo em água se encontra numa região intermediária, onde óleo e água têm tendências semelhantes em espalhar-se sobre a superfície. De qualquer forma, o metassilicato provoca uma diminuição na molhabilidade do vidro pelo óleo cru. Uma explicação para a diferença na molhabilidade do vidro pelo óleo cru em água e em metassilicato de sódio é que a superfície sofre distintamente a ação da água (pH 7,5) e da solução de metassilicato de sódio (pH 12).

Quando submetida a pH 7-9, a superfície de vidro borossilicato sofre um processo de dissolução seletiva (lixiviação), no qual íons alcalinos e alcalinos terrosos do vidro são permutados com os íons hidrogênio da solução. Após a lixiviação a superfície do vidro é composta basicamente por íons hidroxilas, em substituição aos grupamentos iônicos altamente polares iniciais – as regiões empobrecidas em termos de íons sódio possuem baixa interação com a água e, como é esperado, está mais susceptível à aderência do óleo.

Capítulo 6

CONCLUSÕES E SUGESTÕES

Deve ser ressaltado que a necessidade de expansão de estudos experimentais no transporte de óleos pesados pode garantir os benefícios sócio-econômicos necessários ao país, provenientes da evolução técnica e científica da indústria petrolífera brasileira, frente aos rumos esboçados pela dinâmica economia mundial, na qual as fontes de recursos energéticos não renováveis participam intensamente e exigem cada vez maiores e mais eficazes métodos.

6.1. Conclusões

A apresentação deste estudo do comportamento da molhabilidade em sistemas óleo-água-superfície metálica, avaliada através de medidas de ângulo de contato estático, visa uma contribuição ao entendimento de aspectos relevantes à acumulação do óleo nas paredes de dutos em sistemas *core flow*, no que se refere ao efeito da presença de asfaltenos e de ácidos naftênicos. Resumidamente, pode-se destacar as seguintes conclusões:

1. Em sistemas óleo cru / fase aquosa / superfície sólida, superfícies de aço carbono e de aço galvanizado, utilizadas na construção de tubulações e acessórios da indústria do petróleo, são susceptíveis a alteração da molhabilidade devido a presença de asfaltenos e ácidos naftênicos. Por sua natureza fortemente hidrofílica, superfície de vidro estão menos sujeitas a alteração da molhabilidade.

2. A alteração da molhabilidade envolve a interação entre componentes polares (asfaltenos e ácidos naftênicos) e a superfície sólida, sobretudo interações eletrostáticas e ácido-base. Essas interações são afetadas pela presença de aditivos na fase aquosa.

3. A adição de 1% mássico de metassilicato de sódio na fase aquosa pode evitar satisfatoriamente os inconvenientes causados pela presença de asfaltenos e ácidos no petróleo e

prevenir a acumulação de óleo identificada em sistemas de fluxo lubrificado. Cloreto de sódio melhora a molhabilidade por água, mas se torna uma alternativa menos atraente devido aos seus efeitos corrosivos.

4. A concordância entre os resultados obtidos neste estudo e as observações obtidas em testes experimentais do sistema *core-flow* confirma que o balanço de interações entre as fases óleo, água e superfície metálica é adequadamente representada através de medidas de ângulos de contato estático. Esse método de análise deve ser usado para avaliar formulações empregadas na prevenção de acumulação de óleo antes de testes de campo.

6.2. Sugestões

A compreensão dos fatores que levam o óleo a aderir à superfície de aços em sistemas que envolvam duas fases aquosas imiscíveis exige uma melhor avaliação das interações entre as fases. Deste modo, é recomendável que ensaios de tensão superficial entre a fase aquosa e a fase óleo sejam conduzidos no intuito de revelar a influência da fração asfáltica e da fração ácida sobre a energia interfacial, que está relacionada com o ângulo de contato através da equação de Young.

A análise da energia superficial do sólido e das componentes de tensão superficial deve esclarecer a diferença entre as superfícies estudada no que se refere à força de adesão entre o óleo e a placado aço ou do vidro. Testes preliminares apontam para os efeitos em destaque dos componentes básicos (doadores de elétrons). Uma completa caracterização do sólido e da camada óxida formada deve ser conduzida, a fim da elucidação das interações envolvidas.

Ensaio com a fase aquosa constituída com água do mar, com salmoura sintética e com aditivos anticorrosão utilizados em sistemas reais em bacias de exploração de petróleo se fazem necessários.

Testes de adesão e com superfícies recobertas com uma camada de asfalto adsorvido são importantes para elaboração de um mecanismo que explique as diversas observações experimentais obtidas pela análise da complexidade de variáveis discutida neste trabalho.

Capítulo 7

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acevedo, S., Escobar, G., Ranaudo, M.A., Piñate, J., Amorín, A., Díaz, M. e Silva, P. Observations about the Structure and Dispersion of Petroleum Asphaltenes Aggregates Obtained from Dialysis Fractionation and Characterization. *Energy & Fuels* 11 (4), 774 -778, 1997.

Akhlaq, M.S., Götze, P., Kessel, D., Dornow, W. Adsorption of Crude Oil Colloids on Glass Plates: Measurements of Contact Angles and the Factors influencing Glass Surface Properties. *Colloids and Surfaces A*. 126, 25-32, 1997.

ANP, 2000. Portaria N° 009 de 21 de Janeiro de 2000. Agência Nacional do Petróleo, Rio de Janeiro.

Arney, M.S., Ribeiro, G.S., Guevara, E., Bai, R. e Joseph, D.D. Cement-Line Pipes for Water Lubricated Transport of Heavy Oil. *International Journal of Multiphase Flow* 22 (2) 207-221, 1996.

Bannwart, A.C. Modeling Aspects of Oil–Water Core–Annular Flows. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 32 (2-4) 127– 143, 2001.

Beretta, A., Ferrari, P., Galbiati, L. e Andreini, P.A. Horizontal Oil-Water Flow in Small Diameter Tubes. Pressure Drop. *International Communications In Heat and Mass Transfer* 24 (2)231-239, 1997a.

Beretta, A., Ferrari, P., Galbiati, L. e Andreini, P.A. Horizontal Oil-Water Flow in Small Diameter Tubes. Flow Patterns. *International Communications In Heat and Mass Transfer* 24 (2) 223-229. 1997b.

- Blesa, A.M., Regazzoni, A.E. e Maroto, A.J.G. Reactions of Metal Oxides with Aqueous Solutions. In: Materials Science Forum. Dufour, L.C. e Norwotny, J. 29, 1988.
- Brandão, J.A.S.L. e Guardado, L.R. A Exploração do Petróleo no Brasil. Searching for Oil and Gas in the Land of Giants. Rio de Janeiro, Brasil. 1998.
- Buckley JS. Chemistry of the crude oil/brine interface. *Proceedings of the 3rd International Symposium on Reservoir Wettability and Its Effect on Oil Recovery*, Laramie, WY, Sept. 21-23, 1994, pp 33-38.
- Buckley, J.S. e Liu, Y. Some Mechanisms of Crude Oil/Brine/Solid Interactions. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 20 (3-4) 155-160. 1998.
- Buckley, J.S. e Morrow, N.R. Characterization of Crude Oil Wetting Behavior by Adhesion Tests. 7th Symposium on Enhanced Oil Recovery. 1990.
- Buckley, J.S. Wetting alteration of solid surfaces by crude oils and their asphaltenes. *Revue de L'Institut Français du Pétrole* 53 (3) 303-312, 1998.
- Buckley, J.S., Liu, Y. e Monsterleet, S. Mechanisms of Wetting Alteration by Crude Oils. *SPE Journal* 54-61, 1998.
- Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S.I., Garcia-Martinez, J.A. e Lira-Galeana, C. Solubility/Molecular Structure Relationships of Asphaltenes in Polar and Nonpolar Media. *Energy & Fuel* 16 (3), 732-741. 2002.
- Carbognani, L., Orea, M., e Fonseca, M. Complex Nature of Separated Solid Phases from Crude Oils. *Energy & Fuels* 13 (2) 351-358, 1999.
- Castro, R.C.G. Uma Nova Tecnologia para Tirar o Ouro Negro das Profundezas do Mar. *Jornal da USP*. Ano XV, No. 587, 2002.
- Chilton, J.P. Principles of Metallic Corrosion. 2^a ed. The Chemical Society Monographs For Teachers N.º 4. London. 1973.

- Collins, S.H. e Melrose, J.C. Adsorption of Asphaltenes and Water on Reservoir Rock. *Soc. Petrol. Eng.* 249-256, 1983.
- Cuiec, L. E. Restoration of the Natural State of Core Samples. 50th Annual Fall Meeting of the SPE, Dallas, Sept. 28-Oct. 1, 1975.
- Daughney, C.J. Sorption of Crude Oil from a Non-aqueous Phase onto Silica: the Influence of Aqueous pH and Wetting Sequence. *Organic Geochemistry* 31 (2-3), 147-158, 2000.
- Denekas, M.O., Mattax, C.C. e Davis, G.T. Effects os Crude Oil Components on Rock Wettability. *Pet. Trans. AIME.* 216 (1959) 330.
- Dubey, ST e Waxman, MH. Asphaltenes adsorption and desorption from mineral surfaces. *SPE Reservoir Engineering*, 1991.
- Erbil, H.Y. Work of adhesion between water and substituted aromatic hydrocarbons. *Langmuir* 10 (1) 2006-2009, 1994.
- Fainstein, R., Gregory-Sloan, J. e Christie, P. A Ocorrência de Petróleo na Costa Brasileira. Searching for Oil and Gas in the Land of Giants. Rio de janeiro, Brasil. 1998.
- Galimberti, R., Ghiselli, C. e Chiaramonte, M.A. Acidic Polar Compounds in Petroleum: A New Analytical Methodology and Applications as Molecular Migration Indices. *Organic Geochemistry* 31,1375-1386. 2000.
- Gentil, V. Corrosão. LTC. Rio de Janeiro.1996.
- Gonzalez, G. e Middea, A. Asphaltenes Adsorption by Quartz and Feldspar. *Journal of Dispersion Science and Technology* 8, 525, 1987.
- Gu, Y. Contact angle measurement techniques for determination of wettability. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science.* Marcel Dekker, Inc. 2002.

- Ho, B. e Briggs, D.E. Small Angle X-ray Scattering from Coal-derived Liquids. *Colloids and Surfaces* 4, 285-303, 1982.
- Hoeiland, S., Barth, T., Blokhus, A.M. and Skauge, A. The Effect of Crude Oil Acid Fractions on Wettability as Studied by Interfacial Tension and Contact Angles. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 30 (2) 91-103, 2001.
- Horta Nogueira, L.A. Produção e Processamento de Petróleo e Gás Natural no Brasil: Perspectivas e Sustentabilidade nos Próximos 20 Anos. Agência Nacional do Petróleo, Rio de Janeiro. 2002.
- Hume-Rothery, W. Estrutura das Ligas de Ferro. Introdução elementar. Ed. Edgard Blucher. São Paulo. 1968.
- Iamashita, E.K., Ionemoto, E.F., Finocchi, F.C., Castro, G.T. e Pinho, C.R.A. Análise da Produção de Marlim - Fase Piloto. I Seminário de Tecnologia de Produção, Salvador. 1993.
- Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces With Applications to Colloidal and Biological Systems. Academic Press. 1985.
- Jean-Noël Roux, Daniel Broseta e Bruno Demé. SANS Study of Asphaltene Aggregation: Concentration and Solvent Quality Effects. *Langmuir* 17 (16) 5085-5092, 2001.
- Joseph, D.D. Lubricated Pipelining. *Powder Technology*. 94, 211-215. 1997.
- Joseph, D.D., Bai, R. K.P. Chen, Renardy, Y.Y. Core-Annular Flows. *Annual Review of Fluid Mechanics* 29, 65–90. 1997.
- Kaminski, T.J., Fogler, H.S., Wolf, N., Wattana, P. e Mairal, A. Classification of Asphaltenes via Fractionation and the Effect of Heteroatom Content on Dissolution Kinetics. *Energy & Fuels* 14 (1) 25-30, 2000.
- Kaminsky, R. e Radke, C.J. Asphaltenes, Water Films and Wettability Reversal. *SPE*

- Journal 2*, 458-493, 1997.
- Levine, I.N. Physical Chemistry. McGraw-Hill. New York. 1983.
- Li, M., Su, J., Wu, Z., Yang, Y. e Ji, S. Study of the Mechanisms of wax Prevention in a Pipeline with Glass Inner Layer. *Colloids and Surfaces A* 123-124, 635-649. 1997.
- Loh, W., Mohamed, R. S. e Ramos, A.C.S. Aggregation of Asphaltenes Obtained from a Brazilian Crude Oil in Aromatic Solvents. *Petroleum Science Technology* 17 (1-2) 147-163, 1999.
- Maitland, G.C., Oil and Gas Production. *Current Opinion in Colloidal Interface Science* 5, 301-311, 2000.
- McDonald, R.S. Surface Functionality of Amorphous Silica by Infrared Spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry* 62 (10) 1168-1178, 1958.
- Mohamed, R. S., Ramos, A. C. S., Loh, W. Aggregation Behavior of Two Asphaltenic Fractions in Aromatic Solvents. *Energy & Fuels* 13(2) 323-327, 1999.
- Morrison, R. e Boyd, R. Química Orgânica. Fundação Calouste Gulbenkian. 12^a edição. 1995.
- Morrison, S.R. The Chemical Physics of Surfaces. Plenum Press. New York. 1990.
- Nicolaiewsky, E.M.A. e Fair, J.R. Liquid Flow over Textured Surfaces I. Contact Angles. Nicolaiewsky, E.M.A. and Fair, J.R. Liquid Flow over Textured Surfaces I. Contact Angles. *Industrial Engineering Chemistry Research* 38 (1) 284-, 1999.
- Oliveira, R.C.G. e Carvalho, C.H.M. Influência do Tipo de Emulsão sobre a Reologia do Petróleo de Marlim. I Seminário de Tecnologia de Produção. Salvador. 1993.
- Ovalles, C., Garcia, M.D., Lujano, E., Aular, W., Bermudez, R., Cotte, E. Structure/interfacial activity relationships and thermal stability studies of Cerro Negro crude oil and its acid, basic and neutral fractions. *Fuel* 77 (3): 121-126, 1998.

- Pfeiffer, J.P.H. e Saal, N.J. Asphaltic bitumen as colloid system. *Journal of Physical Chemistry* 44 (2), 139-148, 1940.
- Ramos, A.C.S. Asfaltenos em Petróleos Brasileiros: Agregação em Solventes Aromáticos, Desenvolvimento de Aditivos e Estabilização de Emulsões. Campinas, SP. 2001. (Tese).
- Ribeiro, G.A.S. Topics in the Transport and Rheology of Heavy Crude Oils. University of Minnesota. 1994. (Tese).
- Rogel, E. Asphaltene Aggregation: A Molecular Thermodynamic Approach. *Langmuir* 2002, 18, 1928-1937.
- Rogel, E., León, O., Torres, G. e Espidel, J. Aggregation of asphaltenes in organic solvents using surface tension measurements. *Fuel* 79 (11) 1389–1394, 2000.
- Rosen, M.J.. Surfactants and Interfacial Phenomena. John Wiley & Sons. 2nd ed. (1988).
- Rowe, A.W., Counce, R.M., Morton III, S.A., Hu, M.Z.C. e DePaoli, D.W. Oil Detachment from Solid Surfaces in Aqueous Surfactant Solutions as a Function of pH. *Industrial Engineering Chemistry Research* 41 (7) 1787-1795, 2002.
- Seifert, W.K e Howells, W.G., Interfacially Active Acids in a California Crude Oil. Isolation of Carboxylic Acids and Phenols. *Anal. Chem.* 41, 554. 1969.
- Seifert, W.K. Effect of Phenols on the Interfacial Activity of Crude Oil (California) Carboxylic Acids and the Identification of Carbazoles and Indoles. *Analytical Chemistry* 41 (4) 554-562, 1969.
- Simon Ivar Andersen and Steen D. Christensen. The Critical Micelle Concentration of Asphaltenes As Measured by Calorimetry. *Energy Fuels* 14 (1), 38 -42, 2000.
- Skauge, A.; Standal, S.; Boe, S.O.; Skauge, T.; Blokhus, A.M. Effects of organic acids and bases, and oil composition on wettability. Proceedings - SPE Annual Technical

Conference and Exhibition, Houston, TX, USA, Oct 3-Oct 6 1999, p 103-111.

Sonnenschein, M.F. e Cheatham, C.M. Effect of Interfacial Energetics on the Protection of Steel and Aluminum Surfaces by Alkyl Acid Coatings. *Langmuir* 18 (9) 3578-3584, 2002.

Speight, J.G. e Andersen, S.I. Thermodynamic Models for Asphaltene Solubility and Precipitation. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 22 (1) 53–66, 1999.

Speight, J.G. The Chemistry and Tecnology of Petroleum. Marcel Dekker Inc. 2nd ed. (1991).

Standal, S., Haavik, J., Blokhuis, A.M. and Skauge, A. Effect of Polar Organic Components on Wettability as Studied by Adsorption and Contact Angles. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 24 (2) 131-144, 1999.

Tipee, B. Venezuelan Line to Carry Heavy Oil in Water Film. *Oil Gas Journal* 86, 112-113, 1998.

Tomczyk, N.A., Winans, R.E., Shinn, J.H. e Robinson, R.C. On the Nature and Origin of Acidic Species in Petroleum. 1. Detailed Acid Type Distribution in a California Crude Oil. *Energy & Fuel* 15 (6) 1498-1504, 2001.

van Oss, C.J. Interfacial Forces in Aqueous Media. Marcel Dekker Inc. New York. 1994.

Vanegas Prada, J. W. Estudo Experimental do Escoamento Anular Óleo-Água (“Core Flow”) na Elevação de Óleos Ultraviscosos. Campinas, SP. 1999. (Tese).

Vasudevan, D., Dorley, P.J. e Zhuang, X. Adsorption of Hidroxi Pyridines and Quinolines at the Metal Oxide-Water Interface: Role of Tautomeric Equilibrium. *Environmental science & technology* 35 (10) 2006-2013, 2001.

Visser, R.C. Offshore production of Heavy Oil. *Journal of Petroleum Technology* 41 (1) 67-70, 1989.

Yan, J. and Plancher, H., Wettability Changes Induced by Adsorption of Asphaltenes. International symposium on oilfield chemistry, SPE international symposium on oilfield chemistry, Houston TX , USA, 18-21 Feb, 1997, pp. 213-227.

Yan, J., Plancher, H., e Morrow, NR. Wettability changes induced by adsorption of asphaltenes. SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Texas. Fev 1997.

Yang, S.Y., Hirasaki, G.J., Basu, S. e Vaidya, R. Statistical Analysis on Parameters that Affect Wetting for the Crude Oil/Brine/Mica System. *Journal Petroleum Science and Engineering* 33 (1) 203-215, 2002.