



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS**

ISABELLA GENESINI FREITAS

**Estudo da influência dos desemulsificantes
comerciais na interface água/óleo. Tensão
interfacial e propriedades viscoelásticas do
filme interfacial.**

CAMPINAS
2022

ISABELLA GENESINI FREITAS

Estudo da influência dos desemulsificantes comerciais na interface água/óleo. Tensão interfacial e propriedades viscoelásticas do filme interfacial.

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestra em Ciências e Engenharia do Petróleo, na Área de Exploração.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart
Coorientador: Dr. Carlos Eduardo Perles

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA PELA ALUNA ISABELLA GENESINI FREITAS E ORIENTADA PELO PROF. DR. ANTONIO BANNWART.

**CAMPINAS
2022**

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

F884e Freitas, Isabella Genesini, 1993-
Estudo da influência dos desemulsificantes comerciais na interface água/óleo. Tensão interfacial e propriedades viscoelásticas do filme interfacial / Isabella Genesini Freitas. – Campinas, SP : [s.n.], 2022.

Orientador: Antonio Carlos Bannwart.

Coorientador: Carlos Eduardo Perles.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Emulsão de óleo em água. 2. Estabilidade. 3. Desemulsificantes. 4.

Propriedades interfaciais. I. Bannwart, Antonio Carlos, 1955-. II. Perles, Carlos Eduardo. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Estudo da influência dos desemulsificantes comerciais na interface água/óleo. Tensão interfacial e propriedades viscoelásticas do filme interfacial

Palavras-chave em inglês:

Water-in-oil emulsion

Stability

Demulsifiers

Interfacial properties

Área de concentração: Exploração

Titulação: Mestra em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora:

Antonio Carlos Bannwart [Orientador]

Edvaldo Sabadini

Cesar Costapinto Santana

Data de defesa: 21-09-2022

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0003-4442-3534>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7815037249411833>

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA E
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Estudo da influência dos desemulsificantes comerciais na interface água/óleo. Tensão interfacial e propriedades viscoelásticas do filme interfacial.

Autor: Isabella Genesini Freitas

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart

Coorientador: Dr. Carlos Eduardo Perles

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart, Presidente
CEPETRO/ UNICAMP

Prof. Dr. Edvaldo Sabadini
IQ/ UNICAMP

Prof. Dr. Cesar Costapinto Santana
FEQ/ UNICAMP

A Ata de Defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

Campinas, 21 de setembro de 2022.

Agradecimentos

Agradeço imensamente a Deus e à Nossa Senhora por estarem ao meu lado, onde quer que eu esteja. Agradeço a Eles por me protegerem e guiarem na realização deste mestrado e por todas as minhas conquistas pessoais e profissionais.

Agradeço imensamente aos meus pais, Lucimar e Sandra, pelo amor incondicional recebido todos os dias de minha vida. Vocês são a prova viva do amor de Deus e de Nossa Senhora por mim.

Agradeço aos meus colegas do grupo ALFA (*Artificial Lift & Flow Assurance*), por absolutamente tudo que compartilhamos. Precisamos muito uns dos outros e juntos somos potencialmente melhores.

Agradeço ao meu namorado Caio, por ser esse homem que me presenteia com a paz de um amor tranquilo, leve e verdadeiro. Também agradeço aos meus queridos sogros, Edmilson e Sandra, pelos momentos felizes que compartilhamos juntos e pelo bem que me fazem.

Agradeço ao meu Orientador Antonio Carlos Bannwart pela confiança depositada em mim para o desenvolvimento deste projeto e ao meu Coorientador Carlos Perles por todos os ensinamentos que permitiram com que eu evoluísse profissionalmente.

Agradeço ao apoio do EPIC – Energy Production Innovation Center, localizado na Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e Processo EMU *Spinning Drop* nº 2020/03643-3. Agradeço também ao apoio e suporte financeiro da Equinor Brasil Energia Ltda e da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) através do incentivo regulatório de P&D. Agradeço ao Centro de Estudos de Energia e Petróleo (CEPETRO) e à Faculdade de Engenharia Mecânica (FEM).

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2020/ 08495-2.

Resumo

Durante a produção e transporte do petróleo, é comum a formação de emulsões, em especial do tipo água-óleo, como resultado da mistura vigorosa dessas fases quando submetidas a condições de alto cisalhamento e turbulência. No entanto, neste cenário, a estabilidade de emulsões é indesejada, visto que afeta negativamente o desempenho das bombas elétricas submersas (BCS ou Bombeio Centrífugo Submerso) e o escoamento do fluido através das linhas de produção. A estabilidade cinética das emulsões de petróleo depende fortemente da formação do filme molecular formado na interface água/óleo e de suas propriedades físico-químicas. Tais fatores são altamente dependentes das características tensoativas das espécies adsorvidas na interface que, no caso específico do petróleo, são representadas pelos asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos e pelos desemulsificantes eventualmente injetados no sistema de produção.

A fim de compreender a relação existente entre a estabilidade das emulsões água-óleo e as propriedades da interface formada entre esses fluidos, o objetivo geral deste trabalho foi avaliar como um desemulsificante comercial afeta as características do filme interfacial desses sistemas, permitindo estabelecer correlações entre as propriedades do filme e a eficiência do tensoativo ao buscar um entendimento microscópico do fenômeno de separação das emulsões. Para isso, o estudo foi focado em técnicas de reologia interfacial dilatacional de sistemas compostos por óleos brutos e suas respectivas água produzidas, extraídos de dois poços localizados na Bacia de Campos. Neste estudo, a cinética de separação de fases foi analisada através do Teste de Garrafa (*Bottle Test*).

Os resultados obtidos indicam que o desemulsificante atuou reduzindo a tensão interfacial para valores tão baixos quanto 1 mN/m. A mesma tendência foi observada para as propriedades reológicas dilatacionais. Tais resultados permitem estabelecer uma correlação entre os parâmetros de interface e a eficiência do desemulsificante, destacando as características do filme interfacial como possíveis parâmetros a serem avaliados no desenvolvimento e/ou teste de desemulsificantes para aplicação em campo.

Palavras-Chave: Emulsão água-óleo, Estabilidade, Interface água-óleo, Desemulsificantes, Propriedades interfaciais.

Abstract

During the production and transportation of petroleum, the formation of emulsions is common, especially the water-oil type, as a result of vigorous agitation of these phases when subjected to high shear and turbulence conditions. However, in this scenario, the stability of emulsions is undesirable because affect the performance of electric submersible pumps (ESP or Electrical Submersible Pump) and the flow of fluid through the production lines. The kinetic stability of oil emulsions depends on the formation of the molecular/oil interface and its physical properties. These factors are highly dependent on the characteristics of the species adsorbed at the interface which are asphaltenes, resins, naphthenics acids and demulsifiers occasionally injected in production system.

In order to understand the relationship between the stability of water-oil emulsions and the properties of the oil/water interface, the general objective of this project is to evaluate how a commercial demulsifier can affect the characteristics of the interfacial film, allowing to establish correlations between the properties of the film and efficiency of surfactants, seeking a microscopic understanding of separation water-oil emulsions. For this, the study was focused on dilatational interfacial rheology techniques of systems composed of crude oils and their respective produced water, extracted from two wells located in Campos Basin. In this study, the phase separation kinetics were analyzed using the Bottle Test.

The results obtained indicate that the demulsifier reduced the interfacial tension to values as low as 1 mN/m. The same trend was observed for the dilatational rheological properties. These results allow establishing a correlation between the interface parameters and the efficiency of the demulsifier, highlighting the characteristics of the interfacial film as possible parameters to be evaluated in the development and/or testing of demulsifiers for application in the field.

Key Word: Water-oil emulsion, Stability, Water-oil interface, Demulsifiers, Interfacial properties.

Lista de Ilustrações

Figura 1: Representação das morfologias das emulsões, sendo: (a) água-em-óleo (A/O); (b) óleo-em-água (O/A); (c) água-em-óleo-em-água (A/O/A) e (d) óleo-em-água-em-óleo (O/A/O).	17
Figura 2: Possíveis configurações estruturais decorrente da agregação espontânea dos tensoativos, à medida que o CPP aumenta.....	20
Figura 3: Representação hipotética da molécula de asfalto (à esquerda) e possíveis cadeias laterais dos asfaltos (à direita)	22
Figura 4: Representação esquemática da formação de um nanoagregado e <i>cluster</i> asfáltico, seguido da adsorção na interface para formação de um filme viscoelástico.....	23
Figura 5: Estrutura hipotética da molécula de resina.	24
Figura 6: Representação da interação cooperativa entre moléculas de resinas e de asfaltos na interface da gota de água em uma emulsão do tipo A/O.....	24
Figura 7: Exemplos de estruturas moleculares dos ácidos naftênicos que podem ser encontrados no petróleo.	25
Figura 8: Representação esquemática das interações entre os componentes do fracionamento SARA.	27
Figura 9: Representação esquemática da formação do filme interfacial considerando: (a) etapa de difusão das espécies tensoativas até a interface; (b) adsorção das espécies até a concentração crítica; (c) consolidação das interações intermoleculares formando um filme interfacial rígido.	28
Figura 10: Representação esquemática do capilar contendo a fase aquosa da emulsão (azul) e a gota de óleo estendida (amarelo), juntamente com os parâmetros necessários para calcular a tensão interfacial.	31
Figura 11: Curva de tensão interfacial dinâmica obtidas por um tensiômetro de gota giratória para óleo bruto com alto teor de asfaltos dissolvidos.....	32
Figura 12: Imagens obtidas de experimentos oscilatórios em diferentes instantes do processo de estiramento e contração periódica da gota de óleo em fase aquosa. A frequência variou entre 0,05 e 0,25 Hz.	33
Figura 13: Variações oscilatórias da tensão e área interfacial ao longo do tempo, com frequência de oscilação de 0,1 Hz.....	35

Figura 14: Diferentes estruturas químicas de copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)	36
Figura 15: (a) Afinamento do filme na presença de desemulsificante (b) variação da tensão interfacial em função da concentração de surfactantes naturais e desemulsificantes.	37
Figura 16: Representação esquemática dos gradientes de tensão interfacial na superfície da gota de água para sistemas perturbados por fatores externos.	38
Figura 17: Mecanismo de estabilização da coalescência pelo Efeito Gibbs-Marangoni.	39
Figura 18: Representação esquemática da pressão de separação (Π_d) em função da distância h	42
Figura 19: Estabilização eletrostática de duas gotas com cargas semelhantes se repelindo. Estabilização estérica de duas gotas contendo espécies tensoativas adsorvidas na superfície se repelindo.....	43
Figura 20: Representação esquemática dos processos de quebra de emulsões água-óleo.	44
Figura 21: Razão R de Winsor e a relação entre o comportamento das fases do sistema surfactante-óleo-água..	46
Figura 22: Correlação entre propriedades das emulsões e o HLD do sistema.	48
Figura 23: Tensiômetro de gota giratória (SVT-20N, Dataphysics).	52
Figura 24: (a) Preenchimento do tubo de amostra (b) Acoplamento do tubo de amostra ao motor.	53
Figura 25: (a) Centrífuga com temperatura controlada utilizada nos procedimentos de separação de fases; (b) tubo contendo água separada ao fundo.	56
Figura 26: Fase aquosa separada ao fundo dos tubos após procedimento de centrifugação. Óleo A (à esquerda) e óleo B (à direita).	57
Figura 27: Asfaltenos do óleo A retidos na membrana de acetato de celulose após filtração à vácuo.	58
Figura 28: Solução contendo as frações de aromáticos e saturados obtidas após o processo de extração de resinas do Óleo A.	59
Figura 29: Relação entre viscosidade e temperatura para os óleos A e B.	61
Figura 30: Curvas de densidade (linha preta) em função da temperatura (30 – 60 °C) e o ajuste das curvas através de regressão linear (linha vermelha) para o óleo A e B e águas produzidas A e B.	63
Figura 31: Separação de fases de uma emulsão do tipo A/O produzida com o óleo A e sua água produzida, contendo 600 ppm de desemulsificante, após centrifugação. Avaliação do efeito da temperatura.....	64

Figura 32: Curvas de separação de fases das emulsões A/O (50% m/m) compostas pelo óleo A e sua água produzida, em diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante.....	65
Figura 33: Curvas de separação de fases das emulsões A/O (50% m/m) compostas pelo óleo B e sua água produzida, em diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante.....	65
Figura 34: Fotos da gota de óleo no início da análise (à esquerda) e após atingir o equilíbrio entre as forças associadas à tensão interfacial e a força centrífuga (à direita).	67
Figura 35: Curvas de tensão interfacial entre o óleo A e sua água produzida, em função da temperatura, para diferentes concentrações de desemulsificante.	71
Figura 36: Curvas de tensão interfacial entre o óleo B e sua água produzida, em função da temperatura, para diferentes concentrações de desemulsificante.	71
Figura 37: Curvas de tensão interfacial entre o óleo A e sua água produzida, em função da concentração de desemulsificante, para diferentes temperaturas.	72
Figura 38: Curvas de tensão interfacial entre o óleo B e sua água produzida, em função da concentração de desemulsificante, para diferentes temperaturas.	73
Figura 39: Comparação entre a tensão interfacial e $ E $, em função da concentração de desemulsificante e diferentes temperaturas, para sistemas do óleo A e sua água produzida. ..	74
Figura 40: Comparação entre a tensão interfacial e $ E $, em função da concentração de desemulsificante e diferentes temperaturas, para sistemas do óleo B e sua água produzida. ..	75
Figura 41: Comparação entre os módulos elásticos e viscosos, em função da concentração de desemulsificante e diferentes temperaturas, para sistemas do óleo A e sua água produzida. ..	76
Figura 42: Comparação entre os módulos elásticos e viscosos, em função da concentração de desemulsificante e diferentes temperaturas, para sistemas do óleo B e sua água produzida. ..	77
Figura 43: Tensão interfacial em função do fator de recuperação e da concentração de desemulsificante, em diferentes temperaturas, para sistemas do óleo A e sua água produzida.	80
Figura 44: Tensão interfacial em função do fator de recuperação e da concentração de desemulsificante, em diferentes temperaturas, para sistemas do óleo B e sua água produzida.	81
Figura 45: Comparação entre tensões interfaciais e fatores de recuperação de sistemas dos óleos A e B, sob as mesmas condições de temperatura e concentração de desemulsificante.	83
Figura 46: Diagrama para interpretação dos resultados do planejamento fatorial 2^2 de sistemas com óleo A e sua água produzida.....	86
Figura 47: Diagrama para interpretação dos resultados do planejamento fatorial 2^2 de sistemas com óleo B e sua água produzida.....	87

Lista de Tabelas

Tabela 1: Viscosidades dos óleos A e B após diluição em diesel	58
Tabela 2: Composição SARA dos óleos A e B	59
Tabela 3: Viscosidade dos óleos A e B obtidas na faixa de 55-115 °C.....	60
Tabela 4: Densidades do óleo e água produzida do poço A em diferentes temperaturas	62
Tabela 5: Densidades do óleo e água produzida do poço B em diferentes temperaturas	62
Tabela 6: Fatores de recuperação (R_{rec}) das emulsões A/O (50% m/m) compostas pelo óleo A e sua água produzida, em diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante.....	64
Tabela 7: Fatores de recuperação (R_{rec}) das emulsões A/O (50% m/m) compostas pelo óleo B e sua água produzida, em diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante.....	64
Tabela 8: Parâmetros experimentais e resultados de tensão interfacial, módulo viscoelástico dilatacional, elástico e viscoso para sistemas com óleo A e sua água produzida.	68
Tabela 9: Parâmetros experimentais e resultados de tensão interfacial, módulo viscoelástico dilatacional, elástico e viscoso para sistemas com o óleo B e sua água produzida.....	69
Tabela 10: Valores de $ E $ e resultados de π_s para sistemas do óleo A e sua água produzida...	78
Tabela 11: Valores de $ E $ e resultados de π_s para sistemas do óleo B e sua água produzida ...	79
Tabela 12: Resultados do planejamento fatorial 2^2 para estudo do efeito da temperatura e concentração de desemulsificante sobre o fator de recuperação	84
Tabela 13: Resultados dos efeitos T, C e TC sobre R para o planejamento fatorial 2^2	85

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
2. OBJETIVOS.....	15
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	16
3.1. Emulsões	16
3.2. Estabilidade de emulsões	17
3.3. Fatores que influenciam a estabilidade de emulsões.....	18
3.3.1. Tensoativos.....	19
3.3.2. Tensoativos naturalmente presentes no petróleo.....	21
3.3.3. Composição química do óleo	25
3.3.4. Filme interfacial	27
3.3.5. Propriedades interfaciais	29
3.3.5.1. Tensão interfacial	29
3.3.5.2. Reologia interfacial dilatacional.....	33
3.3.6. Desemulsificantes.....	35
3.3.7. Efeito Gibbs-Marangoni.....	38
3.3.8. Isoterma de Adsorção de Gibbs	40
3.3.9. Forças atrativas e repulsivas.....	42
3.3.10. Teoria de separação de emulsões	45
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	49
4.1. Pré-tratamento das amostras de óleo	49
4.2. Caracterização físico-química dos óleos	50
4.2.1. Fracionamento SARA	50
4.2.2. Viscosidade dinâmica.....	51
4.2.3. Densidade	51

4.3. Caracterização da interface óleo/ água.....	52
4.3.1. Tensão Interfacial.....	52
4.3.2. Reologia interfacial dilatacional.....	53
4.4. Teste de eficiência de separação de emulsões (<i>Bottle test</i>).....	54
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	56
5.1. Pré-tratamento das amostras de óleo	56
5.1.1. Desidratação das amostras de petróleo.....	56
5.1.2. Diluição em diesel.....	57
5.2. Fracionamento SARA	58
5.3. Viscosidade dinâmica.....	60
5.4. Densidade	61
5.5. Teste de estabilidade de emulsões (<i>Bottle Test</i>).....	63
5.6. Propriedades da interface óleo/ água.....	66
5.7. Análise do efeito das variáveis sobre a resposta	84
6. CONCLUSÕES.....	88
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	89
Referências	90
ANEXO A – Base teórica de cálculos do planejamento fatorial 2 ²	101

1. INTRODUÇÃO

O processo de extração e elevação de petróleo dos reservatórios é um procedimento de enorme complexidade, pois sua produção pode ocorrer na forma de emulsão de água-em-óleo (A/O), óleo-em-água (O/A) ou ambas as formas, devido à grande variedade de espécies anfifílicas presentes, capazes de interagir simultaneamente com as fases polares e apolares, estabilizando essas dispersões. Atrelado à composição química das fases água e óleo, fatores como densidade, viscosidade, temperatura, teor de água no petróleo bruto e pressão do reservatório podem afetar a estabilidade das emulsões (ZOLFAGHARI *et al.*, 2016).

Do ponto de vista da produção e escoamento do petróleo, esforços são direcionados ao tratamento de emulsões estáveis, pois acarretam muitas dificuldades operacionais e de transporte do fluido até as plataformas. Como problemas operacionais causados pelas emulsões, destacam-se quedas de pressão nas linhas de fluxo, danos às bombas elétricas submersas, aumento do custo do bombeamento do fluido através de bombas e tubos até a plataforma e perdas de produção (RAYA *et al.*, 2020). Em decorrência a esses problemas, o uso de desemulsificantes é essencial para reduzir a estabilidade das emulsões e, conseqüentemente, garantir a separação das fases aquosa e oleosa de forma mais eficiente (ZOLFAGHARI *et al.*, 2016).

A fim de explorar a relação existente entre a estabilidade das emulsões água-óleo e a ação dos desemulsificantes, o objetivo geral deste projeto é estudar como eles afetam as propriedades interfaciais desses sistemas, permitindo estabelecer correlações entre as propriedades físico-químicas do filme interfacial e a eficiência do tensoativo, além de buscar um entendimento microscópico do fenômeno de separação das emulsões através de técnicas de reologia interfacial dilatacional.

Neste estudo, a hipótese principal é a de que a estabilidade de emulsões está diretamente relacionada à tensão interfacial do sistema através do conceito HLD, i.e., quanto menor o valor de tensão, menor o valor de HLD e mais instáveis são as emulsões (SALAGER *et al.*, 2010). Assim, espera-se que o desemulsificante atue deslocando o HLD do sistema para valores próximos de zero através da redução da tensão interfacial e,

consequentemente, conduza o sistema a uma zona de instabilidade que favoreça a quebra das emulsões.

Como referência para o HLD foram utilizados valores de tensão interfacial dinâmica, os quais foram correlacionados à eficiência do desemulsificante através de testes de separação de fases, conhecido como Teste da Garrafa (*Bottle Test*). O estudo foi realizado com duas amostras de óleos brutos e suas respectivas águas produzidas, provenientes de dois poços diferentes da Bacia de Campos, e um desemulsificante comercial.

2. OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo é avaliar as propriedades interfaciais de sistemas água/óleo como parâmetro para seleção mais eficiente de desemulsificantes aplicados em campo. Para atingir tal objetivo, as seguintes etapas serão realizadas:

- Caracterização físico-química dos óleos A e B;
- Estudo do efeito do desemulsificante na tensão interfacial de sistemas água-óleo;
- Estudo das propriedades reológicas dilatacionais da interface água-óleo na presença e ausência de desemulsificante;
- Estudo do efeito da concentração e temperatura na eficiência do desemulsificante.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica voltada ao entendimento conceitual de aspectos que envolvem emulsões do tipo água-óleo e os fatores que influenciam sua estabilidade.

3.1. Emulsões

Emulsões são dispersões líquido-líquido nas quais duas fases imiscíveis, como água e óleo, são misturadas até que haja a dispersão de uma das fases na outra (RAYA *et al.*, 2020; SALAGER *et al.*, 2010; SJÖBLOM, 2006).

Emulsões podem ser do tipo água-em-óleo (A/O), na qual a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua e/ou óleo-em-água (O/A), na qual o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua, e são conhecidas como emulsões simples (RAYA *et al.*, 2020; ZOLFAGHARI *et al.*, 2016). Além dessas, pode ocorrer a formação de emulsões múltiplas como água-em-óleo-em-água (A/O/A) ou óleo-em-água-em-óleo (O/A/O), constituindo sistemas coloidais mais complexos, nos quais pequenas gotas se encontram dispersas dentro de gotas maiores, que por sua vez estão dispersas na fase contínua.

Essas emulsões complexas são normalmente formadas como resultado do processo de inversão de fase, isto é, quando emulsões simples de certo tipo sofrem um processo de inversão catastrófica, ou seja, água-em-óleo (A/O) para óleo-em-água (O/A) ou vice-versa (SALAGER; FORGIARINI, 2012; SALAGER *et al.*, 2010; SJÖBLOM, 2006; RAYA *et al.*, 2020). As possíveis morfologias de emulsões são apresentadas na Figura 1.

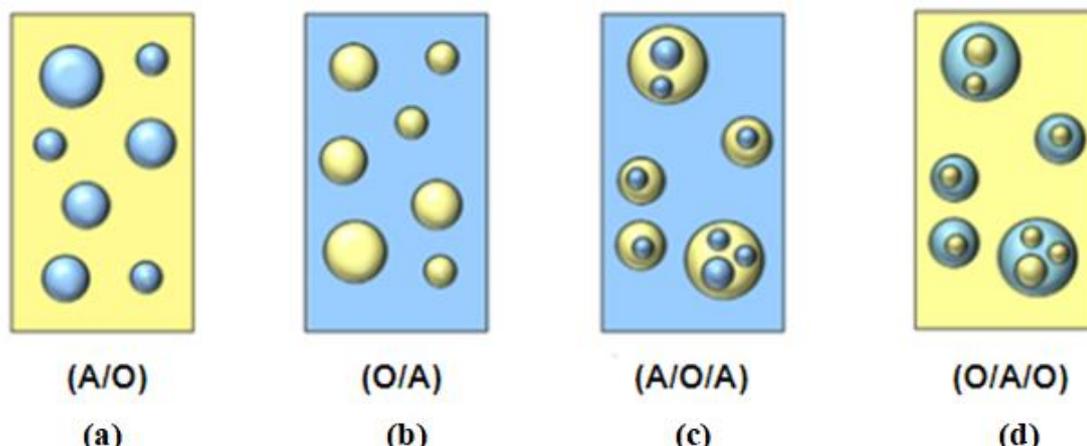


Figura 1: Representação das morfologias das emulsões, sendo: (a) água-em-óleo (A/O); (b) óleo-em-água (O/A); (c) água-em-óleo-em-água (A/O/A) e (d) óleo-em-água-em-óleo (O/A/O).
Fonte: Adaptado de McCLEMENTS; JAFARI, 2018.

Segundo Becker (1997) e Zolfaghari *et al.* (2016), a formação e estabilidade de emulsões durante o processo de extração e transporte do petróleo requer, necessariamente:

- Realização de trabalho para misturar as fases imiscíveis, sendo que esta energia muitas vezes é proveniente do próprio fluxo do fluido através de poros do reservatório, bombas centrífugas ou cisalhamento dentro de válvulas choke;
- Presença de substâncias tensoativas de solubilidade parcial às fases presentes, que diminuem a tensão interfacial e contribuem com a estabilidade das emulsões;

3.2. Estabilidade de emulsões

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, ou seja, tendem à separação de fases ao longo do tempo (BECKER, 1997; SALAGER *et al.*, 2010; SJÖBLOM, 2006; ZHANG, 2018). Entretanto, emulsões geradas durante a produção do petróleo podem persistir por longos períodos, fato que, entre outras razões, está relacionado às propriedades do filme interfacial formado entre o óleo e a água. Nesta região de fronteira, encontram-se adsorvidos surfactantes naturais como asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, capazes de

formar um filme auto-organizado com propriedades químicas e mecânicas que conferem resistência contra o processo de coalescência das gotas (MARQUEZ *et al.*, 2019).

Além da resistência mecânica promovida pelos surfactantes naturais, a estabilidade das emulsões também pode ser avaliada em termos de outros fatores, como viscosidade da fase contínua, temperatura e proporção de água e óleo na mistura, fatores sujeitos a alterações ao longo do tempo em condições reais de produção (SALAGER; FORGIARINI, 2012). O próximo capítulo abordará os principais conceitos macro e microscópicos que afetam a estabilidade das emulsões e servirá de embasamento teórico para a discussão dos resultados experimentais.

3.3. Fatores que influenciam a estabilidade de emulsões

Na indústria do petróleo, a viscosidade das emulsões é uma das características reológicas de maior importância quando se trata de estabilidade cinética (GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2018; SUN; LI, 2020). Sua viscosidade é, geralmente, proporcional à viscosidade da fase contínua, de modo que a mobilidade e difusão das gotas dispersas diminuam com o aumento da viscosidade dessa fase, conduzindo a uma drástica diminuição da frequência de colisões efetivas que resultam em coalescência e separação de fases (SJÖBLOM, 2006). Dessa forma, óleos com alta viscosidade formam, geralmente, emulsões do tipo A/O mais estáveis em comparação a óleos de menor viscosidade (GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2018).

Por outro lado, a viscosidade das emulsões é afetada por fatores como a concentração da fase dispersa, a temperatura e a concentração de surfactantes naturais, principalmente asfaltenos e resinas, além da presença de partículas sólidas (SCHRAMM, 1992). Dessa forma, esses fatores também manifestam efeitos à estabilidade das emulsões.

A quantidade de água em emulsões A/O é considerada um fator relevante à sua estabilidade. A inversão catastrófica ocorre quando se aumenta a fração de água dessas emulsões, sob agitação constante (SALAGER *et al.*, 2010, 2012; ZOLFAGHARI *et al.*, 2016). Em operações de campo, a injeção de água nos poços acima do ponto de inversão

de emulsões de A/O para O/A pode ser uma estratégia operacional para facilitar o escoamento do fluido em tubulações, devido à redução da viscosidade (ZAKI, 1997; ZOLFAGHARI *et al.*, 2016).

Em campo, emulsões com óleos pesados são, eventualmente, produzidas sob condições de alta temperatura, pressão e cisalhamento. Durante a elevação, o fluido pode atingir temperaturas baixas dentro das tubulações, condição capaz de manter as emulsões estáveis por mais tempo (SALAGER *et al.*, 2010, 2012; SJÖBLOM, 2006). Contudo, a temperatura é outro fator que influencia significativamente na estabilidade de emulsões do tipo A/O, uma vez que esta propriedade impacta diretamente na viscosidade da fase contínua (óleo) da emulsão e, conseqüentemente, na frequência de colisões entre as gotas de água (ABBOTT, 2020; RAYA *et al.*, 2020; SALAGER; FORGIARINI, 2012). Além disso, do ponto de vista molecular, o aumento da temperatura pode influenciar na atividade interfacial das espécies tensoativas e, conseqüentemente, na sua dinâmica de adsorção na interface.

3.3.1. Tensoativos

Como mencionado no item 3.1., um dos fatores imprescindíveis para a estabilidade cinética de emulsões é a presença de agentes tensoativos, ou seja, espécies com domínios hidrofílicos e hidrofóbicos que garantem afinidade pelas fases polar e apolar do sistema água-óleo (BECKER, 1997; MARQUEZ *et al.*, 2019; WANG *et al.*, 2019).

Tensoativos com grupos hidrofílicos mais volumosos em relação à parte hidrofóbica tendem a se agregar espontaneamente formando micelas esféricas, enquanto tensoativos com caudas hidrofóbicas maiores do que seu grupo hidrofílico, tendem a formar micelas invertidas. A razão entre o volume (V) da cauda hidrofóbica do tensoativo e o produto da área de sua cabeça (A) pelo comprimento de sua cauda (l) é representado pelo número adimensional CPP (Parâmetro de Empacotamento Crítico), como mostra a Equação 1 (ABBOTT, 2020):

$$CPP = \frac{V}{A.l} \quad (1)$$

O equilíbrio entre os parâmetros V , A e l permite prever a tendência de curvatura preferencial formada pela agregação espontânea das moléculas de tensoativos, sendo válido para misturas de surfactante/água. A Figura 2 ilustra possíveis configurações estruturais decorrentes da agregação espontânea dos tensoativos, à medida que o CPP aumenta (ABBOTT, 2020).

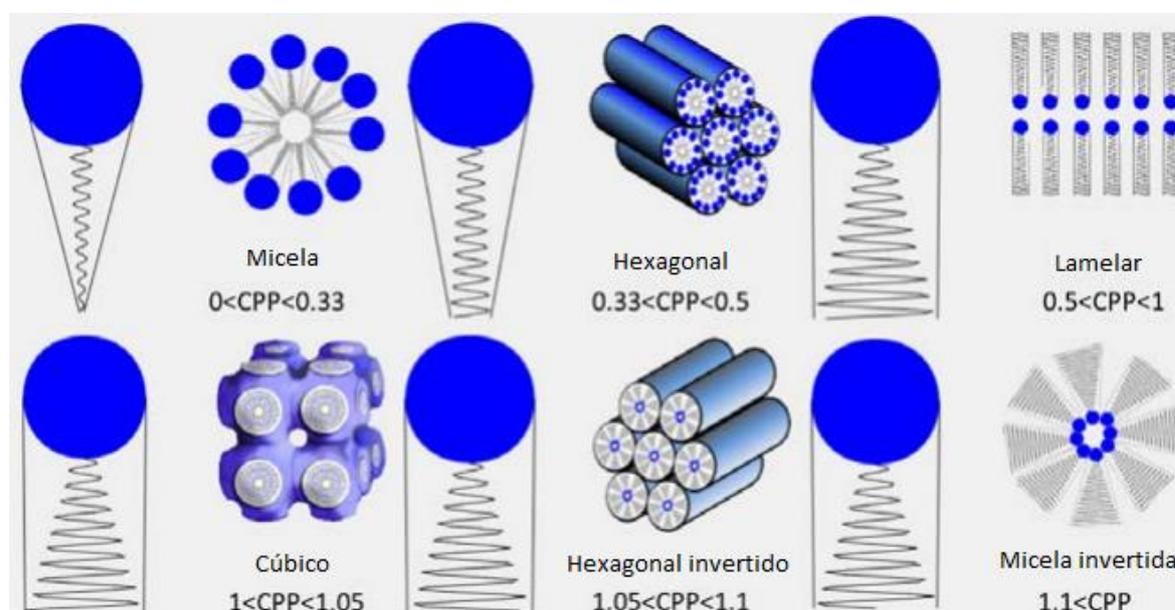


Figura 2: Possíveis configurações estruturais decorrente da agregação espontânea dos tensoativos, à medida que o CPP aumenta. Fonte: Adaptado de ABBOTT, 2020.

A área do grupo de cabeça de um anfifílico não-iônico pode variar sob influência da temperatura, alterando o CPP. Em baixas temperaturas, os grupos de cabeça hidrofílicos interagem fortemente com a água através de ligações de hidrogênio, formando uma esfera de solvatação que, efetivamente, aumenta a área do grupo de cabeça. O aumento da temperatura leva à quebra das ligações de hidrogênio, invertendo o processo (ABBOTT, 2020; BECKER, 1997; MYERS, 1992).

As características polares e apolares dos tensoativos também podem prever tendências na formação de emulsões do tipo água/ óleo. Tensoativos hidrofílicos apresentam maior solubilidade em água favorecendo a formação de emulsões do tipo O/A,

enquanto os hidrofóbicos são mais solúveis na fase óleo, favorecendo a formação de emulsões do tipo A/O. A relação entre a afinidade relativa do tensoativo pelas fases e o tipo de emulsão formada recebe o nome de *Regra de Bancroft*, que define a fase contínua da emulsão como sendo aquela na qual o tensoativo encontra-se mais solúvel (ABBOTT, 2020; RUCKENSTEIN, 1996).

3.3.2. Tensoativos naturalmente presentes no petróleo

A estabilidade das emulsões formadas na extração do petróleo envolve a presença de espécies tensoativas naturalmente presentes na composição do óleo como asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos (SUBRAMANIAN; MAY, FIROOZABADI, 2017; YIN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2016).

Dentre estes compostos, asfaltenos e resinas têm sido discutidos por diversos autores como as frações que mais atuam na estabilidade das emulsões envolvendo petróleo e, conseqüentemente, a cinética de separação das fases (MAIA FILHO *et al.*, 2012; NEUVILLE, 2012; YANG; VERRUTO; KILPATRICK, 2007; ZHU *et al.*, 2013). Entretanto, ainda não há um consenso a respeito do mecanismo de estabilização e se este fenômeno está mais associado à ação dos asfaltenos, das resinas ou de outros componentes tensoativos que compõem a complexa matriz do petróleo (BECKER, 1997; HARBOTTLE *et al.*, 2014).

Asfaltenos são moléculas com alto peso molecular e, normalmente, compõem a fração mais polar do petróleo bruto, mas também podem ser apolares (LANGEVIN; ARGILLIER, 2016). Eles são compostos por núcleos poliaromáticos de hidrocarbonetos com cadeias laterais alifáticas, as quais podem conter heteroátomos como N, S e O, formando grupos polares (éter, estes e carbonilas), ácidos e/ou grupos alcalinos (carboxílicos e piridina), facilmente ionizáveis dependendo do pH do meio (MARQUEZ, *et al.*, 2021a). Também podem conter metais como V, Ni e Fe (SUBRAMANIAN; MAY; FIROOZABADI, 2017). A Figura 3 ilustra uma representação hipotética da molécula de

asfalteno com possíveis radicais orgânicos que podem estar ligados ao grupo poliaromático.

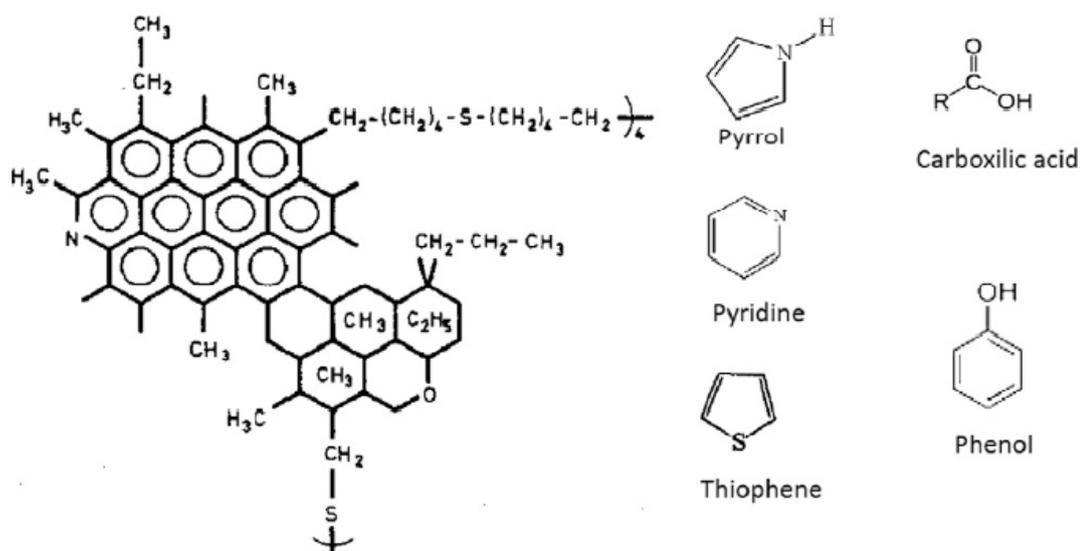


Figura 3: Representação hipotética da molécula de asfalteno (à esquerda) e possíveis cadeias laterais dos asfaltenos (à direita). Fonte: LANGEVIN; ARGILLIER, 2016.

Apesar dos grupos polares de duas ou mais moléculas de asfalteno sofrerem repulsão estérica entre si, seus núcleos poliaromáticos e policíclicos podem interagir através de forças dispersivas de London ou ligações pi (π - π) e formar nanoagregados. Eventualmente, os nanoagregados passam por um segundo estágio de agregação e formam *clusters* com diferentes morfologias (BECKER, 1997; MARQUEZ *et al.*, 2021a).

Uma vez formados, os nanoagregados e *clusters* podem adsorver na interface água-óleo e formar um filme viscoelástico ao redor das gotas dispersas, semelhante a um gel, que proporciona grande estabilidade às emulsões (ALVARADO *et al.*, 2019; MARQUEZ *et al.*, 2019, 2021a). A Figura 4 representa os estágios de agregação dos asfaltenos, seguido da adsorção na interface e formação do filme viscoelástico.

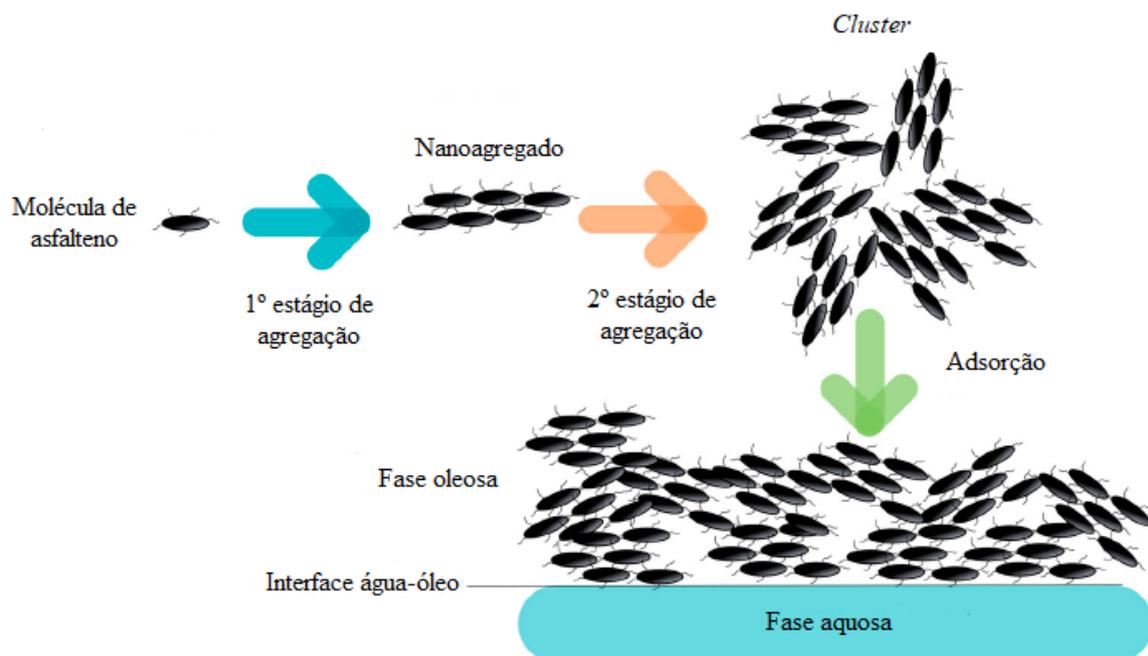


Figura 4: Representação esquemática da formação de um nanoagregado e cluster asfáltico, seguido da adsorção na interface para formação de um filme viscoelástico. Fonte: Adaptado de MULLINS, 2012.

Segundo Gawel *et al.*, (2015), os asfaltenos foram considerados os principais responsáveis por impedir a coalescência de gotas emulsionadas no petróleo bruto, porém sua atividade interfacial diminui à medida que são solubilizados e solvatados por compostos aromáticos, ácidos naftênicos ou resinas presentes no óleo (SUBRAMANIAN; MAY; FIROOZABADI, 2017; YIN *et al.*, 2017). Pressão e temperatura também são parâmetros que afetam a agregação dos asfaltenos e, conseqüentemente, as propriedades físicas do petróleo bruto (HAVRE; SJÖBLOM, 2002).

As resinas, assim como os asfaltenos, também podem constituir a fração polar do petróleo e apresentar características anfifílicas que lhes conferem afinidade pela interface água-óleo. Alguns autores também atribuem às resinas a função de estabilização de emulsões (SJÖBLOM *et al.*, 2003; XIA; CAO, 2004; YIN *et al.*, 2017). Possuem heteroátomos como N, O e S e, geralmente, possuem mais caudas alifáticas e menos grupos aromáticos comparadas aos asfaltenos (LANGEVIN; ARGILLIER, 2016; SUBRAMANIAN; MAY; FIROOZABADI, 2017).

As resinas com caráter anfifílico podem interagir com os asfaltenos para formar agregados que estabilizam as emulsões quando adsorvidos na superfície das gotas, além de contribuir para a solubilidade dos asfaltenos no óleo (KILPATRICK, 2012; McLEAN;

KILPATRICK, 1997; SPEICKER *et al.*, 2003). A Figura 5 ilustra uma representação hipotética da estrutura molecular da resina.

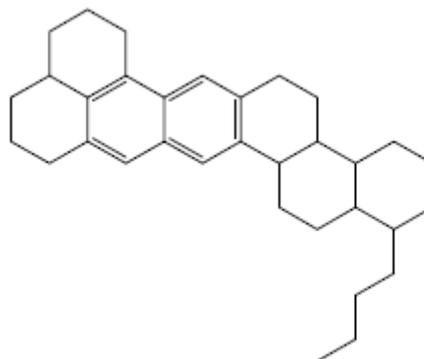


Figura 5: Estrutura hipotética da molécula de resina. Fonte: LANGEVIN *et al.*, 2004.

A Figura 6 ilustra a adsorção de moléculas de asfalto e resina na superfície da gota de água, constituindo uma camada densamente empacotada capaz de retardar a coalescência e, conseqüentemente, estabilizar emulsões de petróleo.

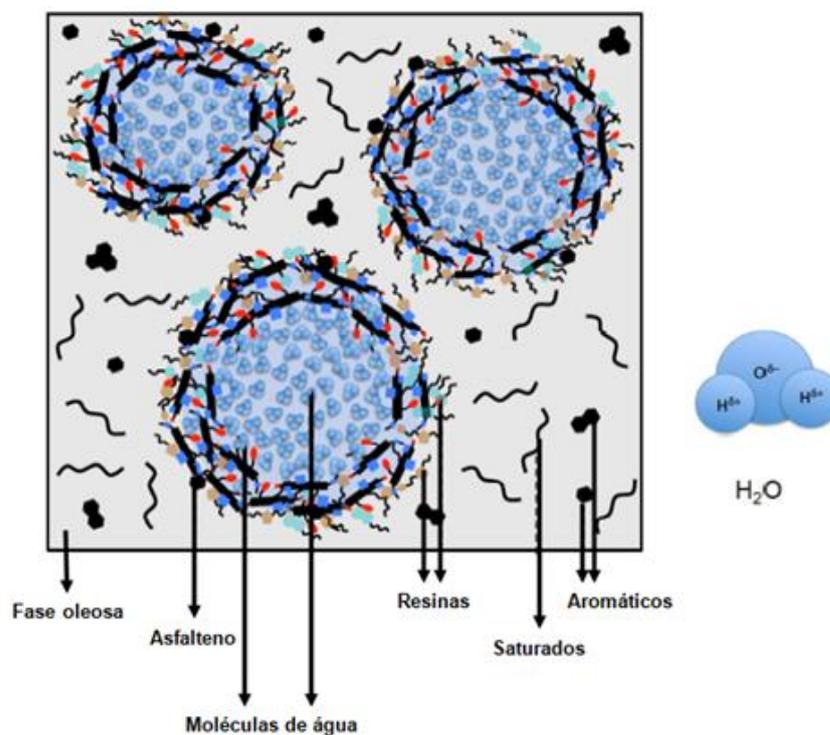


Figura 6: Representação da interação cooperativa entre moléculas de resinas e de asfaltenos na interface da gota de água em uma emulsão do tipo A/O. Fonte: Adaptado de SUBRAMANIAN; MAY; FIROOZABADI, 2017.

O terceiro grupo dentre os principais emulsificantes naturalmente presentes na composição do petróleo são os ácidos naftênicos, que são definidos como sendo ácidos mono-carboxílicos saturados e cíclicos, podendo ocorrer fundidos com anéis de 5 e 6 átomos de carbono. Seu caráter anfifílico permite interações com os grupos polares e apolares dos asfaltenos, podendo contribuir para a solubilidade e/ou dispersão destes compostos no petróleo (SJÖBLOM *et al.*, 2003). Segundo Havre, Sjöblom e Vindstad (2003), ácidos naftênicos podem dissociar em pH acima de 7, tornando mais favorável e eficiente sua capacidade de dispersão. A Figura 7 ilustra algumas das possíveis estruturas moleculares dos ácidos naftênicos encontrados no petróleo.

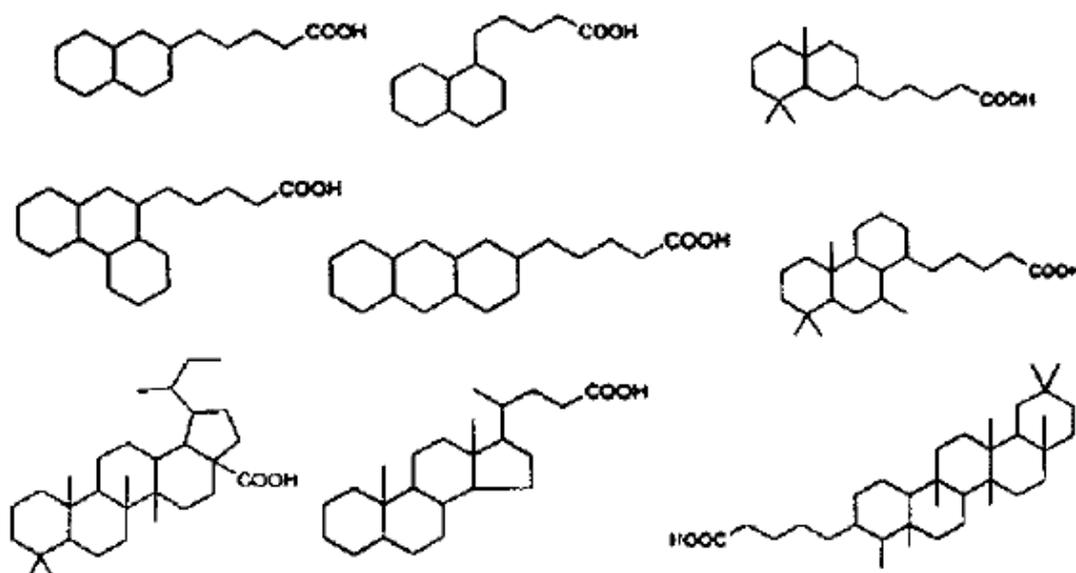


Figura 7: Exemplos de estruturas moleculares dos ácidos naftênicos que podem ser encontrados no petróleo. Fonte: HAVRE; SJÖBLOM, 2002.

3.3.3. Composição química do óleo

Outra abordagem a respeito da formação e estabilidade das emulsões pode ser feita sob análise dos constituintes químicos do petróleo. Sabe-se que este óleo é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos que, do ponto de vista prático, pode ser dividido em quatro frações principais: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA)

(SUBRAMANIAN; MAY; FIROOZABADI, 2017; YIN *et al.*, 2017; ZHANG *et al.*, 2016).

O entendimento da estabilidade das emulsões com base no fracionamento SARA está intrinsecamente associado à estabilidade coloidal dos asfaltenos no óleo, de modo que diferentes proporções entre as frações podem definir o estado no qual o asfaleno é encontrado na matriz do petróleo, ou seja, molecular ou agregado. Os diferentes estados dos asfaltenos influenciam nas características do filme interfacial e, conseqüentemente, na estabilidade das emulsões (CHAMKALANI, 2011).

As indústrias petrolíferas têm interesse particular em avaliar a estabilidade coloidal dos asfaltenos, visto que sua precipitação no estado agregado é um fenômeno bem conhecido e afeta seriamente a produção de petróleo em decorrência da formação de depósitos e interrupções de linhas de produção (ANDERSEN; SPEIGHT, 2001).

Um critério amplamente aplicado para avaliação do risco de deposição dos asfaltenos em linhas de produção é conhecido como Índice de Instabilidade Coloidal (CII), expresso como a razão entre a soma das frações de asfaltenos e saturados pela soma das frações de aromáticos e resinas, como mostra a Equação 2 (ASHOORI *et al.*, 2017 *apud* BALABIN *et al.*, 2010, 2008).

$$CII = \frac{\text{Asfaltenos} + \text{Saturados}}{\text{Aromáticos} + \text{Resinas}} \quad (2)$$

Como referência, óleos com valores de CII abaixo de 0,7 são definidos como estáveis, ou seja, menores as chances de deposição dos asfaltenos, enquanto índices acima de 0,9 indicam a instabilidade dos asfaltenos no óleo, apresentando riscos de precipitação/deposição. A determinação dos valores deste parâmetro leva em consideração o grau de afinidade dos hidrocarbonetos presentes, isto é, valores baixos de CII indicam estabilidade dos asfaltenos devido ao efeito dispersante dos aromáticos e resinas graças às fortes interações entre os grupos poliaromáticos desses compostos (ASHOORI *et al.*, 2017). Esta correlação também demonstra que a estabilidade coloidal dos asfaltenos está relacionada à presença e característica dos grupos polares e à proporção de todos os componentes do óleo (CHAMKALANI, 2011; SOLEYMANZADEH *et al.*, 2019).

A Figura 8 ilustra a interação entre resinas e asfaltenos, com possível formação de agregados, como discutido no item 3.3.2. Por sua vez, geralmente esses agregados são rodeados de compostos aromáticos, garantindo-lhes uma dispersão favorecida em matrizes ricas de hidrocarbonetos saturados.

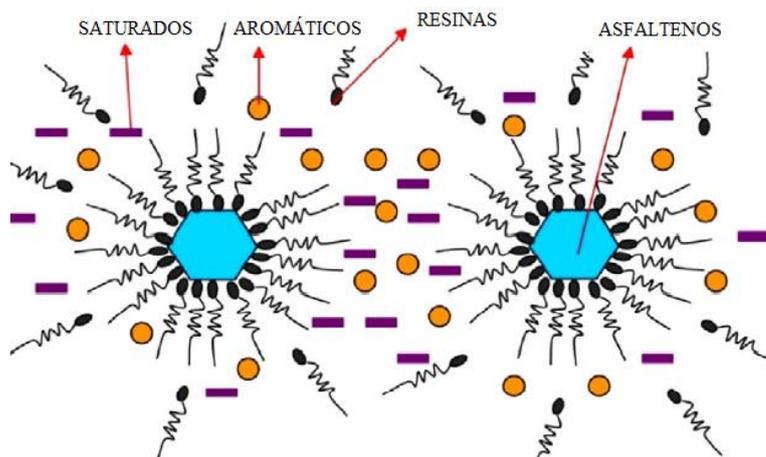


Figura 8: Representação esquemática das interações entre os componentes do fracionamento SARA.
Fonte: Adaptado de ASHOORI *et al.*, 2017.

3.3.4. Filme interfacial

A estabilidade das emulsões é fortemente influenciada pela ação de agentes emulsificantes adsorvidos na superfície das gotas da fase dispersa, formando um filme interfacial fino, que se comporta como uma barreira mecânica contra a coalescência (GOODARZI; ZENDEHBOUDI, 2018; QUINTERO, *et al.*, 2009). Em um primeiro momento, os emulsificantes reduzem a tensão interfacial entre as fases óleo e água, seguido pela consolidação do filme interfacial com propriedades viscoelásticas em torno das gotas dispersas da emulsão (GARTI, 1999; ROUSSEAUD, 2000).

O entendimento mais aceito é de que o filme interfacial seja formado dentro de uma escala de tempo que compreenda: i) a difusão espontânea das espécies tensoativas para a interface água-óleo; ii) a adsorção dessas espécies na superfície das gotas até atingir uma concentração crítica que impeça a adsorção de novas moléculas devido ao impedimento estérico iii) a adsorção contínua de novas espécies à monocamada e consolidação do filme

interfacial através de interações intermoleculares, com possíveis rearranjos dentro do filme interfacial, conforme representado na Figura 9 (HARBOTTLE *et al.*, 2014; ZHANG *et al.*, 2018).

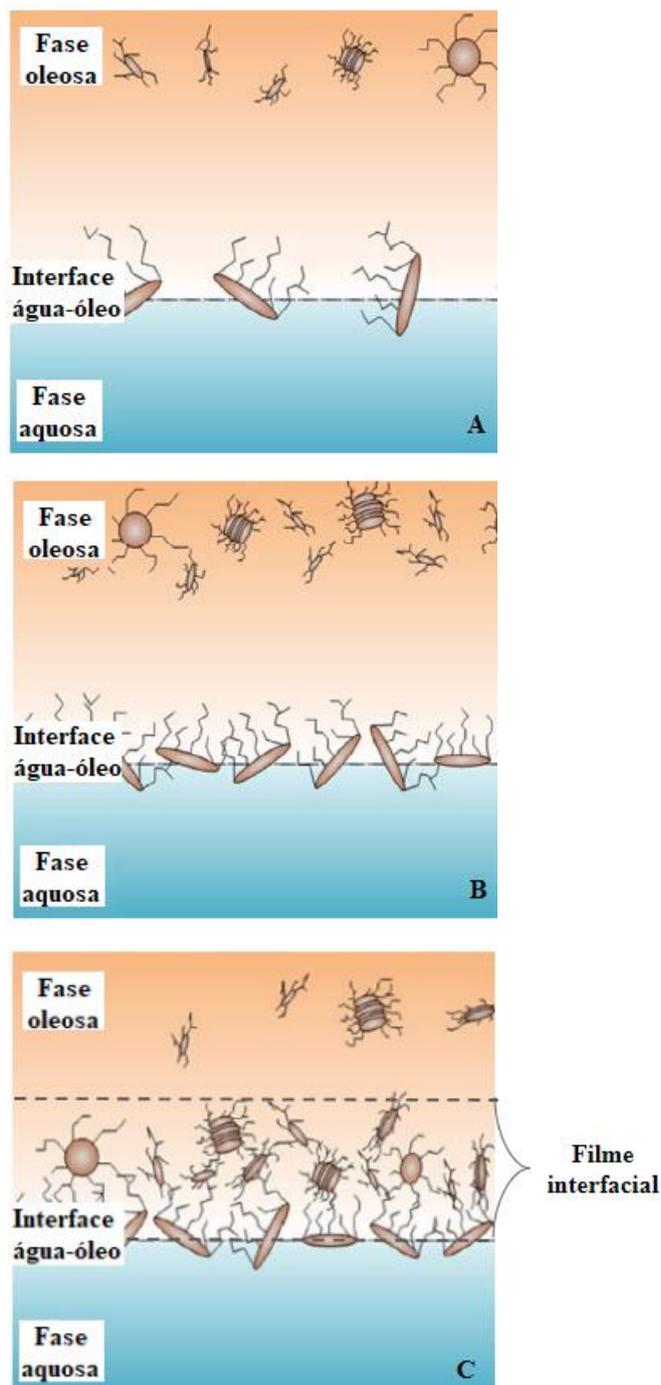


Figura 9: Representação esquemática da formação do filme interfacial considerando: (a) etapa de difusão das espécies tensoativas até a interface; (b) adsorção das espécies até a concentração crítica; (c) consolidação das interações intermoleculares formando um filme interfacial rígido.

Fonte: Adaptado de ZHANG *et al.*, 2018.

A força de interação entre as espécies tensoativas que compõem o filme interfacial são mensuradas em termos da tensão interfacial e propriedades reológicas do filme (elasticidade e viscosidade), e serão discutidas no capítulo seguinte.

3.3.5. Propriedades interfaciais

Conforme discutido, a estabilidade de emulsões está diretamente relacionada à formação do filme interfacial, que engloba etapas de difusão, adsorção, rearranjo e interações entre as espécies tensoativas presentes na interface. A resistência do filme pode ser avaliada em relação às suas propriedades interfaciais, como tensão interfacial e viscoelasticidade dilatacional, permitindo estabelecer correlações confiáveis e precisas entre a reologia de interface e a estabilidade das emulsões (HARBOTTLE *et al.*, 2014; MARQUEZ *et al.*, 2019).

3.3.5.1. Tensão interfacial

A tensão interfacial (γ) existe sempre que duas fases líquidas imiscíveis estão em contato, como sistemas óleo-água, e reflete o conjunto de interações entre as moléculas presentes em ambas as fases. Essa propriedade interfacial pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar uma unidade de área interfacial, como mostra a Equação 3:

$$\gamma = \frac{\partial w}{\partial A} \quad (3)$$

Onde ∂W é a variação infinitesimal do trabalho realizado no sistema (J), γ é a tensão interfacial (mN/m) e ∂A é a variação infinitesimal da área interfacial (m²) (RAVERA *et al.*, 2021).

Quando óleo e água são emulsionados, a área de contato entre as fases aumenta e, conseqüentemente, a energia interfacial também (DRELICH; FANG; WHITE, 2002; MARQUEZ, *et al.*, 2021a, b; SALAGER, 1977). Por outro lado, sistemas com baixa tensão interfacial necessitam de menos energia para serem emulsionados, favorecendo a dispersão de uma fase em outra. Isso comprova a ação fundamental dos surfactantes naturais na estabilidade das emulsões, pois atuam inicialmente reduzindo a tensão interfacial e facilitando a emulsificação, e depois consolidam o filme interfacial que retarda a coalescência das gotas da fase dispersa (GARTI, 1999; ROUSSEAUD, 2000).

Considerando as características dinâmicas da interface água-óleo, tensiômetros de gota giratória são equipamentos utilizados para medir propriedades interfaciais dilatacionais, como tensão interfacial ultrabaixa e módulo viscoelástico ($|E|$) (MOVSUMOVA, 2018; ZAMORA *et al.*, 2018).

Em seu trabalho, Marquez *et al.*, (2021a *apud* VONNEGUT, 1942) apresentou a base teórica de medidas de tensão interfacial para sistemas surfactante-óleo-água, nos quais uma pequena gota de óleo é colocada em um tubo de vidro preenchido com a fase aquosa da emulsão e o capilar é rotacionado a uma determinada velocidade constante. A gota de óleo tem sua superfície alongada até o ponto de equilíbrio entre a força centrífuga e a tensão interfacial. Neste ponto, a tensão interfacial é calculada de acordo com a Equação 4, na qual γ é a tensão interfacial (mN/m), d é o diâmetro (m) no meio da gota, $\Delta\rho$ é a diferença de densidade dos fluidos (Kg/L) e ω rot é a velocidade angular (s⁻¹) (MARQUEZ *et al.*, 2021a *apud* VONNEGUT, 1942). Esses parâmetros estão representados na Figura 10.

$$\gamma = \frac{(\Delta\rho \omega \text{ rot}^2 d^3)}{32} \quad (4)$$

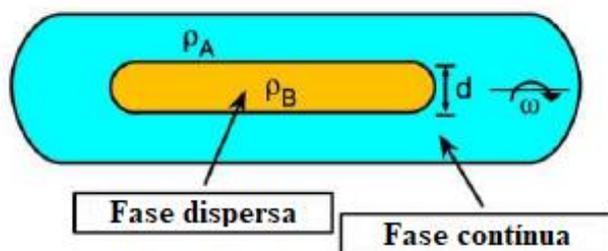


Figura 10: Representação esquemática do capilar contendo a fase aquosa da emulsão (azul) e a gota de óleo estendida (amarelo), juntamente com os parâmetros necessários para calcular a tensão interfacial.
Fonte: Adaptado de MARQUEZ *et al.*, 2021a.

Além da abordagem de Vonnegut, as medidas de tensão interfacial podem ser calculadas por meio de duas outras: Cayias, Schechter e Wade (CSW) e Laplace-Young (LY) (MOVSUMOVA, 2018 *apud* PRINCEN, 1995; PRINCEN; ZIA; MASON, 1967).

A abordagem de Laplace-Young é mais precisa do que a de Vonnegut, e está baseada em equações diferenciais e integrais elípticas que descrevem uma gota rotativa, sendo possível calcular o diâmetro ou raio de curvatura da gota. Nessa abordagem, a tensão interfacial pode ser calculada de acordo com a Equação 5 (MOVSUMOVA, 2018 *apud* PRINCEN; ZIA; MASON, 1967):

$$\gamma = \frac{(\Delta \rho \omega^2 \alpha^3)}{2\alpha} \quad (5)$$

Onde γ é a tensão interfacial (mN/m), d é o diâmetro (m) da gota, ω é a frequência angular (rad/s), α é o raio de curvatura da extremidade da gota (m) e α é um parâmetro adimensional de forma da gota. O raio de curvatura e o parâmetro de forma são calculados por um procedimento de ajuste do método, enquanto a velocidade de rotação e densidades são dados de entrada (MOVSUMOVA, 2018 *apud* PRINCEN; ZIA; MASON, 1967).

Por fim, a abordagem de Cayias, Schechter e Wade tem como base de cálculo a mesma abordagem usada no ajuste de Laplace-Young, porém é incapaz de medir o parâmetro de forma da gota e sua estimativa é feita por um procedimento iterativo, tornando-a menos precisa comparada à abordagem de Laplace-Young. Na abordagem de Cayias, Schechter e Wade, a tensão interfacial é calculada também pela Equação 5 (MOVSUMOVA, 2018).

Logo que a interface água-óleo é formada, o valor de tensão medida corresponde à tensão dos líquidos puros e diminui com o tempo até o ponto de equilíbrio. Em sistemas líquidos com substâncias tensoativas presentes, a diminuição da tensão interfacial está associada aos processos de difusão e adsorção de surfactantes na interface até o estabelecimento do equilíbrio dinâmico (GAWEL *et al.*, 2015; MOVSUMOVA, 2018; ZOLFAGHARI *et al.*, 2016).

Estudos sobre a influência de surfactantes naturais, como asfaltenos e resinas, nas propriedades interfaciais e estabilidade de emulsões água-óleo, mostram que essas espécies promovem a redução da tensão interfacial para valores da ordem de 1-10 mN/m, diminuição significativa comparada aos mesmos sistemas sem surfactante, de tensão entre 20-30 mN/m (ZHANG *et al.*, 2016).

A Figura 11 apresenta uma curva de decaimento da tensão interfacial em função do tempo para um sistema composto por um óleo bruto com grau API de 8, contendo 17% (m/m) de asfalteno em cicloexano (ALVAREZ *et al.*, 2009; DICHARRY *et al.*, 2006; MARQUEZ *et al.*, 2021a).

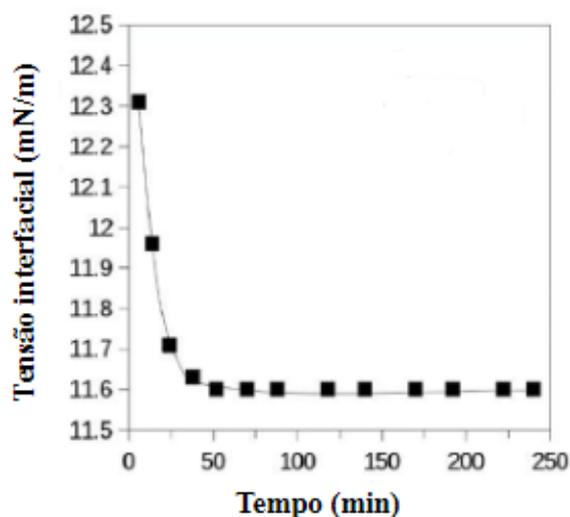


Figura 11: Curva de tensão interfacial dinâmica obtidas por um tensiômetro de gota giratória para óleo bruto com alto teor de asfaltenos dissolvidos. Fonte: Adaptado de MARQUEZ *et al.*, 2021.

3.3.5.2. Reologia interfacial dilatacional

Assim como a tensão interfacial, as propriedades reológicas dilatacionais têm efeito significativo na estabilidade das emulsões (ZAMORA, *et al.*, 2018).

Considerando o mesmo sistema ilustrado na Figura 10, mas agora com a velocidade angular variando senoidalmente, a gota de óleo sofre sucessivos processos de estiramentos e contrações, atingindo valores máximos e mínimos de área interfacial, como apresentado na Figura 12. Essas variações na área perturbam o filme interfacial que reveste a gota e, portanto, alteram as concentrações das espécies tensoativas adsorvidas na superfície, causando variações de tensão interfacial. Esse processo de perturbação da interface permite avaliar as características viscoelásticas do filme através do módulo viscoelástico dilatacional ($|E|$), uma propriedade que correlaciona as variações na área interfacial da gota com a variação da tensão interfacial, ao longo do tempo, calculado de acordo com a Equação 6:

$$|E| = A_0 \frac{\Delta\gamma}{\Delta A} \quad (6)$$

Onde $\Delta\gamma$ é a variação da tensão interfacial (mN/m), ΔA é a variação da área interfacial (m²) e A_0 é a área média da gota (m²) (MARQUEZ *et al.*, 2019; RAVERA *et al.*, 2021; ZAMORA, *et al.*, 2018).

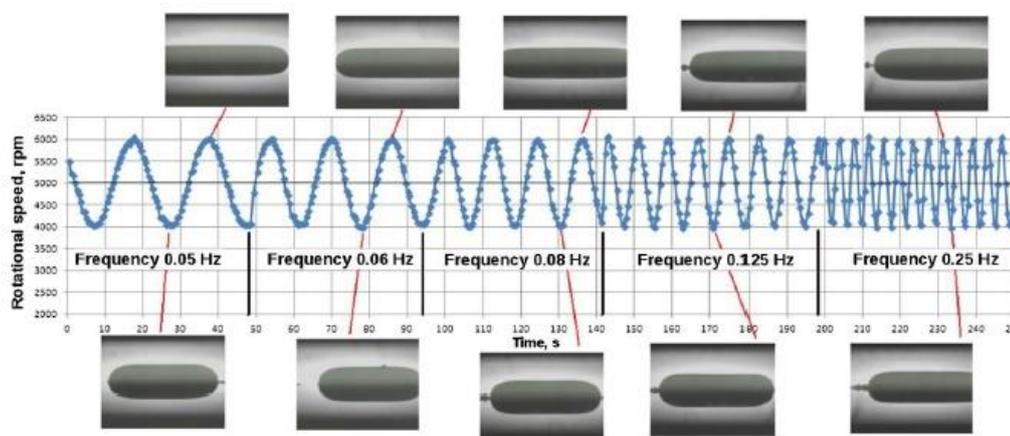


Figura 12: Imagens obtidas de experimentos oscilatórios em diferentes instantes do processo de estiramento e contração periódica da gota de óleo em fase aquosa. A frequência variou entre 0,05 e 0,25 Hz. Fonte: ZAMORA, *et al.*, 2018.

A viscoelasticidade aumenta a tolerância de perturbações na interface e a resistência das gotas contra a coalescência, por isso é uma propriedade interfacial que também interfere na estabilidade das emulsões formadas no petróleo (YIN, *et al.*, 2017).

O módulo viscoelástico dilatacional é expresso como um número complexo que considera as contribuições elásticas (E') (módulo elástico ou de armazenamento) e contribuições viscosas (E'') (módulo viscoso ou de perda) do filme interfacial, de acordo com a Equação 7 (MARQUEZ *et al.*, 2021a):

$$|E| = E' + i E'' \quad (7)$$

A diferença no tempo de resposta entre a perturbação do sistema (ou variação da área da gota) e a tensão interfacial é representada pelo ângulo de fase φ , que deve ser considerado no cálculo dos módulos dilatacionais elástico e viscoso, de acordo com as Equações 8 e 9:

$$E' = E \cos (\varphi) \quad (8)$$

$$E'' = E \sin (\varphi) \quad (9)$$

Interfaces com comportamento viscoelástico apresentam $0^\circ < \varphi < 90^\circ$, de modo que, para $\varphi = 0^\circ$ a interface exhibe comportamento puramente elástico e, para $\varphi = 90^\circ$ a característica da interface é puramente viscosa (MARQUEZ *et al.*, 2021a; ZAMORA, *et al.*, 2018). Na Figura 13 são apresentadas as curvas de variações oscilatórias da tensão e da área interfacial, juntamente com o ângulo de fase de um experimento de reologia interfacial.

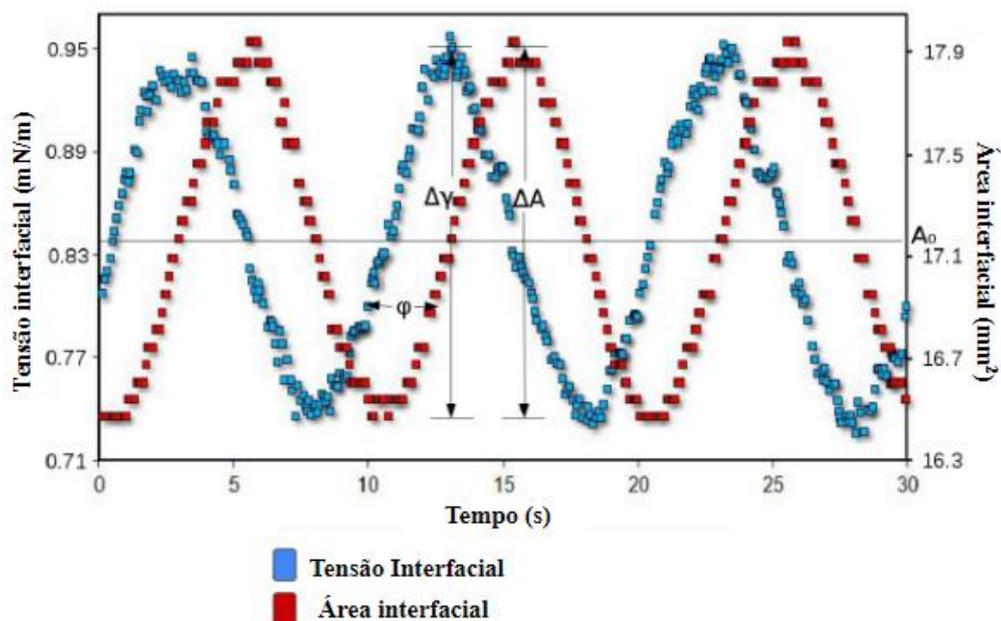


Figura 13: Variações oscilatórias da tensão e área interfacial ao longo do tempo, com frequência de oscilação de 0,1 Hz. Fonte: Adaptado de ZAMORA, *et al.*, 2018.

3.3.6. Desemulsificantes

Emulsões formadas nas linhas de produção e transporte de petróleo são preocupantes para empresas de produção, transporte e refino, pois provocam diversos problemas operacionais (AL-SABAGH *et al.*, 2009; BECKER, 1997). Para quebrar as emulsões e separar o petróleo da água, várias técnicas podem ser utilizadas, porém a injeção de desemulsificantes é a mais econômica e apresenta alta eficiência (ALI *et al.*, 2015; DANIEL-DAVID *et al.*, 2008; KAILEY, 2016; KANG *et al.*, 2018; SJÖBLOM, *et al.*, 2003).

Os desemulsificantes comerciais podem apresentar diferentes formulações, incluindo solventes orgânicos como álcoois, tolueno, xileno, nafta, polímeros e tensoativos iônicos ou não-iônicos (KANG *et al.*, 2006; RAMALHO; LECHUGA; LUCAS, 2010; XU *et al.*, 2005) A eficiência de desemulsificantes à base de surfactantes etoxilados pode sofrer influências significativas da temperatura, ou seja, com o aumento da temperatura do sistema este tipo de surfactante torna-se menos solúvel em água e mais solúvel em óleo

devido à quebra das ligações de hidrogênio entre os grupos de POE e a água (MYERS, 1992). Sua estrutura molecular pode ser adaptada para atender aos diversos tipos de petróleo, pois é provável que ele interaja de forma diferente com os componentes do óleo bruto, influenciando seu desempenho na desemulsificação (ROSEN, 2004). Alguns exemplos de tensoativos desta classe estão representados na Figura 14.

Além dessa classe, existem também os desemulsificantes aniônicos e catiônicos. Em relação aos aniônicos, são constituídos de carboxilatos, sulfatos e fosfatos de sódio, potássio, amônio ou cálcio. Já os catiônicos são, geralmente, compostos de sais quaternários de amônio (DALTIM, 2012; FRANZOL; REZENDE, 2015).

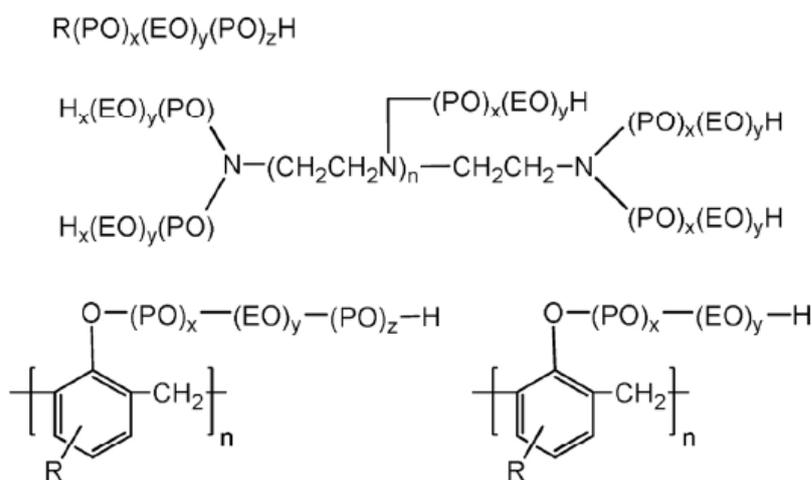


Figura 14: Diferentes estruturas químicas de copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno). Fonte: Adaptado de KANG *et al.*, 2018.

De modo geral, os desemulsificantes agem reduzindo a resistência mecânica do filme interfacial, a qual pode ser mensurada em termos das propriedades interfaciais (CHEN *et al.*, 1994; HU *et al.*, 2018; KOTSARIDOU-NAGEL; KRAGERT, 1996; MARQUEZ *et al.* 2018a; SALAGER *et al.*, 2010; URDAHL; SJÖBLOM, 1995).

A desemulsificação pode ocorrer em decorrência de perturbações ao sistema causadas pela ação de forças gravitacionais, agitação, convecção ou colisão efetivas entre gotas de mesma fase. Essas perturbações provocam possíveis estiramentos à superfície das gotas e geram gradientes de tensão interfacial que facilitam a adsorção de moléculas tensoativas. Os tensoativos do desemulsificante, quando adsorvidos, atuam reduzindo ainda mais a tensão interfacial comparado aos surfactantes naturais do petróleo, levando a emulsão a uma condição de instabilidade. Assim, à medida que novas regiões de alta tensão

são criadas no processo de estiramento da interface, rapidamente são ocupadas por mais moléculas de desemulsificante que, por sua vez, dissipam o gradiente de tensão e potencializam a drenagem do filme (afinamento do filme entre duas gotas). Eventualmente, quando o filme se torna muito fino, as gotas coalescem (BHARDWAJ; HARTLAND, 1994a; SJÖBLOM, 1992; TIAN *et al.*, 2022). A Figura 15 ilustra o processo de desemulsificação em uma emulsão do tipo água-em-óleo.

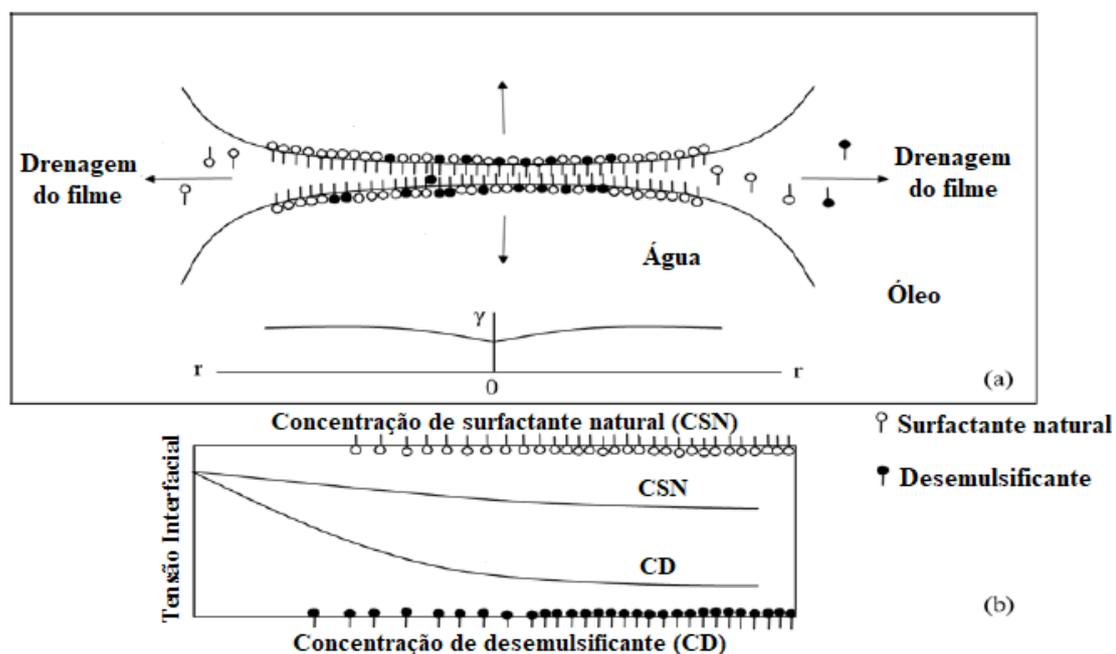


Figura 15: (a) Afinamento do filme na presença de desemulsificante (b) variação da tensão interfacial em função da concentração de surfactantes naturais e desemulsificantes. Fonte: Adaptado de BHARDWAJ; HARTLAND, 1994b.

A redução da tensão interfacial não é a única condição necessária para a desemulsificação. Outros fatores também influenciam esse processo, como a composição química do petróleo, o grau de agregação dos asfaltenos na interface, o coeficiente de partição e a concentração dos desemulsificantes, além de fatores externos, como forças gravitacionais, agitação, temperatura e viscosidade da fase contínua (BHARDWAJ; HARTLAND, 1994b; RAMALHO; LECHUGA; LUCAS, 2010).

3.3.7. Efeito Gibbs-Marangoni

As propriedades reológicas da interface têm sido utilizadas para avaliar as características do filme interfacial constituído pelas espécies surfactantes, tanto emulsificantes quanto os desemulsificantes, na tentativa de estabelecer correlações com a cinética de separação de fases.

Geralmente, quando uma gota revestida por moléculas tensoativas é esticada em decorrência de perturbações externas, altera-se a distribuição das espécies tensoativas adsorvidas na interface, criando gradientes de tensão interfacial. As regiões da interface onde não há espécies tensoativas adsorvidas apresentam tensão interfacial temporariamente maior, comparadas às partes adjacentes do filme, enquanto regiões contendo espécies adsorvidas apresentam baixa tensão interfacial, conforme ilustrado na Figura 16 (COLLYER, 1992; FRAZOL; REZENDE, 2015; RAKESH, 2000; ROSEN, 2012).

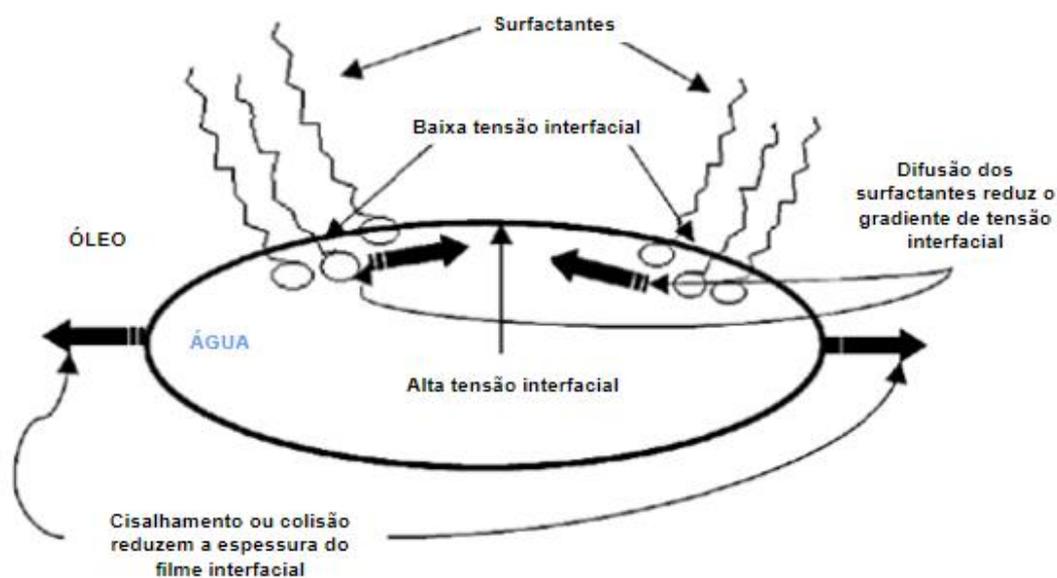


Figura 16: Representação esquemática dos gradientes de tensão interfacial na superfície da gota de água para sistemas perturbados por fatores externos. Fonte: Adaptado de ROSEN, 2012.

Uma vez que regiões de alta tensão são formadas, o filme interfacial é reestruturado através da migração espontânea das espécies tensoativas das regiões de baixa tensão interfacial para regiões de alta tensão. Este fenômeno é chamado de Efeito Gibbs-

Marangoni e resulta na diminuição da taxa de afinamento do filme interfacial e na resistência das gotas contra a coalescência (FRAZOL; REZENDE, 2015; SJÖBLOM *et al.*, 2003).

Na prática, gotículas de água ou óleo dispersas na emulsão, expostas a zonas de cisalhamento e turbulência, são capazes de resistir à coalescência graças à restauração do filme interfacial pelo efeito Gibbs-Marangoni, como representado na Figura 17.

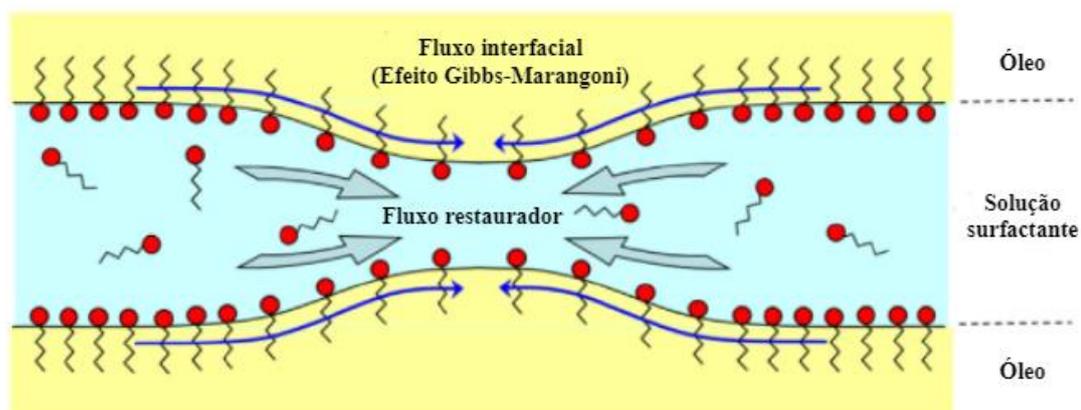


Figura 17: Mecanismo de estabilização da coalescência pelo Efeito Gibbs-Marangoni.

Fonte: Adaptado de RAVERA *et al.*, 2021.

A elasticidade de Gibbs (E_{Gibbs}) é comumente usada para representar o módulo dilatacional de superfície (ε), de acordo com a Equação 10, na qual γ é a tensão interfacial (mN/m) e A é a área interfacial (m^2) (GIBBS, 1961; LUCASSEN-REYNDERS; CAGNA; LUCASSEN, 2001).

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d \ln A} \quad (10)$$

Essa analogia entre E_{Gibbs} e ε foi comprovada a partir de resultados experimentais do módulo dilatacional para filmes de espessura (h), em uma dada frequência de oscilação (ω), com soluções contendo um único surfactante, sem que haja dependência da concentração (ou para concentrações muito baixas) e com tensão superficial de até 10 mN/m. Neste caso, a monocamada de surfactante que constitui o filme interfacial comporta-se como uma monocamada insolúvel e o módulo dilatacional de superfície é

puramente elástico, considerando uma escala de tempo na qual ocorrem fenômenos de relaxação (LUCASSEN-REYNDERS; CAGNA; LUCASSEN, 2001).

3.3.8. Isoterma de Adsorção de Gibbs

Em sistemas trifásicos surfactante-água-óleo, há uma tendência de as moléculas anfifílicas adsorverem na interface, reduzindo a tensão interfacial, ou seja, a energia necessária para o aumento da área. Assim, sendo π_s a pressão de superfície (pressão de expansão) exercida por moléculas de surfactantes adsorvidos, o valor da tensão interfacial do sistema seria representado pela Equação 11, na qual γ_0 corresponde à tensão interfacial do sistema sem surfactante (SHAW, 1992).

$$\gamma = \gamma_0 - \pi_s \quad (11)$$

É conveniente considerar o filme interfacial como uma região de composição variada, onde ocorrem processos espontâneos de adsorção/dessorção de espécies tensoativas, representando um equilíbrio dinâmico. Considerando um sistema no qual há certa quantidade de espécies tensoativas que migram do seio da solução para a interface, a adsorção pode ser descrita em termos da “concentração superficial de excesso” (Γ), de acordo com a Equação 12, na qual n_i é a quantidade de moléculas adsorvidas na interface e A é área interfacial em m^2 . A concentração superficial de excesso é comumente expressa em mol/m^2 (MORAIS, 2017; SHAW, 1992).

$$\Gamma = \frac{n_i}{A} \quad (12)$$

Considerando que a interface das gotas da fase dispersa de uma emulsão tem uma capacidade limitada de acomodar moléculas do surfactante, a tendência é que ocorra o aumento da concentração superficial de excesso acompanhado da diminuição da tensão

interfacial até atingir a concentração micelar crítica (CMC). Para sistemas com pequenas variações de concentração de surfactante, à temperatura e pressão constantes, Gibbs relacionou a concentração superficial de excesso à tensão superficial/interfacial e gerou a equação conhecida como Isoterma de Adsorção de Gibbs, válida nas proximidades de saturação de uma superfície pela adsorção de surfactantes não-iônicos (DALVIN 2011).

$$d\gamma = -RT\Gamma \, d\ln C \quad (13)$$

Na Equação 13, $d\gamma$ é a variação na tensão interfacial da solução, R é a constante dos gases ($\text{m}^3\text{Pa}/\text{mol.K}$), T é a temperatura absoluta (K), Γ e C são a concentração da superfície em excesso e a concentração do componente na solução, respectivamente.

Em concentrações abaixo da CMC, a variação da tensão interfacial com o logaritmo da concentração de surfactante deve ser proporcional à concentração superficial de excesso. Ao atingir a CMC, a tensão interfacial tende a se manter constante, exceto se houver uma variação significativa do potencial químico do surfactante no seio da solução. É possível calcular a concentração superficial de excesso de sistemas trifásicos diluídos através de um gráfico da variação da tensão interfacial em função do logaritmo da concentração de surfactante.

Quando uma solução é composta por um único tipo de surfactante e a elasticidade da interface depende somente da difusão espontânea de espécies tensoativas que formam o filme interfacial, a monocamada de surfactantes se caracteriza como insolúvel. Neste caso, o módulo dilatacional de superfície (ε) pode ser escrito em função de π_s e Γ , de acordo com a Equação 14 (LUCASSEN-REYNDERS; CAGNA; LUCASSEN, 2001; MORAIS, 2017):

$$\varepsilon = \frac{d\pi_s}{d\ln\Gamma} \quad (14)$$

Tanto π_s quanto o módulo dilatacional (ε) são fenômenos descritos pelo efeito Gibbs-Marangoni e estão diretamente relacionados à cobertura da interface pelas espécies tensoativas, por isso também podem ser correlacionados e utilizados para análise dos

efeitos de difusão das espécies tensoativas, formação do filme interfacial e estabilidade de emulsões.

3.3.9. Forças atrativas e repulsivas

Ao se tratar de processos dinâmicos reais, as gotas de uma emulsão se movimentam em diferentes direções, colidindo umas contra as outras. Até o momento, foi visto como o filme interfacial e suas propriedades determinam as condições para a estabilidade das emulsões. Porém, a estabilidade de sistemas coloidais também deve ser analisada com base no modelo Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek (DLVO).

Sabendo que as emulsões do petróleo são formadas por uma complexa mistura de compostos químicos polares e apolares, a estabilidade é governada pela somatória de energias potenciais atrativas (forças de *van der Waals*) e repulsivas (dupla camada elétrica e repulsão de Pauli) (ABBOTT, 2020; BECKER, 1997; RAVERA *et al.*, 2021, SJÖBLOM, 1992). No caso de filmes fluidos, essa somatória de energias (G_{total}) reflete na pressão de separação (Π_d), ou força de superfície entre duas interfaces, em função da espessura do filme (h), conforme ilustrado na Figura 18.

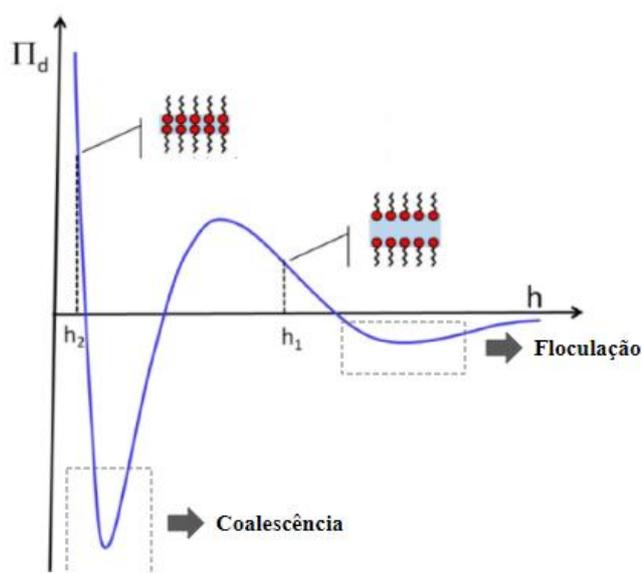


Figura 18: Representação esquemática da pressão de separação (Π_d) em função da distância h .
Fonte: Adaptado de RAVERA *et al.*, 2021.

O mínimo primário de energia corresponde a um fenômeno irreversível de coalescência gota-gota, enquanto o mínimo secundário corresponde a uma agregação reversível, ou seja, a floculação (IVANOV, KRALCHEVSKY, 1997; RAVERA *et al.*, 2021).

Em sistemas coloidais, a variação da energia total do sistema (ΔG_{Total}) corresponde à somatória das variações das forças repulsivas (ΔG_{rep}) e atrativas (ΔG_{at}), de modo que se as forças atrativas superarem as repulsivas, haverá coalescência, mas caso as forças repulsivas dominem, o sistema se mantém estável.

$$\Delta G_{\text{total}} = \Delta G_{\text{rep}} + \Delta G_{\text{at}} \quad (15)$$

No caso das emulsões A/O, forças atrativas da fase apolar são governadas, principalmente, pelas forças de *van der Waals* e as repulsivas por repulsão estérica. Para moléculas ou gotas ionizadas, as forças repulsivas são eletrostáticas (ABBOTT, 2020; BECKER, 1997; FRANZOL; REZENDE, 2015, MYERS, 1999; SILVA, 2014). A Figura 19 ilustra moléculas estabilizadas estericamente e eletrostaticamente.

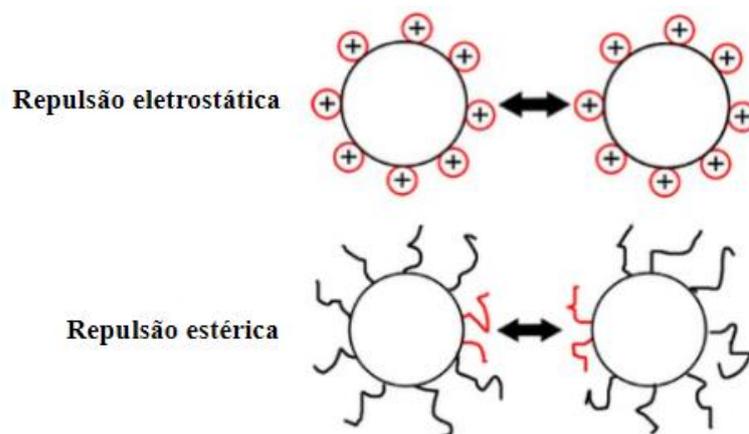


Figura 19: Estabilização eletrostática de duas gotas com cargas semelhantes se repelindo. Estabilização estérica de duas gotas contendo espécies tensoativas adsorvidas na superfície se repelindo.

Fonte: Adaptado de STRIGFIXER.

Forças moleculares (atrativas e repulsivas) e a força gravitacional atuam de formas distintas nos processos de separação de emulsões, como *creaming*, sedimentação, floculação, coalescência e amadurecimento de *Ostwald*. Enquanto o *creaming* e a sedimentação são governados pela diferença de densidade entre as duas fases líquidas e,

portanto, pela força gravitacional, os demais processos estão associados às propriedades intermoleculares e às forças atrativas e repulsivas (RAVERA *et al.*, 2021).

Na sedimentação, as gotas mais densas da fase dispersa sofrem processo de decantação, enquanto no *creaming* as gotas que compõem a fase de menor densidade migram para a superfície, sem que ocorra, necessariamente, a quebra da emulsão. A floculação, por sua vez, é resultado das forças atrativas de *van der Waals*, devido às espécies tensoativas adsorvidas na superfície das gotas da emulsão. Por outro lado, na coalescência duas gotas se fundem após processos de afinamento e ruptura do filme interfacial (RAVERA *et al.*, 2021).

Outro processo associado à quebra de emulsões é conhecido como amadurecimento de *Ostwald*, um fenômeno resultante da pressão capilar em função do raio da gota, fazendo com que gotas maiores cresçam às custas das menores (DALTIM, 2012; RAVERA *et al.*, 2021; TADROS, 2004a, 2004a). A Figura 20 ilustra os diferentes processos que atuam no sentido da separação de emulsões.

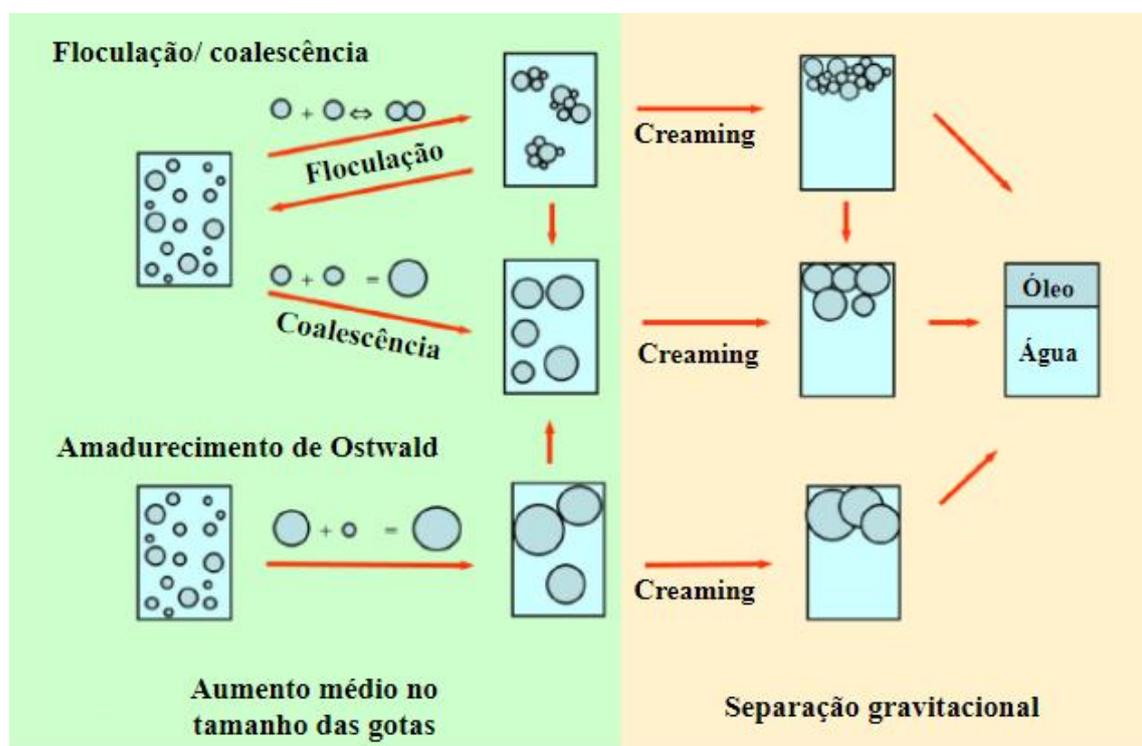


Figura 20: Representação esquemática dos processos de quebra de emulsões água-óleo.
Fonte: Adaptado de RAVERA *et al.*, 2021.

3.3.10. Teoria de separação de emulsões

Dentre as diferentes técnicas utilizadas para separação de emulsões, a utilização de desemulsificantes ainda figura como uma das principais aplicadas em campo, muitas vezes associadas a técnicas físicas de separação. O mecanismo de atuação destes produtos ainda é um assunto bastante estudado pela comunidade científica, no entanto, é indiscutível que a composição química do sistema, como um todo, afeta tanto a partição das espécies surfactantes entre as fases água e óleo quanto as propriedades interfaciais.

Durante a década de 70, houve grandes avanços sobre a formulação de emulsões para a recuperação avançada do petróleo, além de estudos voltados às interações de tensoativos com as fases água e óleo, desenvolvidos anteriormente por Winsor (SALAGER, FORGIARINI, 2012 *apud* WINSOR, 1954).

Uma das primeiras abordagens após o conceito HLB (*Hydrophilic-Lipophilic Balance*) foi a Razão de Winsor (R), que descreve o equilíbrio das forças de interação do surfactante com as fases água e óleo. Uma estimativa inicial desse equilíbrio conduziu à Equação 16, na qual A_{so} e A_{sa} representam as forças atrativas atuando entre o surfactante e ambas as fases, óleo e água, respectivamente (ABBOTT, 2020).

$$R = \frac{A_{so}}{A_{sa}} \quad (16)$$

No formalismo de Winsor, $R < 1$ e $R > 1$ indicam sistemas bifásicos de emulsão, os quais são classificados como Winsor I e Winsor II, respectivamente. No caso de sistemas Winsor I, o surfactante solubiliza preferencialmente na fase aquosa, favorecendo a formação de microemulsões de óleo-em-água. No caso Winsor II, o surfactante solubiliza preferencialmente na fase orgânica, favorecendo a formação de microemulsões de água-em-óleo. Para sistemas em que o valor de $R = 1$, o sistema apresenta 3 fases e recebe a classificação de Winsor III, no qual se tem uma microemulsão bicontínua contendo essencialmente todo o surfactante em equilíbrio com as fases água e óleo. A Figura 21 ilustra as configurações dos sistemas com base na classificação de Winsor (ABBOTT,

2020; BOURREL; SCHECHTER, 1988; SALAGER *et al.*, 2010; SJÖBLOM, 2006; WINSOR, 1954).

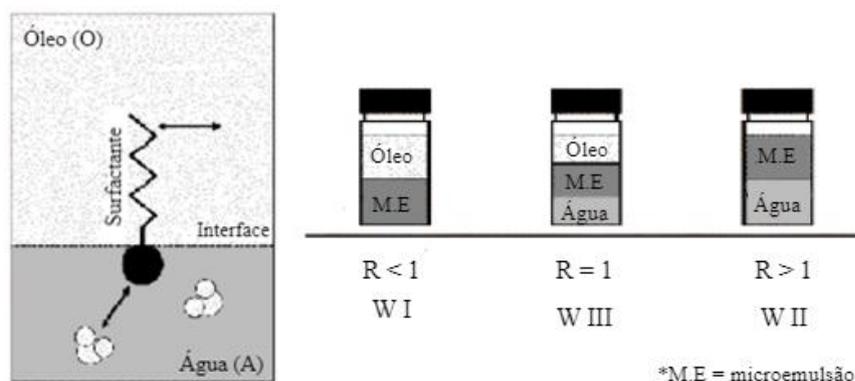


Figura 21: Razão R de Winsor e a relação entre o comportamento das fases do sistema surfactante-óleo-água. Fonte: Adaptado de SALAGER *et al.*, 2010 *apud* WINSOR, 1954.

Estudos empíricos da abordagem de Winsor resultaram no conceito de diferença de afinidade do surfactante relacionado à variação do potencial químico quando transferidos de uma fase a outra (BOURREL, 1988; SJÖBLOM, 2006).

Os efeitos das variáveis atribuídas a formulações de sistemas trifásicos reais (surfactante-água-óleo) foram expressos por um parâmetro adimensional conhecido como HLD (*Hydrophilic-Lipophilic Difference*), que tem origem na afinidade relativa do surfactante pelas fases óleo e água. Com base nas Equações 17 e 18, o HLD de um sistema surfactante-água-óleo pode ser representado como a somatória linear das variáveis de formulação do sistema, considerando a natureza do surfactante, características do óleo, temperatura e salinidade (SALAGER *et al.*, 2010; SALAGER; FORGIARINI, 2012; SJÖBLOM, 2006).

$$HLD = \ln S - kACN - f(A) + \sigma - \alpha_t \Delta T \quad (17)$$

$$HLD = bS - kACN - f(A) + \beta + c_t \Delta T \quad (18)$$

Nas equações, S é a salinidade da fase aquosa em % NaCl, ACN é o número de carbonos do alcano (parâmetro característico da fase oleosa), ΔT é a temperatura de referência (geralmente 25 °C) e f(A) é uma função linear que considera o efeito do tipo e

concentração do álcool (co-surfactante). Os coeficientes σ , β , b , k , a_t e c_t representam constantes associadas ao tipo de surfactante. Para surfactantes iônicos, o HLD do sistema é calculado a partir da Equação 17 e para surfactantes não-iônicos, o HLD é calculado a partir da Equação 18 (ANTON; GARCES; YAJURE, 1997; BOURREL *et al.*, 1980; SALAGER *et al.*, 1979, 2010; SJÖBLOM, 2006).

A expressão generalizada do HLD apresenta uma correlação direta com as características dos sistemas descritos por Winsor, de modo que os valores de $HLD < 0$ e $HLD > 0$ correspondem a $R < 1$ e Winsor I e $R > 1$ e Winsor II, respectivamente. Já o $HLD = 0$ está associado ao Winsor III ou $R = 1$ (SALAGER *et al.*, 2010, 2000).

Sistemas com $HLD = 0$, classificados como “formulação ótima” apresentam as seguintes características (SALAGER *et al.*, 2010 *apud* CAYIAS; SCHECHTER; WADE, 1977; DOE *et al.*, 1977; REED; HEALY, 1977):

- Mínima tensão interfacial;
- Comportamento trifásico (microemulsões bicontínuas em equilíbrio com ambas as fases água e óleo);
- Mínima estabilidade cinética;

Para os formuladores de emulsões, o ponto de partida é identificar o $HLD = 0$, referência de formulação equilibrada, com gotas colidindo e coalescendo rapidamente, devido à baixa tensão interfacial. Por essa razão, essa referência também indica que deve haver muito surfactante na interface, de modo que não haja diferença entre seu caráter hidrofílico e hidrofóbico. Portanto, em $HLD = 0$ é possível saber, inequivocamente, características do sistema, características do surfactante e quais parâmetros da equação HLD devem ser alterados para atingir formulações A/O ou O/A mais estáveis termodinamicamente (ABBOTT, 2020).

O desenvolvimento da teoria HLD também foi baseado na curvatura da interface água/ óleo/ surfactante, e pode ser associado ao CPP de modo que, em $HLD = 0$, como há muito surfactante na interface, sua curvatura é mínima ou próxima de zero, equivalente a $CPP = 1$. Em $HLD > 0$, o surfactante está preferencialmente solubilizado na fase oleosa e a interface apresenta curvatura positiva, equivalente a $CPP > 1$, enquanto em $HLD < 0$, o

surfactante está preferencialmente na fase aquosa e a interface apresenta curvatura negativa, equivalente a $CPP < 1$ (ABBOTT, 2020).

Outras características do sistema que dizem respeito à tensão interfacial, configuração de fases, morfologia da emulsão, estabilidade, tamanho de gota e viscosidade também podem estar relacionadas aos valores de HLD, como representado na Figura 22 (SALAGER; FORGIARINI, 2012).

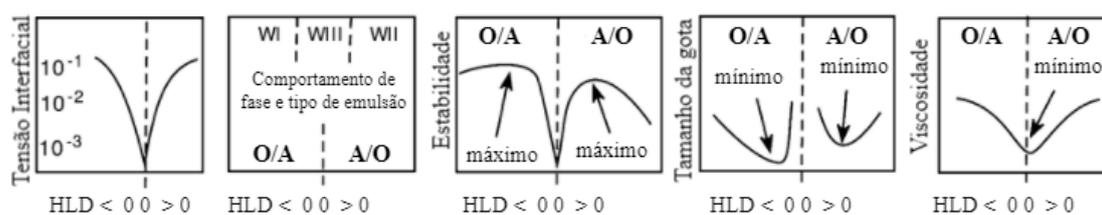


Figura 22: Correlação entre propriedades das emulsões e o HLD do sistema.
Fonte: Adaptado de SALAGER; FORGIARINI, 2012.

Neste trabalho, a eficiência do desemulsificante no processo de desemulsificação será correlacionada, de forma indireta, ao HLD do sistema através da tensão interfacial, em diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante. A base do estudo está na avaliação de como o desemulsificante atua na formulação do sistema e o conduz a um valor de HLD próximo a zero, condição de menor tensão interfacial e, conseqüentemente, mais favorável à recuperação do petróleo.

Conforme ilustrado na Figura 22, a tensão interfacial é uma propriedade mensurável e está diretamente correlacionada ao HLD do sistema, podendo representar um parâmetro experimental preciso para avaliação da eficiência de desemulsificantes comerciais sem a necessidade da realização de testes exaustivos de separação de fases, como estudos de *bottle test*. Além disso, a tensão interfacial pode ser utilizada como um parâmetro racional para escolha de desemulsificantes específicos de sistemas óleo/ água, considerando a alta complexidade composicional do petróleo.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias experimentais utilizadas no estudo, assim como o pré-tratamento e as caracterizações das amostras de óleos.

Para os estudos, foram utilizadas duas amostras de óleos do mesmo reservatório, porém de poços diferentes, as quais foram denominadas como “óleo A” e “óleo B”.

4.1. Pré-tratamento das amostras de óleo

Antes de iniciar a caracterização físico-química dos óleos, foi necessário extrair a água incorporada ao óleo na forma de emulsão, presente originalmente nas amostras fornecidas. Somente após a desidratação das amostras, deu-se início à caracterização físico-química.

Inicialmente, determinou-se o teor de água presente nas amostras dos óleos estudados através do método *Karl Fischer* volumétrico. Na sequência, o procedimento para desidratação dos óleos consistiu na diluição das amostras em 20% (m/m) de n-hexano, sendo observada alteração significativa em suas viscosidades ao manuseá-los. O objetivo desta metodologia foi reduzir a viscosidade do óleo emulsionado de forma a facilitar a separação das fases, restituindo o óleo pela remoção do n-hexano utilizando um rotaevaporador.

Posteriormente à diluição, 10 g dos óleos foram transferidos para tubos de centrífuga de polipropileno de 15 ml e centrifugados a 60 °C, a 3756 g. Após dois ciclos de centrifugação de 30 minutos, observou-se a fase aquosa decantada ao fundo do tubo, possibilitando a separação das fases óleo e água.

O procedimento foi reproduzido em larga escala, para ambos os óleos, a fim de obter quantidades suficientes de óleo desidratado. Todo o sobrenadante foi transferido para um balão de vidro e levado ao rotaevaporador para remoção do n-hexano e restituição do óleo

bruto desidratado. A massa do balão contendo óleo e n-hexano foi periodicamente pesada até estabilização.

Visando reproduzir as condições de viscosidade dos óleos em campo, antes da caracterização reológica foi necessário realizar a diluição dos óleos desidratados A e B em diesel, até atingirem viscosidades próximas a 140 mPa.s, a 72 °C. Essa condição inicial foi escolhida por ser a viscosidade e temperatura observada em campo.

Para definição do fator de diluição nas condições desejadas, pequenos volumes de diesel foram sequencialmente adicionados e misturados às amostras dos óleos, e as viscosidades foram medidas no reômetro rotacional (HAAKE, MARS) após cada diluição, até alcançar a viscosidade de reservatório. As medidas de viscosidades foram obtidas a 72 °C, utilizando a geometria de placa-placa, de 35 mm de diâmetro e *gap* de 1 mm. A taxa de cisalhamento variou de 0 a 300 (1/s), durante 5 minutos. As medidas foram realizadas em triplicata.

4.2. Caracterização físico-química dos óleos

4.2.1. Fracionamento SARA

A caracterização química do petróleo bruto foi feita pela separação da mistura do óleo em quatro classes de componentes químicos: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA).

A primeira etapa da análise SARA consistiu na precipitação dos asfaltenos pela adição de um excesso de n-heptano à amostra de óleo (aproximadamente 10 g de óleo em 300 ml de n-heptano) sob agitação constante, durante 24h. Após esse período, a mistura foi filtrada em membranas de acetato de celulose e o sólido foi seco em estufa de laboratório a 120 °C até peso constante.

Devido às limitações técnicas, a etapa de separação de resinas foi adaptada da ASTM 2007-11. Nesta etapa, foram adicionados, aproximadamente, 100 g de argila Atapulgita (Brasilminas) à fração de maltenos e a mistura foi agitada por duas horas, a 25 °C,

utilizando um agitador magnético. Em seguida, a mistura foi filtrada sob vácuo em papel filtro Whatman 42 (Sigma-Aldrich). A massa de argila com a fração de resina adsorvida foi seca em estufa de laboratório, a 150 °C, até peso constante. A massa da resina foi calculada subtraindo a massa da argila.

A composição de aromáticos foi separada a partir do resíduo da etapa de extração de resinas, contendo n-heptano, aromáticos e saturados. A separação foi feita por eluição em uma coluna de vidro empacotada com sílica gel (35 - 70 mesh, Sigma-Aldrich) previamente seca, a 120 °C. Após eluição, a sílica gel foi despejada em um béquer e seca, a 150 °C, até atingir peso constante. A massa de aromáticos foi calculada subtraindo a massa inicial de sílica desidratada. A composição dos saturados foi calculada subtraindo a massa das frações anteriores da massa inicial do petróleo bruto.

4.2.2. Viscosidade dinâmica

As medidas de viscosidade aparente dos óleos desidratados foram realizadas em um reômetro rotacional (HAAKE, MARS), utilizando a geometria placa-plana com diâmetro de 35 mm e *gap* de 1 mm.

Aproximadamente 1 ml de amostra foi colocado entre as placas. As viscosidades dos óleos A e B foram medidas nas temperaturas 55; 65; 75; 85; 95; 105 e 115°C, na faixa de taxa de cisalhamento entre 0 e 300 (1/s), durante 5 minutos. As análises foram feitas em duplicata. A faixa de temperatura escolhida cobre a faixa observada em campo, que varia de 72 – 115 °C.

4.2.3. Densidade

As medidas de densidade dos óleos A e B diluídos em diesel e de suas respectivas águas produzidas foram feitas em um densímetro de tubo vibrante (DMA 4500M, Anton Paar).

As densidades foram medidas em duplicata, nas temperaturas de 30; 40; 50; e 60 °C, evitando-se temperaturas mais altas, a fim de prevenir a formação de bolhas que alterassem os resultados. Para valores de densidade em temperaturas acima de 70 °C, foram feitas extrapolações das curvas ajustadas na faixa de 30 – 60 °C. Estes resultados serviram de dados de entrada para os testes de tensão interfacial no tensiômetro de gota giratória (*Spinning Drop*).

4.3. Caracterização da interface óleo/ água

4.3.1. Tensão Interfacial

Os estudos de tensão interfacial foram realizados em um tensiômetro de gota giratória ou *Spinning-drop* (SVT-20N, Dataphysics), como o modelo apresentado na Figura 23.



Figura 23: Tensiômetro de gota giratória (SVT-20N, Dataphysics). Fonte: Dataphysics Instruments.

Para as análises, o fluido de maior densidade (água produzida) foi utilizado para preencher o tubo de amostra, enquanto o fluido menos denso (óleo) foi adicionado com auxílio de uma seringa, formando uma gota dentro da fase aquosa. O volume da gota de óleo foi de 3 μL , aproximadamente. Esse tubo foi acoplado ao motor, sendo mantido dentro de uma câmara termostatizada antes da rotação ser iniciada, como ilustrado na Figura 24.

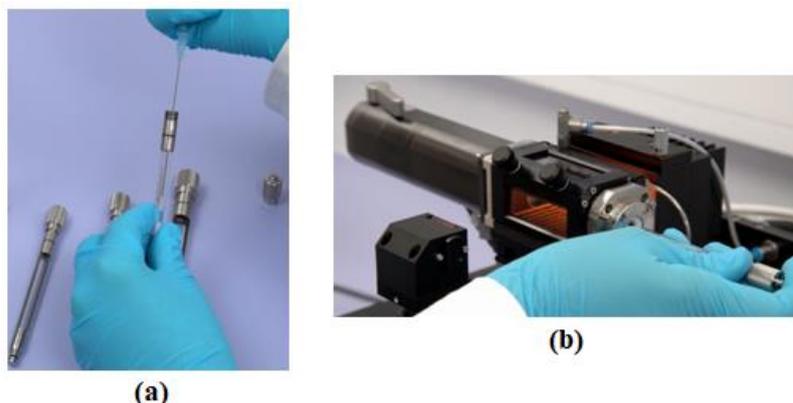


Figura 24: (a) Preenchimento do tubo de amostra (b) Acoplamento do tubo de amostra ao motor.
 Fonte: Spinning Drop Video Tensiometer - Dataphysics Instruments.

Para análises de tensão interfacial, a velocidade de rotação foi mantida constante durante os experimentos. A rotação é um parâmetro que depende da diferença de densidade entre os fluidos e da tensão interfacial do sistema. Em sistemas de maior tensão interfacial, entre 10 e 20 mN/m, sem desemulsificante, a velocidade de rotação foi ajustada entre 7.000 e 10.000 rpm, enquanto para os sistemas contendo desemulsificante, com tensão na faixa de 1,0 – 5,0 mN/m, a velocidade de rotação foi ajustada entre 3.600 e 6.000 rpm (MARQUEZ *et al.*, 2021b).

A condição para o início das medições foi de que a gota assumisse forma cilíndrica, conforme exigido pelo modelo de *Laplace-Young*. As análises de tensão interfacial foram realizadas para sistemas compostos de uma fase óleo (petróleo A ou B) e suas respectivas águas produzidas, com diferentes concentrações de desemulsificante de 0; 50; 100; 300 e 600 ppm e temperaturas 60; 70; 80 e 90 °C.

4.3.2. Reologia interfacial dilatacional

As análises de reologia interfacial dilatacional foram realizadas no mesmo tensiômetro apresentado na Figura 23 (item 4.3.1), porém utilizando um módulo de reologia dilatacional no *software*. Esta técnica permite que sejam feitas medidas de reologia dilatacional interfacial de sistemas com tensões interfaciais baixas e ultrabaixas.

O procedimento de preparação para o teste foi o mesmo apresentado no item 4.3.1., porém, a velocidade de rotação do tubo durante o teste foi oscilada de forma senoidal. A amplitude de oscilação foi definida dentro da faixa de 5 – 7 % em relação à velocidade de rotação inicial, garantindo assim respostas reológicas dentro da zona linear de medida (MARQUEZ *et al.*, 2021b; ZAMORA *et al.*, 2018).

A frequência de oscilação (ω) foi ajustada em 0,1 Hz, referência utilizada para estudos de estabilidade de emulsões (MARQUEZ *et al.*, 2018a, 2021b). Segundo Marquez *et al.*, (2021), essa frequência simula as oscilações da interface em sistemas dinâmicos.

As medidas do módulo viscoelástico dilatacional ($|E|$), módulo elástico (E') e módulo viscoso (E'') foram obtidas pelo ajuste da equação de *Laplace-Young*. Os testes foram realizados nos mesmos sistemas apresentados no item 4.3.1, ou seja, composto pelos óleos A e B e suas respectivas águas produzidas, com concentrações de desemulsificante de 0; 50; 100; 300; 600 ppm e temperaturas 60; 70; 80 e 90 °C. As medidas reológicas dilatacionais foram realizadas após o sistema atingir a tensão interfacial de equilíbrio.

4.4. Teste de eficiência de separação de emulsões (*Bottle test*)

A condição de teste para avaliação do desemulsificante foi definida levando-se em consideração a aplicação do produto após a formação da emulsão. Como o estudo é comparativo, foi definido o *water-cut* de 50 % (m/m) para todas as emulsões.

Para os testes, inicialmente, o óleo bruto e água produzida do respectivo poço foram colocados em um béquer de 150 ml e termostatizados em banho-maria até atingir a temperatura desejada. Ainda dentro do banho, a emulsão foi preparada utilizando um dispersor mecânico (Turrax, T18, IKA), a 18.000 rpm, por 2,5 minutos. Na sequência, a massa de desemulsificante foi transferida ao recipiente contendo a emulsão e dispersada com Turrax por mais 2,5 minutos.

Para efeitos comparativos, foram preparadas emulsões sem desemulsificante seguindo o mesmo procedimento. O volume total de emulsão preparada para cada sistema foi de 35 ml.

Após o preparo, a emulsão foi rapidamente fracionada em massas iguais e transferida para tubos de centrífuga de polipropileno de 15 ml. Os tubos foram centrifugados a 3756g, na mesma temperatura na qual a emulsão foi preparada. Foram realizados dois ciclos de centrifugação de 30 minutos.

O procedimento de centrifugação é uma alternativa ao de separação gravitacional e é aplicado em situações nas quais a emulsão é estável a ponto de não se observar separação de fases pelo método gravitacional, o que é bastante comum em óleos de alta viscosidade, como os utilizados neste estudo. Essa adaptação na metodologia foi necessária para possibilitar a obtenção de dados que permitissem uma avaliação da eficiência relativa do desemulsificante em relação ao sistema de referência sem desemulsificante.

A quantidade de água separada por força centrífuga, acumulada na porção inferior cônica do tubo, foi cuidadosamente removida utilizando uma seringa com agulha de 10 cm. A agulha foi introduzida até o fundo do tubo e a massa de água separada foi aspirada e dispensada em um frasco limpo e tarado em balança analítica (Sartorius, CPA225D). A avaliação da eficiência do desemulsificante foi feita com base no fator de recuperação (R_{rec}), que corresponde à fração de água recuperada em relação à quantidade total de água presente na emulsão, conforme a Equação 19:

$$R_{rec} = \frac{m_{rec}}{m_i} \times 100 \quad (19)$$

na qual m_{rec} é a massa de água recuperada e m_i é a massa de água inicial presente na emulsão.

A Figura 25 mostra a centrífuga utilizada nas análises e um tubo contendo água separada ao fundo após os ciclos de centrifugação.

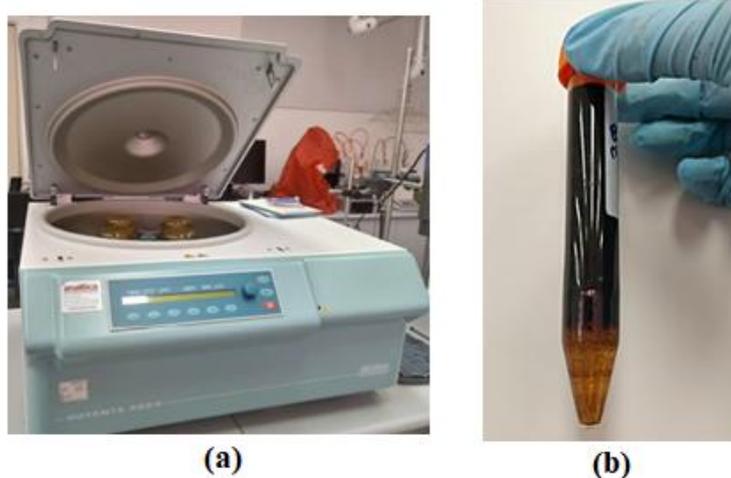


Figura 25: (a) Centrífuga com temperatura controlada utilizada nos procedimentos de separação de fases; (b) tubo contendo água separada ao fundo.

Foram realizados testes de eficiência de separação para emulsões produzidas com os óleos A e B e suas respectivas águas produzidas, nas concentrações de desemulsificante de 0; 50; 100; 300 e 600 ppm e temperaturas de 60; 70; 80 e 90 °C. Os testes foram realizados em triplicata.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados e as discussões dos procedimentos aplicados no pré-tratamento de ambos os óleos e das metodologias apresentadas na sessão anterior, com perspectiva voltada à interpretação dos fenômenos ocorridos.

5.1. Pré-tratamento das amostras de óleo

5.1.1. Desidratação das amostras de petróleo

As amostras de óleo bruto A e B apresentaram teor residual de água de 25,29% e 16,12% (m/m), respectivamente. Após os ciclos de centrifugação dos óleos diluídos em n-hexano, observou-se a fase aquosa separada ao fundo dos tubos, conforme ilustrado na Figura 26.



Figura 26: Fase aquosa separada ao fundo dos tubos após procedimento de centrifugação. Óleo A (à esquerda) e óleo B (à direita).

Após o procedimento de separação e restituição do óleo original pela remoção do n-hexano, os teores de água dos óleos A e B foram novamente medidos por Karl Fisher, atingindo valores médios de 0,15% \pm 0,03 e 0,08% \pm 0,02 (m/m), respectivamente, sendo considerados satisfatórios para o início da caracterização físico-química.

5.1.2. Diluição em diesel

Para simular a condição de viscosidade de campo (140 mPa.s, a 72 °C) as amostras de ambos os óleos foram diluídas em diesel. As viscosidades das amostras de óleo após a diluição são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1: Viscosidades dos óleos A e B após diluição em diesel

Amostras	Porcentagem de diesel adicionada % (m/m)	Viscosidade média (mPa.s) a 72°C
Óleo A	20	144 ± 10
Óleo B	25	142 ± 8

Por conta da representatividade do parâmetro de viscosidade do óleo para os estudos de estabilidade das emulsões, os testes de tensão interfacial e reologia foram realizados com as amostras dos óleos desidratados e diluídos em diesel, nas condições indicadas na Tabela 1.

5.2. Fracionamento SARA

Para evitar erros de análise, a estimativa da composição SARA foi realizada utilizando amostras dos óleos desidratados. O procedimento de separação envolveu a precipitação dos asfaltenos por excesso de n-heptano seguindo de filtração à vácuo. A Figura 27 ilustra os asfaltenos separados do óleo A que ficaram retidos na membrana de acetato de celulose antes de serem levados à estufa. Por limitações técnicas, o procedimento não segue a norma ASTM e é considerada apenas uma estimativa da composição de asfaltenos.

**Figura 27:** Asfaltenos do óleo A retidos na membrana de acetato de celulose após filtração à vácuo.

A separação das resinas se deu pela adsorção dessa espécie em argila seguida por uma filtração a vácuo. O filtrado apresentou coloração levemente amarelada (Figura 28), e continha frações de aromáticos e saturados.



Figura 28: Solução contendo as frações de aromáticos e saturados obtidas após o processo de extração de resinas do Óleo A.

Após todas as etapas de separação, os resultados da composição percentual mássica de cada uma das frações constituintes dos óleos A e B são reportados na Tabela 2.

Tabela 2: Composição SARA dos óleos A e B

Componentes	Fracionamento SARA (% m/m)	
	Óleo A	Óleo B
Asfaltenos	22,09	19,54
Resinas	33,07	27,10
Aromáticos	12,28	7,41
Saturados	33,10	45,95

Embora sejam óleos do mesmo reservatório, as amostras são provenientes de poços diferentes, portanto, podem apresentar características físicas e composição química diferentes, conforme constatado na Tabela 2. É importante observar que óleo A possui maior fração dos componentes mais pesados do petróleo, como asfaltenos e resinas, comparado ao óleo B.

5.3. Viscosidade dinâmica

Os resultados médios das duplicatas estão reportados na Tabela 3.

Tabela 3: Viscosidade dos óleos A e B obtidas na faixa de 55-115 °C

Temperatura (°C)	Viscosidade (mPa.s)	
	Óleo A	Óleo B
55	9100 ± 98	4955 ± 168
65	3580 ± 64	2462 ± 8
75	1834 ± 95	1242 ± 44
85	1002 ± 54	675 ± 16
95	475 ± 67	423 ± 21
105	326 ± 89	255 ± 16
115	209 ± 53	178 ± 19

A Figura 29 apresenta as curvas de viscosidades dos óleos A e B em função da temperatura.

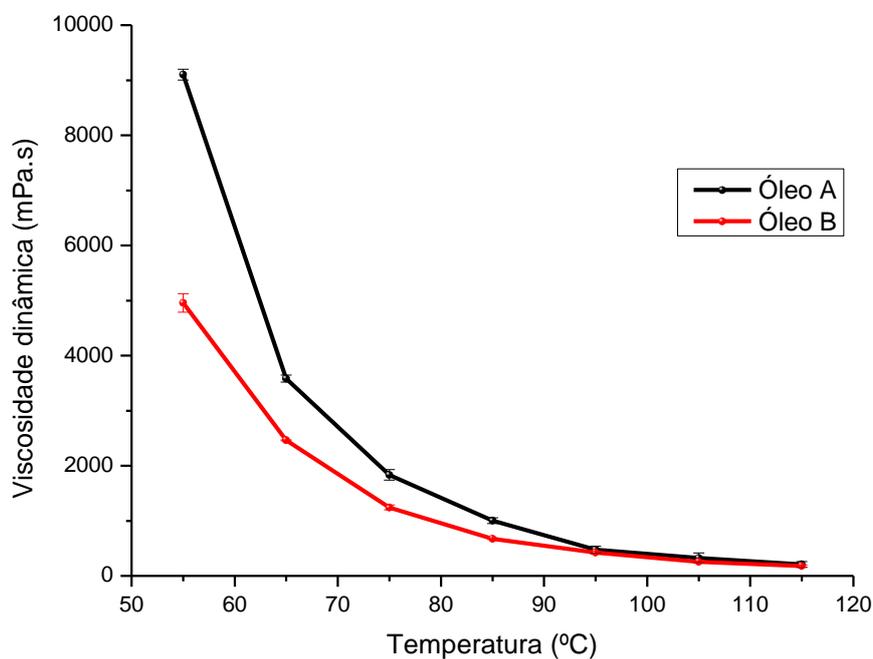


Figura 29: Relação entre viscosidade e temperatura para os óleos A e B.

Os resultados indicam que o óleo A é mais viscoso em comparação ao B, em temperaturas abaixo de 95 °C. Porém, devido ao desvio padrão, acima desta temperatura as viscosidades podem ser consideradas equivalentes. As principais causas de viscosidades elevadas para óleos brutos estão relacionadas às suas composições químicas, principalmente à concentração das frações mais pesadas do petróleo, como asfaltenos e resinas. Os resultados de SARA (Tabela 2) mostram que o óleo A apresenta concentração mais alta destes componentes, justificando a viscosidade mais elevada deste óleo em relação ao óleo B, nas mesmas condições.

5.4. Densidade

As Tabelas 4 e 5 reportam os resultados médios de densidade dos óleos A e B diluídos em diesel e de suas respectivas águas de formação, nas temperaturas estudadas.

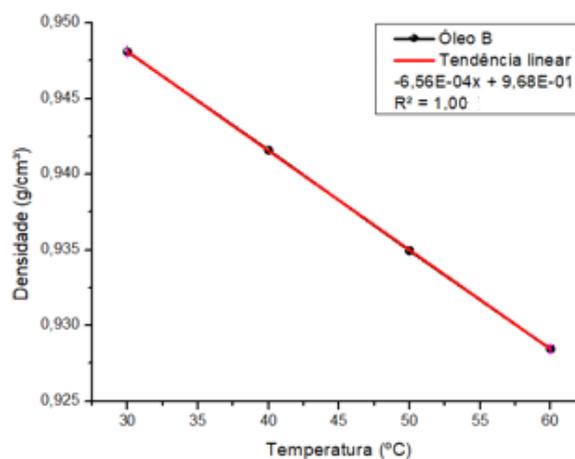
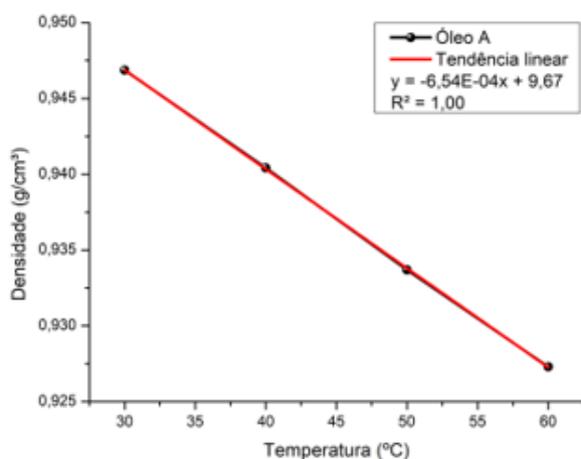
Tabela 4: Densidades do óleo e água produzida do poço A em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Densidades (g/cm ³)	
	Óleo A	Água produzida A
30	0,9469 ± 1,0 E-04	1,0602 ± 1,0 E-04
40	0,9404 ± 1,0 E-04	1,0559 ± 1,0 E-04
50	0,9337 ± 1,0 E-04	1,0507 ± 1,0 E-04
60	0,9273 ± 1,0 E-04	1,0460 ± 1,0 E-04

Tabela 5: Densidades do óleo e água produzida do poço B em diferentes temperaturas

Temperatura (°C)	Densidades (g/cm ³)	
	Óleo B	Água produzida B
30	0,9481 ± 1,0 E-04	1,0631 ± 1,0 E-04
40	0,9416 ± 1,0 E-04	1,0587 ± 1,0 E-04
50	0,9350 ± 1,0 E-04	1,0537 ± 1,0 E-04
60	0,9285 ± 1,0 E-04	1,0475 ± 1,0 E-04

As curvas apresentadas na Figura 30 indicam tendências lineares entre a densidade e temperatura para os óleos e águas dos poços A e B, respectivamente.



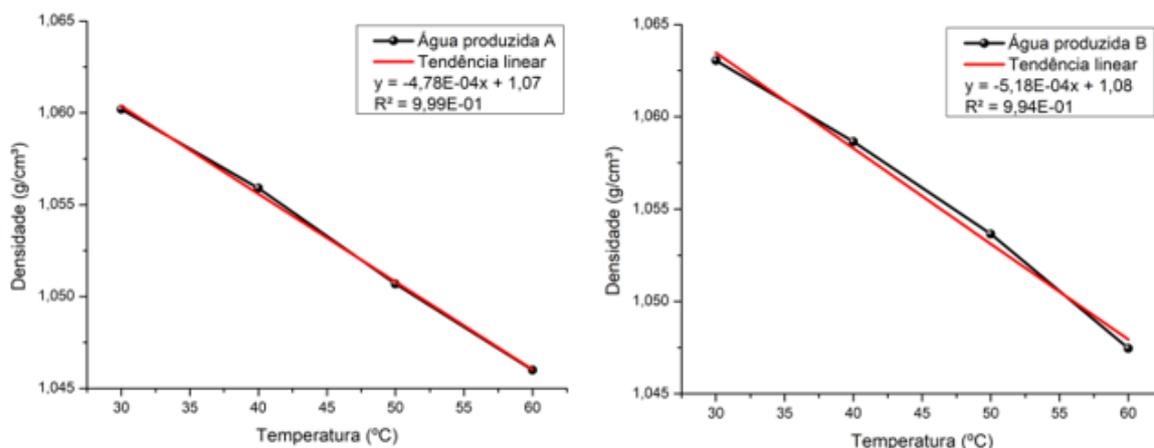


Figura 30: Curvas de densidade (linha preta) em função da temperatura (30 – 60 °C) e o ajuste das curvas através de regressão linear (linha vermelha) para o óleo A e B e águas produzidas A e B.

5.5. Teste de estabilidade de emulsões (*Bottle Test*)

O teste de garrafa consistiu em preparar emulsões do tipo A/O com ou sem desemulsificante e medir a quantidade de água sob condições pré-estabelecidas. Estes testes foram realizados com o objetivo de correlacionar a eficiência do desemulsificante na separação das fases com as propriedades reológicas da interface e tensão interfacial.

A Figura 31 apresenta uma sequência de emulsões que sofreram separação de fases seguindo a mesma metodologia experimental, indicando que o uso da centrifugação foi bem-sucedida para a avaliação das eficiências relativas de separação de fases nos sistemas estudados.

As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados médios dos fatores de recuperação (R_{rec}) das emulsões formadas pelos óleos A e B e suas respectivas águas produzidas, nas diferentes condições de temperatura e concentração de desemulsificante pré-estabelecidas. Os resultados também foram apresentados na forma de gráficos nas Figuras 32 e 33.

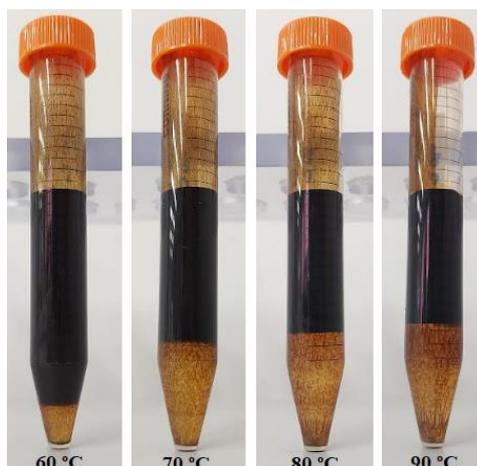


Figura 31: Separação de fases de uma emulsão do tipo A/O produzida com o óleo A e sua água produzida, contendo 600 ppm de desemulsificante, após centrifugação. Avaliação do efeito da temperatura.

Tabela 6: Fatores de recuperação (R_{rec}) das emulsões A/O (50% m/m) compostas pelo óleo A e sua água produzida, em diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante

Concentração (ppm)	Fator de recuperação (%)			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
0	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01	0,00 ± 0,01
50	0,00 ± 0,01	2,46 ± 0,36	3,25 ± 0,59	3,10 ± 0,70
100	0,00 ± 0,01	6,55 ± 0,32	10,48 ± 2,86	7,99 ± 1,54
300	3,53 ± 0,15	28,18 ± 1,09	36,59 ± 1,06	65,11 ± 1,02
600	21,31 ± 0,49	59,91 ± 4,99	70,22 ± 1,38	79,49 ± 2,96

Tabela 7: Fatores de recuperação (R_{rec}) das emulsões A/O (50% m/m) compostas pelo óleo B e sua água produzida, em diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante

Concentração (ppm)	Fator de recuperação (%)			
	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C
0	0,00 ± 0,01	5,33 ± 0,33	5,03 ± 0,76	3,62 ± 1,11
50	0,00 ± 0,01	7,13 ± 1,40	10,17 ± 0,67	13,21 ± 2,73
100	1,03 ± 0,41	8,06 ± 0,45	10,34 ± 0,43	15,22 ± 1,27
300	2,86 ± 0,77	10,81 ± 2,18	34,84 ± 3,43	51,93 ± 0,38
600	32,17 ± 1,18	49,39 ± 0,66	59,11 ± 0,06	67,30 ± 0,93

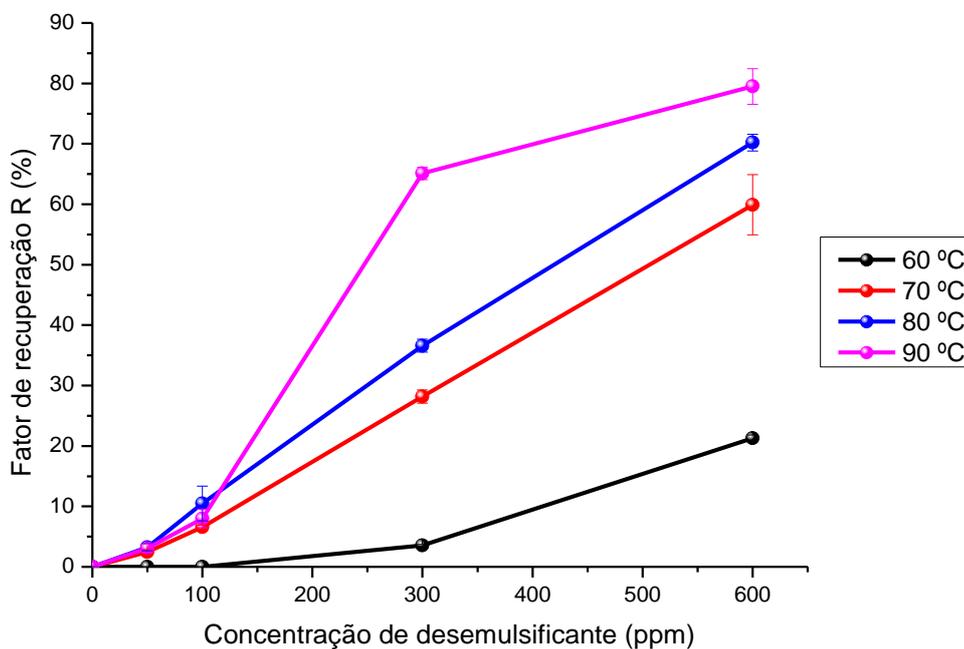


Figura 32: Curvas de separação de fases das emulsões A/O (50% m/m) compostas pelo óleo A e sua água produzida, em diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante.

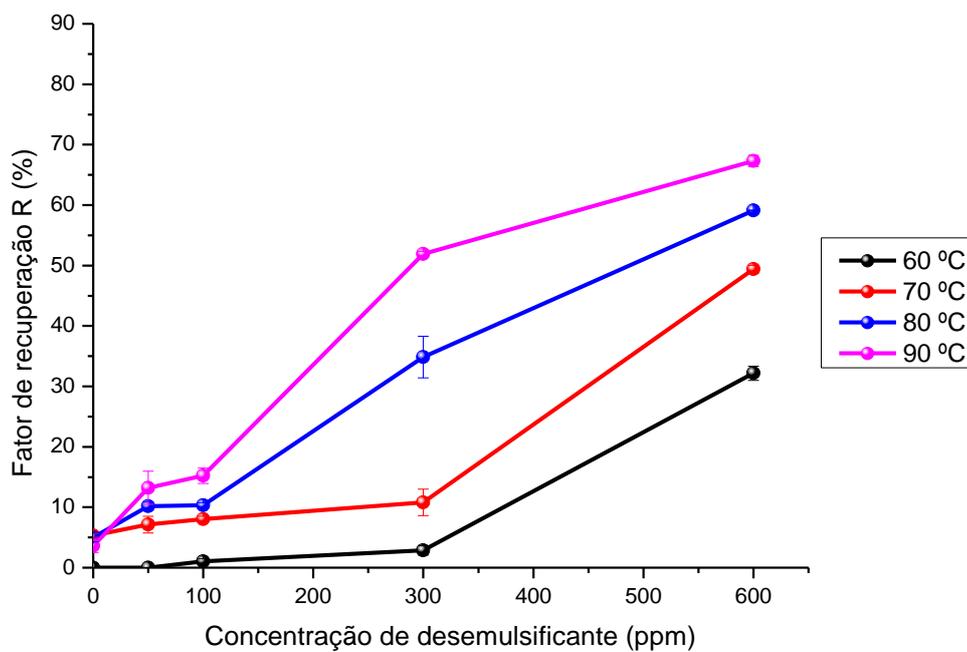


Figura 33: Curvas de separação de fases das emulsões A/O (50% m/m) compostas pelo óleo B e sua água produzida, em diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante.

Como observado na Figura 32, na ausência de desemulsificante não se observou separação de fases nas temperaturas estudadas. Com a adição de desemulsificante, a menor eficiência de separação foi obtida na temperatura de 60 °C, em toda faixa de concentração de desemulsificante estudada. Foi observado um crescimento significativo do fator de recuperação (R_{rec}) para sistemas contendo 300 e 600 ppm de desemulsificante, em comparação a sistemas com 100 ppm. Os resultados também indicam que a temperatura atuou potencializando a separação de fases.

Uma tendência similar foi observada para emulsões produzidas com o óleo B e sua água produzida (Figura 33), ou seja, é possível observar um aumento da eficiência de separação das emulsões sob influência da concentração de desemulsificante e temperatura, de modo que o efeito sinérgico dos dois fatores proporcionou maior separação de fases. Nas emulsões com o óleo B, nas temperaturas acima de 60 °C ocorreu separação das fases mesmo em sistemas sem desemulsificante, apresentando um baixo fator de recuperação, em torno de 5% (m/m).

Analisando as curvas de recuperação de água das emulsões com óleos A e B, nota-se que tanto a concentração quanto a temperatura são fatores essenciais para uma melhor eficiência de separação. A temperatura pode atuar não somente nas características do filme interfacial estabelecido na interface óleo/ água, como também na redução da viscosidade da fase contínua, promovendo um aumento na frequência de colisões efetivas gota-gota.

5.6. Propriedades da interface óleo/ água

A tensão interfacial entre fluidos imiscíveis é uma propriedade termodinâmica que resulta das diferenças nas interações intermoleculares entre espécies que compõem a interface (POJMAN *et al.*, 2006). Experimentos dinâmicos possibilitam o entendimento das características do filme interfacial, como sua cinética de formação. Os fundamentos teóricos dessa técnica foram discutidos no item 3.3.5.1.

Com esta técnica foi possível avaliar como o desmulsificante afetou a tensão interfacial, permitindo estabelecer correlações entre este parâmetro e a eficiência do desmulsificante.

Nos estudos de propriedades interfaciais foi utilizado um tensiômetro de gota giratória, ou *Spinning Drop*, no qual todo o sistema foi submetido a determinada rotação e a gota de óleo sofreu estiramento em decorrência da força centrífuga. Durante a rotação do tubo, a gota se estendeu até atingir forma cilíndrica alongada estável, isto é, até atingir o ponto de equilíbrio entre a força associada à tensão interfacial e a força centrífuga. A Figura 34 apresenta, como exemplo, imagens da gota de óleo no início de uma análise e após atingir o equilíbrio entre as forças opostas.



Figura 34: Fotos da gota de óleo no início da análise (à esquerda) e após atingir o equilíbrio entre as forças associadas à tensão interfacial e a força centrífuga (à direita).

As propriedades reológicas interfaciais também são consideradas características fundamentais das propriedades dinâmicas do filme interfacial, fornecendo informações a respeito da capacidade de restituição do filme pela atuação das espécies tensoativas presentes na interface durante processos de estiramento e contração da gota. A resposta do sistema depende das características difusionais das espécies surfactantes dentro da fase em que se encontram dissolvidas (SUN *et al.*, 2011).

Nas Tabelas 8 e 9 são apresentados os principais parâmetros experimentais para análises de tensão interfacial e propriedades reológicas da interface óleo/ água para os sistemas formados pelos óleos A e B e suas respectivas águas produzidas. Os parâmetros dilatacionais obtidos dos testes oscilatórios foram o módulo viscoelástico dilatacional ($|E|$), módulo elástico (E') e módulo viscoso (E'').

Tabela 8: Parâmetros experimentais e resultados de tensão interfacial, módulo viscoelástico dilatacional, elástico e viscoso para sistemas com óleo A e sua água produzida.

Concentração (ppm)	Temperatura (°C)	Velocidade de rotação (1/min)	Amplitude de oscilação (%) (*)	γ (mN/m)	E (mN/m)	E' (mN/m)	E'' (mN/m)
0	60	9000	± 6	15,7	13,3	13,2	2,2
	70	8600	± 7	17,2	15,9	14,2	7,1
	80	8000	± 6	14,6	23,7	21,2	10,5
	90	8600	± 6	16,4	3,9	3,8	0,9
50	60	4000	± 7	2,4	2,1	1,1	1,8
	70	4000	± 7	3,6	3,4	0,5	3,4
	80	4000	± 7	2,7	2,0	0,5	1,9
	90	6400	± 6	7,3	7,3	2,7	6,8
100	60	4000	± 7	1,2	1,3	0,9	1,0
	70	4000	± 7	2,0	0,9	0,1	0,9
	80	5000	± 7	4,4	3,2	2,6	1,9
	90	6000	± 7	6,8	38,5	13,6	36,0
300	60	3600	± 7	1,0	1,7	0,7	1,2
	70	3600	± 7	1,0	2,6	1,7	1,9
	80	4000	± 7	1,8	4,7	2,7	3,8
	90	4000	± 7	2,4	10,9	8,7	6,7
600	60	3100	± 7	0,9	2,8	2,1	1,9
	70	3100	± 7	1,0	3,9	1,5	3,6
	80	4000	± 7	1,3	4,9	4,8	1,2
	90	4900	± 7	2,1	5,7	5,4	1,7

* A amplitude de oscilação variou em relação à velocidade de rotação inicial.

Conforme observado na Tabela 8, os maiores valores de tensão interfacial foram obtidos para o sistema com óleo A/ água sem desemulsificante. Para o sistema com 600 ppm de desemulsificante, a 60°C, observou-se uma redução significativa da tensão interfacial, atingindo o valor de 0,9 mN/m.

Tabela 9: Parâmetros experimentais e resultados de tensão interfacial, módulo viscoelástico dilatacional, elástico e viscoso para sistemas com o óleo B e sua água produzida.

Concentração (ppm)	Temperatura (°C)	Velocidade de rotação (1/min)	Amplitude de oscilação (%) (*)	γ (mN/m)	E (mN/m)	E' (mN/m)	E'' (mN/m)
0	60	8000	± 5	9,9	7,1	6,4	3,0
	70	8000	± 6	11,0	12,0	9,6	7,2
	80	8000	± 7	14,0	15,4	15,2	2,2
	90	8000	± 6	11,8	9,9	7,0	7,0
50	60	4000	± 7	1,0	1,6	1,0	1,2
	70	5000	± 6	2,2	4,4	3,2	3,0
	80	6000	± 6	3,9	13,2	8,6	10,0
	90	6400	± 6	6,8	22,3	16,6	15,0
100	60	4000	± 7	1,0	1,3	0,6	1,2
	70	4000	± 7	1,0	2,2	1,2	1,8
	80	4000	± 7	2,5	12,2	11,0	5,3
	90	4000	± 7	2,7	13,2	9,7	9,0
300	60	3600	± 7	0,9	2,1	1,7	1,3
	70	4000	± 7	1,7	4,4	4,1	1,5
	80	4000	± 7	1,7	3,0	2,2	2,1
	90	4000	± 7	2,6	9,5	8,2	4,7
600	60	3600	± 7	0,9	1,9	0,9	1,6
	70	3600	± 7	1,0	2,5	1,5	2,0
	80	3600	± 7	1,4	9,1	8,2	4,0
	90	3600	± 7	1,6	5,5	4,5	3,2

* A amplitude de oscilação variou em relação à velocidade de rotação inicial.

A mesma tendência foi observada para sistemas com o óleo B/ água, ou seja, os maiores valores de tensão interfacial foram obtidos para sistemas sem desemulsificante. Para os sistemas com desemulsificante, observou-se também uma redução significativa da tensão interfacial, a 60 °C, atingindo 0,9 mN/m com 300 e 600 ppm.

Valores de tensão interfacial são, usualmente, proporcionais ao HLD do sistema, de forma que baixos valores de tensão correspondem a baixos valores de HLD. Conforme observado no diagrama 2D-HLD (Figura 22), emulsões apresentam alta instabilidade em baixos valores de HLD. Os resultados para as emulsões produzidas com o óleo A e B apresentados sugerem que o desemulsificante atuou deslocando o HLD do sistema para valores mais próximos de zero, pois reduziu a tensão interfacial significativamente. Portanto, o desemulsificante conduziu o sistema a uma região de alta instabilidade, resultando em uma separação mais rápida das fases da emulsão.

Em sistemas sem desemulsificante, os valores de tensão interfacial foram maiores para o óleo A em comparação ao óleo B. Além disso, é válido destacar que o óleo A possui maior concentração das frações que, normalmente, apresentam maior atividade interfacial, como asfaltenos e resinas, quando comparado ao óleo B. É comumente esperado que a tensão interfacial diminua com o aumento da concentração de asfaltenos e resinas, no entanto, é necessário destacar que a atividade interfacial dessas espécies depende da polaridade dos grupos ligados às estruturas poliaromáticas. Asfaltenos e resinas de diferentes óleos apresentam diferentes atividade interfaciais, o que torna difícil associar a concentração desses tensoativos à tensão interfacial, quando se comparam dois óleos. Além disso, a tensão interfacial de sistemas óleo/ água pode apresentar uma relação inversamente proporcional ao tamanho das moléculas de asfaltenos e resinas (ALVES *et al.*, 2021). Neste caso, estudos complementares seriam necessários para análise dos grupos funcionais e parâmetros estruturais das espécies tensoativas.

Foram estabelecidas correlações envolvendo os resultados da Tabela 8 e 9, a fim de compreender a influência do desemulsificante nas propriedades interfaciais de sistemas óleo/ água e como essas propriedades estão relacionadas à formulação ótima de sistemas reais.

As curvas apresentadas nas Figuras 35-38 destacam a influência da temperatura e da concentração sobre a tensão interfacial.

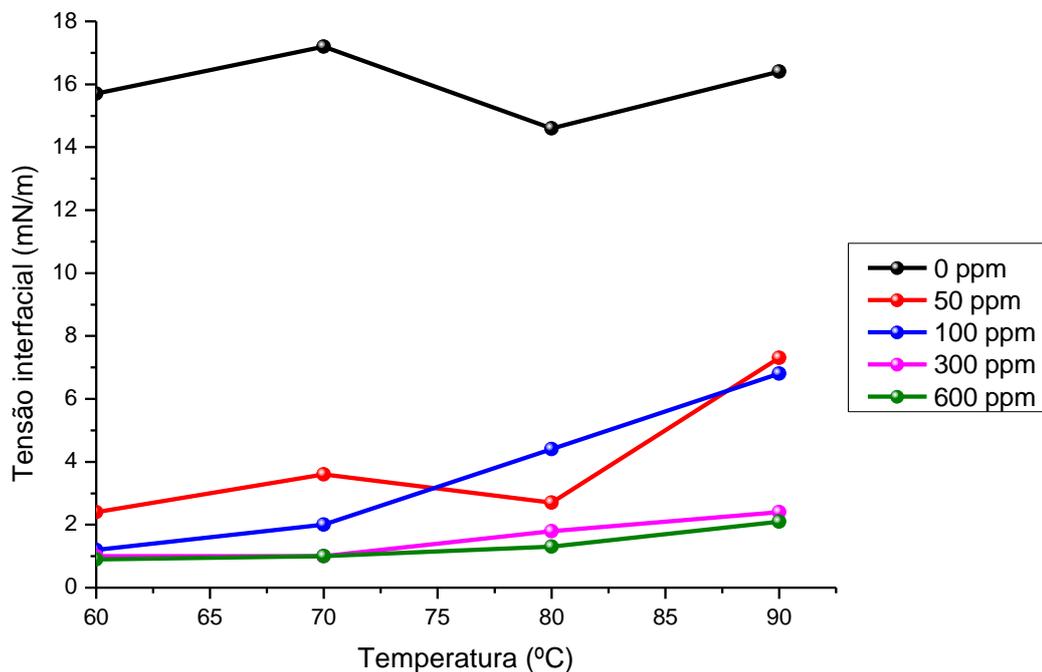


Figura 35: Curvas de tensão interfacial entre o óleo A e sua água produzida, em função da temperatura, para diferentes concentrações de desmulsificante.

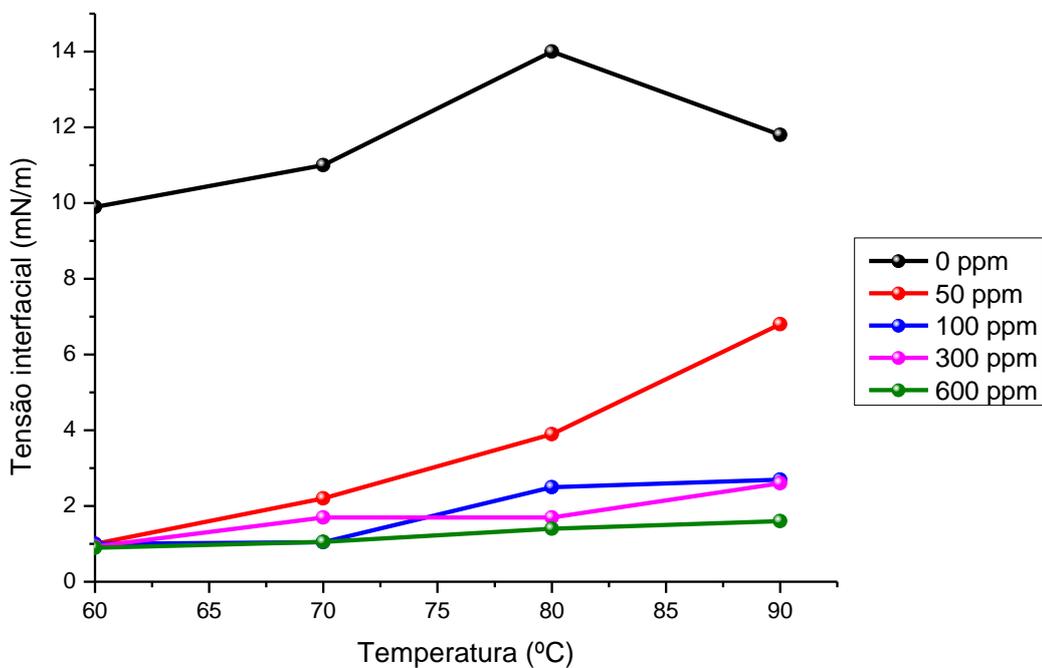


Figura 36: Curvas de tensão interfacial entre o óleo B e sua água produzida, em função da temperatura, para diferentes concentrações de desmulsificante.

Nas Figuras 35 e 36, para todas as concentrações de desemulsificante estudadas, observa-se uma tendência do aumento da tensão interfacial com o aumento da temperatura. Sabendo que o desemulsificante comercial estudado possui como princípio ativo um surfactante da classe dos tensoativos não-iônicos etoxilados, sua afinidade pelas fases é fortemente influenciada pela temperatura, como discutido no capítulo 3.3.1. Quanto maior a temperatura, menor a solvatação dos grupos hidrofílicos devido à quebra das ligações de hidrogênio entre os poli(óxido de etileno) e a água. Com isso, as moléculas do surfactante sofrem uma diminuição da área dos grupos hidrofílicos e, conseqüentemente, há o aumento do CPP, tornando o desemulsificante um pouco mais solúvel no óleo. Em termos de HLD, as alterações nos domínios hidrofílicos e hidrofóbicos do desemulsificante conduzem o sistema de $HLD < 0$ para $HLD > 0$.

A alteração da afinidade de surfactante etoxilado pela fase aquosa com o aumento da temperatura, altera o coeficiente de partição do surfactante entre as fases e, conseqüentemente, as características do filme interfacial, diminuindo a eficiência na desemulsificação.

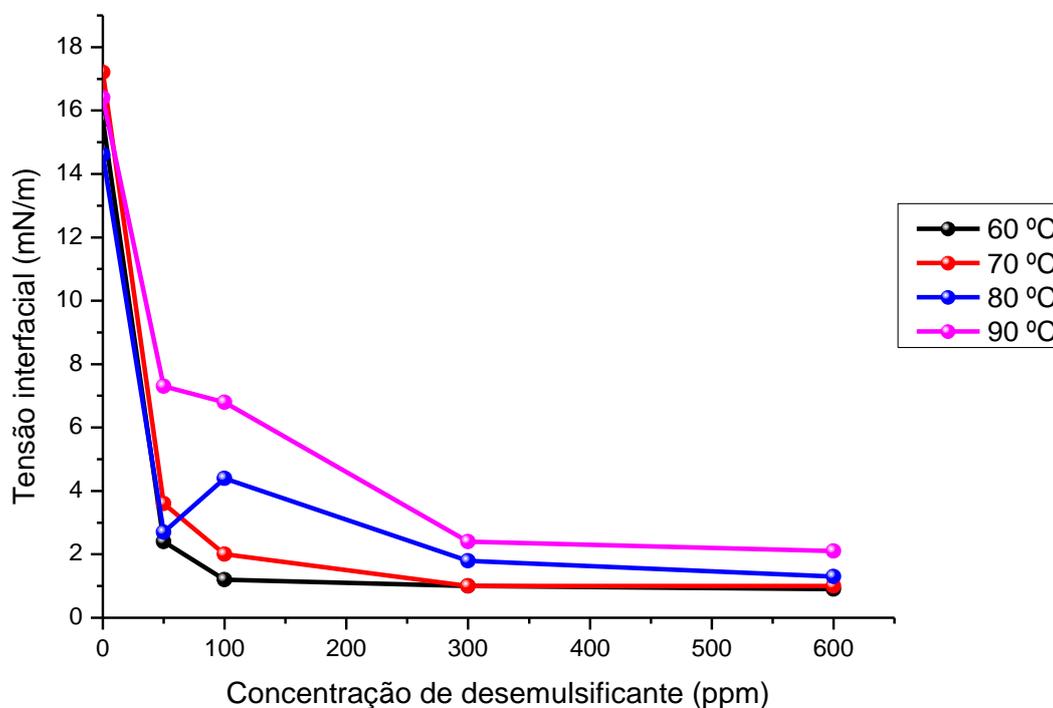


Figura 37: Curvas de tensão interfacial entre o óleo A e sua água produzida, em função da concentração de desemulsificante, para diferentes temperaturas.

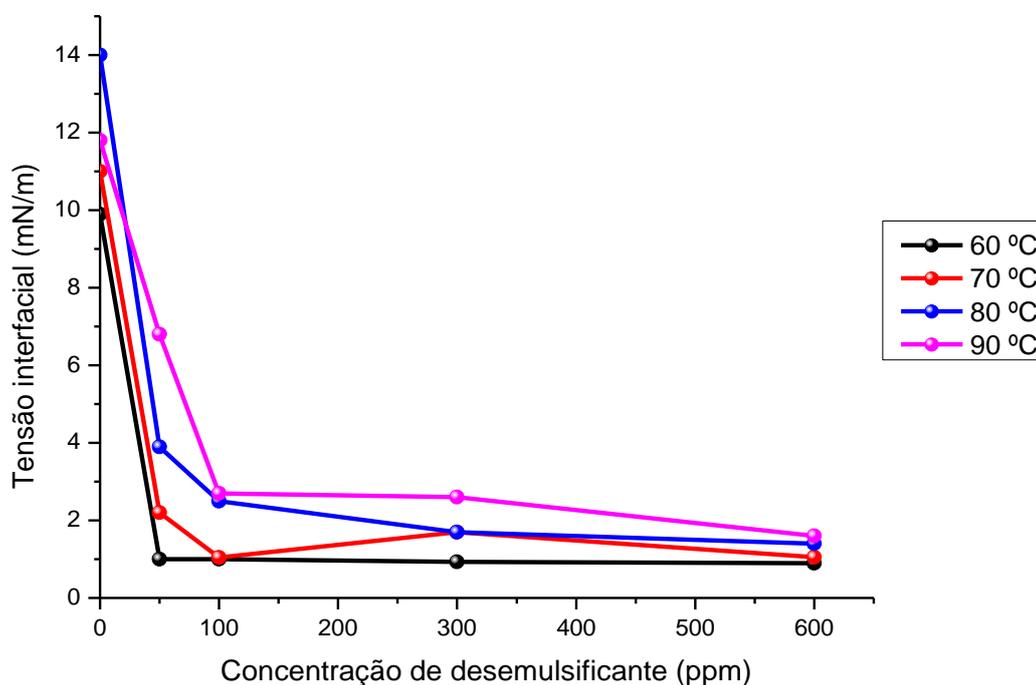


Figura 38: Curvas de tensão interfacial entre o óleo B e sua água produzida, em função da concentração de desemulsificante, para diferentes temperaturas.

Além da temperatura, os resultados apresentados nas Figuras 37 e 38 também mostram o efeito da concentração de desemulsificante sobre a tensão interfacial. Enquanto para emulsões com o óleo A (Figura 37) a tensão decai de modo gradual até 300 ppm, para o óleo B (Figura 38) a queda da tensão é mais abrupta com apenas 100 ppm de desemulsificante. Para as emulsões com ambos os óleos, os resultados indicam que a tensão interfacial diminui com o aumento da concentração de desemulsificante, para todas as temperaturas estudadas.

Tais resultados sugerem que o excesso superficial da espécie surfactante aumenta com o aumento de sua concentração, resultando na diminuição dos gradientes de tensão e favorecendo o processo de afinamento do filme entre as gotas (BHARDWAJ; HARTLAND, 1994a; SJÖBLOM, 1992; TIAN *et al.*, 2022).

As Figuras 39 e 40 apresentam comparações entre a tensão interfacial e o módulo viscoelástico dilatacional ($|E|$), em função da concentração de desemulsificante, para diferentes temperaturas.

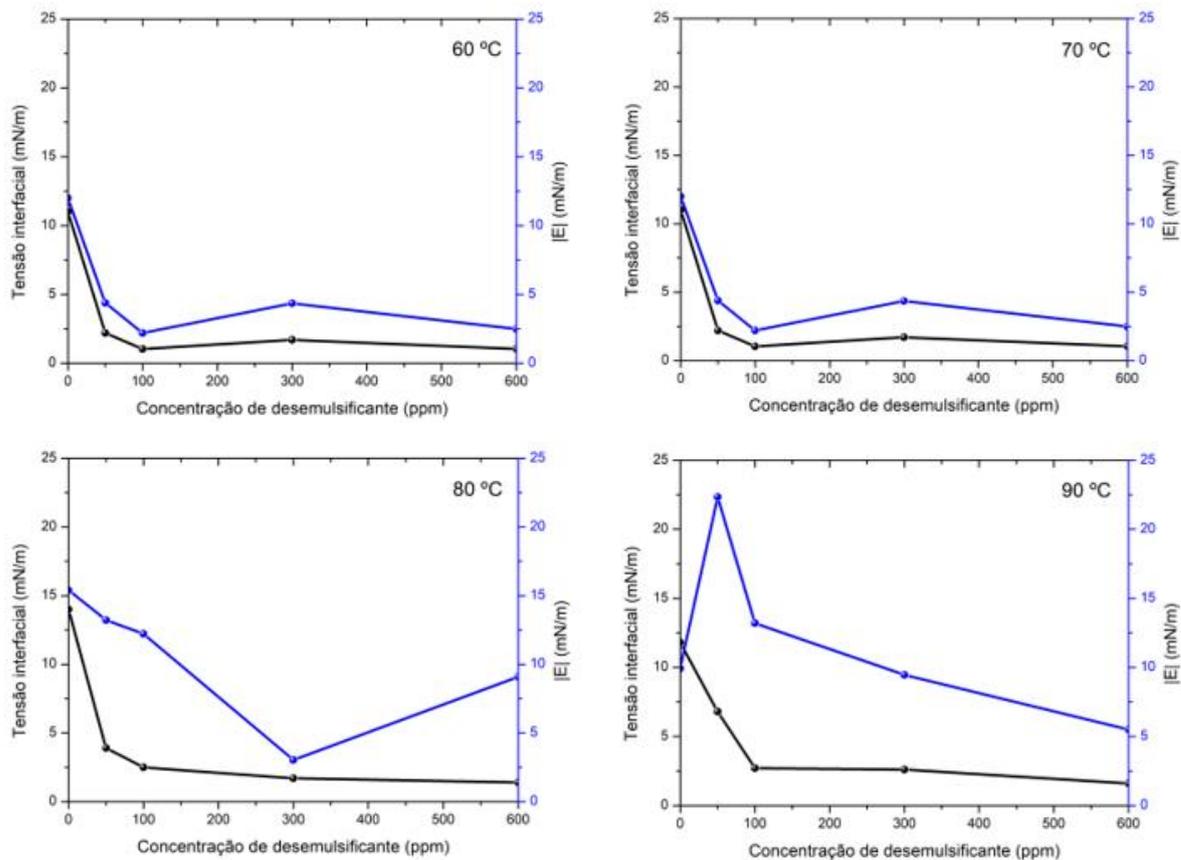
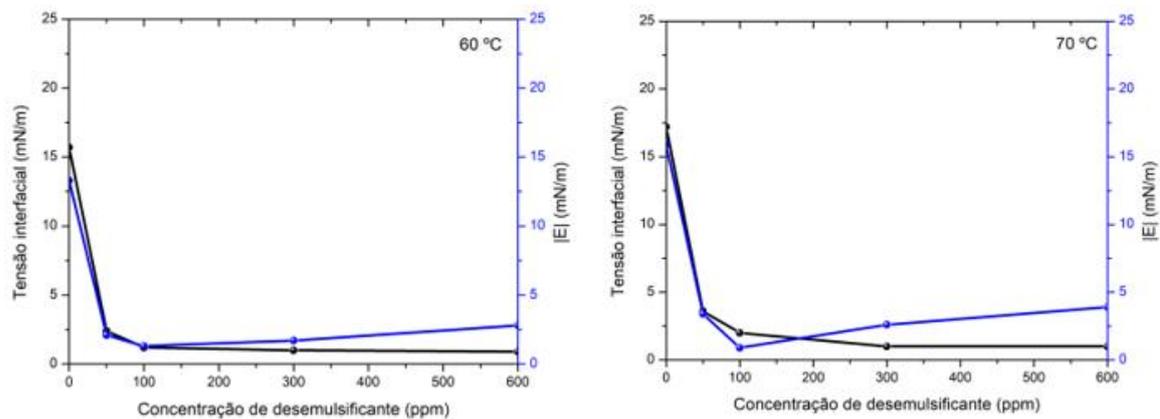


Figura 39: Comparação entre a tensão interfacial e $|E|$, em função da concentração de desemulsificante e diferentes temperaturas, para sistemas do óleo A e sua água produzida.



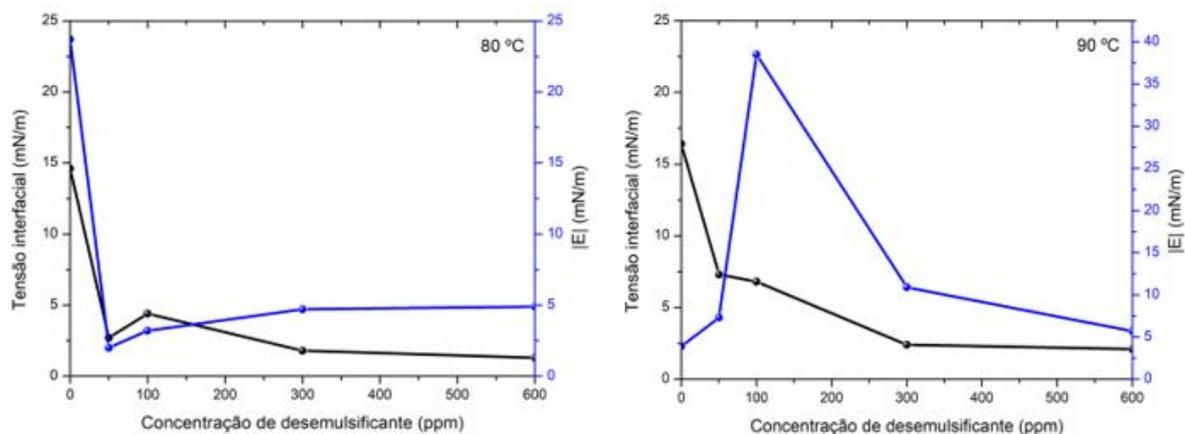


Figura 40: Comparação entre a tensão interfacial e $|E|$, em função da concentração de desemulsificante e diferentes temperaturas, para sistemas do óleo B e sua água produzida.

Nas Figuras 39 e 40 é possível verificar que os módulos $|E|$ apresentam relação diretamente proporcional à tensão interfacial, visto que diminuem com o aumento da concentração e crescem com o aumento da temperatura, quando a concentração é mantida constante. A mesma tendência é observada para os módulos elásticos (E') e viscosos (E'') dilatacionais sob influência da concentração e da temperatura, já que compõem o módulo viscoelástico. É importante ressaltar que os valores de $|E|$ de ambos os sistemas serão reavaliados, pois alguns resultados fogem da tendência.

Segundo Marquez *et al.*, (2018b), as propriedades reológicas interfaciais apresentam significativa diminuição quando próximas à formulação ótima, ou seja, $HLD = 0$, coincidindo com o ponto de mínima tensão interfacial e mínima estabilidade das emulsões. Isso comprova que o desemulsificante em estudo se mostrou eficiente, pois reduziu as propriedades reológicas nos pontos de mínima tensão interfacial, levando o sistema para uma região de alta instabilidade ao favorecer a desemulsificação.

A diminuição dos módulos dilatacionais quando o HLD tende à zero pode estar associada a transferências difusionais muito rápidas das espécies tensoativas presentes na região interfacial e à eficiência do desemulsificante em substituir os surfactantes naturais do filme interfacial (FILLOUS *et al.*, 1999; MARQUEZ *et al.*, 2018a).

As Figuras 41 e 42 apresentam comparações entre E' e E'' de sistemas com óleos A e B, em função da concentração de desemulsificante, em diferentes temperaturas.

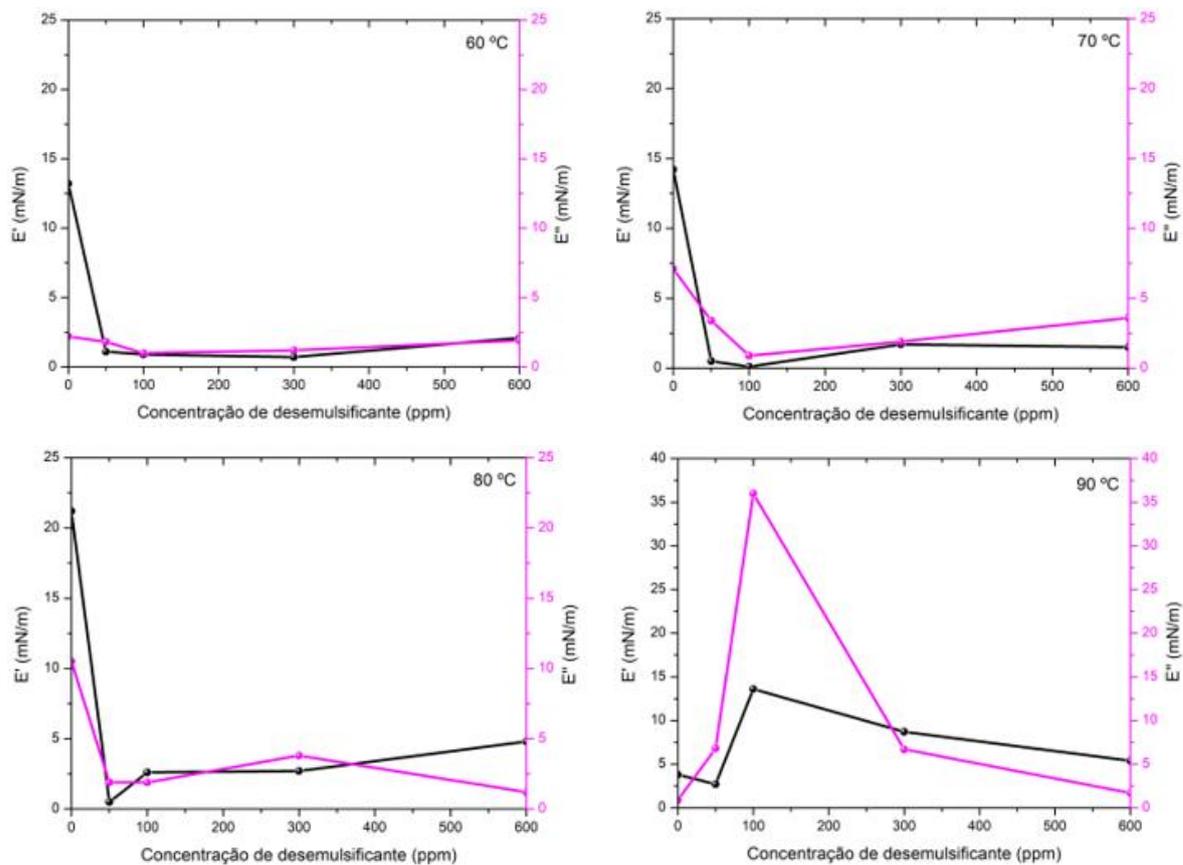
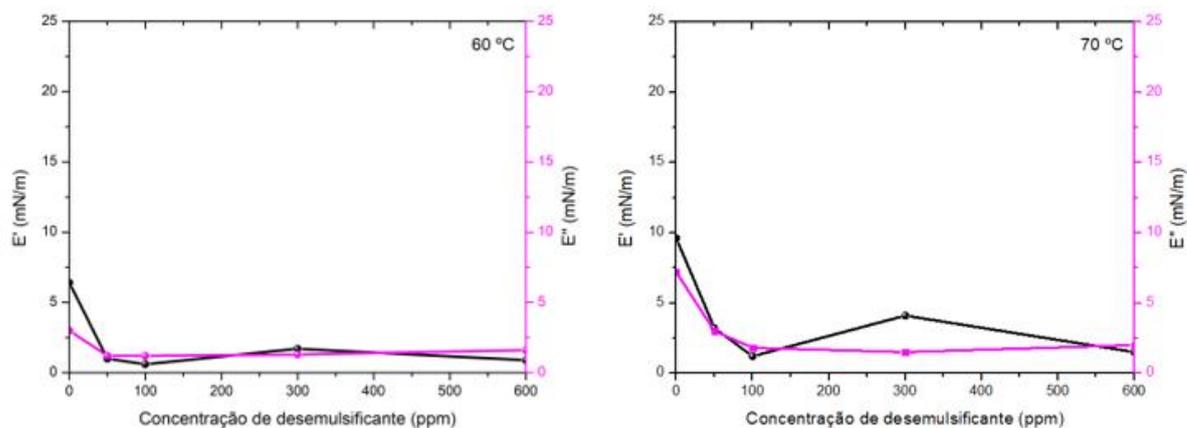


Figura 41: Comparação entre os módulos elásticos e viscosos, em função da concentração de desemulsificante e diferentes temperaturas, para sistemas do óleo A e sua água produzida.



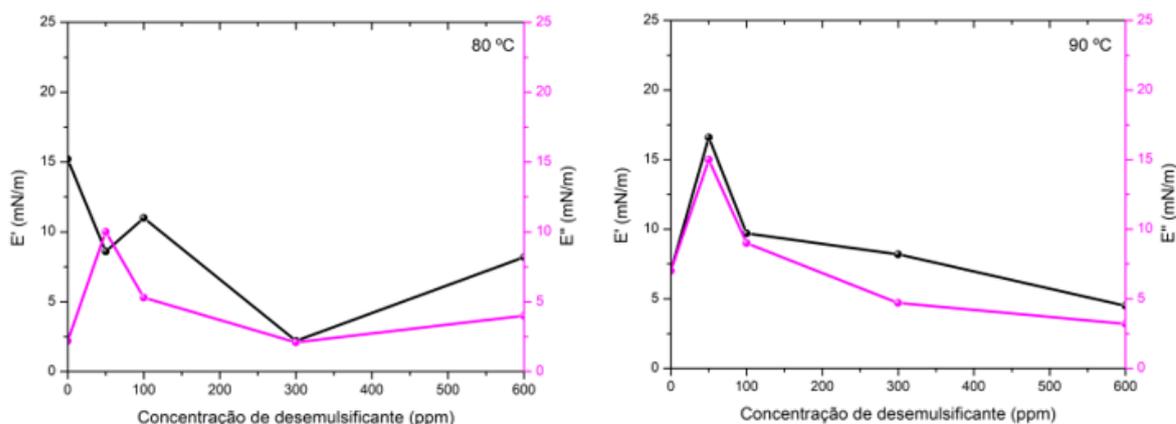


Figura 42: Comparação entre os módulos elásticos e viscosos, em função da concentração de desemulsificante e diferentes temperaturas, para sistemas do óleo B e sua água produzida.

Os resultados apresentados nas Figura 41 e 42 indicam que o comportamento elástico prevaleceu nos sistemas sem desemulsificante, nas temperaturas 60; 70 e 80 °C. Essa resposta pode ocorrer em situações nas quais os surfactantes naturais estão fortemente adsorvidos na interface ou quando a concentração de desemulsificante é baixa e não há moléculas suficientes para substituir os surfactantes naturais e reabastecer a interface após uma perturbação mecânica (MARQUEZ *et al.*, 2021c). Com a adição de desemulsificante, o filme interfacial passou a apresentar características elásticas e viscosas semelhantes, possivelmente associadas ao maior fluxo difusional gerado pelos desemulsificantes ao substituir os surfactantes naturais, intensificando os processos de relaxação e perdas dissipativas da interface. No entanto, são necessários estudos mais aprofundados da reologia interfacial para validar essas observações.

Sabendo que tanto a pressão de superfície (π_s) quanto o módulo viscoelástico dilatacional ($|E|$) são fenômenos associados ao efeito Gibbs-Marangoni e estão diretamente relacionados à cobertura da interface pelas espécies tensoativas, foi feita uma análise da relação entre esses dois parâmetros para complementar as discussões sobre processos difusionais, formação do filme interfacial e estabilidade de emulsões. As Tabelas 10 e 11 apresentam os valores de $|E|$ e os resultados de π_s , calculados a partir da Equação 11. Nos cálculos, γ_0 representa a tensão interfacial do sistema sem desemulsificante.

Tabela 10: Valores de $|E|$ e resultados de π_s para sistemas do óleo A e sua água produzida

Temperatura (°C)	Concentração (ppm)	$ E $ (mN/m)	π_s (mN/m)
60	0	13,3	-
	50	2,1	13,3
	100	1,3	14,5
	300	1,7	14,7
	600	2,8	14,8
70	0	15,9	-
	50	3,4	13,6
	100	0,9	15,2
	300	2,6	16,2
	600	3,9	16,2
80	0	23,7	-
	50	2,0	11,9
	100	3,2	10,2
	300	4,7	12,8
	600	4,9	13,3
90	0	3,9	-
	50	7,3	9,1
	100	38,5	9,6
	300	10,9	14,0
	600	5,7	14,3

Tabela 11: Valores de $|E|$ e resultados de π_s para sistemas do óleo B e sua água produzida

Temperatura (°C)	Concentração (ppm)	$ E $ (mN/m)	π_s (mN/m)
60	0	7,1	-
	50	1,6	8,9
	100	1,3	8,9
	300	2,1	9,0
	600	1,9	9,0
70	0	12,0	-
	50	4,4	8,8
	100	2,2	10,0
	300	4,4	9,3
	600	2,5	10,0
80	0	15,4	-
	50	13,2	10,1
	100	12,2	11,5
	300	3,0	12,3
	600	9,1	12,6
90	0	9,9	-
	50	22,3	5,0
	100	13,2	9,1
	300	9,5	9,2
	600	5,5	10,2

Como resultado, seria esperada uma tendência de decaimento de $|E|$ em função do aumento π_s , e ambos os parâmetros são proporcionais ao aumento da concentração de desmulsificante. Conforme observado na Tabela 10, essa tendência foi observada para os sistemas a 60 e 70 °C, pois houve a redução do módulo viscoelástico com o aumento da pressão superficial até a saturação da interface óleo/ água, pontos nos quais π_s se estabiliza em 14,7 e 16,2 mN/m, respectivamente. A mesma tendência foi observada para sistemas do óleo B e sua água produzida (Tabela 11), pontos nos quais π_s se estabiliza em 9,0 e 10,0 mN/m, a 60 e 70°C, respectivamente.

Porém, nas temperaturas de 80 e 90°C para ambos os óleos, aparentemente não foi atingida a saturação da interface, pois π_s não atingiu um valor de equilíbrio. No entanto, para confirmação dessas tendências serão necessários estudos mais detalhados das propriedades de interface.

Também foram feitas análises da relação entre as tensões interfaciais e os fatores de recuperação, sob efeito de diferentes concentrações de desemulsificante e temperaturas. As curvas estão representadas nas Figuras 43 e 44.

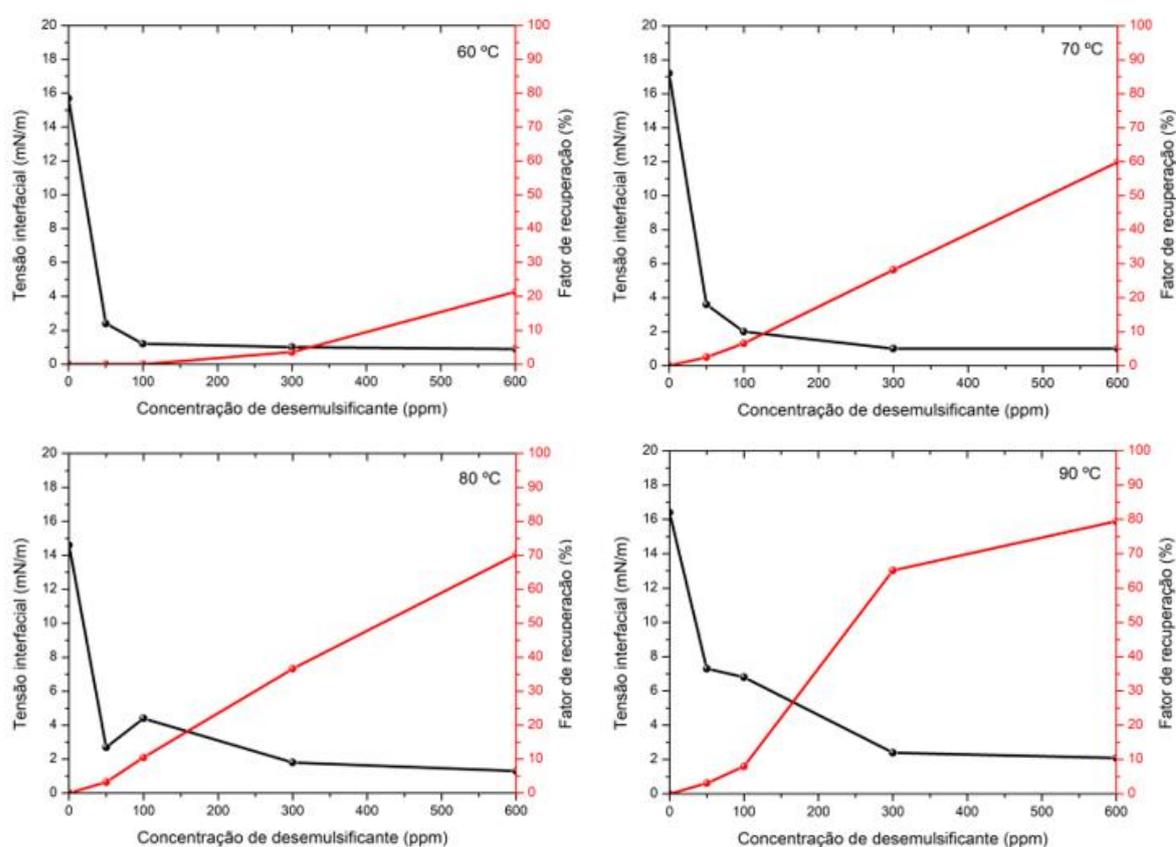


Figura 43: Tensão interfacial em função do fator de recuperação e da concentração de desemulsificante, em diferentes temperaturas, para sistemas do óleo A e sua água produzida.

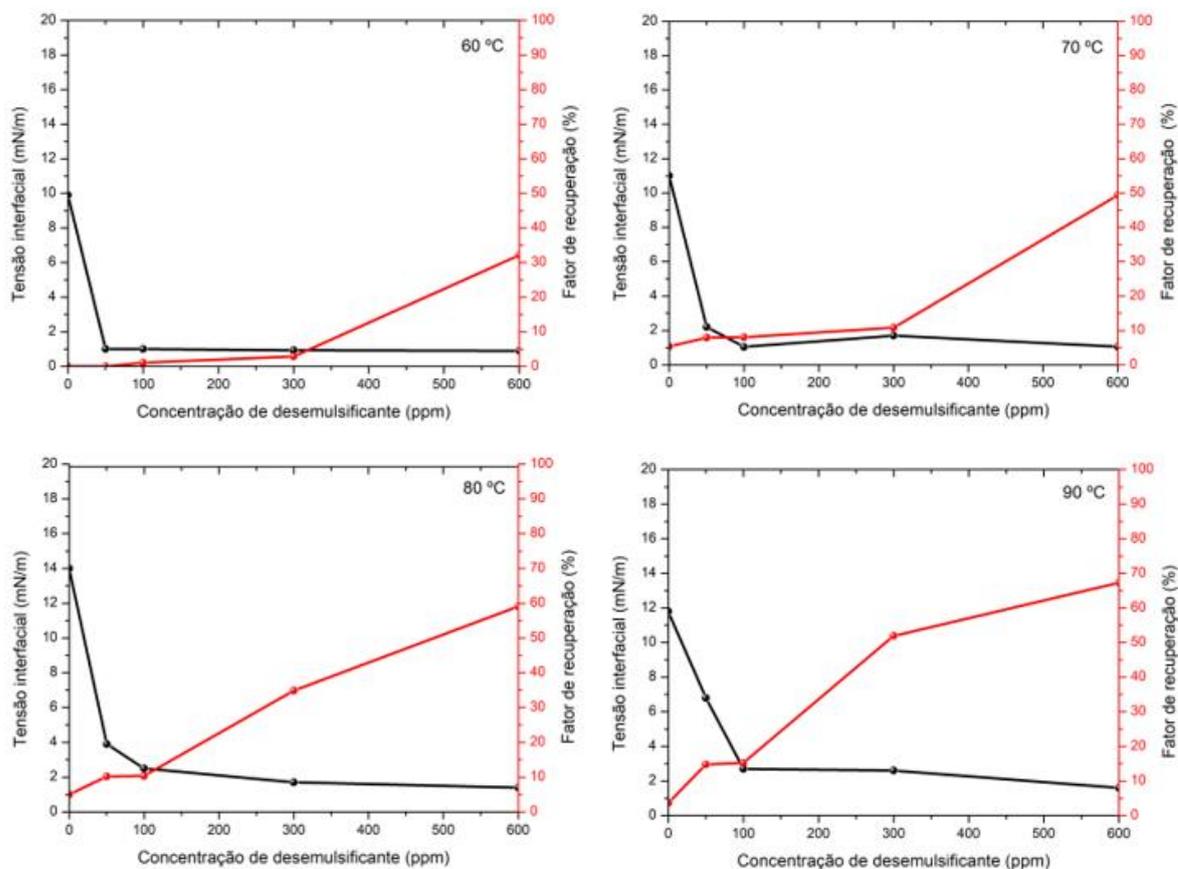
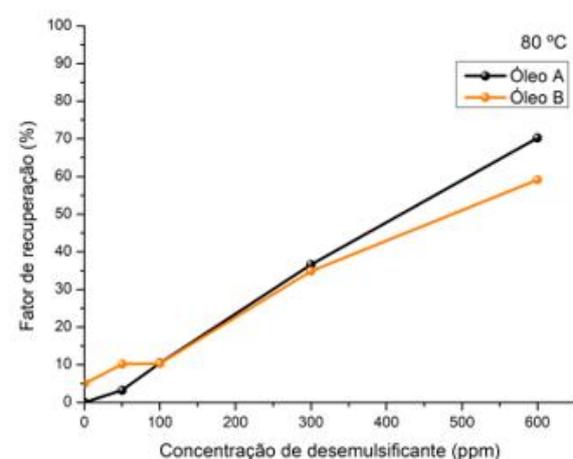
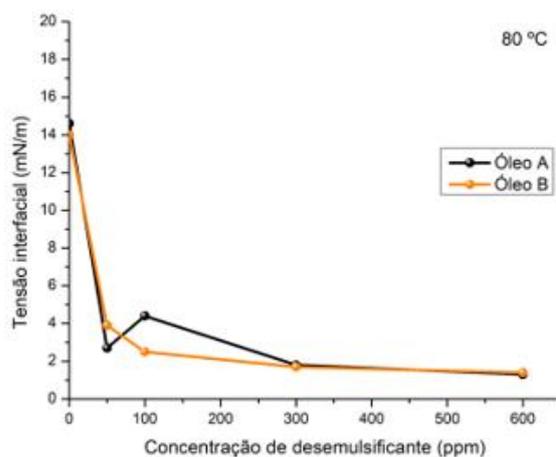
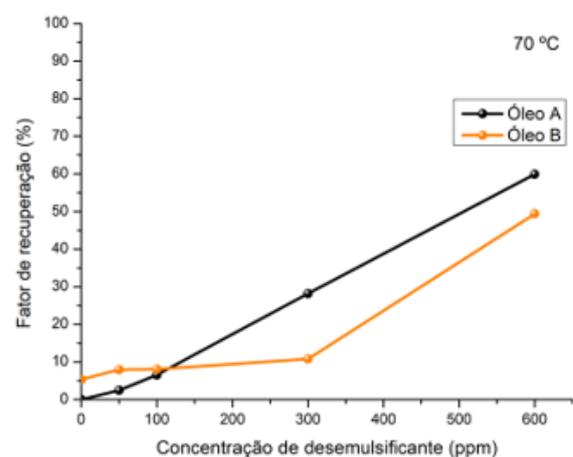
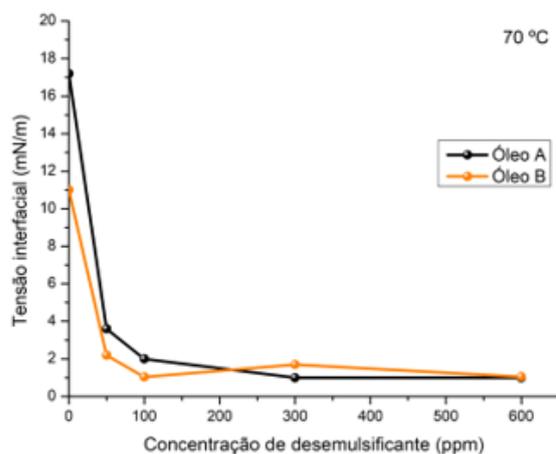
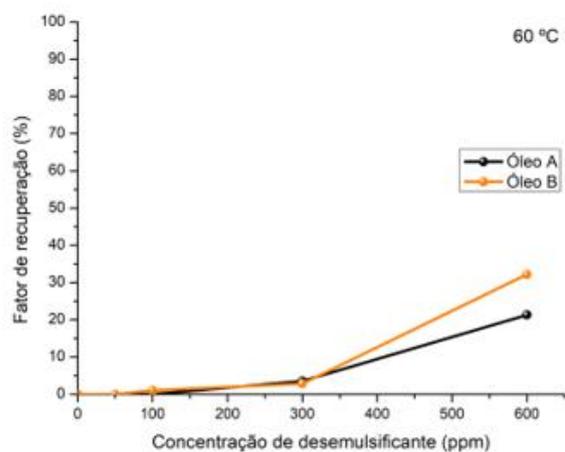
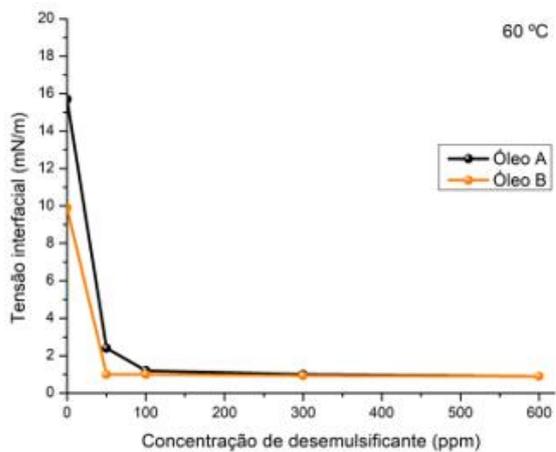


Figura 44: Tensão interfacial em função do fator de recuperação e da concentração de desemulsificante, em diferentes temperaturas, para sistemas do óleo B e sua água produzida.

De acordo com as Figuras 43 e 44, para todas as faixas de temperatura analisadas, é possível observar claramente o aumento do fator de recuperação com a diminuição da tensão interfacial. Tanto para emulsões do óleo A quanto do óleo B, o fator de recuperação foi maior em condições de máxima temperatura e concentração de desemulsificante.

Na Figura 45 são apresentadas, de forma comparativa, os resultados de tensão interfacial e fator de recuperação de sistemas dos óleos A e B, sob as mesmas condições de temperatura e concentração de desemulsificante, a fim de comprovar a intrínseca relação entre a tensão interfacial e a estabilidade cinética das emulsões.



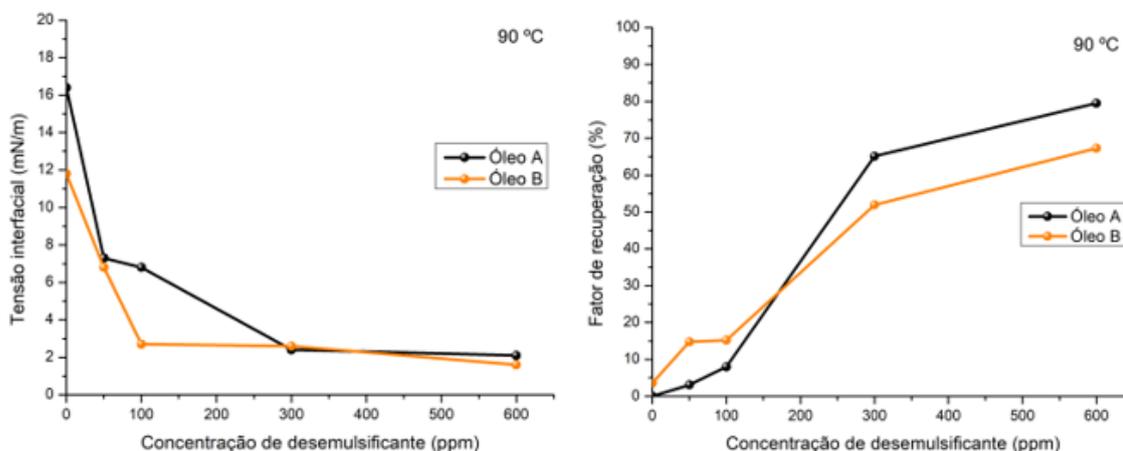


Figura 45: Comparação entre tensões interfaciais e fatores de recuperação de sistemas dos óleos A e B, sob as mesmas condições de temperatura e concentração de desemulsificante.

De acordo com a Figura 45, no intervalo de 0 a 300 ppm de desemulsificante foram observados valores maiores de tensão interfacial e menor eficiência de separação para o óleo A em comparação ao óleo B. Acima de 300 ppm, os sistemas com óleo A passaram a apresentar tensões interfaciais iguais ou inferiores ao óleo B e, conseqüentemente, maior eficiência de separação.

Os resultados sugerem que o desemulsificante se mostrou eficiente em ambos os sistemas, pois foi capaz de reduzir a tensão interfacial a valores mínimos, mais próximos do $HLD = 0$, levando as emulsões para uma região de baixa estabilidade cinética; além disso, os resultados mostram que o fator de recuperação foi máximo nos sistemas com maior temperatura e concentração de desemulsificante. Tal observação sugere que uma quantidade suficiente de moléculas de desemulsificante, somado à diminuição da viscosidade da fase contínua devido ao aumento da temperatura, são fatores imprescindíveis para maior eficiência de separação de fases da emulsão. Porém, é evidente que o desemulsificante também tenha atuado de modo seletivo em cada sistema óleo/ água, o que se justifica pelas diferentes respostas reológicas e fatores de recuperação.

Essencialmente, os resultados comprovam a intrínseca relação entre a tensão interfacial e a estabilidade de emulsões, de forma que a tensão interfacial, propriedade termodinâmica diretamente associada ao HLD do sistema, possa ser usada como um novo parâmetro na avaliação da eficiência de desemulsificantes. Da mesma forma, nota-se uma relação diretamente proporcional entre o módulo viscoelástico dilatacional e a tensão

interfacial, sendo possível afirmar que não apenas a tensão interfacial está relacionada ao HLD, mas também os parâmetros reológicos dilatacionais ($|E|$, E' e E'').

5.7. Análise do efeito das variáveis sobre a resposta

Diante da correlação entre a tensão interfacial e a temperatura no fator de recuperação, este capítulo foi desenvolvido com o objetivo de avaliar, estatisticamente, a influência da temperatura e concentração do desemulsificante sobre o fator de recuperação, a fim de compreender melhor a natureza dos sistemas em estudo e as condições que influenciam o desempenho do desemulsificante (NETO; SCARMINO; BRUNS, 2010).

Apesar da matriz experimental não ter sido elaborada com base em um planejamento fatorial, os resultados apresentados neste capítulo foram baseados em conceitos de um planejamento fatorial 2^2 , que considera o efeito da temperatura e da concentração de desemulsificante em dois níveis, sendo 60 e 90 °C e 0 e 600 ppm, respectivamente. Em planejamentos de dois níveis, costuma-se identificar os níveis superiores (90 °C e 600 ppm) pelo sinal (+) e os níveis inferiores (60 °C e 0 ppm) pelo sinal negativo (-). A base teórica dos cálculos encontra-se no Anexo A. (NETO; SCARMINO; BRUNS, 2010).

A Tabela 12 apresenta os parâmetros do planejamento fatorial 2^2 das quatro combinações de níveis superiores e inferiores, sendo (60 °C, 0 ppm), (60 °C, 600 ppm), (90 °C, 0 ppm) e (90 °C, 600 ppm), para sistemas do óleo A e B.

Tabela 12: Resultados do planejamento fatorial 2^2 para estudo do efeito da temperatura e concentração de desemulsificante sobre o fator de recuperação

Combinações	Temperatura (°C)	Concentração (ppm)	Fator R_{rec} (%)		Notação da resposta
			Óleo A	Óleo B	
1	60 (-)	0 (-)	0,00	0,00	Y_1
2	90 (+)	0 (-)	0,00	3,62	Y_2
3	60 (-)	600 (+)	21,31	32,17	Y_3
4	90 (+)	600 (+)	79,49	67,30	Y_4

A Tabela 13 mostra os efeitos calculados da temperatura (T), da concentração de desemulsificante (C) e o efeito de interação (TC) sobre o fator de resposta (R_{rec}), para sistemas dos óleos A e B.

Tabela 13: Resultados dos efeitos T, C e TC sobre R_{rec} para o planejamento fatorial 2^2

Efeitos (%)	Óleo A	Óleo B
T	+ 29,09	+ 19,38
C	+ 50,40	+ 47,93
TC	+ 29,09	+ 15,76

Para sistemas do óleo B e sua água produzida, o efeito da temperatura sugere que o fator de recuperação aumenta, em média, 19,38% quando a temperatura passa de 60 °C para 90 °C. Para sistemas do óleo A, esse efeito é mais acentuado, visto que R aumenta, em média, 29,09%, sob as mesmas condições.

Ao comparar os efeitos da temperatura e concentração, os resultados sugerem que o efeito da concentração de desemulsificante é mais relevante para o aumento de R, que cresce, em média, 50,40% em sistemas do óleo A e 47,93% em sistemas do óleo B, quando a concentração passa de 0 para 600 ppm.

O efeito de interação entre os dois fatores também foi positivo para ambos os sistemas, mas promoveu maior eficiência de separação para sistemas do óleo A, aumentando R em 29,09%, em média, comparado a 15,76% para sistemas do óleo B. Como os efeitos de interação foram significativos, a temperatura e a concentração devem ser interpretadas conjuntamente (NETO; SCARMINO; BRUNS, 2010). Para isso, foram traçados diagramas que simbolizam interpretações geométricas dos efeitos estudados sobre o fator de recuperação, nos quais cada efeito controlável está representado por um eixo cartesiano e cada vértice do quadrado representa o resultado de uma combinação. Os efeitos das interações são diferenças entre os valores situados em cada aresta.

As Figuras 46 e 47 representam os diagramas para sistemas dos óleos A e B, respectivamente.

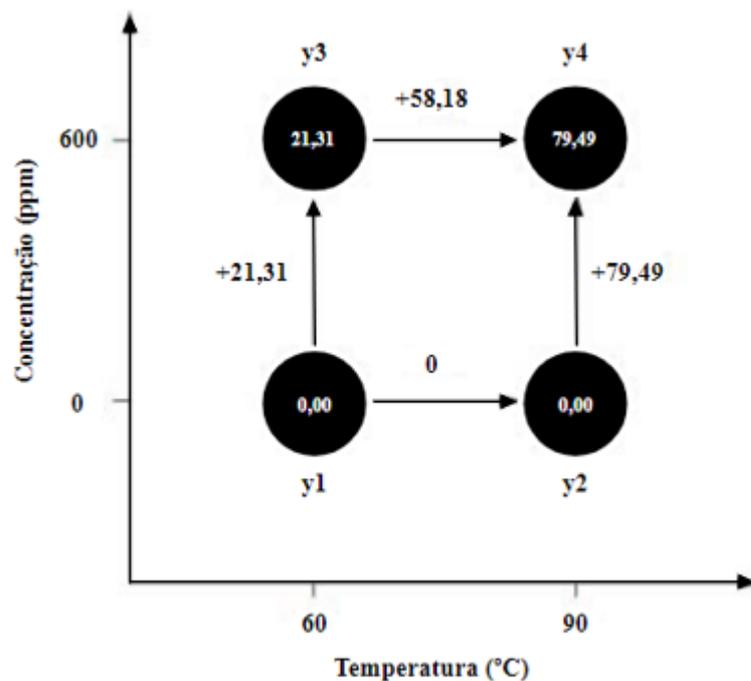


Figura 46: Diagrama para interpretação dos resultados do planejamento fatorial 2^2 de sistemas com óleo A e sua água produzida.

A interpretação da Figura 46 sugere que:

- Ao elevar a temperatura de 60 para 90 °C, não houve aumento do fator de recuperação em sistemas sem desemulsificante, mas esse efeito foi bastante pronunciado com 600 ppm de desemulsificante (+58,18% contra 0%).
- Ao aumentar a concentração de desemulsificante, o fator de recuperação aumenta em 21,31%, a 60 °C, mas esse efeito foi mais pronunciado a 90 °C (+21,31% contra 79,49%)
- O maior fator de recuperação foi obtido a 90 °C, com 600 ppm de desemulsificante.

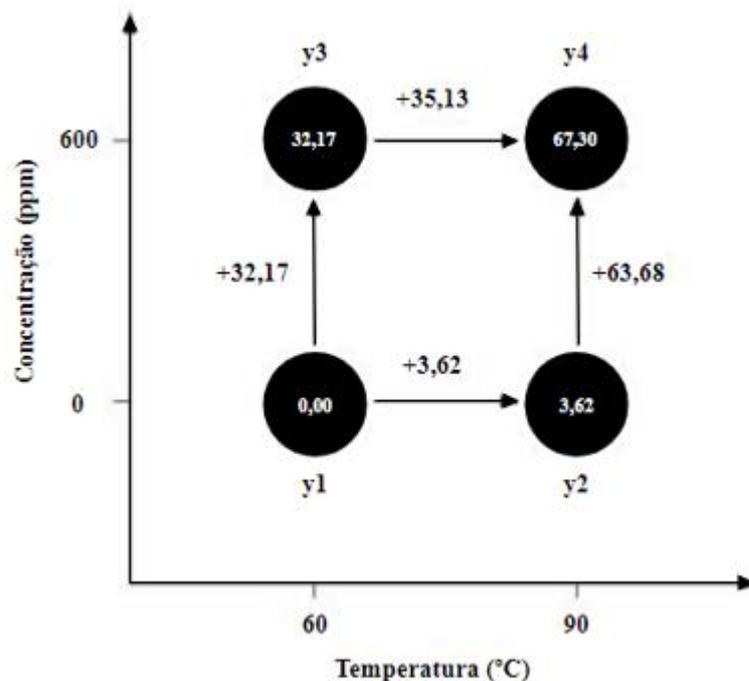


Figura 47: Diagrama para interpretação dos resultados do planejamento fatorial 2^2 de sistemas com óleo B e sua água produzida.

A interpretação da Figura 47 sugere que:

- Ao elevar a temperatura de 60 para 90°C, o fator de recuperação aumentou 3,62%, mas esse efeito foi mais pronunciado com 600 ppm de desemulsificante (+35,13% contra +3,62%).
- Ao aumentar a concentração de desemulsificante, o fator de recuperação aumentou 32,17%, a 60 °C, mas esse efeito foi mais pronunciado a 90 °C (+63,68% contra 32,17%)
- O maior fator de recuperação foi obtido a 90 °C, com 600 ppm de desemulsificante.

Os resultados da Tabela 13, bem como os das Figuras 46 e 47 comprovam que o efeito do aumento da concentração de desemulsificante foi mais significativo para o aumento do fator de recuperação comparado à temperatura. Considerando que a tensão interfacial diminui com o aumento da concentração de desemulsificante, para toda a faixa de temperaturas analisadas, os resultados estatísticos baseados em conceitos de um

planejamento fatorial 2^2 , reiteram a intrínseca relação entre a tensão interfacial e a estabilidade de emulsões.

6. CONCLUSÕES

Nesse estudo, foram avaliados os parâmetros de tensão interfacial, $|E|$, E' e E'' em função de diferentes concentrações do desemulsificante comercial e temperaturas, buscando estabelecer correlações entre tais propriedades e a eficiência do tensoativo. As conclusões apresentadas foram baseadas em análises experimentais envolvendo sistemas e emulsões de dois óleos brutos A e B e suas águas produzidas, provenientes do mesmo poço, respectivamente.

Desemulsificantes eficientes são capazes de reduzir significativamente as propriedades interfaciais, resultando no afinamento do filme e, macroscopicamente, na separação das fases. Na medida em que a estabilidade do sistema esteja associada ao HLD e este parâmetro está intimamente relacionado à tensão interfacial, pode-se dizer que o desemulsificante mostrou-se eficiente ao reduzir a tensão para valores próximos a 1 mN/m.

Além disso, os resultados experimentais indicaram boa correlação entre os parâmetros reológicos dilatacionais e a separação de fases da emulsão, visto que também apresentaram valores baixos nos pontos de mínima tensão interfacial, isto é, em valores de HLD próximos a zero, região de máxima instabilidade.

Os resultados apresentados comprovaram que existe uma intrínseca relação entre a tensão interfacial e a eficiência de separação de fases de emulsões de petróleo, concluindo que esta propriedade interfacial é a mais adequada relacionada ao HLD e à eficiência do desemulsificante.

Este critério, baseado em valores de tensão interfacial, independe de caracterizações físico-químicas do sistema óleo/ água e sugere ser uma alternativa às clássicas e exaustivas análises de *bottle test*, usualmente empregadas na seleção de desemulsificantes.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Todos os conhecimentos adquiridos durante o desenvolvimento deste projeto serão aplicados à proposta de pesquisa de doutorado, que visa à investigação de novos sistemas compostos por água produzida e óleo cru de diferentes campos e poços, isto é, com diferentes características físico-químicas, além de outros desemulsificantes comerciais aplicados em campo. Nesses sistemas serão investigados os efeitos dos desemulsificantes na formação do filme interfacial partindo da hipótese de que a eficiência do tensoativo esteja relacionada ao parâmetro termodinâmico HLD.

As características do filme interfacial serão avaliadas através de estudos de tensão e reologia dilatacional da interface e a resistência mecânica do filme interfacial também será investigada em termos da reologia interfacial de cisalhamento através de um reômetro rotativo. As propriedades interfaciais serão analisadas juntamente com os resultados dos estudos cinéticos de separação de fases.

A continuidade deste projeto também visa ao desenvolvimento de um modelo que correlacione os fenômenos macro e microscópicos envolvidos na estabilidade das emulsões estudadas, sob efeitos de diferentes temperaturas e concentrações de desemulsificante, possibilitando a previsão da eficiência de separação de fases e a escolha dos melhores tensoativos para aplicação em campo, com foco na propriedade de tensão interfacial.

Referências

ABBOTT, S. **Surfactant Science: Principles and Practice**. Versão atual: 1.0.6, jan. 2020.

ALI, N. *et al.* Novel Janus magnetic micro particle synthesis and its applications as a demulsifier for breaking heavy crude oil and water emulsion. **Fuel**, v. 141, p. 258-267. 2015.

AL-SABAGH, A. M. *et al.* Investigation of the Demulsification Efficiency of Some Ethoxylated Polyalkylphenol Formaldehydes Based on Locally Obtained Materials to Resolve Water-in-Oil Emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, p. 267–276, 2009.

ALVARADO, J. G. *et al.* Breaking of water-in-crude oil emulsions. Part 8. Demulsifier performance at optimum formulation is significantly improved by a small aromatic content of the oil. **Energy Fuels**, v. 33, p. 1928–1936. 2019.

ALVAREZ, G. *et al.* Heavy oil-water interfacial properties and emulsion stability: Influence of dilution. **Energy Fuels**, v. 23, p. 294–299. 2009.

ALVES, C. A. *et al.* Influence of asphaltenes and resins on water/model oil interfacial tension and emulsion behavior: Comparison of extracted fractions from crude oils with different asphaltene stability. **Jornal of Petroleum Science and Engineering**, Fortaleza, v. 208, julho. 2021.

ANDERSEN, S. I.; SPEIGHT, J. G. **Petroleum, Science and Technology**, v. 19, p. 1-34. 2001.

ANTON, R. E.; GARCES, N.; YAJURE, A. A correlation for three-phase behavior of cationic surfactant-oil-water systems. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 18. 1997.

ASHOORI, S. *et al.* The relationship between SARA fractions and crude oil stability. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, p. 209-213. 2017.

BALABIN, R. M. *et al.* **Energy Fuels**, v. 25, p. 189–196. 2010.

- BALABIN, R. M. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, p. 167–174. 2008.
- BECKER, J. R. **CRUDE OIL Waxes, Emulsions and Asphaltenes**. 1. ed. Oklahoma: PennWell Corporation. 1997. 276p.
- BHARDWAJ, A.; HARTLAND, S. (a). Kinetics of coalescence of water droplets in water-in-crude-oil emulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 15, p. 133-146. 1994.
- BHARDWAJ, A.; HARTLAND, S. (b). Dynamics of Emulsification and Demulsification of Water in Crude Oil Emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 33, p. 1271-1279. 1994.
- BOURREL, M. *et al.* A correlation for phase behavior of nonionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 75, p. 451-461. 1980.
- BOURREL, M. SCHECHTER, R. S. **Microemulsions and Related Systems**. New York: Marcel Dekker. 1988.
- CARGILL - Emulsifiers. Functionality. Disponível em: <https://cargilltexturing.com/products/funcional/>. Acesso em 19 abr. 2022.
- CAYIAS, J. L.; SCHECHTER, R. S.; WADE, W. H. The utilization of petroleum sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 59, p. 31-38. 1977.
- CHAMKALANI, A. Correlations between SARA Fractions, Density, and RI to Investigate the Stability of Asphaltene. **ISRN Analytical Chemistry**, v. 2012, 6 p. 2011.
- CHEN, T. *et al.* Dewatering of crude oil emulsions 4. Emulsion resolution by the application of an electric field. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 83, p. 273–284. 1994.
- COLLYER, A. A. **Rheology and processing of liquid crystal polymers**. New York: Chapman & Hall, 1992.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, Propriedades E Aplicações**, Ed. Edgar Blucher, 2011.

DALTIN, D. **Emulsionantes: química, propriedades e aplicações**. São Paulo: Blucher, 2012.

DANIEL-DAVID, D. *et al.* Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions by Silicone Copolymer. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 63, p. 165-173. 2008.

DATAPHYSICS INSTRUMENTS – Disponível em: <https://www.dataphysics-instruments.com>. Acesso em 13 mai. 2022.

DATAPHYSICS INSTRUMENTS. **Measure smallest interfacial tensions and study interfacial rheology**, 2021. 1 vídeo (2 min). Disponível em: <https://www.youtube.com/watch?v=14dfEWZZM5w>. Acesso em: 30 mai. 2022.

DICHARRY, C. *et al.* Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 297, p. 785–791. 2006.

DOE, P. H.; WADE, W. H.; SCHECHTER, R. S. Alkyl benzene sulfonates for producing low interfacial tensions between hydrocarbons and water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 59, p. 525-531. 1977.

DRELICH, J.; FANG, C.; WHITE, C. Measurement of Interfacial Tension in Fluid-Fluid Systems. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, p. 3152-3166. 2002.

FILLOUS, L. Interfacial Mass Transfer vs. Formulation in Multiple Phase Anionic Surfactant-Oil-Water Systems. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 2. 1999.

FRANZOL, A.; REZENDE, M. C. Estabilidade de emulsões: um estudo de caso envolvendo emulsionantes aniônico, catiônico e não-iônico. **Polímeros**, v. 25, p. 1-9, 2015.

GARTI, N. What can nature offer from an emulsifier point of view: trends and progress? **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 152, p. 125-146, 1999.

GAWEL, B. *et al.* Role of Physicochemical and Interfacial Properties on the Binary Coalescence of Crude Oil Drops in Synthetic Produced Water. **Energy Fuels**, v. 29, p. 512–519. 2015.

GIBBS, J. W. **Collected Works**, v. 1. New York: Dover Publishing Co. Inc, 1961. 301 p.

GOODARZI, F.; ZENDEHBOUDI, S. A Comprehensive Review on Emulsions and Emulsion Stability in Chemical and Energy Industries. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, Canada, v. 97, p. 281-309. 2018.

HARBOTTLE, D. *et al.* Problematic stabilizing films in petroleum emulsions: shear rheological response of viscoelastic asphaltene films and the effect on drop coalescence. **Langmuir**, 2014. DOI: 10.1021/la5012764. Disponível em <http://pubs.acs.org>. Acesso em: 20 fev. 2022.

HAVRE, E.; SJÖBLOM, J.; VINDSTAD, J. E.; Oil/Water-Partitioning and Interface Behavior of Naphthenic Acids. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 24, p. 789-801. 2003.

HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J. Emulsion stabilization by means of Combined Surfactant Multilayer (D-phase) and Asphaltene Particles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. 2002.

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

IVANOVI, I. B.; KRALCHEVSKY, P. A. Stability of emulsions under equilibrium and dynamic conditions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 128, p. 155-175. 1997.

KAILEY, I. Properties and Performance of Newly Developed Demulsifiers in Oil Sands Froth Treatment. **Energy Fuels**, v. 30, 11, p. 9233–9241. 2016.

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

KANG, W. *et al.* Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. **Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 272, p. 27-31, 2006.

KILPATRICK, P. K. Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions, **Energy Fuel**, v. 26, p. 4017– 4026. 2012.

KOTSARIDOU-NAGEL, M.; KRAGERT, B. Demulsifying water-in-oil emulsions through chemical addition. **Erdoel Erdgas Kohle**, v. 112, p. 72–79. 1996.

LANGEVIN, D. *et al.* Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 59, p. 511–521. 2004.

LANGEVIN, D.; ARGILLIER, J-F. Interfacial behavior of asphaltenes. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 233, p.83-93. 2016.

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

MAIA FILHO, D. C. *et al.* Aging of water-in crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity, and stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 396, p. 208-212. 2012.

MARQUEZ, R. *et al.* (a). New Interfacial Rheology Characteristics Measured using a Spinning-Drop Rheometer at the Optimum Formulation of a Simple Surfactant–Oil–Water System. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 21, p. 611- 623. 2018.

MARQUEZ, R. *et al.* (b). Instability of Emulsions Made with Surfactant–Oil–Water Systems at Optimum Formulation with Ultralow Interfacial Tension. **Langmuir**, v. 34, p. 9252–9263. 2018.

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

MARQUEZ, R. *et al.* (a). The Oscillatory Spinning Drop Technique. An Innovative Method to Measure Dilational Interfacial Rheological Properties of Crude Oil-Brine

Systems in the Presence of Asphaltenes. **Colloids and Interfaces**, v. 5. 2021. DOI: 10.3390/colloids5030042. Disponível em <https://doi.org/10.3390/colloids5030042>. Acesso em: março. 2022.

MARQUEZ, R. *et al.* (b). Oscillatory Spinning Drop Interfacial Rheology. **ResearchGate**. 2021.

MARQUEZ, R. *et al.* (c). Interfacial Rheology Measured with a Spinning Drop Interfacial Rheometer: Particularities in More Realistic Surfactant–Oil– Water Systems Close to Optimum Formulation at HLDN = 0. **Journal Surfactants Detergents**. 2021.

McCLEMENTS, D. J.; JAFARI, S. M. Chapter 1 – General Aspects of Nanoemulsions and Their Formulation. **Nanoemulsions: Formulation, Application and Characterization**. p. 3-20, 2018. DOI 10.1016/B978-0-12-811838-2.00001-1. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811838-2.00001-1>. Acesso em: 8 jan. 2022.

McLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Comparison of precipitation and extrography in the fractionation of crude oil residua. **Energy Fuel**, v. 11, p. 570–585. 1997.

MOVSUMOVA, U. **Investigation of interfacial tension of crude oils by spinning drop technique**. 2018. 94 p. Dissertação, Leoben, 2018.

MULLINS, O. C. *et al.* Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model. **Energy Fuels**, v. 26, p. 3986–4003. 2012.

MULLINS, O. C. The modified yen model. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2179–2207. 2010.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2. ed. Copyright John Wiley & Sons, 1999.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**, 2. ed. New York: VCH Publishers, 1992.

NETO, B. B.; SCARMINO, I. S.; BRUNS, R. W. **Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria**. 4. ed. Campinas: Bookman, 2010. 411 p.

NEUVILLE, M. *et al.* Two-Step Adsorption of Endogenous Asphaltenic Surfactants at the Bitumen-Water Interface. **Energy & Fuels**, v. 26, p. 7236- 7242. 2012.

POJMAN, J. A. *et al.* Evidence for the Existence of an Effective Interfacial Tension between Miscible Fluids: Isobutyric Acid–Water and 1-Butanol–Water in a Spinning-Drop Tensiometer. **Langmuir**, v. 22, 6. p. 2569–2577. 2006.

PRINCEN, H. M. Some Aspects of Spinning Drop Tensiometry. **Colloid and Interface Science**, v. 169, p. 241-243. 1995.

PRINCEN, H. M.; ZIA, I. Y.; MASON, S. G. Measurement of Interfacial Tension from the Shape of a Rotation Drop. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 23, p. 99-107. 1967.

QUINTERO, C. G. *et al.* Formation Kinetics and Viscoelastic Properties of Water/Crude Oil Interfacial Films. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 64, p. 607-616. 2009.

RAKESH, K. G. **Polymer and composite rheology**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2000.

RAMALHO, J.; LECHUGA, F. C.; LUCAS, E. F. Effect of the structure of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. **Química Nova**, v. 33, Nº 8, p. 1664-1670. 2010.

RAVERA, F. *et al.* Emulsification and emulsion stability: The role of the interfacial properties. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 288, 11 p. 2021.

RAYA, S. A. *et al.* A critical review of development and demulsification mechanisms of crude oil emulsion in the petroleum industry. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 10, p. 1711-1728. Jan. 2020. DOI 10.1007/s13202-020-008307. Disponível em <https://doi.org/10.1007/s13202-020-00830-7>. Acesso em: 12 abr. 2022.

REED, R. L.; HEALY, R. N. **Some physicochemical aspects of microemulsion flooding: a review**. In **Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding**. New York: Academic Press, 1997. 36 p.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**, 3. ed. New York: A John Wiley & Sons, Inc. 2004. 455 p.

ROUSSEAU, D. Fat crystals and emulsion stability: a review. **Food Research International**, v. 33, p. 3-14, 2000.

RUCKENSTEIN, E. Microemulsions, Macroemulsions, and the Bancroft Rule. **Langmuir**, v. 12, p. 6351-6353. Dez. 1996.

SALAGER, J. L. *et al.* Optimum Formulation of Surfactant/Water/Oil Systems for Minimum Interfacial Tension or Phase Behavior. **Society of Petroleum Engineers Journal**. v. 19, p. 107-115. 1979.

SALAGER, J. L. *et al.* Partitioning of Ethoxylated Octylphenol Surfactants in Microemulsion–Oil–Water Systems: Influence of Temperature and Relation between Partitioning Coefficient and Physicochemical Formulation. **Langmuir**, v. 16, p. 5534-5539. 2000.

SALAGER, J. L.; FORGIARINI, A. Emulsion Stabilization, Breaking, and Inversion Depends upon Formulation: Advantage or Inconvenience in Flow Assurance. **Energy & Fuels**, Venezuela, v. 26, p. 4027-4033. Abril. 2012.

SALAGER, J. Physico-chemical properties of surfactant-water-oil mixture: phase behavior, microemulsion formation and interfacial tension. **ProQuest Dissertations Publishing**. Austin. 1997.

SALARGER, J. L. *et al.* Emulsion Formulation Engineering for the Practitioner. **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, Venezuela, v. 1, p. 1-16. Jun. 2010.

SCHARAMM, L. L. Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry. **American Chemical Society**, Washington, 1992.

SHAW, D. J. **Colloid and Surface Chemistry**. 4. ed. Liverpool: Elsevier Science. 1992. 306 p.

SILVA, E. B. **Desemulsificação de emulsões de petróleo pesado utilizando líquido iônico e irradiação micro-ondas**. 2014. 145 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2014.

SJÖBLOM, J. (ed.). **Emulsions and Emulsion Stability**. 2. ed. Noruega: Taylor & Francis Group. 2006. 669 p.

SJÖBLOM, J. (ed.). **Emulsions-A Fundamental and Practical Approach**. Norway: Kluwer Academic Publishers, 1992. 309 p.

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

SOLEYMANZADEH, A. *et al.* A review on methods of determining onset of asphaltene precipitation. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 9, p. 1375-1396. 2019.

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

STRIGFIXER – Disponível em https://stringfixer.com/pt/Polyelectrolyte_adsorption. Acesso em: 17 mai. 2022.

SUBRAMANIAN, D.; MAY, N.; FIROOZABADI, A. Functional Molecules and the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. **Energy & Fuels**, Estados Unidos. 2017.

SUN, H-Q. *et al.* Interfacial dilational rheology related to enhance oil recovery. **Soft Matter**, v. 17, 2011.

SUN, Y.; LI, Z. Influence of the Interfacial Properties on the Stability of Water in Heavy Oil Emulsions in Thermal Recovery Process. **Geofluids**, China, v. 2020, 11p. Nov. 2020.

TADROS, T. (a). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 108-109, p. 227-258. 2004.

TADROS, T. (b). **Rheology of dispersions**. London: Wiley. 2004.

TIAN, Y. *et al.* The Formation, Stabilization and Separation of Oil–Water Emulsions: A Review. **Processes**, v. 10, p. 738. 2022.

URDAHL, O.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian Continental Shelf. A stabilization and destabilization study. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 16, p. 557–574. 1995.

VILLADIEGO, *et al.* Fundamentos de estabilidade de alimentos. 2. Ed. Brasília. **Embrapa Agroindústria Tropical**. 2012. 329 p.

VONNEGUT, B. Rotating bubble method for the determination of surface and interfacial tensions. **Review of Scientific Instruments**, v. 13, p. 6–9. 1942.

MORAIS, W. J. S. **COMPORTAMENTO INTERFACIAL DE ASFALTENOS EM SISTEMAS ÓLEO/ÁGUA VIA TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE: ESTUDOS CINÉTICOS E DE EQUILÍBRIO**. 2017. 105 p. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju.

WANG, C. *et al.* Synergistic Collaboration between a Viscosity Reducer and a Surfactant for in Situ Emulsion Formation to Enhance Heavy-Oil Recovery. **Energy & Fuels**, China, v. 34, p. 95-102, Dez. 2019.

WINSOR, P. **Solvent Properties of Amphiphilic Compounds**. London: Butterworth: 1954.

XIA, S. L.; CAO, G. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. **Journal of Colloid Interface Science**. V. 271, p. 504-506. 2004.

XU, Y. *et al.* Optimizing the Polyethylene Oxide and Polypropylene Oxide Contents in Diethylenetriamine-Based Surfactants for Destabilization of a Water-in-Oil Emulsion. **Energy Fuels**, v. 19, p. 916-921. 2005.

YANG, X.; VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Dynamic asphaltene-resin exchange at the oil/water interface: Time-dependent W/O emulsion stability for asphaltene/resin model oils. **Energy & Fuels**, v. 21 (3), p. 1343-1349. 2007.

YIN, X. *et al.* Study on the indigenous stabilization mechanism of light crude oil emulsions based on an in-situ solvent-dissolution visualization method. **Colloids Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 530, p. 155-163. Jul. 2017.

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

ZAMORA, J. *et al.* Interfacial rheology of low interfacial tension systems using a new oscillating spinning drop method. **Journal of Colloid and Interface Science**. 2018. DOI: 10.1016/j.jcis.2018.02.015. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.02.015>. Acesso em: 25 maio 2022.

ZHANG, J. *et al.* Apparent Viscosity of Oil-Water (Coarse) Emulsion and Its Rheological Characterization During the Phase Inversion Region. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 37, p. 1148-1160. Ago. 2013. DOI 10.1080/01932691.2012.735917. Disponível em <https://doi.org/10.1080/01932691.2012.735917>. Acesso em: 13 fev. 2022.

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

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

ZHANG, Z.; McCLEMENTS, D. J. Chapter 2- Overview of Nanoemulsion Properties: Stability, Rheology, and Appearance. **Nanoemulsions: Formulation, Application and Characterization**. p. 21-40, 2018. DOI 10.1016/B978-0-12-811838-2.00002-3. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811838-2.00002-3>. Acesso em: 8 mar. 2022.

ZHU, Y. *et al.* Influence of Crude Oil Fractions on Interfacial Tension of Alkylbenzene Sulfonate Solutions. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 4648-4653. 2013.

ZOLFAGHARI, R. *et al.* Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. **Separation and Purification Technology**, v. 170, p. 377-407, Jun. 2016. DOI 10.1016/j.seppur.2016.06.026. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.026>. Acesso em: 10 jan. 2022.

ANEXO A – Base teórica de cálculos do planejamento fatorial 2²

As equações utilizadas para análise do efeito das variáveis (temperatura e concentração de desemulsificante) sobre a resposta (fator de recuperação) foram extraídas do livro: “*Como Fazer Experimentos: Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*”. (NETO; SCARMINO; BRUNS, 2010).

Equação para cálculo do efeito da temperatura (T):

$$T = \frac{(y_2 - y_1) + (y_4 - y_3)}{2}$$

Equação para cálculo do efeito da concentração (C):

$$C = \frac{(y_3 + y_4) - (y_1 + y_2)}{2}$$

Equação para cálculo do efeito de interação (TC):

$$TC = \frac{(y_4 - y_3) - (y_2 - y_1)}{2} = \frac{(y_1 + y_4) - (y_2 + y_3)}{2}$$

Nas equações, y_1 , y_2 , y_3 e y_4 referem-se às notações das respostas das combinações 1 a 4, respectivamente, de acordo com a Tabela 14.