

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo Reológico de Emulsões Água em Óleo de Petróleos
Pesados**

Dorval Moreira Coelho Neto

Dissertação de Mestrado em Química

**Vitória
2017**

Dorval Moreira Coelho Neto

Estudo Reológico de Emulsões Água em Óleo de Petróleos Pesados

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química

Área de Concentração: Química

Linha de Pesquisa: Química do Petróleo e Biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr. Valdemar Lacerda Jr.

**VITÓRIA
2017**

Estudo Reológico de Emulsões Água em Óleo de Petróleos Pesados

Dorval Moreira Coelho Neto

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado (a) em 16/02/2017 por:

Prof. Dr. Valdemar Lacerda Júnior (DQUI-UFES-ES)
Orientador

Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras (DQUI-UFES-ES)
Co-Orientador

Prof. Dr. Álvaro Cunha Neto (DQUI-UFES-ES)

Prof. Dr. André Romero da Silva (IFES-ES)

Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Fevereiro de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela presença em minha vida, por toda a proteção, sabedoria e bênçãos concedidas, possibilitando a realização e conclusão dessa importante etapa.

À Indyra Fernandes Martins Maia, minha amada companheira, pelo amor, carinho, motivação e apoio, os quais foram de extrema importância durante a realização desse trabalho.

À minha amada mãe, Rozeli Liberato Souza, que enfrentou muitas adversidades, mas que nunca deixou de investir em minha educação. Sem sua firme atuação, amor, carinho, incentivo e apoio tenho certeza que nenhuma conquista em minha vida seria possível.

À minha família e amigos pelas experiências e alegrias proporcionadas, as quais de alguma forma colaboraram pelos caminhos traçados.

Ao Professor e orientador Dr. Valdemar Lacerda Júnior pela orientação, presteza, agilidade e auxílio, os quais foram cruciais no planejamento, andamento e construção deste trabalho. Ao Professor e co-orientador Dr. Paulo Roberto Figueiras pela orientação, disponibilidade, atenção e auxílio na construção deste trabalho.

À Cristina Maria dos Santos Sad, pela amizade, dedicação, entusiasmo com a ciência, conhecimentos transmitidos e todo o grande apoio fornecido durante toda a execução desse trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos/NCPQ-LabPetro por toda estrutura fornecida, o qual seria impossível a execução desse trabalho. Cristina Maria dos Santos Sad, Francine Dalapícola dos Santos, João Felipe Pereira Bassane, Laíne Badaró Pereira, Mayara da Silva, Rayane Reinholz Boone Corona e Tamires Aliprandi Lima, foi uma grande honra integrar essa equipe e ter a oportunidade de trabalhar com profissionais tão dedicados e qualificados quanto vocês. Obrigado por todo conhecimento, suporte e pela grande alegria proporcionada!

Ao Laboratório de Cromatografia/NCPQ-LabPetro e sua equipe, pelo suporte nas análises cromatográficas essenciais para a determinação do teor de saturados, aromáticos e resinas.

Ao Laboratório de Ambiental/NCPQ-LabPetro e sua equipe, pelo suporte na determinação do teor de asfaltenos.

Ao Laboratório de Espectrometria Atômica/NCPQ-LabPetro e sua equipe, pelo suporte na análise dos metais Níquel e Vanádio.

À UFES e o NCQP-LABPETRO por toda estrutura fornecida na execução desse estudo.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

Bem-aventurado aquele que teme ao Senhor e anda nos seus caminhos. Pois
comerás do trabalho das tuas mãos, feliz serás e te irá bem.
Salmos 128:1,2.

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.** Série histórica da produção mensal brasileira de petróleo leve, médio e pesado (Novembro de 2011 a Novembro de 2016).....17
- FIGURA 2.** Ilustração do aspecto de emulsões de petróleo. Nível superior: Emulsões simples óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O); nível inferior: emulsões múltiplas água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O).....25
- FIGURA 3.** Estrutura proposta para asfalto e resina de um óleo pesado.....27
- Figura 4.** Ilustração do mecanismo de estabilização de emulsões através da interação entre resinas e asfaltenos.....27
- FIGURA 5.** Esquema representativo da inversão catastrófica de fases de uma emulsão A/O para O/A.....29
- FIGURA 6.** Comportamento de um fluido quando cisalhado entre duas placas paralelas.....31
- FIGURA 7.** Curvas de fluxo e de viscosidade de fluidos não-Newtonianos e Newtoniano.....33
- FIGURA 8.** Titulador Karl Fischer Metrohm (modelo 870 KF titrino plus). Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – UFES.....38
- FIGURA 9.** Viscosímetro Stabinger SVM 3000 fabricado pela Anton Paar. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – UFES.....38
- FIGURA 10.** Titulador automático, modelo 905 Titrand, fabricado pela Metrohm. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – UFES.....39
- FIGURA 11.** Microscópio Óptico Nikon modelo Eclipse LV100POL. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – UFES.....42
- FIGURA 12.** Tubos cônicos de plástico com as emulsões para teste de separação gravitacional. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário-UFES.....43

FIGURA 13. Reômetro rotacional Anton Paar, modelo RheolabQC (a), copo porta-amostra (b) e sistema de medição coaxial cilíndrica (c). Fonte: Laboratório de Caracterização de Processamento Primário – UFES.....	45
FIGURA 14. Fotomicrografia de emulsão do Óleo D preparada com 40% de água deionizada, exemplificando característica geral das imagens obtidas por microscopia ótica.....	50
FIGURA 15. Diâmetro médio de gota (μm) das emulsões dos Óleos A, B, C, D e E, preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).....	51
FIGURA 16. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo A de 30 a 80°C.....	53
FIGURA 17. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo B de 30 a 80°C.....	53
FIGURA 18. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo C de 30 a 80°C.	54
FIGURA 19. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo D de 30 a 80°C.....	54
FIGURA 20. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo E de 30 a 80°C.	55
FIGURA 21. Índice de fluidez (n) dos Óleos A, B, C, D e E de 30 a 80°C.....	55
FIGURA 22. Perfil térmico da viscosidade dinâmica (Pa.s) versus temperatura dos Óleos.....	56
FIGURA 23. Copo porta-amostra vertido com emulsão instável após reologia (Óleo E com 30% m/v de água deionizada), possibilitando a identificação visual de água não emulsionada.....	57
FIGURA 24. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), das emulsões do Óleo A, com 10%, 20% e 30% m/v de água deionizada, nas temperaturas de 30 a 80°C.....	60

FIGURA 25. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), das emulsões do Óleo D, com 10%, 20%, 30% e 40% m/v de água deionizada, nas temperaturas de 30 a 80°C.....	62
FIGURA 26. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), das emulsões do Óleo D, com 10%, 20%, 30% e 40% m/v de água de formação, nas temperaturas de 30 a 80°C.....	64
FIGURA 27. Índice de fluidez (n) e viscosidade aparente média (η_{ap}) das emulsões do Óleo A, de 30 a 80°C, com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).....	66
FIGURA 28. Índice de fluidez (n) e viscosidade aparente média (η_{ap}) das emulsões do Óleo B, de 30 a 80°C, com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).....	67
FIGURA 29. Índice de fluidez (n) e viscosidade aparente média (η_{ap}) das emulsões do Óleo C, de 30 a 80°C, com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).....	68
FIGURA 30. Índice de fluidez (n) e viscosidade aparente média (η_{ap}) das emulsões do Óleo D, de 30 a 80°C, com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).....	69
FIGURA 31. Índice de fluidez (n) e viscosidade aparente média (η_{ap}) das emulsões do Óleo E, de 30 a 80°C, com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).....	70

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Composição elementar média do petróleo.....	20
TABELA 2. Classificação PETROBRAS para o petróleo.....	22
TABELA 3. Classificação ANP para o petróleo.....	22
TABELA 4. Classificação IEA para o petróleo.....	22
TABELA 5. Resultados obtidos para determinações de metais por ICP OES na amostra de água de formação.....	41
TABELA 6. Massa de óleo (g) e volume (mL) de água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS) utilizados no preparo das emulsões.....	42
TABELA 7. Propriedades físico-químicas dos Óleos desidratados (A, B, C, D e E). Desvio padrão (entre parênteses).....	47
TABELA 8. Razões entre saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R) e asfaltenos (A).....	48
TABELA 9. Quantidade máxima emulsionada de água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).....	49
TABELA 10. Resultado da avaliação visual das emulsões com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS). Estável (Sim) e instável (Não).....	58

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O - Emulsão água em óleo

A/O/A - Emulsão água em óleo em água

AD - Água Deionizada

AF - Água de Formação

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

API - Instituto de Petróleo Americano (do inglês, *American Petroleum Institute*)

AS - Água Saturada com Cloreto de Sódio

ASTM - Sociedade Americana para testes e materiais (do inglês, *American Society for Testing and Materials*)

BSW - Teor de Água e Sedimentos (do inglês, *Basic Sediments and Water*)

DTG - Distribuição do Tamanho de Gota

ERF - Fluido Eletroreológico (do inglês, *Electrorheological Fluid*)

EVF - Fluido Eletroviscoso (do inglês, *Electroviscous Fluid*)

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística

IEA - Agência Internacional de energia (do inglês, *International Energy Agency*)

ISO - Organização Internacional para Padronização (do inglês, *International Organization for Standardization*)

IST - Índice Total de Salinidade

KF - Karl Fischer

NAT - Número de Acidez Total (do inglês, *Total Acid Number - TAN*)

NCPQ/LABPETRO - Núcleo de Competências em Química do Petróleo

O/A - Emulsão óleo em água

O/A/O - Emulsão óleo em água em óleo

ONU - Organização das Nações Unidas

PETROBRAS - Petróleo Brasileiro S. A.

PIC - Inversão Catastrófica de Fases (do inglês, *Phase Inversion Catastrophic*)

PIT - Temperatura de Inversão de Fases (do inglês, *Phase Inversion Temperature*)

SARA - Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

η_{ap} - Viscosidade Dinâmica Aparente do Fluido

$D[1,0]$ - Diâmetro Médio de Gota

g - grama

g·mol⁻¹- grama por mol

L - Litro

m - massa

N - Newtons

°API - Densidade API ou gravidade API

P - Pressão

Pa - Pascal

Pa·s - Pascal·segundo

rpm - Rotações por Minuto

S - Natureza físico-química de uma substância

T - Temperatura

t - Tempo

v - Volume

$V_{máx}$ - Velocidade Máxima do Fluido

V_{min} - Velocidade Mínima do Fluido

α - Ângulo de Inclinação

A - Área Superficial

F - Força

d - densidade relativa do óleo em relação à massa específica da água a 15,6 °C.

k - Índice de Consistência

n - Índice de Fluidez

ν - Viscosidade Cinemática

γ - Taxa de cisalhamento ou taxa de deformação

μ - Viscosidade Dinâmica ou Absoluta

ρ - Massa Específica

τ - Tensão de cisalhamento

RESUMO

Os petróleos não convencionais (óleos pesados e extrapesados) compõem cerca de 55% das reservas mundiais de petróleo. A elevada viscosidade e densidade torna desafiadora a produção viável desses óleos. O crescimento populacional, atrelado aos hábitos modernos de vida, implica numa maior demanda por fontes energéticas, indicando uma possível necessidade na maior exploração dos óleos não convencionais. Os óleos pesados são caracterizados pela elevada quantidade de resinas e asfaltenos, emulsificantes naturais que combinados a presença de água e cisalhamento, nas etapas de produção e transporte do petróleo, propiciam a formação de emulsões, em geral, do tipo água em óleo (A/O). Avaliar o comportamento dessas emulsões durante o transporte em oleodutos torna-se importante. O presente estudo avaliou o comportamento reológico de emulsões A/O de cinco óleos pesados provenientes da bacia sedimentar da costa brasileira, com densidade API entre 10,8 e 19,9. Fatores relacionados a estabilidade (temperatura, quantidade de água emulsionada, a concentração de sais) e comportamento reológico das emulsões A/O (viscosidade dinâmica, tensão e taxa de cisalhamento) foram avaliados. Tais fatores foram relacionados com a composição química do petróleo em termos de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). As emulsões foram preparadas com água deionizada, água de formação ($55 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl) e água saturada com cloreto de sódio ($270 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl) sob agitação mecânica de 5000 rotações por minuto (rpm). Os ensaios reológicos das emulsões foram realizados de 30 a 80°C e os dados obtidos foram tratados empregando a equação de Oswald-de-Waele. Os resultados da avaliação reológica mostraram que nas emulsões estáveis, aquelas em que não foi identificada água não emulsionada após cisalhamento, houve elevação de até 1212% na viscosidade dinâmica, derivado do aumento da fase aquosa e da influência da concentração de sais. O incremento na temperatura minimizou tal efeito, sendo que a 60°C foi observada redução superior a 80% na viscosidade dinâmica dessas emulsões. Nas emulsões estáveis o índice de fluidez foi positivo, apresentando redução em função do aumento da quantidade de água emulsionada, mas relação inversa com a temperatura. Para as emulsões instáveis, caracterizadas pela presença de água não emulsionada, foi identificada redução na viscosidade dinâmica sendo inferiores à dos óleos desidratados e em sua maioria com índice de fluidez negativa. Na maioria das emulsões instáveis, a elevação da concentração de sais e da temperatura auxiliou na sua estabilização. Foi observado que os óleos com número de acidez total inferior a $1,3 \text{ mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ e razões asfalto/resina, aromático/saturado e asfalto/aromático superiores a 0,2 formaram emulsões instáveis, resultando no aparecimento de água não emulsionada durante os ensaios reológicos.

Palavras-chave: Petróleos pesados, emulsões, reologia, viscosidade.

ABSTRACT

Unconventional oils (heavy and extra-heavy oils) make up about 55% of the world's oil reserves. The high viscosity and density makes the viable production of these oils challenging. Population growth, coupled with modern living habits, implies a greater demand for energy sources, indicating a possible need for greater exploitation of unconventional oils. The heavy oils are characterized by the high amount of resins and asphaltenes, natural emulsifiers that combine the presence of water and shear, in the stages of production and transportation of oil, provide the formation of emulsions, usually water in oil (W/O). The present study evaluated the rheological behavior of W/O emulsions of five heavy oils from the sedimentary basin of the Brazilian coast, with API gravity between 10.8 and 19.9. Factors related to stability (temperature, amount of emulsified water, salt concentration) and rheological behavior of the W/O emulsions (dynamic viscosity, stress and shear rate) were evaluated. These factors were related to the chemical composition of petroleum in terms of saturates, aromatics, resins and asphaltenes (SARA). The emulsions were prepared with deionized water, formation water ($55 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of NaCl) and water saturated with sodium chloride ($270 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ of NaCl) under mechanical stirring at 5000 rotations per minute (rpm). Rheological tests of the emulsions were performed at 30 to 80°C and the data obtained were treated using the Oswald-de-Waele equation. The results of the rheological evaluation showed that in the stable emulsions, those in which no emulsified water after shearing was identified, there was up to 1212% increase in the dynamic viscosity caused by the increase of the aqueous phase and the influence of the salt concentration. The increase in temperature minimized this effect, and at 60°C a reduction of more than 80% was observed in the dynamic viscosity of these emulsions. In the stable emulsions, the flow index was positive, showing reduction as a function of the increase of the amount of emulsified water, but inversely related to temperature. For the unstable emulsions, characterized by the presence of non-emulsified water, in the unstable emulsions the dynamic viscosity was lower than the dehydrated oils, and most of them with a negative flow index. In most unstable emulsions, the elevation of salt concentration and temperature aided in the stabilization of the emulsions. It was observed that oils with total acid number less than $1.3 \text{ mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ and asphaltene/resin, aromatic/saturated and asphaltene/aromatic ratios higher than 0.2 formed unstable emulsions, resulting in appearance of water Not emulsified during the rheological tests.

Keyword: Heavy oils, emulsions, rheology, dynamic viscosity

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS.....	19
2.1 Objetivo geral	19
2.2 Objetivos específicos.....	19
3. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
3.1 O Petróleo	20
3.1.1 Classificação do Petróleo.....	21
3.1.1.1 Classificação quanto a composição	21
3.1.1.2 Classificação quanto a densidade.....	21
3.1.2. O petróleo pesado	23
3.2. Formação de Emulsões.....	24
3.2.1. Estabilidade das emulsões	25
3.2.1.1. Inversão de fases	28
3.3. Reologia das Emulsões.....	30
3.3.1. Fluidos Newtonianos.....	31
3.3.2. Fluidos Não-Newtonianos.....	32
3.3.3. Curvas de Fluxo e de Viscosidade.....	32
3.3.3.1. Equação de Oswald-de-Waele ou Power-Law	33
3.3.4. Parâmetros de Viscosidade	34
3.4. Morfologia e distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões.....	34
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1. Amostras de petróleo	36
4.1.1. Tratamento das amostras de petróleo	36
4.1.2 Caracterização das amostras de petróleo	37
4.1.2.1 Análise do teor de água	37
4.1.2.2 Densidade e densidade API.....	38
4.1.2.3 Número de acidez total (NAT).....	39
4.1.2.4 Índice de salinidade total (IST).....	39
4.1.2.5. Análise de SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos).....	40
4.1.2.6. Metais (Níquel e Vanádio).....	40
4.2. Preparo das Emulsões	41

4.3. Estabilidade e homogeneidade dos óleos e emulsões.....	42
4.4. Estabilidade das emulsões sob ação gravitacional	43
4.5 Avaliação Reologica dos óleos e emulsões	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
5.1 Caracterização das amostras de óleo cru	46
5.2. Preparo das emulsões.....	48
5.3. Estabilidade e homogeneidade dos óleos e emulsões.....	49
5.4. Estabilidade das emulsões sob ação gravitacional	51
5.5. Avaliação Reológica dos óleos e emulsões	52
5.6. Avaliação Reológica das emulsões	57
6. CONCLUSÃO	72
7. TRABALHOS FUTUROS	74
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75

1. INTRODUÇÃO

A população mundial apresenta um ritmo acelerado de crescimento. De acordo com a Organização das Nações Unidas¹ (ONU) até 2040 a população mundial terá um incremento de mais 1,6 bilhões de pessoas, saindo dos atuais (2016) 7,3 bilhões para os mais de 8,9 bilhões habitantes, crescimento de aproximadamente 21% no período. No Brasil, dados divulgados pelo Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística (IBGE), apontam que no mesmo período a população brasileira terá uma elevação próxima a 10%.²

O crescimento populacional implica no aumento pela busca de fontes energéticas com o intuito de garantir o abastecimento adequado, atendendo as necessidades do mundo contemporâneo. Dentre as diversas fontes energéticas disponíveis, o petróleo e seus derivados merecem destaque, tendo em vista sua ampla aplicação. O investimento nessa fonte é justificável, haja visto que o volume das reservas mundiais provadas vem crescendo.³

O petróleo corresponde a aproximadamente 31% da matriz energética mundial e 44,3% da brasileira, indicando forte dependência dessa fonte energética. Projeções indicam um aumento mundial no consumo de petróleo e derivados, prevendo um investimento global mínimo de 11 trilhões de dólares no setor até 2040, segundo relatório divulgado pela *International Energy Agency* (IEA).^{4,5}

A oferta mundial de petróleo terá um crescimento previsto de 14 milhões de barris/dia (mb/d) até 2040. Nesse cenário é prevista redução na produção dos recursos convencionais (óleos leves e médios) que será compensada pelo aumento na extração de recursos não convencionais (óleos pesados, extrapesados, óleos de xisto e areias betuminosas). Estima-se que a participação dos recursos convencionais irá reduzir dos atuais 80% para 66%.⁶

As fontes não convencionais correspondem, a aproximadamente, 55% das reservas mundiais totais recuperáveis⁸. Estados Unidos, China, Rússia, Canadá e Venezuela são os países com as maiores reservas de recursos não convencionais⁹. No Brasil, cerca de 50% das reservas provadas são de fontes não convencionais, das quais 40% são de óleos pesados.^{4,7,8}

De acordo com Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), há uma grande participação dos óleos pesados na produção brasileira. A ANP,

classifica o petróleo de acordo com a densidade API, como óleo leve ($^{\circ}\text{API} \geq 31$), médio ($22 \leq ^{\circ}\text{API} < 31$) e pesado ($^{\circ}\text{API} < 22$).⁹

O gráfico presente na Figura 1, construído através da consolidação dos boletins mensais divulgados pela ANP¹⁰, mostra a participação percentual dos óleos leves, médios e pesados na produção mensal brasileira entre novembro de 2011 e agosto de 2016. Os dados indicam boa participação dos óleos pesados na produção total, com valores próximos a 25%.

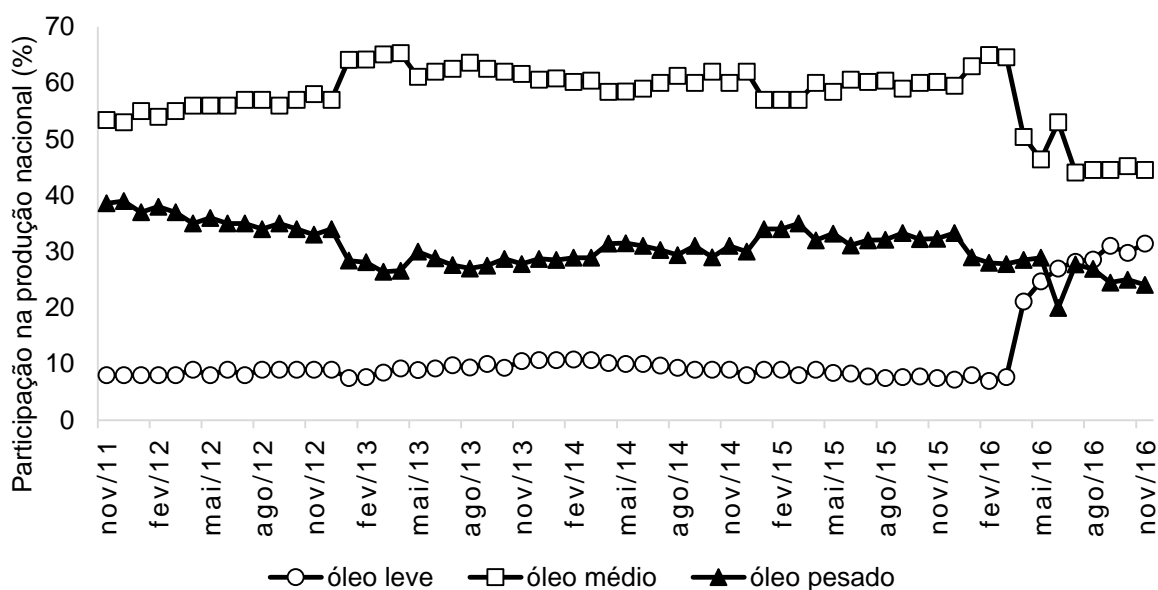


Figura 1. Série histórica da produção mensal brasileira de petróleo leve, médio e pesado (Novembro de 2011 a Novembro de 2016).¹⁰

Apesar da existência de grandes reservas de óleos pesados ao redor do mundo, a sua alta viscosidade e complexidade composicional restringem a utilização, tornando difícil e dispendiosa as etapas de produção, transporte e refino. A elevada viscosidade e densidade dos óleos pesados está associada aos processos de biodegradação, resultando numa elevada proporção, comparado aos óleos convencionais, de hidrocarbonetos de elevada massa molecular e compostos polares, tais como resinas e asfaltenos.^{11,12}

Tais características dos óleos pesados, dificultam o bombeamento e escoamento no interior dos dutos, podendo provocar paradas de produção por entupimento das tubulações e altas quedas de pressão, sendo necessário o uso de produtos químicos para facilitar a movimentação desses óleos, contribuindo para o aumento dos custos inerentes ao seu transporte através de tubulações.^{13,14}

O escoamento pode ser facilitado com o emprego de alguns métodos, tais como: a adição de solventes mais leves, diluição com formação de *blends* mais leves e aquecimento com injeção de água na forma de vapor com formação de emulsões. Pode-se também, utilizar a combinação de mais de uma técnica das técnicas citadas.¹⁵⁻

17

A água é encontrada em todos os processos de produção, transporte e refino do petróleo. Além da presença natural nos reservatórios, a água é injetada com intuito de forçar a saída do petróleo, método conhecido como recuperação secundária, usada na recuperação da pressão no interior do reservatório. A adição de vapor de água torna-se interessante, tendo em vista que o aumento da temperatura reduz a viscosidade e facilita o escoamento do óleo.^{14,18-20}

Pesquisas envolvendo a utilização de água na recuperação de óleos pesados, com intuito de melhorar o escoamento durante a produção, tornam-se interessantes devido ao baixo custo em relação as demais técnicas, contudo faz-se necessário analisar a estabilidade e as propriedades reológicas das emulsões A/O, especificamente a estabilidade durante a exploração.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar as propriedades reológicas de emulsões água/óleo em petróleos pesados.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o comportamento reológico de óleos e emulsões A/O pela medida da viscosidade dinâmica, tensão e taxa de cisalhamento;
- Estudar o efeito da temperatura no comportamento reológico dos óleos e das emulsões A/O;
- Estudar a influência da quantidade de água e concentração de sais no comportamento reológico das emulsões A/O;
- Estudar a estabilidade da emulsão A/O com e sem aquecimento pelo método gravitacional;
- Estudar a estabilidade e homogeneidade da emulsão A/O pela Distribuição do Tamanho de Gotas (DTG) e microscópica ótica;

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1 O Petróleo

O Petróleo, termo derivado do Latin *petra* e *oleum*, significa óleo de pedra, em referência as rochas sedimentares das quais são extraídos seus componentes. Sua composição é formada por uma mistura de diversos hidrocarbonetos, contendo em menores proporções compostos de enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos.¹⁶

Petróleos derivados de reservatórios diferentes tendem a ter propriedades distintas, causada pela proporção dos hidrocarbonetos e outros constituintes presentes na mistura. De modo geral, a composição elementar média de um petróleo é a apresentada na Tabela 1.

Tabela 1. Composição elementar média do petróleo.²¹

Elemento	Composição (%m/m)
Carbono	83,00 a 87,00
Hidrogênio	11,00 a 14,00
Enxofre	0,06 a 8,00
Nitrogênio	0,11 a 1,70
Oxigênio	0,10 a 2,00
Metais (Ni e V)	0,30

Em condições normais de temperatura e pressão o petróleo pode ser encontrado no estado gasoso (cadeias pequenas) ou líquido (cadeias maiores). As características organolépticas e físico-químicas do óleo irão variar de acordo com o reservatório, podendo ser preto, castanho claro ou escuro, odor característico, com alta ou baixa densidade e viscosidade.¹⁶

O petróleo apresenta em sua composição vários grupos de hidrocarbonetos, tais como os compostos parafínicos (alcanos de cadeia normal e ramificada), naftênicos (cicloalcanos), aromáticos, além disso existem resinas e asfaltenos que são compostos policíclicos, de alta massa molar, compreendendo átomos de oxigênio, enxofre e nitrogênio.²⁰

3.1.1 Classificação do Petróleo

Mundialmente não existe uma padronização para a classificação de óleos. Contudo pode-se destacar duas classificações que se complementam, sendo a primeira quanto a composição e a segunda com o uso de uma escala de densidade.

3.1.1.1 Classificação quanto a composição

A presença e a quantidade de cada grupo no petróleo permite determinar características importantes do óleo, destacando -se:²⁰

- Parafínico - apresenta 75% ou mais de parafinas. São óleos leves e de alto ponto de fluidez, baixa viscosidade, densidade menor que $0,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, baixo teor de enxofre (1%) e parafinas e resinas menor que 10%;
- Parafínico-Naftênico - apresenta de 50 a 70% de parafinas e 20% ou mais de naftenos. Apresentam teor de resinas e asfaltenos entre 5 a 15%, enxofre menor que 1% e densidade maior que a dos parafínicos;
- Naftênico - tem 70% ou mais de naftenos e baixo teor de enxofre;
- Aromático Intermediário - constituído por 50% ou mais de hidrocarbonetos aromáticos, densidade acima de $0,85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, teor de enxofre acima de 1% e resinas e asfaltenos entre 10 e 30%;
- Aromático-Naftênico - apresenta mais de 35% de naftenos, teor de enxofre entre 0,4 a 1% com teores de resinas e asfaltenos de até 25%;
- Aromático-Asfáltico - teor de asfaltenos e resinas acima de 35%. São óleos pesados e viscosos, com teor de enxofre de 1 a 9%.

3.1.1.2 Classificação quanto a densidade

A classificação do petróleo pode ser feita com uso de uma escala de densidade, utilizada para petróleos e derivados, desenvolvida pelo *American Petroleum Institute* (API), chamada de densidade ou gravidade API ($^{\circ}\text{API}$), calculada pela equação 1.

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d(60^{\circ}\text{F})} - 131,5 \quad (1)$$

Onde d é a densidade relativa do óleo em relação à massa específica da água a $15,6^{\circ}\text{C}$. Nessa escala quanto menor a densidade maior será densidade API do óleo

e seu valor de mercado. Assim quanto menor a densidade API mais “pesado” será o petróleo em questão.

A classificação do petróleo de acordo com seu °API pode variar em conformidade com as empresas e agências, tendo cada uma delas critérios próprios de definição. As Tabelas 2, 3 e 4 apresentam a classificação do petróleo de acordo com, respectivamente, a Petróleo Brasileiro S.A (PETROBRAS), a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) e a *International Energy Agency* (IEA – Agência Internacional de Energia).

Tabela 2. Classificação PETROBRAS para o petróleo.²²

Classificação	°API
Extra-Leve	API > 40
Leve	40 > API ≥ 33
Médio	33 > API ≥ 27
Pesado	27 > API ≥ 19
Extrapesado	19 > API ≥ 15
Asfáltico	API < 15

Tabela 3. Classificação ANP para o petróleo.⁹

Classificação	°API
Leve	API ≥ 31
Médio	27 > API ≥ 22
Pesado	22 > API ≥ 10
Extrapesado	API < 10

Tabela 4. Classificação IEA para o petróleo.^{23,24}

Classificação	°API
Leve	API > 25
Médio	25 ≥ API > 20
Pesado	20 ≥ API ≥ 10
Extrapesado	API < 10

A IEA é composta por 29 países membros, no qual o Brasil é parceiro desde 2006 [25]. Tendo em vista a parceria do Brasil com a IEA, a semelhança na classificação e sua abrangência mundial. Neste trabalho, será adotada a classificação do petróleo segundo a Agência Internacional de Energia (IEA).

3.1.2. O petróleo pesado

Os óleos pesados são caracterizados principalmente pelos elevados valores de viscosidade, cerca de 100 a 10000 vezes maiores que da água (1 mPa·s) em condições normais de temperatura e pressão da superfície, implicando em elevados custo no transporte.⁸

As condições de formação determinam as características que diferenciam óleos convencionais dos óleos pesados. As etapas envolvidas na formação do petróleo são: diagênese, a catagênese e a metagênese. A diagênese consiste na etapa em que a matéria orgânica retida nos sedimentos da rocha geradora sofre decomposição sob ação de microorganismos, pressão gerada por até 1000 metros de sedimentos e temperatura de aproximadamente 50°C. O produto da diagênese é o querogênio, composto formado por moléculas poliaromáticas ligadas a cadeias alifáticas lineares ou ramificadas, podendo apresentar também heteroátomos. Como nesse estágio não houve a formação de óleo a rocha é considerada imatura.²⁶

O soterramento da rocha geradora, provocado pelo tectonismo, causa um aumento gradativo de temperatura, dando início a catagênese. Nessa etapa a elevação da temperatura (50 a 150°C) fornece energia suficiente para o craqueamento do querogênio. No início da catagênese o querogênio passa pela zona de geração de óleo (*oil window*), estágio em que predomina a formação de hidrocarbonetos líquidos de baixa massa molecular. Nesse estágio a rocha é considerada matura, tendo em vista a formação do petróleo.²⁶

Na metagênese a rocha é considerada supermatura ou senil. Uma maior elevação na temperatura (150 a 200°C) promove a continuidade no craqueamento dos compostos presentes formando basicamente metano.²⁶

Durante o craqueamento do querogênio há também a formação de estruturas químicas de elevada massa molecular, tais como resinas e asfaltenos. Os óleos pesados e extrapesados são caracterizados pela elevada presença dessas moléculas em relação as de baixa massa molecular, conferindo a eles elevada viscosidade.^{27,28}

Processos naturais durante as etapas de formação do petróleo, citadas anteriormente, podem levar a baixa maturação do querogênio ou a perda das frações leves do óleo, fazendo com que a proporção de frações pesadas se sobreponha. Os

óleos pesados são derivados da perda de hidrocarbonetos leves por evaporação ou por biodegradação.^{27,28}

A maior parte dos óleos não convencionais resulta da degradação bacteriana. O tectonismo pode provocar fissuras nas rochas, permitindo a entrada de água contaminada (*water washing*) com microorganismos e outros compostos no reservatório. Em contato com o petróleo, os microorganismos atacam, preferencialmente, as estruturas mais simples, sendo elas os hidrocarbonetos de menor massa molecular.^{27,28} A biodegradação resulta em óleos resulta no aumento das frações com hidrocarbonetos pesados (superiores a 15 carbonos) além de estruturas aromáticas policíclicas, tais como resinas e asfaltenos.⁸

3.2. Formação de Emulsões

Emulsão é um sistema disperso, formado por dois líquidos imiscíveis, devido a presença de um agente emulsificante e agitação suficiente para transformar o sistema numa fase contínua (homogêneo). Os dois líquidos imiscíveis são o petróleo e a água, os agentes emulsificantes são componentes naturais do óleo, tais como resinas e asfaltenos e a agitação se dá por consequência do bombeamento, transporte e expansão dos fluidos produzidos.^{29,30}

A água está presente na cadeia de produção do petróleo basicamente de duas maneiras: na primeira, a água é proveniente da mesma jazida (água conata ou de formação, presa nos poros das rochas) com elevada concentração de sais e na segunda, a água é utilizada em diferentes operações de recuperação de petróleo. Em processo de recuperação da pressão do reservatório, normalmente injeta-se água na forma de vapor, com intuito de reduzir a viscosidade, devido a alta temperatura, facilitando o escoamento do óleo, em especial para óleos pesados.^{30,31}

A presença da água, em conjunto com a agitação, nas etapas de produção favorece a formação de diferentes tipos de emulsão, que podem ser classificadas como:³²

- Óleo em água (O/A): quando o óleo está disperso em água, no qual a água é a fase contínua e o óleo a fase dispersa.
- Água em óleo (A/O): quando a água está dispersa em óleo, no qual o óleo é a fase contínua e a água a fase dispersa

- Água em óleo em água (A/O/A): quando há óleo disperso em água e no interior das gotas de óleo existe água.
- Óleo em água em óleo (O/A/O): quando há água dispersa em óleo e no interior das gotas de água existe óleo.

A Figura 2 ilustra o aspecto das emulsões descritas anteriormente.

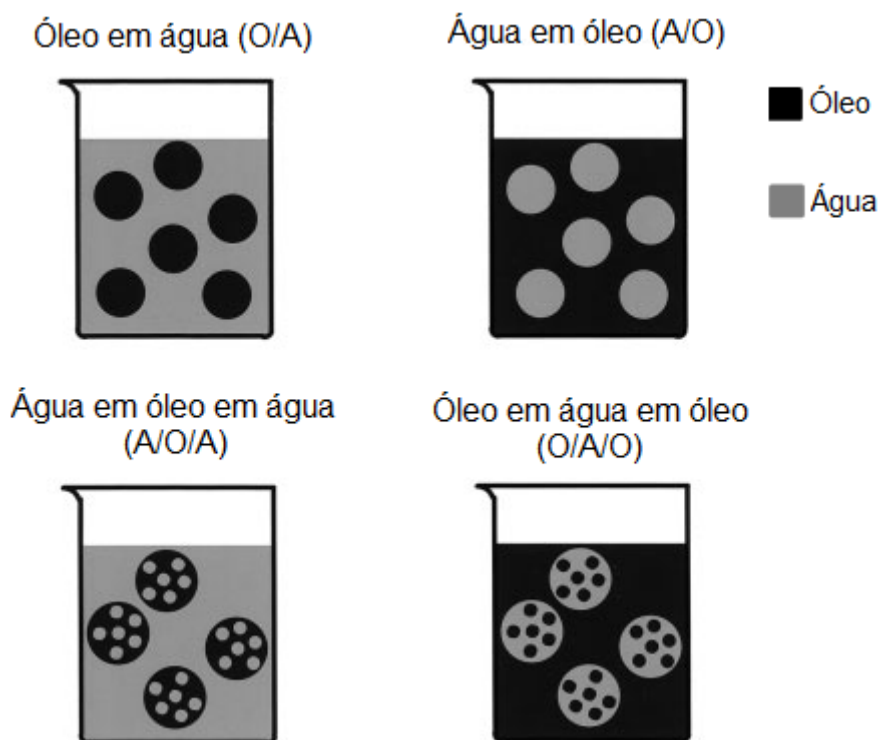


Figura 2. Ilustração do aspecto de emulsões de petróleo. Nível superior: Emulsões simples óleo em água (O/A) e água em óleo (A/O); nível inferior: emulsões múltiplas água em óleo em água (A/O/A) e óleo em água em óleo (O/A/O). Adaptado.³⁰

3.2.1. Estabilidade das emulsões

A propriedade física mais importante de uma emulsão é a sua estabilidade. Entende-se por estabilidade a capacidade de uma emulsão em manter sua homogeneidade durante certo período de tempo. Algumas emulsões estáveis podem levar semanas, meses ou até anos para se separarem sem tratamento químico. As emulsões no petróleo são estabilizadas fisicamente, sem adição de substâncias surfactantes, na qual a estabilidade é mantida surfactantes naturais ao sistema.³³

As emulsões instáveis podem se separar formando óleo relativamente limpo e fases de água dentro de poucos minutos.³³ A instabilidade da emulsão ou a razão pela qual as partículas dispersas coalescem e quebram, dependem de alguns parâmetros,

tais como: tensão interfacial, envelhecimento da emulsão, viscosidade da fase contínua e temperatura.³⁴

As propriedades físico-químicas do óleo irão interferir na estabilidade da emulsão aliada também a quantidade e as características da água emulsionada. A presença de compostos polares no petróleo favorece a estabilidade das emulsões, com destaque para os asfaltenos e resinas (Figura 3). Essas substâncias agem como emulsificantes naturais presentes no óleo.

Os asfaltenos constituem a fração mais complexa e de maior massa molecular (500 a 2500 g·mol⁻¹) presente no petróleo, são formados principalmente por anéis aromáticos policondensados, cadeias laterais alifáticas, com a presença de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre, e metais como vanádio e níquel, que podem estar presentes em pequenas quantidades.¹⁶ As terminações hidrofóbicas e hidrofílicas, presentes na estrutura dos asfaltenos, possibilita a interação entre água (polar) e o óleo (apolar) formando a emulsão.^{35,36}



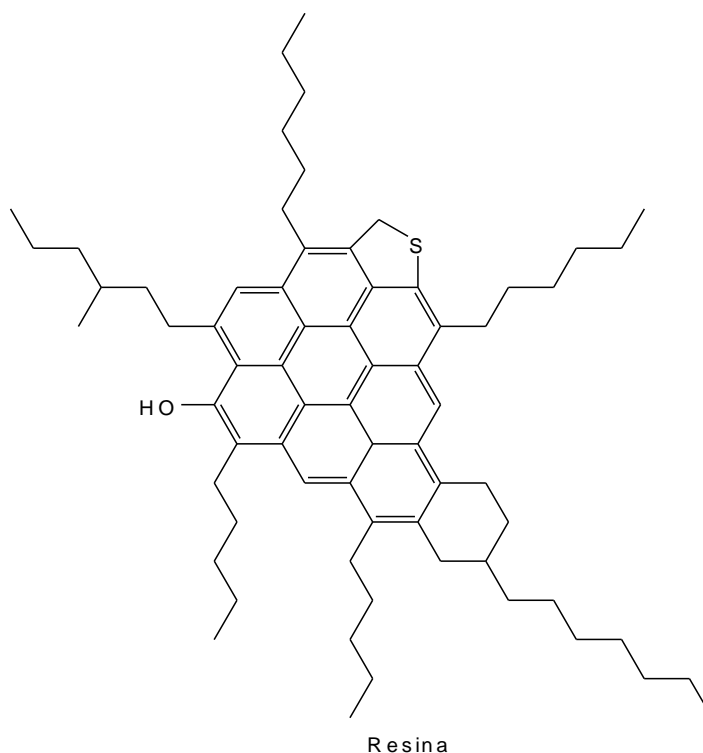


Figura 3. Estrutura proposta para Asfalteno e resina de um óleo pesado.³⁷

As resinas são compostos polares com estruturas similares a dos asfaltenos, mas massa molecular menor, entre 500 a 1000 g·mol⁻¹.¹⁶ Devido a elevada massa molecular, os asfaltenos podem apresentar instabilidade no óleo, sofrendo precipitação. As resinas interagem com os asfaltenos formando agregados, os quais auxiliam na estabilidade dos asfaltenos no petróleo e por consequência da emulsão,³⁶ fenômeno ilustrado na Figura 4.

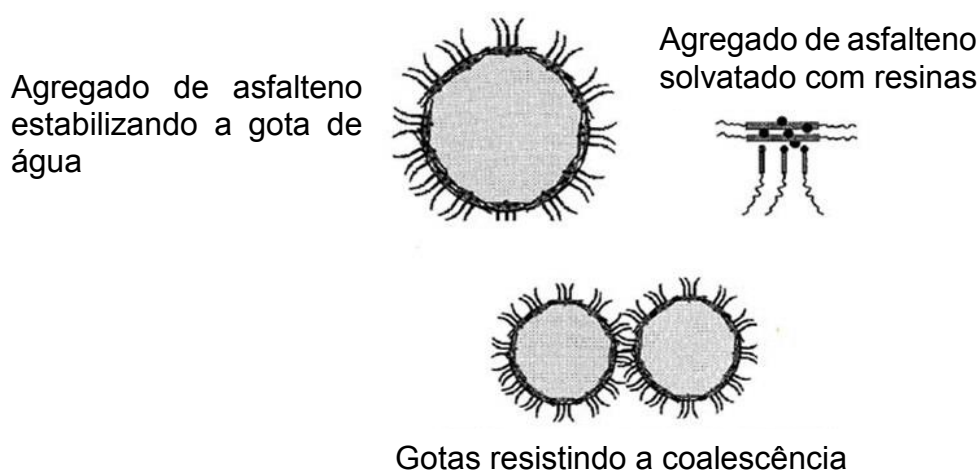


Figura 4. Ilustração do mecanismo de estabilização de emulsões através da interação entre resinas e asfaltenos. Adaptado.³⁶

Uma correta proporção entre asfaltenos e resinas no óleo é importante para garantir a estabilidade de uma emulsão. Emulsões estáveis são formadas quando a razão entre asfaltenos e resinas (A/R) é igual ou menor que 0,6.³⁸ Quando comparado aos óleos leves e médios, os óleos pesados e apresentam elevados teores de resinas e asfaltenos fazendo com que emulsões derivadas desses óleos, em geral, apresentem alta estabilidade.

A estabilidade das emulsões também é influenciada pela composição da água. A presença de sais dissolvidos reduz a tensão interfacial entre as gotas, auxiliando na estabilidade das emulsões.³⁹ No transporte do petróleo em oleodutos, outros fatores podem influenciar na estabilidade das emulsões, tais como a temperatura, pressão e cisalhamento, sendo desejável a presença de emulsões estáveis. As emulsões mais comuns na produção do petróleo são a A/O, cuja viscosidade é superior a do óleo, na qual sua baixa estabilidade pode ocasionar a inversão de fases, formando emulsões O/A cuja viscosidade inferior à do óleo. A instabilidade das emulsões acarretará na variação da viscosidade do fluido, ocasionando perda de carga, onerando o processo produtivo.

3.2.1.1. Inversão de fases

A inversão de fases de uma emulsão consiste num processo espontâneo, no qual a fase dispersa e a fase contínua sofrem alterações produzindo a emulsão oposta a original. As emulsões podem ser revertidas de óleo/água para água/óleo, ou vice-versa, pela variação de algumas condições, tais como: temperatura do sistema, alteração da composição, adição de surfactante e o aumento na porcentagem de volume de fase dispersa. Na produção do petróleo, a inversão de fases está ligada ao aumento na porcentagem da fase dispersa e a variação na temperatura, tendo em vista que não há alteração na composição do óleo no poço.⁴⁰

O aumento na porcentagem da fase dispersa presente nesse tipo de emulsão pode provocar uma supersaturação, promovendo a nucleação de gotas de água e permitindo a inversão da emulsão A/O em O/A. Tal fenômeno é descrito como *Phase inversion Composition* ou *Phase Inversion Catastrophic (PIC)*, no português, Inversão Catastrófica de Fases.⁴⁰

A Figura 5 ilustra a influência no aumento da fase dispersa na inversão de fases de uma emulsão A/O em O/A. O aumento gradativo no teor de água promove o aumento do número de gotas presentes, promovendo sua nucleação e a formação de um sistema bi-contínuo (presença de emulsão A/O e O/A), com o aumento do teor de água no sistema têm-se a inversão da emulsão.

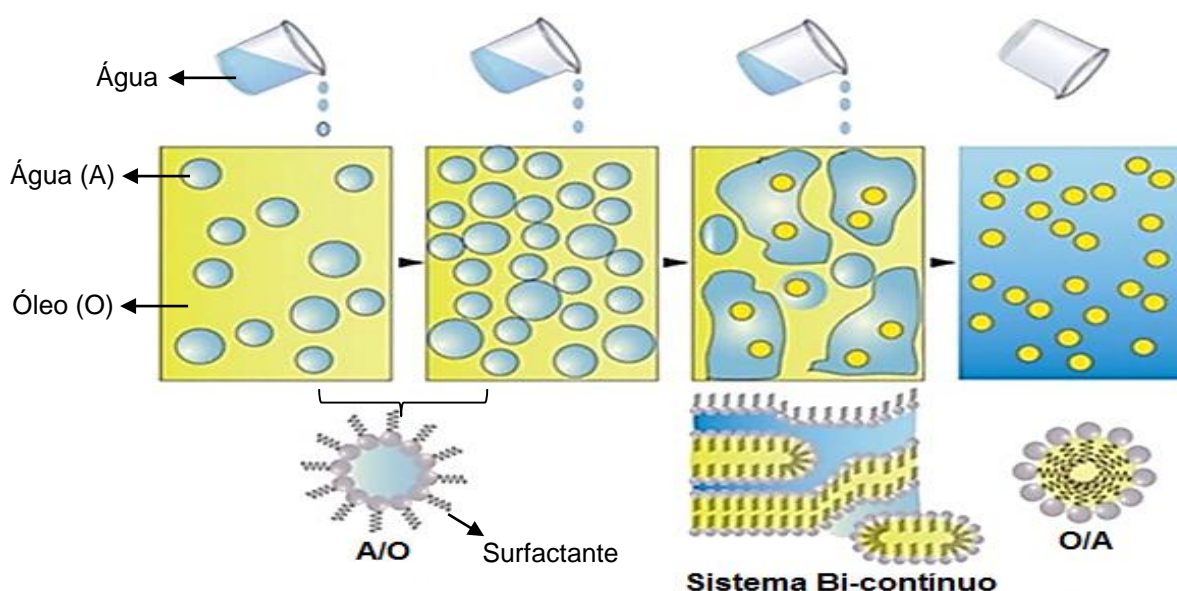


Figura 5. Esquema representativo da inversão catastrófica de fases de uma emulsão A/O para O/A. Adaptado⁴⁰

Um aumento na temperatura pode facilitar a inversão de fases. Tomando ainda como exemplo uma emulsão A/O, o aumento na temperatura faz com que os surfactantes não iônicos tenham maior interação com o óleo do que a água, que atrelado a redução na viscosidade no sistema, facilita a nucleação e inversão do sistema. A temperatura em que a inversão de fases ocorre é denominada *Phase Inversion Temperature (PIT)*.⁴⁰

Analisar a influência da temperatura, cisalhamento, quantidade e composição da água no comportamento das emulsões durante o transporte em oleodutos torna-se importante, com intuito de fornecer conhecimentos acadêmicos e subsídios para otimização dos processos produtivos. Neste sentido é justificável o emprego da reologia.

3.3. Reologia das Emulsões

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de materiais, em termos da elasticidade e da viscosidade do material. A deformação de um corpo é a alteração de sua forma e/ou de seu tamanho pela ação de um sistema de forças externas. O escoamento de um corpo se caracteriza pela variação contínua do grau de deformação com o tempo. Assim, a reologia busca prever o sistema de forças que correspondem a uma dada deformação ou escoamento de um corpo, ou inversamente, prever a deformação ou escoamento resultante da aplicação de um sistema de forças ao corpo. Esta deformação pode ser espontânea e reversível (conhecida como elasticidade) ou irreversível (chamada de escoamento).⁴¹

O corpo perfeitamente elástico recupera sua configuração indeformada quando cessa o campo de forças externas, portanto, a elasticidade corresponde à energia mecanicamente recuperável, enquanto que o escoamento tem a sua energia mecânica convertida em calor correspondente à viscosidade. A viscosidade é a resistência ficcional ou resistência viscosa de um fluido contra qualquer mudança posicional do seu elemento volumétrico.

A aplicação de determinada força num fluido provoca uma deformação. Na Figura 6 é possível observar a ação da tensão de cisalhamento (τ) no fluido num sistema de placas, sendo a superior móvel e a inferior imóvel. A tensão de cisalhamento é a força aplicada tangencialmente em uma área necessária para produzir uma deformação contínua do fluido, calculada pela equação 2.

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (2)$$

Onde A é a área superficial, em metro quadrado (m^2), do elemento fluido exposta ao cisalhamento e F é a força, em Newton (N), em que τ é medido em Pascal (Pa).

A tensão de cisalhamento (Figura 6) provoca um fluxo laminar, na qual uma camada infinitamente fina desliza uma sob a outra. A superfície do fluido em contato com a placa móvel apresentará a velocidade máxima do fluido ($V_{m\acute{a}x}$), a velocidade diminui ao atravessar o fluido até chegar a zero ($V_{m\acute{i}n} = 0$) na camada ligada a placa estacionária. O gradiente de velocidade na amostra é chamado de taxa de

cisalhamento ou taxa de deformação (γ), sendo definido como uma diferencial da velocidade (dv) pela distância (dy), mostrado na equação 3.

$$\gamma = \frac{dv}{dy} \quad (3)$$

Onde γ é medido em $1/s$ ou s^{-1} , dv em metros por segundo (m/s) e dy em metros (m).

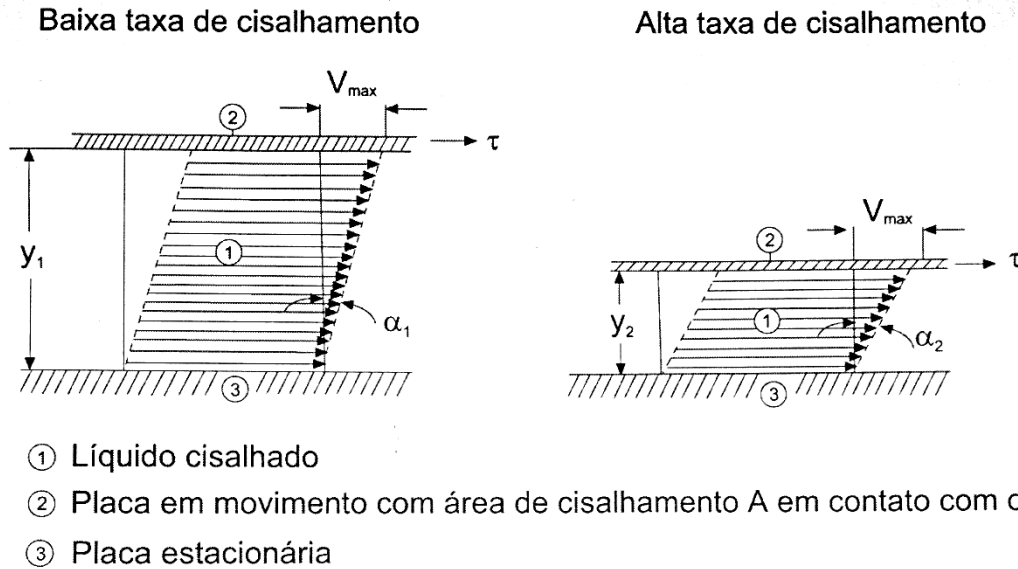


Figura 6. Comportamento de um fluido quando cisalhado entre duas placas paralelas.⁴²

A taxa de cisalhamento é proporcional à tensão de cisalhamento aplicado ao fluido. Essa constante de proporcionalidade é chamada de coeficiente de viscosidade, ou viscosidade dinâmica. O comportamento dos fluidos mediante a tensão e taxa de cisalhamento permite classificá-los como Newtonianos e não-Newtonianos

3.3.1. Fluidos Newtonianos

Os fluidos Newtonianos são aqueles cuja viscosidade dinâmica é absoluta (μ), ou seja, a razão entre tensão e taxa de cisalhamento é sempre constante, determinado pela equação 4. Para os fluidos Newtonianos a viscosidade sofrerá influência apenas da pressão e temperatura. No qual, μ é a viscosidade dinâmica absoluta, medida em Pascal-segundo (Pa·s).

$$\mu = \frac{\tau}{\gamma} \quad (4)$$

A partir da viscosidade dinâmica e da densidade pode-se obter a viscosidade cinemática do fluido, caso ele tenha comportamento newtoniano. A viscosidade cinemática é determinada pelo movimento do fluido num viscosímetro, sendo a gravidade a força motriz. A relação entre viscosidade dinâmica, a viscosidade cinemática e a densidade é representada na equação 5.

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \quad (5)$$

Onde ρ é a densidade do fluido em quilograma por metro cúbico (kg/m^3) e ν é a viscosidade cinemática medida em milímetros quadrados por segundo (mm^2/s).

3.3.2. Fluidos Não-Newtonianos

Os fluidos não-Newtonianos são todos os fluidos nos quais a tensão de cisalhamento não é diretamente proporcional à taxa de cisalhamento, nesse caso a viscosidade dinâmica sofrerá influência da taxa de cisalhamento, além da temperatura e da pressão. Para esses fluidos a viscosidade dinâmica é considerada como aparente, determinada pela equação 6.⁴²

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (6)$$

Onde η_{ap} é a viscosidade dinâmica aparente do fluido.

Os fluidos não-Newtonianos podem ter comportamento distinto mediante a taxa de cisalhamento aplicada, podendo ser pseudoplásticos ou dilatantes. Os fluidos pseudoplásticos tem como característica a redução na viscosidade dinâmica mediante aumento da taxa de cisalhamento, enquanto os fluidos dilatantes possuem comportamento inverso, no qual é observado aumento na viscosidade mediante aumento no cisalhamento. Ainda pode-se ter fluidos com limite de escoamento, sendo aqueles que necessitam de uma tensão de cisalhamento mínima para que ocorra um fluxo laminar na amostra.

3.3.3. Curvas de Fluxo e de Viscosidade

A representação gráfica do comportamento reológico de fluidos Newtonianos e não-Newtonianos é apresentado na Figura 7, na qual estão representadas as curvas de fluxo e de viscosidade desses fluidos. As curvas de fluxo são comumente

construídas tendo a tensão de cisalhamento na ordenada e a taxa de cisalhamento na abscissa. As curvas de viscosidade têm-se na ordenada a viscosidade e na abscissa a taxa de cisalhamento

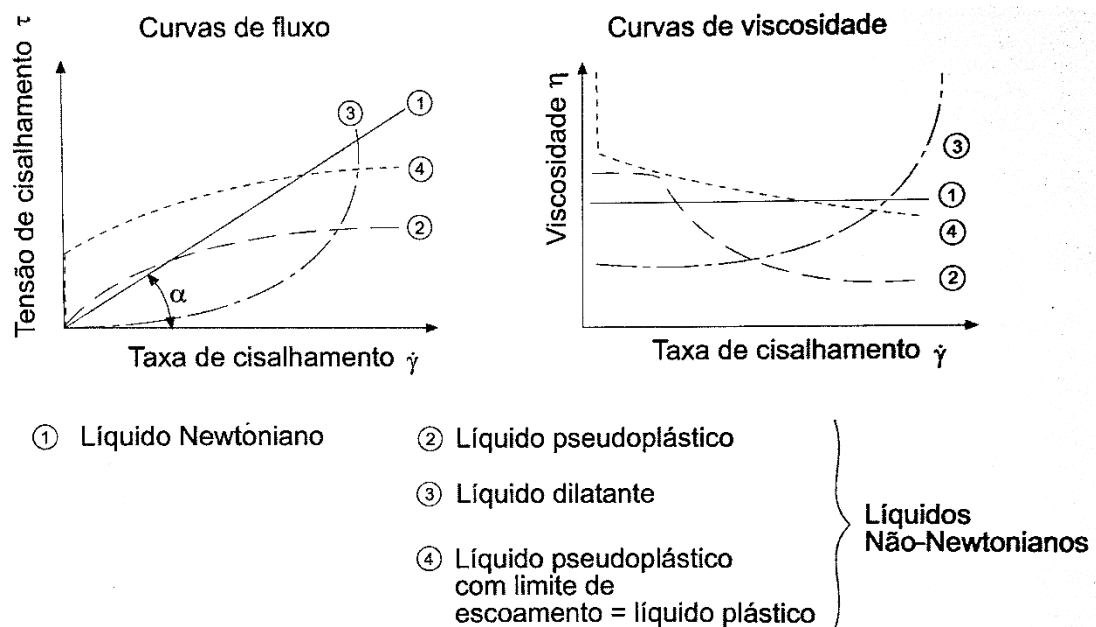


Figura 7. Curvas de fluxo e de viscosidade de fluidos não-Newtonianos e Newtoniano.⁴²

3.3.3.1. Equação de Oswald-de-Waele ou Power-Law

Na Figura 6 é possível observar que um fluido Newtoniano apresenta uma curva de fluxo com inclinação em um ângulo alfa (α), enquanto os fluidos não-Newtonianos desviam desse comportamento. O emprego da equação de Oswald-de-Waele (equação 7) permite determinar a inclinação, desta forma o comportamento do fluido.

$$\tau = k. (\dot{\gamma})^n \quad (7)$$

Onde k é o índice de consistência e o expoente n representa o índice de fluidez.

O índice de consistência está relacionado a viscosidade, quanto maior o valor de k maior será a dificuldade na movimentação do fluido, necessitando do emprego de maior quantidade de energia. O índice de fluidez é empregado na determinação do comportamento, os fluidos Newtonianos apresentam valor n igual a 1, enquanto os não-Newtonianos apresentaram índice de fluidez diferente de um. Valores de $n < 1$

indicam comportamento pseudoplástico, enquanto $n > 1$ caracteriza os fluidos dilatantes.

A linearização da equação Oswald-de-Waele, com emprego de logaritmo neperiano, resulta na equação 8. Numa curva de fluxo em que $\ln(\gamma)$ é plotado no eixo das abcissas e $\ln(\tau)$ nas ordenadas, o coeficiente angular determinará o valor de n e o coeficiente linear o valor de $\ln(k)$.

$$\ln(\tau) = \ln(k) + n \cdot \ln(\gamma) \quad (8)$$

3.3.4. Parâmetros de Viscosidade

A viscosidade é uma propriedade física na qual um líquido tende a resistir ao fluxo induzido pelo cisalhamento. A viscosidade pode sofrer variação de acordo com seis fatores independentes, sendo eles:⁴²

1. Natureza físico-química da substância (S);
2. Temperatura (T): aumento da temperatura provoca redução na viscosidade;
3. Pressão (P): elevação na pressão provoca compressão no fluido tendendo a aumentar a viscosidade.
4. Taxa de cisalhamento (γ): pode provocar aumento ou redução na viscosidade, dependendo do fluido.
5. Tempo (t): o tempo o qual o fluido foi submetido ao cisalhamento irá interferir na viscosidade.
6. Campo elétrico (E): aplicado em fluidos que sofrem influência quando submetidas a um campo elétrico, sendo chamados de fluidos eletroviscosos (EVF) ou eletrorreológicos (ERF). Em geral, sob ação do campo elétrico, a viscosidade tem seu valor aumentado.

3.4. Morfologia e distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões

A microscopia ótica é uma técnica visual de análise direta da amostra que possibilita verificar a morfologia, o tamanho e a distribuição das partículas no sistema. Tal técnica consiste na iluminação da amostra e obtenção de imagens ampliadas através de um conjunto de lentes, sendo aplicada quando os componentes apresentam

índices de refração diferentes. A microscopia ótica com vídeo alia as características da microscopia ótica à possibilidade de fotografar e gravar vídeos através de uma câmera. As fotomicrografias obtidas são analisadas através de um *software*, o qual possibilita a determinação do tamanho das gotas presentes no sistema.²⁹

A análise das emulsões A/O por microscopia ótica também permite observar o comportamento imediato das emulsões, em especial a interação entre as fases, possibilitando verificar, caso ocorra, a coalescência das gotículas de água, algo de extrema importância na análise da estabilidade e homogeneidade das emulsões. A DTG nessa técnica é construída através do valor médio das gotas ($D[1,0]$), cujo cálculo é realizado pela expressão presente na equação 9.⁴³

$$D[1,0] = \frac{\sum d^1}{\sum d^0} = \frac{\sum d}{\sum n} \quad (9)$$

Onde d^1 representa o do diâmetro das gotas e d^0 o número de gotas medidas.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A presente pesquisa foi realizada no Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos, localizado no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP-LABPETRO), órgão suplementar do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, UFES.

4.1. Amostras de petróleo

Na execução desse trabalho foram selecionadas cinco amostras de óleos pesados (densidade API variando de 10,8 a 19,9) provenientes da bacia sedimentar da costa brasileira, extraídas de poços em terra (*onshore*) e em mar (*offshore*). As amostras foram identificadas em ordem alfabética como **A**, **B**, **C**, **D** e **E**, sendo três *onshore*, (**A**, **B** e **C**) e duas *offshore* (**D** e **E**), obedecendo ordem decrescente de densidade API, desta forma a amostra **A** é a mais leve (19,9 °API) e a **E** a mais pesada (10,8 °API).

4.1.1. Tratamento das amostras de petróleo

As amostras utilizadas nesse estudo foram manipuladas de acordo com a ASTM D5854,⁴⁴ método que combina procedimentos para o adequado manuseio, mistura e condicionamento das amostras de óleos crus. Esses procedimentos têm como intuito garantir a obtenção de uma amostra representativa de petróleo, a partir do recipiente primário em que a amostra foi armazenada depois de coletada.

A remoção de água não emulsionada do óleo (água livre) foi realizada por decantação durante 1 hora a temperatura ambiente de aproximadamente 25°C. Os óleos que apresentaram teor de água e sedimentos (BSW) superior a 1% v/v foram desidratados com adição e homogeneização de 200 µL de desemulsificante comercial (composto de tensoativos contendo espécies oligoméricas de isopreno e propileno glicol), sendo mantida as amostras a 60°C sob repouso por 20 minutos e posteriormente centrifugados a 1600 rpm por 15 minutos a 60°C. Para o Óleo **E**, devido sua elevada densidade e viscosidade, foram adicionados 250 µL de desemulsificante e centrifugado a 3000 rpm por 20 minutos a 90°C e após essa etapa, a água foi

removida do óleo.⁴⁵⁻⁴⁷ Após a desidratação, os óleos com teor de água inferior a 1% foram denominados de “óleos desidratados”. As propriedades físico-químicas relevantes para o estudo foram determinadas a partir dos óleos desidratados de acordo com os métodos ASTM (*American Society for Testing and Materials*) e ISO (*International Organization for Standardization*).

4.1.2 Caracterização das amostras de petróleo

As amostras de óleo cru desidratadas foram caracterizadas com intuito de determinar as propriedades físico-químicas relevantes para o estudo. Os ensaios foram realizados para determinação do teor de água (ASTM D4377)⁴⁵, densidade e densidade API (ISO 12185 e ASTM D1250)^{48,49}, número de acidez total (NAT ou TAN) pela ASTM D664,⁵⁰ índice de salinidade total (IST) de acordo com a ASTM D6470,⁵¹ modificada,⁵² teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) em conformidade com as normas ASTM D6560⁵³ e ASTM D2549.⁵⁴ Adicionalmente, foi feito a determinação de metais Níquel e Vanádio (ASTM D5863)⁵⁵ para um maior detalhamento da composição química dos óleos estudados.

4.1.2.1 Análise do teor de água

O teor de água nas amostras foi determinado pelo método potenciométrico de Karl Fisher (KF) em conformidade com a norma ASTM D4377.⁴⁵ A análise consiste na pesagem de aproximadamente 1g de amostra e injetada no frasco teste do potenciômetro. A amostra de petróleo foi diluída com solvente de titulação (mistura de xileno com metanol na proporção 3:1) e titulada com reagente de *Karl Fischer* (componente isento de piridina, concentração nominal 1 mL = 5 mg de H₂O). Foi usado o equipamento Metrohm (modelo 870 KF titrino plus) equipado com eletrodo duplo de platina (Figura 8). A análise foi feita em triplicata (temperatura ambiente próxima a 25°C) e o teor de água foi expresso em % (v/v) na amostra.



Figura 8. Titulador Karl Fischer Metrohm (modelo 870 KF titrimo plus). **Fonte:** Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – UFES.

4.1.2.2 Densidade e densidade API.

A densidade foi determinada de acordo com a norma ISO 12185,⁴⁸ da Organização Internacional para Padronização, do inglês, *International Organization for Standardization* (ISO). Foi utilizado um viscosímetro automático Anton Paar (modelo SVM 3000), apresentado na Figura 9. As temperaturas para análise foram padronizadas através do uso de uma amostra de referência de óleo sintético. Devido a elevada densidade dos óleos pesados as medidas foram realizadas a duas temperaturas (50 e 60 °C). Para a determinação da densidade em temperaturas menores foi feito por extrapolação dos resultados em uma curva de calibração. A densidade foi expressa a 20 °C em g cm⁻³. A densidade API foi calculada a partir da densidade a 20 °C de acordo com a norma ASTM D1250.⁴⁹



Figura 9. Viscosímetro Stabinger SVM 3000 fabricado pela Anton Paar. **Fonte:** Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – UFES.

4.1.2.3 Número de acidez total (NAT)

O número de acidez total (NAT) foi determinado em conformidade com a norma ASTM D664.⁵⁰ Uma massa de aproximadamente 5 g de amostra foi pesada em um béquer e adicionado 125 mL de solvente de titulação com proporção em volume de 50% de tolueno, 49,5% de isopropanol e 0,5% de água ultrapura. Em seguida foi feita a titulação potenciométrica utilizando um potenciômetro fabricante Metrohm (modelo 905 Titrand), Figura 10, com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,01 mol·L⁻¹, previamente padronizada. A análise foi realizada em triplicata para cada amostra selecionada (temperatura ambiente próxima a 25°C) e foi expressa em mg KOH·g⁻¹ de amostra.



Figura 10. Titulador automático, modelo 905 Titrand, fabricado pela Metrohm. **Fonte:** Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – UFES.

4.1.2.4 Índice de salinidade total (IST)

O teor de sais nas amostras foi determinado inicialmente de acordo com norma ASTM D6470 modificada.^{51,52} Foi realizada a extração de sais presentes em petróleos através de balões extratores aquecidos, em refluxo com solventes orgânicos e água. Foi utilizada uma massa de, aproximadamente, 40 g de petróleo previamente solubilizado com 70 mL de xileno, 25 mL de álcool etílico ou isopropílico e 15 mL de acetona. A mistura foi aquecida em um balão extrator por 5 minutos até fervura e, após resfriamento, foi feita a adição de água. Posteriormente, a solução foi novamente aquecida por mais 30 minutos até fervura, no qual ocorreu a separação das fases água e óleo. A fase aquosa foi filtrada em papel de filtro tratado com solução de ácido nítrico

5% (v/v) para eliminação de alguma contaminação por cloretos. O teor de cloretos no extrato aquoso foi analisado em triplicata pela técnica potenciométrica no titulador automático marca Metrohm, modelo 905 titrando (Figura 10) sob temperatura ambiente próxima a 25°C.

4.1.2.5. Análise de SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos)

Para determinação do SARA, uma massa de aproximadamente 1 a 2 gramas dos óleos, foi pesada para a obtenção da fração de Maltenos e Asfaltenos em conformidade com a norma ASTM D6560.⁵³ Inicialmente é adicionado 60mL de n-heptano ao petróleo e realizado o aquecimento até a fervura e mantido por 1h, no qual o sistema foi mantido em repouso entre 90 a 150 minutos em ambiente isento de luz. Após esse período, o precipitado obtido (asfaltenos) é separado da mistura através de filtração a vácuo. Para garantir obtenção exclusiva de asfaltenos, o precipitado é lavado com n-heptano sob filtração a vácuo. Os asfaltenos aderidos ao filtro é solubilizado em tolueno e posteriormente a mistura é submetida a rotaevaporação para separação do tolueno e obtenção exclusiva dos asfaltenos. A parte solúvel em n-heptano é chamada de malteno, no qual encontram-se os compostos Saturados, Aromáticos e as Resinas. Os maltenos foram fracionados em uma coluna cromatográfica preparativa de acordo com a ASTM D2549,⁵⁴ sendo usada malha 70-30 (4 g) e a sílica gel ativada a 120 ° C durante 12 horas. Foram transferidos 50mg de amostra para o topo da coluna sendo realizadas sucessivas eluições com 35ml de hexano, 50ml de hexano:diclorometano (1:9) e 40ml de metanol realizando a separação dos saturados, aromáticos e resinas.

4.1.2.6. Metais (Níquel e Vanádio)

A determinação de Níquel e Vanádio foi realizado em conformidade com a norma ASTM D5863,⁵⁵ método B, no qual 1,5g de amostra do óleo desidratado foi solubilizado em 1,5g de óleo base e diluídos em 15mL de xileno e utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica por chama para a quantificação dos metais. A amostra foi nebulizada na chama com uso de gás acetileno/óxido nitroso. A intensidade do sinal medido é relacionada com a curva de calibração de Níquel ou Vanádio tendo o resultado expresso em mg·kg⁻¹ de níquel e vanádio.

4.2. Preparo das Emulsões

No preparo das emulsões, inicialmente, foi realizada a homogeneização dos óleos desidratados, consistindo no aquecimento a 60°C por 20 minutos e posterior agitação por dois minutos. Após essa etapa, a massa desejada de óleo foi transferida para o copo de preparo com a adição de água e submetida agitação mecânica para formação das emulsões.²¹

Para cada óleo selecionado foram preparadas emulsões com três diferentes tipos de água. Foi utilizada água deionizada (AD), água de formação (AF) com concentração de $55 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ de NaCl e água saturada com cloreto de sódio (AS) cuja concentração é de $270 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$. O emprego dos diferentes tipos de água foi realizado com o intuito de avaliar a influência de diferentes concentrações salinas no comportamento reológico das emulsões.

A água de formação utilizada foi obtida no processo de produção de um petróleo, desta forma apresenta diferentes sais em sua composição, mas com concentração expressa em termos de NaCl. A caracterização prévia dessa água foi realizada e apresentada na Tabela 5.

Tabela 5. Resultados obtidos para determinações de metais por ICP OES na amostra de água de formação.²¹

Metais	Concentração (mg.L ⁻¹)
Ba	125 ± 4
Ca	2787 ± 95
Fe	<0,1
K	959 ± 25
Mg	1025 ± 25
Mn	<0,1
Na	41473 ± 957
Ni	0,949 ± 0,026
Sr	381 ± 12
V	< 0,1

As emulsões foram preparadas sob agitação mecânica de 5000 rotações por minuto (rpm), durante 3 minutos, com o uso do agitador mecânico Polytron (modelo PT 10-35 GT). Conforme exposto na Tabela 6, para todos os óleos a quantidade de cada tipo de água foi adicionada em intervalos crescentes de 10% em massa por volume

(m/v) até a formação de um sistema bi-contínuo.⁵⁶ As emulsões A/O que apresentaram aspecto homogêneo após cisalhamento foram selecionadas para o presente estudo.

Tabela 6. Massa de óleo (g) e volume (mL) de água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS) utilizados no preparo das emulsões.

Emulsão (%m/v)	Massa de óleo (g)	Volume de AD, AF e AS (mL)
10	90	10
20	80	20
30	70	30
40	60	40
50	50	50
60	40	60

4.3. Estabilidade e homogeneidade dos óleos e emulsões

A homogeneidade dos óleos e emulsões foi determinada pela análise morfológica realizadas em um microscópio ótico de luz polarizada,⁵⁶ Nikon, modelo Eclipse LV100POL (Figura 11), objetivas LV100's CFI LU Plan Fluor EPI P 5x, 10x, 20x e 50x e câmera digital DS-Fi1. As fotomicrografias obtidas pela câmera com a objetiva de 50x foram analisadas no *software* NIS-Elements D versão 3.2,⁵⁷ fornecido pelo fabricante do equipamento.



Figura 11. Microscópio Ótico Nikon modelo Eclipse LV100POL. **Fonte:** Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – UFES.

4.4. Estabilidade das emulsões sob ação gravitacional

A estabilidade das emulsões, sob ação gravitacional, foi avaliada a temperatura ambiente 25°C (± 5) e mediante aquecimento. Inicialmente, o procedimento adotado foi a decantação gravitacional, que consistiu no armazenamento de pequena alíquota de emulsão recém preparada, aproximadamente 10mL, em tubos de polietileno, graduados e de fundo cônico. As emulsões mantidas a temperatura ambiente (aproximadamente 25°C) por 30 dias e monitoradas a cada 24h.⁵⁶

Decorrido o prazo de 30 dias as emulsões foram submetidas a aquecimento em um banho Maria (fabricante Nova Ética - modelo 3DE). O ensaio consistiu na elevação da temperatura de em intervalos crescentes de 10°C, iniciando em 30°C e finalizando em 80°C. Em cada intervalo a temperatura foi mantida constante por 10 minutos e monitorado e avaliado o comportamento da emulsão a olho nu.⁵⁶

Na Figura 12 é ilustrado o procedimento de decantação gravitacional, no qual é possível observar os tubos utilizados e o aspecto visual das emulsões.

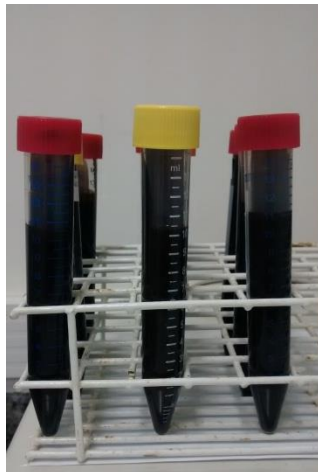


Figura 12. Tubos cônicos de plástico com as emulsões para teste de separação gravitacional. **Fonte:** Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – UFES.

4.5 Avaliação Reologica dos óleos e emulsões

Os dados reológicos dos óleos e das emulsões foram obtidos através de um reômetro rotacional Anton Paar (modelo RheolabQC), observado na Figura 13.a, equipado com copo porta-amostra (Figura 13.b) e sistema de medição coaxial cilíndrica (geometria CC27 7975), Figura 13.c, acoplado a um microcomputador e a um banho

termostático Anton Paar (modelo Viscotherm VT2). Os dados foram reportados pelo software Rheoplus versão 2.66,⁵⁸ que acompanha o equipamento.

A viscosidade aparente (η_{ap}) dos óleos foi determinada nas temperaturas de 30°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C. A cada temperatura foram realizadas 100 leituras mediante aplicação de um gradiente de cisalhamento de 100 a 600 s⁻¹.¹⁵ As mesmas condições de análise foram mantidas para a maioria das emulsões, contudo as emulsões derivadas do Óleo **E** foram estudadas nas temperaturas de 60°C, 70°C e 80°C. Tal ajuste para essas emulsões tornou-se necessário devido a elevada viscosidade do Óleo **E**, o que poderia ser agravado com a formações de emulsões, podendo extrapolar a capacidade de leitura do equipamento.

Os ensaios consistiram na transferência de uma alíquota para o copo cilíndrico de análise, em quantidade determinada por uma marcação interna (próximo a 25 mL). O copo de análise com amostra foi inserido numa jaqueta térmica, juntamente com a geometria usada. Para as emulsões a transferência da alíquota ocorreu após preparo da emulsão. A cada intervalo de temperatura foi utilizada alíquota única da emulsão, sendo substituída por outra recém preparada, dando prosseguimento a análise na temperatura seguinte. O uso de uma mesma alíquota durante a análise nas diversas temperaturas desejadas poderia incorrer em erros de medição, tendo em vista que uma emulsão exposta por um longo período de tempo a altas temperaturas tende a sofrer instabilidade, podendo comprometer a análise.⁴⁶

Os valores obtidos foram empregados na equação 8 para obtenção do índice de fluidez (n), permitindo determinar comportamento dos óleos desidratados, assim como a possível interferência da quantidade de água, concentração de sais e temperatura.

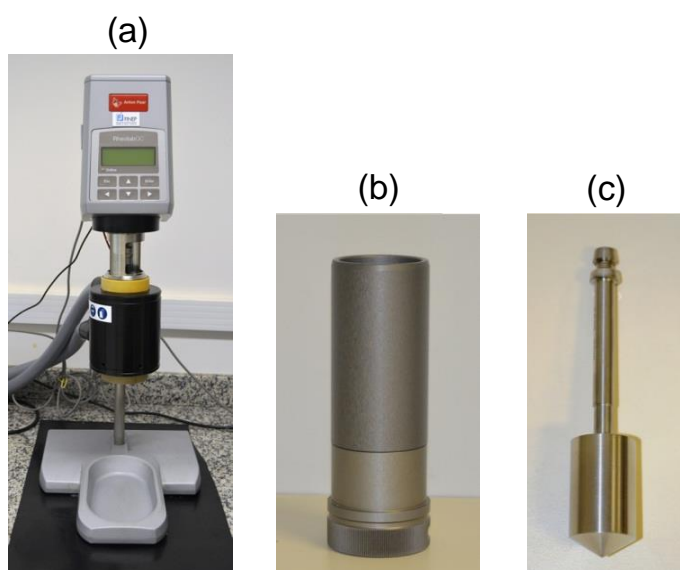


Figura 13. Reômetro rotacional Anton Paar, modelo RheolabQC (a), copo porta-amostra (b) e sistema de medição coaxial cilíndrica (c). **Fonte:** Laboratório de Caracterização de Processamento Primário – UFES.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras de óleo cru

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para a caracterização físico-química dos óleos selecionados, após o processo de desidratação.

Os resultados obtidos (Tabela 7) indicam que processo de desidratação foi eficiente, visto que o teor de água foi mantido menor que 1% v/v. Todas as amostras de petróleo são classificadas como pesadas,^{23,24} tendo em vista que os valores de densidade API se mantiveram entre 10 e 20. Foi observado aumento crescente da densidade e viscosidade dinâmica do Óleo **A** para o **E**. Desta forma o Óleo **A** foi o que apresentou os menores valores de densidade e viscosidade ($0,931 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $0,200 \text{ Pa}\cdot\text{s}$), enquanto o Óleo **E** apresentou os maiores valores $0,990 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ e $169,72 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, respectivamente.

Na indústria do petróleo, óleos com NAT maior que $0,5 \text{ mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$ são considerados ácidos.²² Neste sentido, o Óleo **A** foi o único com baixa acidez (NAT de $0,40 \text{ mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$), sendo os demais óleos considerados ácidos (NAT maior que $0,8 \text{ mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$). Para a concentração de sais presentes no óleo o limite na etapa de produção é de $570 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ e no refino é $285 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ NaCl}$.⁵² Assim, todos os óleos estudados apresentaram valores adequados a produção. Para etapa do refino, apenas o Óleo **B** apresentou valor elevado ($370,23 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$), enquanto os demais óleos apresentam valores abaixo do limite estabelecido.

Quanto a composição química em termos de SARA, maior valor de saturados foi observado para o Óleo **B** ($49,0\% \text{ m/m}$) e menor teor para o Óleo **D** ($33,0\% \text{ m/m}$). Para o teor de aromáticos o Óleo **E** apresentou maior quantidade ($38,2\% \text{ m/m}$) e menor valor para o Óleo **D** ($27,5\% \text{ m/m}$). Nas resinas maior teor foi o do Óleo **D** ($32,0\% \text{ m/m}$) e menor do Óleo **E** ($15,3\% \text{ m/m}$). Nos asfaltenos maior teor foi observado para o Óleo **E** ($11,5\% \text{ m/m}$) e menor valor para o Óleo **B** ($1,0\% \text{ m/m}$). Adicionalmente, foi feita a análise dos metais níquel e vanádio. Para a maioria dos óleos estudados o teor de níquel acompanha o teor de asfaltenos nos óleos, enquanto o de vanádio apresenta relação inversa.

Tabela 7. Propriedades físico-químicas dos Óleos desidratados (A, B, C, D e E). Desvio padrão (entre parênteses)

Propriedades\ Óleos	A	B	C	D	E
Teor de água (% v/v)	0,42 (0,01)	0,050 (0,001)	0,050 (0,002)	0,76 (0,04)	0,95 (0,01)
Densidade a 20°C (g.cm ⁻³)	0,931 (0,003)	0,938 (0,003)	0,951 (0,002)	0,970 (0,003)	0,99 (0,01)
Viscosidade dinâmica a 30°C (Pa·s)	0,20 (0,01)	0,41 (0,03)	1,45 (0,05)	18,14 (0,04)	169,72 (1,60)
Densidade API a 60 °F	19,9 (0,5)	18,7 (0,5)	16,8 (0,5)	13,7 (0,5)	10,8 (0,5)
NAT (mgKOH·g ⁻¹)	0,40 (0,02)	1,87 (0,010)	3,35 (0,02)	0,80 (0,03)	1,20 (0,09)
IST (mg·kg ⁻¹ NaCl)	262,20 (0,56)	370,23 (1,2)	124,78 (0,95)	98,70 (1,08)	271,49 (0,98)
Níquel (µg·g ⁻¹)	16,18 (0,97)	5,72 (0,01)	10,61 (0,35)	34,88 (2,45)	35,33 (0,48)
Vanádio (µg·g ⁻¹)	67,13 (1,74)	34,62 (2,39)	46,15 (1,28)	28,65 (0,38)	27,94 (0,32)
SARA (%m/m)					
Saturados	41,0	49,0	45,0	33,0	39,0
Aromáticos	31,5	31,0	31,0	27,5	38,2
Resinas	19,0	19,0	22,0	32,0	15,3
Asfaltenos	8,5	1,0	2,10	7,5	11,5

Na Tabela 8 é apresentada as razões entre os teores de saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R) e asfaltenos (A). No estudo, tendo como base as informações expostas nas Tabelas 7 e 8, os óleos foram divididos em dois grupos. O Grupo 1 é formado pelos Óleos **A**, **D** e **E**, que apresentaram razão A/R, A/S e A/Ar maior que 0,2 e NAT menor que 1,3 mgKOH·g⁻¹. O Grupo 2, composto pelos Óleos **B** e **C**, agrupados por apresentar razão A/R, A/S e A/Ar menor ou igual que 0,1 e NAT maior que 1,8 mgKOH·g⁻¹.

Tabela 8. Razões entre saturados (S), aromáticos (Ar), resinas (R) e asfaltenos (A).

Óleo	A/R	A/Ar	A/S	R/Ar	R/S	Ar/S
A	0,45	0,26	0,21	0,57	0,38	0,66
B	0,05	0,03	0,02	0,61	0,39	0,63
C	0,10	0,07	0,05	0,71	0,49	0,69
D	0,23	0,27	0,23	1,28	0,89	0,70
E	0,75	0,30	0,29	0,40	0,39	0,97

5.2. Preparo das emulsões

O preparo das emulsões com a adição de água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS), nos cinco óleos, resultou na formação de um total de 51 emulsões A/O. Os resultados mostram (Tabela 9), que a mudança na concentração de sais, propiciou alteração na quantidade máxima de água emulsionada.

Os Óleos **A** e **C** apresentaram mesmo comportamento com os três tipos de água, no qual a maior teor emulsionado foi com a água de formação (40% m/v). Esses óleos apresentam teores próximos de aromáticos, respectivamente, 31,5 e 31,0% m/m, e razão Ar/S 0,66 (Óleo **A**) e 0,69 (Óleo **C**), propriedades que podem estar relacionadas a esse comportamento.

Para o Óleo **B**, a água deionizada resultou em emulsões com maior quantidade (50% m/v). Foi observada uma diminuição na quantidade emulsionada em função da elevação na concentração de sais presentes, podendo ser resultado do baixo teor de asfaltenos (1,0% m/m) e elevado teor de saturados (49,0% m/m) observado para esse óleo, resultando na menor razão A/S (0,02) dentre os óleos estudados.

No Óleo **D**, a água deionizada e de formação resultaram em emulsões com maior quantidade (40% m/v). Foi observada redução no teor de água emulsionada, quando empregada água saturada com cloreto de sódio (30% m/v), possivelmente resultado do maior teor de resinas (32,0% m/m) e menor valor de aromáticos (27,5% m/m), resultando na maior razão R/Ar (1,28) dentre os óleos estudados.

Para o Óleo **E** a quantidade de água emulsionada não variou com a mudança na concentração de sais, podendo ser resultado do elevado teor de asfaltenos (11,5% m/m) presentes nesse óleo.

Os óleos **A**, **B**, **C** e **D**, cuja razão Ar/S manteve-se entre 0,66 e 0,70, apresentaram mesma quantidade máxima de água de formação (40% m/v). Comparado aos outros óleos, emprego desse tipo de água no Óleo **E** resultou na redução para 30% m/v, podendo ser explicado pelo aumento na razão Ar/S desse Óleo (0,97).

Tabela 9. Quantidade máxima emulsionada de água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).

Óleo	AD (%m/v)	AF (%m/v)	AS (%m/v)
A	30	40	30
B	50	40	20
C	30	40	30
D	40	40	30
E	30	30	30

5.3. Estabilidade e homogeneidade dos óleos e emulsões

A análise das fotomicrografias obtidas por microscopia ótica, exemplificado na Figura 14, permitiu verificar que as emulsões preparadas apresentaram gotas com formato esférico e com distribuição homogênea, ou seja, tamanhos diversos por toda a amostra. Na Figura 14 também é observada a presença de gotículas com superfícies próximas entre si, indicando a possibilidade de coalescência. Contudo, durante a análise por microscopia (duração próxima de 10 minutos) não foi observada coalescência, desta forma as emulsões foram classificadas todas como estáveis.

A DTG mostrou que, de modo geral, o tamanho das gotas nas emulsões foi maior que 1 e menor eu 10 micrômetros (μm) e que a concentração de sais na água interferiu no diâmetro médio das gotas, conforme exposto na Figuras 15. Nos Óleos **A** e **C** o maior tamanho médio de gota foi observado para a água saturada com cloreto de sódio, no Óleo **B** com água deionizada e nos Óleos **D** e **E** com água de formação.

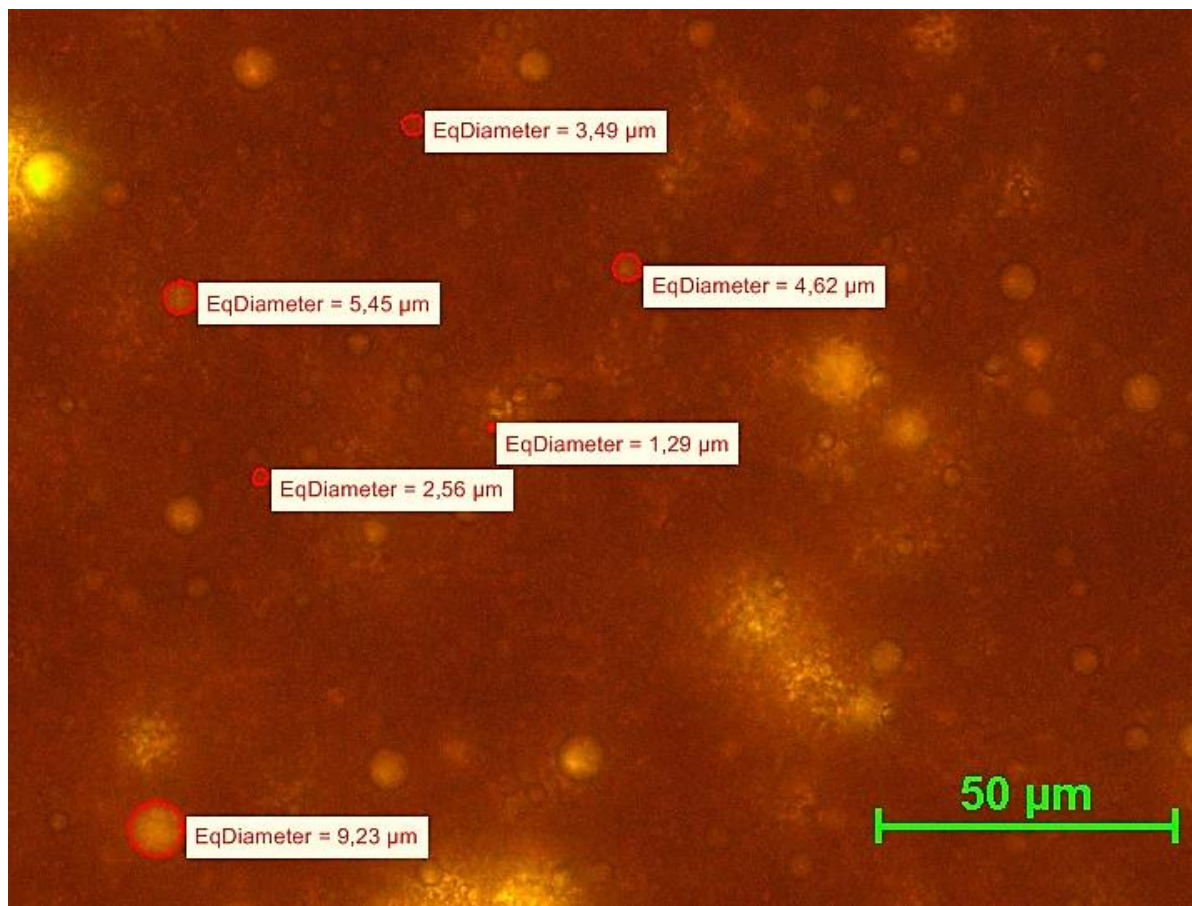


Figura 14. Fotomicrografia de emulsão do Óleo **D** preparada com 40% de água deionizada, exemplificando característica geral das imagens obtidas por microscopia ótica.

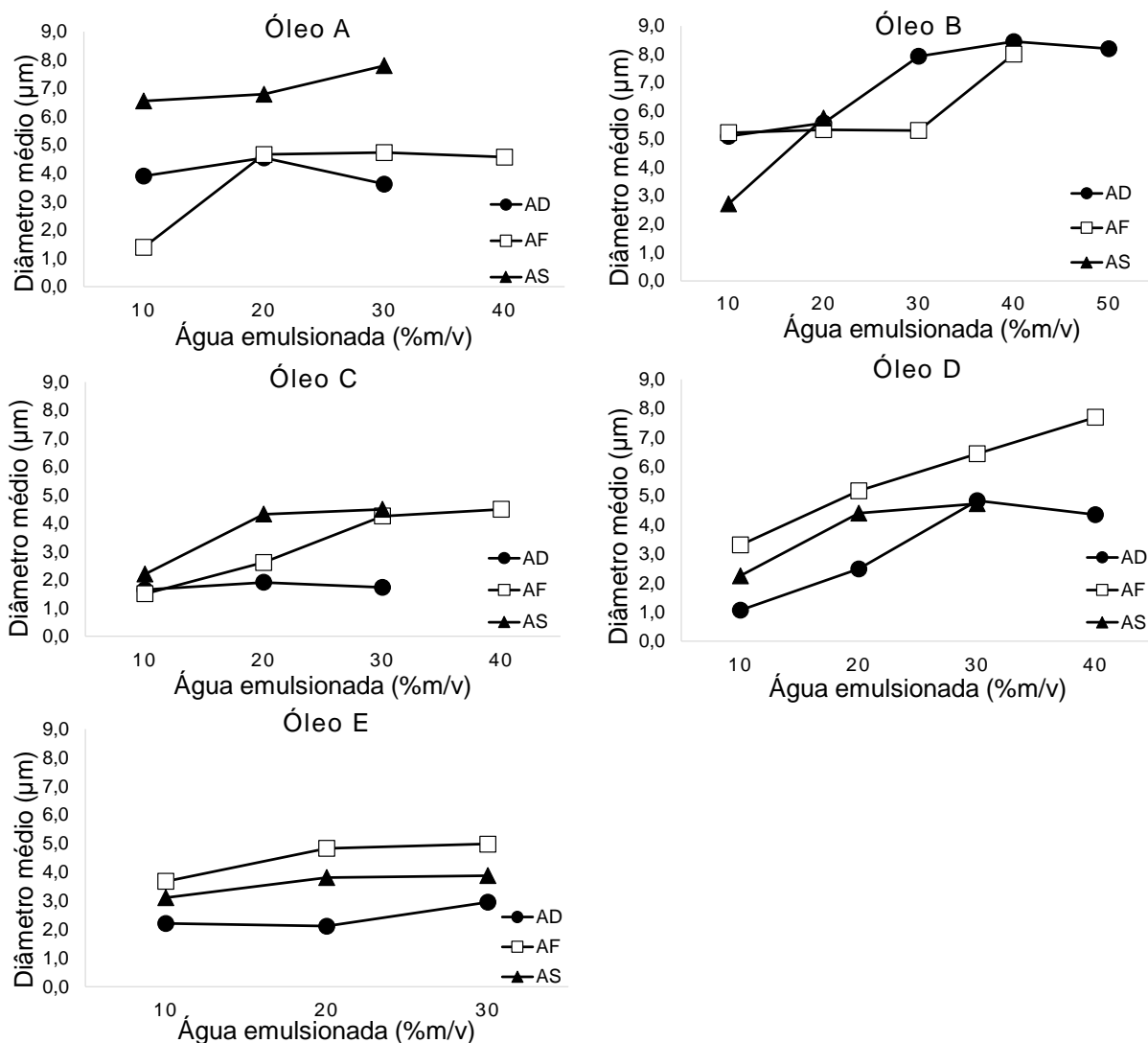


Figura 15. Diâmetro médio de gota (μm) das emulsões dos Óleos A, B, C, D e E, preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).

5.4. Estabilidade das emulsões sob ação gravitacional

Durante o teste de estabilidade por decantação gravitacional a temperatura ambiente, 25°C (± 5), foi observado que a maioria das emulsões foram estáveis. Apenas as emulsões derivadas do Óleo A, preparadas com água saturada com cloreto de sódio (AS), apresentaram baixa estabilidade. Nestas emulsões, em 24 horas, foi observada presença de água não-emulsionada, em valores próximos a 50% da quantidade inicial. Todas as demais emulsões preparadas permaneceram estáveis durante 30 dias, mantendo esse comportamento durante aquecimento de 30 a 80°C .

Fingas e Fieldhouse⁵⁹ avaliaram a influência da viscosidade dinâmica e da composição química em termos de SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), na estabilidade das emulsões. Foi proposto que óleos que possuem razão

A/R superior a 0,6 tendem a formar emulsões instáveis. Segundo os autores, óleos que possuam elevada viscosidade ($>10 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) e teor de asfaltenos ($>10\%$) ou $A/R = 0.75$, tendem a formar “arrastado água em óleo”, no qual a alta viscosidade do óleo aprisiona a água no interior do óleo, porém sem a formação de emulsões. Para óleos com valor $A/R = 0.5$ é esperada a formação de uma emulsão meso-estável, havendo separação de parte da água emulsionada após alguns dias. No estudo de Fingas e Fieldhouse as emulsões que não apresentaram separação de fases por 30 dias foram consideradas estáveis.

Em geral, o comportamento verificado para as emulsões neste estudo é concordante com o apontado por Fingas e Fieldhouse. No Óleo **A** caracterizado pela baixa viscosidade dinâmica, elevado teor de asfaltenos (8,5% m/m) e baixo teor de resinas (19,0% m/m), foi observado a formação de emulsões estáveis (AD e AF) e meso-estáveis (AS). Este fenômeno, pode ser um indicativo de que para óleos com esse perfil, resultando numa razão $A/R = 0,45$, a elevada concentração de sais na água pode levar a instabilidade da emulsão A/O. Outro fator que pode ser relacionada a estabilidade é a acidez do petróleo, os ácidos são compostos polares que podem auxiliar, em conjunto com resinas e asfaltenos, na estabilização das emulsões.³¹ A menor presença desses compostos no Óleo **A** (NAT de $0,40 \text{ mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$) quando comparado aos demais óleos estudados, pode ter contribuído para a instabilidade observada nas emulsões com água saturada com cloreto de sódio.

Para os Óleos **B**, **C** e **D**, não foi observada água não-emulsionada no óleo (água livre), como esperado, devido ao fato de apresentarem uma menor razão $A/R (\leq 0,23)$, o que propicia a formação de emulsões estáveis. Os Óleos **B**, **C** e **D** possuem elevada acidez (NAT maior que $0,8 \text{ mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$), podendo ser outro fator que colaborou para a estabilidade das emulsões. Enquanto para o Óleo **E**, por apresentar uma maior razão $A/R (0,75)$, era esperada instabilidade nas emulsões. A elevada acidez do Óleo **E** (NAT de $1,2 \text{ mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$), viscosidade dinâmica ($169 \text{ Pa}\cdot\text{s}$) e densidade ($0,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), pode ter contribuído para impedir a coalescência das gotículas de água durante os testes de decantação gravitacional a temperatura ambiente.

5.5. Avaliação Reológica dos óleos e emulsões

Nas Figuras 16, 17, 18, 19 e 20 são apresentadas as curvas de fluxo dos óleos desidratados nas temperaturas analisadas (30 a 80°C). É possível observar um

aumento na tensão de cisalhamento em função da viscosidade e que para os Óleos **A**, **B** e **C** foi possível aplicar a taxa de cisalhamento desejada (100 a 600 s^{-1}) em todas as temperaturas (T). Para os Óleos **D** ($T < 50^{\circ}C$) e **E** ($T < 70^{\circ}C$), a elevada viscosidade, extrapolou a capacidade da técnica, impossibilitando a aplicação desse gradiente de cisalhamento.

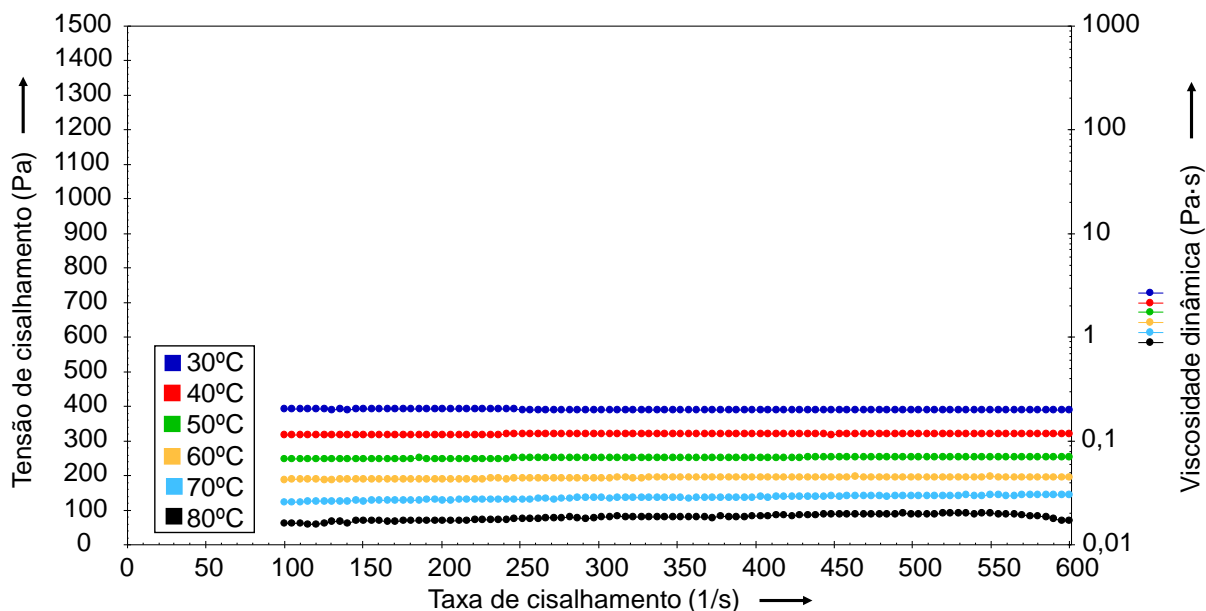


Figura 16. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo **A** de 30 a 80°C.

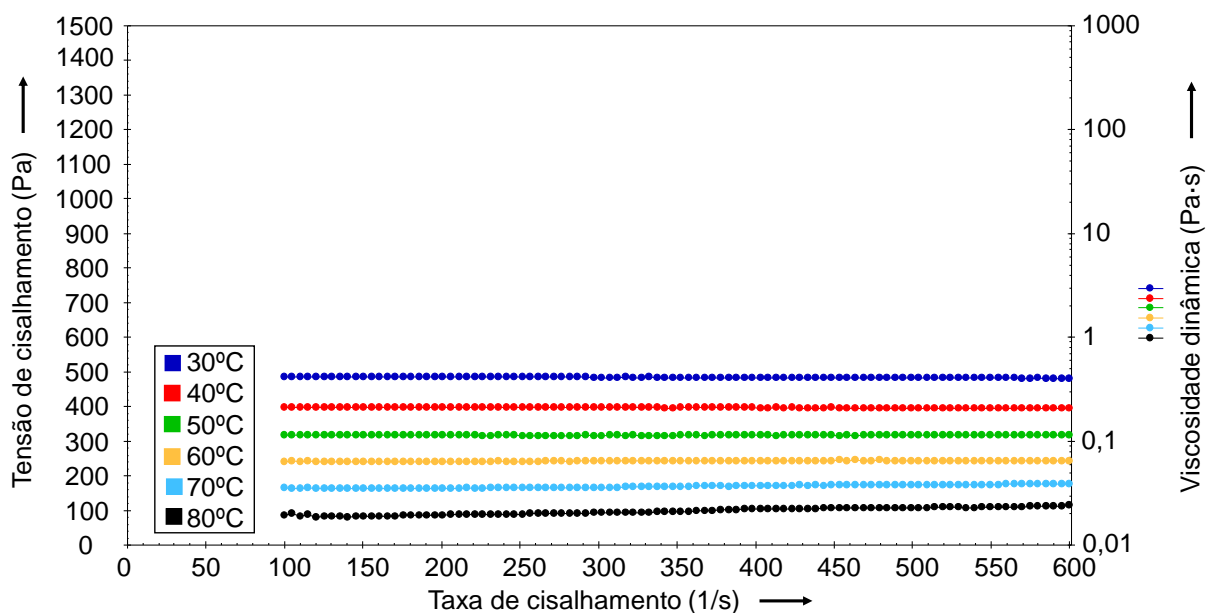


Figura 17. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo **B** de 30 a 80°C.

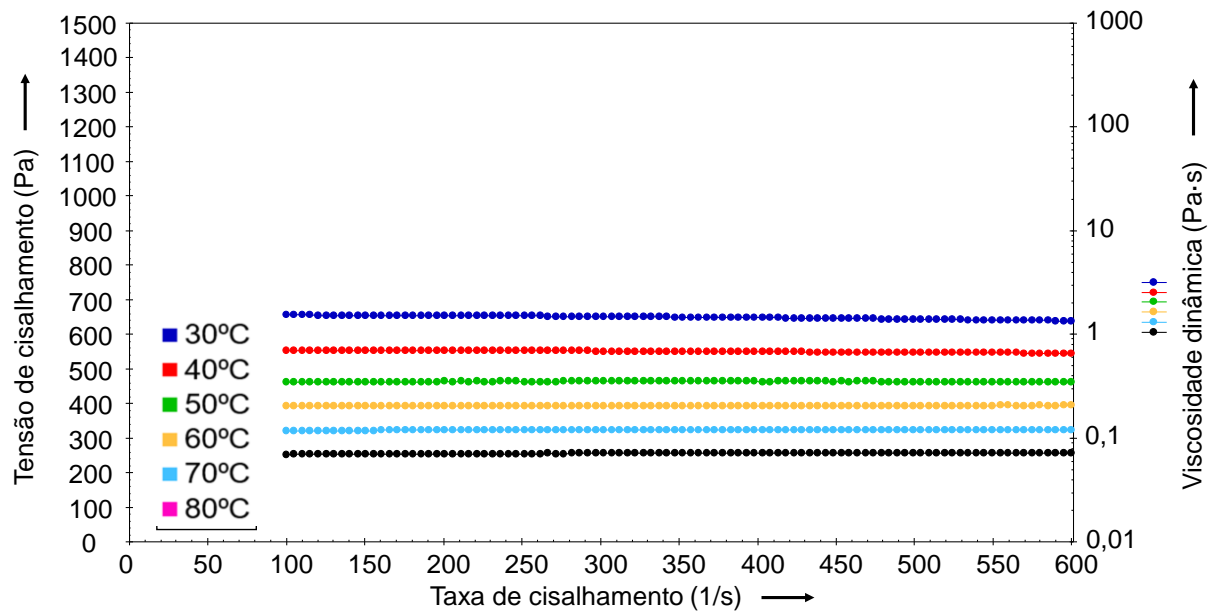


Figura 18. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo C de 30 a 80°C.

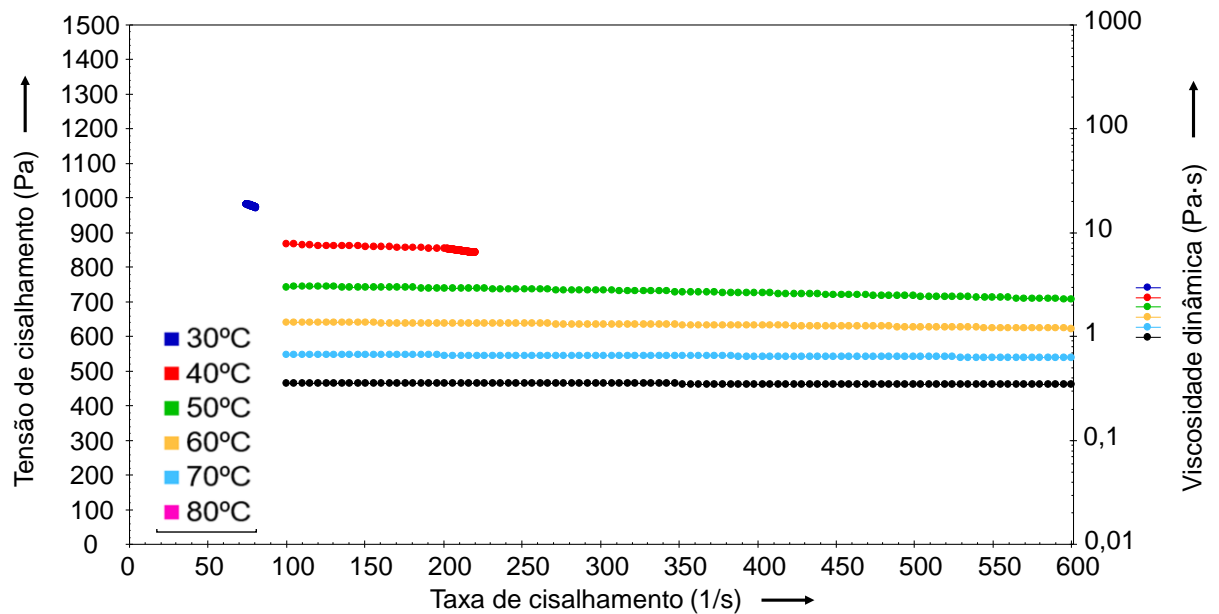


Figura 19. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo D de 30 a 80°C.

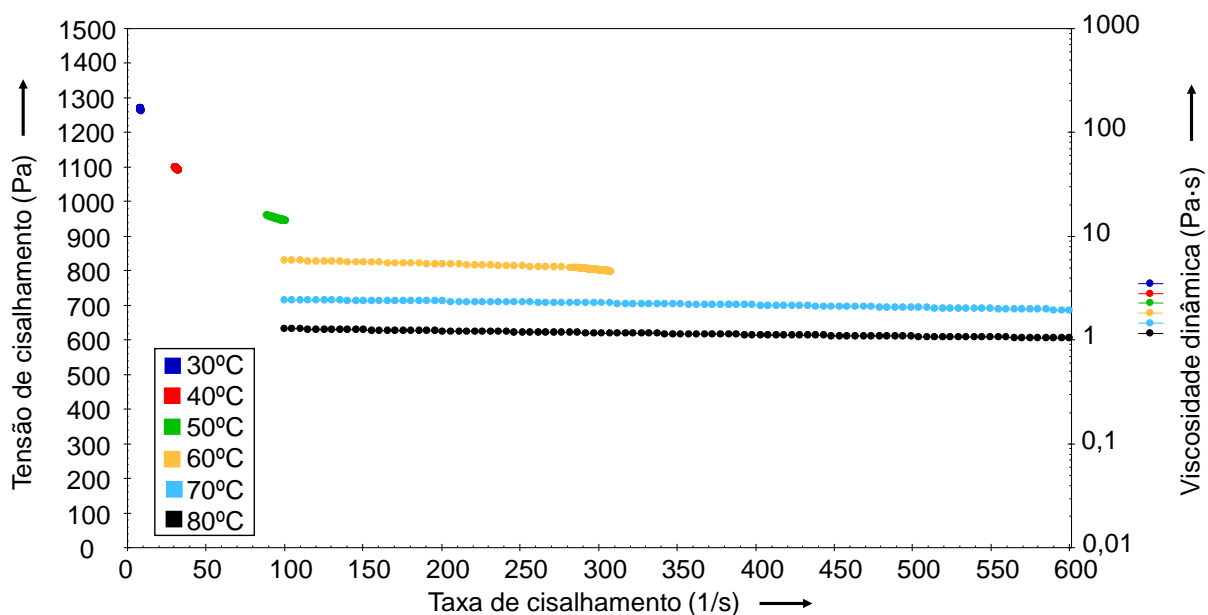


Figura 20. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), do Óleo E de 30 a 80°C.

A partir dos dados obtidos nas curvas de fluxo, foram calculados os valores para os índices de fluxo (n) dos óleos e apresentados na Figura 21. Avaliando o comportamento dos fluidos, o Óleo A, possui características de um fluido dilatante ($n > 1$) em todas as temperaturas. O Óleo B a 30 e 40°C apresenta comportamento pseudoplástico ($n < 1$), Newtoniano ($n = 1$) a 50°C e nas demais temperaturas como dilatante. No Óleo C é identificado comportamento pseudoplástico de 30 a 50°C e dilatante 60 a 80°C. Os Óleos D e E se comportaram como fluidos pseudoplásticos em todas as temperaturas analisadas. Vale destacar que para o Óleo D a 30°C e o Óleo E de 30 a 50°C os valores de n foram positivos e próximos a zero.

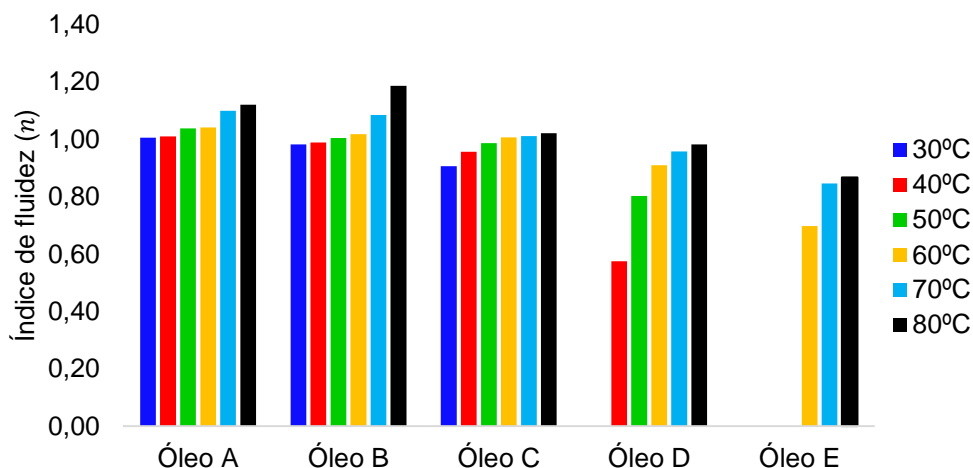


Figura 21. Índice de fluidez (n) dos Óleos A, B, C, D e E de 30 a 80°C.

Na Figura 22 é apresentado o perfil térmico da viscosidade dinâmica média dos óleos estudados, derivado da avaliação das curvas de fluxo dos óleos desidratados. A redução na viscosidade foi avaliada a cada intervalo de temperatura, permitindo identificar redução da viscosidade dinâmica devido elevação na temperatura, comportamento esperado e descrito anteriormente na secção 3.3.4. Foi observado que, para todos os óleos, a 60°C houve uma redução superior a 78% na viscosidade quando comparado aos valores iniciais (30°C). É possível observar que ocorreu uma maior redução percentual na viscosidade com a redução da densidade API.

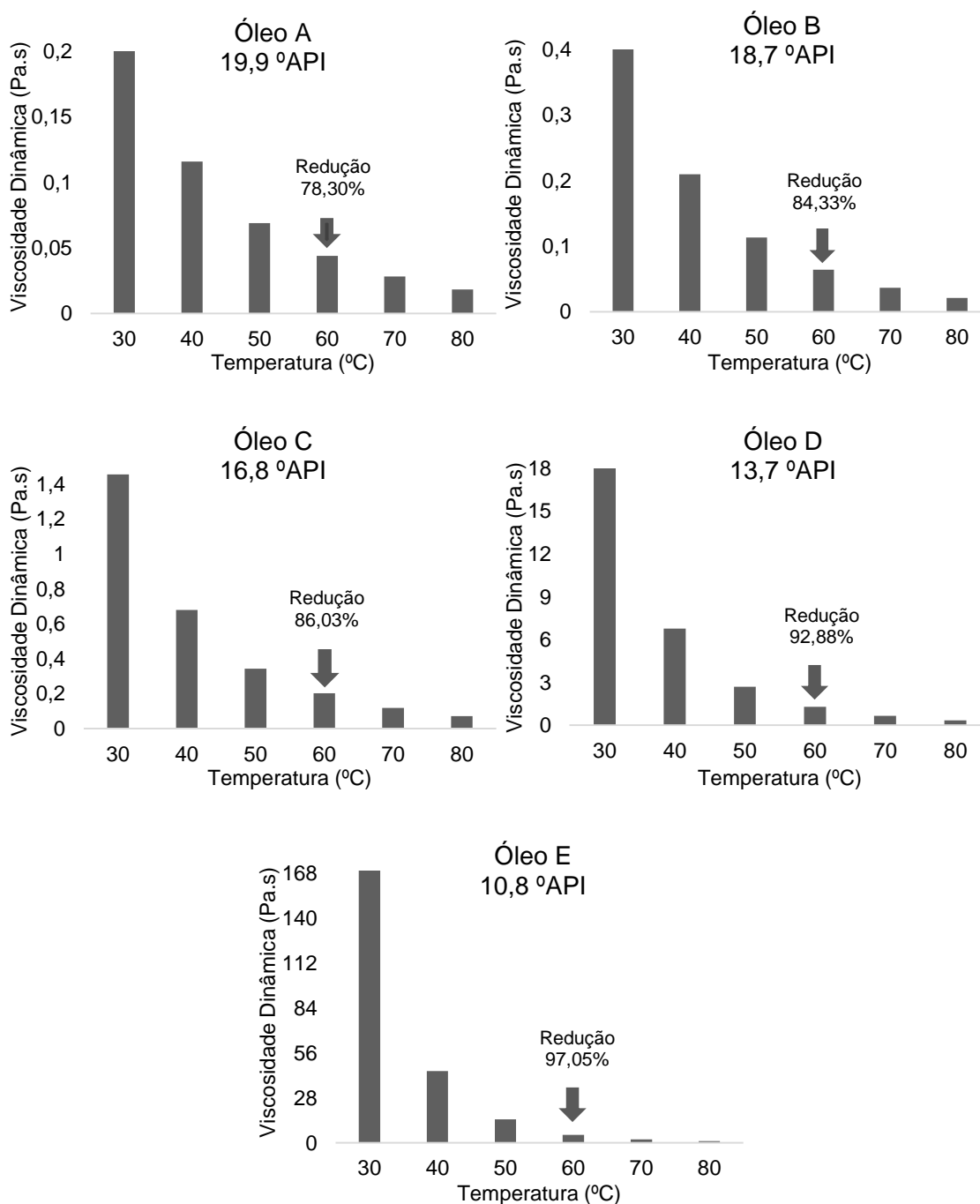


Figura 22. Perfil térmico da viscosidade dinâmica média (Pa.s) *versus* temperatura dos óleos.

Os dados permitem concluir que, para todos os óleos, o aumento na temperatura provoca um aumento no valor de n , indicando uma maior resistência do fluido ao deslocamento. Desta forma é importante avaliar a influência conjunta da temperatura e do cisalhamento na viscosidade dinâmica dos óleos. Nos óleos estudados a temperatura de 60°C combinou grande redução da viscosidade, superior a 78%, (Figura 22) com índice de fluidez próximo ou inferior a 1. Indicando que o emprego dessa temperatura seria, possivelmente, a ideal no transporte do petróleo em oleodutos.

5.6. Avaliação Reológica das emulsões

Foi avaliada a influência da quantidade de água, da concentração de sais, da temperatura e do cisalhamento no comportamento das emulsões. Tais fatores impactaram na estabilidade e viscosidade das emulsões.

Avaliação da estabilidade das emulsões de forma visual e também pela medida das curvas de fluxo, permitiu classificá-las como instáveis (com água separada da fase óleo), enquanto que as emulsões estáveis apresentaram apenas água na forma emulsionada.

A avaliação visual consistiu em verter o copo com a emulsão após cisalhamento (reologia), possibilitando a identificação visual da presença, caso ocorresse, de água não emulsionada. A Figura 23 ilustra o referido processo, nela é possível observar que, ao verter o copo com amostra é identificada água não emulsionada, caracterizando uma emulsão instável após a reologia.

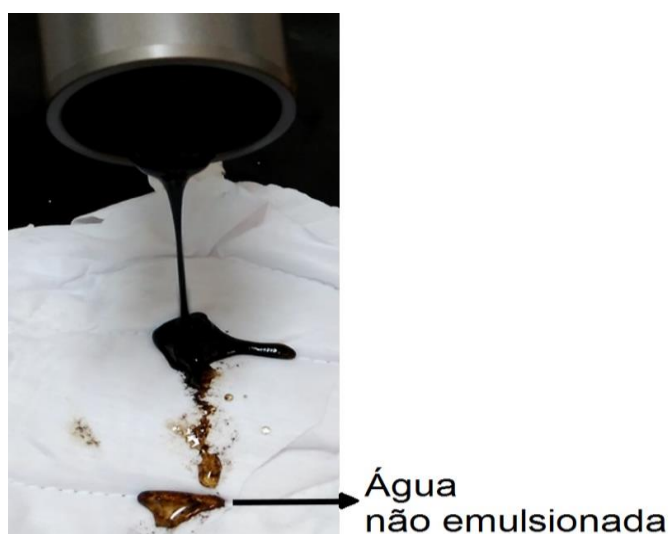


Figura 23. Copo porta-amostra vertido com emulsão instável após reologia (Óleo E com 30% m/v de água deionizada), possibilitando a identificação visual de água não emulsionada.

Na Tabela 10 é apresentada a classificação das emulsões quanto a estabilidade, resultante da avaliação visual. Os resultados permitem concluir que a maioria das emulsões preparadas foram estáveis. Todas as emulsões dos Óleos **A**, **B** e **C** foram estáveis, não sofrendo interferência dos quatro fatores testados: quantidade de água, concentração de sais, temperatura e cisalhamento. Contudo foi observado que algumas emulsões do Óleo **D** e todas do Óleo **E** apresentaram instabilidade, para esses óleos os quatro fatores listados anteriormente provocaram interferência na estabilidade.

Tabela 10. Resultado da avaliação visual das emulsões com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS). Estável (Sim) e instável (Não)

Emulsões (%m/v)	Estabilidade reológica (ER)	Emulsões (%m/v)	Estabilidade reológica (ER)	Emulsões (%m/v)	Estabilidade reológica (ER)
Óleo A		Óleo B		Óleo C	
10% AD	Sim	10% AD	Sim	10% AD	Sim
20% AD	Sim	20% AD	Sim	20% AD	Sim
30% AD	Sim	30% AD	Sim	30% AD	Sim
10% AF	Sim	40% AD	Sim	10% AF	Sim
20% AF	Sim	50% AD	Sim	20% AF	Sim
30% AF	Sim	10% AF	Sim	30% AF	Sim
40% AF	Sim	20% AF	Sim	40% AF	Sim
10% AS	Sim	30% AF	Sim	10% AS	Sim
20% AS	Sim	40% AF	Sim	20% AS	Sim
30% AS	Sim	10% AS	Sim	30% AS	Sim
		20% AS	Sim		
Óleo D		Óleo E			
10% AD	Sim	10% AD	Não		
20% AD	Não	20% AD	Não		
30% AD	Não	30% AD	Não		
40% AD	Não	10% AF	Não		
10% AF	Sim	20% AF	Não		
20% AF	Sim	30% AF	Não		
30% AF	Não	10% AS	Não		
40% AF	Não	20% AS	Não		
10% AS	Sim	30% AS	Não		
20% AS	Sim				
30% AS	Sim				

A avaliação das curvas de fluxo permitiu identificar as condições em que ocorreram a instabilidade nas emulsões. Na Figura 24 é apresentada as curvas obtidas para emulsões do Óleo **A** com água deionizada (AD). Nela é possível identificar que o perfil das curvas de fluxo é similar ao do Óleo **A** desidratado (Figura 16), apenas identificado aumento na tensão de cisalhamento, ocasionado pela elevação na viscosidade dinâmica das emulsões. Todas as emulsões dos Óleos **A**, **B** e **C** apresentaram mesmo comportamento, indicando que emulsões estáveis (Tabela 10) apresentam curvas de fluxo com perfil similar à do óleo desidratado.

A Figura 25 é composta pelas curvas de fluxo de emulsões do Óleo **D** preparadas com água deionizada (AD). É possível identificar que a emulsão de 10% m/v (AD) apresenta perfil similar ao óleo desidratado (Figura 19), apenas com aumento na tensão de cisalhamento, indicando estabilidade dessa emulsão. Entretanto, para as emulsões com 20%, 30% e 40% m/v (AD) é observada oscilação e queda na viscosidade e tensão de cisalhamento, perfil distinto das curvas de fluxo do Óleo **D** desidratado (Figura 19), característica observada para todas as emulsões instáveis (Tabela 10).

Para as emulsões instáveis os valores mensurados da viscosidade dinâmica foram inferiores ao do óleo desidratado. Tal comportamento não era esperado, visto que a formação de emulsões A/O resulta no aumento da viscosidade. O referido fenômeno pode ser explicado pela presença de água não emulsionada, cuja viscosidade é inferior à do óleo desidratado. O cisalhamento aplicado resultou na instabilidade e quebra da emulsão. A presença de um sistema heterogêneo, com líquidos de viscosidades distintas, pode ser o responsável pela oscilação observada nas curvas de fluxo de emulsões do Óleo **D**.

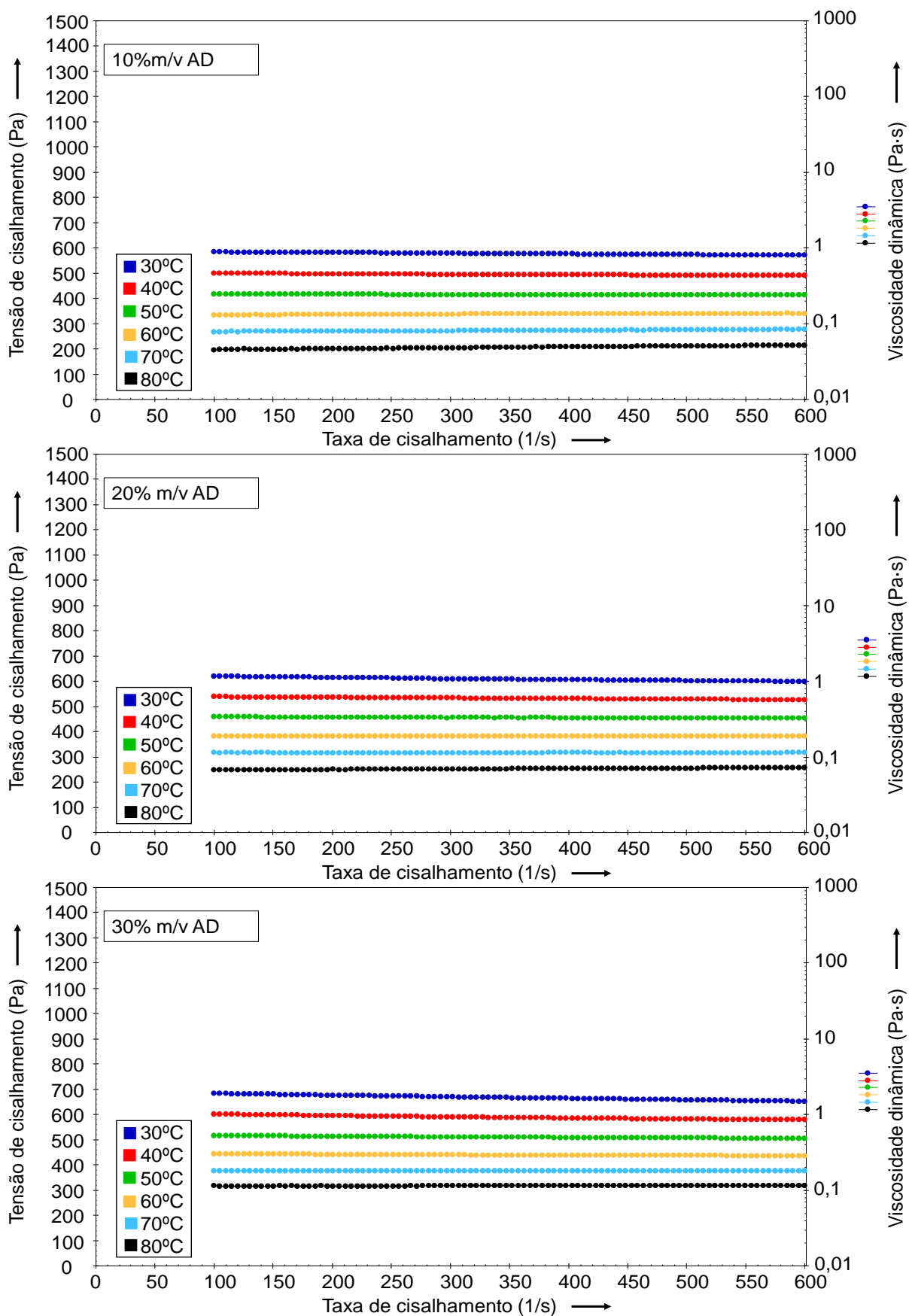
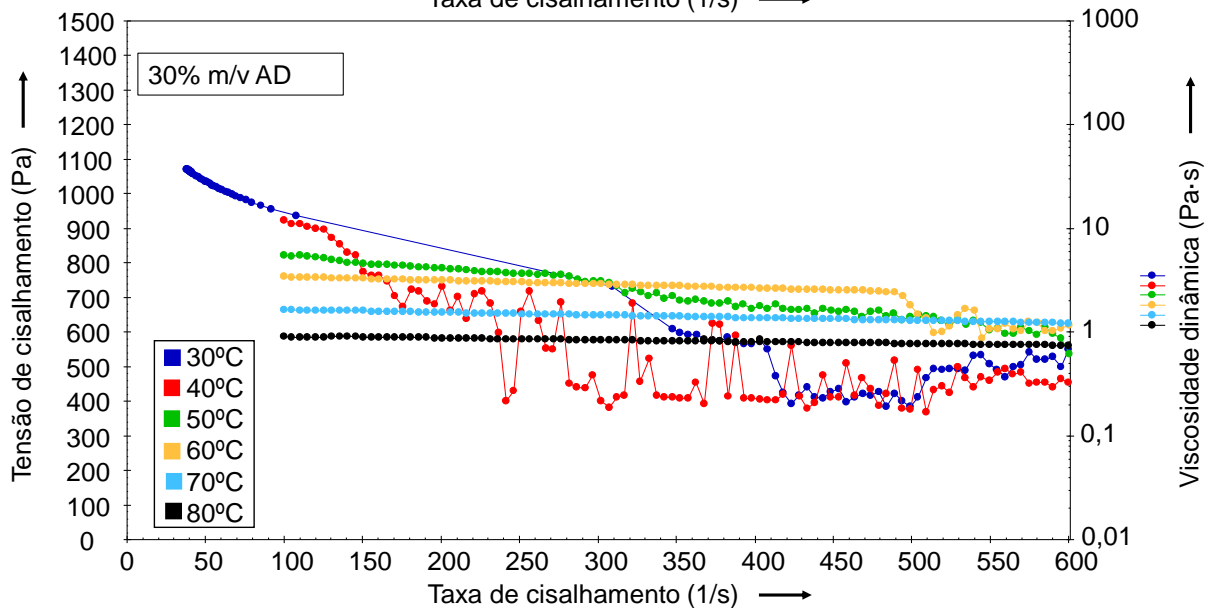
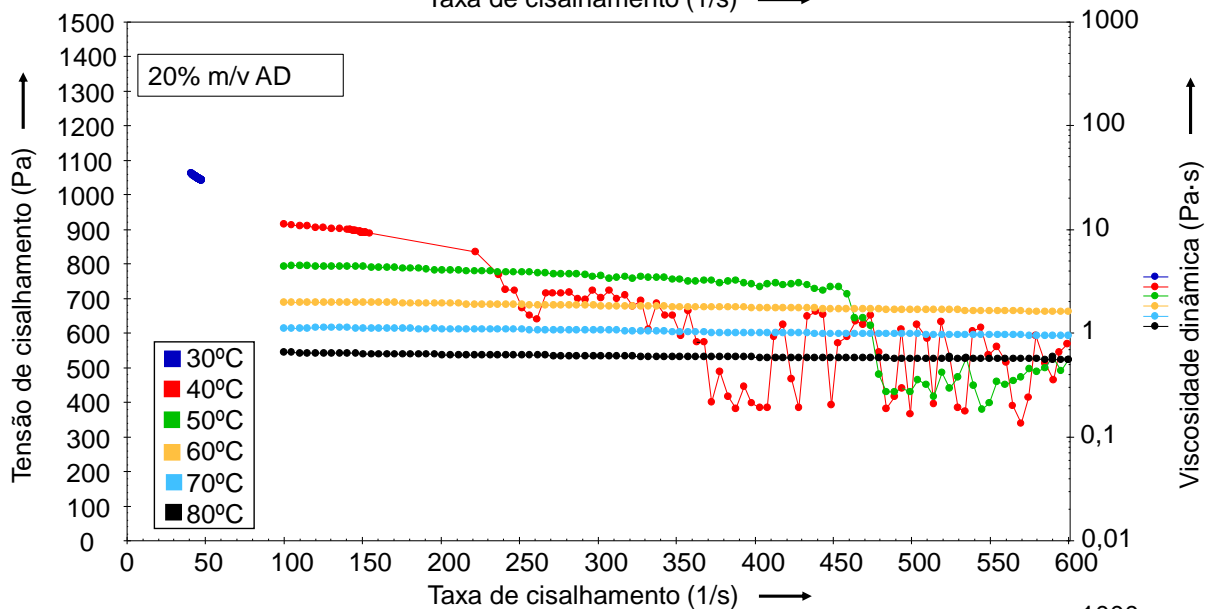
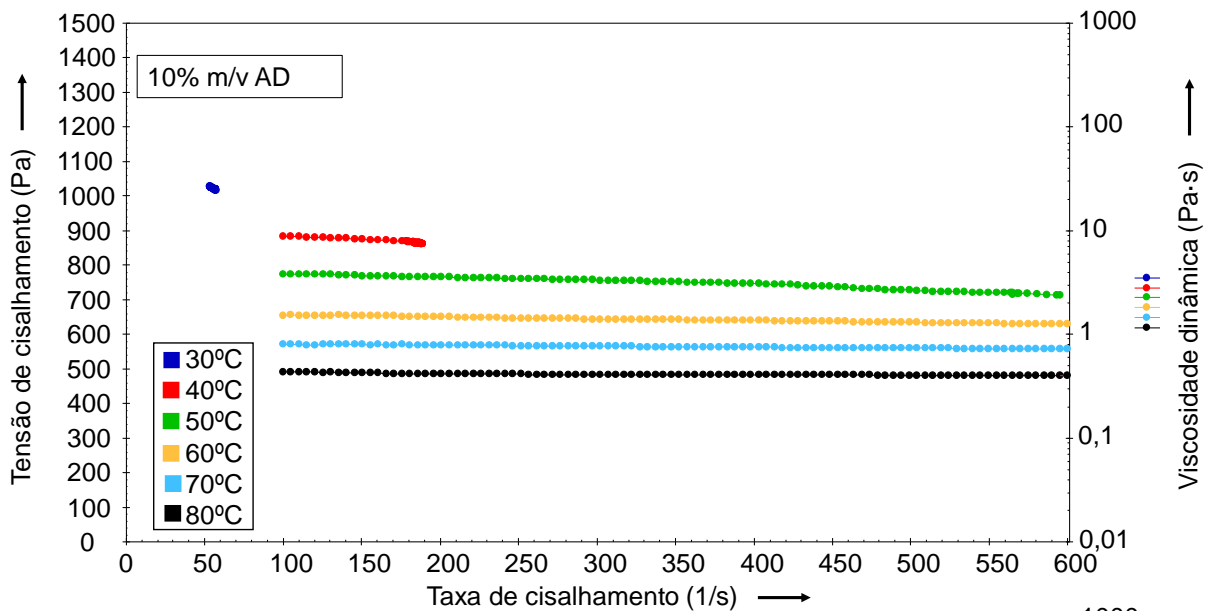


Figura 24. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), das emulsões do Óleo A, com 10%, 20% e 30% m/v de água deionizada, nas temperaturas de 30 a 80°C.



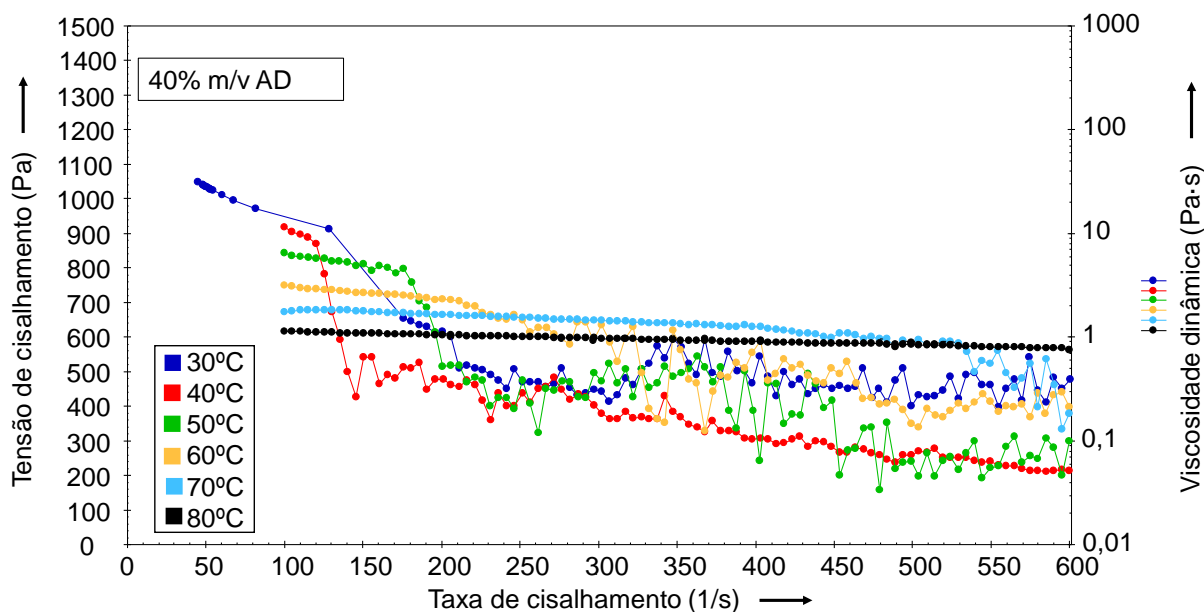
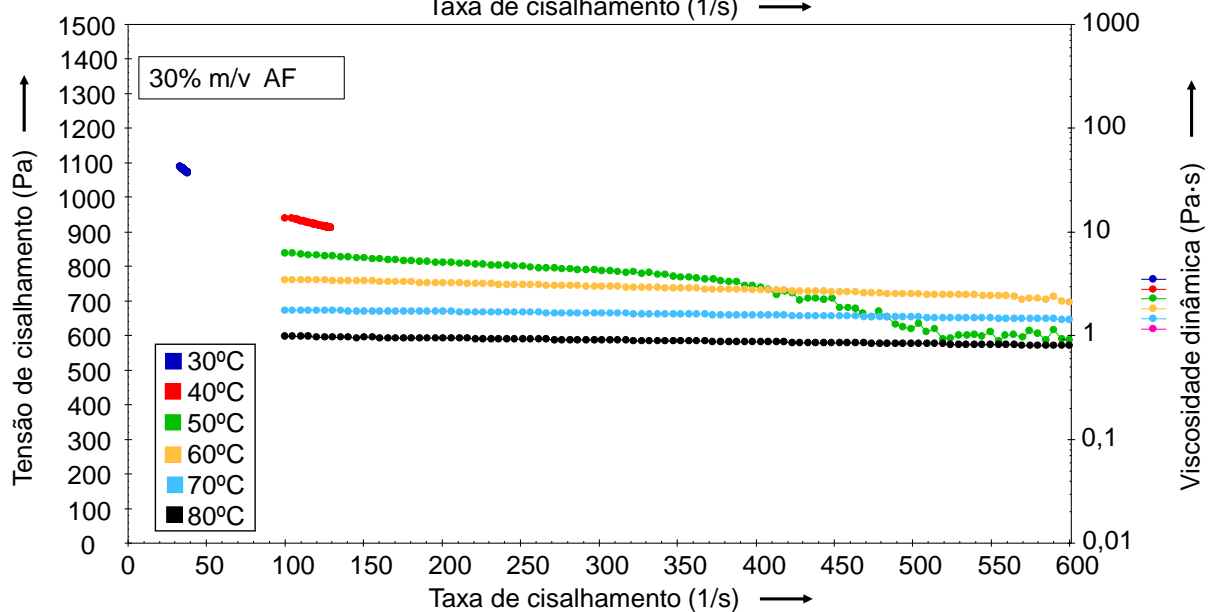
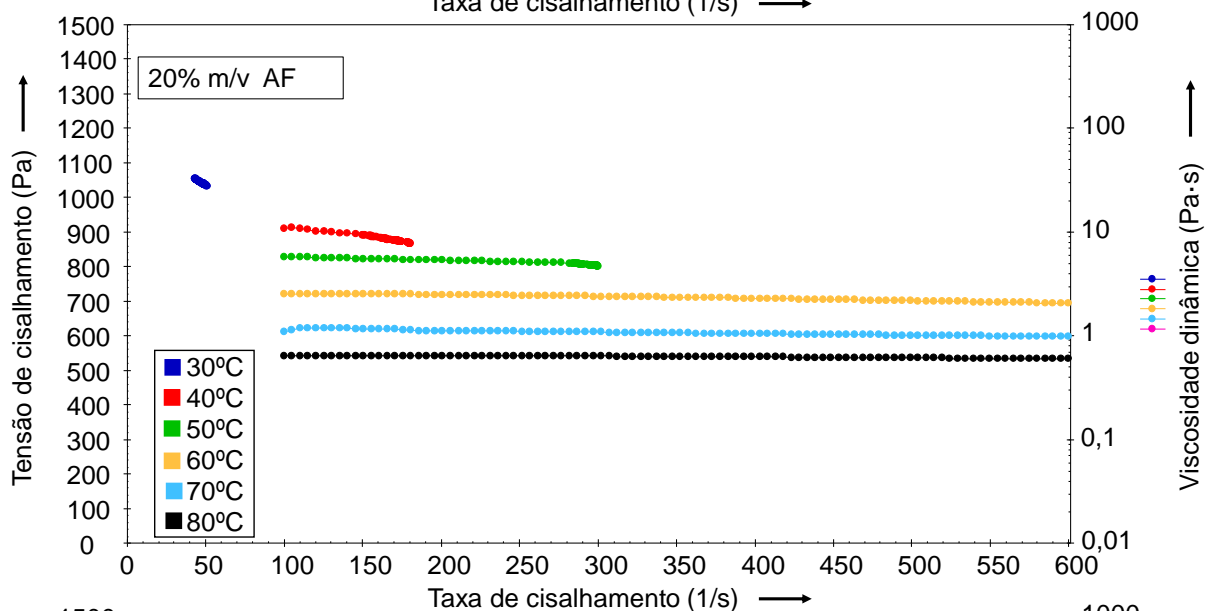
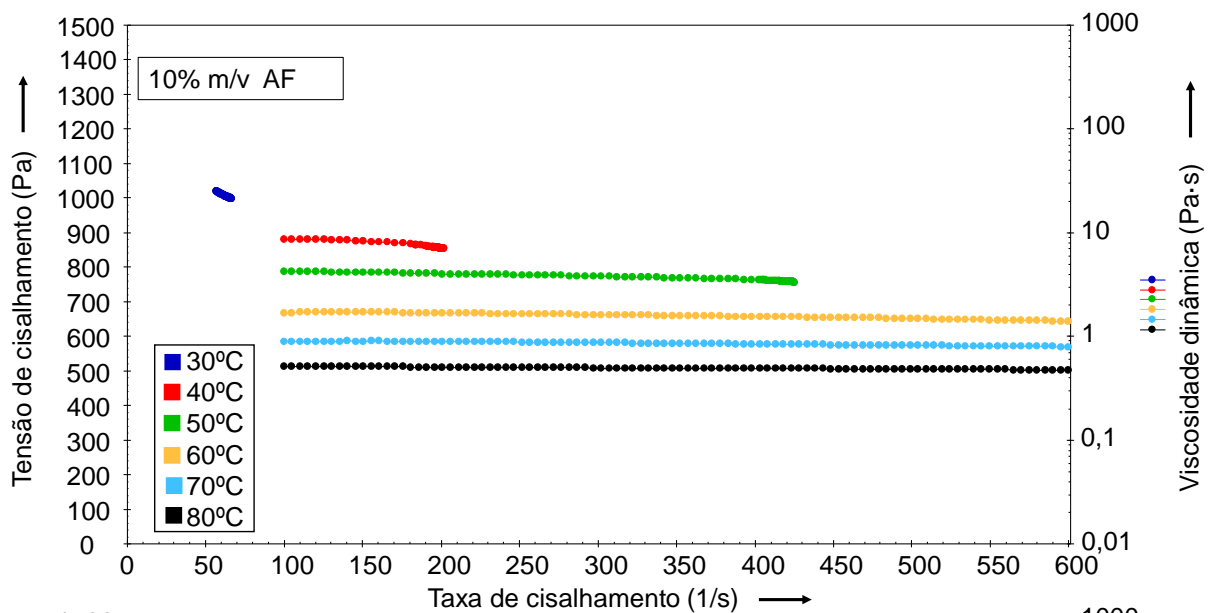


Figura 25. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) versus taxa de cisalhamento (1/s), das emulsões do Óleo **D**, com 10%, 20%, 30% e 40% m/v de água deionizada, nas temperaturas de 30 a 80°C.

A interferência da quantidade de água, temperatura, concentração de sais e do cisalhamento, na estabilidade das emulsões do Óleo **D**, pode ser identificada comparando as curvas de fluxo das emulsões com água deionizada e água de formação, respectivamente, Figuras 25 e 26.

Para emulsões do Óleo **D** com água deionizada (AD) é observada instabilidade com 20% m/v (40 e 50°C), 30% m/v (30 a 50°C) e 40% m/v (30 a 70°C). Nas emulsões com água de formação (AF), concentração 55 g.L⁻¹ de NaCl, a instabilidade é identificada com 30% m/v (50°C) e 40% m/v (30 a 70°C). Nas emulsões do Óleo **D** com água saturada com cloreto de sódio (AS), concentração 270 g.L⁻¹ de NaCl, não foi observada instabilidade, desta forma as curvas de fluxo foram similares ao óleo desidratado.

Os dados permitem concluir que, sob cisalhamento, o aumento na quantidade de água resultou na instabilidade das emulsões do Óleo **D**, visto que foi verificada acima de 10% m/v (AD) e 20% m/v (AF). De maneira oposta, o aumento na concentração de sais auxiliou na estabilidade das emulsões.



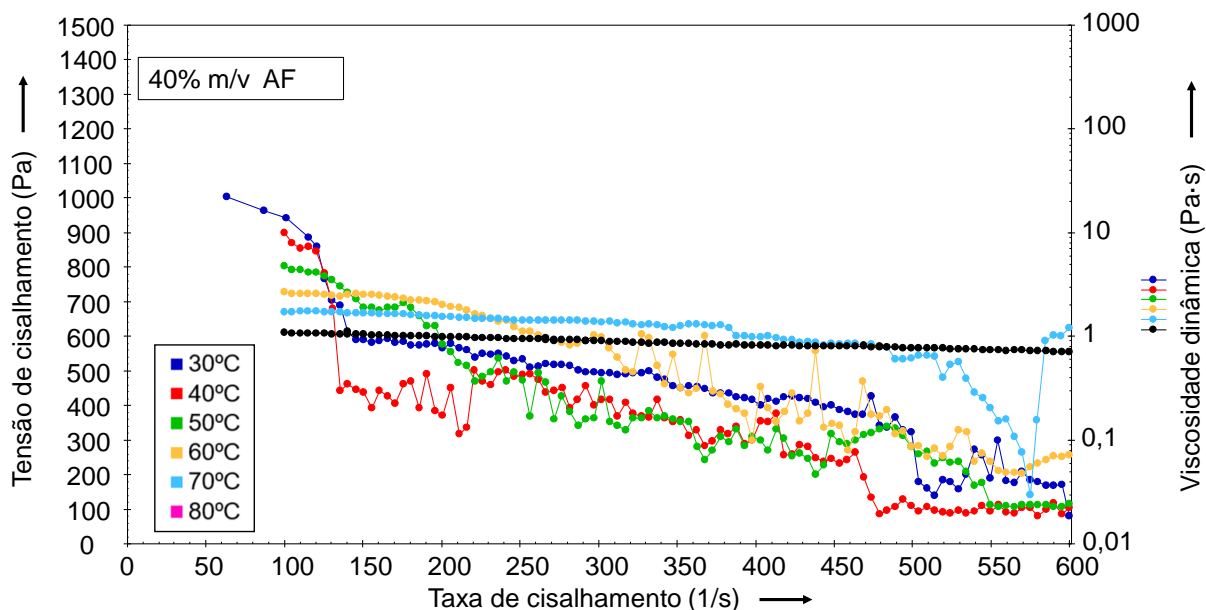


Figura 26. Curvas de fluxo, tensão de cisalhamento (Pa) *versus* taxa de cisalhamento (1/s), das emulsões do Óleo **D**, com 10%, 20%, 30% e 40% m/v de água de formação, nas temperaturas de 30 a 80°C.

O aumento na quantidade de calor resultou na alteração do comportamento das curvas de fluxo das emulsões (Figuras 25 e 26), atingindo temperatura na qual o perfil tornou-se similar à do óleo desidratado (temperatura de estabilidade). Nessas condições, as emulsões foram estáveis e visualmente não foi identificada água não emulsionada. Os resultados indicam que, o aumento na temperatura colabora para estabilidade das emulsões, minimizando os efeitos causados pelo cisalhamento e elevação na quantidade de água. A 80°C todas as emulsões do Óleo **D** foram estáveis.

Nas emulsões instáveis do Óleo **D**, o aumento da temperatura e consequente redução na viscosidade pode ter colaborado para a melhor mobilidade de resinas e asfaltenos, possibilitando maior interação com a água.

Para o óleo **E**, todas as emulsões foram instáveis sob cisalhamento, independentemente da quantidade de água, concentração de sais e temperatura. A não estabilização das emulsões do Óleo **E** pode ser relacionado a viscosidade do óleo e ao teor de resinas e de asfaltenos.

Dentre as amostras estudadas, tem-se que os Óleos **D** e **E** são os que apresentam maior viscosidade dinâmica (Tabela 7 e Figura 22). O Óleo **D** apresenta o maior teor de resinas (32,0% m/m) e terceiro maior de asfaltenos (7,5% m/m), enquanto

o Óleo **E** o menor teor de resinas (15,3% m/m) e o maior de asfaltenos (11,5% m/m). Indicando que para óleos de alta viscosidade e elevados teores de resinas e asfaltenos (Óleo **D**), o aumento na temperatura e concentração de sais pode auxiliar na estabilização das emulsões sob cisalhamento. Entretanto, tais fatores podem não apresentar mesmo efeito em óleos com alta viscosidade e elevado teor de asfaltenos, mas baixo teor de resinas (Óleo **E**).

Nas Figuras 27, 28, 29, 30 e 31 são apresentados os valores do índice de fluidez (n) e da viscosidade aparente média (η_{ap}), das emulsões dos Óleos **A**, **B**, **C**, **D** e **E**, em função da temperatura.

Nas emulsões estáveis (Tabela 10), foi observado que o valor de n foi positivo e η_{ap} superiores à dos óleos desidratados. Nessas emulsões, o índice de fluidez reduziu em função da quantidade de água e aumentou em função da temperatura, não sofrendo interferência significativa da concentração de sais.

A viscosidade aparente média sofreu aumento em função da quantidade de água e relação inversa com a temperatura. Nos Óleos **A** (Figura 27) e **C** (Figura 29), a água de formação produziu emulsões de maior viscosidade, respectivamente, 1212% e 414% superior à dos óleos desidratados. Para os Óleos **B** (Figura 28) e **D** (Figura 30), maiores valores foram observados para a água saturada com cloreto de sódio, representado aumento de, respectivamente, 460% e 125% na viscosidade.

Avaliando os resultados obtidos, observa-se que a presença de íons na água (AF e AS) proporciona uma maior elevação na viscosidade dinâmica das emulsões estáveis, quando comparado aos valores obtidos para água isenta de sais (AD). Os pares de Óleos **A|C** e **B|D**, apresentaram maior elevação percentual na viscosidade com água de formação e água saturada com cloreto de sódio, respectivamente, contudo os teores de SARA e as propriedades físico-químicas, em geral, são diferentes dentro de cada par. Possivelmente, mesmo apresentando tais características composicionais distintas, a estrutura molecular das resinas e asfaltenos podem ser similares em cada um dos pares de óleos, resultando numa mesma interação com os íons presentes na água, explicando o comportamento observado.

Foi observado que a 60°C houve redução superior a 80% na viscosidade das emulsões estáveis, nessa temperatura foi observado que a maioria das emulsões apresenta n inferior a 1. O emprego dessa temperatura pode ser a ideal no transporte em oleodutos, tendo em vista que garante boa redução na viscosidade dinâmica e um comportamento pseudoplástico para o fluido.

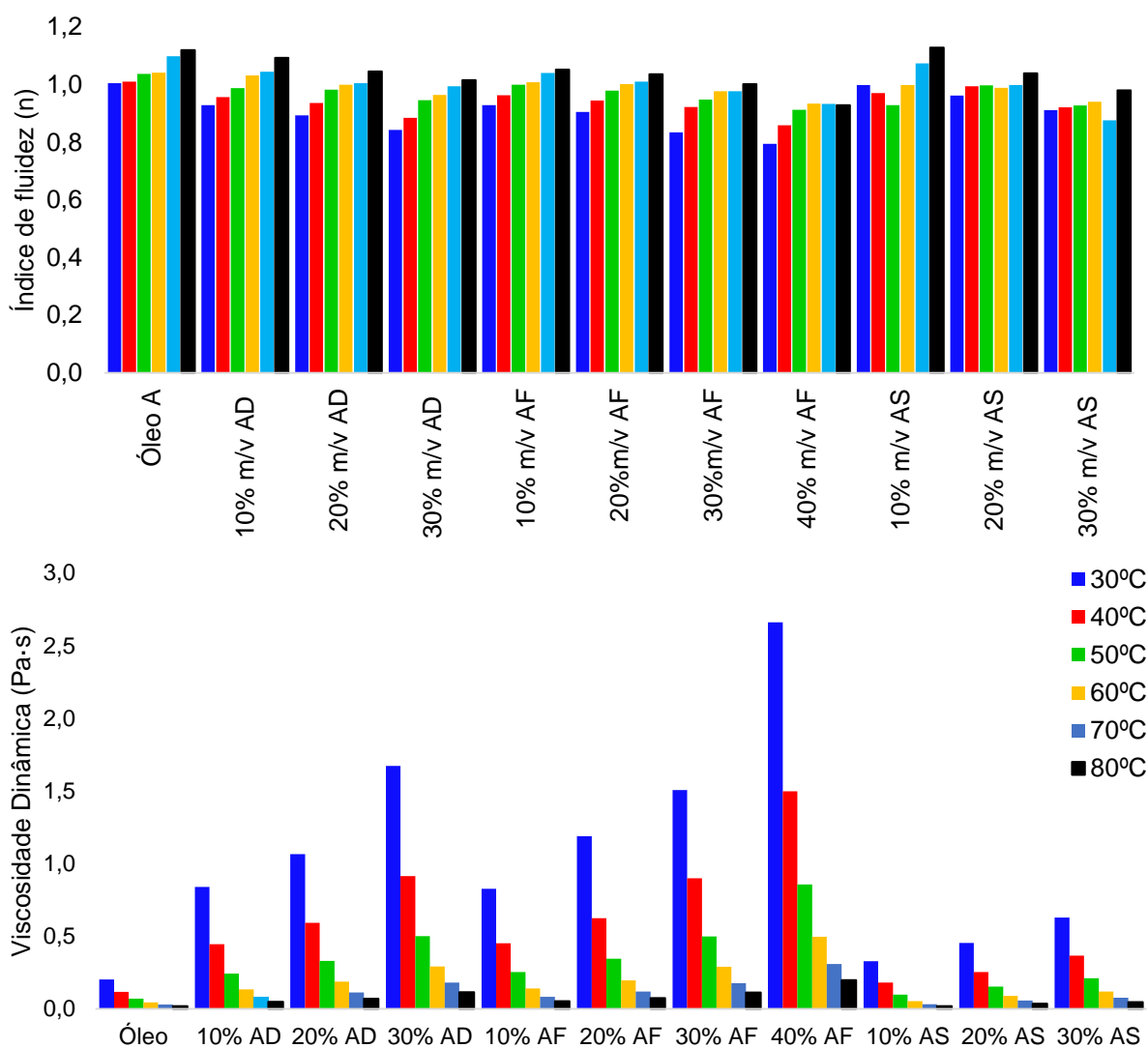


Figura 27. Índice de fluidez (n) e viscosidade aparente média (η_{ap}) das emulsões do Óleo A, de 30 a 80°C, com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).

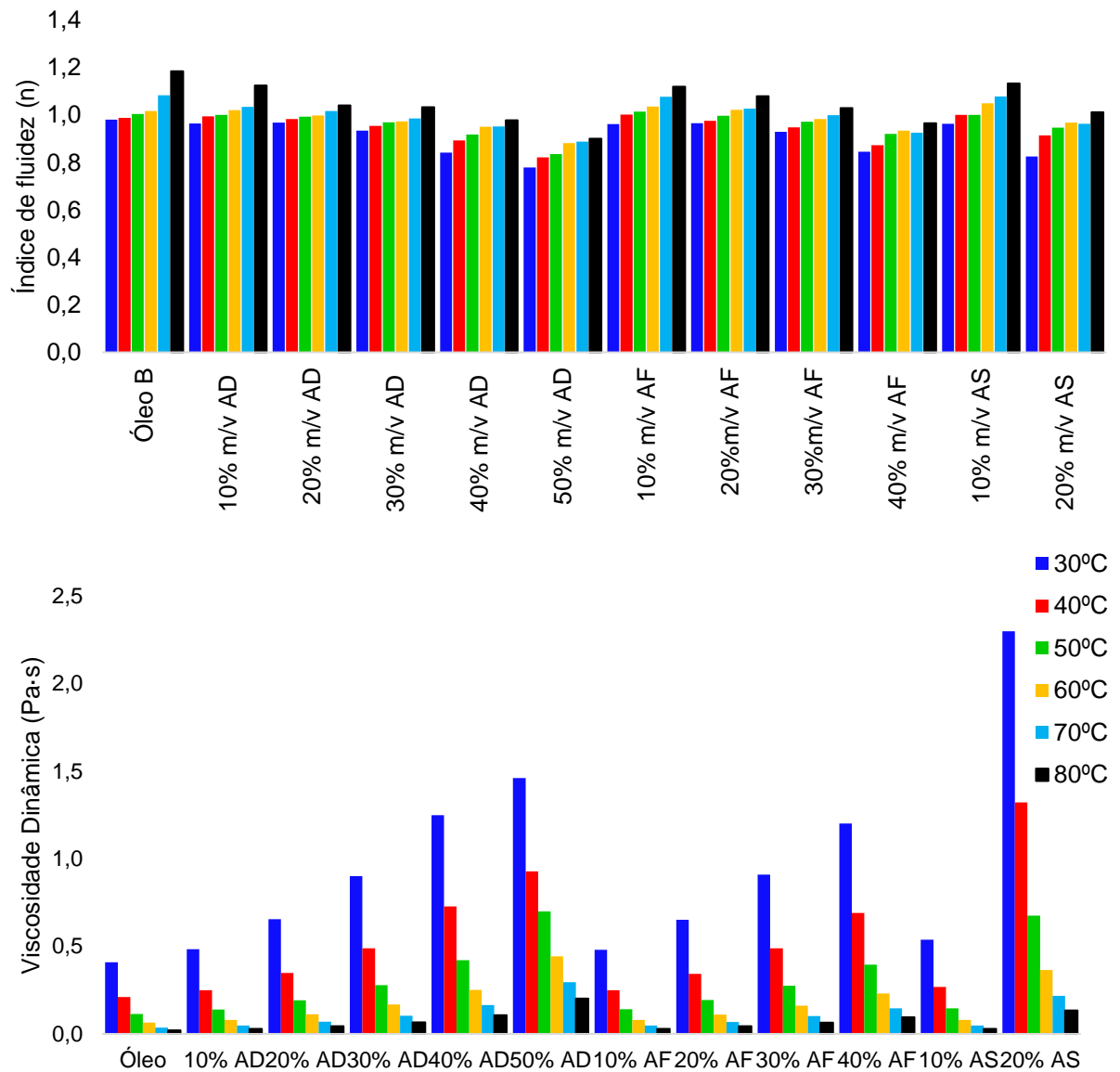


Figura 28. Índice de fluidez (n) e viscosidade aparente média (η_{ap}) das emulsões do Óleo B, de 30 a 80°C, com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).

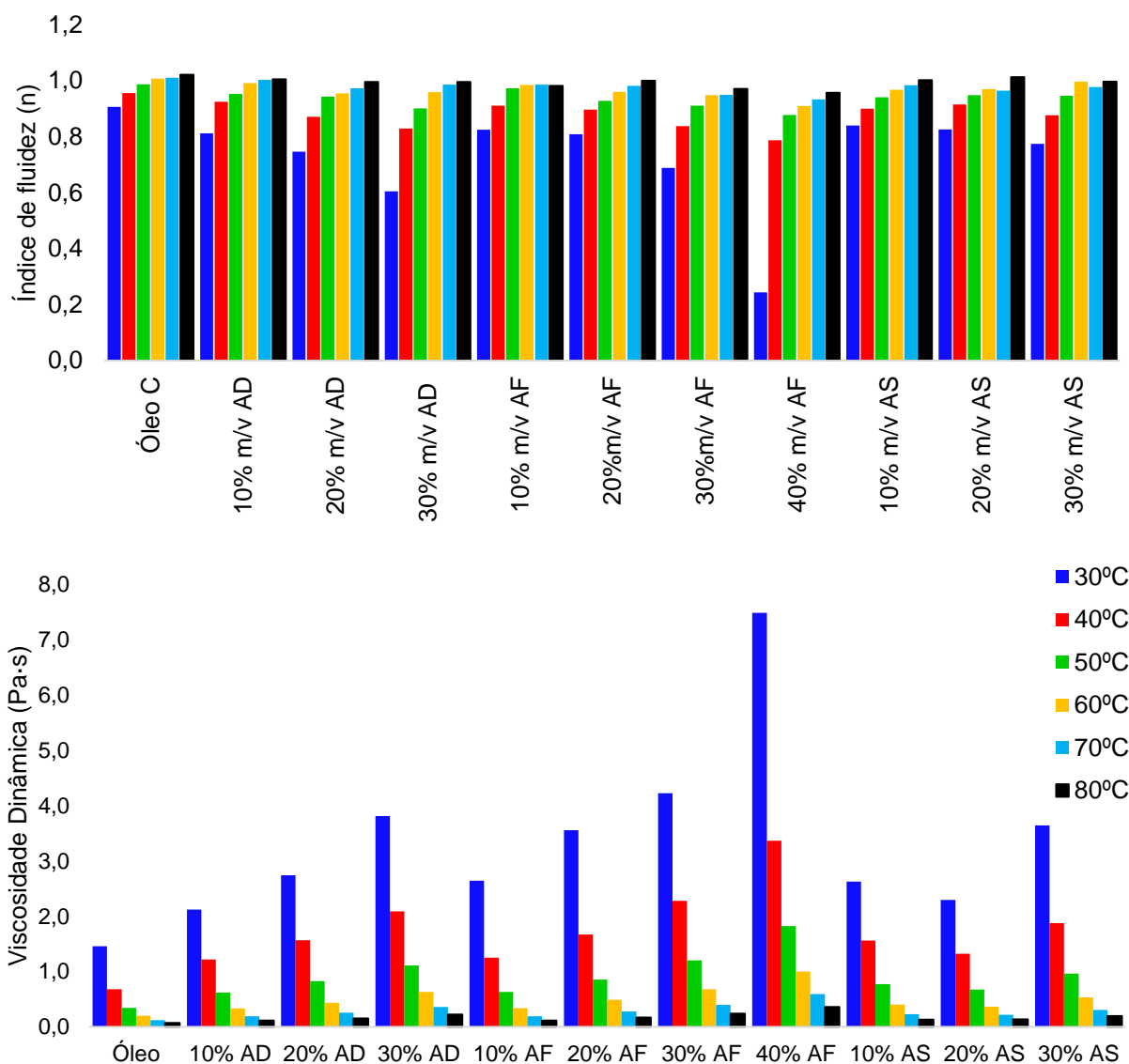


Figura 29. Índice de fluidez (n) das emulsões do Óleo C, de 30 a 80°C, preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).

Em todas as emulsões instáveis (Tabela 10), a viscosidade aparente média foi inferior à dos óleos desidratados (Figuras 30 e 31), tornando-se superior ao atingir a temperatura de estabilidade. Na maioria delas foi observado que n assumiu valores negativos, tornando-se positiva na temperatura de estabilidade da emulsão. Tal comportamento, não foi observado para as emulsões do Óleo E (Figura 31) com 10% m/v (AD, AF e AS) e 20% m/v (AD), cujo valor de n foi maior que zero, porém instável.

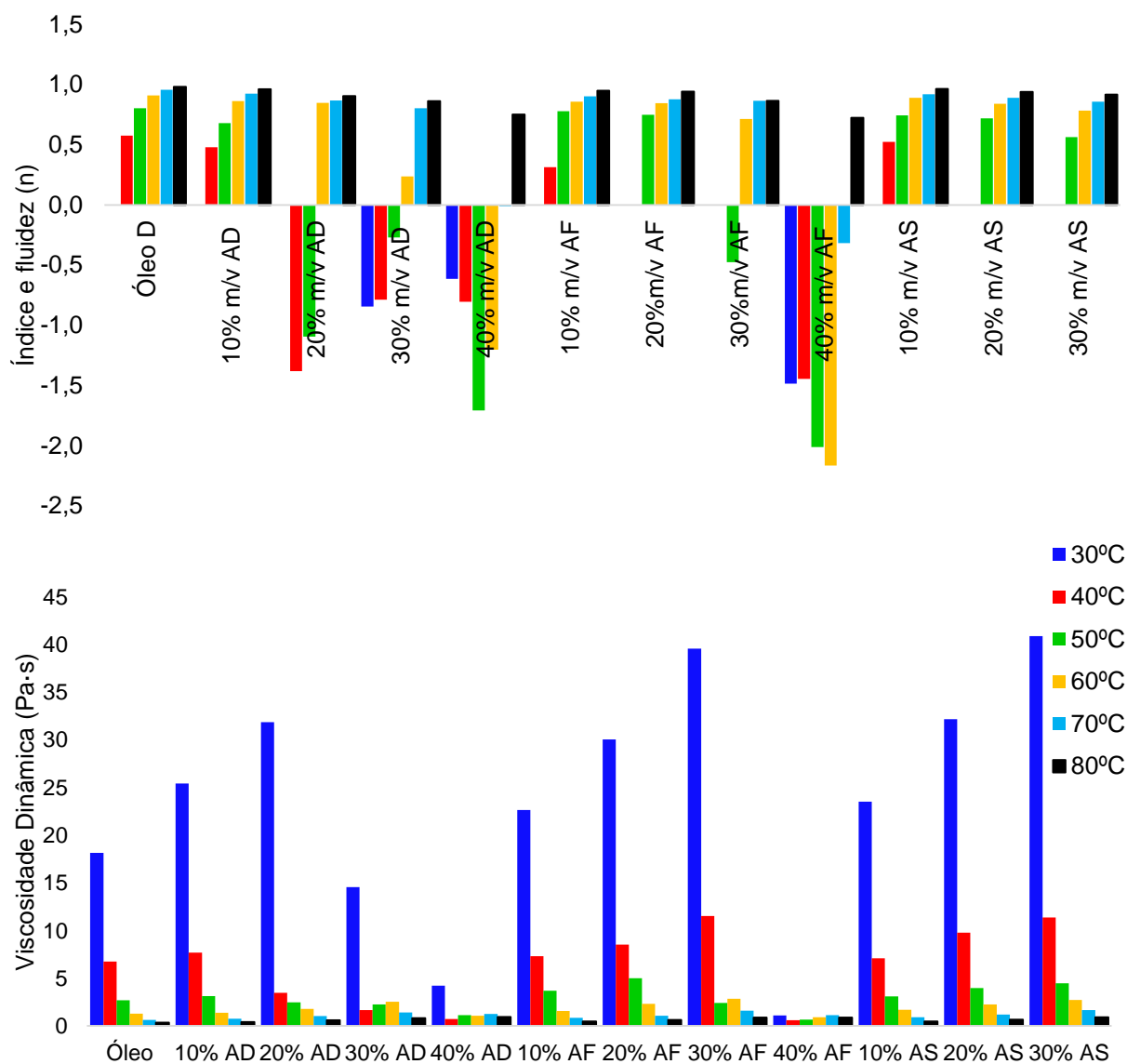


Figura 30. Índice de fluidez (n) das emulsões do Óleo D, de 30 a 80°C, preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).

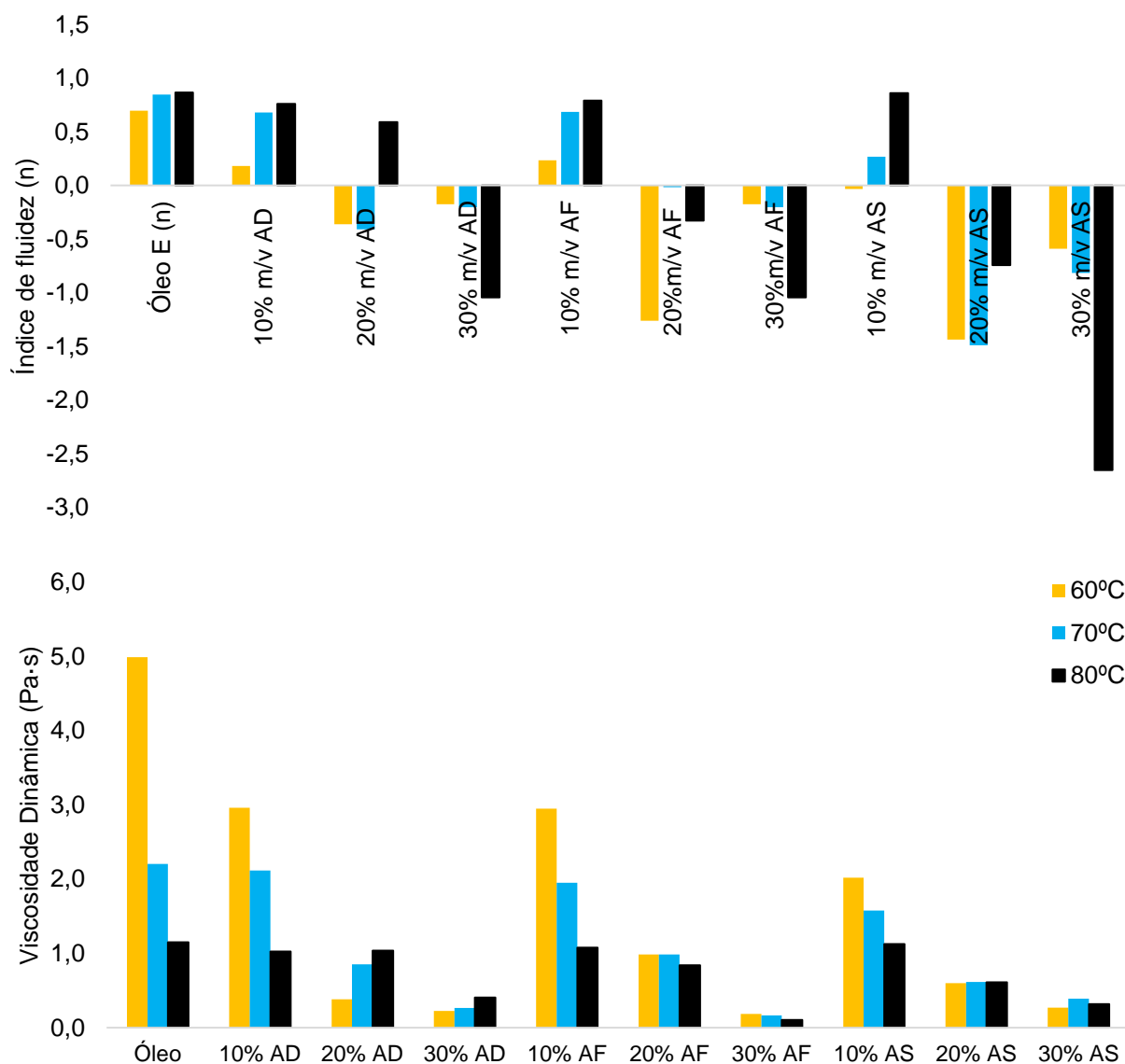


Figura 31. Índice de fluidez (n) das emulsões do Óleo E, de 30 a 80°C, preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) e água saturada com cloreto de sódio (AS).

A determinação do índice de fluidez, pode ser uma alternativa na predição do comportamento das emulsões quanto a estabilidade, em conjunto com a viscosidade aparente. Todas as emulsões estáveis apresentaram η_{ap} superior à do óleo desidratado e $n > 0$. Nas emulsões instáveis η_{ap} foi inferior à do óleo, em sua maioria $n < 0$.

A avaliação da composição química em termos de SARA dos óleos também pode ser empregada para prever a estabilidade das emulsões. Os Óleos A, D e E (Grupo 1), cuja razão A/R, A/S e A/Ar é maior que 0,2 e NAT menor que 1,3 mgKOH·g⁻¹, apresentaram algum tipo de instabilidade. O óleo de menor viscosidade (Óleo A)

formou emulsões instáveis sob ação gravitacional, quando empregada água de elevada concentração salina (AS), mas estáveis sob cisalhamento. Para óleos de maior viscosidade (Óleos **D** e **E**), a estabilidade foi mantida sob ação gravitacional, porém instáveis sob cisalhamento. Nos Óleos **B** e **C** (Grupo 2), razão A/R, A/S e A/Ar igual ou menor que 0,1 e NAT maior que $1,8 \text{ mgKOH}\cdot\text{g}^{-1}$, foi observada somente a formação de emulsões estáveis, não sendo afetada por nenhum dos fatores avaliados.

6. CONCLUSÃO

A previsão do aumento da população mundial, da demanda por fontes energéticas e a existência de significativas reservas de óleos pesados indicam a necessidade da maior exploração desse recurso. A formação de emulsões água em óleo (A/O) durante a produção e transporte do petróleo é esperada, em especial para os óleos pesados, devido ao elevado teor de resinas e asfaltenos.

O presente trabalho apresenta um estudo reológico das emulsões A/O de petróleos pesados, no qual é avaliado a influência da quantidade de água, concentração de sais, temperatura e cisalhamento no comportamento das emulsões A/O e sua relação com a composição química do petróleo em termos de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

No estudo é observado que os óleos pesados, em geral, formam emulsões A/O estáveis e com significativa quantidade de água emulsionada, de até 50% m/v. A avaliação por microscopia ótica mostra que em todas as emulsões preparadas apresentam aspecto homogêneo e com diâmetro médio de gota entre 1 e 10 μ m.

A avaliação reológica permite identificar que para as emulsões estáveis houve aumento de até 1212% na viscosidade, derivado do aumento da fase aquosa e da influência da concentração de sais. A elevação na temperatura minimiza tal efeito, sendo que a 60°C é observada redução superior a 80% na viscosidade das emulsões. Para as emulsões instáveis é identificada redução na viscosidade ocasionada pela presença de água não emulsionada. Na maioria dessas emulsões, o aumento da concentração de sais e da temperatura provoca aumento da estabilidade.

A determinação do índice de fluxo (n), permite observar que todas as emulsões estáveis sob cisalhamento apresentam valor de n sempre positivo. Nessas emulsões, aumento na quantidade de água emulsionada resulta na diminuição do índice de fluidez com efeito contrário em relação a temperatura, enquanto que a mudança na concentração de sais não resulta em alteração significativa no índice de fluxo. Na maioria das emulsões instáveis é observado que o valor de n assume valores negativos.

Os ensaios realizados permitem identificar as condições de estabilidade das emulsões, o qual apresentam influência da composição em termos de SARA. No estudo, os óleos de maior acidez e razão asfalteno/resina, aromático/saturado e asfalteno/aromático menor ou igual a 0,1 formam emulsões estáveis em todas as condições estudadas. Enquanto que os óleos de menor acidez e com razão asfalteno/resina, aromático/saturado e asfalteno/aromático superior a 0,2 resultam em emulsões que apresentaram alguma instabilidade.

7. TRABALHOS FUTUROS

- Estudar a influência das emulsões na corrosão de oleodutos e tanques de petróleo, avaliando a interferência da concentração de sais, temperatura, pressão e volume de fase aquosa emulsionada;
- Avaliar a influência conjunta da pressão, temperatura e cisalhamento no comportamento das emulsões;
- Estudar as estruturas químicas dos asfaltenos e sua relação com composição do óleo e interferência no comportamento das emulsões;
- Avaliar a influência da adição de asfaltenos ao petróleo (dopagem), empregando asfaltenos derivados do mesmo óleo e de óleos distintos, permitindo analisar a interferência da quantidade e tipo de asfaltenos no comportamento dos óleos e suas emulsões;
- Estudar a estabilidade das emulsões e sua correlação com o espectro de infravermelho;
- Estudar a distribuição do tamanho de gota (DTG) das emulsões por difração a laser;
- Estudar a influência de cátions bivalentes e trivalentes no comportamento reológico das emulsões;
- Avaliar a influência da força iônica da água emulsionada no comportamento reológico das emulsões.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. UNITED NATIONS. **World Population Prospect: The 2012 Revision**. New York: 2012.
2. BRASIL.. Projeção da população do Brasil e das unidades da Federação. **Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**. Disponível em: <<http://www.ibge.gov.br/apps/populacao/projecao>>. Acesso em: 22 mar. 2016.
3. BRASIL. **Anuário Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis: 2014**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro. 2014.
4. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. **Special Report: World Energy Investment Outlook**. Paris. 2013.
5. BRASIL. **Balanco Energético Nacional 2014**. Ministério de Minas e Energia. Empresa de Pesquisa Energética. Rio de Janeiro. 2014.
6. BRASIL. **Estudo Temático: Tendências de Longo Prazo no Cenário Energético Mundial: Agência Internacional de Energia: WEO 2013**. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Rio de Janeiro. 2014.
7. SANTOS, R. G. et al. An Overview of Heavy Oil Properties and Its Recovery and Transportation Methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, p. 571-590, 2014.
8. TREVISAN, O. V.; FRANÇA, F. A. Elements of a Heavy oil Technology Development Program. **Terra**, v. 6, n. 1, p. 21-29, 2009.
9. BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/portarias_anp//nxt/gateway.dll?>](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/portarias_anp//nxt/gateway.dll?). Acesso em: 07 abr. 2016.
10. BRASIL. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp/2395-boletim-mensal-da-producao-de-petroleo-e-gas-natural>>. Acesso em: 31 de janeiro de 2017.
11. SHIGEMOTO, N.; AL-MAAMARI, R. S.; JIBRIL, B. A. A study of the effect of gas condensate on the viscosity and storage stability of Omani heavy crude oil. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2504-2508, 2006.
12. MARTÍNEZ-PALOU, R. et al. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 75, p. 274-282, 2011.

13. JÚNIOR, C. S. S. **Comportamento Reológico das Dispersões Aquosas em Óleos Leves e Pesados**. 5º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás. Rio de Janeiro. 2009.
14. OLIVEIRA, C. B. Z. **Reologia de Petróleos e suas Emulsões do Tipo A/O**. Dissertação de Mestrado. Universidade Tiradentes. Aracajú. 2010.
15. BASSANE, J. F. P. et al. Study of the Effect of Temperature and Gas Condensate Addition on the Viscosity of Heavy Oil. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 142, p. 163-169, 2016.
16. SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2002.
17. TOZZI, F. C. et al. Improving the Physicochemical Properties of Brazilian Onshore and Offshore Crude oils Using the Production of Blends. **Fuel**, v. 159, p. 607-613, 2015.
18. ATTA, A. M.; ALLOHEDAN, H. A.; EL-HAMADY, G. A. Dewatering of petroleum crude oil emulsions using modified Schiff base polymeric surfactants. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 122, p. 719-728, 2014.
19. BECKER, J. R. **Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes**. Tulsa: PennWell Publishing Company, 1997.
20. THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2001.
21. SAD, C. M. S. **Desenvolvimento de Metodologia de Extração de Cloretos em Petróleos por Aplicação Indireta de Ultrassom**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2013.
22. FARAH, M. A. **Petróleo e seus Derivados**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
23. MEYER, R. F.; ATANNASI, E. D.; FREEMAN, P. A. **Heavy oil and Natural Bitumen Resources in Geological Basins of the World: U.S. Geological Survey Open-File Report 2007**. U.S. Geological Survey. Reston. 2007.
24. ALOMAIR, O. et al. Heavy Oil Viscosity and Density Prediction at Normal and Elevated Temperatures. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 6, p. 253-263, 2015.
25. INTERNATIONAL ENERGY AGENCY. IEA. Disponível em: <[tp://www.iea.org/countries/nonmembercountries/](http://www.iea.org/countries/nonmembercountries/)>. Acesso em: 25 abr. 2016.
26. MCCARTHY, K. et al. Basic Petroleum Geochemistry for Source Rock Evaluation. **Oilfield Review**, v. 23, p. 32-43, 2011.

27. AZEVEDO, D. A.; SILVA, T. F.; SILVA, D. B. Avaliação Geoquímica de Biomarcadores Ocluídos em Estruturas Asfálticas. **Química Nova**, v. 32, p. 1770-1776, 2009.
28. CRUZ, G. F.; MARSAIOLI, A. J. Processos Naturais de Biodegradação do Petróleo em Reservatórios. **Química Nova**, v. 35, p. 1628-1634, 2012.
29. SJOBLOM, 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.
30. SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005.
31. BORGES, B. Natural Surfactants from Venezuelan Extra Heavy Crude Oil - Study of Interfacial and Structural Properties. In: BORGES, B. **Crude Oil Emulsions - Composition Stability and Characterization**. Rijeka: InTech, 2012. Cap. 4.
32. SALAGER, J. L. **Teoria das Emulsões e sua aplicação na Indústria do Petróleo**. Petrobras: CENPES. Rio de Janeiro. 1986.
33. ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S. **Engenharia de Reservatórios de Petróleo**. Rio de Janeiro: Interciência, 2006.
34. MANNING, F. S.; THOMPSON, R. E. **Oilfield Processing Crude Oil**. Oklahoma: Penn Well Publishing Company, v. 2, 1995.
35. ALBOUDWAREJ, H. et al. La Importancia del Petróleo Pesado. **Oilfield Review**, v. 18, p. 38-59, out. 2006.
36. SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 41, p. 3389-3404, 2002.
37. NAVARRO, L. et al. Separación y caracterización de resinas y asfaltenos provenientes del crudo castilla. Evaluación de su interacción molecular. **Revistas Científicas de América Latina y el Caribe, España y Portugal**, v. 2, p. 53-67, Dezembro 2004.
38. FINGAS, M. F. Water-in-Oil Emulsions: Formation and Prediction. **Journal of Petroleum Science Research**, v. 3, p. 38-49, 2014.
39. ABDURAHMAN, H.; ROSLI, M. Y. Stability Investigation of Water-in-Crude Oil Emulsions. **Journal of Applied Sciences**, v. 6, n. 14, p. 2895-2900, 2006.
40. PERAZZO, A.; PREZIOSI, V.; GUIDO, S. Phase inversion emulsification Current understanding and applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 222, p. 581-599, 2015.

41. BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. 1. ed. Nova Iorque: Elsevier, 1989.
42. SCHRAMM, G. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. São Paulo: Altiber, 2006.
43. RAWLE, A. The importance of particle size to the coating industry Part I: Particle size measurement. **Advances in colour science and technology**, v. 5, p. 1-12, 2002.
44. ASTM D5854. **Standard Practice for Mixing and Handling of Liquid of Petroleum and petroleum products**. ASTM International. West Conshohocke. 2002 (Reapproved 2005).
45. ASTM D4377. **Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration**. ASTM International. West Conshohocken. 2000 (Reapproved 2011).
46. SAD, C. M. S. et al. New Methodology for Heavy Oil Desalination. **Fuel**, v. 150, p. 705-710, 2015.
47. BARBOSA, L. L. et al. Time-Domain Proton Nuclear Magnetic Resonance and Chemometrics for Identification and Classification of Brazilian Petroleum. **Energy Fuels**, v. 27, p. 6560-6566, 2013.
48. ISO12185:1996. **Crude Petroleum and Petroleum Products-Determination of Density-Oscillating U-tube Method**. International Organization for Standardization (ISO). Geneva. 1996.
49. ASTM D1250. **Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables**. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2013.
50. ASTM D664. **Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration**. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2011.
51. ASTM D6470. **Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method)**. ASTM International. West Conshohocken, PA. 1999 (Reapproved 2015).
52. MORIGAKI, M. K. et al. Salinidade em Petróleo Bruto: Otimização de Metodologia e Proposta de um Novo Método para Extração de Sais em Petróleo. **Química Nova**, v. 33, p. 607-612, 2010.
53. ASTM D6560. **Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products**. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012.
54. ASTM D2549. **Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography**. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2002 (Reapproved 2012).

55. ASTM D5863. **Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry**. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2016.
56. SILVA, M. **Estudo Da Estabilidade E Homogeneidade Das Emulsões Água Em Óleo De Um Petróleo Pesado**. Monografia. Universidade Federal do Espírito Santo. Vitória. 2015.
57. NIKON. NIS-ELEMENTS D VERSÃO 3.2. **NIS-Elements Advanced Research**. Laboratory Imaging. CD-ROM.
58. ANTON PAAR. RHEOPLUS VERSÃO 2.66. **Rheoplus Software**. Anton Paar Germany. CD-ROM.
59. FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 333, p. 67-81, 2008.