

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Utilização de tensoativos tratamento eletrostático de emulsões água-petróleo

Sara Raquel Gomes de Sousa

Itajubá-MG, 2 de Agosto de 2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Sara Raquel Gomes de Sousa

Utilização de tensoativos tratamento eletrostático de emulsões água-petróleo

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos
para obtenção do Título de Mestre em Ciências em
Materiais para Engenharia.**

Área de concentração: Não-Metals

**Orientador: Prof. Dr. Antonio José Faria Bombard
Co-orientador: Prof. Marcos Aurélio de Souza**

Itajubá-MG, 2 de Agosto de 2015

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
MATERIAIS PARA ENGENHARIA**

Sara Raquel Gomes de Sousa

**Utilização de tensoativos tratamento
eletrostático de emulsões água-petróleo**

Dissertação aprovada por banca examinadora em 24 de Julho de 2015, conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia*.

Banca examinadora

Prof. Dr. Antônio José Faria Bombard (Orientador-UNIFEI)

Prof. Dr. Marcio Nele de Souza (UFRJ)

Prof. Dr. José Luiz Gonçalves (UNIFEI/ANP)

Profa. Dra. Maria Elena Leyva Gonzàlez(UNIFEI)

Itajubá-MG, 2 de Agosto de 2015

Agradecimentos

O caminho percorrido a cada passo podemos perceber que o período necessário para realização desse trabalho foi de grande importância, pois foram agregados valores ao longo de minha formação. Assim como as pessoas presentes para que isso ocorresse, dessa forma gostaria de agradecer:

Primeiramente a Deus e minha família,

Ao meu orientador e co-orientador, por toda ajuda no trabalho. Sendo ela estrutural, motivacional e explicativa.

Aos colaboradores do programa PRH16 da UNIFEI, representados por: Prof. Dr. José Luiz Gonçalves e Prof. Dr. Jamil Haddad ambos do EXCEN,

A ANP (Agência Nacional do Petróleo) pelo financiamento,

E aos meus amigos do programa.

Resumo

Na indústria do petróleo a água pode causar diversos problemas operacionais, aumentando o custo de produção do óleo. Ela chega nos equipamentos em forma de emulsões sendo o tipo mais comum água-óleo. Existem diversos métodos físicos e/ou químicos para o tratamento deste tipo de emulsão, como a inclusão de tensoativos e a aplicação de agentes físicos externos como campo elétrico.

O presente trabalho pretende estudar o efeito conjunto da aplicação de alguns tensoativos para auxiliar o tratamento eletrostático de um óleo pesado. Os aditivos utilizados para isso foram: Brij S2, Brij C20, Arlacel e PVA-540. Medindo a viscosidade em função do tempo antes e depois das amostras preparadas serem submetidas ao campo elétrico AC 60Hz senoidal ($50V/mm$ ou $100V/mm$).

Para as amostras preparadas a que apresentou maior redução de viscosidade foi a emulsão com Brij C20, mesmo após aplicação do campo elétrico, apresentando uma redução de 11,7%. Para um decréscimo de viscosidade aplicação de campo elétrico recomenda-se o Brij S2, por apresentar uma redução de 12%. O tensoativo com propriedade de formação de cristal líquido (Arlacel) não é viável em nenhuma das duas formas. A utilização do PVA-540 pode ser favorável se a emulsão formada não for submetida a campo elétrico, pois o mesmo poderia ser utilizado também como aditivo para recuperação secundária.

Palavras-chave: Petróleo, emulsão A/O, surfactantes, campo elétrico AC, água, viscosidade.

Abstract

In the petroleum industry, water can cause many operational problems, increasing the cost of oil production. It comes in the form of emulsions in equipment, the most common being water-oil. There are several physical methods and/or chemicals to treat this type of emulsion as the inclusion of surfactants and the application of external physical agents such as an electrical field.

This paper aims to study the combined effect of the application of some surfactants to aid the electrostatic treatment of a heavy oil. The additives used for this were Brij S2, Brij C20, PVA-540 and Arlacel. Measuring the viscosity as a function of time before and after the prepared samples were subject to the electrical field ($50V/mm$ and $100V/mm$).

The emulsion with Brij C20 showed better viscosity reduction amongst the samples prepared even after application of the electrical field, resulting in a decrease of 11.7%. Brij S2 is recommended for a viscosity reduction without an electrical field application by presenting a decrease of 12%. Achieving surfactants with liquid crystal-forming properties is not feasible in either of the two forms. The use of PVA-540 can be favorable if the emulsion formed is not subject to the electrical field, since PVA-540 can also be used as an additive for secondary recovery.

Keywords: Petroleum, emulsion W/O, surfactants, electric field AC, water, viscosity.

Conteúdo

Conteúdo	7
1 Introdução	8
2 Referencial Teórico	9
2.1 Petróleo	9
2.2 Emulsão	10
2.2.1 Geração de emulsão na indústria do petróleo	11
2.3 Tratamento de emulsões	12
2.3.1 Tratamento químico	12
2.3.2 Tratamento eletrostático	13
2.3.3 Desemulsificação	14
2.4 Importância da DTG na viscosidade	15
3 Materiais e Métodos	17
3.1 Preparo das amostras	17
3.1.1 Composição do óleo	18
3.2 Descrição dos surfactantes	18
3.3 Medidas reológicas	19
3.4 Aplicação do campo elétrico	20
3.5 Medidas de distribuição de tamanho de gotas	20
3.6 Medidas de tensão superficial	21
4 Resultados e Discussão	23
4.1 Tensão superficial	23
4.2 Viscosidade e distribuição de tamanho de gotas	24
4.2.1 Amostra controle	24
4.2.2 PVA-540	27
4.2.3 BRIJ S2	30
4.2.4 ARLACEL	33
4.2.5 BRIJ C20	36
4.3 Comparação do desempenho dos surfactantes	39
4.3.1 Comportamento das gotas	40
5 Conclusão	44
Referências	45

1 Introdução

Na indústria petrolífera é comum a formação de emulsões, do tipo água-óleo. Para reduzir a ocorrência desse sistema imiscível costumam ser utilizados produtos químicos no processo de produção, todavia, nem sempre se pode impedir a formação da emulsão.

A presença de água provoca vários problemas operacionais como a corrosão em equipamentos e condutores. Geralmente, aumenta o custo de produção de petróleo, por isso, a água deve ser separada a partir do petróleo bruto antes de seguir para as refinarias. Existem vários métodos físicos (térmico, mecânico, elétrico) e químicos para quebrar emulsões de água-óleo. No entanto, a utilização de desmulsificantes químicos, ainda é o mais frequente, seguido por métodos físicos (campo elétrico) para diminuir o tempo de tratamento. Diversos tipos de surfactantes têm sido utilizados para estabilizar ou desestabilizar emulsões, seja na indústria do petróleo, seja no dia-a-dia.

Grande parte do óleo era leve facilitando, principalmente, por aquecimento, a separação da emulsão. Os aditivos mais utilizados desde 1920 são: sabões, sais de ácidos naftênicos, aromáticos e alquilo e aromáticos, compostos sulfonados, sulfonados e óleos de rícino, ésteres, ácidos orgânicos, epóxidos, copolímeros de bloco de etileno e óxido de propileno, resinas de alquilfenol - formaldeído, poliaminas, álcoois, aminas de poliéster e aminas oxialquiladas e suas misturas (1). Geralmente, desmulsificantes e/ou emulsificantes comerciais são misturados de vários componentes tendo diferentes estruturas química e, em alguns casos, materiais poliméricos com ampla distribuição de massa molecular.

O efeito combinado da distribuição de tamanho de gotas na viscosidade pode determinar o aumento e/ou redução do tempo de tratamento. Pois, para gotas pequenas têm-se uma maior viscosidade e vice-versa. Dessa forma a separação é sensível ao tamanho das gotas geradas que por sua vez dependem também da viscosidade do fluido (2).

Assim, a fim de controlar a viscosidade da emulsão, o uso de surfactante pode auxiliar a coalescência das gotas e reduzir o tempo de tratamento da emulsão. Com o exposto, os objetivos do trabalho são: preparar e medir, a viscosidade e a distribuição de tamanho de gotas, de emulsão com diferentes surfactantes com o intuito de estudar o desempenho dos mesmo após submetidos a campo elétrico.

2 Referencial Teórico

Nesse primeiro capítulo, serão expostos os conceitos e explicações necessárias para entendimento do trabalho. Dentre eles, estão: petróleo, emulsão, reologia, tensoativos/surfactantes, desemulsificação, tratamento de emulsão e aplicação de aditivos na indústria do petróleo.

2.1 Petróleo

Petróleo, também chamado de óleo cru é uma substância oleosa inflamável, de coloração variando do negro ao castanho claro, com cheiro característico. Do ponto de vista químico é uma mistura complexa de hidrocarbonetos com diversos tipos de impurezas (N, O, S, Fe, Ni, Va) (3, 4). Essa composição irá influenciar nas propriedades físico-químicas e valor comercial de cada óleo.

Para produção de petróleo, as características mais importantes para determinar os projetos e custo de uma operação de exploração são a densidade (ρ) e a viscosidade (μ) do óleo nos diversos níveis de pressão e temperatura. Pois, essas são necessárias para classificar o petróleo quanto ao seu valor no mercado.

A densidade de um óleo é a primeira característica de importância para determinar o valor comercial, pois essa está relacionada com a classificação no $^{\circ}API^1$ dado por:

$$.API = \frac{141,5}{\rho_o} - 131,5 \quad (1)$$

Onde ρ_o é a densidade do óleo em relação à água a $15^{\circ}C$. Dessa forma, de acordo com o critério $^{\circ}API$, tem-se:

- **Óleos leves:** $^{\circ}API > 31$ densidade inferior a $870kg/m^3$
- **Óleos médios:** $22,3 < ^{\circ}API < 31,1$ densidade entre $870kg/m^3$ e $920kg/m^3$
- **Óleos pesados:** $10 < ^{\circ}API < 22,3$ densidade entre $920kg/m^3$ e $1000kg/m^3$
- **Óleos extrapesados:** $^{\circ}API < 10$ densidade superior a $1000kg/m^3$

A viscosidade além de estar fortemente relacionada com a densidade, logo com a classificação $^{\circ}API$. Assim, altos valores de densidade maior será a viscosidade do óleo e menor o $^{\circ}API$. Esses parâmetros podem determinar qual será o mecanismo de produção indicado ao reservatório e qual o método de recuperação e o tratamento adequado para o óleo (6). Também, devido a existência de vários tipos de óleo (com diversos compostos) e classificações, a tendência de formar emulsões varia a cada tipo, quanto mais pesado o petróleo for, maior a facilidade de formar emulsões. Isso, por sua vez dificulta o trabalho de projetistas, seja em tubulações, separadores,

¹É uma escala arbitrária que usa a densidade relativa do petróleo e seus derivados para classificação, criado pelo American Petroleum Institute - API e National Bureau of Standards (5)

tanques, etc. Isso ocorre, pois o comportamento das emulsões para cada tipo de óleo é diferente.

Geralmente, o petróleo depois de formado não se acumula na rocha na qual foi gerado (rocha geradora ou rocha matriz), mas migra sob ação de pressões do subsolo, até encontrar uma rocha porosa, que, se cercada por uma rocha impermeável (rocha selante ou rocha capeadora), aprisiona o petróleo em seu interior. É a partir desse sistema rochoso que denomina-se reservatório que o petróleo poderá ser extraído (7). Dependendo da pressão e do local do acúmulo de óleo, costuma-se encontrar gás (associado ao petróleo ou não) na parte superior, petróleo e água salgada ocupando o inferior da reserva (8). Devido esta configuração do reservatório e das condições necessárias para produção o petróleo não é elevado sozinho, mas também gás, água e sedimentos (geralmente areia e outras impurezas).

Via de regra nenhuma destas fases é produzida isoladamente. A água de formação, por exemplo, pode ser levada emulsificada como gotículas dentro do óleo. A água emulsificada requer tratamentos especiais para sua remoção.

2.2 Emulsão

Uma emulsão é definida como a mistura de dois líquidos imiscíveis, sendo um disperso no outro em forma de gotículas. Porém, isso só é possível quando um dos líquidos contém um agente emulsificante, além de energia suficiente (mecânica ou não) para que ocorra a dispersão (9). Na indústria petrolífera as emulsões estão presentes em todas as fases do processo produtivo, desde a exploração até o transporte e distribuição dos produtos e subprodutos. Pois, o sistema petrolífero é submetido constantemente a altas taxas de cisalhamento em válvulas, bombas, tubulações, etc.

Essas podem ser classificadas em três grandes grupos de acordo com o volume da fase dispersa e da fase contínua: emulsões de água em óleo (A/O); emulsões de óleo em água (O/A); e emulsões múltiplas. O primeiro grupo A/O, representa emulsões onde a fase contínua é óleo e tem apenas gotículas de água contidas no óleo, essas são as mais comuns em campos de produção. Já as emulsões de O/A são referidas como emulsões "reversas" onde a matriz é a água e o óleo que está em forma de gotículas, essas são comuns em sistemas para recuperação de petróleo (10). O último caso, também conhecida como emulsões complexas é um sistema onde a fase dispersa contém gotículas menores em seu interior da matriz (Figura 1).

Diversos fatores podem influenciar na estabilidade de uma emulsão, tais como: a maior ou menor quantidade do emulsificante, a distribuição de tamanho de gotas e a tensão interfacial, principalmente em emulsões do tipo O/A. Pois, como a matriz é a água e essa não possui agente emulsificante natural as gotas de óleo tendem a coalescer, para o tratamento de água isso é fundamental. Porém, esse tipo de emulsão não é tão comum quanto emulsões de A/O, que é naturalmente estável. Essa tendência a se emulsificar é causada, principalmente, pela presença de asfaltenos que são moléculas de alta massa molecular formadas por poli aromáticos condensados interconectados por enxofre, éter, cadeias alifáticas e anéis naftênicos. Vários

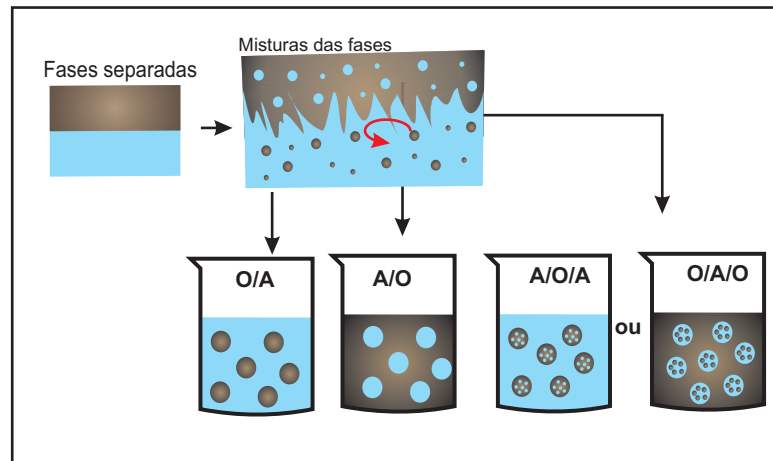


Figura 1 – Esquema mostrando os tipos de emulsões que podem ser formadas. A ordem da esquerda para direita mostra uma emulsão de O/A, seguida de emulsão de A/O e emulsões múltiplas A/O/A ou O/A/O

desses heteroátomos estão presentes, como oxigênio, nitrogênio e metais. São insolúveis em n-alcenos e solúveis em aromáticos leves. Portanto, a razão alcanos/aromáticos em um petróleo é muito importante para determinação do tamanho das partículas de asfaltenos (11). Ainda assim, devido a diferença de densidade dos fluidos em algum momento essas emulsões tendem a se separar. Com isso para diminuir o tempo de separação alguns processos de tratamento são utilizados para separação.

2.2.1 Geração de emulsão na indústria do petróleo

Dentre os contaminantes mais indesejáveis, sem dúvida é a água que causa maiores dificuldades para ser removida, quer devido à quantidade ou à forma (emulsionada) em que pode estar presente na fase líquida. Esta água presente nos fluidos produzidos pode ter duas origens. Ou é proveniente do próprio reservatório (água de formação) ou foi introduzida no sistema produtor em consequência da utilização de processos de recuperação secundária, tais como injeção de água ou vapor (12).

No início da produção de um reservatório, o teor de água no petróleo produzido tende a ser zero. Porém, com a continuidade da produção, este teor tende a aumentar, sendo comum ultrapassar 50%. A água produzida pode se aproximar de 100% à medida que o poço chega ao fim de sua vida produtiva. Quando a produção de petróleo é acompanhada de elevados teores de água, diz-se que o campo é maduro, sendo este teor avaliado pelo ensaio de BSW (*Basic Water and Sediment*) que determina também o teor de sedimentos. Porém, em alguns casos é mais fácil tratar a emulsão quando o teor de água ultrapassa os 50%, pois ocorre o ponto de inversão da emulsão. Fazendo com que valores críticos de tratamento sejam de 10 a 40% de água, com gotas menores que $10\mu\text{m}$ (7, 13).

No reservatório as fases água e óleo encontram-se separadas. No entanto, em função da forte agitação imposta ao longo do processo de elevação e do intenso cisalhamento causado

pela forte despressurização através das válvulas, podem-se formar emulsões do tipo água-óleo. As válvulas de alta pressão, um exemplo delas, é utilizada para regular e limitar a vazão de produção dos poços. Cada poço possui sua conjuntos de válvulas que se encontra instalada na linha de chegada do poço na Unidade de Produção. Ela pode produzir emulsões com gotas bem pequenas e com grande dificuldade para separação.

2.3 Tratamento de emulsões

Durante a produção de petróleo é comum o aparecimento de água associada sob várias formas, a saber: livre, dispersa e emulsionada. O tratamento de emulsão consiste em fazer coalescer a maior quantidade de gotas do mesmo produto dispersas. O objetivo do tratamento de emulsões é deixar o óleo na especificação desejada para ser transportado até a refinaria. Nos campos de produção, a água livre em forma de gotas (d_g) ($d_g \geq 1000\mu m$) e parte da água grosseiramente dispersa ($500 < d_g < 1000\mu m$) são removidas nos separadores trifásicos (gás-óleo-água), o restante da água grosseiramente dispersa ($100 < d_g < 500\mu m$) e boa parte da emulsão menos resistente ($20 < d_g < 100\mu m$) são removidas nos tratadores termoquímicos. Finalmente, a emulsão mais resistente ($0,5 < d_g < 20\mu m$) será removida nos tratadores eletrostáticos das estações de tratamento de campo ou nas refinarias (14).

Nesse caso daremos ênfase nas emulsões do tipo água/óleo (A/O) que representa o estudo proposto pelo trabalho. O aparecimento dessas possui fatores críticos, por ser necessário: adicionar produto químicos (desemulsificantes) para quebrar a emulsão; aquecer o petróleo para aumentar a velocidade de quebra da emulsão e a velocidade de separação da água do óleo; promover tempo de separação para que o óleo e a água separem fase. Para ocorrer o tratamento são usado diversos métodos onde os principais serão descritos a seguir.

2.3.1 Tratamento químico

Esse tratamento consiste, de forma geral, na adição de produtos químicos que desestabilizam o sistema emulsionado, diminuindo o filme interfacial e facilitando a coalescência das gotas. Entre as propriedades que o aditivo deve conter destacam-se as altas velocidades de adsorção na interface água-óleo onde, a película, inicialmente formada pelos emulsificantes naturais do óleo, é substituída por um filme fino e frágil de desemulsificante de fácil ruptura e coalescência.

Para cada sistema água-óleo, à eficácia do desemulsificante depende da composição química e a concentração adicionada do mesmo, destacando-se a proporção entre as partes hidrofílica e lipofílica da molécula. O balanço hidrofílico lipofílico (HLB) tem sido estudado ao longo dos anos para relacionar a eficiência dos desemulsificantes. O conceito de HLB já descreve que a afinidade para aditivos não iônicos, definindo em escala empírica e quantitativa da seguinte equação.

$$HLB_m = \sum X_i HLB_i \quad (2)$$

onde X_i é a fração em peso de cada componente. Esta regra de mistura é bastante utilizada na seleção de emulsificantes. Dessa forma, para surfactantes com baixos valores de HLB tendem a formar emulsões A/O, enquanto que tensoativos de elevado HLB favorecem emulsões de O/A (15, 16).

Apesar dos esforços que têm sido feitos na quantificação da eficiência dos desemulsificantes a partir das propriedades composicionais do sistema, a escolha do tipo de desemulsificante e a definição da concentração ótima são determinadas a partir de testes experimentais de separação (10). Esses testes consistem na preparação de emulsões misturadas a diversos tipos e concentrações de aditivos, e a eficiência é avaliada submetendo as amostras a métodos secundários de separação, tais como: eletrostático (que daremos ênfase no trabalho), centrifugação, aquecimento, etc.

2.3.2 Tratamento eletrostático

Tratadores eletrostáticos é mais uma opção de processamento primário do óleo, sendo mais utilizado em plataformas marítimas (*off-shore*). Em geral, é usado após o tratamento químico quando a emulsão é estável. Esse sistema consiste na aplicação de um campo elétrico de alta voltagem, também chamado de gradiente de tensão (GT).

$$GT = \frac{V_e}{L_e} \quad (3)$$

onde, V_e é a tensão aplicada; e L_e o espaçamento entre os eletrodos.

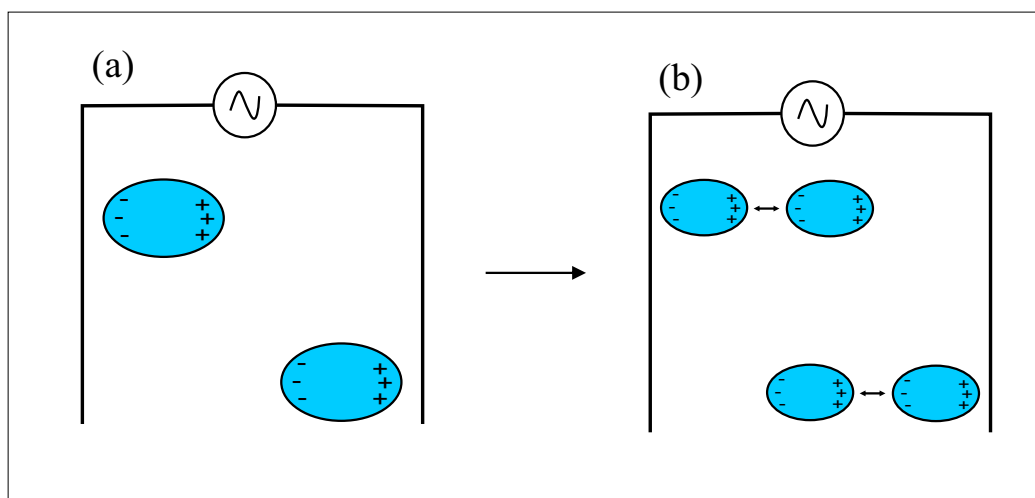


Figura 2 – (a) Gotas submetida a um campo elétrico intenso, ocorre a formação de dipolos induzidos, onde a polarização causa alongamento das gotas. (b) redução do espaço entre as gotas pela formação de dipolos de sentido contrário que se atraem.

A voltagem entre os eletrodos (placas ou cilindros) é crucial para eficiência do tratamento de emulsões A/O. Nas unidades é comum usar valores entre $100V/mm$ e $200V/mm$,

valores foram dessa faixa costuma ser raro.

Geralmente, em ambientes industriais é corrente alternada AC para promover a coalescência das gotas. Esse, tem por principal mecanismo o surgimento de dipolos induzidos nas gotas (Figura 2). Assim, a aplicação do campo elétrico sobre a emulsão gera dipolos induzidos, com conseqüente deformação (alongamento) das gotas. Como o campo elétrico é alternado, os dipolos e as deformações surgirão e desaparecerão conforme o número de ciclos da corrente aplicada. As mudanças constantes de carga elétrica provoca o deslocamento dos emulsificantes, enquanto o movimento de vibração intensificará os choques entre as gotículas ou diminuindo o espaço entre elas devido o alinhamento na direção do campo elétrico (14, 17).

2.3.3 Desemulsificação

Para quebrar uma emulsão, é necessário retirar o tensoativo, naturalmente presente no petróleo, da interface da gota de água. Para tal, pode-se fazer com que o tensoativo se torne insolúvel em ambas as fases ou muito solúvel em uma delas.

Emulsões de água-óleo, que trata-se nesse trabalho, são estabilizadas por tensoativos de baixo HLB. Essas emulsões podem ser quebradas pelo incremento da solubilidade da água desses sistemas. Esse tipo de emulsão pode ser quebrada por tensoativos de alto HLB ou álcoois de baixo peso molecular ou pela adição de componentes que reduzam a viscosidade da fase externa.

Quando as emulsões são estabilizadas por moléculas grandes (resinas e asfaltenos), presentes em muitos dos petróleos brasileiros, se comportam como emulsões que apresentam ângulo de contato com a água de 90° . Para destabilização dessas emulsões é necessário utilizar agentes químicos que desbalanceie esse ângulo, permitindo que as macromoléculas abandonem a interface (Figura 3).

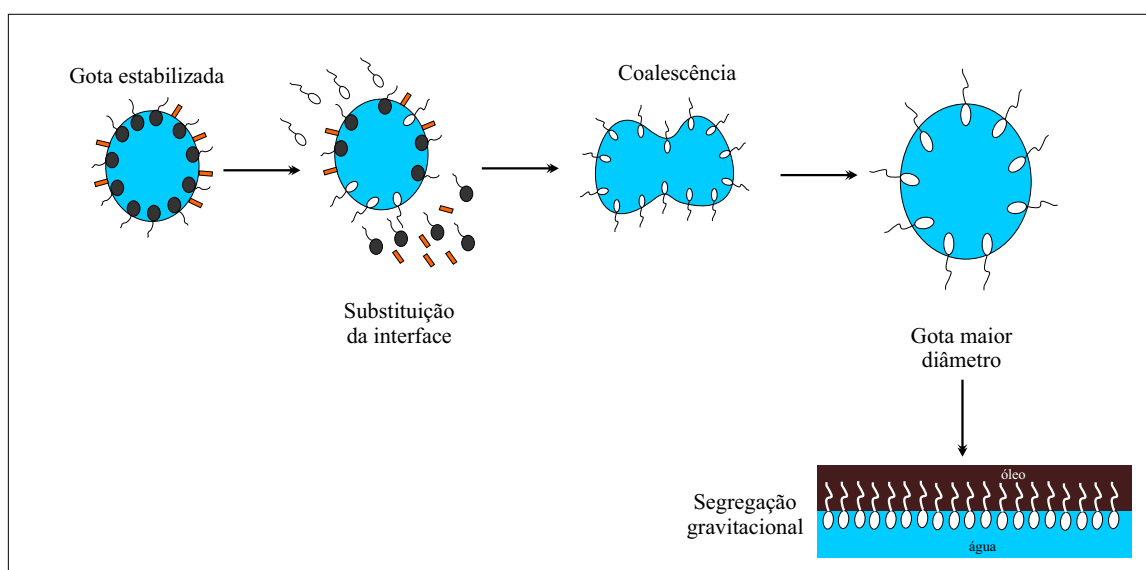


Figura 3 – Inicialmente a função do desemulsificante chega a superfície da gota e desloca os agentes emulsificantes naturais do óleo. Destabilizando o ângulo de contato desses componentes na interface. Após isso, a gota tende a ter maior facilidade de coalescência. Quando essas gotas conseguem coalescer em gotas de grande diâmetro ocorre a sedimentação das fases através da segregação gravitacional.

Cada petróleo requer o uso de uma formulação específica de desemulsificante que é selecionada pelo fabricante junto a unidade de produção, sendo o mecanismo de atuação do desemulsificante ainda pouco esclarecido. Atualmente os desemulsificantes utilizados são tipicamente constituídos de misturas de copolímeros em bloco de óxido de etileno (EO) e de propileno (PO), com diferentes relações molares EO/PO. A cadeia etilênica é a porção hidrofílica enquanto a cadeia propilênica é a lipofílica. Normalmente, as bases de desemulsificantes são obtidas mediante a propoxilação seguida da etoxilação de um aduto (água-óleo), comumente o glicerol, a resina fenólica e a resina epóxi. As formulações comerciais de desemulsificantes são obtidas mediante a mistura dessas bases, o que permite formular desemulsificantes com diversos balanços hidrofílico lipofílicos (HLB) de acordo com as características do petróleo a ser tratado.

As principais formas de desestabilizar emulsões são: temperatura, o aumento de temperatura aumenta a solubilidade em água de emulsionantes aniônicos e reduz a solubilidade dos tensoativos não iônicos; eletrólitos, a adição desses proporciona a redução da solubilidade em água dos tensoativos não iônicos e dos aniônicos; e alteração do HLB, pode alterar a forma de desestabilização do tensoativo na interface.

2.4 Importância da DTG na viscosidade

O conhecimento do tamanho de gota em uma emulsão e sua distribuição estatística corrobora para a caracterização e levantamento de propriedades macroscópicas, como cor, opacidade, reologia e a estabilidade da emulsão. Vale lembrar que não basta só conhecer a distribuição de tamanho de gotas (DTG), mas também as propriedades físico-químicas (18). Estas são predominantes sobre as características da emulsão. A caracterização da DTG, geralmente tem importância para formas de monitoramento e controle em processos de produção dentro da etapa produtiva.

Assim, na produção do petróleo, o incremento da viscosidade é um fator crítico para a manutenção do escoamento, devido à forte influência da DTG. A viscosidade também interfere no interior dos dutos, gerando custos operacionais adicionais relacionados com a energia. A DTG é afetada por tensão interfacial, turbulência, temperatura, cisalhamento imposto no sistema (bombeamento, queda de pressão, etc.) e outros fatores. As gotas raramente são uniformes. Geralmente a DTG é polidispersa nas emulsões de petróleo, ou seja, há uma grande dispersão de tamanhos de gotas.

Conferindo que gotas menores implicam em viscosidades maiores e que distribuições mais polidispersas resultam em emulsões menos viscosas. A polidispersidade se refere, não somente à amplitude da distribuição, mas também a sua forma. Quando se mesclam as emulsões de mesmo conteúdo de fase interna, mas de tamanhos muito diferentes, a distribuição resultante apresenta dois picos; isto se denomina uma emulsão bimodal. Se estes dois picos são suficientemente separados pode-se obter uma redução considerável da viscosidade, devido às

gotas pequenas preencherem o espaço deixado pelas gotas grandes, ocorrendo conseqüentemente a transferência de massa das gotas menores para as maiores (19). Assim, as emulsões de gotas pequenas tinham viscosidade maior e vice-versa. Ao mesclar essas emulsões em diferentes proporções, foram obtidas menores viscosidades em relação às emulsões originais, devido à polidispersidade da DTG.

A separação de emulsões é extremamente sensível ao tamanho de gotas, pois várias classes de equipamentos possuem limitações quanto ao tamanho para tratamento. Os equipamentos que operam segundo o método gravitacional, conseguem tratar gotas com tamanho mínimo de $100\mu m$. O método por placas coalescedoras consegue tratar emulsões com gotas de tamanho a partir de $30\mu m$. Os hidrociclones, emulsões com tamanhos a partir de $15\mu m$ e os equipamentos que trabalham com flotação e centrífugas removem gotas de no mínimo $10\mu m$. Abaixo destes valores, é necessário o uso de processos avançados de separação (2).

A separação de gotas muito pequenas só é possível com a adição de grandes quantidades de aditivos às altas temperaturas e com longos tempos de residência, com provável uso de campos eletrostáticos, acarretando aumento de custos operacionais e superação de desafios tecnológicos. Os custos com agentes desmulsificantes podem encarecer entre 5 a 10 vezes, quando o tamanho de gotas é pequeno. Além disso, gotas muito pequenas requerem longos tempos de residência nos equipamentos de separação, podendo impossibilitar a produção de vários poços simultaneamente por causa da acumulação de grandes volumes de água. Isto, além da redução da rentabilidade, traz impactos negativos ao longo tempo na gestão do reservatório (20).

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo são apresentados os procedimentos, parâmetros e equipamentos utilizados para realização dos experimentos. Foram preparadas amostras com diferentes surfactantes, a fim de se encontrar o melhor efeito ao ser aplicado em conjunto com campo elétrico. Assim, foi construído um recipiente com fonte alternada e amplificador de tensão para inserir as amostras. Antes e após as amostras serem submetidas a duas opções de campo elétrico, foram realizadas medidas de viscosidade em função do tempo; também foi observado se o aditivo estaria modificando a tensão superficial da amostra, para isso, realizaram-se medidas de tensão superficial.

3.1 Preparo das amostras

Levando-se em consideração os princípios para formação e estabilização/desestabilização de uma emulsão, foi preparado solução de cloreto de sódio (NaCl) com $3,5\%m/m$, para simular a água de formação de poços de petróleo. Para tal, usou-se $500ml$ de água destilada em balão volumétrico e $17,5g$ de NaCl. As emulsões foram preparadas utilizando volumes da solução de NaCl e petróleo pesado. Utilizaram-se, aditivos que podem ser aplicados como emulsificante ou desemulsificante dependendo da emulsão, os quais serão apresentados a seguir. Porém neste caso o intuito foi desestabilizar a emulsão e favorecer a junção das gotas com a ajuda do tensoativo e do campo elétrico.

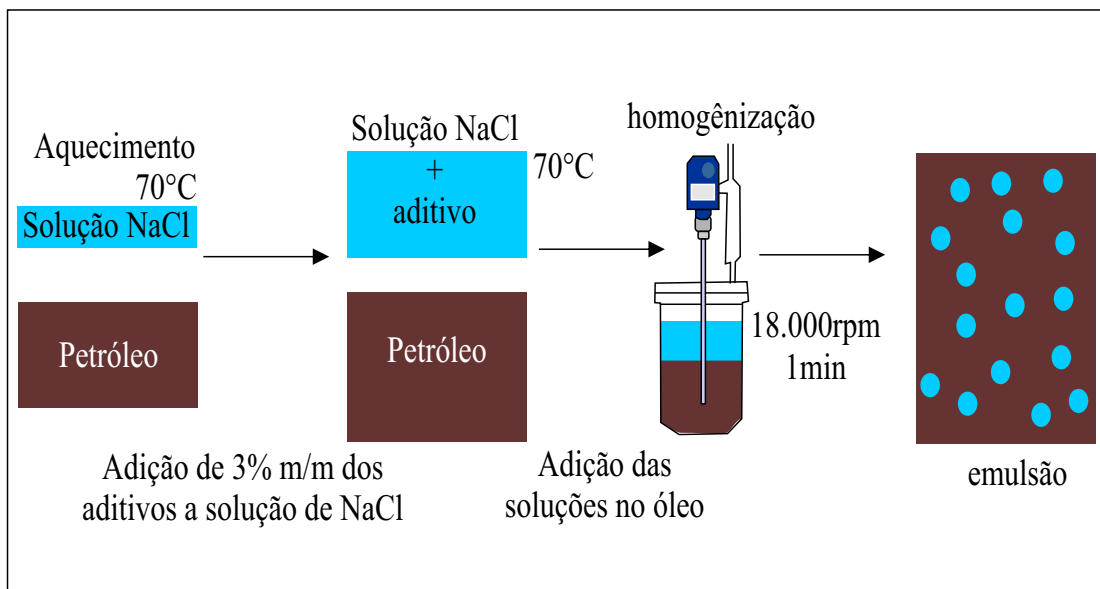


Figura 4 – Figura de esquema simplificado para o preparo das emulsões seguindo as etapas de aquecimento da solução de NaCl e do óleo.

Todas as amostras foram preparadas para um total de $150ml$ da emulsão total, onde nesses $10\%vol/vol$ seria de água e $3\%m/m$ de surfactante. As mesmas foram submetidas à agitação no homogeneizador Turax IKA T25 e rotor S25N-18G, na velocidade de $18.000RPM$

durante 1min. A solução de NaCl foi pré aquecida até 70°C e diluído o aditivo antes de vertido no óleo (Figura 4). Em seguida, foi medido o comportamento reológico (viscosidade em função da tempo) antes e depois de submetidas, as amostras, a campo elétrico e tensão superficial.

3.1.1 Composição do óleo

Como cada petróleo pode ser classificado dependendo da forma com a qual os hidrocarbonetos estão organizados o que determina a composição do óleo é necessário saber a quantidade de cada grupo para melhor determinar qual a composição do óleo que está sendo utilizado. Para tal, utiliza-se a análise de quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (S.A.R.A) de cada petróleo, além de outros fatores importantes, como: a densidade $\rho = 0,9323g/cm^3$, viscosidade de $\mu = 293,45mPa \cdot s(25^\circ C)$. Os valores apresentados na Tabela 1, foram obtidos pelo laboratório do CENPES-RJ.

Tabela 1 – Tabela mostrando a quantidade de cada grupo presente no petróleo utilizado.

Composto	Qtd. (%)
Saturados	50,1
Aromáticos	27,1
Resinas	19,4
Asfaltenos	3,3

3.2 Descrição dos surfactantes

Todos os surfactantes são classificados, exceto o ARLACEL, genericamente como BRIJ, que é produzidos pela reação de óxido etileno com um álcool graxo específico, sendo classificados como éteres com a forma molecular genérica é:



onde, R é o grupo alquil, n o número de monômeros de óxido de etileno e OH a função álcool. Contendo as seguintes subclasses: lauril (L), cetil (C), cetearil (CS), estearil (S) e oleico (O). As duas subclasses utilizadas no trabalho são: estearil e cetil sendo, respectivamente, BRIJ S2 e BRIJ C20. A estrutura de cada aditivo pode ser vista na Figura 5. Onde mostra o grupo funcional hidrofóbico e lipofóbico de cada um.

O ARLACEL é um estearato de sorbitol e laurato sorbitol com cargas não influentes, pois quando em meio aquoso não ocorre ionização, que também foi utilizado. Por fim, o poli(álcool vinílico) sendo um polímero de alta massa molar, entre 146 – 186kg/mol, e grau de hidrolise de 87 – 89%. Vale lembrar, que o aumento do balanço hidrofílico lipofílico (HLB) tornam os surfactantes mais solúveis em água e menos solúveis em óleo minerais e em outros

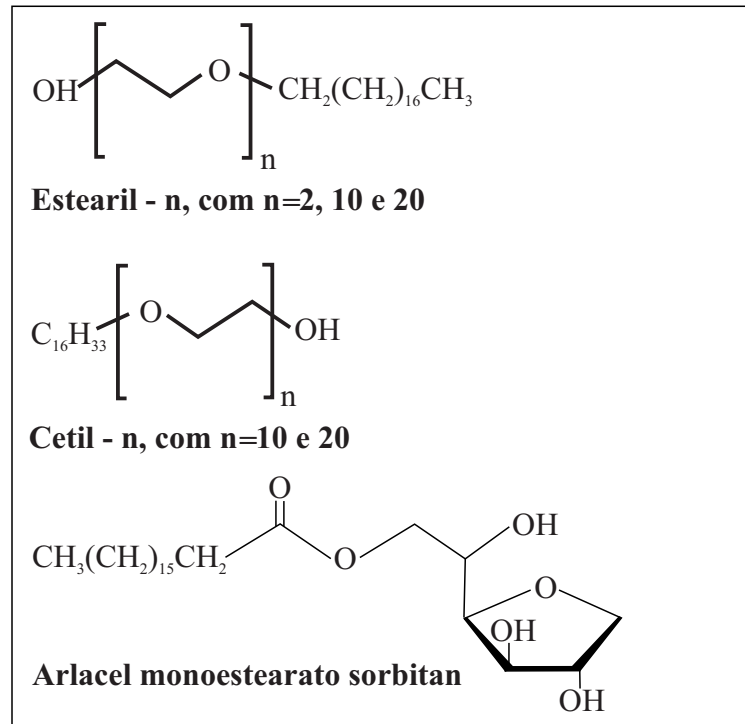


Figura 5 – Estrutura molecular de cada grupo de aditivo utilizado, mostrando a subclasse e o grupo funcional de cada um.

solventes de caráter apolar. Dessa forma, para menores valores de HLB o surfactante é mais solúvel em óleos e menos solúvel em água.

3.3 Medidas reológicas

As propriedades reológicas foram medidas por reometria. Foi usado o reômetro de tensão controlada por ar comprimido - Physica MCR Serie 301 - produzido pela Anton Paar Germany GmbH. Foi usado acessório cilíndrico com *gap* entre o *spindle* e o cilindro de 2,261mm. O controle de temperatura realizado por cela Peltier e banho termostático, mantendo a amostra ao longo da medida a temperatura ambiente (25°). Teste de varredura de tempo, que consiste na aplicação de taxa de cisalhamento constante de 50s⁻¹ obtendo assim a rampa da viscosidade em função do tempo de 5 a 500s com medidas a cada 5s, foram realizadas de duas formas:

1. Para amostras antes da aplicação do campo: assim que preparada a amostra foi levada ao reômetro e medida ao longo do tempo;
2. Depois da aplicação do campo: a amostra preparada após medida a viscosidade sem o campo, era submetida a uma das opções de campo e em seguida, após retirada do campo, novamente levada ao reômetro para medida de viscosidade.

Cada amostra foi preparada e medida isoladamente, evitando que a mesma fosse exposta a mais de uma intensidade de campo e/ou taxa de cisalhamento. Foram feitas triplicadas de amostra para obter um banco de dados e barra de erro considerável para da medida.

3.4 Aplicação do campo elétrico

Para aplicação do campo elétrico foi construído um recipiente de acrílico com placas paralelas de alumínio posicionadas nas extremidades e com distância entre as placas de 44mm . Na parte superior da placa possibilitando a fixar os fios para aplicação da tensão, utilizando fonte controlada por software Labview (Figura 6). Foi acrescentado termômetro de contato no sistema para monitorar eventual aumento de temperatura por efeito Joule, mantendo fixa a temperatura na temperatura ambiente (25°). Dessa forma, as amostras foram expostas com tensão fixa de 2200V por 10minutos ou 4400V durante 5minutos , gerando respectivamente $50\text{V}/\text{mm}$ e $100\text{V}/\text{mm}$. As tensões foram selecionadas seguindo o de gradiente de tensão, já mencionado. A fonte foi configurada para 60Hz , com forma de onda senoidal e aplicando corrente alternada (AC).

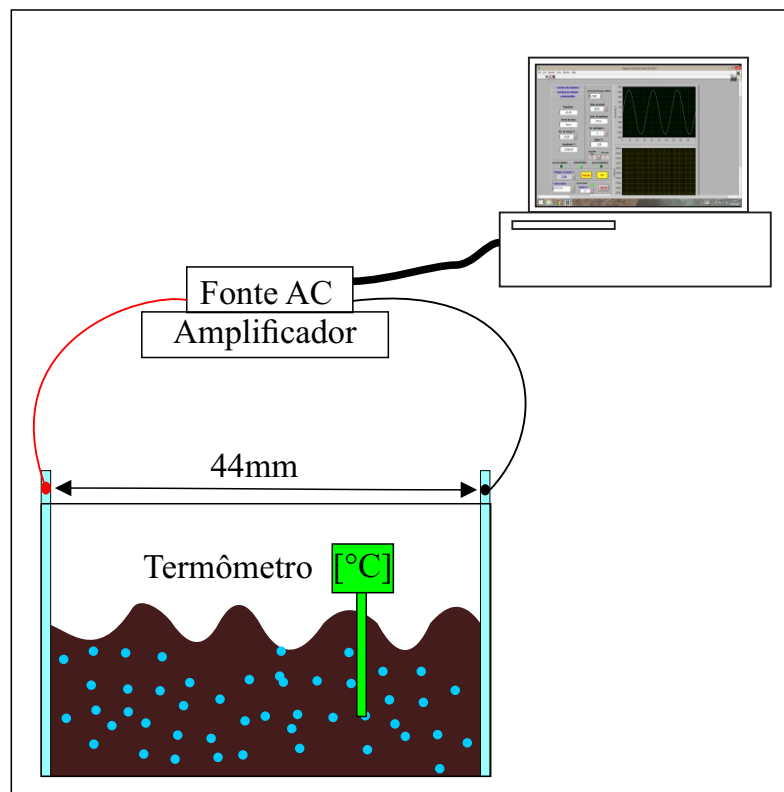


Figura 6 – Esquema do sistema de aplicação de campo elétrico nas amostras.

3.5 Medidas de distribuição de tamanho de gotas

As medidas de distribuição de tamanho de gotas (DTG) foram realizadas utilizando o equipamento Malvern Mastersizer. Elas foram obtidas logo após a medida de viscosidade para as amostras antes e depois de submetidas ao campo. O tamanho da partícula é determinado pela análise do ângulo da luz espalhada pelas gotas, de acordo com as teorias ópticas de Mie devemos levar em consideração que as partículas que espalham a luz são esferas e não mudam sua forma, também que a possibilidade de múltiplo espalhamento é descartado(21). O equipamento

tem a capacidade de caracterização no intervalo de 0,02 a 300 μm com precisão de $\pm 1\%$ para valores de D_{50} que apresenta o valor da mediana das medidas.

A amostra diluída é vertida em um funil que então escorre pela tubulação do equipamento passando pelo leitor que contém um laser. O feixe espalhado é detectado pelo computador que faz uma análise estatística e determina os valores de moda, média e mediana em função da quantidade de gotas de um mesmo tamanho (Figura 7), após esse percurso a amostra é descartada na saída.

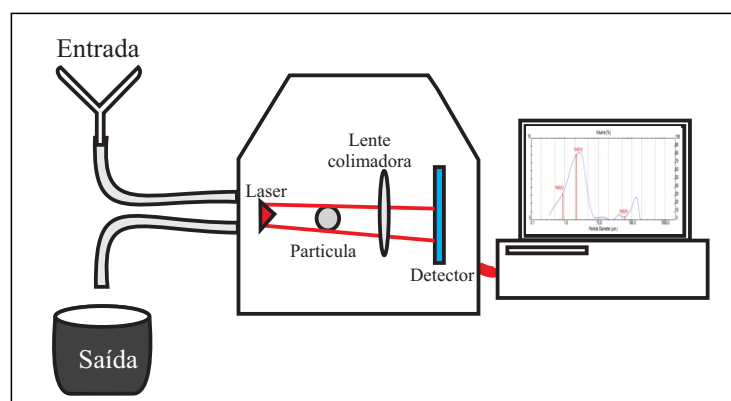


Figura 7 – Esquemático de realização das medidas de tamanho e distribuição de gotas.

A configuração utilizada no equipamento é referente aos índices de refração do óleo mineral branco parafínico utilizado (EMCA), que é de 1,33. E suas propriedades são: $\rho = 0,832$, $\mu = 70$ ambos a 25°C.

3.6 Medidas de tensão superficial

A tensão superficial ocorre pelo não balanceamento de atração das moléculas da superfície. Se o volume de líquido é grande, o número de moléculas na superfície do líquido é muito pequeno em relação ao total de moléculas (22). Para volumes pequenos, no caso das emulsões preparadas, a tensão superficial é uma característica físico-química de grande importância, pois, determina a propriedade que designa o tamanho da gota formada.

As medidas de tensão superficial foram realizadas com o equipamento Tensiometro KRUSS K9-Mk1, que utiliza o método do anel de Du Nouy. Esse é o método mais comum para medidas de tensão superficial que utiliza um anel que permite uma simplificação matemática da avaliação dos resultados obtidos. Pois, o anel apenas se molha em um ângulo de contato perfeitamente perpendicular à superfície (Figura 8a).

Na aplicação desse método, um anel de platina ligado a uma balança é submerso na amostra líquida sob controle de temperatura. A amostra é suavemente elevada por um sistema mecânico. Quando totalmente submerso no líquido é necessário 'zerar' a balança. Em seguida, essa amostra é lentamente baixada e a força requerida desse anel de sua superfície é medida, e é proporcional à tensão superficial do líquido testado.

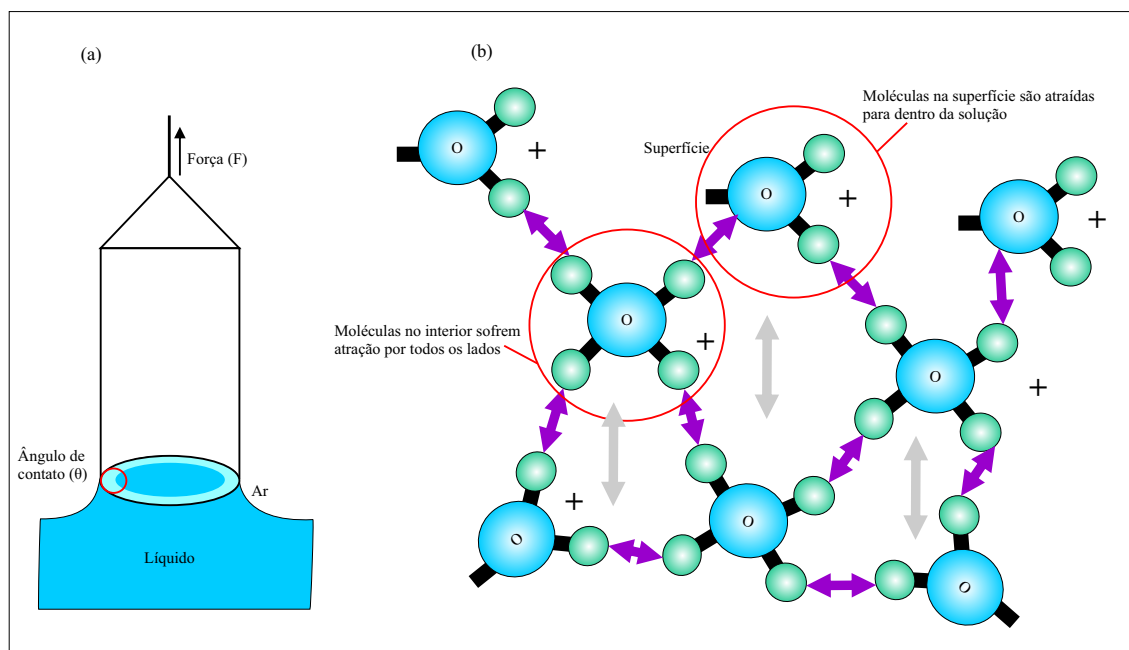


Figura 8 – (a) Esquema de medida utilizado no método do anel Du Nouy para tensão superficial. (b) Exemplo de atração das forças moleculares e diferença nas resultantes das forças de atração entre as moléculas do meio dos líquidos e da superfície.

Cada molécula sofre forte atração das moléculas vizinhas. Cada molécula tem um número de moléculas vizinhas que a atraem, mas a soma vetorial das forças de atração tem uma resultante nula, já que há vizinhas por todos os lados. No entanto, isso não ocorre com as moléculas que estão na superfície (Figura 8b). O que naturalmente ocorre é a tendência de redução do número de moléculas que estão na superfície, fazendo com que as forças superficiais se tornem menores e o sistema mais estável. Dessa forma, compostos com forças de atração intermolecular mais altas (como os compostos polares) apresentam maior tensão superficial (23, 24).

As medidas foram realizadas para todas as amostras antes da aplicação do campo elétrico, a fim de determinar o quanto a concentração do surfactante poderia modificar o comportamento intermolecular da emulsão.

Foi preparado amostras no padrão determinado e medidas suas viscosidade. Em seguida, a amostra era vertida no recipiente de vidro do tensiômetro limpo e zerado com água. Após, era baixado a parte superior do tensiômetro, onde fica o anel de medida, para ser submerso dentro da amostra. O mesmo, era erguido suavemente de forma constante obtendo o valor de tensão superficial. Esse procedimento foi repetido dez vezes com o intuito de obter uma média considerável. Para cada amostra, de surfactante diferente, o recipiente e o anel de medidas eram novamente limpos e zerados e então iniciado as medida novamente para essa nova amostra. O controle de temperatura do tensiômetro foi realizado por banho termostático, acoplado no mesmo, mantendo a temperatura em 25°C .

4 Resultados e Discussão

Nesse capítulo são apresentados os resultados exibidos pelas emulsões com 10%vol/vol de água em óleo. Em seguida são analisados os comportamentos das curvas de viscosidade em função do tempo com diferentes aditivos antes e após aplicação de campo elétrico. As amostras investigadas apresentaram resultados concordantes em triplicatas. São apresentados também curvas da distribuição de tamanho de gotas (DTG) em função do volume, em porcentagem, da amostra. Essa medida ajuda a entender como o aditivo utilizado pode estar se comportando na emulsão e construir um modelo para explicar o aumento ou redução de viscosidade com utilização de diferentes tensoativos.

4.1 Tensão superficial

Nos resultados mostrados a seguir, a concentração de 3% em peso do surfactante está relacionada a todas as amostras, com exceção da amostra controle utilizada como parâmetro para avaliar a eficiência da aplicação dos aditivos. Quanto maior a redução de viscosidade maior a eficiência do aditivo antes e depois da aplicação do campo elétrico, como explicado no Capítulo 2. Para as amostras contendo os surfactantes, esperava-se que os aditivos com valores de HLB alto (8-18) causassem instabilidade nas emulsões antes mesmo da aplicação do campo elétrico.

O aumento na quantidade do surfactante estabiliza a emulsão e determinar se essa será do tipo água-óleo ou óleo-água de acordo com o tensoativo utilizado e o seu valor de HLB (25). As amostras de emulsão investigadas nesses trabalhos são usadas óleos pesados ou asfáltico que contribuem para estabilidade do sistema devido à alta porcentagem de asfaltenos e resinas do óleo.

A Figura 9 mostra o gráfico da média das medidas de tensão superficial realizada. O valor que representa a média de dez medidas e a barra de erro para cada um dos surfactantes listados no eixo das ordenadas. Essa medida auxilia no entendimento de como cada surfactante está atuando na emulsão.

Verifica-se na Figura 9 que apesar de todas as amostras apresentarem valores bem próximos em tensão superficial o surfactante com HLB em torno de 15 aumenta a tensão superficial em 8%. O surfactante com menor HLB, mantém o valor semelhante ao da amostra controle. Considerando que a tensão superficial é o trabalho necessário para aumentar a superfície de unidade de área por um processo isotérmico e reversível (26), temos que: para o surfactante que possui alto HLB um aumento na tensão superficial e para o surfactante com baixo HLB se mantém as propriedades da amostra emulsão controle. O PVA-540, que gelifica as gotas pela compreensão deveria aumentar a tensão superficial da emulsão. Porém, o mesmo manteve o valor análogo ao da amostra controle que não possuem nenhum surfactante. Isso, possivelmente, por apresentar precipitação e decantar mais rapidamente que os aditivos que conseguem adsorver na nas

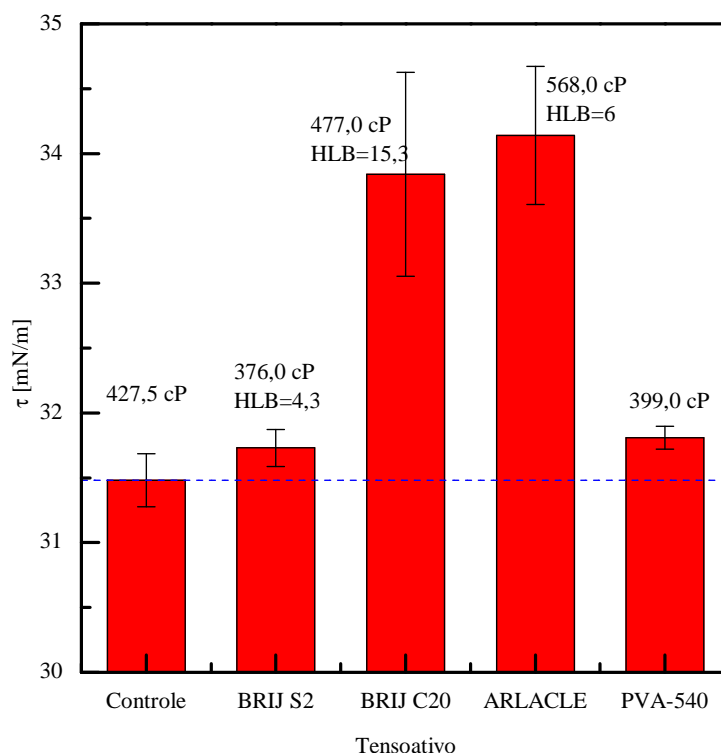


Figura 9 – Medidas de tensão superficial para cada amostra estudada. O valor representa a média de dez medidas realizadas.

gotículas devido seu alto peso molecular.

4.2 Viscosidade e distribuição de tamanho de gotas

As amostras de emulsão aditivadas descritas no Capítulo 3, foram submetidas a duas configurações de campo elétrico: $50V/mm$ por $10minutos$ ou $100V/mm$ por $5minutos$ a temperatura ambiente ($25^{\circ}C$). Os valores de campo foram determinados para que não houvesse curto circuito no sistema. Amostras possuíam salinidade de $3,5\%$ que tendiam a ser bastante condutoras. Considerando o tempo de residência e a distribuição do tamanho de gotas era esperado que a amostra controle, sem aditivo, não houvesse uma separação significativa.

4.2.1 Amostra controle

A Figura 10 exibe o gráfico de viscosidade (μ) em função do tempo (t) sob taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) constante de $50s^{-1}$ em escala linear-linear. A emulsão possui $10\%vol/vol$ de água em óleo sem surfactante, que denominamos controle. Submetida a diferentes campos elétricos $50V/mm$ ou $100V/mm$ de cada vez.

Verifica-se na Figura 10, que a amostra antes e depois da aplicação de campo elétrico apresenta comportamento variando ao longo do tempo, o que pode ser comum em emulsões de petróleo. Essa característica costuma ser comum em emulsões com altas concentrações de água (1). Porém isso pode ser causado pela presença de compostos pesados no óleo, tal como petróleos com altas quantidades de resinas e asfaltenos, compostos de alto peso molecular, onde

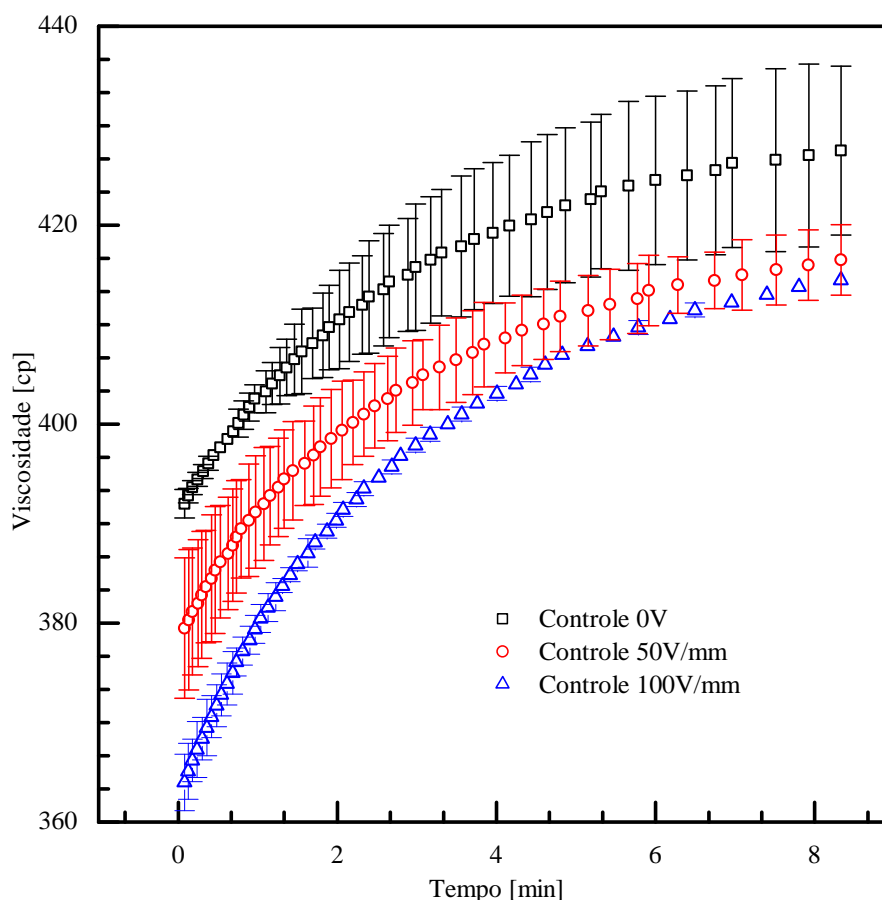


Figura 10 – Médias de triplicata de amostra de viscosidade em função do tempo para amostra controle, sem aditivo químico.

além de aumento na viscosidade com o tempo mantém emulsões água-óleo estável. Por isso, é importante saber a composição do óleo que está sendo estudado.

O filme interfacial formado no entorno da gota de água, geralmente, é de resina e asfalto que formam uma camada espessa conhecido como impedimento estérico. A espessura da película depende não somente da presença de asfaltenos e resinas, mas também da presença de sólidos no óleo. A resistência da gotícula é aumentada da presença de íons de sal na solução aquosa aumentando a estabilidade da emulsão (27). O impedimento estérico em emulsões água-óleo é formado por compostos de grande cadeia molecular que direcionam sua parte hidrofílica para a gota de água e a lipofílica para o óleo formando o filme. Ele impede a coalescência das gotas que explica a natureza estável de emulsões água-óleo.

O comportamento reológico de uma emulsão depende, principalmente, da concentração da fase dispersa e do tamanho e distribuição das gotas (DTG). Esse segundo fator, está relacionada com a interação e concentração dos agentes emulsificantes presentes no óleo e a velocidade de agitação para formação da emulsão.

Na Figura 10, nota-se que a aplicação do campo elétrico acarreta uma redução na viscosidade, fora da barra de erro nos dois primeiros minutos em ambas intensidades (50V/mm ou 100V/mm). Além disso, o aumento de viscosidade ao longo do tempo se mantém. A redução

ocorrida aos 8 minutos mostrado na figura 10 é de 2,5%.

A redução de viscosidade causada após a aplicação do campo elétrico se dá devido a formação de dipolos induzidos na amostra e seguido de coalescência das gotas. As gotas tendem a alinhar-se em direção ao campo elétrico. Quando várias gotas encontram-se na mesma direção ocorre a formação de dipolos que se atraem causando a junção das gotas. O campo elétrico tenta reduzir ao máximo o espaço das gotas a fim de vencer o impedimento estérico natural criado pelos agentes emulsificantes do óleo. Porém, nem sempre há junção completa de toda distribuição de gotas, mantendo parte da população com o mesmo diâmetro.

A Figura 11, mostra a distribuição do tamanho de gota (DTG) obtidas após as medidas de viscosidade. No eixo das ordenadas têm-se o diâmetro da partícula em escala logarítmica e na abcissa da direita a porcentagem de amostra medida pelo detector. É comum a utilização do valor da mediana em medidas de distribuição. Todavia, foram utilizados valores de moda por possuir, em diversos casos, distribuições polimodal.

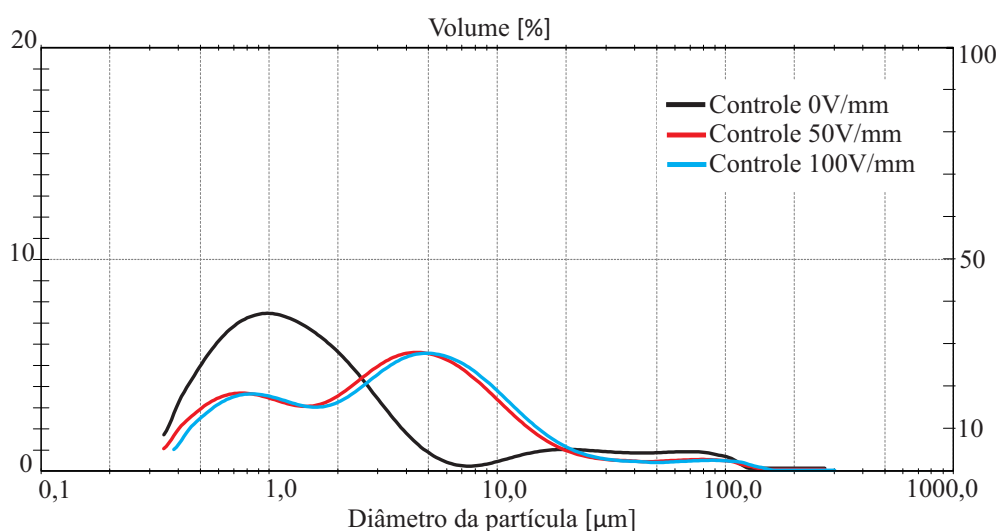


Figura 11 – Tamanho e distribuição de tamanho de gotas (DTG) da amostra controle, sem aditivo.

Verifica-se na Figura 11, para amostra sem campo, apresenta uma curva unimodal com valores de diâmetro da gota em torno de $1\mu m$. As demais curvas após submetida as duas opções de campo passando a apresentar duas curvas tornando uma distribuição polimodal, com duas populações de gotas, com modas em $0,6\mu m$ e $5\mu m$. Como a viscosidade da emulsão depende do diâmetro da gota o que pode explicar a maior viscosidade da amostra controle sem campo é justamente a população homogênea com gotas de $1\mu m$. O tamanho das gotículas, também, é um dos fatores que determinam a resistência ao tratamento da emulsão. Em geral, quanto menor a gota mais difícil o tratamento (28). Como já mencionado, o filme interfacial formado pelo petróleo, geralmente, é espesso mantendo a estabilidade da emulsão. Esses fatores, dificultam durante o tratamento eletrostático. Confirma-se na Figura 11, que o campo produz efeito, porém não bastante para coalescer completamente toda população de gotas da emulsão, transformando-a em bimodal, ou seja, dois grupos distintos.

Para as amostras com aplicação de campo, tanto para $50V/mm$ quanto $100V/mm$, ocorre um deslocamento aparente nas curvas, mostrando um crescimento de parte da população das gotas da emulsão. O crescimento ocorre devido o alongamento das gotas e diminuição do espaço entre elas, causando coalescência. Nota-se, ainda, que na Figura 11 o primeiro grupo de gotas (ainda de diâmetro menor, semelhante ao da amostra sem campo), diminui a altura do pico pela metade, confirmando que parte da população não pertence mais aquela distribuição. Já para a segunda curva, temos um crescimento de cinco vezes no diâmetro da gota e uma altura maior que a primeira, ou seja: grande parte da população aumentou o diâmetro. Uma vez que a altura do pico corresponde a maior percentual (em volume) medido pelo detector para determinada faixa de tamanho.

Apesar do crescimento ter sido significativo o tempo de tratamento ainda para esse tamanho de gotas seria bastante demorado. Para isso é proposto a utilização de métodos de auxílio para reduzir o tempo de tratamento dessas emulsões.

4.2.2 PVA-540

Os resultados de viscosidade, sob campo elétrico, para a amostra de emulsão com PVA-540 são apresentados na Figura 12. Onde tem-se a curva da amostra controle, sem aditivo, como referencial de redução ou aumento de viscosidade antes e após aplicação do campo elétrico.

Verifica-se na Figura 12 que o PVA-540 reduz a viscosidade, até o tempo medido, da emulsão em 6,6%, comparado com a amostra controle, e permanece aumentando a viscosidade ao longo do tempo característico de emulsões controle (com e sem campo). Supõe-se que essa redução pode estar relacionada com o mecanismo de formação das gotas com a presença do polímero. As gotas formadas com o polímero são mais rígidas que as gotículas formadas na emulsão controle. Isso ocorre devido ao polímero hidratar em contato com a água e formar uma espécie de gel. Durante a formação das gotas supõe-se que a presença do PVA-540 forma gotas de tamanho maiores, reduzindo a viscosidade da emulsão em primeiro instante (antes da aplicação do campo).

Após a aplicação do campo elétrico as emulsões passam a apresentar aumento de viscosidade quando comparado com a amostra controle ou mesmo com a emulsão aditivada que foi submetida ao campo. Nota-se, ainda, que as amostras passam a apresentar um comportamento linear ou newtoniano diferente das demais. A elasticidade da gota é outro fator que influencia na viscosidade da emulsão, pois gotículas mais rígidas tendem a apresentar menos mudança que gotas mais maleáveis. Isso explica a mudança de comportamento da emulsão para linear (24).

A emulsão submetida ao campo de $50V/mm$ apresentou um aumento de viscosidade, comparada com a emulsão controle, de 5,3%. A ação do campo elétrico promove a deformação das gotículas. Essa deformação, promove a presença de zonas desprotegidas. Todavia, com a presença do polímero as gotas são gelificadas e o campo elétrico causa alongamento. O alongamento nessas gotículas pode quebrá-las diminuindo o tamanho da gota, similarmente ao que acontece com a emulsão sem aditivo. Entretanto, diferente da emulsão controle, houve aumento

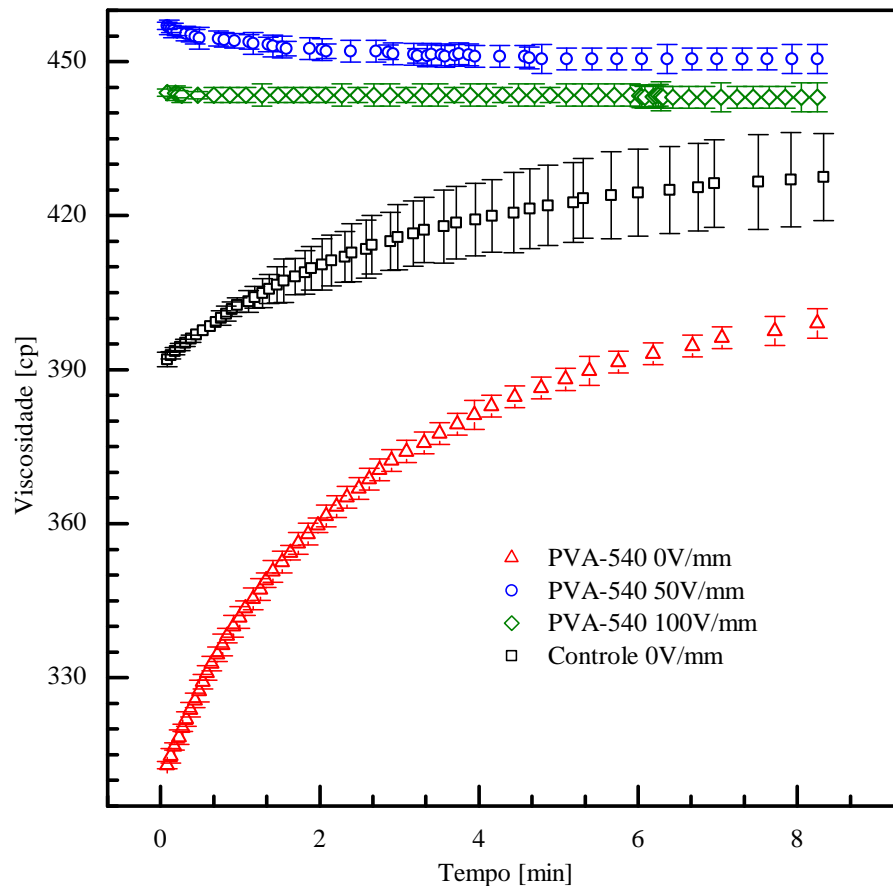


Figura 12 – Viscosidade em função do tempo da triplicata de amostra aditivada com PVA-540, sob taxa de cisalhamento e temperatura constante. Comparando a redução sem aplicação de campo elétrico com a amostra controle e aumento da viscosidade e mudança do comportamento da emulsão após aplicação do campo elétrico.

na viscosidade, onde isso pode estar relacionado com o aumento da viscosidade da fase dispersa e a não coalescência das gotículas.

Observa-se que a amostra submetida a maior intensidade de campo, não reduz a viscosidade comparado com a amostra controle sem aditivo e, também, a amostra aditivada sem aplicação do campo. Porém, quando comparado com a emulsão de $50V/mm$ há uma redução de 1,66%, praticamente insignificante. Essa redução pode estar relacionada, assim como a amostra anterior com quebra de parte da população de gotas. A intensidade do campo orienta essas gotas que em seguida poderiam decantar devido à diferença de densidade, mesmo que não o suficiente para reduzir a viscosidade ao valor da amostra sem campo elétrico.

A Figura 13 apresenta as curvas DTG para amostra com polímero PVA-540. Onde todas as amostras submetidas ao campo são polimodais e a emulsão sem campo um bimodal. Todas apresentam mais de um grupo de gotas, sendo o da amostra a $0V/mm$ dois grandes grupos bem definidos diferente das demais.

Constata-se na Figura 13 que a amostra sem aplicação de campo elétrico apresenta duas populações de gotas distintas e bem definidas, uma de $4,3\mu m$ e outra duas vezes maior de $8\mu m$. A formação desses grupos distintos de gotas se dá possivelmente pela presença do polímero no

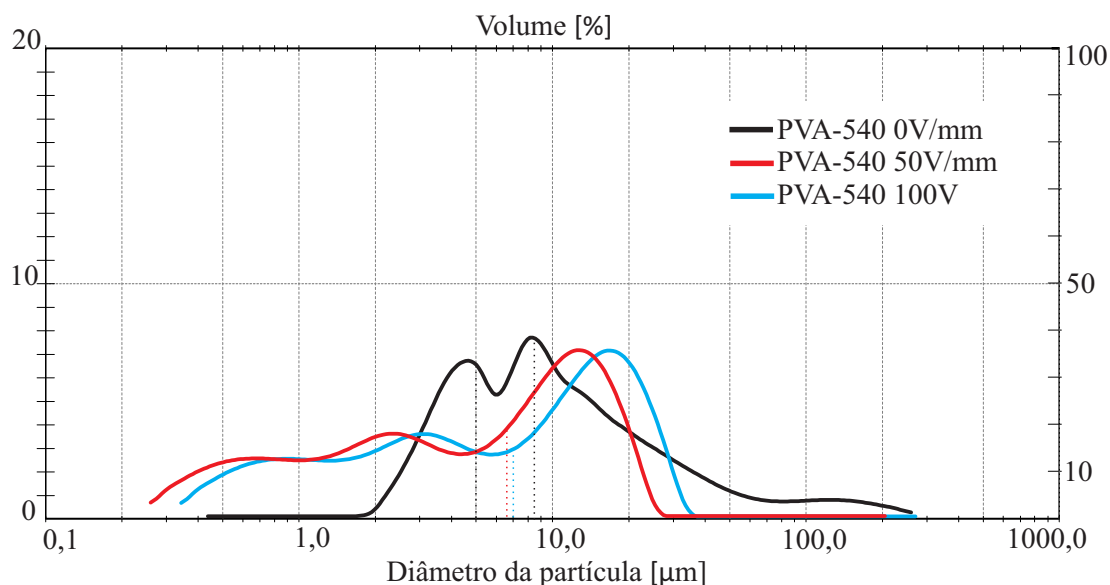


Figura 13 – Curvas de tamanho e distribuição de gotas para amostra com polímero PVA-540 utilizado na emulsão.

sistema. Uma vez que, para a amostra sem aditivo, controle, e campo elétrico desligado $0V/mm$ a emulsão tende a apresentar uma distribuição homogênea (monomodal). Confirmando que a redução da viscosidade, em primeiro instante, é devido a presença do polímero na formação das partículas. É conhecido que emulsões com distribuições heterogêneas tendem a ter viscosidade menor que emulsões com DTG mais homogêneas (29).

Nas amostras submetidas ao campo elétrico observa-se que ambas curvas são semelhantes havendo apenas um pequeno deslocamento para esquerda para amostra submetida a $100V/mm$. Passando a apresentar três grupos distintos de gotas, sendo: o primeiro com gotas menores que $1\mu m$; seguido de gotas com diâmetro de $2,5\mu m$ para amostra de $50V/mm$ e $3\mu m$ na amostra de $100V/mm$; e o terceiro com valores de aproximadamente $12\mu m$ e $18\mu m$, respectivamente.

Apesar de apresentar diversas populações de gotas a viscosidade passa a ser elevada (12). Isso pode ser devido ao efeito gel característico de polímeros de alto peso molecular. Ainda mantendo a hipótese de que a aplicação do campo quebra as gotas em diferentes populações, e elas estarem em estado gel isso acarreta no aumento da viscosidade. Pois, mesmo que as gotas de maior diâmetro decantem formando aglomerado de polímero no fundo do recipiente, não há uma redução de viscosidade.

Nas plataformas, tanques de tratamento, as partículas em estado gel de menor diâmetro, geralmente, não conseguem sedimentar por diferença de densidade. Supondo-se que as gotas de menor diâmetro não sedimentem e não sofram deformação, por estarem gelificadas, a emulsão passa a ter o comportamento linear observado na Figura 12.

A formação de aglomerados do PVA-540 no fundo de tanques ou recipientes pode eventualmente causar problemas de incrustação nas tubulações. Dessa forma, a utilização desse aditivo para auxiliar tratamentos eletrostáticos não seria recomendável, uma vez que o mesmo aumenta a viscosidade e, conseqüentemente, dificulta a separação da água. Além disso, pode

causar possíveis problemas nas tubulações.

Todavia, apesar dos possíveis problemas a utilização de polímero é comum em processo de recuperação secundária. A fim de viabilizar a reserva que pode ter um aumento de até 50% na produção (30).

Tensoativos não iônicos com diferentes HLB's, também são utilizados na indústria do petróleo. Geralmente, eles são usados para atuar como: redutor de tensão superficial, a fim de facilitar a mobilidade do óleo preso em poros nas rochas em recuperação de volume de óleo (31); ou redutor de tensão interfacial para desestabilizar emulsões no tratamento químico.

4.2.3 BRIJ S2

A Figura 14 apresenta o gráfico de viscosidade em função do tempo para amostra de emulsão com tensoativo BRIJ S2, um tensoativo não iônico com HLB baixo. Comparando a adição dele na emulsão com a amostra controle sem aplicação de campo elétrico.

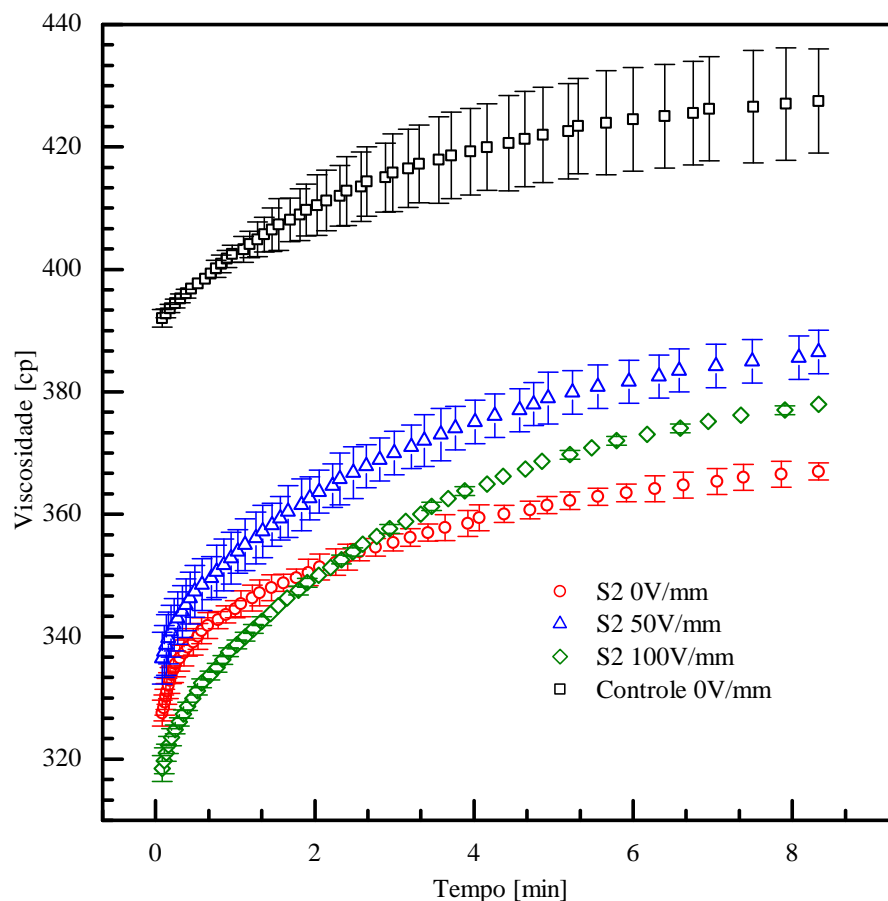


Figura 14 – Médias de triplicata de amostra de viscosidade em função do tempo de emulsão aditivada com tensoativo BRIJ S2, não iônico.

Nota-se na Figura 14 uma redução bastante significativa de 14,5% na viscosidade apenas adicionando o BRIJ S2, comparado com a amostra controle, sem aditivo. Lembrando da Figura 9, o surfactante BRIJ S2 se mantém na faixa da tensão superficial da amostra controle. Todavia, essa redução pode ser graças a película de proteção da gota, que antes era formada

apenas pelos emulsificantes naturais do óleo.

Agentes hidrofóbicos podem ser usados para estabilizar ou desestabilizar emulsões, reduzindo o impedimento estérico formado pelo filme espesso dos emulsificantes do petróleo (32, 33). A redução do filme interfacial tende a reduzir a viscosidade da emulsão e favorecer a coalescência das gotículas. Admite-se que a quantidade de tensoativo utilizado de 3% por ser semelhante a quantidade de asfaltenos no óleo, medido na análise S.A.R.A, passa a atuar como o emulsificante principal do sistema.

Observa-se na Figura 14 que o campo de $50V/mm$, aplicado durante um tempo de 8 minutos, quando comparado com a amostra sem campo elétrico ($0V/mm$), causa um aumento de aproximadamente 5% na viscosidade do sistema. O aumento de viscosidade está relacionado com o alongamento das gotas. O alongamento das gotas ocorre devido a formação de dipolos induzidos dentro delas devido ao campo elétrico aplicado. Assim, quando a intensidade do campo é alta ou o filme interfacial é fino o suficiente ocorre a ruptura da gota. Portanto, a viscosidade aumenta porque há uma diminuição do tamanho das gotas e conseqüentemente um aumento da sua população.

A intensidade do campo elétrico deve ser suficiente para agitar as gotículas, sem rompelas, e essas se encontrarem de modo a causar a formação de uma gota de diâmetro maior. Usualmente o valor de campo elétrico utilizado não deve superar o valor crítico, da ordem de $400V/mm$. Por isso, é possível deduzir que a ruptura da gota seja pela redução do filme interfacial uma vez que o valor do campo aplicado é abaixo do valor crítico.

Utilizando campo elétrico de maior intensidade $100V/mm$, esperava-se que houvesse um aumento na viscosidade ainda maior que a amostra submetida ao campo anterior. A viscosidade da emulsão depende da espessura do filme, característica já citada do BRIJ S2; e da distribuição do tamanho das gotas. Esse último, pode ser influenciado pela intensidade do campo. O campo mais elevado, naturalmente, tende a quebrá-las, quando auxiliado pela espessura fina do filme interfacial essa ruptura pode ser em gotas de diâmetros ainda menores.

De fato, observa-se na Figura 14 que acontece um aumento na viscosidade quando comparado com a amostra sem campo. Porém, o acréscimo de viscosidade não foi acima do esperado apenas 3%.

Na Figura 15, podemos observar as curvas de distribuição de tamanho de gotas para a amostra aditivada com BRIJ S2. Nela a amostra sem campo mantém uma população bem definida, assim como a emulsão controle. Porém, com gotas oito vezes maiores ($8\mu m$) que a amostra sem surfactante, isso se dá, possivelmente, devido a presença do BRIJ S2 na emulsão.

A distribuição de tamanho de gotas representada na Figura 15, pode confirmar que a adição do surfactante BRIJ S2 ao mecanismo de estabilização das gotas passa a ser controlada por ele. Lembrando que para as gotas da amostra controle, sem aditivo, a emulsão que não foi submetida ao campo elétrico o diâmetro da gota foi em torno de $1\mu m$ e com o tensoativo adicionado as gotas cresceram oito vezes. Mesmo mantendo os parâmetros de preparo da anterior, descritos no Capítulo 3. Na ausência do campo notamos que a curva se assemelha a uma

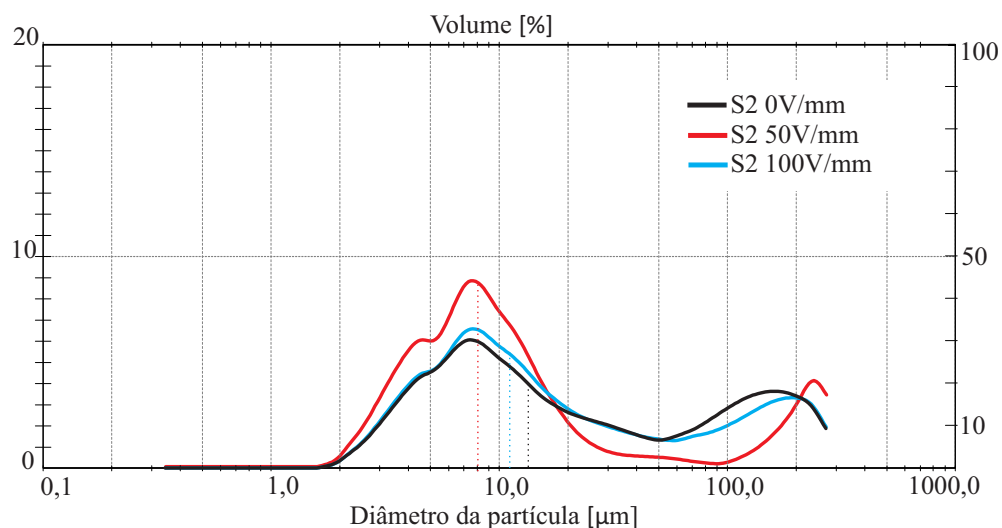


Figura 15 – Curvas de distribuição de tamanho de gotas para a amostra aditivada com BRIJ S2.

bimodal. Pois, considerando que a pequena elevação na esquerda do pico mais acentuado faz parte dele. Além dele, temos apenas mais uma população a direita com valor próximo $100\mu m$, que nesse caso poderia ser bolhas de ar no sistema.

Analisando-se a curva em vermelho que representa a distribuição de tamanho de gotas para amostra submetida ao campo de $50V/mm$, notamos que houve uma elevação na altura da curva e uma redução na curva da direita próximo ao valor de $100\mu m$ ao contrário da primeira amostra, deixando a curva mais estreita. Porém, nota-se que a elevação a esquerda do pico principal se torna mais acentuada, indicando um possível aumento na distribuição de gotas com aproximadamente $3\mu m$.

O aumento na população de gotas menores reforça a hipótese levantada de quebra por alongamento das gotículas, consequentemente com o aumento da quantidade de gotas menores um acréscimo na viscosidade da emulsão.

O aumento do campo elétrico causa maior agitação das gotículas e alongando-as, aumenta a chance de coalescência delas. Porém, analisando a curva de DTG para a emulsão submetida ao campo de maior intensidade podemos observar que ela tende a permanecer os diâmetros da gota e a semelhança da curva com a emulsão sem campo. Porém, na Figura 14 vemos que comparado com a amostra sem aplicação de campo houve um aumento na viscosidade.

Como a amostra permaneceu semelhante ao da amostra sem campo, imagina-se a ideia de que o tempo de exposição ao campo primeiramente causou coalescência das gotículas. Em seguida, essas gotas coalescidas foram quebradas. Essa gota quebrada após coalescência tenha incorporada a sua interface asfaltenos ainda presentes na emulsão, voltando a aumentar a viscosidade.

Para melhor entendimento do comportamento da emulsão aditivada com BRIJ S2, é apresentado na Figura 16 um diagrama esquemático da emulsão com as possíveis hipóteses mencionadas para o comportamento antes, durante e após aplicação das intensidades do campo

selecionada nos experimentos.

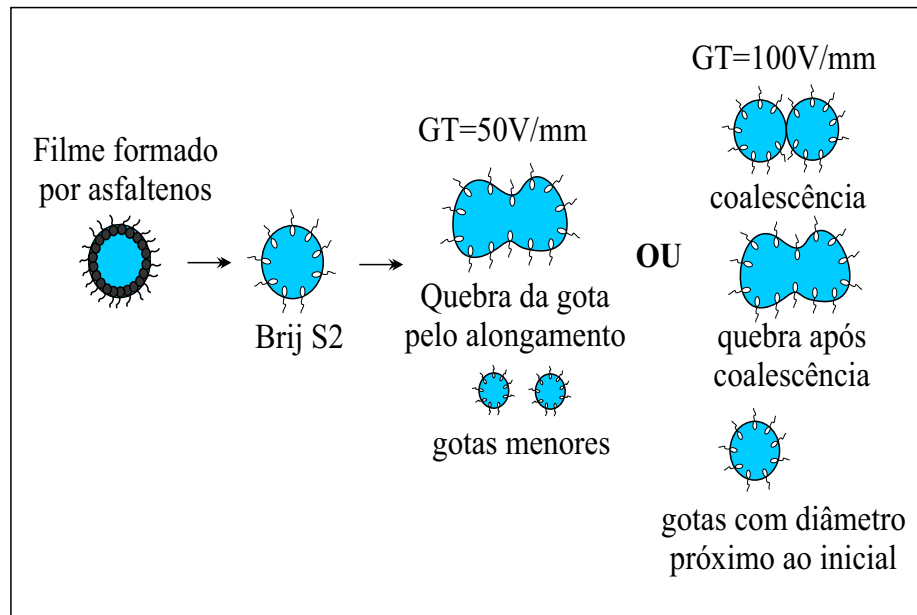


Figura 16 – Esquema de comportamento após adição do tensoativo BRIJ S2. (a) Onde, no primeiro instante esse atua como destabilizante substituindo o filme formado pelos asfaltenos do óleo. (b) Mostra o alongamento causado pela exposição ao campo, ocasionando a ruptura das gotas em gotículas menores que aumenta a viscosidade da emulsão. (c) Para o campo de $100V/mm$, primeiramente ocorre uma coalescência por aumento na taxa de colisão das gotas, seguido de uma ruptura das gotas coalescidas devido o tempo de exposição ao campo.

A partir de modelo proposto e dos dados analisados pode-se dizer que o BRIJ S2, é realmente um tensoativo que adsorvi no óleo e modifica a interface da gotícula de água reduzindo, em primeiro instante, a tensão interfacial e a viscosidade do sistema emulsionado, pois facilita a formação de gotas maiores que sistemas sem surfactante. Podendo realmente ser usado como redutor de tensão interfacial ou redutor de viscosidade devido à queda de 14,5% na emulsão. Entretanto, para ser utilizado como aditivo de auxílio do tratamento eletrostático nas condições mencionadas no trabalho não é favorável. Pois, não há uma redução ou separação de fase do sistema, e sim, um aumento na viscosidade por possível espessura fina do filme interfacial.

4.2.4 ARLACEL

A Figura 17 apresenta o gráfico de viscosidade em função do tempo para amostra de emulsão com tensoativo ARLACEL, com HLB 6 e possui propriedades de formação de cristais líquidos. Comparando a adição dele na emulsão com a amostra controle (sem surfactante) sem aplicação de campo elétrico e o comportamento após aplicação do campo.

Mostra-se na Figura 17 um aumento na viscosidade da emulsão para todas as amostras quando referencial é a amostra controle. Têm-se para emulsão aditivada com o surfactante e sem campo e com $50V/mm$ a permanência do aumento de viscosidade ao longo do tempo, e para amostra submetida a maior intensidade do campo, $100V/mm$, praticamente uma constante/linear. O surfactante não reduz a viscosidade da emulsão, ao contrário do BRIJ S2 e do PVA-540. Apesar da distância no início das medidas todas convergem para o mesmo ponto aos 8 minutos, inclusive a amostra submetida ao campo de $100V/mm$, que perde o comportamento

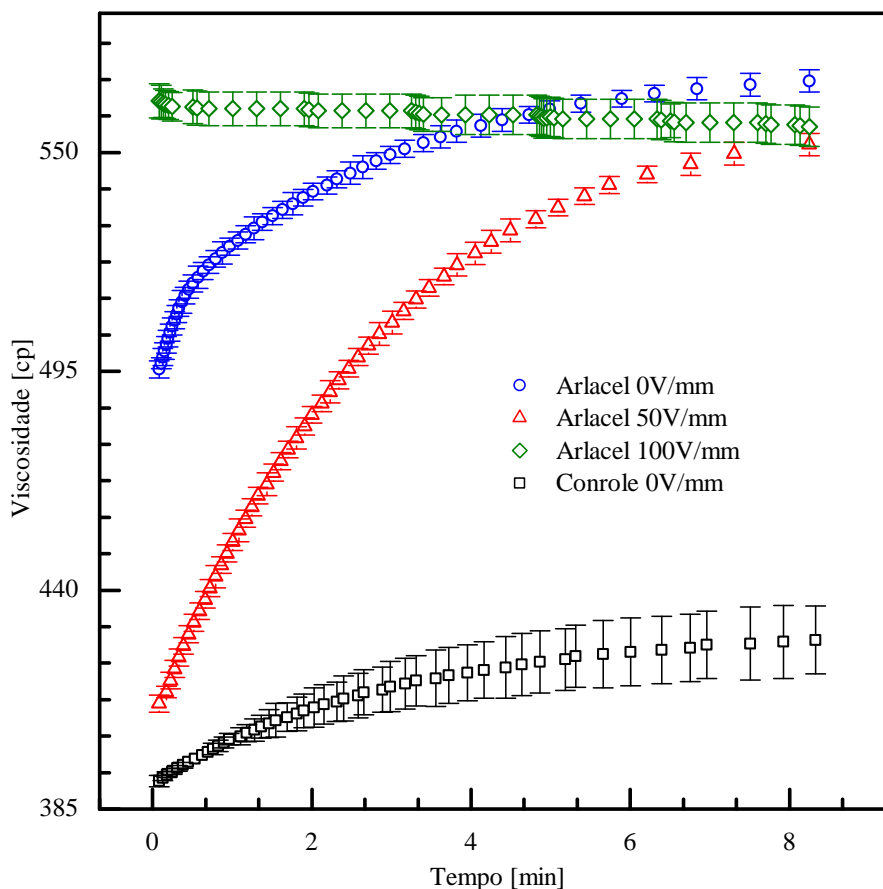


Figura 17 – Médias de triplicata de amostra de viscosidade em função do tempo de emulsão aditivada com tensoativo Arlachel, não iônico.

das demais. A viscosidade aumenta em torno de 14,8%, para curva em azul, tendo como referência a amostra sem surfactante (controle). O tensoativo ARLACEL, tem a propriedade de formar cristais líquidos, ou seja, apresentam formação agregados moleculares que se organizam no espaço, exibindo algum grau de ordem. A ordenação pode ser devido a formação de misturas de moléculas anfifílicas.

Numa molécula anfifílica coexistem uma região altamente polar do ponto de vista elétrico, e outra apolar. Nas condições de formação do cristal líquido liotrópico as moléculas anfifílicas se auto organizam formando superestruturas que minimizam o contato entre a região apolar da molécula e o solvente polar (34). O aumento da viscosidade pode ser devido a essa diminuição do espaço entre as partículas. Quando submetida ao campo elétrico de 50V/mm, nota-se que há uma redução da viscosidade significativa até os 5min. Isso pode ser devido à perturbação na formação das estruturas cristalinas formadas pelo aditivo.

Todavia, com o tempo nota-se que a viscosidade retorna ao valor bem próximo ao da amostra que não foi submetida ao campo elétrico. Como a amostra foi exposta e depois retirada do campo, pode-se deduzir que essa intensidade de campo não foi capaz de reduzir permanentemente a viscosidade do sistema. O aumento na viscosidade pode ser devido a propriedades de alguns tensoativos atuarem aumentando a viscosidade da fase contínua e reduzindo a chance

de coalescência das gotas, ou seja, com o aumento na viscosidade da matriz a possibilidade de choque entre as gotas é reduzida (23).

A curva que representa a amostra submetida a maior intensidade de campo $100V/mm$, por outro lado, apresenta um comportamento independente do tempo. Pode-se dizer que quando os cristais liotrópicos foram submetidos a maior intensidade do campo tenham sido rompidos, aumentando, possivelmente, a população de gotas. Essas partículas não conseguem decantar e/ou coalescer a emulsão permanece com uma viscosidade alta, mesmo após submetida a maior intensidade de campo.

Na Figura 18, observa-se as curvas de distribuição de tamanho de gotas para a amostra aditivada com Arlachel. Nota-se que a amostra sem campo mantém uma população bem definida e para as demais o surgimento de outras populações menores.

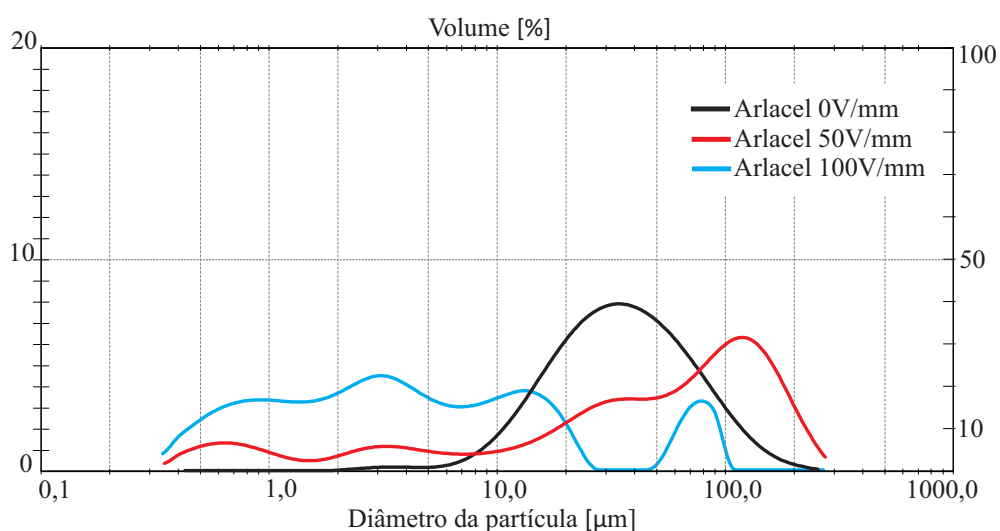


Figura 18 – Curvas de distribuição de tamanho de gotas para a amostra aditivada com ARLACEL.

Nota-se diferentes curvas e modas para cada amostra. Para amostra sem campo, uma monomodal bem definida com gotas de diâmetro $35\mu m$;

A amostra que não foi submetida ao campo elétrico apresenta uma distribuição monomodal e bem definida com valor de moda de $35\mu m$ (Figura 18). Para curva em vermelho ($50V/mm$) uma distribuição mais alongada com aparecimento de algumas populações menores. Por fim a curva que representa a amostra submetida a $100V/mm$, diversas populações bem definidas.

Na distribuição monomodal é comum, em determinados casos, uma viscosidade maior quando comparado com distribuições polimodais por exemplo. Porém, como o aditivo forma cristais liotrópicos a viscosidade não reduz como visto anteriormente. O mecanismo de formação das gotas antes da aplicação do campo aparentemente é semelhante ao da amostra controle, sem aditivo, antes da aplicação do campo elétrico. Todavia, diferente dela o aditivo ajudou na formação de gotas maiores, uma vez que o aditivo tende a se organizar em agregados moleculares (34). Diferente da emulsão controle, que possui gotas muito menores devido a formação de gotas com filme espesso impedindo a junção das gotas seja por ordenamento ou por coa-

lescência.

Para emulsão submetida ao campo de $50V/mm$, observa-se na Figura 18, que após aplicação do campo elétrico surgiu diferentes populações na amostra, sendo dois grupos maiores: o primeiro mantendo as gotas com diâmetros próximos ao anterior; e um grupo ainda maior com diâmetro de $100\mu m$. Além desses, tem-se dois pequenos grupos menores que $10\mu m$. Isso pode confirmar a hipótese já mencionada para redução da viscosidade da amostra nos primeiros $5min$. Pois, há o surgimento de uma população maior, mesmo que misturada entre cristais líquidos e gotas não cristalizadas. No entanto, a intensidade do campo não é capaz de manter essa configuração para manter a redução efetiva.

Amostra submetida a maior intensidade de campo ($100V/mm$), pela distribuição de tamanho de gotas constata-se diversas populações bem definidas na emulsão. Onde, pode-se subdividir em dois grupos, um com gotas de $75\mu m$ e outro com gotas menores que esse valor (entre $0,7\mu m$ e $15\mu m$). Isso explicaria o aumento da viscosidade independente do tempo para essa amostra. Entretanto, o comportamento linear como já mencionado para o PVA-540, por exemplo, se dá devido a maior rigidez das gotas agora formadas com algum grau de ordem em forma de cristal líquidos.

Com isso, para o aditivo ARLACEL não foi possível ter resultados positivo referente a utilização do mesmo como redutor de viscosidade, desestabilizante ou redutor de tensão interfacial. Mas, esse tipo de aditivo poderia ser bem empregado para estabilizante em possíveis fluidos de perfuração que necessitam manter uma característica em um determinado momento e quando submetido algum fator externo como aplicação de campo mude a característica das amostras.

4.2.5 BRIJ C20

Na Figura 19 a seguir, o gráfico de viscosidade em função do tempo para o tensoativo BRIJ C20, que possui HLB alto.

Emulsões petrolíferas geralmente tem um comportamento reopético característico devido a presença de compostos pesados no óleo, principalmente em óleos pesados de baixo $^{\circ}API$. Todavia, por se tratar de uma mistura complexa de hidrocarbonetos e, em alguns casos, diferentes compostos e ainda com água emulsionado no sistema é comum a mudança de comportamento reológico. Na Figura 19, mostra a diferença de comportamento e também como a emulsão pode ser sensível a fatores externos. Estes fatores podem auxiliar ou prejudicar sua separação.

Em primeiro instante, logo que adicionado o tensoativo observa-se um comportamento completamente diferente dos demais surfactantes e da amostra controle. Este comportamento, pelos modelos reológicos é definido como tixotrópico, que ocorre quando em descanso existe uma rede de forças interpartículas/intermoléculas. E quando submetido a forças externas essa rede entra em colapso e a viscosidade cai, pois a força externa ultrapassou a tensão limite (35).

Pode-se notar que após aplicado campo de $50V/mm$ a emulsão muda completamente

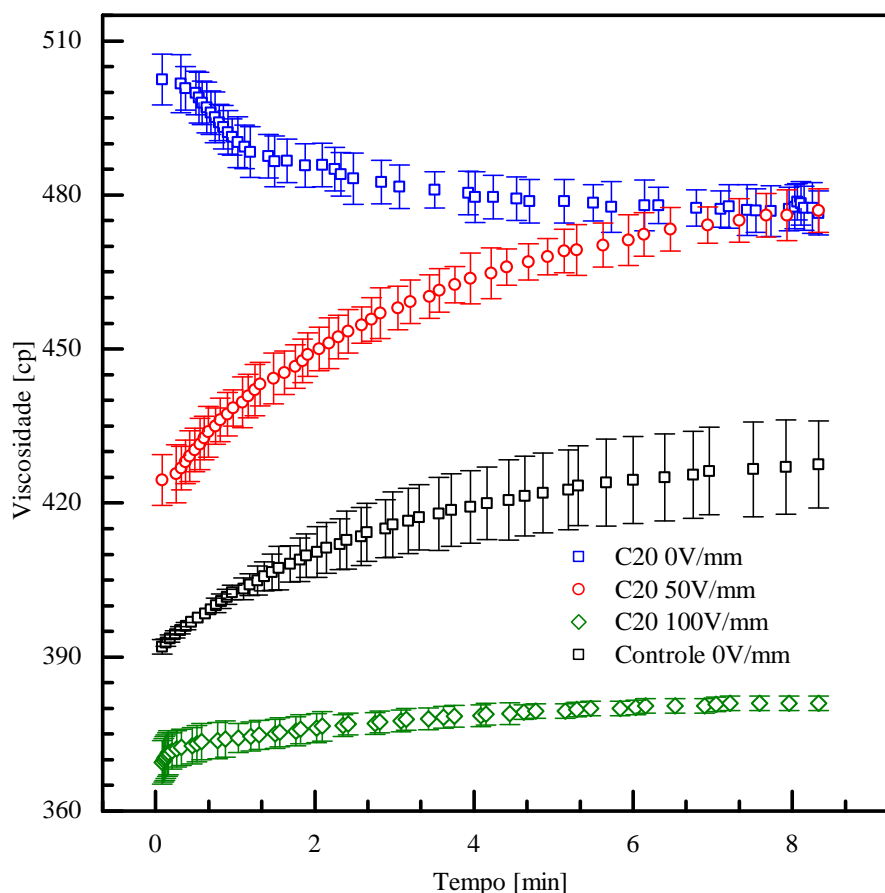


Figura 19 – Médias de triplicata de amostra aditivada com tensoativo BRIJ C20.

o comportamento voltando aumentar a viscosidade ao longo do tempo. Porém, observa-se que aos 8min os valores ficam semelhantes não havendo redução ou aumento na viscosidade no final da medida. Por esse tensoativo ter maior afinidade com a água, pensa-se que durante a aplicação do campo as gotas de água chegam a aproximar, diminuindo o espaço e coalescendo algumas. Todavia, as gotas que não conseguem coalescer tornam a afastar-se devido a estabilidade da emulsão.

Para amostra submetida ao campo de $100V/mm$, tem-se um comportamento reopetico ainda, porém o inclinação da curva é pouco acentuada, que pode-se dizer que o comportamento é Newtoniano. Comparado com as demais amostras, é notável uma redução significativa e efetiva da viscosidade. Em comparação com a amostra controle redução de 12,2%, e com as demais 25%. É possível que a maior intensidade do campo tenha causado maior coalescência das gotas devido a afinidade delas, pois a parte polar do tensoativo auxiliaria na eletrocoalescência.

A Figura 20, mostra as curvas de tamanho e distribuição de gotas para emulsão aditivada com o BRIJ C20. Onde pode-se notar que o mecanismo de formação das gotas não foi alterado pela presença do campo, esse apenas auxiliou na coalescência.

A Figura 20, apresenta mecanismo de comportamento das gotas bastante concordantes, não apresentando quebra pela intensidade do campo ou redução do filme interfacial. Nota-se,

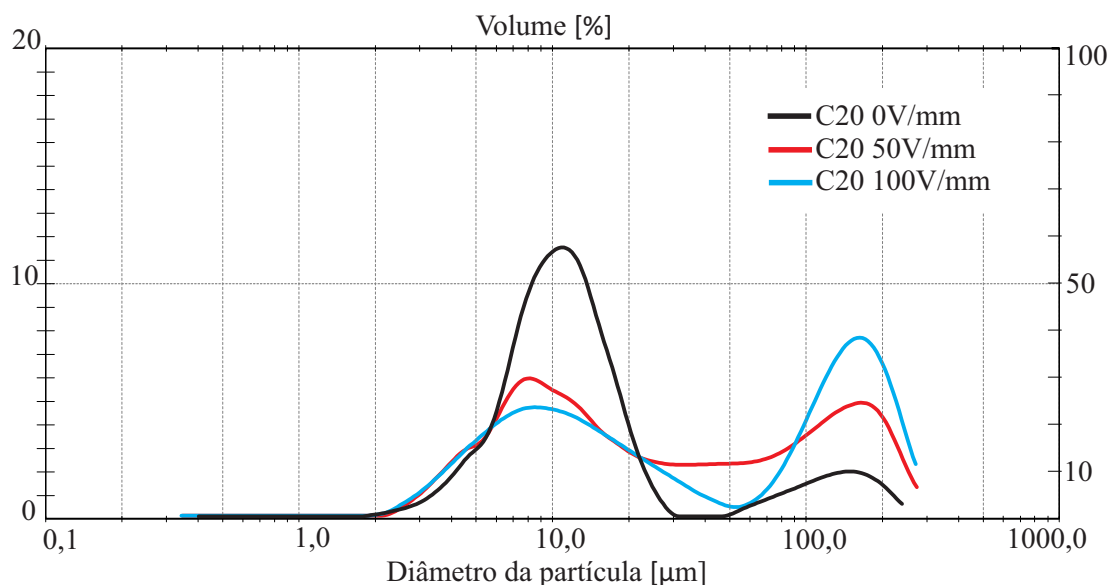


Figura 20 – Curvas de DTG para emulsão aditivada com BRIJ C20.

também, que a altura dos picos de distribuição é reduzida conforme aumenta a intensidade do campo e há o surgimento de um pico com gotas de maior diâmetro.

Observa-se para amostra sem aplicação do campo uma curva monomodal definida com valor de moda $10\mu\text{m}$. O mecanismo de formação das gotas quando comparado com a amostra controle também é auxiliado assim como os demais tensoativos, uma vez que para gotas formadas sem a adição do tensoativo não passaram de $4\mu\text{m}$. Isso pode ser parte devido à substituição das moléculas de asfaltenos. Aditivo de alto HLB seria desestabilizante de sistemas água-óleo. Todavia, devido à alta quantidade de agentes emulsificantes no óleo, a emulsão se manteve estável variando apenas o tamanho das gotas. Isso, por sua vez, facilita o tratamento da emulsão, uma vez que houve crescimento da população de gotas. Pois, para gotas de menor diâmetro é necessário maior gasto de energia para tratar a emulsão.

Quando aplicado campo elétrico de $50\text{V}/\text{mm}$, verifica-se que há um decréscimo na população de $10\mu\text{m}$ e um acréscimo na população de gotas maiores de $100\mu\text{m}$. Todavia, ocorre o aparecimento de uma faixa não determinada entre os valores de $10\mu\text{m}$ e $100\mu\text{m}$ favorecendo a hipótese já mencionada para redução e retorno da viscosidade. Pois, uma vez que o campo não foi capaz de coalescer permanentemente as gotas, elas podem afastar-se novamente fazendo a viscosidade voltar a aumentar. Isso ocorre, possivelmente, devido à baixa intensidade do campo.

Analisando-se que o campo de $100\text{V}/\text{mm}$ ocorreu um acréscimo no pico da distribuição com valores de $100\mu\text{m}$, vêem-se que intensidade do campo influencia na coalescência das gotas. Esse crescimento das gotas contribui com a explicação da redução permanente da viscosidade após aplicação do campo elétrico pela coalescência favorecida pela adição do surfactante. Diferente da amostra submetida a $50\text{V}/\text{mm}$, onde o crescimento das gotas de maior diâmetro foi menor que o esperado. Nota-se que o grupo de gotas com tamanho de $10\mu\text{m}$ diminuiu em consequência do crescimento do grupo de maior tamanho.

Em conjunto com o tratamento eletrostático pode-se observar que o BRIJ C20, apre-

senda resultados positivos utilizando a configuração de maior intensidade do campo. Ele, por ter HLB alto desestabiliza a emulsão e favorece a união das gotas pequenas em maiores de aproximadamente dez vezes. Ao contrário de alguns tensoativos utilizado nos experimentos esse em primeiro instante não é satisfatório, a menos que o intuito seja aumentar a viscosidade do sistema. Porém, em auxílio no tratamento elétrico pode apresentar resultados favoráveis.

4.3 Comparação do desempenho dos surfactantes

O desempenho de cada surfactante foi determinada pela redução na viscosidade após submetido a campo elétrico, seja ele de $50V/mm$ ou $100V/mm$. A Figura 21 apresenta o gráfico em colunas das viscosidade medidas antes e depois da aplicação do campo aos $8min$ a linha pontilhada serve como guia da amostra controle, sem surfactante, para as demais. Cada cor corresponde a intensidade do campo respectivamente, $0V/mm$, $50V/mm$ e $100V/mm$ para cada amostra.

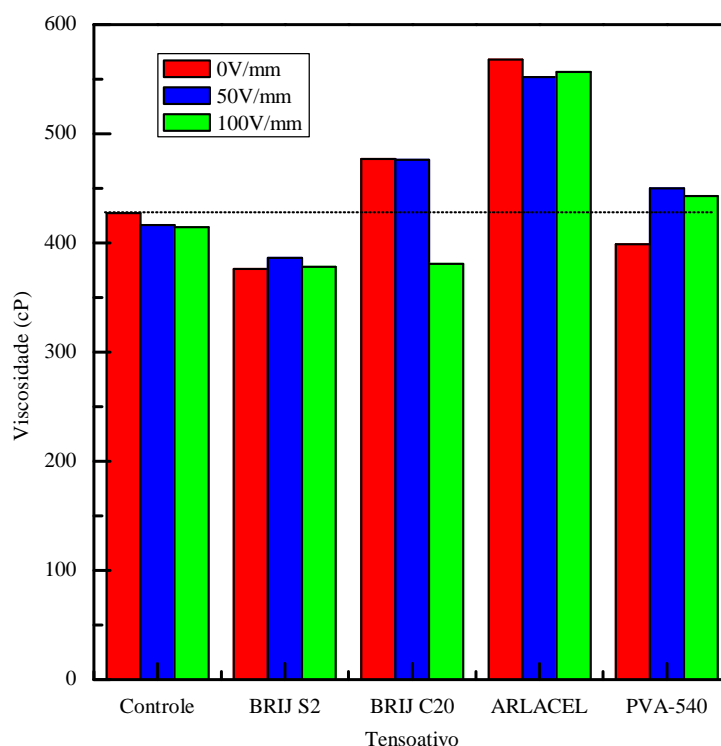


Figura 21 – Gráfico de viscosidade para cada uma das amostras, o valor apresentado é referente a medida de viscosidade aos $8min$.

Analisando-se a Figura 21, vêem-se que a emulsão que utilizou o surfactante BRIJ S2 apresentou uma redução significativa da viscosidade sem a aplicação do campo. Assim como o PVA-540 o surfactante BRIJ S2 apresenta uma redução na viscosidade, abaixo da linha de referência. Porém, diferente do PVA-540 esse acréscimo é pouco significativo, não ultrapassando a viscosidade da amostra controle. Esta redução pode ser devido a redução da espessura do filme interfacial formado pelo surfactante que desestabiliza os agentes naturais do óleo. Dessa forma, o BRIJ S2, sem campo pode ser bastante viável como desestabilizando independente de

possuir baixo HLB.

O PVA-540, por outro lado, apesar de reduzir a viscosidade inicialmente apresenta um aumento bastante significativo quando submetido a ambas opções do campo elétrico. Isto pode ser devido a quebra das gotas gelificadas do polímero que não conseguem decantar ou coalescer, aumentando a viscosidade da emulsão.

Diferente dos dois tensoativos anteriores, PVA-540 e BRIJ S2, para o ARLACEL têm-se um acréscimo na viscosidade antes da aplicação do campo. Isso pode ser devido à capacidade de formação de cristais líquidos do tensoativo deste último. Nota-se na Figura 21, que após aplicação do campo ocorre uma redução, porém pouco significativa mantendo, ainda, a viscosidade muito mais elevada que a amostra controle. Ele apresenta, sem campo, uma distribuição bem determinado assim como a amostra controle, mostrando uma grande estabilidade da emulsão. Entretanto, quando submetido ao campo forma diferentes grupos de gotas aumenta a dificuldade de tratamento da emulsão. Portanto, para ser utilizado como produto a fim de auxiliar o processo de tratamento de emulsão o ARLACEL não é eficaz. Todavia, outras aplicações podem ser estudadas para esse tensoativo, tal como componente de fluido de perfuração ou para fins de recuperação de petróleo assim como o PVA-540.

O BRIJ C20, assim como o ARLACEL, aumenta a viscosidade inicialmente, sendo muito maior que a da amostra controle. Porém, quando submetido a maior intensidade de campo ($100V/mm$) proporciona uma redução de 11,7%, igualando a redução causada pelo BRIJ S2. Este, obteve maior eficiência em conjunto com o campo o que era esperado ao longo do trabalho. Concordando com diversos autores, onde para sistemas de água-óleo surfactantes de alto HLB seriam melhor desestabilizante (22, 35).

4.3.1 Comportamento das gotas

Assim como a viscosidade o tamanho e o comportamento das gotas em uma emulsão pode determina o desempenho do surfactante. Dessa forma, a Figura 22 apresenta o gráfico de tamanho e distribuição das gotas antes da aplicação do campo elétrico onde foi possível comparar, de forma mais específica, como o surfactante estaria atuando para auxiliar no tratamento da emulsão.

Nota-se que antes da aplicação do campo elétrico as curvas de distribuição para a amostra controle, BRIJ S2, ARLACEL e BRIJ C20, apresentam uma dispersão unimodal apenas variando o tamanho de cada surfactante. Apesar do ARLACEL formar gotas muito maiores que as demais, a viscosidade desse surfactante não reduz, favorecendo a hipótese de formação dos cristais líquidos, que impedem a redução de viscosidade. Já para o BRIJ S2, a distribuição forma gotas maiores que a da amostra controle, que reduz a viscosidade da amostra.

O BRIJ C20, por sua vez, mantém uma distribuição de gotas maiores que as anteriores (BRIJ S2 e controle). Além de uma curva estreita e alta, isso favorece o tratamento da emulsão. Pois, não haveria formação de diferentes grupos de gotas que implicaria em utilizar diferentes intensidades de campo, por exemplo.

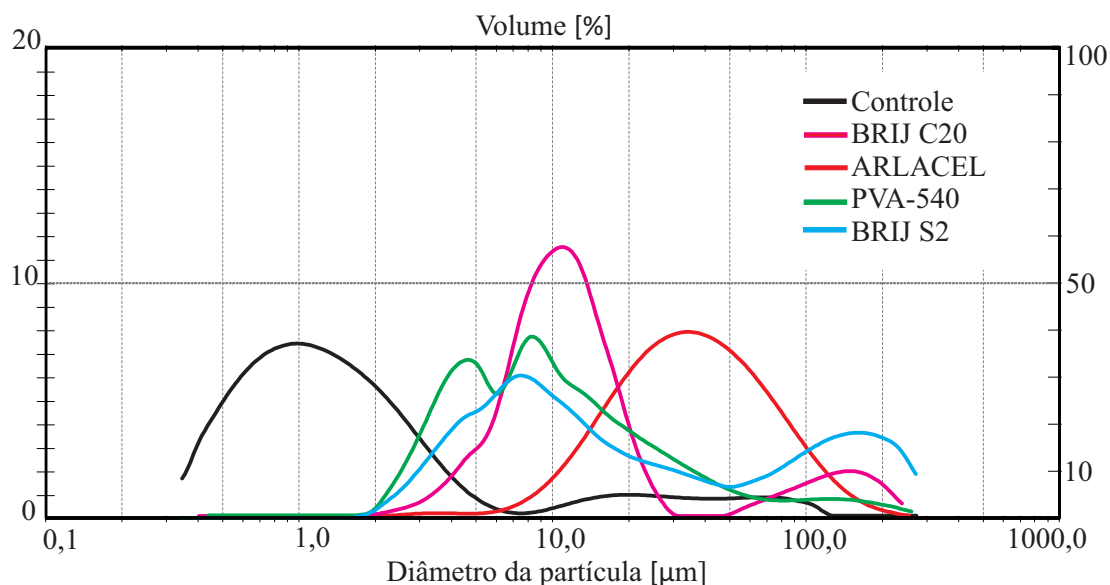


Figura 22 – Gráfico de tamanho e distribuição de gotas para todas as amostras antes da aplicação do campo elétrico.

Para o PVA-540, têm-se a única curva bimodal antes da aplicação do campo elétrico. Apesar de apresentar uma redução de viscosidade, em primeiro instante, esse tipo de distribuição (bimodal), mesmo que tenha gotas grandes, para o tratamento da emulsão a presença de diversas populações pode não ser eficiente. Pois, seria necessário diferente intensidade de campo para tratar essa emulsão, aumento o tempo dela nos equipamentos e elevando os custos.

Quando submetida ao campo de $50V/mm$, o comportamento de algumas amostras tenderam a mudar. Observa-se na Figura 23, o gráfico de tamanho e distribuição de gotas para as amostras submetidas ao campo de menor intensidade. Nele, têm-se diferentes comportamentos caracterizado pela presença do surfactante.

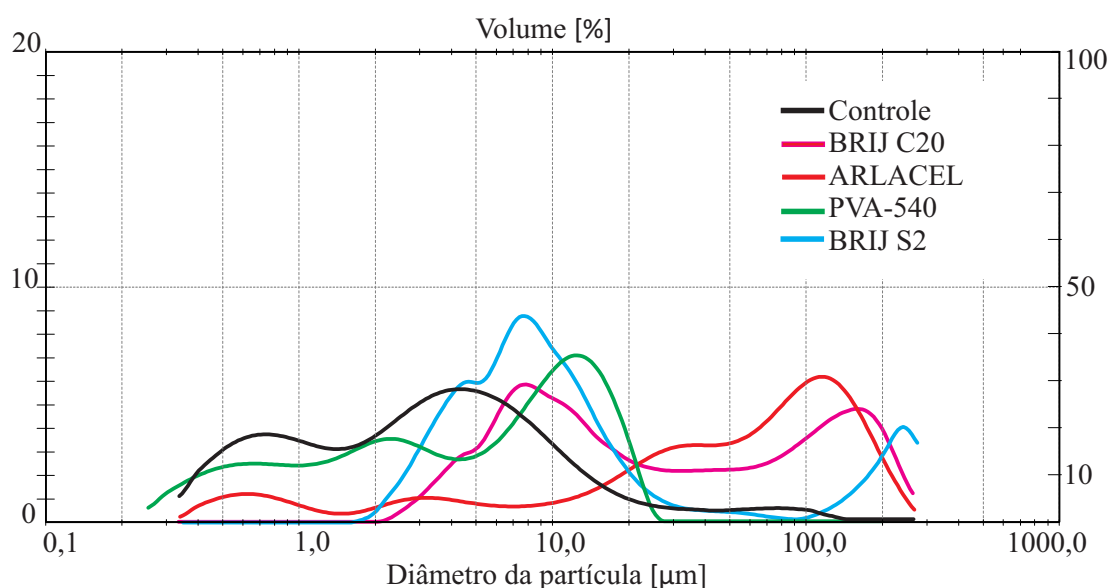


Figura 23 – Gráfico de tamanho e distribuição de gotas para amostra submetidas a $50V/mm$.

Analisando-se na Figura 23, que todas distribuições modificaram após aplicação do

campo, passando a apresentar curvas mais alongadas e multimodais, como o PVA-540 por exemplo. A amostra com BRIJ S2, mantém o características da curva sem o campo, porém passando a apresentar um grupo mais determinado a esquerda que seria de gotas menores. Isto, para o tratamento da emulsão é prejudicial, pois aumenta a viscosidade do fluido e, consequentemente, o tempo de tratamento.

O ARLACEL, quando submetido ao campo torna-se ainda mais complicado. Pois, deixa de apresentar apenas um grupo determinado de gotas e sim, populações menores que pode ter sido devido ao rompimento de algumas estruturas do surfactante (cristais líquidos). Confirmando que o mesmo, não é favorável para o tratamento de emulsões. Juntamente dele, o PVA-540 passa a exibir grupos menores de gotas que o tamanho inicial sem o campo, que dificultaria ainda mais a separação da água.

Por outro lado, o BRIJ C20, mostra um crescimento uniforme da distribuição de tamanho de gotas. Apesar de apresentar um curva pouco definida e alongada, que indica diferentes tamanhos, isso pode representar que o campo está atuando de forma efetiva exibindo um grupo de gotas de até dez vezes maiores que a inicial.

Quando submetida a maior intensidade do campo, as amostras, devem manter a continuidade de coalescência ou quebra das gotas. Dessa forma a Figura 24, exibe o gráfico de distribuição para as amostras após submetidas a maior intensidade de campo determinado.

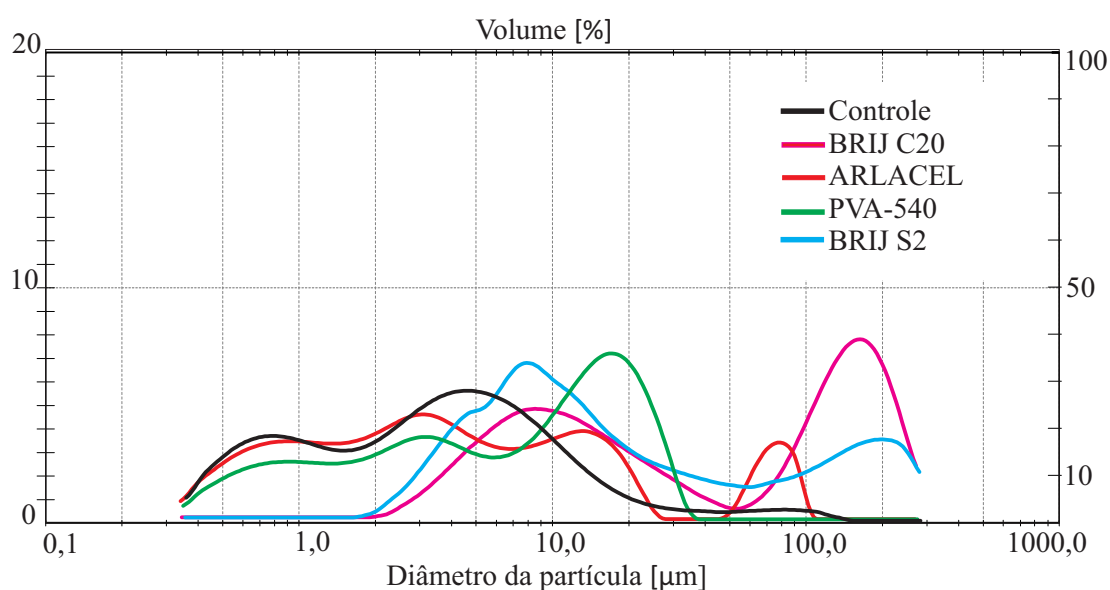


Figura 24 – Gráfico de distribuição de tamanho de gotas para as amostras após submetidas ao campo de 100V/mm.

Mostra-se na Figura 24 que a distribuição de algumas amostras mantiveram o comportamento da amostra quando submetido ao campo de 50V/mm, tais como: controle, BRIJ S2 e PVA-540. Isso indica que independente da intensidade do campo as gotas formadas com a presença desses surfactantes exibiram eficiência para separação da emulsão.

Já para o surfactante ARLACEL, mais uma vez, confirma que sua utilização não é viável para sistemas com petróleo. Pois, ao ser submetido a maior intensidade do campo a distribuição de gotas passa a exibir diversos grupo distintos e menores que a amostra inicial, antes do campo,

que dificultaria ainda mais o tratamento desse sistema.

Todavia, o BRIJ C20 que além de apresentar uma redução significativa de viscosidade quando submetido ao campo de $100V/mm$ essa queda viscosidade pode ser devido a grande coalescência. Pois, nota-se um crescimento de dez vezes o valor inicial, sem campo, fazendo com que as gotas chegassem a valores de $100\mu m$. Isto, por sua vez, facilita a separação da emulsão, reduzindo o tempo tratamento e o custo final do processo.

5 Conclusão

O tensoativo BRIJ S2, pode ser utilizado como redutor de viscosidade sem aplicação do campo elétrico. Pois, houve uma redução de 12% na viscosidade comparado com a amostra controle. Apesar de possuir baixo HLB o tamanho do grupo hidrofílico favorece a redução de viscosidade, sem mudar a tensão superficial.

Para o ARLACEL, que possui capacidade de formação de cristais líquidos não é viável em nenhuma das formas utilizadas. Além de aumentar a viscosidade, quando submetido ao campo elétrico exibe diferentes grupos de gotas menores que a inicial, sem campo, dificultando ainda mais o tratamento da emulsão.

O PVA-540, em primeiro instante é favorável a utilização principalmente quando tratando de recuperação secundária. Porém, a emulsão gerada com a presença desse aditivo passa a aumentar a viscosidade quando submetida a campo elétrico.

O surfactante que melhor apresentou eficiência, após aplicação do campo, foi o BRIJ C20. Que teve uma redução de 11,7%. O tamanho do grupo funcional etoxila apesar de aumentar a tensão superficial antes do campo parece favorecer a coalescência posteriormente. Apresentando um crescimento de dez vezes maiores para as gotas de água. Isto, favorece a separação da água do óleo, além de reduzir o tempo de residência nos tratadores elétricos.

Como proposta para trabalhos futuros, é sugerido o estudo com taxa de cisalhamento (durante as medidas de viscosidade) menor que $50s^{-1}$ a fim de determinar se a taxa estaria influenciando ou no tamanho das gotas geradas.

Referências

- 1 KOKAL, S. L. *Crude Oil Emulsion: Petroleum and Engineering Handbook*. [S.l.]: Richardson TX, 2005.
- 2 STEWART, M.; ARNOLD, K. *Emulsions and oil treating equipment: selection, sizing and troubleshooting*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2008.
- 3 THOMAS, J. E. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. [S.l.]: Interciência, 2001.
- 4 BRAGG, J. R. *Oil recovery method using an emulsion*. [S.l.]: Google Patents, 1999. Bragg1999.
- 5 OUTLOOK, A. E. Energy information administration. *Department of Energy*, 2010.
- 6 COLLINS, R. E. *Flow of fluids through porous materials*. Petroleum Publishing Co., Tulsa, OK, 1976.
- 7 BRADLEY. *Petroleum engineering handbook*. [S.l.]: Society of Petroleum Engineers Richardson, TX, 1987.
- 8 AHMED, T. et al. *Reservoir engineering handbook*. [S.l.]: Gulf Professional Publishing, 2006.
- 9 SCHRAMM, L. L. *Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry*. 1992.
- 10 KOKAL, S. S. Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review. *SPE Production & facilities*, v. 20, n. 1, p. 5–13, 2005.
- 11 SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, ACS Publications, v. 41, n. 14, p. 3389–3404, 2002.
- 12 ROSA, A. J.; CARVALHO, R. de S.; XAVIER, J. A. D. *Engenharia de reservatórios de petróleo*. [S.l.]: Interciência, 2006.
- 13 SCHRAMM, L. L. *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2000.
- 14 OLIVEIRA, R.; FIGUEIREDO, A. Estado da arte sobre o processamento de tratamento eletrostático de emulsões de petróleo e derivados. *Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT*, v. 107, 1989.
- 15 RÁMIREZ, M. et al. Drop size distribution bimodality and its effect on o/w emulsion viscosity. *Journal of dispersion science and technology*, Taylor & Francis, v. 23, n. 1-3, p. 309–321, 2002.
- 16 FAN, Y.; SIMON, S.; BLOM, J. S. Chemical destabilization of crude oil emulsions: effect of nonionic surfactants as emulsion inhibitors. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 23, n. 9, p. 4575–4583, 2009.
- 17 EBERZ, W.; WATERMAN, L. Electrodynamics of aqueous droplets in crude oil distillates. *AIChE Journal, 56th Annual AIChE Meeting, Philadelphia D*, v. 31, p. 1965, 1963.

- 18 CHANAMAI, R.; HERRMANN, N.; MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic spectroscopy study of flocculation and shear-induced floc disruption in oil-in-water emulsions. *Journal of colloid and interface science*, Elsevier, v. 204, n. 2, p. 268–276, 1998.
- 19 SALAGER, J.-L. Formulaci3n, composici3n y fabricaci3n de emulsiones para obtener las propiedades deseadas. estado del arte. parte b. propiedades de las emulsiones y su medici3n. *Laboratorio FIRP, M3rida*, 1999.
- 20 BASTIDAS, T. J. P. *Gera de Emulses durante a Produ de Petr.* [S.l.]: Rio de Janeiro, 2007.
- 21 SCOTT, D. M.; MCCANN, H. *Process imaging for automatic control.* [S.l.]: Taylor & Francis, 2005.
- 22 SALAGER, J.-L. Surfactantes en soluci3n acuosa. *Cuaderno FIRP*, v. 201, p. 1–19, 1993.
- 23 DALVIN, D. Tensoativos: qu3mica, propiedades e aplica33es. *S3o Paulo: Blucher*, 2011.
- 24 HOLMBERG, K. et al. *Surfactants and polymers in aqueous solution.* [S.l.]: Wiley, 2003.
- 25 AL-SABAGH, A. M. The relevance hlb of surfactants on the stability of asphalt emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Elsevier, v. 204, n. 1, p. 73–83, 2002.
- 26 SHAW, J. D. *Introdu ca dos cols e de superfe.* [S.l.]: Saulo, 1970.
- 27 PERLES C. E.; VOLPE, P. L. O.; BOMBARD, A. J. F. Study of the cation and salinity effect on electrocoalescence of water/crude oil emulsions. *Energy & Fuels*, ACS Publications, v. 26, n. 11, p. 6914–6924, 2012.
- 28 SEGUNDO, A. S. et al. Caracteriza33o de poliacrilamidas comerciais visando sua aplica33o na recupera33o avan3ada de petr3leo. *ABPG. Campinas-SP*, 2007.
- 29 SALAGER, J.; NIELLOUD, F.; MARTI-MESTRES, G. Pharmaceutical emulsions and suspensions. *Drugs Pharm. Sci*, v. 105, p. 19–72, 2000.
- 30 ATTA, A. M.; ALLOHEDAN, H. A.; EL-MAHDY, G. A. Dewatering of petroleum crude oil emulsions using modified schiff base polymeric surfactants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Elsevier, v. 122, p. 719–728, 2014.
- 31 HUMPHRY, K.; LEE, M. van der. Microemulsion rheology and alkaline-surfactant-polymer flooding. In: *IOR 2013-From Fundamental Science to Deployment.* [S.l.: s.n.], 2013.
- 32 DELGADO, M.; LIGERO, F.; LLUCH, C. Effects of salt stress on growth and nitrogen fixation by pea, faba-bean, common bean and soybean plants. *Soil Biology and Biochemistry*, Elsevier, v. 26, n. 3, p. 371–376, 1994.
- 33 UGELSTAD, J.; EL-AASSER, M.; VANDERHOFF, J. Emulsion polymerization: initiation of polymerization in monomer droplets. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, Wiley Online Library, v. 11, n. 8, p. 503–513, 1973.

34 NETO, A. M. F.; SALINAS, S. R. *The Physics of Lyotropic Liquid Crystals: Phase Transitions and Structural Properties: Phase Transitions and Structural Properties*. [S.l.]: Oxford University Press, 2005.

35 PIANOVSKI, A. R. et al. Uso do óleo de pequi (caryocar brasiliense) em emulsões cosméticas: desenvolvimento e avaliação da estabilidade física. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, SciELO Brasil, v. 44, n. 2, p. 249–259, 2008.