

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**INFLUÊNCIA DOS TENSOATIVOS NAS PROPRIEDADES  
INTERFACIAIS DE SISTEMAS BIFÁSICOS NA INDÚSTRIA DE  
PETRÓLEO**

Autor: Douglas Rafael Mendes Alves

Orientadores: Prof. Cláudio Dariva, Dsc.

Prof. César Costapinto Santana, Dsc.

ARACAJU-SE, BRASIL

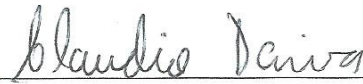
FEVEREIRO, 2017

INFLUÊNCIA DOS TENSOATIVOS NAS PROPRIEDADES  
INTERFACIAIS DE SISTEMAS BIFÁSICOS NA INDÚSTRIA DE  
PETRÓLEO

Douglas Rafael Mendes Alves

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE  
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
ENGENHARIA DE PROCESSOS

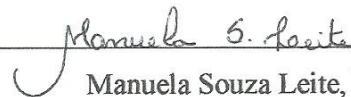
Aprovada por:



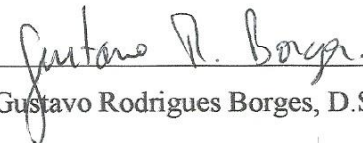
Claudio Dariva, D.Sc




César Costapinto Santana, D.Sc



Manuela Souza Leite, D.Sc



Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc



Elayne Emilia Santos Souza, D.Sc



André Luiz Dantas Ramos, D.Sc

ARACAJU-SE, BRASIL

FEVEREIRO, 2017

## FICHA CATALOGRÁFICA

---

A474i Alves, Douglas Rafael Mendes  
Influência dos tensoativos nas propriedades interfaciais de sistema bifásicos na indústria de petróleo / Douglas Rafael Mendes Alves ; orientação [de] Profº. Drº Cláudio Dariva ; Profº. Drº César Costapinto Santana – Aracaju: UNIT, 2017.

129 f. il.: 30cm

Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) - Universidade Tiradentes, 2017  
Inclui bibliografia.

1. Petróleo. 2. Emulsão. 3. Espumas. 4. Tensoativos. 5. Tensiometria. I. Alves, Douglas Rafael Mendes. II. Dariva, Cláudio. (orient.). III. Santana, César Costapinto. (orient.) IV. Universidade Tiradentes. V. Título.

---

CDU: 66.063.61.069.855: 665.62

---

“O dinheiro faz homens ricos, o conhecimento faz homens sábios e a humildade faz grandes  
homens.”

**Mahatma Gandhi**

## **Agradecimentos**

Agradeço primeiramente a Deus que me guiou nestes quatro anos de estudo.

À minha família, em especial a meus pais Hélio e Rejane, minha irmã Vivian e minha noiva Thatiane, pelo seu amor incondicional e por também por me dar forças para seguir o caminho dos estudos;

Aos meus orientadores, os professores Claudio Dariva e César Costapinto Santana pelos ensinamentos, sugestões e paciência durante os anos de doutorado. Agradeço também às professoras Anniina Salonen e Emmanuelle Rio pelas orientações dos trabalhos conduzidos na França.

À Universidade Tiradentes pela oferta do curso de Pós-graduação em Engenharia de Processos.

Ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa e ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (Nuesc) pelo suporte físico e tecnológico para a execução do projeto.

À Petrobrás e a FAPITEC/CAPES pelo suporte financeiro para a execução do projeto.

Ao Everton, Isabela e Ellys pelo auxílio nos experimentos durante o período laboratorial.

Aos amigos que proporcionaram momentos felizes nestes anos, em especial a Everton, Fabiane, Elayne, Walisson, Ayslan, Reginaldo, Monique, Lays, Glaucia, Vanessa, Diego, Iago e João Henrique.

Resumo da Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia de Processos.

## INFLUÊNCIA DOS TENSOATIVOS NAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS DE SISTEMAS BIFÁSICOS NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO

Douglas Rafael Mendes Alves

A produção de petróleo é geralmente acompanhada por grandes quantidades de água e gás formando sistemas bifásicos, as emulsões e espumas, que causam graves problemas nas etapas do tratamento do petróleo. A formação de uma interface rígida tanto em sistemas líquido-líquido como em sistemas gás-líquido é a causa da estabilidade destes sistemas. Esta interface é formada pela presença de tensoativos emulsificantes presentes no próprio petróleo que, devido ao seu caráter anfifílico, adsorvem-se na interface água/óleo e gás/óleo retardando a separação entre as fases. Para realizar tal separação, a indústria se utiliza de tensoativos com características desestabilizantes, como os desemulsificantes e os anti-espumantes, que devido sua alta atividade interfacial, migram para a interface formada e reduzem as propriedades viscoelásticas. A atuação dos tensoativos na interface pode ser mensurada e monitorada através das propriedades interfaciais, como as medidas de tensão interfacial, compressibilidades e dos módulos dilatacionais viscoelásticos. Neste trabalho, a técnica de tensiometria de gota pendente foi utilizada a fim de se obter as medidas das propriedades interfaciais em sistemas envolvendo petróleo brasileiro com adição de agentes desemulsificantes e fase aquosa contendo distintas salinidades. As propriedades interfaciais são obtidas através da reologia dilatacional, em que os ensaios são conduzidos através de variações da área interfacial acompanhada por variações das medidas de tensão interfacial. Este trabalho estudou, de forma quantitativa e qualitativa, a influência da adição dos tensoativos nas propriedades interfacial. Foi observado que o aumento na concentração destes tensoativos diminui as propriedades viscoelásticas dos sistemas investigados, sendo bem correlacionado com as informações disponíveis na literatura e com os processos de separação da indústria de petróleo. Foi constatado também que uma das principais ações desestabilizantes é alterar as características do filme interfacial formado, sendo este quase que puramente elástico quando adicionado agentes desemulsificantes.

Palavras-chaves: petróleo, emulsão, espumas, tensoativos, tensiometria

Abstract of thesis presented to the Process Engineering Graduate Program of University Tiradentes as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Engineering Processes (D.Sc.)

## INFLUENCE OF TENSOACTIVES ON INTERFACIAL PROPERTIES OF BIPHASIC SYSTEMS IN OIL INDUSTRY

Douglas Rafael Mendes Alves

The crude oil production is usually accompanied by large amounts of gas and water forming biphasic systems, emulsions and foams, which causes serious problems in the steps of petroleum processing. The formation of a rigid interface in liquid-liquid or gas-liquid system is the cause of the stability of these systems. This interface is formed by the presence of tensoactive which, due to their amphiphilic character, to adsorb the water/oil and gas/oil interface, delaying the separation of the phases. To accomplish this separation, the industry uses tensoactives with destabilizing characteristics, such as demulsifiers and anti-foaming, which because of its high interfacial activity, they migrate to created interface and reduces the viscoelastic properties. The performance of the tensoactives at the interface can be monitored and measured through the interfacial properties such as interfacial tension, compressibilities and dilatational viscoelastic modules. In this work, the pendant drop tensiometry technique was used to obtain the measurements of interfacial properties in systems involving Brazilian oil with addition of demulsifiers agents and aqueous phase containing different salinities. The interfacial properties are obtained by the dilatational rheology, in which the tests are conducted using variations in interfacial area with variations in interfacial tension measurements. This work studied, quantitatively and qualitatively, the influence of the addition of tensoactives on the interfacial properties. It has been observed that increasing the concentration of these tensoactives reduce the viscoelastic properties of the systems investigated, being correlated to information available in the literature and separation processes of the petroleum industry. It was also found that one of the main destabilizing actions is to change the characteristics of the formed interfacial film, which is almost purely elastic when added demulsifiers agents.

Keywords: crude oil, emulsion, foam, tensoactives, tensiometry

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>5</b>
2.1. EMULSÕES DE PETRÓLEO .....	5
2.1.1. Tensoativos naturais do petróleo .....	7
2.1.1.1. Asfaltenos .....	8
2.1.1.2. Resinas.....	8
2.1.1.3. Partículas Sólidas .....	9
2.1.2. Filme interfacial .....	9
2.1.3. Efeito da salinidade da fase aquosa no filme interfacial .....	11
2.1.4. Processos de desestabilização .....	11
2.1.4.1. Tratamento via eletrocoalescência e centrifugação.....	12
2.1.4.2. Tratamento térmico .....	12
2.1.4.3. Ação de agentes desemulsificantes .....	13
2.1.4.4. Líquidos Iônicos .....	14
2.1.5. Estabilidade das emulsões em presença de sal na fase aquosa e desemulsificante na fase petróleo.....	16
2.1.6. Parâmetros relacionados à estabilidade das emulsões de petróleo.....	17
2.1.6.1. Distribuição do tamanho de gotas (DTG) .....	17
2.1.6.2. Densidade do petróleo nas emulsões.....	19
2.2. ASPECTOS GERAIS DE ESPUMAS.....	19
2.2.1. <i>Coarsening</i> .....	21
2.2.2. Tensoativos do tipo oligomérico aplicado em espumas .....	22
2.3. PROPRIEDADES INTERFACIAIS EM SISTEMAS BIFÁSICOS .....	23
2.3.1. Reologia dilatacional .....	24
2.3.2. Tensão interfacial .....	25
2.3.3. Módulos dilatacionais viscoelásticos .....	28
2.3.4. Compressibilidade .....	31
2.4. TÉCNICA DE TENSIOMETRIA DE GOTA PENDENTE .....	32
2.4.1. Princípio da técnica .....	33
2.5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....	35
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS .....</b>	<b>37</b>



3.1.	DESCRIÇÃO DAS FASES AQUOSAS E OLEOSAS.....	38
3.2.	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS .....	41
3.2.1.	Descrição do aparato experimental.....	41
3.2.2.	Processo de limpeza dos componentes do tensiômetro .....	43
3.2.3.	Preparo dos ensaios .....	44
3.2.4.	Determinação dos parâmetros iniciais.....	45
3.2.4.1.	Frequência de oscilação.....	45
3.2.4.2.	Volume ótimo de gota .....	46
3.2.4.3.	Amplitude de oscilação .....	46
3.2.5.	Ensaio Reológicos Dilatacionais.....	47
3.2.5.1.	Ensaio estáticos.....	47
3.2.5.2.	Ensaio dinâmicos oscilatórios.....	48
3.2.5.3.	Ensaio de compressão .....	49
3.3.	ENSAIO DE ESTABILIDADE .....	51
3.3.1.	Preparo das emulsões .....	52
3.3.2.	Determinação da Distribuição do Tamanho de gotas (DTG) .....	52
3.3.3.	Análise do Teor de Água da Emulsão .....	53
3.3.4.	Visualização da separação .....	53
3.4.	DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS NOS SISTEMAS LÍQUIDO/GÁS .....	54
3.4.1.	Tensoativo trímico.....	58
<b>4.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>60</b>
4.1.	ESTUDO DA ADIÇÃO DE DISTINTAS CONCENTRAÇÕES DE DESEMULSIFICANTE COMERCIAL NA FASE PETRÓLEO E ÁGUA ISENTA DE SAL .....	60
4.1.1.	Escolha dos parâmetros iniciais.....	61
4.1.1.1.	Escolha do volume ótimo .....	61
4.1.1.2.	Escolha da amplitude de oscilação .....	63
4.1.2.	Ensaio estáticos .....	64
4.1.3.	Ensaio dinâmicos .....	65
4.1.4.	Ensaio de compressão .....	68
4.2.	ESTUDO DA ADIÇÃO DE DISTINTAS CONCENTRAÇÕES DE DESEMULSIFICANTE COMERCIAL NA FASE PETRÓLEO COM CONCENTRAÇÃO FIXA DE SAL NA ÁGUA .....	72
4.2.1.	Ensaio estáticos .....	72

4.2.2.	Ensaio dinâmico	74
4.2.3.	Ensaio de compressão	77
4.3.	ESTUDO DA ADIÇÃO DE FASE AQUOSA COM DISTINTA SALINIDADE E CONCENTRAÇÃO FIXA DE DESEMULSIFICANTE COMERCIAL NA FASE OLEOSA	78
4.3.1.	Ensaio estático	78
4.3.2.	Ensaio dinâmico	79
4.3.3.	Teste de estabilidade	80
4.3.4.	Ensaio de compressão	82
4.4.	ESTUDO DO EFEITO DE LÍQUIDO IÔNICO ( $[C_{12}MIN]+[NTF_2]^-$ ) COM DISTINTAS CONCENTRAÇÕES NA FASE PETRÓLEO E ÁGUA ISENTA DE SAL	84
4.4.1.	Ensaio estático	84
4.4.2.	Ensaio dinâmico	85
4.4.3.	Ensaio de compressão	88
4.5.	ESTUDO DO TAMANHO DA CADEIA DE CÁTIOS DE DISTINTOS LÍQUIDOS IÔNICOS	90
4.5.1.	Ensaio estático	90
4.5.2.	Ensaio dinâmico	91
4.5.3.	Ensaio de compressão	93
4.6.	ESTUDO DAS PROPRIEDADES INTERFACIAIS EM SISTEMAS LÍQUIDO/GÁS	94
<b>5.</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>99</b>
<b>6.</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>101</b>

## *LISTA DE FIGURAS*

<b>Figura 1:</b> Fotografia microscópica de uma emulsão água/óleo.....	5
<b>Figura 2:</b> Principais tipos de emulsão .....	7
<b>Figura 3:</b> Ação dos tensoativos na estabilização das emulsões do tipo água em óleo .....	10
<b>Figura 4:</b> Estruturas químicas dos principais cátions (a) e ânions (b) que constituem os LIs	15
<b>Figura 5:</b> Estabilidade das emulsões para diferentes salinidades de fase aquosa em função da concentração de desemulsificantes .....	16
<b>Figura 6:</b> Tipos de distribuição do tamanho de gotas. (a) monodispersa, (b) polidispersa.....	18
<b>Figura 7:</b> Curvas de distribuição do tamanho de gotas.....	18
<b>Figura 8:</b> Imagem ilustrativa da formação de uma espuma típica.....	20
<b>Figura 9:</b> Visualização esquemática de uma estrutura de tensoativos oligoméricos. A) tensoativos dímeros, b) tensoativos trímeros .....	23
<b>Figura 10:</b> Deformação por cisalhamento e dilatacional em uma interface .....	24
<b>Figura 11:</b> Atuação das forças de tensão em uma gota dispersa em outro líquido .....	25
<b>Figura 12:</b> Geometria da gota pendente. ....	27
<b>Figura 13:</b> Ilustração de dois sistemas em fase (a) e fora de fase (b).....	30
<b>Figura 14:</b> Principais componentes da técnica de tensiometria de gota pendente .....	34
<b>Figura 15:</b> Diagrama das metodologias utilizadas na técnica de tensiometria de gota pendente .....	37
<b>Figura 16:</b> Esquema de um aparato típico da técnica de tensiometria de gota pendente .....	42

<b>Figura 17:</b> Imagens do tensiômetro de gota pendente e dos seus componentes disponível no núcleo de sistemas coloidais (Nuesc). a) Sistema tensiômetro/computador. b) Imagem panorâmica dos equipamentos internos do tensiômetro. c) Imagem focalizada do conjunto cubeta/seringa e da câmera ccd. d) Seringa, agulha em formato de u e cubeta .....	43
<b>Figura 18:</b> Imagem de um típico ensaio estático, formado pela fixação de um valor da área interfacial (verde), acompanhado pela variação da tensão interfacial (vermelho).....	47
<b>Figura 19:</b> Imagem de um típico ensaio dinâmico, formado pela oscilação da área interfacial (verde), acompanhado pela variação da tensão interfacial (vermelho).....	48
<b>Figura 20:</b> Imagem de uma típica oscilação onde é realizado o cálculo das taxas de compressão .....	50
<b>Figura 21:</b> Imagem de um típico ensaio de compressão, formado pela área interfacial (verde) e tensão interfacial (vermelho) .....	50
<b>Figura 22:</b> Tubos graduados utilizados nos ensaios de estabilidade .....	54
<b>Figura 23:</b> Imagens do aparato experimental para o estudo da velocidade de <i>coarsening</i> entre duas bolhas, presente no Laboratoire de Physique des Solides (LPS) em Orsay, França .....	55
<b>Figura 24:</b> evolução do volume das gotas em distintos tempos durante a transferência de gás ( <i>coarsening</i> ) .....	57
<b>Figura 25:</b> Análise do contorno da gota através do software <i>ImageJ</i> .....	58
<b>Figura 26:</b> Estrutura química do tensoativo trímico 12-3-12-3-12 utilizado neste trabalho ...	59
<b>Figura 27:</b> Comportamento da tensão interfacial ao longo do tempo para as frações de volume a área interfacial da amostra de 5 ppm na temperatura de 30° C .....	62
<b>Figura 28:</b> Valores de módulo dilatacional total em função das frações de área interfacial...	63
<b>Figura 29:</b> Comportamento da tensão interfacial em função do tempo para diferentes concentrações de desemulsificantes a 30° C .....	64

<b>Figura 30:</b> Comportamento do módulo dilatacional total durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de desemulsificante a 30° C.....	66
<b>Figura 31:</b> Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) e viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de desemulsificante a 30° C .....	66
<b>Figura 32:</b> Comportamento do módulo dilatacional total em função da frequência de oscilação no tempo de envelhecimento de 24 horas para amostras contendo desemulsificante comercial.....	68
<b>Figura 33:</b> Isotermas dos ensaios de compressão para os sistemas: 0 ppm (vermelho), 5 ppm (verde) e 15 ppm (azul) para os tempos de envelhecimento de: a) 30 minutos; b) 2 horas; c) 4 horas; d) 16 horas .....	69
<b>Figura 34:</b> Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante a 30° C .....	70
<b>Figura 35:</b> Imagem do comportamento das gotas após o processo de compressão. (a) gota do sistema isento de desemulsificante e (b) sistema com 15 ppm de desemulsificante .....	71
<b>Figura 36:</b> Comportamento da tensão interfacial para distintas concentrações de desemulsificante comercial e concentração fixa de sal na água de 50 g.L <sup>-1</sup> .....	73
<b>Figura 37:</b> Comportamento da tensão interfacial para distintas concentrações de desemulsificante comercial e concentração fixa de sal na água de 150 g.L <sup>-1</sup> .....	74
<b>Figura 38:</b> Comportamento do módulo dilatacional total durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de desemulsificante a 30° c com concentração fixa de salmoura de 50 g.L <sup>-1</sup> .....	75
<b>Figura 39:</b> Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de desemulsificante a 30° C com concentração fixa de salmoura de 50 g.L <sup>-1</sup> .....	75
<b>Figura 40:</b> Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante a 30° C em sistemas com 50 g.L <sup>-1</sup> de sal na fase aquosa .....	76

<b>Figura 41:</b> Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante a 30° C com concentração fixa de salinidade na água de 50 g.L <sup>-1</sup> .....	77
<b>Figura 42:</b> Comportamento da tensão interfacial para distintas salinidades na fase aquosa e concentração fixa de desemulsificante comercial no petróleo de 5 ppm.....	78
<b>Figura 43:</b> Comportamento do módulo dilatacional total durante o envelhecimento de 24 horas em função da salinidade da fase aquosa a 30° C com concentração fixa de concentração de desemulsificante de 5 ppm .....	79
<b>Figura 44:</b> Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) e viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da salinidade da fase aquosa a 30° c com concentração fixa de concentração de desemulsificante de 5 ppm .....	80
<b>Figura 45:</b> Teste de estabilidade em sistemas contendo petróleo com concentração fixa de desemulsificante comercial (5ppm) e fase aquosa com/isento de sal .....	82
<b>Figura 46:</b> Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo e da salinidade da fase aquosa a 30° C com concentração fixa de desemulsificante no petróleo de 5 ppm .....	83
<b>Figura 47:</b> Resultados da tensão interfacial no tempo de envelhecimento de 90 minutos em função da concentração de tensoativos (líquido iônico e desemulsificante).....	85
<b>Figura 48:</b> Comportamento do módulo total durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração do líquido iônico [C <sub>12</sub> min] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> a 30° C .....	86
<b>Figura 49:</b> Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) e viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração do líquido iônico [C <sub>12</sub> min] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> a 30° C ....	86
<b>Figura 50:</b> Comportamento do módulo dilatacional total em função da frequência de oscilação no tempo de envelhecimento de 24 horas para amostras contendo líquido iônico [C <sub>12</sub> min] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> .....	88
<b>Figura 51:</b> Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo de envelhecimento da concentração de tensoativos.....	89

<b>Figura 52:</b> Comportamento da tensão interfacial em função do tipo de LI e do tempo de envelhecimento .....	91
<b>Figura 53:</b> Comportamento do módulo viscoelástico total durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de distintos líquidos iônicos.....	92
<b>Figura 54:</b> Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de distintos líquidos iônicos .....	92
<b>Figura 55:</b> Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo de envelhecimento para distintos LIs adicionado ao petróleo .....	94
<b>Figura 56:</b> Variação do volume das gotas durante o processo de <i>coarsening</i> para o tensoativo trímico com a concentração de $7,9 \times 10^{-5}$ M .....	95
<b>Figura 57:</b> Comportamento do volume das gotas em função do tempo durante o <i>coarsening</i> . a) $X_0=0,08$ ; b) $X_0=0,2$ ; c) $X_0=0,44$ ; $C1 = 7,9 \times 10^{-5}$ M; $C2 = 1,4 \times 10^{-4}$ M.....	96
<b>Figura 58:</b> Comportamento da tensão interfacial em função do tempo durante o <i>coarsening</i> . a) $X_0=0,08$ ; b) $X_0=0,2$ ; c) $X_0=0,44$ ; $C1 = 7,9 \times 10^{-5}$ M; $C2 = 1,4 \times 10^{-4}$ M .....	97

## ***LISTA DE TABELAS***

<b>Tabela 1:</b> Principais propriedades interfaciais determinadas através da técnica de tensiometria de gota pendente.....	36
<b>Tabela 2:</b> Principais propriedades do petróleo estudado e suas respectivas metodologias para obtenção das medidas.....	38
<b>Tabela 3:</b> Valores das concentrações de tensoativos e salmoura utilizadas nas amostras.....	39
<b>Tabela 4:</b> Características dos lis formados por cátions a base de imidazólio [C <sub>n</sub> mim] <sup>+</sup> e ânions a base de [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> (SILVA <i>et al.</i> , 2013) .....	40
<b>Tabela 5:</b> Valores de densidades do petróleo estudado com distinta concentração de desemulsificante e da fase aquosa a 30° C .....	41
<b>Tabela 6:</b> Informações sobre os tensoativos utilizados nos sistemas líquido/gás .....	56
<b>Tabela 7:</b> Estudo de volume ótimo através das medidas de tensão interfacial para diferentes frações de volume e área interfacial.....	62
<b>Tabela 8:</b> Valores de ângulo de fase para as amostras com distintas concentrações de desemulsificantes no petróleo e água isenta de sal .....	67
<b>Tabela 9:</b> Valores do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante a 30° C em fase aquosa isenta de sal .....	70
<b>Tabela 10:</b> Valores de ângulo de fase para as amostras com distintas concentrações de desemulsificantes no petróleo e fase aquosa com concentração fixa de 50 g.L <sup>-1</sup> .....	75
<b>Tabela 11:</b> Valores de ângulo de fase para as amostras com distintas salinidades na fase aquosa e concentração fixa de desemulsificante no petróleo de 5 ppm.....	77
<b>Tabela 12:</b> Valores de ângulo de fase para as amostras com distintas salinidades na fase aquosa e concentração fixa de desemulsificante no petróleo de 5 ppm.....	80
<b>Tabela 13:</b> Informações da caracterização das amostras de emulsões sintetizadas para os testes de estabilidade.....	81



<b>Tabela 14 :</b> Valores do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desmulsificante com concentração fixa de salinidade na água de 50 g.L <sup>-1</sup> .....	83
<b>Tabela 15:</b> Valores do ângulo de fase medidos nos testes dinâmicos para distintos tensoativos adicionados ao petróleo cru.....	87
<b>Tabela 16:</b> Valores do inverso da compressibilidade determinadas nos testes de compressibilidade para diferentes tensoativos adicionados ao petróleo cru.....	89
<b>Tabela 17:</b> Valores do inverso da compressibilidade determinadas nos testes de compressibilidade para distintos lis adicionados ao petróleo cru .....	93
<b>Tabela 18:</b> Valores de módulo total viscoelástico ( $\epsilon$ ) e taxas de compressão e expansão para os sistemas estudados. C1 = 7,9 x 10 <sup>-5</sup> M; C2 = 1,4 x 10 <sup>-4</sup> M.....	98

## *LISTA DE SÍMBOLOS*

- $A_o$  Amplitude de oscilações das áreas.
- $\tilde{\gamma}$  Amplitude de tensão interfacial.
- $\Phi$  Ângulo de fase entre a tensão interfacial e a área interfacial durante o processo oscilatório.
- $A$  Área interfacial.
- $A^0$  Área interfacial de referência.
- $c$  Compressibilidade do filme interfacial.
- $A$  Coordenada referente ao formato da gota pendente.
- $G$  Constante gravitacional local.
- $D$  Densidade específica do líquido a 60°F (em g/cm<sup>3</sup>), com referência a temperatura de 60°F da água.
- $D_e$  Diâmetro equatorial da gota pendente.
- $\pi_c$  Diferença entre a tensão inicial e as tensões interfaciais durante a compressão ( $\gamma_o - \gamma(t)$ ).
- $\Delta\rho$  Diferença de densidades entre fluidos.
- $\Delta P_0$  Diferença de pressão no plano de referência.
- $\epsilon_d$  Elasticidade dilatacional.
- $H$  Fator de correção que é relacionado com o fator da gota pendente formada.
- $dF^s$  Força de tensão exercida pelo fluido contínuo em um sistema coloidal.
- $\omega$  Frequência de oscilação.
- $dA$  Incremento diferencial da área.
- $dF$  Incremento diferencial da força de compressão.
- $dC$  Incremento diferencial referente a região externa da gota em um sistema coloidal.
- $z$  Medida vertical medida de um plano de referência.
- $\epsilon'$  Módulo dilatacional elástico.
- $\epsilon$  Módulo dilatacional interfacial.
- $\epsilon''$  Módulo dilatacional viscoso.
- $B$  Parâmetro de referência ao nível de deformação devido ao efeito da gravidade de uma gota pendente.
- $P$  Pressão atuante no sistema coloidal.
- $R_1$  Raio de curvatura da gota pendente.

- $R_2$  Raio de curvatura da gota pendente.
- $a$  Raio de curvatura do ápice da gota pendente.
- $X$  Relação entre os raios das gotas.
- $t$  Tempo.
- $\gamma^0$  Tensão interfacial de equilíbrio.
- $\gamma$  Tensão interfacial entre dois líquidos em um sistema coloidal.
- $W$  Trabalho requerido para gerar um centímetro quadrado de uma nova interface.
- $\Delta A$  Variação da área interfacial.
- $A_c$  Variação da área interfacial durante a compressão ( $A(t)/A_0$ ).
- $\eta_d$  Viscosidade interfacial.
- $V$  Volume da gota pendente.

# Capítulo 1

## ***1. Introdução***

A matriz energética brasileira e mundial é altamente dependente do uso dos derivados do petróleo para serem utilizados no setor de transporte, indústrias e consumo cotidiano. Apesar das preocupações ambientais, estima-se que a demanda energética atendida pelos combustíveis derivados do petróleo e gás natural atinge um índice acima 40% de todas as fontes energéticas existente, levando-se em conta as renováveis ou não-renováveis (SCHUTZ *et al.*, 2013). Para que ocorra a produção dos derivados do petróleo de forma satisfatória, são necessárias várias etapas durante todo o processo de produção e cada uma destas etapas possui dificuldades intrínsecas a sua execução.

A formação de sistemas bifásicos ocorre naturalmente durante a etapa de produção do petróleo, devido a existência de grandes quantidades de água e gás contida nos reservatórios. Devido a produção destas cargas, surge a necessidade de se realizar a separação entre as fases nas unidades de processamento primário, para que seja enviado para a refinaria uma carga de petróleo com baixa quantidade de água e sedimentos (MAIA FILHO *et al.*, 2012).

A produção de água associada ao petróleo e a presença dos tensoativos naturais do petróleo fazem surgir a formação das emulsões de petróleo (sistema bifásico líquido-líquido), gerando alto custo na etapa de processamento, transporte, estocagem e problemas operacionais. É de conhecimento na literatura que estabilidade das emulsões formadas tem uma correlação direta com a criação de um filme viscoelástico rígido formado entre as fases (YARRANTON *et al.*, 2007; YARRANTON *et al.*, 2010; ALVES *et al.*, 2014). O comportamento desta interface depende das características do petróleo produzido como teor de asfaltenos, resinas ou partículas sólidas ou viscosidade e da água produzida, como a salinidade (HEZAVE *et al.*, 2013).

Dentro deste contexto, os processos que realizam a separação entre as fases dependem do entendimento dos fenômenos que controlam o comportamento viscoelástico do filme interfacial, como os processos de adsorção dos tensoativos na interface, a cinética de formação do filme e o seu tempo de ruptura (EKOTT e AKPABIO, 2010). Visando realizar a quebra das emulsões, a indústria se utiliza principalmente de agentes desemulsificantes, que são espécies químicas específicas e possuem propriedades para alterar o comportamento do filme formado,

favorecendo a diminuição das propriedades viscoelásticas interfaciais (KIM e WAZAN, 1996; PEÑA *et al.*, 2005; e AL-SABAGH *et al.*, 2013).

Outro problema com frequente ocorrência nas etapas de processamento é a existência de espumas na carga de líquido. As espumas são formadas a partir de gás dissolvido em uma matriz de líquido (sistema bifásico gás-líquido) e também são estabilizadas por tensoativos presentes no sistema (SALONEN *et al.*, 2010). A principal ação indesejável das espumas no processo é de diminuir a precisão dos equipamentos que realizam o controle de nível dos líquidos presentes nos vasos separadores.

Com a finalidade de quebrar estas espumas, a indústria realiza a injeção de compostos químicos (anti-espumantes) que possuem características para agir na interface e, assim como os desemulsificantes, alteram as características viscoelásticas da interface gás-líquido, separando as fases. Com isso, para melhor aplicação ou até mesmo a síntese dos anti-espumantes, torna-se necessário o conhecimento prévio dos fenômenos envolvidos nos processos de crescimento e estabilização das espumas (DENKOV, 2004; CANTAT *et al.*, 2013).

Diante da necessidade de realizar a separação dos sistemas bifásicos encontrados na indústria de petróleo, os estudos que investigam o comportamento da interface entre as fases (ou estudos reológicos) têm como um dos principais objetivos o conhecimento de parâmetros que podem ser correlacionados com a estabilidade das emulsões formadas. Estas propriedades permitem investigar como os agentes desestabilizadores (desemulsificante e anti-espumante) agem na interface e, a partir destas informações, o processo de separação pode ser otimizado devido à utilização de tensoativos específicos para cada sistema a ser tratado.

Cabe destacar que a literatura ainda possui uma escassez de informações acerca dos fenômenos envolvidos na desestabilização dos sistemas bifásicos, através da adição de tensoativos para tal propósito. O conhecimento da ação dos agentes desestabilizantes na interface e a sua interação com os tensoativos naturais ainda é muito vago e é necessário o entendimento destes fenômenos para melhorias no processo de separação. Com isso, as propriedades interfaciais estudadas neste trabalho permitem quantificar a rigidez do filme interfacial na presença dos tensoativos para relacionar com a estabilidade e investigar como a adição destas espécies químicas alteram as características viscoelásticas do filme interfacial formado em distintas condições de fase aquosa. Além das propriedades interfaciais propriamente ditas, a literatura ainda carece de informações no tocante das metodologias utilizadas para a obtenção destas propriedades e da escolha dos principais parâmetros fundamentais para a execução dos ensaios.

A tensiometria de gota pendente, através da reologia dilatacional, apresenta uma metodologia capaz de fornecer propriedades importantes para o estudo do comportamento e da dinâmica dos agentes tensoativos no filme interfacial. Este método é baseado na formação de uma única gota de óleo imersa em presença de água e nas forças atuantes (ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999). As propriedades determinadas por esta técnica são: tensão interfacial, módulos dilatacionais viscoelásticos (total, elástico e viscoso) e a compressibilidade.

A partir da técnica de tensiometria de gota pendente, pode-se estudar a ação de agentes desemulsificantes na interface, como os estágios de migração e reorganização destes agentes e seu efeito no filme interfacial. Podem ser analisados também os efeitos interfaciais de temperatura e adição de sal na presença de agentes desemulsificantes.

O objetivo geral deste trabalho é determinar as propriedades interfaciais em sistemas bifásicos da indústria de petróleo (emulsões e espumas) e investigar o efeito da adição de agentes desestabilizantes no comportamento viscoelástico do filme interfacial, via a técnica de tensiometria de gota pendente. Os objetivos específicos são:

- Investigar a influência da adição de desemulsificante comercial em diferentes concentrações nas propriedades interfaciais de sistema óleo/água;
- Identificar a influência da ação combinada de desemulsificantes comerciais com a composição da fase aquosa nas propriedades interfaciais de sistema óleo/água;
- Analisar a influência de distintos líquidos iônicos em distintas concentrações nas propriedades interfaciais de sistema óleo/água;
- Estudar a relação entre a viscoelasticidade interfacial com o processo de estabilização de *coarsening* de espumas através da adição de tensoativos de distintas características.

Vale destacar que nos três primeiros objetivos específicos foram utilizados os sistemas líquido/líquido, pois se referem ao estudo de emulsões de petróleo, sendo o último aplicado em sistema líquido/gás, referente às espumas.

Este trabalho está organizado em seis capítulos. O Capítulo 2 apresenta revisão bibliográfica que aborda o petróleo e suas composições, os sistemas bifásicos encontrados na indústria de petróleo e suas características, as principais informações dos estudos reológicos e da técnica de tensiometria de gota pendente. O Capítulo 3 apresenta as metodologias utilizadas na determinação das propriedades interfaciais e dos ensaios de estabilidade. O Capítulo 4

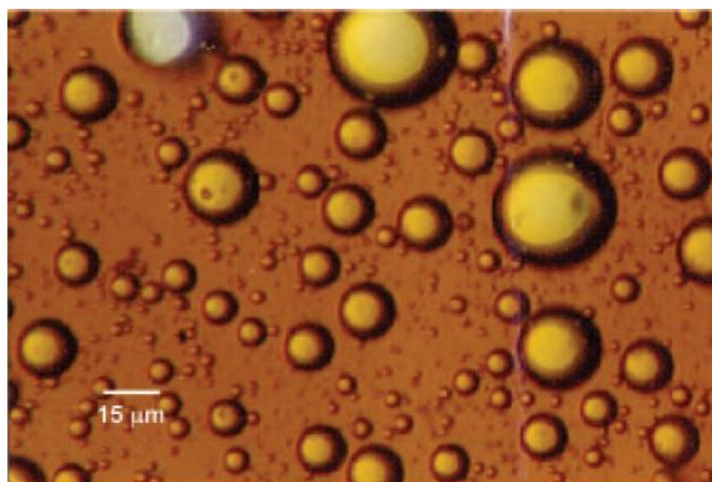
aborda os resultados das propriedades interfaciais obtidos através de diferentes metodologias e dos ensaios de estabilidade. Já o Capítulo 5 expõe as principais conclusões do trabalho. Por fim, o Capítulo 6 apresenta as referências bibliográficas.

### 2. Revisão bibliográfica

#### 2.1. Emulsões de petróleo

O processo de emulsificação das dispersões tem sido o objeto de vários estudos, devido a sua ocorrência e importância nos setores da indústria de petróleo, cosmético, farmacêutico e alimentício (WANG *et al.*, 2014).

Segundo EKOTT e AKPABIO (2010) uma emulsão é definida como uma dispersão coloidal de um líquido em outro, constituindo uma fase contínua e outra dispersa. As emulsões são sistemas metaestáveis que tendem a se desestabilizar e como consequência, haver a separação entre as fases, com a ação de mecanismos desestabilizantes (BENGOECHEA *et al.*, 2010). A Figura 1 mostra uma típica fotografia de uma emulsão de água em óleo cru, onde as gotas de água estão dispersas no sistema contínuo de óleo.



**Figura 1:** Fotografia microscópica de uma emulsão água/óleo (KOKAL *et al.*, 2002).

A estabilidade das emulsões pode ser identificada pela ação de tensoativos, como os sólidos finamente divididos, asfaltenos, resinas e polímeros. Para a formação das emulsões, é necessário a criação de uma grande área interfacial e o trabalho necessário para a criação de 1 cm<sup>2</sup> desta área interfacial é dada pela Equação 1 (MYERS, 1999):



$$W = \gamma_i \Delta A \quad (1)$$

onde  $\gamma_i$  é a tensão interfacial entre dois líquidos ( $\text{mN.m}^{-1}$ ) e  $\Delta A$  é a variação da área interfacial ( $\text{m}^2$ ). Na indústria de petróleo, a produção de óleo cru é sempre associada com grandes quantidades de água gás, sedimentos e outros contaminantes. Para a produção de derivados de alta qualidade, as refinarias exigem certas especificações para o recebimento da carga de petróleo para garantir o refinamento do óleo (CUNHA *et al.*, 2008).

De acordo com CHEN e TAO (2004), três condições básicas são necessárias para a formação de emulsões: dois líquidos imiscíveis ou mutualmente insolúveis; agitação suficiente para que haja uma dispersão de um líquido em outro; um agente emulsificante ou uma combinação de emulsificantes. Na indústria de petróleo estas etapas são encontradas nas seguintes situações: os líquidos imiscíveis são a água e o óleo; a agitação para o processo de emulsificação ocorre desde a passagem do fluido para a base do poço, em seguida pelo escoamento ao longo da coluna de produção até a chegada deste sistema na superfície para o tratamento primário; os agentes emulsificantes responsáveis pela estabilização se encontram nos componentes naturais do petróleo (tensoativos), especialmente os asfaltenos.

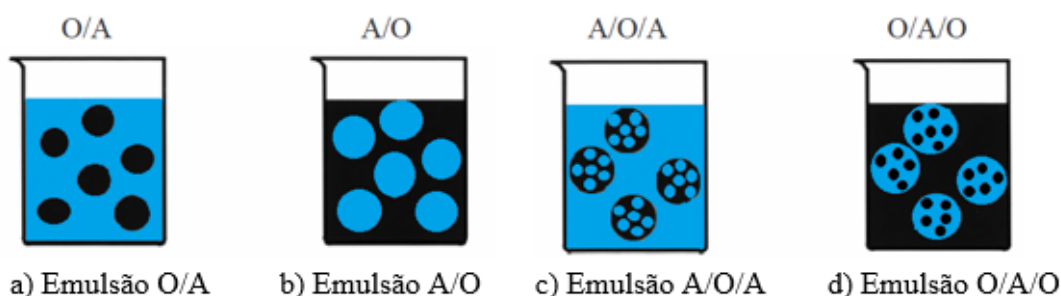
A cada dia, a indústria do petróleo enfrenta o complexo desafio de realizar a separação de vários tipos de emulsões existentes. As empresas de petróleo rotineiramente contam e investem em uma variedade de técnicas para "quebrar" essas emulsões, visando à separação entre as fases água e óleo. Resultado de técnicas de produção, as emulsões estáveis óleo bruto/água exigem agressivos métodos de tratamento (ZAOUK *et al.*, 2010).

O pré-tratamento do petróleo visa à separação da água, sais e sólidos que estão frequentemente presentes no sistema emulsionado e causam graves problemas na indústria petrolífera, tanto nos processos de produção quanto na qualidade do produto (MORADI *et al.*, 2010). Uma das causas do aparecimento da água associada ao petróleo é a sua injeção no óleo bruto nos estágios de tratamento dos poços de produção ou durante as operações de dessalinização. Estas emulsões se formam a partir dos escoamentos turbulentos devido ao gradiente de pressão nos poros dos reservatórios, nas bombas de produção da cabeça do poço e em válvulas da tubulação (EVDOKIMOV e LOSEV, 2014).

Segundo AICHELE *et al.* (2014) o nível de cisalhamento em que a carga petróleo/água é submetida influi diretamente sobre o comportamento da estabilidade da emulsão durante as etapas de produção. Segundo o mesmo autor, a literatura ainda carece de informações mais profundas sobre a compreensão fundamental da formação da emulsão e dos mecanismos de estabilidade em sistemas complexos de petróleo.

Devido à instabilidade dos sistemas emulsionados, há uma tendência natural que faz com que o sistema líquido-líquido se separe e reduza sua superfície interfacial. Contudo, muitas emulsões permanecem estáveis mesmo após longo período de tempo. As emulsões produzidas num campo de petróleo são classificadas baseadas no grau de estabilidade cinética, sendo elas (i) Emulsões fracas: são emulsões que se separam em poucos minutos; (ii) Emulsões médias: são emulsões que se separam em dezenas de minutos; (iii) Emulsões fortes: são emulsões que se separam (às vezes parcialmente) em horas ou dias (KOKAL *et al.*, 2002).

As emulsões podem ser classificadas de acordo com os tipos de fase dispersa e contínua, sendo os principais tipos de emulsões esquematizados, na Figura 2:



**Figura 2:** Principais tipos de emulsão (adaptado de SCHRAMM, 2005).

As Figuras 2a e 2b mostram os tipos de emulsão mais comum na indústria petrolífera: onde a fase contínua é a água e a fase óleo é a fase dispersa (emulsão óleo/água) e onde a fase contínua é a fase óleo e a dispersa é a água (emulsão água/óleo), respectivamente. Existem sistemas emulsionados múltiplos, onde gotas grandes dispersas absorvem gotas menores formadas pela fase contínua. Estas situações são ilustradas nas Figuras 2c com a emulsão água/óleo/água (A/O/A) e Figura 2d com a emulsão do tipo óleo/água/óleo (O/A/O).

### 2.1.1. Tensoativos naturais do petróleo

As emulsões são consideradas estáveis quando as gotas da fase dispersa não coalescem até um tempo considerado de interesse ou sob influências de um campo centrífugo, também de interesse. Tensoativos são requeridos para facilitar a formação de gotas e estabilizar a emulsão, que podem realizar duas funções primárias: diminuir a energia requerida para a formação da gota (ou seja, diminuir a tensão interfacial) e retardar o processo de coalescência entre gotas (MYERS, 1999).

Nesta segunda função, o tensoativo formam um tipo de filme ou barreira (monomolecular, eletrostático, estérico, ou cristalino líquido) na interface A/O que irá prevenir ou retardar a floculação e coalescência das gotas. Os processos de formação da barreira ou adsorção de tensoativos devem ser rápidos em relação à taxa da coalescência da gota (MYERS, 1999).

Todos os tensoativos possuem uma propriedade que é vital para o processo de estabilização das emulsões: seu caráter anfifílico. Estes possuem na sua estrutura química uma parte polar, que tem afinidade com sistemas polares, como por exemplo, a água (hidrofílico); e uma parte apolar, que tem afinidade com sistemas apolares, como por exemplo, o óleo (hidrofóbica). Devido a este caráter, os tensoativos podem se agregar na camada interfacial entre o óleo e a água. Assim, a região polar estaria em contato com a água e a região apolar, em contato com o óleo (DANIEL-DAVID *et al.*, 2005; SALAGUER *et al.*, 2006).

#### 2.1.1.1. *Asfaltenos*

Os asfaltenos são, por definição, a fração de óleo insolúvel em solventes parafínicos como o n-heptano, mas solúveis em um solvente aromático como o tolueno. Eles são espécies aromáticas e polinucleares contendo heteroátomos, com atividades superficiais e são conhecidas por estabilizar emulsões O/A. Eles podem adsorver na interface, alterando a estabilidade da emulsão através da criação de um filme interfacial rígido (ORTIZ *et al.*, 2010).

#### 2.1.1.2. *Resinas*

Esta fração é formada por moléculas polares, muitas vezes contendo heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre. A definição comum das resinas é que elas são frações solúveis em alcanos leves como pentano e heptano, mas insolúveis em propano líquido (SJÖBLOM *et al.*, 2005).

O papel das resinas na estabilidade de emulsões A/O ainda não está completamente esclarecido na literatura. Parte dos autores mostra que o principal papel das resinas é servir como solvente dos asfaltenos na solução oleosa. Já outros afirmam que, de alguma forma ainda não esclarecida, os asfaltenos e as resinas estabilizam as emulsões de forma conjunta (FINGAS e FIELDHOUSE, 2009).

### 2.1.1.3. *Partículas sólidas*

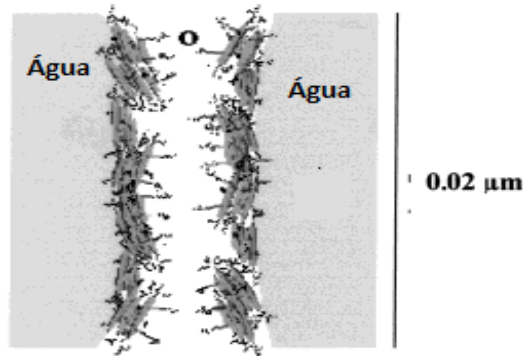
As partículas sólidas podem espontaneamente adsorver na interface dos fluidos em uma emulsão, formando uma densa monocamada de partículas ou uma fina camada de agregados de partículas sólidas que se comportam como uma camada rígida que retarda e dificulta a coalescência entre as gotas. Muitos tipos de partículas sólidas, como sílica hidrofílica e hidrofóbica, sulfato de bário, carbonato de cálcio, entre outros, são utilizados para estabilizar as emulsões (LAREDJ-BOUREZG *et al.*, 2012).

### 2.1.2. *Filme Interfacial*

Um importante mecanismo de estabilização das emulsões de petróleo é a formação de um filme interfacial com alta rigidez e elasticidade. Agregados de asfaltenos na fase óleo são adsorvidos na interface A/O e formam um filme rígido que impede a coalescência entre as gotas da fase dispersa (EKOT *et al.*, 2010). Assim, a estabilidade do filme interfacial é obtida pelas propriedades estruturais das moléculas no filme. Estas propriedades são responsáveis pelo sucesso ou falha da formação de uma rede na interface que previne a coalescência das gotas dispersas (LI *et al.*, 2002).

A propriedade viscoelástica está presente no sistema devido à formação da estrutura no filme interfacial, decorrente da aparição das partículas de asfaltenos na interface A/O (YARRANTON *et al.*, 2007). Resultados das pesquisas de LI *et al.* (2002) mostraram que as frações de asfaltenos, resinas e graxas possuem diferentes propriedades reológicas e afetam a estabilidade de emulsões quando utilizadas como emulsificantes. Mostraram, também, que existe uma boa relação entre a pressão interfacial e a viscosidade interfacial de cisalhamento do filme interfacial com a estabilidade das emulsões analisadas. Assim, estas conclusões provam que o filme interfacial entre o óleo e a água é fortemente estruturada, e o valor da viscoelasticidade interfacial está relacionada com a resistência da estrutura do filme.

A Figura 3 mostra a ação dos tensoativos na formação do filme interfacial, estabilizando uma emulsão. Para que duas gotas coalesçam, é necessário o rompimento do filme. Observa-se na figura que os tensoativos presentes na interface formam uma barreira que dificulta o rompimento desta interface retardando assim a coalescência entre as gotas.



**Figura 3:** Ação dos tensoativos na estabilização das emulsões do tipo água em óleo (Adaptado de SULLIVAN e KILLPATRICK, 2002).

O conceito de balanço hidrofílico-lipofílico foi introduzido por Griffin com uma escala empírica com a intenção de descrever o balanço entre os efeitos de hidrofilicidade e lipofilicidade (*hydrophilic-lipophilic balance* - HLB) dos grupos de uma molécula de tensoativos. Estes primeiros estudos mostraram que há certo valor de HLB para uma máxima estabilidade para o sistema em investigação que era dependente da natureza o óleo. Atualmente, o conceito de HLB leva em consideração os efeitos da natureza e concentração da salinidade da fase aquosa, da presença de grupos de álcool nos tensoativos, temperatura e pressão (SALAGUER *et al.*, 2006).

A partir do conceito de HLB, BORGES *et al.* (2009) abordaram algumas características do efeito da natureza química dos tensoativos com a estabilidade de emulsões. Eles mostraram que quando os tensoativos apresentam uma forte afinidade hidrofílica ou hidrofóbica, as emulsões geradas por estes tensoativos não apresentam alta estabilidade, pois há uma tendência dos tensoativos permanecerem em uma das fases e diminuir o fenômeno de adsorção na interface. A alta estabilidade só é verificada quando os tensoativos exibem um moderado caráter hidrofóbico/ hidrofílico.

Como o óleo cru é uma mistura muito complexa, com um largo número de espécies químicas, a variação das características químicas de variados óleo também é imensa. De acordo com experiências de SULLIVAN e KILLPATRICK (2002), a concentração dos asfaltenos varia de 0,1 a 15% e a faixa de concentração de resinas abrange 3 a 20%. Assim, o entendimento dos efeitos dos agentes emulsificantes na estabilidade das emulsões requer uma gama de resultados com variadas condições que afetam a estabilidade, como temperatura, composição da fase água e óleo.

### 2.1.3. Efeito da salinidade da fase aquosa no filme interfacial

A água produzida com o petróleo possui, em muitos casos, elevadas concentrações de sal, principalmente nos campos da região do pré-sal brasileiro. O sal contido na emulsão influencia diretamente na hidrofiliabilidade da fase aquosa e, como consequência, influencia também na rigidez do filme interfacial e na estabilidade das emulsões de petróleo (ALVES *et al.*, 2014).

Os eletrólitos presentes na fase aquosa influenciam diretamente no comportamento de migração dos tensoativos no filme interfacial. O seu principal efeito é a mudança na cinética de formação do filme interfacial, onde para sistemas mais salobros, esta cinética é bem mais lenta decorrente da migração constante dos tensoativos na interface. Em se tratando de emulsões sem a adição de desemulsificantes, esta constante migração, decorrente principalmente da afinidade entre os tensoativos e os eletrólitos da fase aquosa, provoca um filme que requer um tempo maior para a sua formação e, como consequência, mais rígido que aqueles isento de sal (VERRUTO *et al.*, 2009).

IILDA *et al.* (2007) mostraram que há variados compostos salinos contidos na água associada ao petróleo, com predominância de cloreto de cálcio, sódio e magnésio. Já SAMS e ZOUK (2000) citaram que, em muitos casos, a predominância de alta salinidade está relacionada à produção de óleos menos viscosos, já soluções menos salinas é acompanhado por petróleos pesados e ultra-pesados.

VERRUTO *et al.* (2009) estudaram o comportamento e cinética dos tensoativo na interface petróleo cru/água com adição de sal na fase aquosa. Os resultados mostraram que a adição de sal favoreceu uma maior migração dos tensoativos naturais do petróleo na interface como resultado no aumento da hidrofiliabilidade da fase aquosa, tendendo assim a criar condições mais propícias para a migração destes tensoativos no filme interfacial. Estes resultados foram coerentes com trabalhos de GHANNAM (2005) e BORGES *et al.* (2009) onde os autores verificaram que para sistemas salinos, menores concentrações de tensoativos são necessárias para a migração das espécies na interface.

### 2.1.4. Processos de desestabilização

Em muitos processos químicos, a remoção eficiente da fase aquosa dispersa na fase contínua oleosa é altamente desejável, principalmente na indústria petrolífera. Atualmente há diversos métodos para tal finalidade, como desemulsificação química, uso da gravidade ou através da força centrífuga, ajuste de pH, filtração, tratamento térmico, separação por membrana

e desemulsificação eletrostática, levando-se em conta que cada um destes métodos possuem vantagens e desvantagens (EOW e GHADARI, 2002).

#### *2.1.4.1. Tratamento via eletrocoalescência e centrifugação*

Os métodos elétricos de quebra das emulsões de petróleo são realizados através de tanques equipados por eletrodos, onde um deles é aterrado e outro é suspenso por um isolador, onde o potencial elétrico é aplicado. O mecanismo de separação é baseado na atração de cargas opostas devido aos efeitos de polarização, facilitando a coagulação das gotas (EOW e GHADARI, 2002).

A aplicação de métodos que se utilizam da força centrífuga para a separação entre as fases em combinação com processos de eletrocoalescência diminui a necessidade de realizar a separação por redução da viscosidade da emulsão. Nestes métodos combinados, a emulsão é separada pela aplicação de um campo elétrico radial e de força centrífuga simultaneamente. O campo elétrico causa a coalescência e alargamento das gotas da fase dispersa em um tamanho suficiente para que a força centrífuga separe as gotas sem a produção de força de cisalhamento (EOW e GHADARI, 2002).

#### *2.1.4.2. Tratamento térmico*

A aplicação de energia térmica possui grandes benefícios para o tratamento das emulsões. Para óleos poucos viscosos, o aquecimento aumenta a diferença de densidade entre o óleo e a água. Aumenta, também, a mobilidade e a dispersão dos desemulsificantes químicos para a região interfacial entre as gotas (ZAOUK *et al.*, 2010).

Trabalho de VOLD e MITTAL (1972) mostra que a estabilidade das emulsões é dependente da temperatura, onde a coalescência ocorre mais rapidamente a altas temperaturas. A origem da ativação energética promovida pela ação da temperatura que resulta na desestabilização da emulsão é atribuída a fatores como a densidade de cargas entre as gotas, a viscosidade da camada interfacial e a viscosidade entre as fases.

Contudo, o aquecimento pode promover uma variedade de efeitos indesejáveis, culminando com a desidratação acompanhada pela cristalização de sais ou pelo aumento na corrosão (ZAOUK *et al.*, 2010).

Uma tecnologia que tem sido focada pelos recentes estudos e que apresentaram resultados significativos para a separação das fases de uma emulsão é baseada na aplicação de radiação

via micro-ondas. O aquecimento dielétrico é baseado na interação das partículas constituintes da amostra com o campo elétrico gerado pela radiação incidente. Nas emulsões de petróleo, o efeito da ação da radiação se dá na interação entre as moléculas de água (e eventualmente nos sais presentes) e nos componentes polares que constituem o petróleo cru, como resinas e asfaltenos, gerando efeitos térmicos (FORTUNY *et al.*, 2010).

Estudos de NOUR *et al.* (2010), que utilizou aquecimento convencional e micro-ondas nas emulsões A/O, mostraram que o aquecimento por micro-ondas é uma técnica de aquecimento dielétrico com características únicas de velocidade e eficiência no aquecimento volumétrico. A efetividade de aquecimento é notável e tem potencial de ser utilizado como uma alternativa na desemulsificação das emulsões.

#### 2.1.4.3. Ação de agentes desemulsificantes

O tratamento químico, através de agentes desemulsificantes, é um dos principais métodos de quebra de emulsões utilizadas atualmente. Seu uso, geralmente, se faz combinado com ação do tratamento térmico que auxilia na diminuição da viscosidade da emulsão, facilitando a mobilidade dos tensoativos na fase oleosa. Tais compostos modificam a compressibilidade e as propriedades viscoelásticas filme interfacial, favorecendo, assim, a drenagem desse filme e, conseqüentemente, a separação das fases (DJUVE *et al.*, 2001; AL-SABAGH *et al.*, 2013).

A eficiência de um tensoativo agir como um desemulsificante depende de muitos fatores, sendo alguns deles relacionados com a sua estrutura, tais como a distribuição do tensoativo na fase oleosa da emulsão, temperatura, pH, teor de sal da fase aquosa, modo de injeção, concentração de desemulsificante, teor de água da emulsão e tempo de envelhecimento (DJUVE *et al.*, 2001).

A presença dos desemulsificantes acelera a floculação das gotas de água e aumenta a drenagem do filme antes da sua total ruptura. Quando há apenas os tensoativos naturais do petróleo na emulsão (isento de desemulsificantes), um gradiente de tensão interfacial atinge seu valor máximo no interior do filme interfacial. Já quando são adicionados os desemulsificantes, estes por sua vez inverte um gradiente, devido a sua maior atividade interfacial, criando um fenômeno de drenagem do filme interfacial, resultando na coalescência entre as gotas de água (DANIEL-DAVID *et al.*, 2005).

Em seus trabalhos, KANG *et al.* (2006) estudaram o efeito da concentração de desemulsificantes em relação ao tempo de ruptura do filme interfacial. Foi verificado que a taxa de quebra do filme interfacial foi aparentemente acelerada com a adição de desemulsificantes,



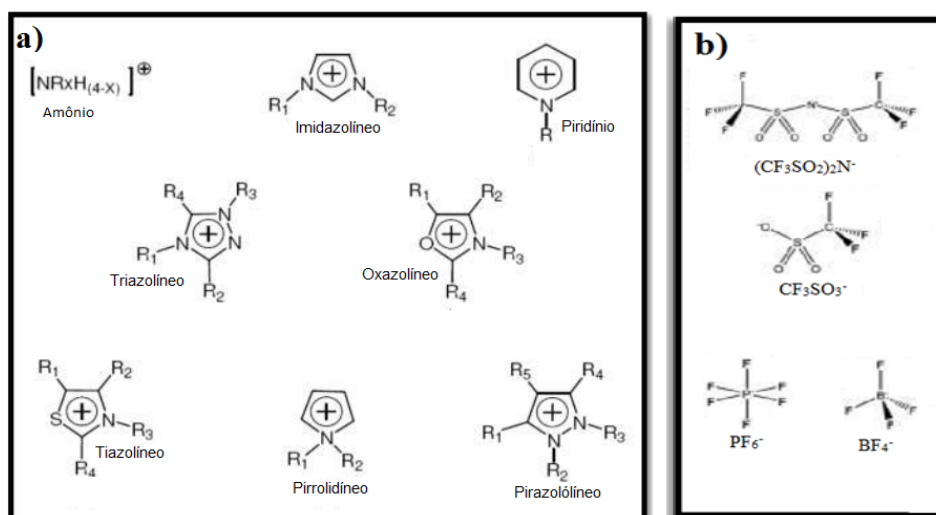
indicando que os tensoativos naturais do petróleo já existente no filme são substituídos pelo desemulsificantes na interface, reduzindo a rigidez do filme interfacial, e diminuindo o tempo para a ruptura do filme.

Vários estudos mostram que a adição de tensoativos desemulsificantes diminui a tensão interfacial em um sistema água/óleo (HARTLAND *et al.*, 1994; KIM e WAZAN, 1997; XU *et al.*, 2005; AL-SABAGH *et al.*, 2013), principalmente em altas concentrações e altas temperaturas. Estas informações mostram a viabilidade do uso das propriedades interfaciais no estudo dos fenômenos envolvidos na migração e da ação dos desemulsificantes na interface água/óleo.

#### 2.1.4.4. Líquidos iônicos

Os líquidos iônicos (LIs) são espécies químicas definidos como sais orgânicos líquidos a temperatura ambiente. Possuem altas propriedades dielétricas, consistindo de uma combinação de cátions orgânicos e ânions com natureza orgânica ou inorgânica. Sua estrutura química permite muitas combinações de ânions e cátions, permitindo a síntese de compostos com propriedades muito variadas, sendo aplicadas em diversos processos (FORTUNY *et al.*, 2010). Dentre as aplicações dos Lis, destacam-se a síntese de células combustíveis, utilização em técnicas de química analítica, atuação como princípios ativos de produtos farmacêuticos, utilização na separação e extração de produtos químicos, catalisação de reações, entre outros.

Os LIs mais divulgados na literatura são constituídos por cátions de elevada cadeia, sendo estes os principais: amônio, imidazolíneo, piridínio, triazolíneo, oxazolíneo, tiazolíneo, pirrolidíneo, pirazolólíneo. Já alguns exemplos de ânions:  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  (SILVA, 2014). A Figura 4 apresenta as configurações químicas dos cátions e ânions supracitados.



**Figura 4:** Estruturas químicas dos principais cátions (a) e ânions (b) que constituem os LIs.

Outras características a se considerar dos LIs são seu uso como uma alternativa ecológica (solvente verde), possuir baixa pressão de vapor e alta estabilidade térmica (GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2010). Como as propriedades físico-químicas podem ser alteradas com as diferentes combinações de cátions e ânions, os LIs podem ser ajustados para serem aplicados em processos específicos de interesse.

A sua estrutura molecular permite um caráter anfifílico, sendo também utilizados como tensoativos em diversos processos industriais. Assim, estes compostos químicos possuem a capacidade de se posicionar na interface em sistemas A/O, diminuir a tensão interfacial, e como consequência contribuir para a desestabilização das emulsões (SILVA *et al.*, 2013).

Alguns trabalhos mostram que um dos principais cátions utilizados nos LIs para desestabilização das emulsões é o imidazólio ( $C_n\text{min}$ ) devido a sua inerente anfifilidade (LEMOS *et al.*, 2010). No trabalho de LEMOS *et al.* (2010) foram utilizados os LIs baseados no grupo imidazólio, o tetrafluoroborato de 1-octil-e-metilimidazólio  $[C_8\text{min}]^+[\text{BF}_4]^-$  e o hexafluorofosfato de 1-octil-e-metilimidazólio  $[C_8\text{min}]^+[\text{PF}_6]^-$  para o estudo de desestabilização em emulsões de petróleo. Os LIs foram adicionados em uma fase de petróleo e os autores verificaram a eficiência de separação dos LIs como agentes desemulsificantes. As amostras contendo  $[C_8\text{min}]^+[\text{PF}_6]^-$  apresentaram maior taxa de desemulsificação que as amostras contendo  $[C_8\text{min}]^+[\text{BF}_4]^-$ .

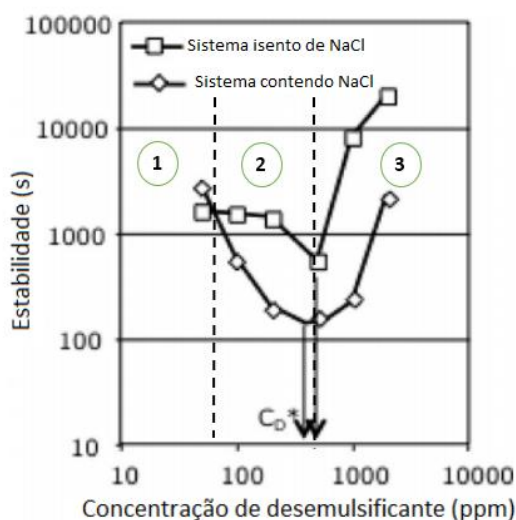
Trabalhos de FORTUNY *et al.* (2010), GUZMÁN-LUCERO *et al.* (2010) e SILVA *et al.* (2013) mostraram a eficiência de desemulsificação dos LIs combinado com ação do tratamento térmico via micro-ondas. Todos os resultados mostraram que a adição destas espécies

provocou a desestabilização total ou parcial das emulsões de petróleo utilizadas, sendo utilizados em petróleos leves ou pesados.

Já trabalho de SILVA *et al.* (2013) mostrou a eficiência de separação dos LIs baseados em cátions imidazólio com diferentes tamanhos de cadeias e o ânion utilizado foi o  $[\text{NTf}_2]^-$ . Os autores verificaram que o aumento da cadeia alquílica favoreceu a desemulsificação das amostras. Estes resultados foram correlacionados com a atividade interfacial dos sistemas, verificado por medidas de tensão interfacial. Assim, neste trabalho os autores concluíram que o tamanho da cadeia de cátions favorece a migração desta espécie para a interface diminuindo a tensão interfacial e aumentando a separação entre as fases.

### 2.1.5. Estabilidade das emulsões em presença de sal na fase aquosa e desemulsificante na fase petróleo

A literatura ainda é escassa de resultados experimentais e conhecimentos fenomenológicos acerca da estabilidade das emulsões de petróleo com a presença de agentes desemulsificantes na fase petróleo e salinidade na fase aquosa. Trabalho de BORGES *et al.* (2009) é um dos poucos trabalhos que apresentam dados experimentais dos sistemas supracitados. A Figura 5 apresenta os resultados de seus estudos.



**Figura 5:** Estabilidade das emulsões para diferentes salinidades de fase aquosa em função da concentração de desemulsificantes (adaptado de BORGES *et al.*, 2009).

Nestes estudos foi verificada uma dependência da estabilidade em relação a salinidade e presença de agentes desemulsificantes. A Figura 5 mostra que para baixas concentrações de

tensoativos, a presença de NaCl na fase aquosa tem um efeito positivo na estabilidade das emulsões de petróleo (visto na Região 1). Para o petróleo estudado neste trabalho, há uma certa concentração de desemulsificante que ocorre uma inversão deste fenômeno, pois é visto que para uma concentração intermediária a salinidade da fase aquosa reduz a estabilidade das emulsões (Região 2). Já na Região 3, observa-se que o aumento da concentração de desemulsificante tem um efeito positivo na estabilidade das emulsões, ou seja, para elevada concentração deste tensoativo, o mesmo possui uma performance de estabilizante, invertendo sua característica de desestabilizante.

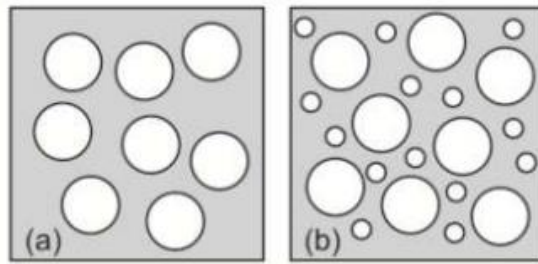
#### 2.1.6. *Parâmetros relacionados à estabilidade das emulsões de petróleo*

Atualmente, a literatura aborda alguns parâmetros que podem ser correlacionados com a estabilidade das emulsões de petróleo, como a formação de um filme interfacial rígido (YARRANTON *et al.*, 2010; SILVA *et al.*, 2013) ou distribuição do tamanho de gotas (SALAGUER *et al.*, 1999; SJOBLOM *et al.*, 2003). Estes parâmetros são de fundamental importância para que a indústria possa prever a estabilidade da emulsão formada, com a finalidade de elaborar e implementar os métodos de separação de forma mais eficiente e menos oneroso na sua planta de processamento.

##### 2.1.6.1. *Distribuição do tamanho de gotas (DTG)*

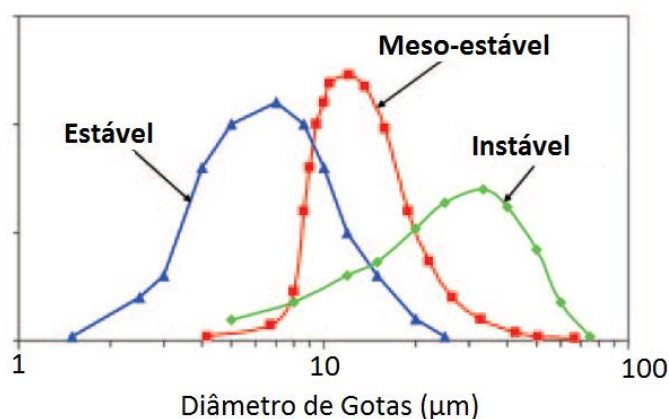
Sua caracterização é fundamental no monitoramento e controle do processo de separação entre as fases emulsionadas. Segundo SJOBLOM *et al.* (2003), a distribuição do tamanho de gotas é utilizada em equações que realizam o monitoramento das equações de sedimentação, como a Lei de Stokes e a Equação de difusão de Einstein.

A DTG depende, sucintamente, do grau de cisalhamento sofrido pela emulsão durante a etapa de produção e da composição entre as fases. Esta distribuição pode ser polidispersa ou monodispersa, mostrada pela Figura 6.



**Figura 6:** Tipos de distribuição do tamanho de gotas. (a) monodispersa, (b) polidispersa.

Uma emulsão com uma distribuição constituída por gotas grandes aumentam a cinética de sedimentação quando comparadas a tamanho menores de gotas, formando assim emulsões menos estáveis. As gotas maiores se movem na fase continua cobrindo uma maior área de contato, que acabam se coalescendo com as gotas menores, facilitando a separação entre as fases (SJOBLOM *et al.*, 2003). Já SALAGUER *et al.* (1999) verificaram que uma emulsão com gotas pequenas implicam em maiores viscosidades, formando assim emulsões mais estáveis. A Figura 7 mostra a relação entre o DTG e a estabilidade das emulsões de petróleo. Nesta figura é possível observar que emulsões com tamanho de gotas média abaixo de 10  $\mu\text{m}$  implicam em emulsões mais estáveis, necessitando assim de processos e métodos mais abrangentes para realizar a separação entre as fases. Já para a faixa maior que 10  $\mu\text{m}$  apresentam emulsões meso-estáveis ou instáveis, facilitando a separação.



**Figura 7:** Curvas de distribuição do tamanho de gotas (Adaptado de Petroleum Engineering Handbook, 2001).

### 2.1.6.2. Densidade do petróleo nas emulsões

O cenário de produção de petróleo atual conta com uma gama tanto de petróleo mais leves como os mais pesados. O parâmetro que quantifica a densidade do petróleo em relação a água é o grau API, definido na Equação 2 :

$$^{\circ}\text{API} = \left( \frac{141,5}{d} \right) - 131,5 \quad (2)$$

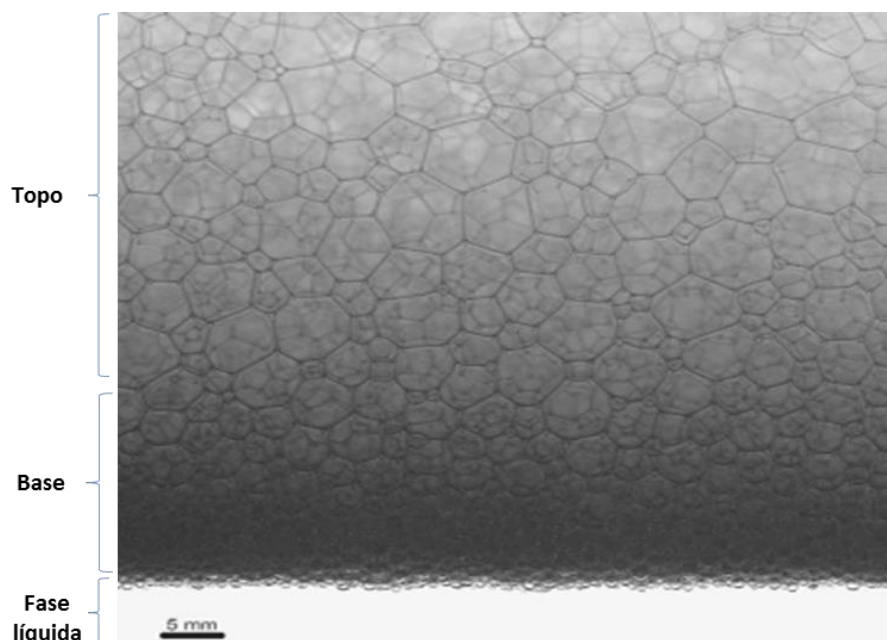
onde “d” é a densidade específica do líquido a 60°F (em g/cm<sup>3</sup>), com referência a temperatura de 60°F da água. O óleo cru pesado é um termo geral para óleos que possuem uma faixa de grau API entre 10 e 20°, possuindo, assim, alta densidade e alta viscosidade. Óleo cru que possui um grau API maior que 20° são definidos como sendo óleos crus convencionais, enquanto petróleos que possuem um grau API menor que 10° são classificados como betumem (SJÖBLOM *et al.*, 2005).

Trabalhos como SILVA *et al.* (2013) mostra que petróleo mais pesados, com baixo grau API geralmente forma emulsão mais estáveis, dificultando assim a separação entre as fases e exigindo métodos mais complexos e onerosos para realizar a separação. KOKAL (2002) mostra que a redução da viscosidade e densidade do óleo facilita à aproximação das gotas de água, assim como a sedimentação das mesmas.

## 2.2. Aspectos gerais de espumas

Em muitos processos industriais, a ocorrência de espumas causa graves problemas nos equipamentos de produção, principalmente na dificuldade de monitoramento dos níveis volumétricos de produtos líquidos nos estágios de sua produção. Devido aos problemas no processamento de produtos dos mais variados processos industriais ocasionados pela ocorrência de espumas, estudos vem sendo realizados para investigar os meios mais eficientes de se evitar a sua formação ou, uma vez a espuma já formada, realizar seu tratamento. Diante deste contexto, as indústrias corriqueiramente se utilizam da adição de aditivos, os antiespumantes, que reduzem consideravelmente a quantidade de espumas indesejáveis na produção de alimentos, fermentação de fármacos, tratamento de água e indústria de petróleo (DENKOV, 2004).

As espumas são definidas como uma dispersão de um gás em um líquido, estabilizado pela presença de espécies químicas (tensoativos) que podem ser adsorvidas em uma interface gás-líquido, diminuindo a tensão de equilíbrio (FRANSES *et al.*, 1996). A Figura 8 apresenta uma imagem aproximada da formação das espumas.



**Figura 8:** Imagem ilustrativa da formação de uma espuma típica (adaptado de CANTAT *et al.*, 2013).

Em uma espuma típica, podem ser encontradas as seguintes características observadas na Figura 8: o topo possui uma menor fração de líquido, formado por grandes bolhas polidricas; a região inferior apresenta uma maior quantidade de líquido (retratado pelo aumento no tom de cinza da figura) e menor tamanho médio das bolhas; as bolhas se tornam com um formato mais esférico quando em contato com o líquido (CANTAT *et al.*, 2013).

Estudos mostram que a atividade interfacial de tensoativos presentes tanto em sistemas de emulsões como em espumas podem ajudar no entendimento da ação destas espécies na interface e dos possíveis mecanismos de estabilização destes sistemas. A partir destas informações, podem ser feitas correlações entre as propriedades microscópicas (interfaciais/superficiais) com a formação, crescimento e estabilização das espumas (ESPERT *et al.*, 1998).

Atualmente, tanto as instituições de pesquisas científicas como as industriais têm estudado as espumas nos seus aspectos superficiais, suas condições de estabilidade e fenômenos de envelhecimento. A estabilidade das espumas é controlada por muitos fatores associados com

as propriedades físico-químicas dos tensoativos, como a tensão superficial e o comportamento viscoelástico da interface formada (SALONEN *et al.*, 2010; OSEI-BONSU *et al.*, 2015). Neste cenário, um dos principais focos nos estudos em espumas é entender como as propriedades microscópicas (os fenômenos superficiais) afetam na sua formação e estabilidade.

### 2.2.1. *Coarsening*

A desestabilização das espumas é resultado de três mecanismos que ocorrem simultaneamente, tendo suas próprias características, como as escalas de tempo, dependência da fração de líquido e da distribuição do tamanho das bolhas (CANTAT *et al.*, 2013; SMITH *et al.*, 2016). Estes mecanismos são a coalescência, onde após a quebra da interface entre as bolhas há um aumento gradual da distribuição do tamanho das gotas; a drenagem onde, devido ao efeito da gravidade, o líquido contido na parte superior das espumas migra para a parte superior, liberando o gás (CANTAT *et al.*, 2013).

O terceiro mecanismo de desestabilização é o *coarsening*. Em espumas regulares (como visto na Figura 8), há uma grande distribuição do tamanho das bolhas, tendo assim um gradiente de pressão entre as bolhas. Este mecanismo envolve a transferência de gás entre bolhas de diferentes tamanhos, das gotas menores (com maior pressão interna) para as gotas maiores (com menor pressão interna). Como consequência deste processo, há um aumento do crescimento do raio médio das bolhas com o tempo (RIO *et al.*, 2014).

A dinâmica de transferência de gás entre as gotas durante o *coarsening* não é a mesma em sistemas com distintas frações de líquido (SMITH *et al.*, 2016). Nas espumas secas (com menor quantidade de líquido), onde há um maior tamanho médio de bolhas, o transporte de gás é facilitado, devido a uma maior área interfacial média entre as bolhas. Já nas espumas molhadas (com maior quantidade de líquido), onde as espumas possuem um tamanho médio de bolhas menores, o transporte de gás não ocorre tão facilmente e depende das propriedades difusivas do próprio gás (SMITH *et al.*, 2016).

O entendimento acerca dos mecanismos de crescimento do tamanho médio das gotas através do *coarsening* avançou significativamente, mas atualmente o grande desafio é o entendimento da dependência deste crescimento com as propriedades viscoelásticas de uma interface líquido/gás formada pelos tensoativos. Nestas interfaces as propriedades viscoelásticas produzem uma resistência adicional a transferência do gás entre as bolhas e, como consequência, uma resistência ao crescimento médio das bolhas (SALOEN *et al.*, 2017).



Diante desta carência de informações supracitadas, neste trabalho, as propriedades viscoelásticas foram investigadas para distintos sistemas durante o mecanismo de *coarsening*.

### 2.2.2. Tensoativos do tipo oligomérico aplicado em espumas

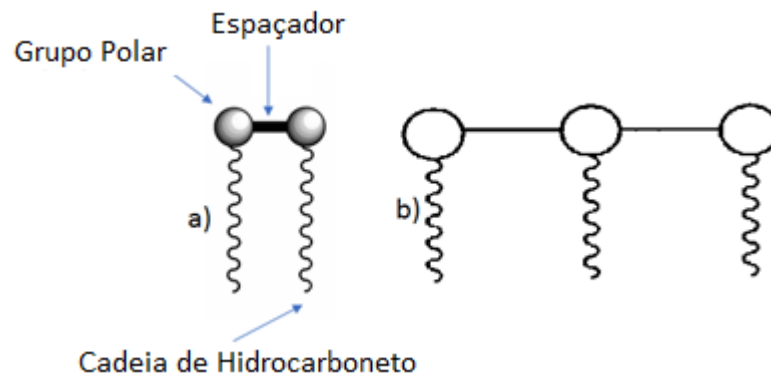
Em se tratando de espumas (interface gás/líquido), há vários tensoativos que estabilizam estes sistemas e podem ser modificados de acordo com sua utilização, como na estabilização de emulsões ou espumas, no nível de detergência, entre outros (MYERS, 1999; SALONEN *et al.*, 2010).

Os tensoativos oligoméricos se apresentam como uma ótima opção de estudos de suas propriedades superficiais devido a sua já constatada alta atividade superficial e também devido por serem agentes químicos com baixo impacto ambiental, características bem interessantes para o setor industrial (SALONEN *et al.*, 2010).

Os tensoativos do tipo oligomérico consistem de mais de um grupo polar e mais de uma cadeia de hidrocarbonetos conectadas por um ou mais espaçadores. Em comparação com os tensoativos monoméricos correspondentes, estes possuem uma concentração micelar crítica (CMC) baixa e menor tensão superficial a este valor de CMC (SALONEN *et al.*, 2010).

Outra característica muito importante para este tipo de tensoativo é que devido a seu alto peso molecular estes possuem uma adsorção/dessorção mais lenta que os tensoativos monoméricos, sendo assim um fator importante para o aumento das propriedades viscoelásticas do filme formado. Este tensoativo apresenta uma alta atividade superficial a outros tensoativos em uma mesma concentração, e como consequência, uma alta eficiência. Possuem também uma baixa toxicidade e baixo impacto ambiental (PINAZO *et al.*, 2001; ZANA, 2002; LI *et al.*, 2011).

A Figura 9a representa uma ilustração de uma estrutura de um tensoativo do tipo Gemini, que possui duas cadeias de hidrocarbonetos e dois grupos polares conectados por um espaçador. Já a Figura 9b apresenta uma estrutura típica de um tensoativo trímero, onde este possui 3 cadeias de hidrocarbonetos e três grupos polares conectados por dois espaçadores. As cadeias de hidrocarbonetos que formam as caudas dos tensoativos são a região hidrofóbica e os grupos polares formam a parte hidrofílica. Já os espaçadores também são formados por hidrocarbonetos.



**Figura 9:** Visualização esquemática de uma estrutura de tensoativos oligoméricos. a) Tensoativos dímeros, b) Tensoativos trímeros (Adaptado de KULISZEWSKA E BECKER, 2014; ZANA, 2002).

Devido sua alta atividade superficial, os tensoativos oligoméricos vem tendo destaque nos estudos relacionados a estabilização de espumas. Sendo assim, torna-se importante o estudo mais amplo em seus processos superficiais, como os fenômenos de adsorção destes tensoativos e o comportamento viscoelástico da interface gás/líquido (ZANA, 2002). Estas informações podem fornecer uma maior compreensão acerca dos fenômenos relacionados a estabilização das espumas e, posteriormente, em métodos capazes de diminuir tal estabilidade.

### 2.3. Propriedades interfaciais em sistemas bifásicos

Os fenômenos interfaciais controlam as propriedades das emulsões no petróleo, produtos alimentícios, cosméticos e indústria farmacêutica. O estudo da reologia em emulsões fornece muitas informações sobre a viscosidade do sistema, as propriedades de cisalhamento, entre outros (EKOTT e AKPABIO, 2010).

O filme interfacial desempenha um papel importante no comportamento de muitos fluidos complexos. A reologia interfacial é uma ciência chave para investigar a estabilidade de espumas e emulsões, o processo de síntese de mistura de polímeros, o transporte de massa através das interfaces, a passagem de fármacos a partir de micro e nano-capsulas, etc (MENDOZA *et al.*, 2014).

A reologia interfacial é o campo da ciência que estuda a resposta de interfaces móveis a deformação. Este estudo é mais frequentemente aplicado no entendimento da hidrodinâmica nos sistemas coloidais convencionais (EDWARDS *et al.*, 1991). A deformação consiste na

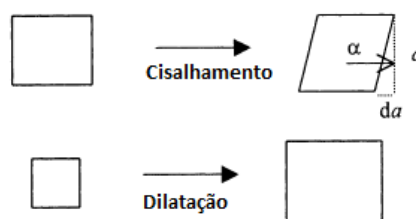
alteração da forma ou tamanho de um corpo por uma ação de uma força extrema e o escoamento caracteriza-se pela variação contínua do grau de deformação com o tempo (STEFFE, 1996).

O conhecimento adquirido pelos estudos acerca da reologia interfacial é muito relevante nas questões envolvendo emulsões, já que, a partir destes, podem-se determinar os mecanismos fundamentais e a cinética de formação do filme tensoativo, a adsorção do tensoativo e a ruptura do filme (EKOTT e AKPABIO, 2010).

Na reologia interfacial, a relação entre a deformação da superfície de um líquido (interface) e as forças que acompanham essa deformação em função do tempo é estudado. Os seguintes tipos de deformação das interfaces dos líquidos podem ser distinguidos: dilatacional e cisalhamento (BOS *et al.*, 2001).

Atualmente, a literatura aborda várias técnicas capazes de realizar o estudo reológico de interfaces em sistemas envolvendo petróleo, dentre as quais, destacam-se as técnicas de tensiometria de gota pendente e a reologia via reometria. Estas técnicas permitem o acesso às propriedades interfaciais através de ensaios baseados na aplicação de esforços por cisalhamento ou dilatacional (DICHARRY *et al.*, 2006; MEYER *et al.*, 2008).

A estrutura e dinâmica de adsorção das moléculas na interface A/O podem ser estudadas utilizando ambas as deformações, de cisalhamento e dilatacional (FREER *et al.*, 2005). Nas deformações dilatacionais a área da superfície do líquido é aumentada ou diminuída, entretanto a forma da interface do líquido permanece constante. Na deformação de cisalhamento, a forma da interface do líquido é alterada enquanto a área interfacial permanece constante. A Figura 10 demonstra este comportamento dos dois tipos de deformação (BOS *et al.*, 2001).



**Figura 10:** Deformação por cisalhamento e dilatacional em uma interface (Adaptado de BOS *et al.*, 2001).

### 2.3.1. Reologia dilatacional

Na reologia dilatacional, as propriedades interfaciais são obtidas através de ensaios estáticos e dinâmicos, onde em ambos os ensaios estas propriedades são consideradas

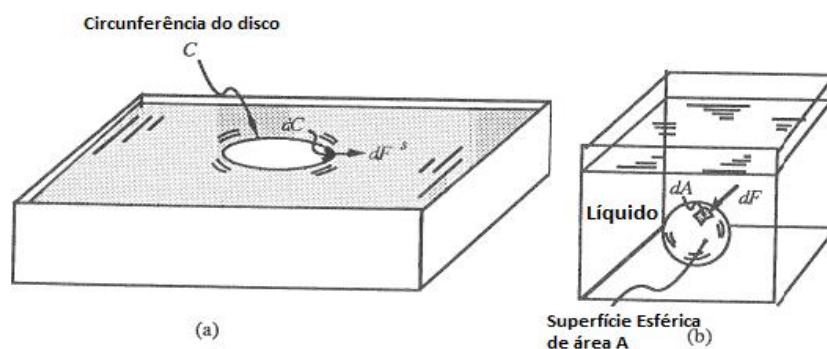
parâmetros cruciais no estudo da formação e quebra das emulsões, no controle de estabilidade da emulsão, entre outros (HEZAVE *et al.*, 2013).

Ainda neste tipo de reologia, as propriedades viscoelásticas são determinadas através de perturbações mecânicas na área interfacial e são medidas as respostas no sistema (MENDOZA *et al.*, 2014). Dentro da reologia dilatacional, a técnica de tensiometria de gota pendente vem se destacando ao longo dos anos com trabalhos que mostram a sua viabilidade de determinar as propriedades interfaciais, onde estas são correlacionadas com a estabilidade das emulsões de petróleo, como DICHARRY *et al.* (2006), YARRANTON *et al.* (2007), HEZAVE *et al.* (2013), entre outros.

### 2.3.2. Tensão interfacial

A propriedade de tensão interfacial é largamente utilizada nos estudos do comportamento interfacial de sistemas coloidais. Dentre os estudos, inclui-se a natureza elástica de espumas e o comportamento de coalescência de gotas, entre outros estudos que são influenciados pela propriedade da tensão interfacial (EDWARDS *et al.*, 1991).

O modo de atuação da tensão interfacial em uma gota circular com circunferência  $C$  e espessura desprezível dispersa em outro líquido é ilustrado na Figura 11. A força de tensão ( $dF^s$ ) é exercida pelo fluido contínuo e atua na parte externa da gota ao longo do incremento diferencial  $dC$ , no plano tangente a interface, como mostrado na Figura 11 (EDWARDS *et al.*, 1991).



**Figura 11:** Atuação das forças de tensão em uma gota dispersa em outro líquido (adaptado de EDWARDS, 1991).

A força tensoativa pode ser expressa quantitativamente conforma a Equação 3:

$$dF^s = \gamma dC \quad (3)$$

onde  $dF^s$  é o incremento da força de tensão (mN),  $dC$  é o incremento da circunferência (m) e  $\gamma$  é a tensão interfacial ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ).

A tensão interfacial pode ser relacionada com a pressão hidrostática ( $p$ ). Nesta relação, uma força de compressão ( $dF$ ) irá atuar sobre um incremento diferencial de área ( $dA$ ) de uma esfera imersa em um fluido. Esta força aumenta com a ação da pressão hidrostática, e pode ser expressa como de acordo com a Equação 4 (EDWARDS *et al.*, 1991):

$$dF = pdA \quad (4)$$

onde  $dF$  é o incremento da força de compressão (N),  $dA$  é incremento da área ( $\text{m}^2$ ) e  $p$  é pressão ( $\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$ ). A magnitude da tensão interfacial geralmente diminui significativamente quando os tensoativos migram da fase oleosa e se acumulam na interface. Pode-se determinar experimentalmente a dependência funcional da tensão interfacial com a concentração de tensoativos ou com o envelhecimento do filme interfacial (EDWARDS *et al.*, 1991).

As medidas da tensão interfacial, a partir da técnica de tensiometria de gota pendente, são realizadas a partir da imagem da gota, as coordenadas do formato da gota são obtidas e comparadas com as medidas calculadas através da Equação de Gauss-Laplace, de acordo com a Equação 5 (MILLER *et al.*, 2010):

$$\gamma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P_0 + (\Delta\rho)gz \quad (5)$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  são os dois principais raios de curvatura (m),  $\gamma$  é a tensão interfacial ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ),  $\Delta P_0$  é a diferença de pressão no plano de referência ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-2}$ ),  $\Delta\rho$  é a diferença de densidades entre os fluidos ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ),  $g$  é a constante gravitacional local ( $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$ ) e  $z$  é a medida vertical medida de um plano de referência (m).

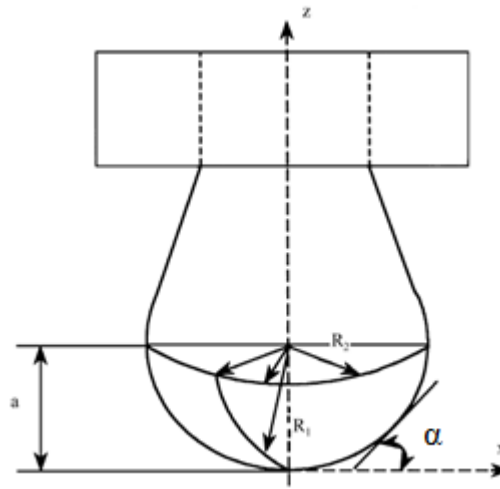
Para gotas assimétricas, o perfil de formato é fornecido pela Equação de Bashforth-Adams, que é uma integração da Equação de Laplace, onde expressa o equilíbrio mecânico de cada ponto da superfície da gota, conforme a Equação 6 (ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999; MILLER e LIGGIERI, 2009;):

$$\frac{1}{\frac{R_1}{a}} + \frac{\text{sen}\alpha}{\frac{R_2}{a}} = -B \frac{z}{a} + 2 \quad (6)$$

onde B é dado pela Equação 7:

$$B = a^2 g \Delta \rho / \gamma \quad (7)$$

onde  $\Delta \rho$  é a diferença de densidade de dois fluidos em contato ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $g$  é a aceleração da gravidade ( $\text{m.s}^{-2}$ ),  $\gamma$  é a tensão interfacial ( $\text{mN.m}^{-1}$ ),  $a$  é o raio de curvatura do ápice da gota (m) e  $x$ ,  $z$  e  $\alpha$  são as coordenadas (m) definidas na Figura 12.



**Figura 12:** Geometria da gota pendente (adaptado de ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999).

Durante a migração dos tensoativos para a interface, há uma mudança natural nos raios de curvatura da gota ( $R_1$  e  $R_2$  da Figura 12) e os valores de tensão interfacial são calculados através das Equações 5, 6 e 7. O fator B fornece uma estimação do nível de deformação devido ao efeito da gravidade. Em muitos casos, com aquisições comuns, os dados mais precisos são obtidos quando  $B > 1$  (MILLER e LIGGIERI 2009).

Em 1882, Bashforth e Adams derivaram a forma teórica de uma gota pendente e calcularam os contornos de uma gota, que foram utilizados para determinar a tensão interfacial. A seguinte relação empírica simplifica os cálculos de Bashforth e Adams, é apresentada na Equação 8 (ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999):

$$\gamma = g D_e^2 \Delta \rho / H \quad (8)$$

onde  $\gamma$  é a tensão interfacial ( $\text{mN.m}^{-1}$ ),  $\Delta\rho$  é a diferença de densidade de dois compostos em contato ( $\text{kg.m}^{-3}$ ),  $D_e$  é o diâmetro equatorial da gota (m),  $H$  é um fator de correção que é relacionado com o fator da gota pendente formada.

Alguns autores abordam que a tensão interfacial não é uma propriedade adequada para ser relacionada com a rigidez do filme interfacial. Por outro lado, esta propriedade permite investigar a atividade interfacial do sistema estudado e identificar o comportamento de migração de aditivos à interface, como os desemulsificantes, líquidos iônicos, entre outros.

### 2.3.3. Módulos dilatacionais viscoelásticos

O módulo dilatacional interfacial (ou elasticidade) fornece os valores de resistência à perturbação gerada. O módulo dilatacional interfacial,  $\varepsilon$ , é definido como o aumento da tensão interfacial por unidade de incremento da superfície da área (A), sendo definido matematicamente pela Equação 9 (ASKE *et al.*, 2004; FUENTES-PRADO e MARTÍNEZ-PADILLA, 2014):

$$\varepsilon = \frac{d\gamma}{d\ln A} \quad (9)$$

onde  $\gamma$  é a tensão interfacial ( $\text{mN.m}^{-1}$ ) e  $A$  é a área interfacial ( $\text{mm}^2$ ).

Vale notar que a tensão interfacial é determinada através de medidas estáticas do formato da gota, já para medir módulo dilatacional total, o volume da gota é manipulado para que a área oscile senoidalmente (YARRANTON *et al.*, 2007). A elasticidade de uma superfície ocorre quando a interface sofre uma alteração na sua área interfacial e, instantaneamente, ajusta a tensão interfacial para um valor de resposta (FUENTES-PRADO e MARTÍNEZ-PADILLA, 2014).

Quando se aplica uma deformação oscilatória, a elasticidade tem um componente imaginário e um componente real definido por uma área oscilatória como na Equação 10 (RAVERA *et al.*, 2010):

$$\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d \quad (10)$$

onde  $\varepsilon_d$  é a elasticidade dilatacional ( $\text{mN.m}^{-1}$ ),  $\eta_d$  é a viscosidade interfacial (cP) e  $\omega$  é a frequência de oscilação (Hz). Nesta relação, o primeiro termo é igual a contribuição elástica e

o segundo será proporcional a contribuição viscosa. Assim, o módulo total ( $\varepsilon$ ) representa a viscoelasticidade interfacial e ambos os módulos elásticos e viscosos contribuem para o valor total. A viscoelasticidade pode ser medida pela compressão/dilatação interfacial, que mede a resposta a mudança da área (FUENTES-PRADO e MARTÍNEZ-PADILLA, 2014).

Em todos os métodos que se utilizam da oscilação de gota para a determinação de propriedades interfaciais, o módulo interfacial dilatacional total  $\varepsilon(\omega)$  é obtido pela aplicação de uma varredura de frequência na área interfacial  $A$ . Para cada frequência angular ( $\omega$ ), a área interfacial é calculado conforme a Equação 11 (MILLER e LIGGIERI, 2009):

$$A = A^0 + \tilde{A}\text{sen}(\omega t) \quad (11)$$

onde  $A^0$  é a área interfacial de referencia ( $\text{m}^2$ ),  $\tilde{A}$  é a amplitude de oscilações das áreas ( $\text{m}^2$ ). A perturbação produz uma resposta harmônica da tensão interfacial ( $\gamma$ ) com a mesma frequência, pela Equação 12 (MILLER e LIGGIERI, 2009):

$$\gamma = \gamma^0 + \tilde{\gamma}\text{sen}(\omega t + \Phi) \quad (12)$$

onde  $\gamma^0$  é tensão interfacial de equilíbrio,  $\tilde{\gamma}$  é a amplitude de tensão interfacial e  $\Phi$  é o deslocamento de fase entre a perturbação e a resposta da tensão interfacial.

O deslocamento de fase ( $\Phi$ ) também é denominado como a fase do módulo complexo dilatacional, que é relacionado com o aspecto viscoso do filme interfacial. Assim, o módulo interfacial ( $\varepsilon(\omega)$ ) é dado pela Equação 13 (MILLER e LIGGIERI, 2009):

$$\varepsilon = A^0 \frac{\tilde{\gamma}}{A} \cos\Phi + iA \frac{\tilde{\gamma}}{A} \text{sen}\Phi \quad (13)$$

A Equação 13 mostra que o módulo dilatacional interfacial pode ser expresso em termos de parâmetros que podem ser determinados experimentalmente, tanto na forma direta ou por um adequado processo de cálculo (MILLER e LIGGIERI, 2009).

A elasticidade dilatacional e a viscosidade interfacial também podem ser expressas em termos de módulos elásticos,  $\varepsilon$ , e a ângulo de fase ( $\Phi$ ), como segue na Equação 14 (RAVERA *et al.*, 2010):

$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos\Phi \quad (14)$$

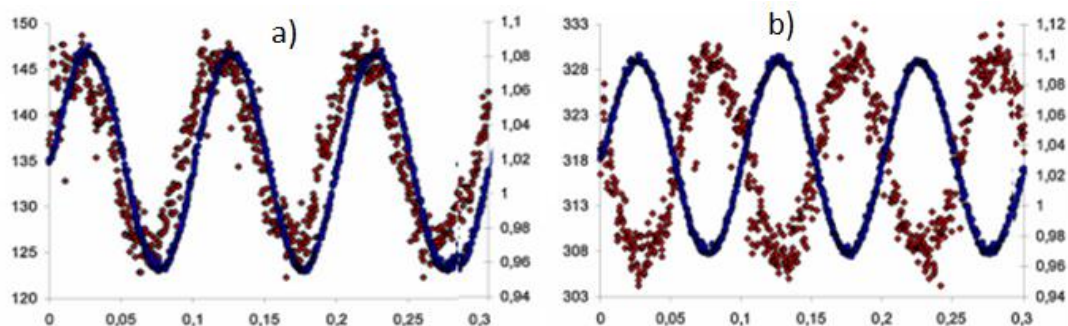


E na Equação 15:

$$\omega\eta_d = |\varepsilon|\text{sen}\Phi \quad (15)$$

O módulo viscoelástico é uma função complexa da frequência de oscilação e da concentração de tensoativo. A parte viscosa do módulo viscoelástico representa a combinação de processos de relaxação interna e da relaxação decorrente da difusão dos tensoativos entre a interface e as fases (ASKE *et al.*, 2004).

Em seu trabalho, DANIEL-DAVID *et. al* (2005) afirmaram que as contribuições elásticas e/ou viscosas depende do tipo de processo de relaxação no filme interfacial. Quando a resposta da tensão interfacial a partir da variação da área interfacial está em fase, ou seja, o ângulo de fase é igual zero, o sistema é dito puramente elástico. Alternativamente, um sistema com característica mais viscosa ocorre quando o sistema não está em fase, ou seja, o ângulo de fase próximo a 90° (VERRUTO *et al.*, 2009). A Figura 13a mostra, de forma ilustrativa, duas respostas em fase, ao passo que a Figura 13b mostra duas respostas com ângulo de fase bem acima de 0°, ou seja, fora de fase.



**Figura 13:** Ilustração de dois sistemas em fase (a) e fora de fase (b) (Adaptado de JAVADI *et al.*, 2012).

O trabalho de YARRANTON *et al.* (2007) mostrou que há uma correlação consistente entre as medidas do módulo dilatacional com a formação de uma interface rígida. As medidas mostraram que os filmes rígidos se desenvolvem com dependência do tempo de envelhecimento. Os módulos viscoelásticos obtidos através da técnica de tensiometria de gota pendente podem ser correlacionados com a facilidade com que o filme interfacial pode ser comprimido.

Estudos de VEZY *et al.* (2009) caracterizaram a atividade interfacial de proteínas pelo monitoramento dos módulos elásticos e viscosos nas emulsões O/A. As proteínas utilizadas formaram filmes elásticos estáveis, que são utilizados em várias aplicações, devido à alta taxa de absorvência das proteínas na interface.

#### 2.3.4. Compressibilidade

Esta propriedade mede a facilidade com que o filme interfacial pode ser comprimido. Esta grandeza é definida como a variação do logaritmo natural da área interfacial em relação a variação da tensão interfacial, durante o processo de compressão segundo a Equação 16 (YARRANTON *et al.*, 2010).

$$c = - \left( \frac{d \ln A_c}{d \pi_c} \right)_T \quad (16)$$

onde  $c$  ( $\text{m} \cdot \text{mN}^{-1}$ ) é a compressibilidade do filme interfacial,  $A_c$  é a variação da área interfacial durante a compressão ( $A(t) \cdot A_0^{-1}$ ) e  $\pi_c$  ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ) é a diferença entre a tensão inicial e as tensões interfaciais durante a compressão ( $\gamma_0 - \gamma(t)$ ).

Assim, para determinar o valor da compressibilidade, a gota presente no aparato da técnica de tensiometria de gota pendente sofre uma compressão completa no seu filme interfacial com uma taxa fixa, possuindo assim gradientes de tensão e área interfacial durante a compressão.

YARRANTON *et al.* (2007) observaram que a compressibilidade não é uma propriedade termodinâmica, já que o número de moléculas adsorvidas na interface não é constante, ou seja, há migração de tensoativos durante a compressão. Mas, a compressibilidade pode ser utilizada para mensurar a estabilidade das emulsões já que os asfaltenos não estão necessariamente contidos na interface de uma emulsão; alguns podem ser reversivelmente adsorvidos e outros podem estar associados em agregado de asfaltenos e, assim, apenas uma parte destes é adsorvido na interface.

Trabalho de YARRANTON *et al.* (2007) identificou a influência dos valores de compressibilidade com o tempo de envelhecimento e a relação com a estabilidade em sistemas envolvendo heptano e tolueno com asfaltenos como tensoativos. Em relação ao tempo de envelhecimento, os resultados mostraram que a compressibilidade diminuiu com o tempo de envelhecimento, demonstrando assim a dinâmica dos tensoativos que resulta em enrijecer o

filme interfacial ao longo do tempo. Outros resultados mostraram que o módulo dilatacional correlaciona bem com o inverso da compressibilidade para diferentes valores de tempo de envelhecimento. Já trabalho de YARRANTON *et al.* (2010) novamente mostrou a relação entre os valores de compressibilidade e a estabilidade de novos sistemas investigados. Através dos resultados, os autores observaram que filmes rígidos possuem um baixo valor da compressibilidade em relação a filmes menos rígidos.

#### **2.4. Técnica de tensiometria de gota pendente**

As técnicas que se utilizam da deformação do formato de gota para realizar medidas das propriedades interfaciais são amplamente utilizadas para determinação das propriedades viscoelásticas de fluidos. Entre eles, a gota pendente é uma das mais utilizados atualmente (NEUMAN *et al.*, 2011).

Os métodos de oscilação da gota têm aumentado suas potencialidades ao longo do tempo. Tais técnicas têm se tornado altamente eficiente devido ao avanço de instrumentos que tornam mais rápido o controle da gota e a aquisição de dados. Mais ainda, a aplicação de novas abordagens teóricas tem permitido a aquisição de dados a serem interpretados sob condições dinâmicas. A implementação de modernas técnicas de controle provém, por exemplo, de um melhor desempenho dinâmico na medida da resposta da tensão interfacial e nas variações de áreas, melhorando a acurácia das medidas de viscoelasticidade dilatacional (RAVERA *et al.*, 2010).

Devido a sua versatilidade e sua melhor aplicabilidade para interfaces líquido-líquido e gás-líquido, os métodos de gota são, atualmente, amplamente empregados para investigações de reologia dilatacional. Sob condições gravitacionais, uma gota de um líquido dentro de outro assume um formato que minimiza a energia total de um sistema. Cada forma é determinada pela combinação de uma tensão superficial e dos efeitos gravitacionais: forças de superfícies tendem a formar gotas esféricas enquanto a gravidade tende a verticalizá-las (RAVERA *et al.*, 2010).

A tensiometria de gota pendente envolve a determinação de um perfil de gota de um líquido suspenso em outro líquido em equilíbrio mecânico. Os instrumentos permitem precisar medidas de tensão interfacial para vários tipos de interfaces entre fluidos através do balanço entre forças de gravidade e de superfície. A aquisição dos valores de tensão interfacial é feita

através do formato do contorno da gota, assumindo que a gota esteja em equilíbrio dinâmico. (ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999).

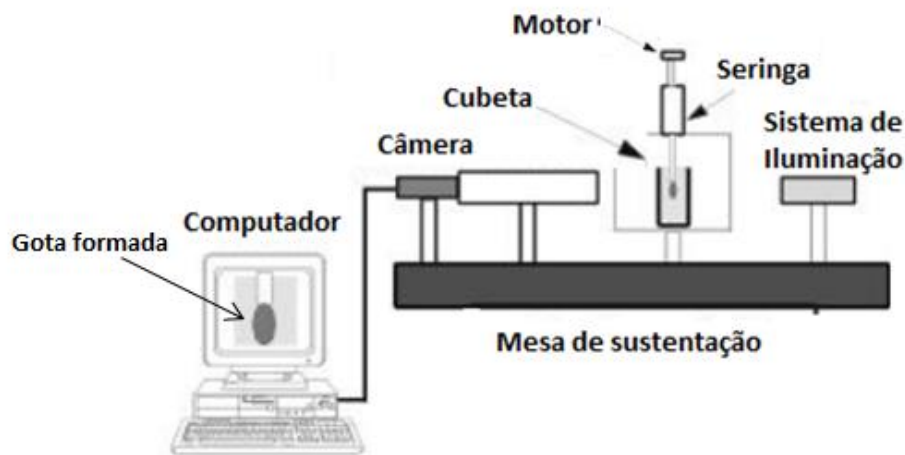
Uma gota de um líquido no interior de outro, sob efeito da gravidade, assume um formato que minimiza a energia total do sistema e depende da tensão interfacial e da diferença de densidade entre os dois fluidos. O método de gota pendente é usualmente utilizado para medidas da tensão interfacial de equilíbrio, como no estudo da dinâmica de adsorção envolvendo soluções de diferentes concentrações de tensoativos ou nas medidas da dinâmica da tensão interfacial durante o envelhecimento de uma nova superfície (cinética de adsorção) ou durante lentas variações da área da superfície para o estudo da reologia interfacial a baixas frequências (MILLER e LIGGIERI, 2009).

Há duas condições obrigatórias para a aplicação desta técnica: os dois fluidos envolvidos devem possuir uma considerável diferença de densidade e a interface não deve estar muito distante do equilíbrio mecânico (MILLER e LIGGIERI, 2009).

A condição do equilíbrio mecânico na interface implica que apenas lentas variações da área superficial podem ser aplicadas para obter medidas precisas. Para estudos de reologia por tensiometria de gota pendente, deve ser definido um limite na faixa de frequência utilizável. Estudos mostraram que, para amplitudes de oscilação da área abaixo de 10%, pode-se considerar que a gota está em equilíbrio mecânico para frequências abaixo de 1 Hz. Esta condição é válida para sistemas água/ar, enquanto para líquidos mais viscosos ou interfaces líquido-líquido (como em emulsões A/O), o limite de frequência reduz a 0,1 Hz (MILLER e LIGGIERI, 2009).

#### 2.4.1. Princípio da técnica

Para a realização das medidas de tensão interfacial pela técnica da tensiometria de gota pendente, uma gota de óleo é formada e mantida verticalmente em uma agulha em um termostato (cubeta) transparente contendo a fase aquosa. Para avaliar os módulos dilatacionais, o aparato é desenhado para programar variações senoidais da área da gota. O aparato possui um motor que aplica variações senoidais com amplitudes e frequência fixa em torno da área interfacial da gota. Imagens da gota são registradas em tempo real com uma câmera. Devido o perfil da gota e das densidades do óleo e da fase aquosa, a tensão interfacial é calculada (DICHARRY *et al.*, 2006). Os principais componentes são apresentados na Figura 14. Todos os componentes e as metodologias utilizadas pela tensiometria de gota pendente estão presentes com maior detalhamento no capítulo de “Materiais e Métodos”.



**Figura 14:** Principais componentes da técnica de tensiometria de gota pendente (adaptado de ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999).

Os progressos recentes em análises de imagens e sistema de aquisição de dados tornou possível obter uma digitalização direta da imagem da gota com a ajuda de uma placa de captura de vídeo de uma câmera digital. Os sinais digitais são analisados usando diferentes algoritmos para determinar a tensão interfacial de um perfil de gota (ARASHIRO e DEMARQUETTE, 1999).

Trabalho de ARASHIRO e DEMARQUETTE (1999) mostraram que o processo de digitalização do perfil da gota formado dura frações de segundos e consiste em basicamente quatro passos: (i) captura de digitalização da imagem da gota formada; (ii) extração do contorno da gota, determinada pelos raios de curvaturas do pico necessário para o cálculo da tensão interfacial; (iii) suavização do contorno da gota utilizando métodos de regressão; (iv) comparação no formato entre a gota experimental e outra teórica, que interfere nos cálculos do valor das propriedades interfaciais.

Alguns parâmetros independentes afetam o formato da gota: a tensão superficial da gota ( $\gamma$ ), a diferença de densidade entre a gota e o fluido, a aceleração gravitacional, o volume da gota e o diâmetro da agulha. A gota tem um formato específico dependendo de apenas destes parâmetros independentes (NEUMAN *et al.*, 2011).

A acurácia das medidas de tensão interfacial pela técnica de tensiometria de gota pendente depende das características intrínsecas do próprio sistema em estudo. ARASHIRO e DEMARQUETTE (1999) realizaram medidas de tensão interfacial entre o polietileno e o poliestireno. Foi mostrada a incapacidade de medição da tensão entre moléculas de alta densidade utilizando o método de gota pendente devido à baixa diferença de densidade entre os

dois polímeros. Assim a diferença entre as densidades dos sistemas contribui para medidas mais precisas de tensão interfacial.

Pesquisas envolvendo a tensiometria de gota pendente com a espectroscopia por infravermelho próximo foram feitas por ASKE *et al.* (2004). Devido à integração das duas técnicas, foram feitas correlação entre concentração do óleo, composição do solvente e agregação dos asfaltenos. Os resultados mostraram ainda que o aumento da natureza alifática do solvente irá produzir agregados de asfaltenos de certo tamanho que os tornam menos interfacialmente ativo. Este fenômeno irá diminuir as medidas de elasticidade interfaciais.

## 2.5. Considerações finais

Neste trabalho, as propriedades interfaciais são determinadas a partir de metodologias pré-definidas aplicadas na técnica de tensiometria de gota pendente. Estas metodologias são realizadas de forma diferentes, mas que possuem o objetivo de investigar a ação de tensoativos adicionados a fase petróleo (como os desemulsificantes comerciais e líquidos iônicos) e rigidez do filme interfacial para diferentes condições presentes na planta de processamento primária, como alteração de temperatura e ação de aditivos químicos.

As metodologias utilizadas neste trabalho e as respectivas propriedades interfaciais determinadas foram os ensaios estáticos, dinâmicos e de compressão. A partir dos ensaios estáticos, são determinados os valores de tensão interfacial em relação ao tempo de envelhecimento. Nestes ensaios a gota é mantida em repouso durante todo o teste, necessitando de um controle do volume e da área interfacial, e a tensão interfacial é determinada a partir da Equação de Gauss-Laplace (eq. 5).

Os ensaios dinâmicos oscilatórios se baseiam na oscilação da área interfacial da gota como função senoidal. A partir do aumento e diminuição da sua área interfacial, o filme interfacial da gota pode sofrer fenômenos de desorção e adsorção dos tensoativos naturais contidos na fase óleo para a interface, que dependem fortemente da frequência de oscilação utilizada, ou seja, ensaios realizados com maior frequência tem a tendência de diminuir os efeitos destes fenômenos.

Com base nas pesquisas da literatura, pode-se afirmar que os ensaios dinâmicos oscilatórios compreendem a metodologia mais utilizada atualmente para determinação das propriedades interfaciais em sistemas coloidais em geral. Os estudos se abrangem em sistemas variados, como petróleo cru e seus produtos destilados (DICHARY *et al.*, 2007), sistemas

modelos como heptano/tolueno com asfaltenos como tensoativos (YARRANTON *et al.*, 2007) e sistemas modelos contendo variados tipos de tensoativos (GEORGIEVA *et al.*, 2009).

Por fim, os ensaios de compressão ainda são pouco explorados na literatura, principalmente se tratando dos sistemas envolvendo petróleo cru. Nestes ensaios, a gota formada é, a partir de um tempo de envelhecimento pré-definido, totalmente comprimido, sendo assim avaliada a facilidade com que o filme interfacial é deformado. Devido à diminuição da área interfacial, o fenômeno de dessorção é mais predominante que o fenômeno de adsorção. Trabalhos de YARRANTON *et al.* (2007) e YARRANTON *et al.* (2010) mostram a relação entre os valores de compressibilidade com a estabilidade dos sistemas investigados.

A Tabela 1 mostra as propriedades interfaciais obtidas na técnica de tensiometria de gota pendente e as principais informações obtidas.

**Tabela 1:** Principais propriedades interfaciais determinadas através da técnica de tensiometria de gota pendente.

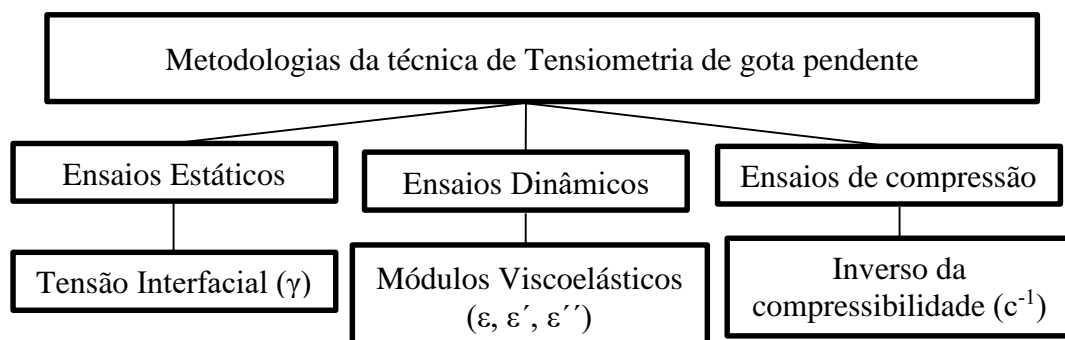
<b>Propriedades Interfaciais</b>	<b>Informações</b>
Tensão Interfacial ( $\gamma$ )	Informa acerca da atividade interfacial do sistema estudado; Permite identificar o comportamento de migração de aditivos à interfase (desemulsificantes, LIs, outros ..).
Módulo Dilatacional Total ( $\epsilon$ )	Esta propriedade quantifica a rigidez do filme interfacial; Alguns autores mostram que esta propriedade está diretamente relacionada com a estabilidade das emulsões de petróleo.
Módulo Dilatacional Elástico ( $\epsilon'$ ) Módulo Dilatacional Viscoso ( $\epsilon''$ )	Estes módulos nos informam o tipo de interface que está sendo formada; Estes módulos podem também estar relacionados com a estabilidade das emulsões de petróleo.
Compressibilidade (c)	Esta propriedade mede a facilidade do material em ser deformado, permitindo verificar de forma qualitativa a formação de filme rígido interfacial; Alguns autores mostram que esta propriedade está diretamente relacionada com a estabilidade das emulsões de petróleo.

## 3. *Materiais e Métodos Experimentais*

Este capítulo retrata a descrição dos materiais e das metodologias utilizadas na determinação das propriedades interfaciais nos sistemas líquido/líquido e líquido/gás. Para o primeiro sistema, foi utilizado um petróleo cru nacional, isento de produtos químicos e com teor de água abaixo de 1%. Para identificar a ação dos tensoativos nas propriedades interfaciais, estes foram adicionados ao petróleo cru com concentrações pré-definidas. Já para a solução aquosa, foi utilizado água pura MilliQ em distintas concentrações de NaCl. Para o estudo do sistema líquido/gás, foi utilizado soluções aquosas de distintos tensoativos e ar.

A primeira parte deste trabalho compreende os estudos das propriedades interfaciais em sistemas líquido/líquido (petróleo/água). Estes testes foram realizados através da técnica de tensiometria de gota (TECLIS, Tracker), pela reologia dilatacional, pertencente ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) na Universidade Tiradentes. A caracterização do petróleo foi realizada nos laboratórios da Petrobras localizados no Centro de Pesquisas da Petrobras (CENPES – Rio de Janeiro) e no NUESC.

Para os sistemas líquido/líquido, as propriedades interfaciais obtidas neste trabalho foram determinadas através de ensaios estáticos, sendo possível obter os valores de tensão interfacial para diferentes concentrações de desmulsificante presente no óleo; através de ensaios dinâmicos, que são obtidos os valores do módulo total dilatacional ( $\epsilon$ ), e das suas componentes elásticas ( $\epsilon'$ ) e viscosas ( $\epsilon''$ ); e por fim, através de ensaios de compressão, que são determinados os valores do inverso da compressibilidade ( $c^{-1}$ ). A Figura 15 mostra uma melhor definição das metodologias utilizadas e das propriedades interfaciais determinadas:



**Figura 15:** Diagrama das metodologias utilizadas na técnica de tensiometria de gota pendente.



Já para os sistemas gás/líquido, foi desenvolvido um tensiômetro não-comercial para obter as propriedades interfaciais de duas gotas de gás (ar) em uma fase aquosa contendo tensoativos. Nesta metodologia, são determinadas a tensão interfacial, área, volume e módulo total viscoelástico durante compressão e expansão das gotas através da transferência espontânea do gás entre as gotas.

### 3.1. Descrição das fases aquosas e oleosas no sistema líquido/líquido

Os experimentos da técnica de tensiometria de gota pendente foram realizados com um petróleo cru nacional para a fase oleosa. A Tabela 2 apresenta esta caracterização bem como as metodologias utilizadas.

**Tabela 2:** Principais propriedades do petróleo estudado e suas respectivas metodologias para obtenção das medidas.

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>	<b>Metodologia</b>
°API	28,4	ASTM D 5002
Viscosidade a 40°C	24,6 cP	ASTM D 7042
<i>Total Acid Number</i>	0,36 mg KOH/g	ASTM D 0664
Saturados (SARA)	52,6 % m/m	ASTM D 6560
Aromáticos (SARA)	27,2 % m/m	
Resinas (SARA)	19,9 % m/m	
Asfaltenos (SARA)	0,33 % m/m	
<i>Basic Sediment and Water</i>	0,8 % vol.	ASTM D 4007

Como os objetivos específicos para os sistemas líquido/líquido foram baseados no estudo das propriedades interfaciais em sistemas de petróleo com a adição de desemulsificantes, em todos os testes foram utilizados diferentes tensoativos adicionados em distintas concentrações ao óleo: um desemulsificante comercial específico para este petróleo e líquidos iônicos com diferentes tamanhos de cadeia. Os ensaios de tensiometria foram realizados com concentrações específicas destes tensoativos no petróleo cru. Também foram realizados ensaios em distintas concentrações de sal na água, para avaliar a influência dos eletrólitos presentes na água salobra na mudança das propriedades interfaciais em presenças dos tensoativos supracitados.

A Tabela 3 apresenta as concentrações de tensoativos no petróleo e da salmoura na água utilizadas para os diferentes estudos e diferentes metodologias.

**Tabela 3:** Valores das concentrações de tensoativos e salmoura utilizadas nas amostras.

<b>Estudo</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Concentração de Tensoativo (ppm)</b>	<b>Concentração de Salmoura (g.L-1)</b>
1- Distintas concentrações de desemulsificante comercial na fase oleosa e água isenta de sal	Ensaio Estáticos	0; 5; 15; 50; 75	0
	Ensaio Dinâmicos		
	Compressibilidade	0; 5; 15	
2- Distintas concentrações de desemulsificante comercial na fase oleosa com concentração fixa de sal na água	Ensaio Estáticos	0; 5; 15	50; 150
	Ensaio Dinâmicos		50
	Compressibilidade		
3- Fase aquosa com distinta salinidade e concentração fixa de desemulsificante comercial na fase oleosa	Ensaio Estáticos	5	0; 50; 150
	Ensaio Dinâmicos		
	Compressibilidade		
4 - Distintas concentrações do líquido iônico $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ na fase oleosa e água isenta de sal	Ensaio Estáticos	0; 5; 15; 30; 50; 75; 100; 125	0
	Ensaio Dinâmicos		
	Compressibilidade	0; 5; 50; 100	
5 - Concentração fixa de líquidos iônicos com distintas cadeias de cátions: $[C_4min]^+[NTf_2]^-$ , $[C_8min]^+[NTf_2]^-$ e $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$	Ensaio Estáticos	100	0
	Ensaio Dinâmicos		
	Compressibilidade		

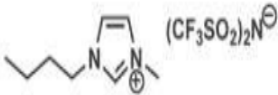
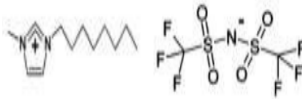
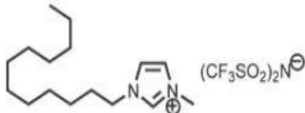
Para os primeiros testes deste trabalho, as amostras foram sintetizadas adicionando o desemulsificante puro em certo volume de petróleo para, em seguida, homogeneizar o sistema. Foi verificada uma baixa reprodutibilidade nos valores de tensão interfacial para cada amostra analisada. Esse problema de reprodutibilidade pode ser explicado devido ao baixo volume de desemulsificante que é adicionado ao petróleo (na ordem de  $\mu L$ ). Assim, para uma melhor

homogeneização deste desemulsificante na fase oleosa, o mesmo foi diluído em tolueno (VETEC, 98% de pureza) em concentrações de 1.000 e 10.000 ppm, para que os tensoativos diluídos fossem adicionados ao petróleo em maiores volumes (na ordem de mL).

Esta metodologia resultou em testes com maior reprodutibilidade e, assim, o mesmo procedimento foi adotado para a síntese de todas as amostras utilizadas neste trabalho.

Neste trabalho foram utilizados LIs a base de cátions imidazólio e ânions de  $[\text{NTf}_2]^-$ . A Tabela 4 apresenta a nomenclatura, a estrutura química e o peso molecular dos LIs utilizados neste trabalho.

**Tabela 4:** Características dos LIs formados por cátions a base de imidazólio  $[\text{C}_n\text{mim}]^+$  e ânions a base de  $[\text{NTf}_2]^-$  (SILVA *et al.*, 2013).

Nomenclatura	Estrutura Química	Peso	
		Molecular	Abreviação
		(g/mol)	
Bis (trifluorometilsulfonil) 1-Butil-3-metilimidazólio		419,36	$[\text{C}_4\text{min}]^+[\text{NTf}_2]^-$
Bis (trifluorometilsulfonil) 1-metil-3-octilimidazólio		475,47	$[\text{C}_8\text{min}]^+[\text{NTf}_2]^-$
Bis (trifluorometilsulfonil) 1-dodecil-3-metilimidazólio		531,58	$[\text{C}_{12}\text{min}]^+[\text{NTf}_2]^-$

Já para a fase aquosa, foi utilizada água ultra-pura deionizada em distintas concentrações cloreto de sódio (Merck). Os ensaios iniciais foram realizados às temperaturas de 30 e 40° C e os demais a temperatura de 30° C.

Para a escolha das concentrações de desemulsificantes e LIs, inicialmente foram sintetizadas amostras com baixas concentrações e medido o valor de tensão interfacial para cada amostra. As concentrações foram escolhidas quando foi verificado uma diferença significativa entre os valores de tensão interfacial entre uma concentração e outra (estes resultados serão apresentados posteriormente).

Um dos parâmetros de entrada na técnica de tensiometria de gota pendente é a densidade das fases aquosas e oleosas utilizadas. Sendo assim, foram realizadas estas medidas através do

densímetro digital DMA 4500M da Anton Paar, disponível no Nuesc/ITP, na temperatura de 30° C. Os valores de densidade das amostras são apresentados na Tabela 5.

**Tabela 5:** Valores de densidades do petróleo estudado com distinta concentração de desemulsificante e da fase aquosa a 30° C.

<b>Composto</b>	<b>Densidade (g.cm<sup>-3</sup>)</b>
Petróleo cru (0ppm de desemulsificante)	0,8966
Petróleo com 5 ppm de desemulsificante	0,8939
Petróleo com 15 ppm de desemulsificante	0,8919
Água MilliQ	0,9954

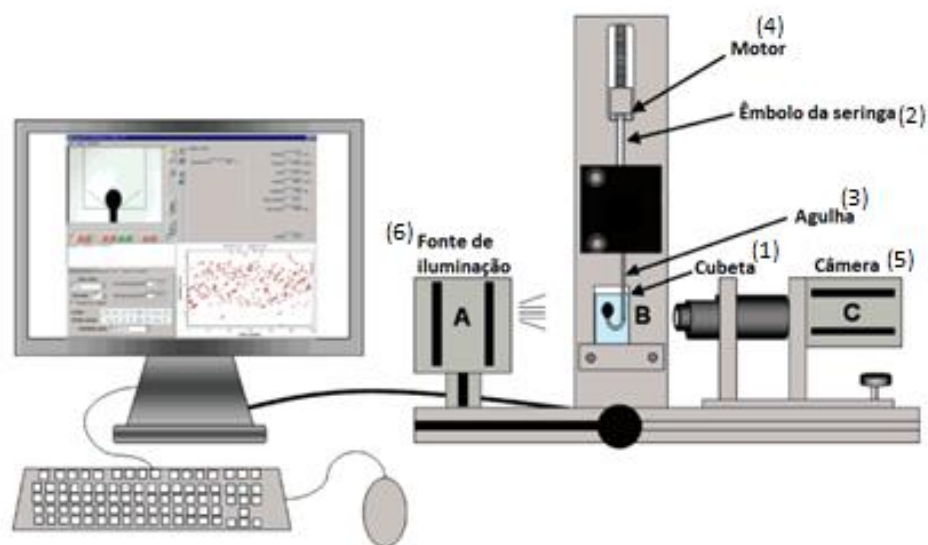
De acordo com a Tabela 5, observa-se uma baixa alteração na densidade quando adicionado o desemulsificante, com mudança na terceira casa decimal. Ensaios iniciais de tensão interfacial mostraram que esta baixa mudança não possui significativa influência nas medidas da tensão interfacial, já que a tensão, para uma mesma concentração, possui uma variação dentro do próprio erro das medidas do equipamento, ou seja, a diferença da tensão interfacial para as diferentes concentrações de desemulsificantes ocorrem devido à atividade interfacial dos mesmos e não pela diferença de densidade entre as amostras.

### **3.2. Determinação das propriedades interfaciais dos sistemas líquido/líquido**

A técnica de tensiometria de gota pendente foi utilizada para realizar a determinação das propriedades interfaciais em sistemas envolvendo petróleo cru nacional com adição de desemulsificante e água ultrapura MilliQ. A partir desta técnica, a dinâmica e comportamento dos tensoativos presentes na amostra podem ser estudados bem como o efeito destes tensoativos na rigidez do filme interfacial. Para tanto, foram realizados ensaios dinâmicos e estáticos a partir de um aparato comercial (TRACKER, da TECLIS) presente no Nuesc/UNIT.

#### *3.2.1. Descrição do aparato experimental*

A Figura 16 apresenta esquematicamente um típico aparato da técnica de tensiometria de gota pendente.

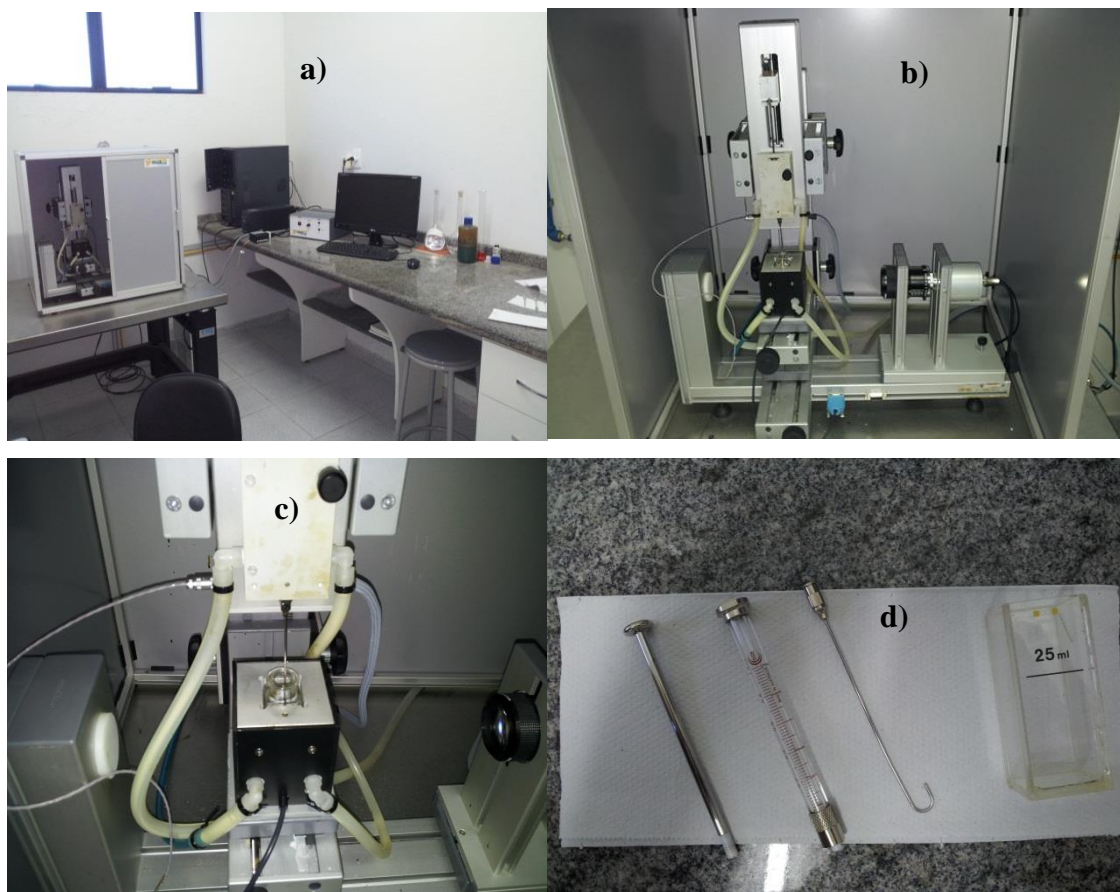


**Figura 16:** Esquema de um aparato típico da técnica de tensiometria de gota pendente (adaptado de YANG *et al.*, 2007).

A partir da Figura 16, verifica-se que o aparato possui: (1) uma célula de quartzo (cubeta) onde é inserida a fase aquosa; (2) uma seringa contendo a fase oleosa; (3) uma agulha no formato de U; (4) um motor localizado no topo do êmbolo da seringa que realiza a injeção e sucção do óleo contido na seringa, cuja finalidade é controlar o volume desejado da gota; (5) uma câmera CCD que realiza imagens e digitalização do perfil da gota formada, onde a partir destas imagens são realizadas as medidas de tensão interfacial; (6) e uma fonte de iluminação que melhora a captação das imagens pela câmera.

O uso da agulha em formato de U é necessário já que a densidade da gota de óleo é menor que a da água. Com isso, a tendência da gota é ascender para o topo da cubeta e a agulha com este formato auxilia no equilíbrio da gota imersa na fase aquosa.

A Figura 17 mostra o aparato do tensiômetro de gota pendente pertencente ao Nuesc/UNIT.



**Figura 17:** Imagens do tensiômetro de gota pendente e dos seus componentes disponível no Núcleo de Sistemas Coloidais (Nuesc). a) Sistema tensiômetro/computador. b) Imagem panorâmica dos equipamentos internos do tensiômetro. c) Imagem focalizada do conjunto cubeta/seringa e da câmera CCD. d) Seringa, agulha em formato de U e cubeta.

### *3.2.2. Processo de limpeza dos componentes do tensiômetro*

Os ensaios realizados empregando a técnica de tensiometria de gota pendente necessitam de uma rígida limpeza dos materiais, especialmente quando é utilizado petróleo nos testes. Como o petróleo é uma mistura complexa de substâncias, necessita de solventes específicos que garantam uma limpeza satisfatória do material. Para a limpeza são utilizados solventes orgânicos com cadeia aromática (Tolueno – VETEC, 98% de pureza), com cadeia aberta (Heptano – VETEC, 99,5% de pureza), com grupos hidroxila (Álcool Isopropílico – VETEC, 99,5% de pureza) e solvente inorgânico (água ultrapura ou destilada). Os materiais são inseridos com os reagentes em uma lavadora ultrassônica (UNIQUE), 30 minutos para cada reagente, com a intenção de maximizar a eficiência de limpeza.

### 3.2.3. Preparo dos ensaios

Para a realização dos testes dilatacionais no tensiômetro de gota pendente, inicialmente a seringa é preenchida pelo petróleo. Esta injeção é feita cuidadosamente evitando que surjam bolhas no interior da seringa, prejudicando assim nas medidas. Em seguida, a mesma é conectada ao motor do equipamento que fará o controle do volume de gota desejado e de oscilações da área interfacial selecionado pelo controlador.

A cubeta é preenchida pela solução aquosa formando a fase contínua e inserida no aparato. Após o seu posicionamento, a agulha da seringa é inserida na cubeta contendo a fase aquosa e, então, é formada uma gota de óleo. A câmera localizada na lateral da cubeta focaliza e digitaliza as imagens do perfil da gota formada e enviam estas imagens a um computador. Este possui um *software* específico para este equipamento (*WinDrop*) que a partir do perfil da gota formada realiza os cálculos de tensão interfacial ao longo do tempo através das equações de Laplace (Equação 5).

Após a formação da gota, a mesma é centralizada garantindo a melhor posição para a aquisição das imagens. Normalmente, a primeira gota é descartada para diminuir a probabilidade de ocorrência de ar. Em seguida são adicionados no *setup* do *software* os valores das densidades das fases, área e volume interfacial pré-definida da gota, o volume da seringa utilizada, o tempo em que é realizada cada medida de tensão interfacial e a velocidade em que a gota é formada. Vale ressaltar que a cada teste realizado uma nova gota é formada, garantindo assim um novo filme interfacial para cada teste.

Uma das principais preocupações nos ensaios que requerem longos tempos de execução são os eventuais desprendimentos da gota na ponta da seringa. Estes desprendimentos são afetados pelo volume e área da gota utilizada, pelas condições de temperatura e adição de tensoativos (exceto os próprios tensoativos presentes no petróleo). No caso do volume e área da gota, análises específicas são realizadas a fim de se obter um valor de volume ótimo que evite o desprendimento da gota e que possa realizar medidas de tensão interfacial com menos ruído. Estes testes serão descritos posteriormente.

Outros parâmetros foram levados em consideração para a escolha das condições experimentais apresentadas na Tabela 3. O aumento da temperatura possui o efeito de diminuir a viscosidade da fase oleosa, contribuindo para uma maior probabilidade de desprendimento da gota. Já a adição de tensoativos desemulsificantes possui o papel de diminuir a rigidez do filme interfacial, contribuindo também para um desprendimento mais facilitado da gota. Por fim, o uso de sal na água aumenta a diferença de densidades entre os fluidos, acarretando em uma

maior contribuição das forças gravitacionais (força de empuxo, neste caso), sendo outro fator que ocasiona eventuais desprendimentos da gota. Sendo assim, faz-se necessário analisar quais as melhores condições de temperatura, e concentração de tensoativos e sal para a execução de testes longos bem-sucedidos.

Diante das dificuldades operacionais supracitadas, não foi possível a realização de testes em que combinassem elevadas concentrações de tensoativo no óleo, salmoura na água e elevada temperatura. Assim, por exemplo, não foi possível a realização de testes longos com a presença de desemulsificante a temperatura de 40° C, bem como testes com 15 ppm de desemulsificante no petróleo e 150 g.L<sup>-1</sup> na fase aquosa.

#### *3.2.4. Determinação dos parâmetros iniciais*

A maioria das propriedades interfaciais determinadas neste trabalho foi obtida através de ensaios com longos tempos de envelhecimento da gota, usualmente acima de 16 horas de ensaio. Devido ao alto intervalo de tempo requerido, faz-se necessário uma determinação prévia de alguns parâmetros importantes para a execução dos testes mais longos. Segundo SZUKOWSKI *et al* (2005), as medidas do módulo dilatacional total ( $\epsilon$ ) dependem de certos parâmetros experimentais incluindo o volume da gota formada, a amplitude e a frequência de oscilação e o tempo de envelhecimento do filme interfacial. Sendo assim, é necessário o estudo prévio destes parâmetros supracitados. Os estudos do volume da gota e da amplitude foram realizados para todos os sistemas apresentados neste trabalho.

##### *3.2.4.1. Frequência de oscilação*

Vários autores já relatam a influência da frequência de oscilação nas medidas do módulo dilatacional total e nas suas componentes elásticas e viscosas. Segundo GEORGIEVA *et al.* (2009) e YARRANTON *et al.* (2007) o uso de frequências mais altas é o mais indicado para se obter valores mais precisos do módulo dilatacional total, já que a baixas frequências, os tensoativos teriam tempo suficiente para se difundir da fase oleosa para o filme interfacial recém-criado, decorrente da expansão e compressão da gota em estudo. Já com altas frequências, este fator é minimizado e as propriedades interfaciais mais instantâneas são adquiridas.

Sendo assim, foi escolhido o valor de 0,1 Hz, de acordo com trabalhos bem-sucedidos de YANG *et al.* (2007) e SZUKOWSKI *et al.* (2005). Ainda assim, neste trabalho, foi investigado



a influência da frequência nas medidas do módulo dilatacional total para os sistemas investigados no tempo de envelhecimento de 24h (que serão apresentados posteriormente).

#### 3.2.4.2. *Volume ótimo de gota*

As medidas de tensão interfacial dependem fortemente do perfil da gota formada, assim, torna-se necessária uma maior atenção na escolha do volume ótimo de gota a ser utilizada. Esse volume vai influenciar diretamente o ruído nas medidas da tensão interfacial e, como consequência, as medidas dos módulos viscoelásticos e no inverso da compressibilidade, já que a determinação destas últimas propriedades dependem dos valores da tensão interfacial. A dependência do perfil da gota formada no ruído das medidas da tensão interfacial pode ser verificada através das Equações 5 e 6.

Para a determinação do volume ótimo de gota, inicialmente foi escolhido o maior valor possível do tamanho da gota onde a câmera consegue sua inteira visualização. A partir deste tamanho selecionado, foram realizadas medidas de tensão interfacial para este volume e para as suas frações: 80; 60; 40 e 20%. Estas medidas foram feitas com tempo de envelhecimento de 30 minutos e temperatura de 30° C com duplicatas.

O uso de altos valores de volume é um fator que facilita o desprendimento da gota em testes com maiores tempos de envelhecimento, assim, não é indicado o uso de alto tamanho de gota. Com isso a escolha se dá através do volume que não apresenta um tamanho acentuado, mas que apresente um baixo ruído nas medidas de tensão interfacial. Uma vez escolhido o volume, é determinada também a área interfacial referente aquele volume.

É válido ressaltar que para cada estudo foi escolhido um valor de volume e área da gota, assim não necessariamente foi utilizado o mesmo tamanho de gota para todas as amostras. Os resultados dos ensaios e a escolha do volume ótimo de gota estão expostos no capítulo de “Resultados e Discussão”.

#### 3.2.4.3. *Amplitude de oscilação*

A amplitude de oscilação vai influenciar diretamente nos valores do módulo dilatacional total e dos seus componentes e no cálculo da taxa de compressão, para a determinação o inverso da compressibilidade. A escolha da amplitude se dá na região de viscoelasticidade linear, onde os valores do módulo dilatacional não dependem da taxa de deformação da gota, ou seja, independem da amplitude (COVIS *et al.*, 2014).

Para a escolha, são realizadas medidas do módulo dilatacional total, através de ensaios dinâmicos oscilatórios com alguns valores de amplitude: 10; 8; 7; 6; 5; 4 e 2%. A frequência de oscilação utilizada foi de 0,1 Hz e a temperatura de 30° C.

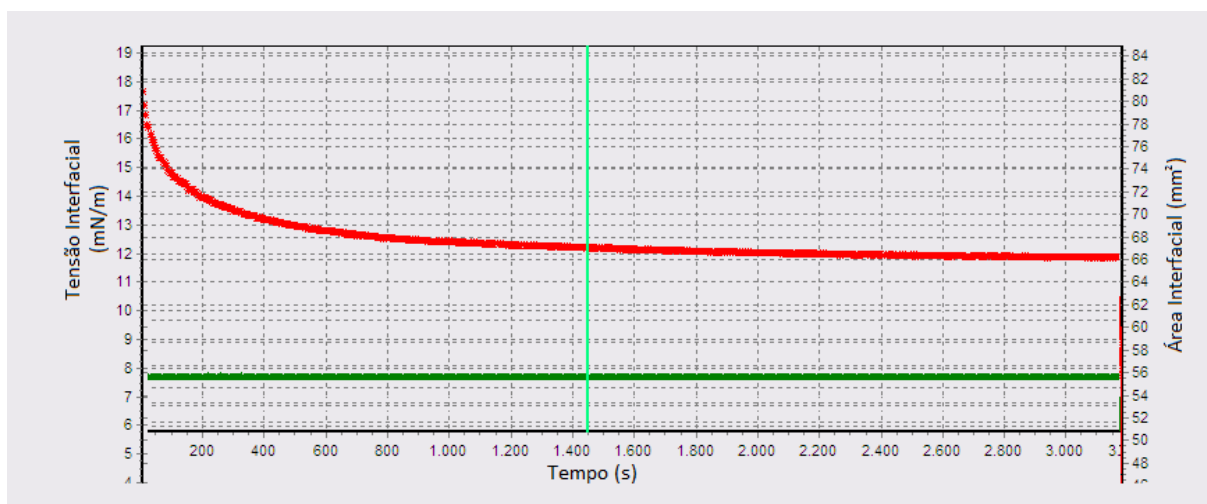
### 3.2.5. Ensaios Reológicos Dilatacionais

#### 3.2.5.1. Ensaios Estáticos

Esta metodologia é utilizada para a determinação da propriedade básica da técnica de tensiometria de gota pendente: a tensão interfacial. A partir desta propriedade, é possível obter informações acerca da atividade interfacial dos tensoativos presentes nas amostras estudadas.

Os ensaios são conduzidos em tempos relativamente curtos, já que para todas as amostras utilizadas, pois já é possível identificar uma diferença quantitativa clara de tensão interfacial de todas as amostras utilizadas em um tempo de 90 minutos. Assim, para esta metodologia é escolhido altos valores de volume a fim de minimizar o ruído nos ensaios.

A Figura 18 mostra uma representação de um típico ensaio estático para sistemas envolvendo petróleo.



**Figura 18:** Imagem de um típico ensaio estático, formado pela fixação de um valor da área interfacial (verde), acompanhado pela variação da tensão interfacial (vermelho).

A partir da Figura 18, observa-se a dinâmica da tensão interfacial ao longo do tempo decorrente da atividade dos tensoativos na interface. No momento inicial, quando a gota é formada, a tensão interfacial é máxima, informando o ponto onde a concentração de tensoativos

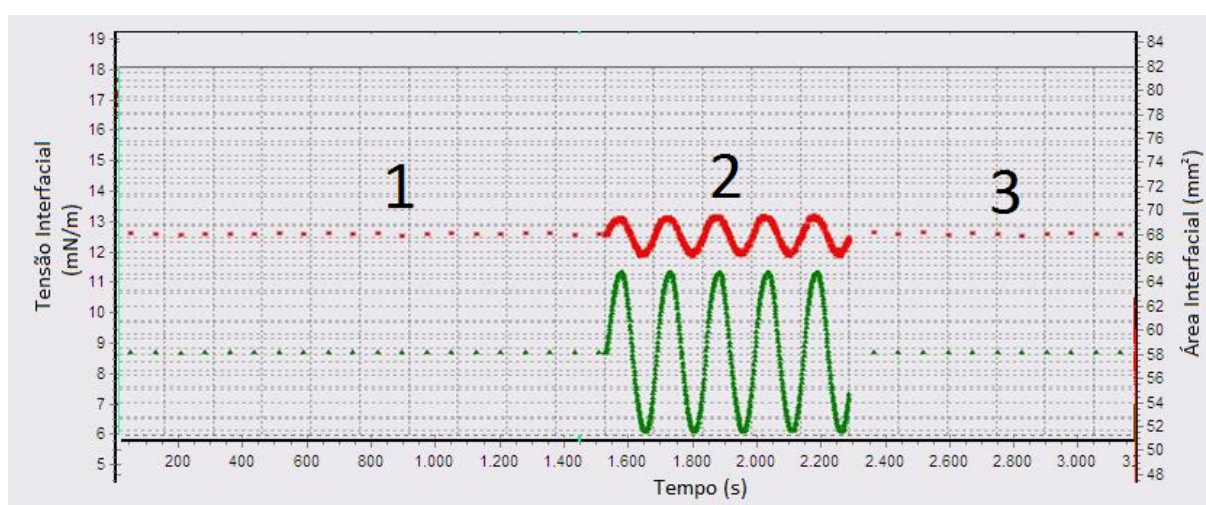
presentes na interface é mínima. Neste ponto não significa que não há tensoativo na interface, pois ao longo da formação da gota para o início do teste, há tempo suficiente para a migração dos tensoativos da fase óleo para a interface, assim o primeiro ponto é medido já com uma pequena concentração de tensoativos na interface.

A partir deste primeiro ponto, mais tensoativos migram para a interface, adsorvendo-se e formando o filme interfacial. Após certo intervalo de tempo, há um valor constante da tensão interfacial indicando a formação do filme.

Nota-se também a fixação de um valor constante de área interfacial. De fato, há uma variação neste valor devido às forças gravitacionais (diferença de densidades entre as fases) e migração dos tensoativos. Para manter constante o valor da área, o aparato experimental possui um motor com um controlador que fixa o valor estabelecido no *software*, ou seja, o equipamento identifica a mudança de área pela ação dos tensoativos, realiza o cálculo de tensão interfacial e ajusta o valor da área para aquele indicado anteriormente pelo usuário.

### 3.2.5.2. Ensaios dinâmicos oscilatórios

Os ensaios dinâmicos oscilatórios são os mais frequentes utilizados em trabalhos da literatura. A partir destes ensaios são determinados os módulos dilatacionais totais, elásticos e viscosos, que podem ser correlacionados com a rigidez do filme interfacial. Estes ensaios são baseados em perturbações senoidais em torno da área interfacial, com frequência e amplitude de oscilação pré-definida. A Figura 19 apresenta um típico ensaio dinâmico oscilatório.



**Figura 19:** Imagem de um típico ensaio dinâmico, formado pela oscilação da área interfacial (verde), acompanhado pela variação da tensão interfacial (vermelho).

A partir da Figura 19, pode-se observar as seguintes etapas:

- 1- A gota é formada e permanece em repouso por um tempo de envelhecimento pré-estabelecido. Para o este trabalho, as oscilações foram realizadas em intervalos de 30 minutos. Nota-se que o valor da área continua sendo controlado até o processo da oscilação;
- 2- Após o tempo de envelhecimento, o motor realiza perturbações oscilatórias na área interfacial da gota com frequência e amplitude constante. A expansão e compressão da área interfacial da gota são acompanhadas pela variação da tensão interfacial. A partir das variações da área e da tensão interfacial, os módulos dilatacional total e suas componentes são calculados pela a Equação 9;
- 3- A gota é mantida novamente em repouso. Após o intervalo de 30 minutos ocorrem novas oscilações, em um tempo total de 24 horas.

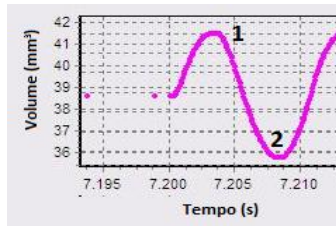
Foi investigada também a influência da frequência de oscilação nas medidas do módulo dilatacional total. Para este estudo, são realizadas oscilações com frequências variadas após o tempo total de 24 horas. Este tempo é importante já que a influência da frequência pode ser estudada em um filme interfacial bem formado.

As frequências utilizadas neste estudo foram: 0,5; 0,2; 0,143; 0,067; 0,05 e 0,02 Hz. Os ensaios foram realizados com a mesma amplitude e temperatura dos ensaios de 24 horas.

### 3.2.5.3. *Ensaio de compressão*

Os ensaios de compressão se caracterizam pela constante redução da área interfacial da gota após certo tempo de envelhecimento. Assim, a rigidez do filme interfacial pode ser quantificada através do valor do inverso da compressibilidade definido pela Equação 16.

Para a realização destes ensaios, inicialmente é realizado o cálculo da taxa de compressão exercido na gota formada. Essa taxa é calculada através da variação do volume no processo de oscilação ocorrida nos ensaios dinâmicos (apresentadas anteriormente) em relação ao intervalo de tempo decorrido desta oscilação. A Figura 20 representa melhor este cálculo.



**Figura 20:** Imagem de uma típica oscilação onde é realizado o cálculo das taxas de compressão.

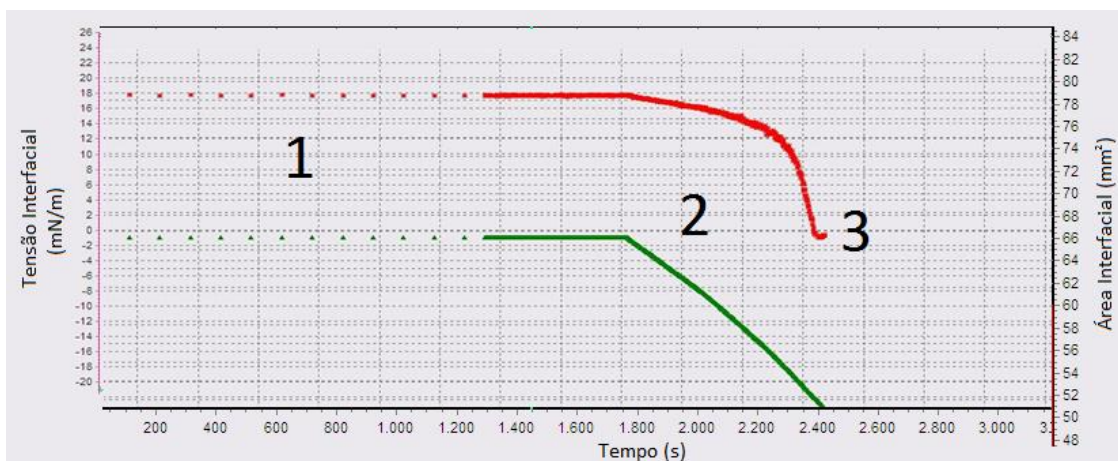
O cálculo da taxa de compressão é feito pela Equação 17:

$$\text{Taxa} = \left| \frac{V_1 - V_2}{t_1 - t_2} \right| \quad (17)$$

Assim para cada amostra é realizado o cálculo da taxa levando-se em consideração o valor de volume utilizado nos ensaios de compressão.

A partir da Equação 17, nota-se que a taxa de compressão é dependente dos valores de frequência (variação temporal) e amplitude (variação volumétrica) utilizada nos ensaios dinâmicos. Com isso, os parâmetros utilizados nos ensaios dinâmicos oscilatórios são equivalentes aos utilizados nos ensaios de compressão, assim estas propriedades devem representar valores qualitativamente similares para um mesmo tempo de envelhecimento da gota.

A Figura 21 apresenta esquematicamente um típico ensaio de compressão:



**Figura 21:** Imagem de um típico ensaio de compressão, formado pela área interfacial (verde) e tensão interfacial (vermelho).

As seguintes etapas são identificadas em um típico ensaio de compressão:

1. A gota é formada e mantida em repouso por certo tempo de envelhecimento. É verificado que a área interfacial tem seu valor controlado pelo equipamento;
2. A área interfacial da gota formada é comprimida por uma taxa constante. À medida que a gota é comprimida, o equipamento realiza medidas de tensão interfacial que acompanha o processo, formando assim um gradiente de tensão durante a compressão;
3. Quando a gota atinge valores muito baixos de volume e área interfacial, o equipamento perde a acurácia nas medidas de tensão interfacial e, como consequência, esses pontos são descartados no cálculo e o ensaio é finalizado. Ao final do ensaio, pode-se observar a imagem da deformação da gota.

Ao finalizar o ensaio, é realizado plotagem do gradiente da tensão interfacial durante a compressão versus o logaritmo natural dos valores da área interfacial também durante a compressão, onde há um comportamento linear. A partir da Equação 16, nota-se que o inverso da compressibilidade é determinado através do coeficiente angular formado pela reta e o eixo das abcissas.

Os ensaios de compressão foram realizados com réplicas para todos os sistemas com variados tempos de envelhecimento: 0,5; 2; 4 e 16 horas.

### **3.3. Ensaio de estabilidade**

Para identificar a estabilidade das emulsões formadas pelo petróleo com adição de desemulsificante e água salobra, foram realizados ensaios de quebra em temperatura ambiente.

As emulsões foram preparadas no NUESC/ITP, utilizando o petróleo nacional com adição de 5 ppm de desemulsificante e as fases salinas com 0 g.L<sup>-1</sup> 150 g.L<sup>-1</sup>. Como informado na revisão da literatura, com base no trabalho de BORGES *et al.* (2009), foi verificado que há uma região de baixas concentrações de desemulsificantes em que o aumento da salinidade tem um efeito positivo na estabilidade das emulsões investigadas. Já a partir de certo valor de concentração de desemulsificante, há uma inversão deste conceito e a adição de sal desestabiliza o sistema. O objetivo em se realizar teste de estabilidade neste trabalho é identificar se para as

condições experimentais deste trabalho, a salinidade tem um efeito positivo ou não na desestabilização das emulsões e relacionar esta informação com as propriedades interfaciais.

Para realização dos ensaios, primeiramente foram escolhidos parâmetros iniciais da emulsão como o teor de água e a distribuição do tamanho de gotas da emulsão (DTG). Assim, foram preparadas duas emulsões com semelhantes propriedades citadas.

### *3.3.1. Preparo das emulsões*

Foram preparadas emulsões do tipo A/O a partir do petróleo nacional com adição de desemulsificante (5 ppm) e das soluções salinas (0 e 150 g.L<sup>-1</sup>). Primeiramente, as massas do óleo e das soluções aquosas foram mensuradas em balança analítica. As massas eram obtidas com a finalidade de se obter amostras com volume de 0,2 L para as amostras de emulsões. A proporção desejada para a síntese das emulsões era de 45% de solução aquosa e 55% de petróleo. Amostras de óleo e as soluções salinas eram homogeneizadas através de agitação manual por cerca de 1 minuto com a finalidade de proporcionar uma inicial incorporação das duas fases.

O próximo passo foi realizar o cisalhamento das emulsões, através do agitador mecânico Ultra-Turrax (modelo T-25), a fim de se obter uma DTG com valores em torno de 11 µm. O processo de cisalhamento foi realizado até que as amostras das emulsões atinjam o valor de DTG citado. A taxa de rotação utilizada foi de 6500 rpm, sem aquecimento.

### *3.3.2. Determinação da Distribuição do Tamanho de gotas (DTG)*

A obtenção dos valores da DTG foi realizada através do equipamento MASTERSIZER 2000 da MALVERN. O equipamento utiliza da técnica de difração a laser onde um feixe luminoso é emitido através da amostra contendo as gotas, que promovem o espalhamento do feixe de luz incidente. Assim, devido intensidade de luz que chega ao final do trajeto e ao ângulo de espalhamento, são obtidos os valores da DTG através de parâmetros estatísticos.

Para a realização da medida, são adicionadas de 8 a 11 gotas da emulsão a um volume de 200 mL de óleo mineral transparente (EMCA70<sup>®</sup> da Ipiranga, 19,3 cP @ 25°C). Esta diluição era necessária, pois o equipamento trabalha com uma taxa de opalescência entre 10 a 20%.

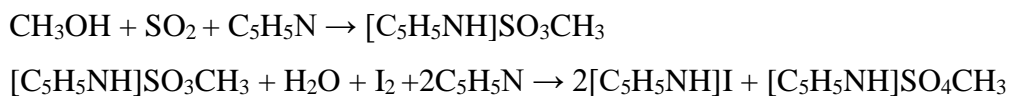
O equipamento fornece alguns parâmetros estatísticos das medidas realizadas. Um deles é o diâmetro médio volumétrico – D(4,3) – que fornece o diâmetro da gota que possui o volume

médio das gotas presentes da amostra e o diâmetro D(0,5) que representa o diâmetro do qual se encontram 50% do volume total da fase dispersa.

### 3.3.3. *Análise do Teor de Água da Emulsão*

Após atingir a DTG desejada, foi checado o teor de água (umidade) das emulsões sintetizadas. Para isto, foi utilizado o método baseado na titulação potenciométrica empregando reagente Karl Fischer (Metrohm, modelo Titrand 836) através da metodologia ASTM D-1744. As amostras de petróleo foram preparadas a fim de se obter um teor de água próximo a 45%.

A medida do teor de água é obtida através da reação de oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água. Nesta reação é empregada uma solução constituída de iodo e dióxido de enxofre com a finalidade de promover o deslocamento da reação de oxidação. É utilizado também um reagente de titulação formado por clorofórmio (VETEC, pureza de 99%) e metanol seco (VETEC, pureza 99,8%) com proporção de 1;3. A reação abaixo mostra a reação de titulação proposta por Karl Fischer (MENDHAN *et al.*, 2002).

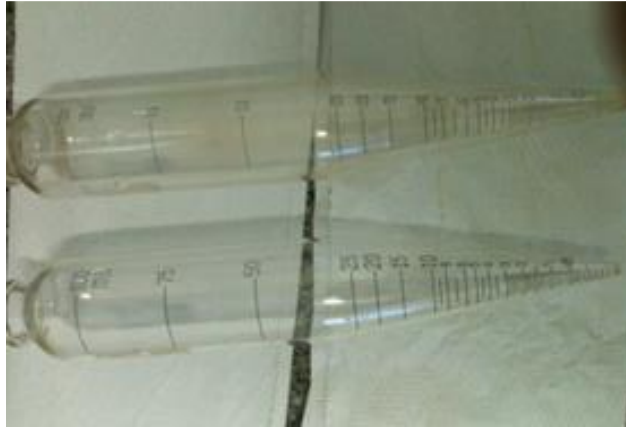


Através da reação do solvente utilizado na titulação, há a formação de um sal que logo é oxidado pelo iodo do reagente Karl Fischer. Esta oxidação consome água da amostra. A reação é encerrada quando toda a água da amostra é consumida. Assim, através do conhecimento do volume do reagente Karl Fischer gasto, é obtido o teor de água da amostra. As massas de emulsão adicionadas ao equipamento para a obtenção do valor do teor de água são entre 0,1 e 0,2 g.

### 3.3.4. *Visualização da separação*

Após o preparo das emulsões com propriedades semelhantes (teor de água e DTG), estas amostras foram transferidas para tubos de centrífuga de vidro (Figura 22). Estes tubos de centrífuga possuem uma graduação onde a separação das fases pode ser verificada. Os ensaios foram conduzidos a 30 °C em um tempo total de 100 minutos. A separação entre as fases foi observada a cada 10 minutos e a ocorrência de água livre foi quantificada através das graduações dos tubos, que podem ser visualizadas na Figura 22.

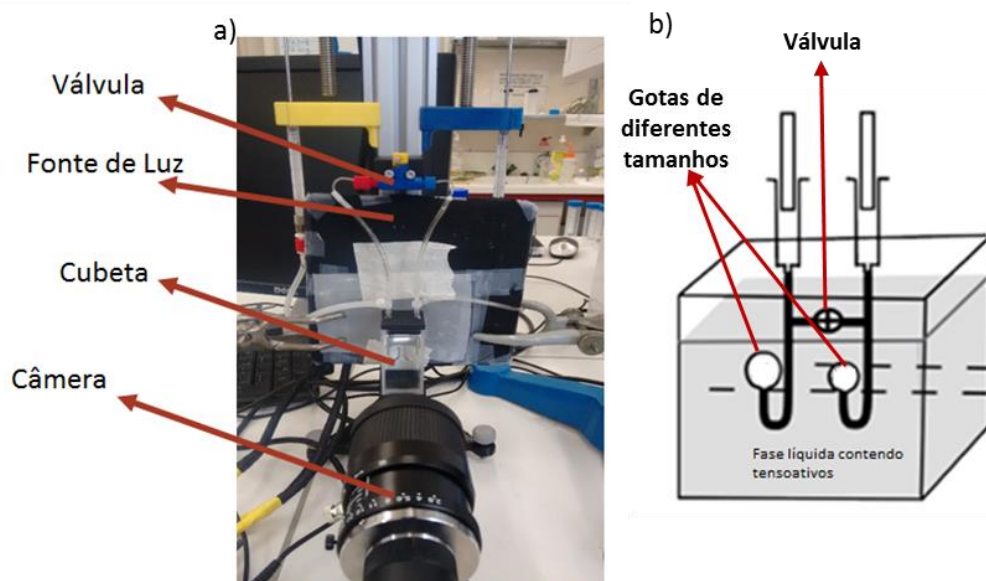




**Figura 22:** Tubos graduados utilizados nos ensaios de estabilidade.

### **3.4. Determinação das propriedades interfaciais nos sistemas líquido/gás**

Para o estudo do efeito de *coarsening*, foi elaborado um tensiômetro de gota pendente não-comercial capaz de determinar as propriedades interfaciais e volumétricas de duas bolhas de gás durante um processo natural de *coarsening*. Com este aparato é possível determinar a taxa de transferência de gás entre duas bolhas sob distintos surfactantes adicionados a água ou distintas concentrações de um mesmo tensoativo. As atividades referentes aos estudos das propriedades interfaciais em sistemas líquido/gás foram realizadas no *Laboratoire de Physique des Solides* (LPS) em Orsay, França durante o doutorado sanduíche. Imagens do aparato experimental e acessórios estão presentes na Figura 23.



**Figura 23:** Imagem do aparato experimental (a) e imagem ampliada da cubeta (b) utilizadas no estudo da velocidade de *coarsening* entre duas bolhas, presente no *Laboratoire de Physique des Solides* (LPS) em Orsay, França.

O aparato experimental, apresentado na Figura 23, é composto por: (i) uma câmera; (ii) uma célula de vidro que contém a fase aquosa; (iii) duas seringas contendo duas agulhas em formato de U; (iv) uma fonte de luz; (v) dois motores para o controle do volume da bolha formada; (vi) uma válvula que conecta as duas agulhas.

Anteriormente a condução dos experimentos, foi necessário realizar o ajuste de todos os acessórios presentes no aparato experimental. A principal dificuldade na preparação do uso do aparato foi maximizar o contraste entre a bolha de ar e a fase aquosa, já que ambas as fases são bastante claras. Assim, foram necessárias a escolha adequada da câmera, da distância entre a câmera e a cubeta e, principalmente, do ajuste da fonte de iluminação atrás do sistema aquoso. O próximo ajuste necessário foi ter o melhor foco possível para a obtenção de imagens de alta qualidade, com nítidas curvaturas da gota e baixo sombreamento da mesma, essencial para o cálculo posterior da tensão interfacial. O último passo foi garantir que todas as conexões estavam sem vazamento, já que qualquer perda de gás tem grande influência neste estudo, assim foram colocados teflon e prendedores em todas as conexões e, após a execução dos experimentos, foi verificado se houve perda de gás e os resultados serão apresentados posteriormente no capítulo de Resultados e Discussões.

Para a condução dos experimentos, inicialmente todo o aparato é limpo com solventes adequados e devidamente secado. Na célula de vidro é adicionada a fase aquosa contendo

tensoativos e então a câmera é posicionada para o ajuste do foco. Com o auxílio de um software não-comercial, o motor é acionado para adicionar ar na agulha e formar as bolhas de gás. Duas gotas de tamanhos distintos são formadas e envelhecidas por um tempo suficiente para que os sistemas estudados atinjam o equilíbrio de tensão interfacial, com a válvula fechada. Após o tempo de envelhecimento, a válvula é aberta. Como existe uma diferença de pressão entre as gotas formadas após a abertura da válvula ocorre uma transferência de gás entre as gotas, fazendo com que a gota de maior volume realize uma expansão do seu volume e a gota de menor volume seja comprimida.

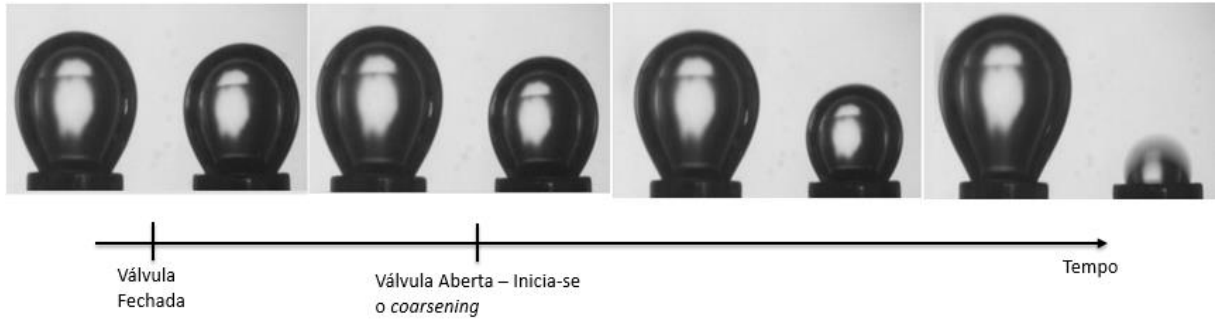
Para avaliar se o aparato experimental estava funcionando corretamente dois aspectos foram analisados: se a tensão interfacial experimental de equilíbrio (após o tempo de envelhecimento) é semelhante aos valores presentes na literatura e se há conservação de gás durante a transferência entre as gotas. Após os primeiros experimentos, foi verificado que a tensão experimental foi muito semelhante ao apresentado na literatura e a medidas prévias do próprio laboratório. Também foi observado que houve conservação de gás durante a transferência e este estudo será apresentado posteriormente no capítulo de Resultados e Discussões.

A Tabela 6 apresenta os tensoativos utilizados nesta etapa, bem como os valores de concentração e seus respectivos tempos de envelhecimento necessário para o equilíbrio. Estas informações foram obtidas experimentalmente pelo próprio grupo de pesquisa do LPS.

**Tabela 6:** Informações sobre os tensoativos utilizados nos sistemas líquido/gás.

Tensoativo	Concentração (M)	Tempo de envelhecimento (min)
Trímero	$7,9 \times 10^{-5}$	10
	$1,4 \times 10^{-4}$	4
TTAB	$3,8 \times 10^{-3}$	8

Durante o tempo de envelhecimento, imagens foram coletadas em intervalos de 1 min e, após a abertura da válvula, foi gravado um vídeo do o processo de *coarsening* para análise das propriedades interfaciais das imagens. A Figura 24 apresenta a variação do formato das duas gotas de gás antes e durante o *coarsening*.



**Figura 24:** Evolução do volume das gotas em distintos tempos durante a transferência de gás (*coarsening*).

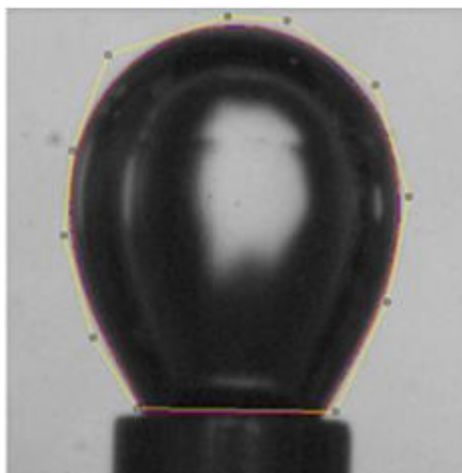
É possível quantificar a variação do volume das gotas durante a transferência de gás, através da propriedade  $X$ , onde esta relaciona os valores dos raios das gotas. A propriedade  $X$  é definida pela Equação 18.

$$X = \frac{R_2^3 - R_1^3}{2R_0^3} \quad (18)$$

onde  $R_1$  e  $R_2$  são os raios das gotas e  $R_0$  é o raio médio, definido pela Equação 19.

$$R_0^3 = \frac{R_2^3 + R_1^3}{2} \quad (19)$$

Após a gravação do vídeo, foram medidos os valores de tensão superficial, área e volume de ambas as gotas através de análise de cada quadro. Esta análise é feita através de um *software* de análise de imagens (*ImageJ*) onde estas propriedades são obtidas para cada imagem durante o tempo de envelhecimento (antes da válvula ser aberta) e para cada quadro do vídeo gravado após a abertura da válvula. A Figura 25 apresenta um exemplo da análise das propriedades interfaciais pelo *ImageJ*.



**Figura 25:** Análise do contorno da gota através do *software ImageJ*.

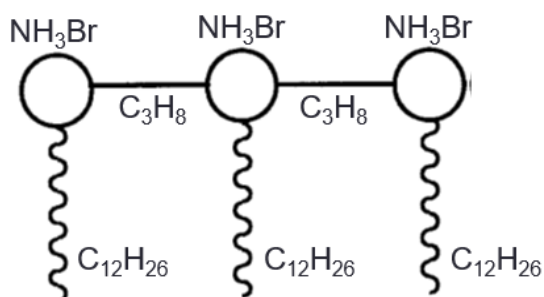
Como pode ser visto na Figura 25, inicialmente o *software* identifica o contorno da gota, depois realiza sua própria digitalização deste contorno. Para a realização de boas medidas, é necessário ter imagens com um adequado contraste entre a gota e a fase aquosa, já que o *software* identifica o contorno da gota e através da Equação de Gauss-Laplace (eq. 5) realiza o cálculo da tensão interfacial. É necessária também uma calibração prévia para o ajuste de escala da imagem. Esta análise é feita em ambas as gotas e o *software* fornece os valores de volume, área e tensão superficial antes e após a abertura da válvula. Assim, são determinadas as propriedades interfaciais durante a expansão das gotas maiores e a compressão das gotas menores.

A partir deste aparato experimental, não apenas as propriedades interfaciais podem ser obtidas, mas também informações acerca da velocidade da transferência de gás entre as gotas. A principal vantagem em se utilizar este aparato não-comercial é que a taxa de expansão e de compressão apenas depende do tipo de sistemas em estudo, ou seja, as propriedades interfaciais são medidas com a taxa de *coarsening* real definido pelo sistema (*in situ*). Já em tensiômetros comerciais é necessário a escolha prévia da frequência de oscilação ou da taxa de compressão, sendo estes não necessariamente os valores reais dos parâmetros reais ocorridas durante a desestabilização de emulsões ou espumas.

#### 3.4.1. Tensoativo trímero

O tensoativo trímero utilizado neste trabalho é um tensoativo oligomérico do tipo 12-3-12-3-12, ou seja, estes possuem três cadeias hidrofóbicas com 12 carbonos, três grupos

hidrofílicos de brometo de amônio ( $\text{NH}_3\text{Br}$ ) e dois espaçadores com 3 carbonos. A Figura 26 apresenta a estrutura química deste tensoativo.



**Figura 26:** Estrutura química do tensoativo trímero 12-3-12-3-12 utilizado neste trabalho (Adaptado de ZANA, 2002).

Como abordado na revisão bibliográfica, este tensoativo possui uma lenta adsorção ou dessorção à interface, devido ao seu alto peso molecular. Esta é a principal característica para a escolha deste tensoativo para a execução das atividades experimentais, pois um dos objetivos é investigar como uma lenta adsorção ou dessorção afetam qualitativa e quantitativamente as propriedades viscoelásticas de uma interface formada por estes tensoativos.

### ***4. Resultados e discussões***

Todas as medidas das propriedades interfaciais nos sistemas líquido/líquido foram determinadas através da técnica de tensiometria de gota pendente, a 30° C. Para tanto, as propriedades interfaciais foram obtidas através de três diferentes metodologias: os ensaios estáticos que são obtidas as medidas de tensão interfacial em função do tempo; ensaios dinâmicos oscilatórios que são obtidos os valores do módulo viscoelástico total e seus componentes elásticos e viscosos também em função do tempo de envelhecimento do filme interfacial; e os ensaios de compressão, para diferentes tempos de envelhecimento pré-determinados, que são obtidos os valores do inverso de compressibilidade do filme interfacial.

Para os ensaios foram utilizados água MilliQ ultrapura em distintas concentrações salinas (NaCl) como fase aquosa e petróleo cru nacional com diferentes concentrações e tipos de tensoativos (desemulsificante comercial e líquidos iônicos). Os tensoativos utilizados foram diluídos em solução de tolueno (VETEC) para melhor homogeneização na amostra de petróleo, onde o mesmo foi agitado por cerca de 16 horas. Estes testes foram conduzidos no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (Nuesc), em Aracaju, Sergipe.

Já para os sistemas líquido/gás, foi desenvolvido um tensiômetro não-comercial capaz de determinar as propriedades interfaciais sob as condições de *coarsening*. Estas atividades foram conduzidas no *Laboratoire de Physique des Solides*, em Orsay, França.

#### **4.1. Estudo da adição de distintas concentrações de desemulsificante comercial na fase oleosa e água isenta de sal.**

Neste estudo, distintas concentrações do desemulsificante comercial foram inicialmente diluídas em uma solução de tolueno para ser, posteriormente, adicionado ao petróleo nacional cru. Vale ressaltar que este desemulsificante utilizado é o produto químico utilizado nas unidades de processamento para desemulsificação deste próprio petróleo.

Para os testes estáticos (determinação da tensão interfacial) foram utilizadas as concentrações do desemulsificante no petróleo: 0; 5; 15; 50; 75 ppm. Já para os testes dinâmicos e compressibilidade, foram utilizadas as concentrações de 0; 5 e 15 ppm. A justificativa da

utilização de baixas concentrações nos testes dinâmicos e compressibilidade se dá pela longa duração destes testes e, como consequência, a ocorrência frequente de desprendimentos da gota durante a realização destes ensaios. Já para a fase aquosa, foi utilizada água isenta de sal.

#### *4.1.1. Escolha dos parâmetros iniciais*

Para a obtenção dos valores de módulo total, de suas componentes e da compressibilidade, foram realizados ensaios com longos tempos de envelhecimento, acima de 16 horas. Como foi citado no capítulo de “Materiais e Métodos Experimentais”, a ação do uso de desemulsificante em testes de longo tempo de envelhecimento contribuem para uma maior ocorrência de desprendimento da gota na agulha. Com isso, é necessário realizar um estudo prévio para a escolha do volume ótimo de trabalho (e a sua respectiva área interfacial) e a amplitude de oscilação.

Cabe ressaltar que para todos os demais estudos a serem apresentados posteriormente neste trabalho houve a execução da escolha dos parâmetros iniciais com a mesma metodologia a ser apresentado a seguir. Porém serão apenas apresentados os resultados dos testes preliminares desta seção.

##### *4.1.1.1. Escolha do volume ótimo*

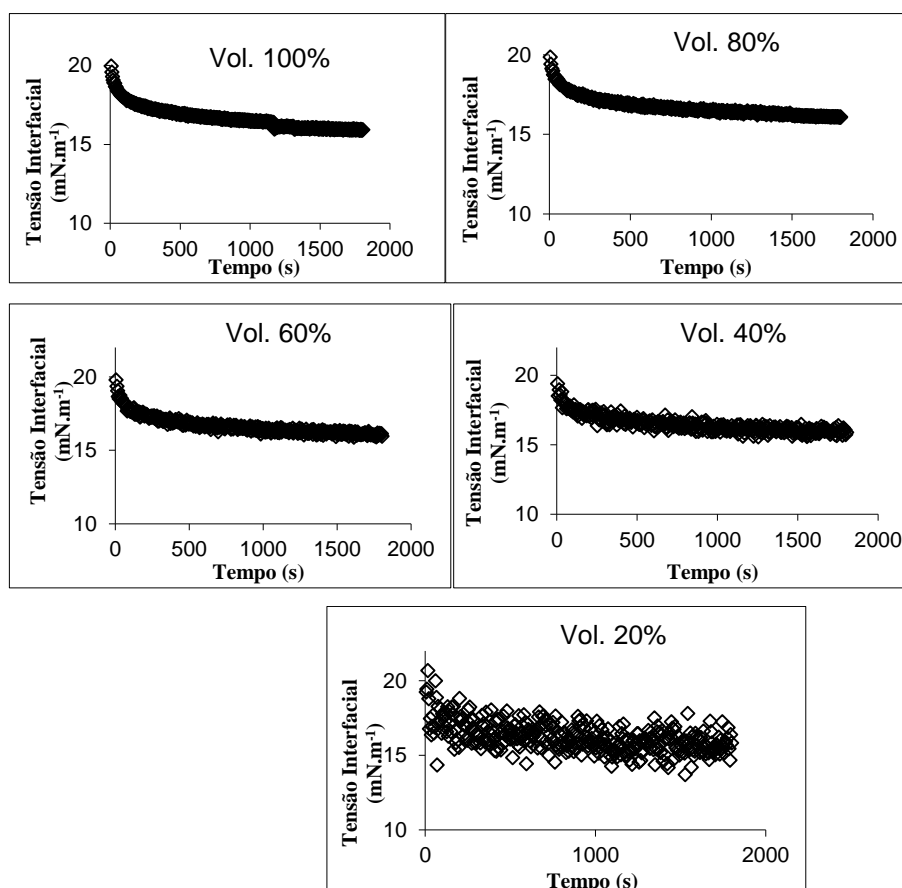
O objetivo deste estudo preliminar é realizar a escolha do volume ótimo de gota identificando a relação entre a fração de volume e o ruído das medidas de tensão interfacial. A Tabela 7 mostra os dados de tensão interfacial para diferentes valores de volume e área interfacial. A partir desta tabela, verifica-se a influência do volume da gota no ruído das medidas de tensão interfacial no tempo de 30 min de envelhecimento. Estas medidas foram feitas a partir da amostra de 5 ppm de desemulsificante em petróleo e temperatura de 30° C.



**Tabela 7:** Estudo de volume ótimo através das medidas de tensão interfacial para diferentes frações de volume e área interfacial.

Fração do Volume (%)	Volume (mm <sup>3</sup> )	Área Interfacial (mm <sup>2</sup> )	Tensão Interfacial (mN.m <sup>-1</sup> ) em 30 minutos
100	44,77	60,13	15,93 ± 0,03
80	35,82	53,35	16,07 ± 0,05
60	26,86	38,9	15,95 ± 0,09
40	17,91	29,2	15,98 ± 0,2
20	8,95	17,83	15,93 ± 0,4

A partir da Tabela 7, verifica-se a baixa influência do volume nas medidas da tensão interfacial. A Figura 27 mostra o comportamento da tensão interfacial ao longo dos 30 minutos de envelhecimento para a análise do ruído destas medidas.



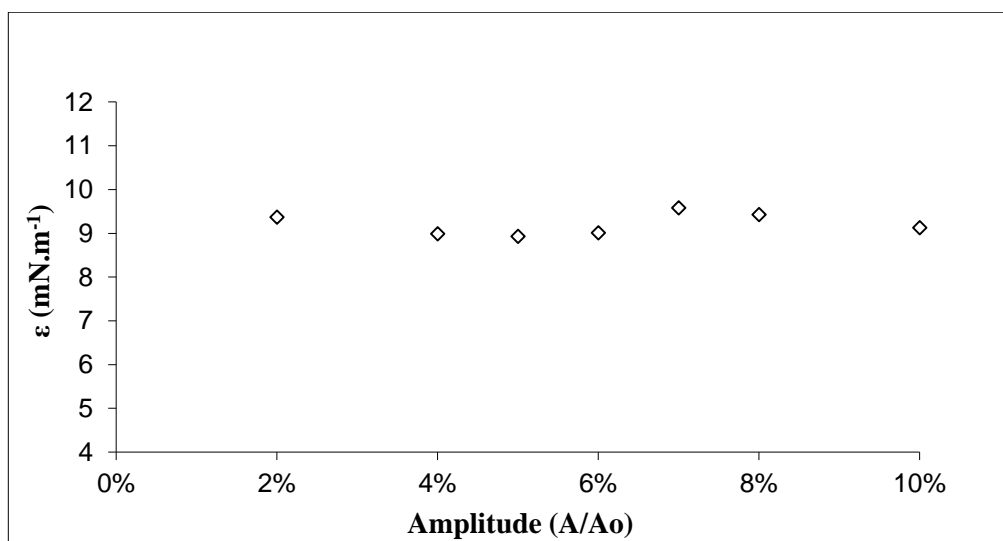
**Figura 27:** Comportamento da tensão interfacial ao longo do tempo para as frações de volume a área interfacial da amostra de 5 ppm na temperatura de 30° C.

A partir da Figura 27, verifica-se que a diminuição do tamanho da gota influencia diretamente no ruído das medidas de tensão interfacial, aumentando a variação dos valores de tensão ao longo do tempo, sendo assim, as figuras mostram que os volumes adequados para a realização dos testes devem ser pelo menos acima de 60% do seu volume. Como os testes são relativamente longos, eventuais desprendimentos da gota são frequentes, ainda mais com a adição de desemulsificantes na amostra de petróleo. Com isso, o uso de volumes próximo de 100% é também inviável. Sendo assim, os valores escolhidos para a realização dos testes para todos os sistemas estudados foram entre 50 e 80%.

#### 4.1.1.2. Escolha da amplitude de oscilação

Uma vez escolhida a área interfacial, é determinado o valor de amplitude de oscilação a ser utilizada nos testes dinâmicos oscilatórios. Este estudo consiste em avaliar a região onde as propriedades viscoelásticas são mantidas constantes com a variação da amplitude de oscilação.

A Figura 28 mostra os valores de módulo dilatacional total em função das diferentes frações de área interfacial. Os testes foram realizados com a amostra de 5 ppm de desemulsificante diluído em petróleo com 30 minutos de envelhecimento e frequência de 0,1 Hz a 30° C.



**Figura 28:** Valores de módulo dilatacional total em função das frações de área interfacial.

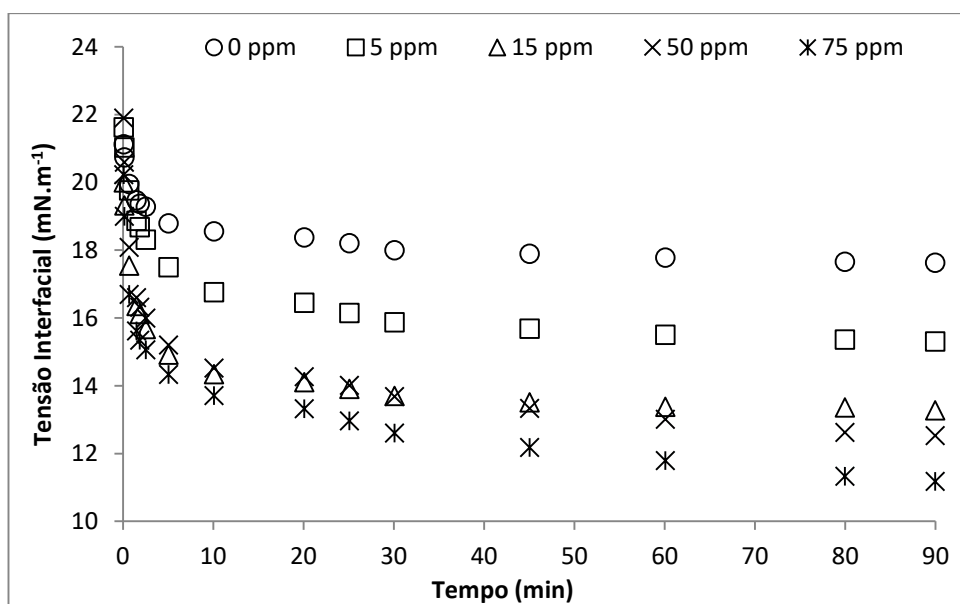
A Figura 28 mostra que entre 4 e 6% os valores de módulo dilatacional total são constantes, ou seja, esta propriedade não é dependente dos valores da amplitude de oscilação (COVIS *et al.*, 2014), sendo estas medidas de amplitude as mais indicadas para a utilização nos

testes dinâmicos. Assim, foi escolhido o valor de 6% da área interfacial, pelo histórico de testes bem-sucedidos do grupo de pesquisa (ALVES *et al.*, 2014).

#### 4.1.2. Ensaios Estáticos

O principal objetivo desta metodologia é obter os valores de tensão interfacial que fornecem informações acerca da atividade interfacial do sistema investigado, como os processos de adsorção e organização dos tensoativos a interface. Esta propriedade foi obtida por um tempo de envelhecimento de 90 min para todas as concentrações supracitadas, pois já para este tempo todos os sistemas atingiram a tensão de equilíbrio. Para a realização destas medidas, foi selecionado previamente um valor de volume e área interfacial coerente com o tempo de ensaio. Ou seja, como o tempo de ensaio é relativamente curto, foram utilizados altos valores de volume e área interfacial (aproximadamente 80%, mostrado no estudo de volume), diminuindo assim o ruído nas medidas desta propriedade.

Todas as medidas de tensão interfacial foram realizadas em duplicatas na temperatura de 30° C. A Figura 29 representam os valores de tensão interfacial para diferentes concentrações de desmulsificantes.



**Figura 29:** Comportamento da tensão interfacial em função do tempo para diferentes concentrações de desmulsificantes a 30° C.

O desvio padrão médio das medidas de tensão interfacial acima é  $0,21 \text{ mN.m}^{-1}$ . Os resultados da Figura 29 mostram uma maior atividade interfacial quando adicionado o desemulsificante nas amostras, já que houve queda de tensão gradual durante o tempo de envelhecimento para todas as amostras. Este efeito mostra uma alta eficiência do desemulsificante nos processos de migração, adsorção e reorganização deste tensoativo na interface. Foi verificado também uma rápida migração dos tensoativos desemulsificantes na interface, já que houve uma rápida queda da tensão interfacial no tempo de 10 minutos e estes valores apresentam uma pequena variação após este tempo.

Estes resultados são consistentes com os estudos de XU *et al.* (2005), onde seus trabalhos mostraram que a adição do desemulsificante reduziu a tensão interfacial sendo bem correlacionado com a desestabilização das emulsões. Já PRADILLA *et al.* (2015) avaliaram o comportamento da tensão interfacial em sistemas envolvendo sistema modelo (Xileno, asfalto e desemulsificante) em diferentes técnicas e mostraram que o aumento da concentração de desemulsificante produziu uma maior redução da tensão interfacial, também observado neste trabalho.

Trabalhos de KIM e WAZAN (1997), PEÑA *et al.* (2005) e AL-SABAGH *et al.* (2013) mostram que para haver a separação entre as fases quando adicionado desemulsificantes, deve haver uma redução considerável na tensão interfacial, que evidencia uma alta atividade interfacial destes tensoativos.

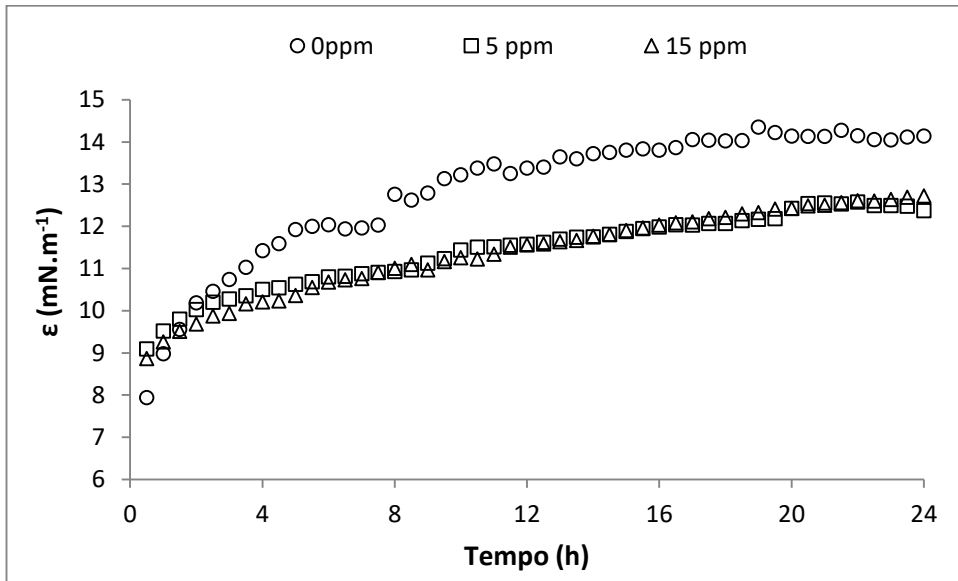
Trabalho de KANG *et al.* (2006) sugerem que a redução da tensão interfacial pela adição de desemulsificantes é resultante do intenso poder de migração destes tensoativos na interface.

#### 4.1.3. Ensaio dinâmico

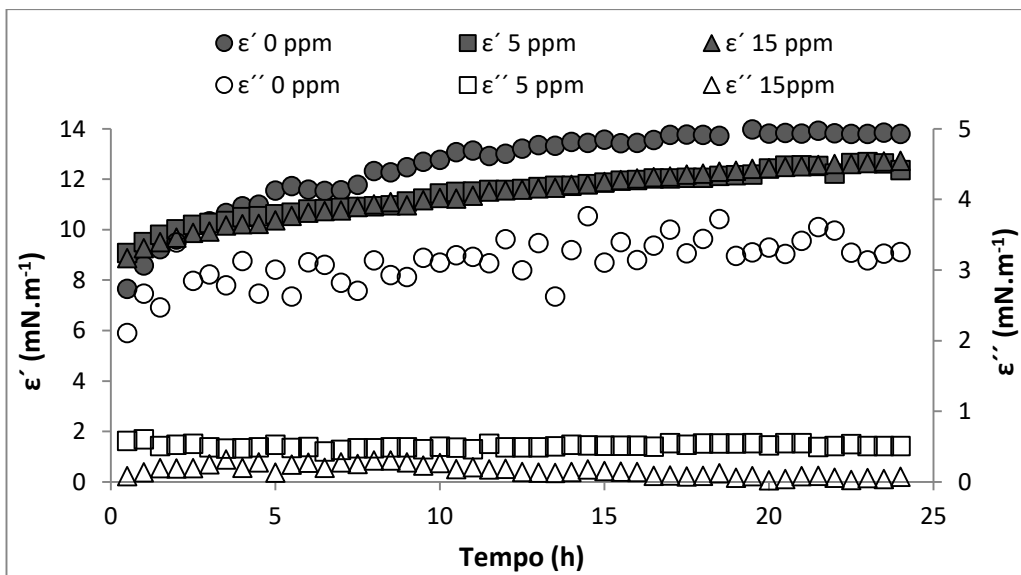
Nesta metodologia foram obtidos os valores dos módulos dilatacionais viscoelásticos ( $\epsilon$ ,  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ). A obtenção destas propriedades é realizada através de ensaios dinâmicos oscilatórios onde a gota formada é envelhecida por 30 minutos e são realizadas perturbações senoidais em torno da sua área interfacial em intervalos fixos de 30 minutos durante o tempo de ensaio de 24 horas. Estas perturbações são realizadas com frequência constante de 0,1 Hz (obtido através dos trabalhos de SZUKOWSKI *et al.* (2005), YANG *et al.* (2007) e ALVES *et al.* (2014)) e com amplitude e volume da gota determinados mediante os testes preliminares.

Após a definição dos valores de volume, área, amplitude e frequência, os ensaios dinâmicos oscilatórios foram feitos na temperatura de  $30^\circ \text{ C}$  para as concentrações de desemulsificante de 0, 5 e 15 ppm. As Figuras 30 e 31 mostram o comportamento dos módulos

totais, elástico e viscoso ao longo do tempo. Já a Tabela 8 apresenta os valores do ângulo de fase para estas amostras.



**Figura 30:** Comportamento do módulo dilatacional total durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de desemulsificante a 30° C.



**Figura 31:** Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) e viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de desemulsificante a 30° C.

**Tabela 8:** Valores de ângulo de fase para as amostras com distintas concentrações de desemulsificantes no petróleo e água isenta de sal.

Concentração de Desemulsificante (ppm)	Ângulo de Fase (graus)
0	14,6 ± 1,0
5	2,7 ± 0,8
15	0,9 ± 0,6

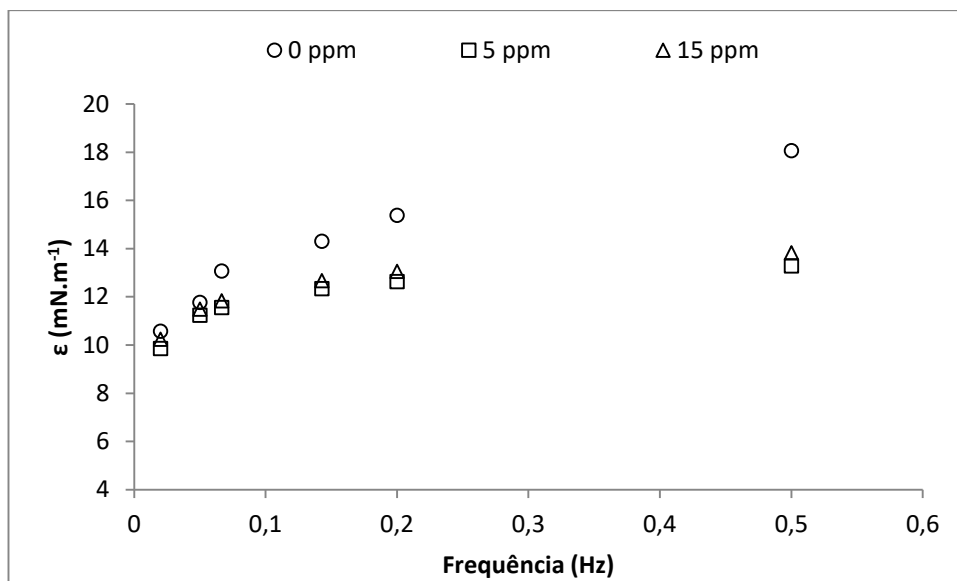
Como visto na Figura 29 com apenas 5 ou 15 ppm de desemulsificante no petróleo ocorre uma redução significativa na tensão interfacial (cerca de 13% para 5 ppm e 25% para 15 ppm). Já a partir das Figuras 30 e 31, é visto claramente que a adição de desemulsificante na amostra de petróleo resulta, também, na diminuição dos três módulos viscoelástico ao longo do tempo, mostrando a relação entre as propriedades interfaciais e a estabilidade dos sistemas contendo e isento de desemulsificante, sugerindo assim uma menor rigidez do filme interfacial e, como consequência, uma menor estabilidade para os sistemas com desemulsificante adicionado.

Assim, estes resultados mostram que a alta atividade interfacial, devido a redução da tensão interfacial, provocou filmes interfaciais com uma menor rigidez, sendo evidenciado pela redução dos módulos viscoelásticos.

Os valores do ângulo de fase (diferença entre a variação da tensão em relação a variação da área interfacial), apresentados na Tabela 8, mostram que a adição do desemulsificante resulta na redução desta propriedade, e como consequência, torna o filme interfacial quase que puramente elástico, devido aos valores do módulo viscoso se aproximarem de zero (visto na Figura 31). Assim, verifica-se que estas amostras respondem mais rapidamente a perturbação na área interfacial, tornando o filme interfacial puramente elástico. Estas informações indicam uma mudança nas características do filme interfacial formado pela adição do desemulsificante na fase óleo, sendo esta uma importante informação no entendimento da ação de desemulsificação deste tensoativo.

Outro fator a se destacar é que os valores do módulo viscoso, visto na Figura 31, é independente do tempo de envelhecimento, sendo consistente com trabalhos de YARRANTON *et al.* (2007).

Estes resultados são coerentes com trabalho de DANIEL-DAVID *et al.* (2005) onde os autores afirmaram que um desemulsificante com alta capacidade de quebrar as emulsões é capaz de diminuir os módulos dilatacionais do filme interfacial, sendo assim, a Figura 32 mostra o comportamento desta propriedade para diferentes valores de frequência.



**Figura 32:** Comportamento do módulo dilatacional total em função da frequência de oscilação no tempo de envelhecimento de 24 horas para amostras contendo desmulsificante comercial.

A Figura 32 mostra a dependência da frequência de oscilação nos valores do módulo total. Foi verificado que o aumento da frequência possui um efeito positivo no aumento dos valores do módulo dilatacional total, sendo este comportamento similar com os trabalhos de WANTKE *et al.* (2003), LESER *et al.* (2005), SZUKOWSKI *et al.* (2005), DICHARRY *et al.* (2006), YARRANTON *et al.* (2007) e ALEXANDROV *et al.* (2009). Para baixas frequências, há um tempo suficiente para que os tensoativos migrem para a interface durante a oscilação gerando, assim, baixa variação da tensão interfacial, resultando em reduzidos valores de módulo dilatacional total. Já para altas frequências, ocorre uma pequena migração dos tensoativos para a interface, ocasionando uma alta variação da tensão interfacial e altos valores de módulo total.

Vale ressaltar que para altas frequências, o aumento da concentração do desmulsificante resulta numa maior diferença entre os sistemas com e isento do produto químico, similar com o estudo temporal do módulo total para o tempo de envelhecimento de 24 horas. Os demais valores de frequências também apresentam menores valores para os sistemas com o desmulsificante, sugerindo a queda da rigidez do filme interfacial para este sistema.

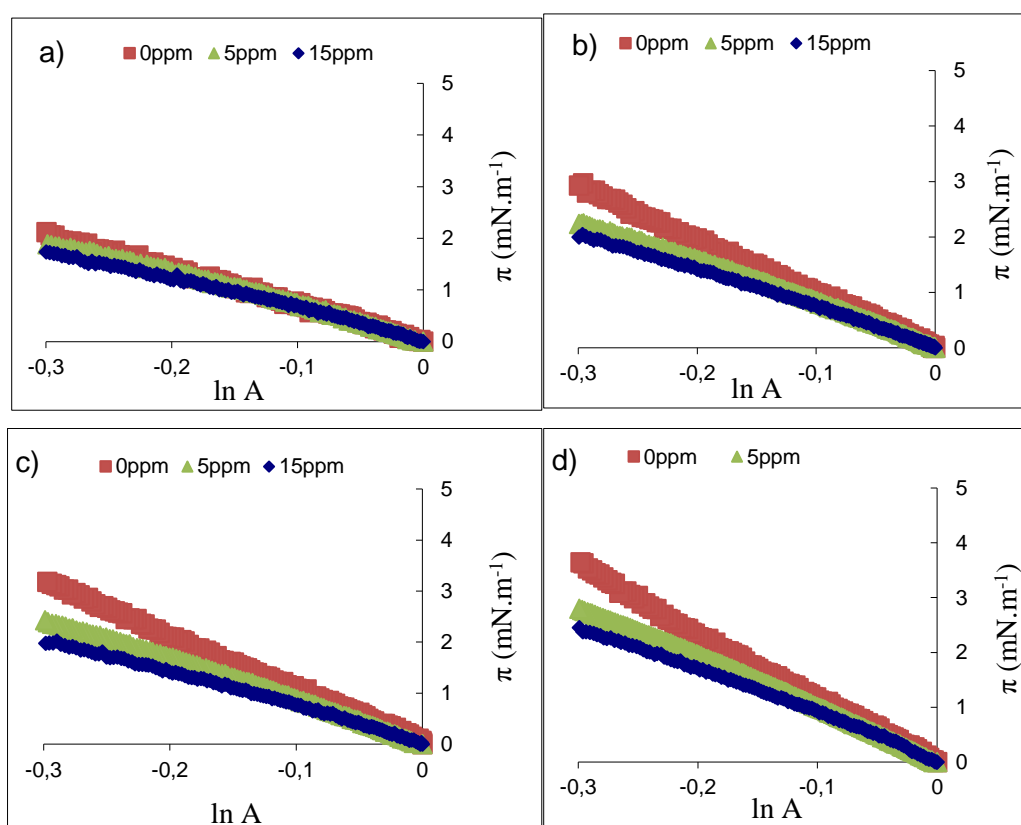
#### 4.1.4. Ensaio de compressão

Por fim, para a obtenção do inverso da compressibilidade, a gota formada é mantida com volume e área constante com tempo de envelhecimento pré-determinado. Para este estudo,

foram utilizados os valores de envelhecimento de 0,5; 2; 4 e 16 horas e uma taxa de compressão constante equivalente a frequência de oscilação utilizada nos ensaios dinâmicos. Esta taxa de compressão foi calculada através da amplitude e da frequência utilizada nos ensaios oscilatórios, ou seja, a taxa de compressão é equivalente a velocidade de oscilação (referente a frequência) nos ensaios dinâmicos.

Para a análise das compressibilidades dos sistemas, isotermas são feitas pela plotagem dos valores da tensão interfacial ( $\pi_c$ ) versus o logaritmo natural da área interfacial (A) durante a compressão e os valores do inverso da compressibilidade ( $c^{-1}$ ) são obtidos através do coeficiente angular da isoterma. Como o valor de  $c$  é o inverso do valor do módulo total, é adotado o valor de  $c^{-1}$  para relacionar com as demais propriedades interfaciais.

A Figura 33 mostra as isotermas dos sistemas para os tempos de envelhecimento investigados.



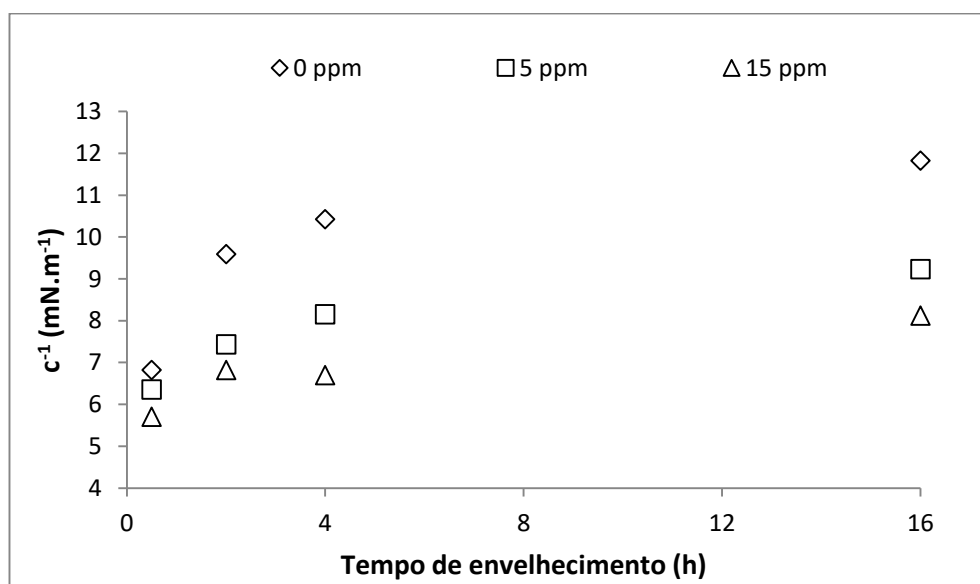
**Figura 33:** Isotermas dos ensaios de compressão para os sistemas 0 ppm (vermelho), 5 ppm (verde) e 15 ppm (azul) para os tempos de envelhecimento de: a) 30 minutos; b) 2 horas; c) 4 horas; d) 16 horas.



A partir da Figura 33, observa-se que a diferença entre as inclinações das isotermas depende do tempo de envelhecimento do filme interfacial. A Figura 34 mostra os valores do inverso da compressibilidade, já a Tabela 9 apresenta os mesmos valores do inverso da compressibilidade das medidas para estas amostras investigadas. Ressaltando que os valores do inverso da compressibilidade presentes na Tabela 9 representam os coeficientes angulares (tangente entre a isoterma e o eixo das abscissas) das isotermas apresentadas na Figura 33.

**Tabela 9:** Valores do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante a 30° C em fase aquosa isenta de sal.

Concentração de desemulsificante (ppm)	$c^{-1}$ (mN.m <sup>-1</sup> )			
	0,5 h	2 h	4 h	16 h
0	6,8 ± 0,1	9,60 ± 0,01	10,4 ± 0,5	11,8 ± 0,9
5	6,4 ± 0,1	7,4 ± 0,4	8,2 ± 0,3	9,2 ± 0,5
15	5,7 ± 0,2	6,8 ± 0,3	6,7 ± 0,1	8,1 ± 0,5



**Figura 34:** Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante a 30° C.

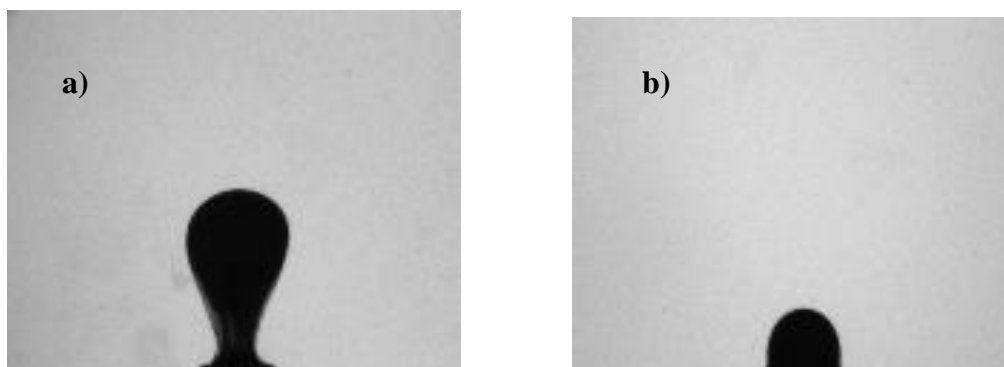
Os resultados do inverso da compressibilidade se mostram coerentes com as demais propriedades interfaciais investigadas. Para todos os tempos de envelhecimento, os sistemas

contendo o desemulsificante possuem uma menor rigidez do filme interfacial devido ao menor valor de  $c^{-1}$ . Com isso a adição do desemulsificante tem um efeito significativo em relação a compressibilidade do filme, em consistência com os resultados apresentados nos ensaios dinâmicos (Figura 30).

A Tabela 9 e Figura 34 mostram que o sistema isento de desemulsificante aumenta consideravelmente o inverso da compressibilidade em relação ao aumento do tempo de envelhecimento, mostrando que para um sistema contendo apenas os tensoativos naturais há um aumento da rigidez do filme ao longo do tempo. Já os sistemas de 5 e 15 ppm apresentam uma menor variação nos valores do inverso da compressibilidade, sugerindo assim uma ação na redução da rigidez do filme interfacial dependente do tempo de envelhecimento.

Os resultados do inverso da compressibilidade também são correlacionados com a tensão interfacial (Figura 29). A adição de uma baixa concentração de desemulsificante produz uma maior redução da tensão interfacial, evidenciando alta atividade destes tensoativos, formando como consequência filmes mais compressíveis (com menor rigidez). Em termos gerais, filmes mais compressíveis (com menor valor de  $c^{-1}$ ) possuem maior tendência a desestabilizar as emulsões.

Este comportamento da Figura 35 pode ser visualizado através de imagens adquiridas nos ensaios de compressão.



**Figura 35:** Imagem do comportamento das gotas após o processo de compressão. (a) Gota do sistema isento de desemulsificante e (b) sistema com 15 ppm de desemulsificante.

A Figura 35 apresenta claramente a diminuição da rigidez do filme interfacial para o sistema com 15 ppm de desemulsificante. Para este sistema, a gota foi facilmente comprimida até o final do processo de compressão. Já para o sistema isento de desemulsificante, ocorreu o aparecimento de uma película rugosa, formada pelo filme tensoativo, que dificultou na total compressão da gota formada.

## **4.2. Estudo da adição de distintas concentrações de desemulsificante comercial na fase oleosa com concentração fixa de sal na água.**

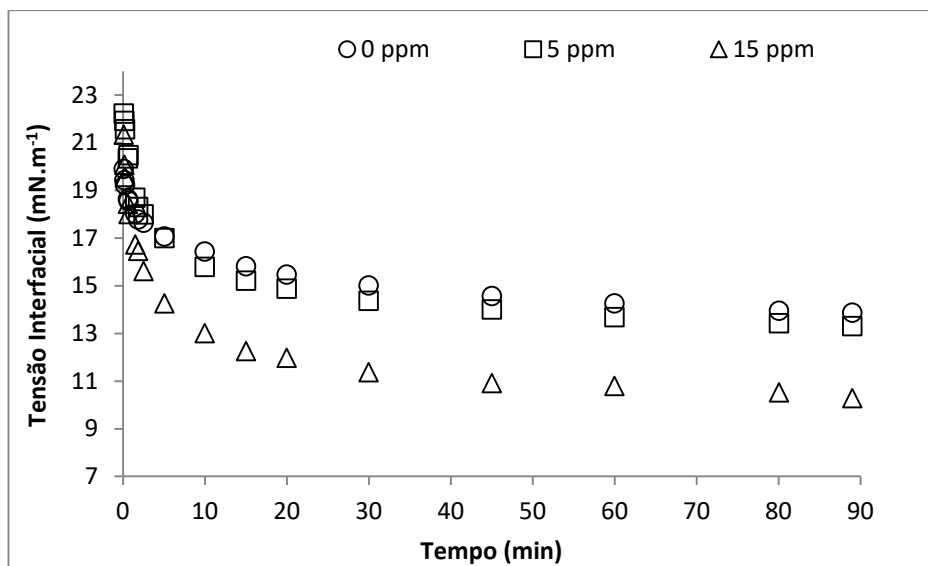
Nesta etapa de trabalho, foi realizada a adição do desemulsificante comercial no petróleo nacional em distintas concentrações: 0; 5 e 15 ppm. Já na fase aquosa foi utilizado água ultrapura com uma concentração fixa de sal (NaCl) de 50 e 150 g.L<sup>-1</sup> para os ensaios estáticos e 50 g.L<sup>-1</sup> para os ensaios estáticos, dinâmicos e de compressão.

Foram realizadas as mesmas metodologias da etapa anterior: ensaios estáticos para a determinação da tensão interfacial; ensaios dinâmicos para a determinação dos módulos dilatacionais viscoelásticos; e os ensaios de compressão que determinam os valores do inverso da compressibilidade.

Foram realizados também os mesmos ensaios para a escolha dos parâmetros iniciais (volume, área interfacial e amplitude) que foi apresentado na etapa anterior. Como os testes desta etapa foram realizados com a presença de salmoura, o tamanho da gota deve ser diminuído para um melhor equilíbrio da gota na agulha, por isso foi utilizado um tamanho entre 50 e 60% do volume máximo de trabalho. Já no estudo de amplitude, foi escolhido o valor de 6% da área interfacial.

### *4.2.1. Ensaios Estáticos*

Para a determinação destas propriedades, os ensaios foram conduzidos a 30° C, com o tempo total de 90 minutos e as mesmas condições de fases aquosa e oleosa. Nestes ensaios será apresentado o comportamento da tensão interfacial em distintas concentrações de desemulsificante no óleo com concentração fixa de 50 g.L<sup>-1</sup> e 150 g.L<sup>-1</sup> de sal na água. Como nestes ensaios o tempo de execução é relativamente curto, foi possível a realização de testes com alta concentração de sal na água (150 g.L<sup>-1</sup>). A Figura 36 apresenta os resultados de tensão interfacial fixando a salinidade na água em 50 g.L<sup>-1</sup>.

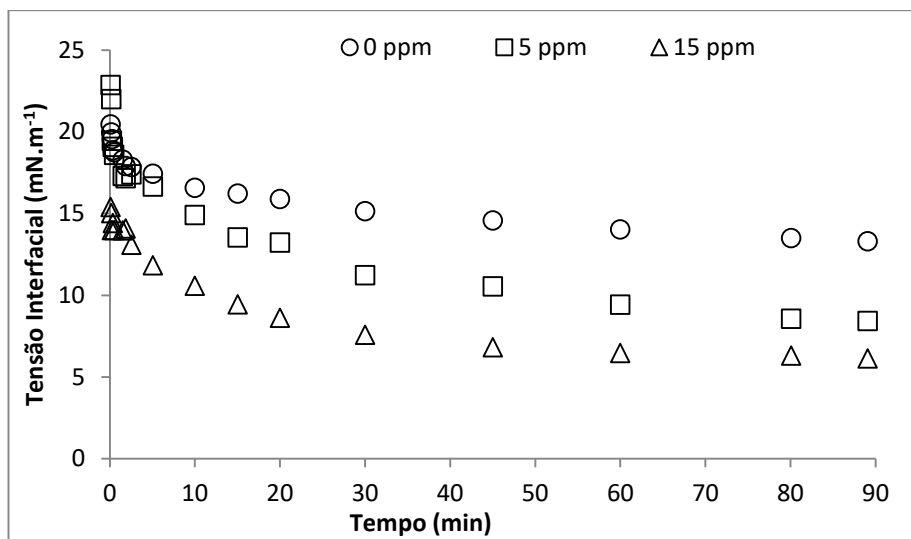


**Figura 36:** Comportamento da tensão interfacial para distintas concentrações de desmulsificante comercial e concentração fixa de sal na água de 50 g.L<sup>-1</sup>.

Na Figura 36 é possível observar, como na etapa anterior com sistema isento de sal, que a adição do desmulsificante na fase óleo resulta em uma maior atividade dos sistemas, evidenciado pela redução da tensão interfacial. É observado que, para estes sistemas, a adição de 15 ppm foi mais significativa que 5 ppm na redução desta propriedade, devido a migração de mais tensoativos a interface, aumentando assim a concentração interfacial.

Vale destacar também que a presença de sal na água também possui um efeito positivo no aumento da atividade interfacial dos sistemas, pela redução da tensão interfacial. Esta afirmação pode ser vista em comparação entre as Figuras 29 (sistemas isentos de sal) e 36 (sistemas com sal), que em todas as curvas há uma clara diminuição dos valores de tensão interfacial (estudos específicos de tensão interfacial em função da salinidade da fase aquosa serão discutidos na próxima seção). Estes resultados foram consistentes com trabalhos de ALVES *et al.* (2014) e SAMS e ZAOUK (2010), que seus trabalhos mostraram que o aumento da salinidade leva a um aumento na atividade interfacial dos tensoativos presentes na amostra de petróleo, evidenciado pela redução da tensão interfacial.

A Figura 37 apresenta o comportamento da tensão interfacial para diferentes concentrações de desmulsificante no petróleo fixando o teor de sal a 150 g.L<sup>-1</sup>.



**Figura 37:** Comportamento da tensão interfacial para distintas concentrações de desemulsificante comercial e concentração fixa de sal na água de 150 g.L<sup>-1</sup>.

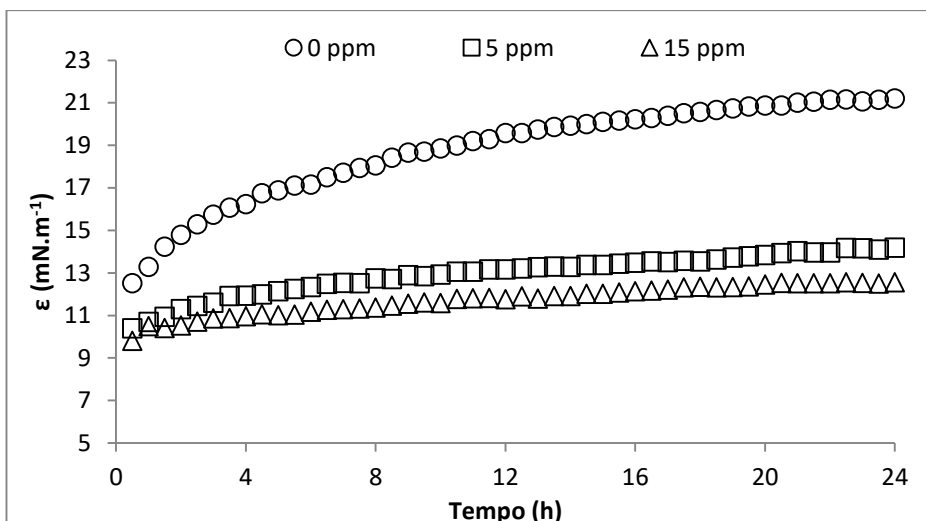
Realizando a comparação entre as Figuras 36 e 37, é possível observar que o aumento do sal de 50 para 150 g.L<sup>-1</sup> levou a um aumento ainda maior da atividade interfacial pela maior redução da tensão interfacial. Os valores de tensão interfacial de equilíbrio para 0 g.L<sup>-1</sup> e 50 g.L<sup>-1</sup> foram de 13,27 e 10,28 mN.m<sup>-1</sup>, respectivamente. Também se verifica que a uma maior diferença entre os valores de 0 e 5 ppm para a concentração de 150 g.L<sup>-1</sup> que pela concentração de 50 g.L<sup>-1</sup>.

#### 4.2.2. Ensaios dinâmicos

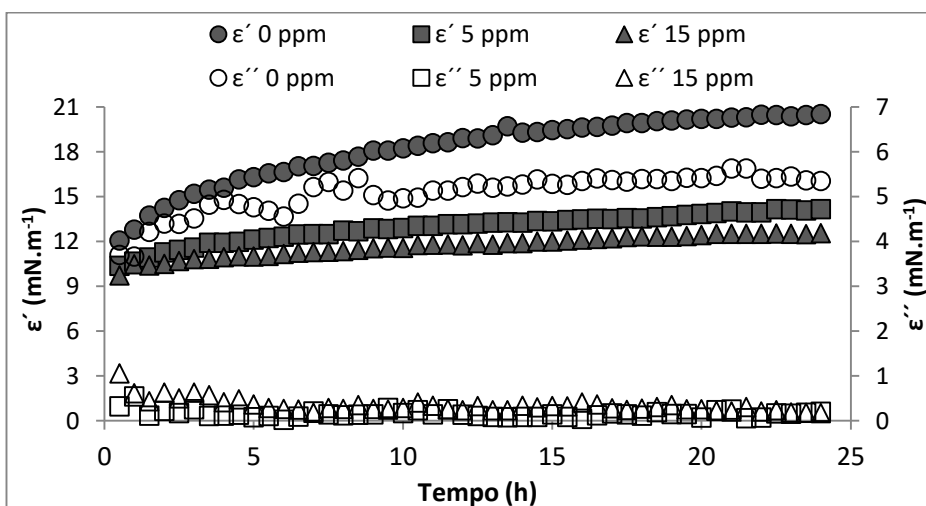
Para a determinação dos módulos viscoelásticos e suas componentes elásticas e viscosas ( $\epsilon$ ,  $\epsilon'$  e  $\epsilon''$ ), foram utilizadas as mesmas concentrações de desemulsificante no petróleo com uma concentração fixa de 50 g.L<sup>-1</sup> na fase aquosa.

Como estes ensaios são conduzidos com um grande tempo de envelhecimento, não foi possível a realização de testes a 150 g.L<sup>-1</sup> na fase aquosa devido a frequentes desprendimentos da gota. Mesmo reduzindo consideravelmente o volume da gota do sistema de 150 g.L<sup>-1</sup> buscando estabilizar a mesma, foi verificado um alto ruído nas medidas (equivalente ao volume de 20% da Figura 27) sendo inviável a interpretação das medidas de módulos viscoelásticos.

As Figuras 38 e 39 apresentam os resultados das propriedades supracitadas. Já a Tabela 10 mostram os valores do ângulo de fase para os sistemas investigados.



**Figura 38:** Comportamento do módulo dilatacional total durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de desemulsificante a 30° C com concentração fixa de salmoura de 50 g.L<sup>-1</sup>.



**Figura 39:** Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de desemulsificante a 30° C com concentração fixa de salmoura de 50 g.L<sup>-1</sup>.

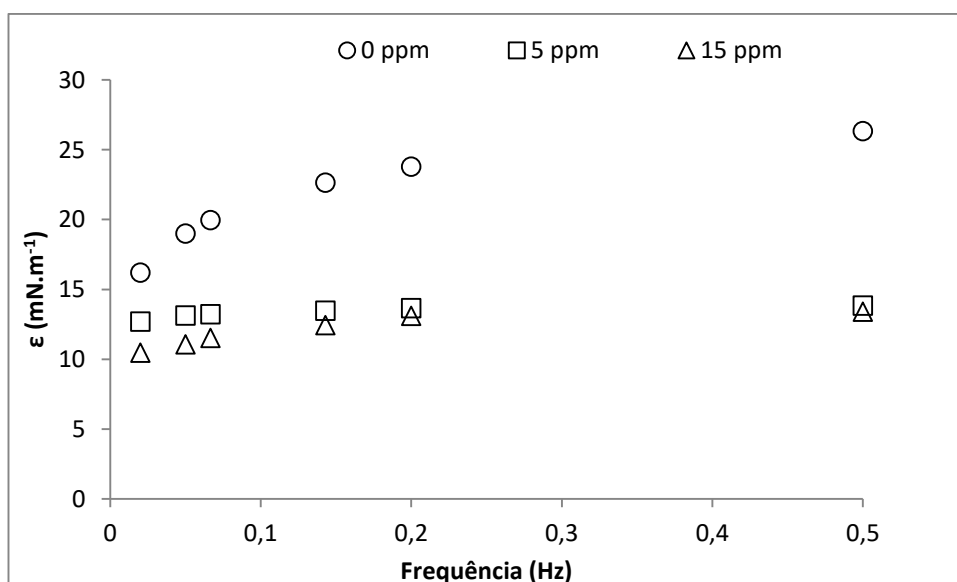
**Tabela 10:** Valores de ângulo de fase para as amostras com distintas concentrações de desemulsificantes no petróleo e fase aquosa com concentração fixa de 50 g.L<sup>-1</sup>.

Concentração de desemulsificante (ppm)	Ângulo de Fase (graus)
0	14,2 ± 0,7
5	0,7 ± 0,9
15	1,2 ± 0,9

Os resultados dos módulos viscoelásticos (Figuras 38 e 39) mostram que mesmo em presença de salmoura na água a adição de desemulsificante provoca uma redução destas propriedades. Estas informações indicam filmes menos rígidos na presença deste tensoativo na amostra de petróleo, como visto também no estudo dos sistemas isento de sal.

Outra informação equivalente ao estudo apresentado anteriormente é que a adição deste tensoativo aos sistemas contendo sal também altera as características do filme interfacial formado. Estas informações podem ser observadas na Figura 39 e na Tabela 10, que mostram a redução dos valores do ângulo de fase e em consequência do módulo viscoso, mostrando que as interfaces formadas são quase que puramente elástica. Estas características são importantes no entendimento da ação destes tensoativos no processo de desestabilização das emulsões pela redução da rigidez interfacial.

A Figura 40 apresenta os valores de módulo total para diferentes frequências de oscilação.



**Figura 40:** Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante a 30° C em sistemas com 50 g.L<sup>-1</sup> de sal na fase aquosa.

A Figura 40 se mostra equivalente a Figura 32, que a adição de desemulsificante diminui as propriedades viscoelásticas para qualquer frequência de oscilação. É visto também o efeito positivo do aumento da frequência nos valores do módulo viscoelástico total.

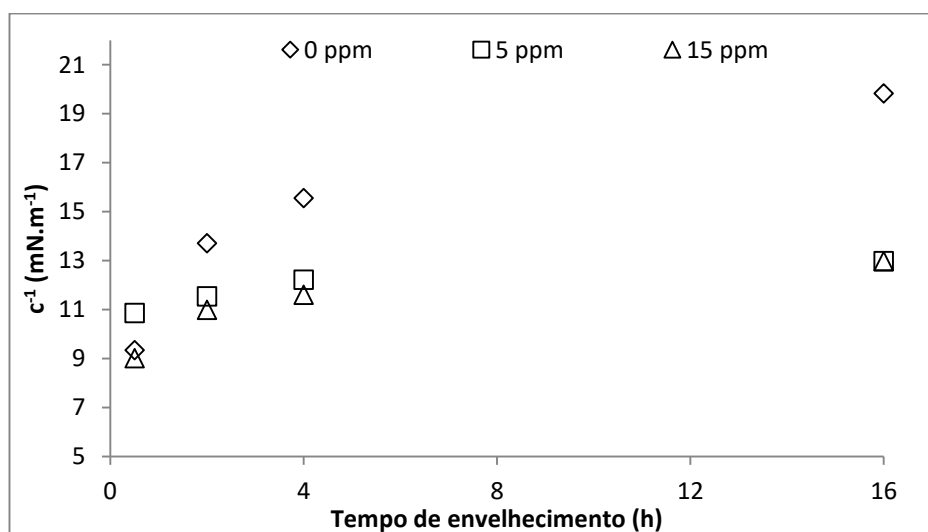
### 4.2.3. Ensaio de compressão

Para a execução destes ensaios, foram utilizadas as mesmas condições experimentais de fase aquosa e oleosa dos ensaios dinâmicos apresentados anteriormente. Os tempos de envelhecimentos e análise dos resultados são similares aos apresentados no tópico 4.1.4.

A Tabela 11 apresenta os valores do inverso da compressibilidade e a Figura 41 mostra a plotagem destes dados em função do tempo de envelhecimento da gota.

**Tabela 11:** Valores do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante com concentração fixa de salinidade na água de 50 g.L<sup>-1</sup>.

Concentração de desemulsificante (ppm)	c <sup>-1</sup> (mN.m <sup>-1</sup> )			
	0,5 h	2 h	4 h	16 h
0	9,3 ± 0,1	13,7 ± 0,7	15,6 ± 0,6	19,8 ± 0,4
5	10,9 ± 0,6	11,5 ± 0,2	12,2 ± 0,3	13,0 ± 0,3
15	9,00 ± 0,03	11,9 ± 0,4	11,6 ± 0,1	13,0 ± 0,1



**Figura 41:** Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante a 30° C com concentração fixa de salinidade na água de 50 g.L<sup>-1</sup>.

A partir da Figura 41, observa-se comportamento similar entre os módulos viscoelásticos e o inverso da compressibilidade. Os resultados mostram que o aumento da concentração de



desemulsificante provoca uma redução do inverso da compressibilidade, resultando em filmes menos rígidos e mais compressíveis.

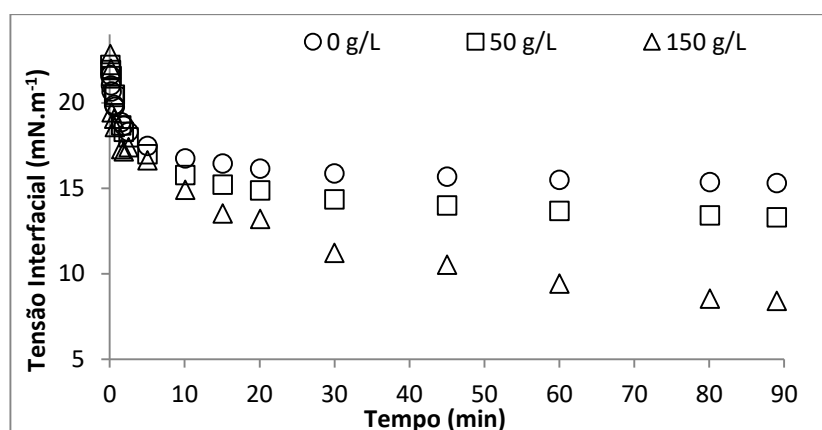
### 4.3. Estudo da adição de fase aquosa com distinta salinidade e concentração fixa de desemulsificante comercial na fase oleosa.

Nesta etapa, as mesmas metodologias aplicadas nas duas etapas anteriores foram utilizadas para a determinação das propriedades interfaciais em sistemas com distintas salinidades da fase aquosa e com uma concentração fixa de desemulsificante adicionado ao petróleo nacional. Foram utilizadas as concentrações de 0; 50 e 150 g.L<sup>-1</sup> de NaCl homogeneizado em uma água ultrapura MilliQ para a fase aquosa. Já para a fase oleosa, foi utilizado a concentração de 5 ppm de desemulsificante comercial.

Foi escolhida a concentração de 5 ppm de desemulsificante em razão da dificuldade para a execução de testes com o sistema 15 ppm de desemulsificante na fase oleosa e 150 g.L<sup>-1</sup> de sal na fase aquosa, pois este sistema apresentou uma condição experimental que dificultou a estabilização da gota de óleo na agulha, acarretando em frequentes desprendimentos. A opção de reduzir consideravelmente o tamanho da gota não foi bem-sucedida pelo aumento do ruído das medidas, que impossibilitou a análise confiável dos resultados.

#### 4.3.1. Ensaio Estáticos

Estes ensaios foram conduzidos com as condições experimentais supracitados, em um tempo de 90 minutos. A Figura 42 apresenta os valores de tensão interfacial.



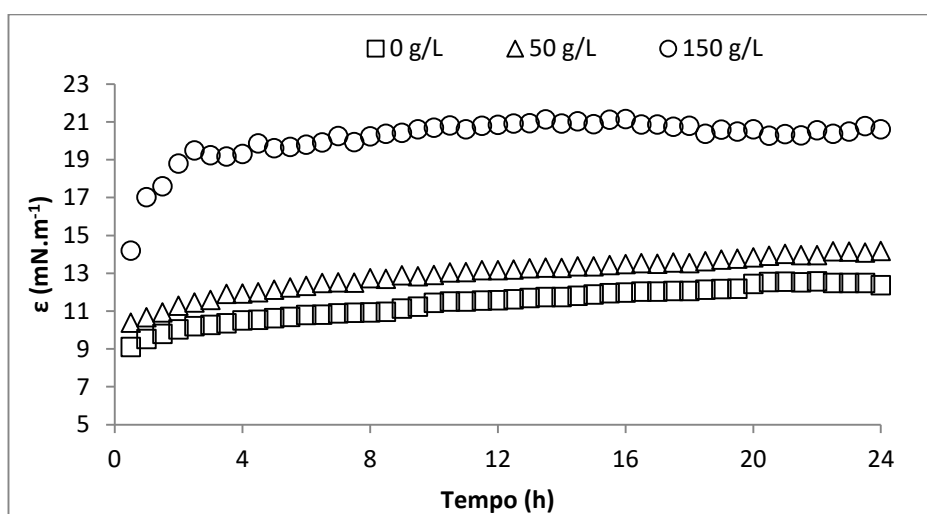
**Figura 42:** Comportamento da tensão interfacial para distintas salinidades na fase aquosa e concentração fixa de desemulsificante comercial no petróleo de 5 ppm.

Na Figura 42, observa-se um aumento na atividade dos tensoativos presentes nas amostras de óleo para os sistemas investigados. Esta informação foi também verificada na comparação entre as Figuras 36 e 37 que foram realizados em diferentes concentrações do tensoativos e os valores de tensão interfacial diminuíram em função do aumento da salinidade.

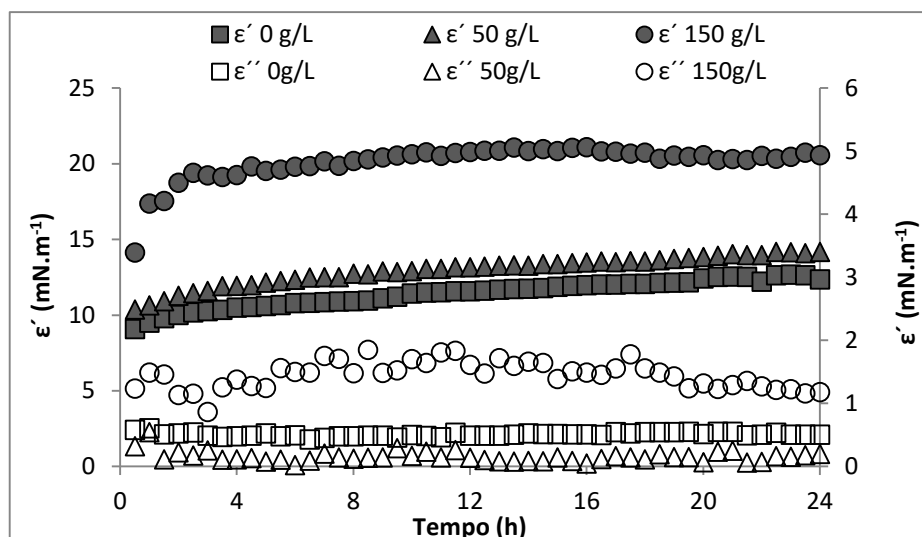
Trabalhos de SAM e ZAOUK (2010) apresentaram resultados similares a este trabalho. Foi visto que o aumento da salinidade representou uma diminuição dos valores da tensão interfacial em sistemas envolvendo petróleo.

#### 4.3.2. Ensaio Dinâmico

Nestes ensaios, os módulos viscoelásticos foram obtidos para os sistemas envolvendo o petróleo cru nacional com adição de 5 ppm de desemulsificante e distintas salinidades na fase aquosa. As Figuras 43 e 44 mostram os resultados destas propriedades. Já a Tabela 12 apresenta os valores do ângulo de fase para as mesmas amostras.



**Figura 43:** Comportamento do módulo dilatacional total durante o envelhecimento de 24 horas em função da salinidade da fase aquosa a 30° C com concentração fixa de concentração de desemulsificante de 5 ppm.



**Figura 44:** Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) e viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da salinidade da fase aquosa a 30° C com concentração fixa de concentração de desemulsificante de 5 ppm.

**Tabela 12:** Valores de ângulo de fase para as amostras com distintas salinidades na fase aquosa e concentração fixa de desemulsificante no petróleo de 5 ppm.

Concentração de sal ( $\text{g.L}^{-1}$ )	Ângulo de Fase (graus)
0	$2,7 \pm 0,8$
50	$0,7 \pm 0,9$
150	$3,9 \pm 0,5$

As Figuras 43 e 44 mostram o efeito positivo da adição de sal na fase aquosa para o aumento dos módulos viscoelásticos, quando adicionado baixas concentrações de desemulsificantes na fase petróleo. A partir destes resultados, sugere-se que filmes mais rígidos sejam criados com a adição de sal na água, levando-se em conta estas condições experimentais analisadas.

#### 4.3.3. Testes de estabilidade

Nas etapas anteriores foi estudado o efeito da adição de desemulsificante em distintas concentrações em meio a uma fase aquosa constante nas propriedades interfaciais. O conceito de que o aumento da concentração de desemulsificante possui um efeito positivo na diminuição da rigidez do filme interfacial, e como consequência diminuindo a estabilidade das emulsões, é bem claro tanto a literatura como a indústria de petróleo. Porém, quando há presença de sal na fase aquosa, a literatura ainda carece de mais informações sobre este tema. Trabalhos de

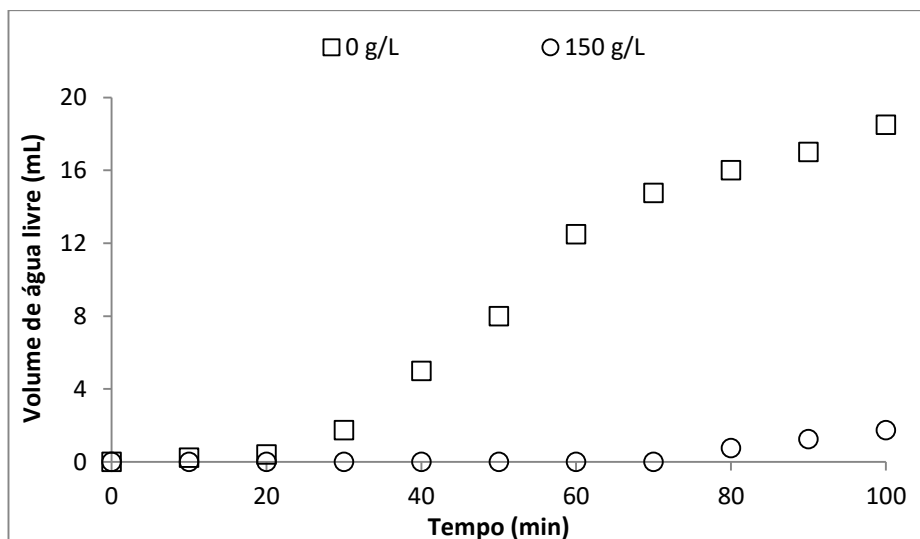
BORGES *et al.* (2009) mostram que para baixas concentrações de desemulsificante, como neste trabalho, a presença de salinidade na água contribui para o aumento da estabilidade das emulsões formadas, sendo coerente com os resultados da Figura 43.

Ainda assim, foram realizados ensaios de estabilidade com a finalidade de identificar justamente a estabilidade das emulsões formada a partir de uma concentração fixa de tensoativos em sistemas contendo e isento de salmoura na fase aquosa. Para tanto, as emulsões foram sintetizadas fixando a distribuição de tamanho de gotas (DTG) e teor de água (TA). Foram utilizadas as concentrações de sal de 0 e 150 g.L<sup>-1</sup> por apresentarem maiores diferenças nos valores do módulo viscoelástico total (Figura 43). Após a síntese das emulsões, as amostras foram posicionadas para ser realizada a separação gravitacional a temperatura ambiente. A verificação da separação entre as fases foi conduzida em intervalos de 10 minutos. A Tabela 13 apresenta os valores de caracterização das emulsões sintetizadas.

**Tabela 13:** Informações da caracterização das amostras de emulsões sintetizadas para os testes de estabilidade.

0 g.L <sup>-1</sup>			150 g.L <sup>-1</sup>		
DTG (µm)		TA (%)	DTG (µm)		TA (%)
d (0,5)	d (4,3)	45,2	d (0,5)	d (4,3)	44,7
11,4	11,5		11,3	11,6	

Como visto na Tabela 13, as emulsões foram sintetizadas com a finalidade de se obter uma DTG de aproximadamente 11 µm e um teor de água de 45%. A Figura 45 apresenta os resultados referentes à separação de água livre observada pela graduação dos tubos de centrífuga.



**Figura 45:** Teste de estabilidade em sistemas contendo petróleo com concentração fixa de desemulsificante comercial (5ppm) e fase aquosa com/isento de sal.

A partir da Figura 45, observa-se que o sistema contendo sal se mostra mais estável que aquele isento de sal. Foi identificado a ocorrência de água livre durante o processo de separação já com 20 minutos de ensaio. A partir deste tempo, houve um aumento considerável de separação do sistema isento de sal até o tempo de 100 minutos. Depois deste tempo não foi observado mais a separação entre as fases. Já para o sistema contendo sal, apenas foi observado separação em 80 minutos de ensaio.

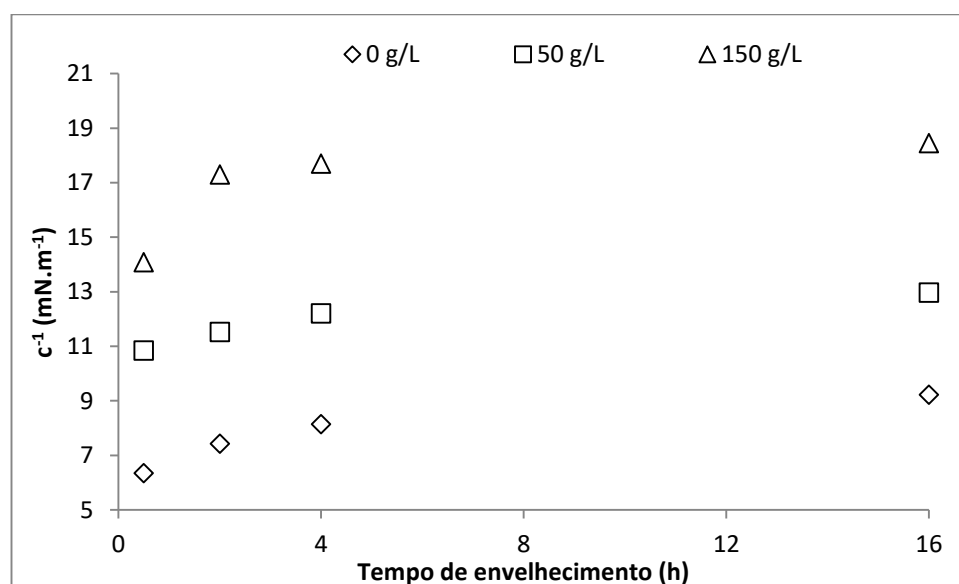
Estes resultados mostram uma boa correlação entre os valores do módulo viscoelástico total e a estabilidade das emulsões de petróleo. Na Figura 43 se observa que para as condições experimentais analisadas (baixa concentração de desemulsificante e temperatura de 30° C) o aumento da salinidade da fase aquosa contribuiu para a formação de filmes interfaciais rígidos (devido ao aumento de  $\epsilon$ ), aumentando a estabilidade e dificultando a separação entre as fases. Já na Figura 45, foi observado que as amostras contendo sal possuem uma alta estabilidade em relação ao sistema isento de sal.

#### 4.3.4. Ensaio de compressão

Com o objetivo de complementar as informações observadas nos ensaios dinâmicos (módulos viscoelásticos), foram realizados testes de compressão com as mesmas condições de fase petróleo e aquosa utilizadas no item 4.3.2. A Tabela 14 apresenta os valores do inverso da compressibilidade e desvio padrão para estes sistemas. Já a Figura 46 mostra a plotagem dos valores do inverso da compressibilidade em função do tempo de envelhecimento.

**Tabela 14:** Valores do inverso da compressibilidade em função do tempo e da concentração de desemulsificante com concentração fixa de salinidade na água de 50 g.L<sup>-1</sup>.

Concentração fase aquosa (g.L <sup>-1</sup> )	c <sup>-1</sup> (mN.m <sup>-1</sup> )			
	0,5 h	2 h	4 h	16 h
0	6,40 ± 0,07	7,4 ± 0,4	8,2 ± 0,3	9,2 ± 0,5
50	10,9 ± 0,6	11,5 ± 0,3	12,2 ± 0,3	13,0 ± 0,4
150	14,1 ± 0,2	17,3 ± 0,2	17,7 ± 0,5	18,5 ± 1,0



**Figura 46:** Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo e da salinidade da fase aquosa a 30° C com concentração fixa de desemulsificante no petróleo de 5 ppm.

Os resultados do inverso da compressibilidade apresentadas na Figura 46 e Tabela 14 são coerentes com os dados do módulo viscoelástico total (Figura 43) e dos ensaios de estabilidade (Figura 45). Para todos os tempos de envelhecimento utilizados nos ensaios, o aumento da salinidade apresentou uma formação de interface cada vez menos compressível devido aos altos valores do inverso da compressibilidade. A baixa compressibilidade destes sistemas é característica fundamental da elevada rigidez do filme interfacial para os sistemas contendo sal. Estes resultados são coerentes com resultados de YARRANTON *et al.* (2007) e YARRANTON *et al.* (2010), onde os trabalhos mostraram que os sistemas que apresentaram uma maior estabilidade possuíam também maiores valores do inverso da compressibilidade ( $c^{-1}$ ), indicando uma interface mais rígida para aqueles sistemas com menores compressibilidades.

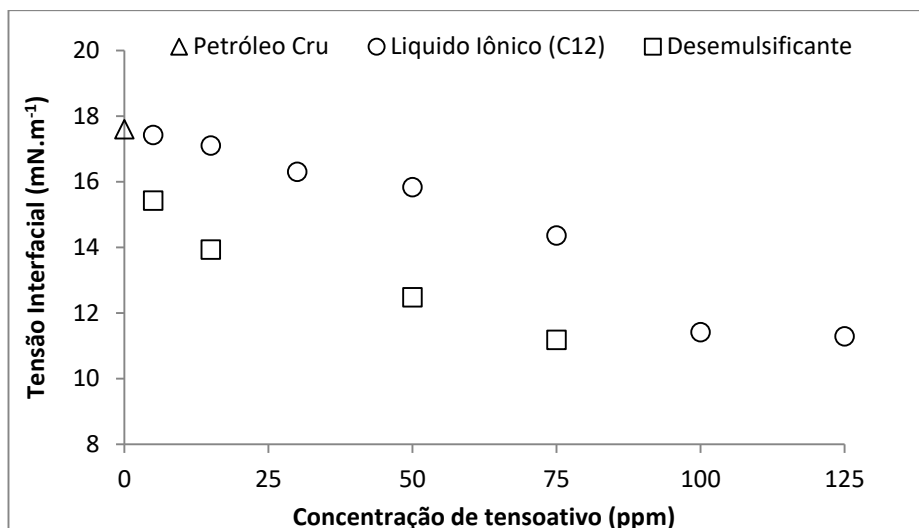
Estes resultados também são coerentes com trabalhos anteriores do NUESC/ITP (ALVES *et al.*, 2014). Neste trabalho, as propriedades interfaciais foram analisadas entre um petróleo nacional cru isento de desemulsificante e fases aquosas com distintas salinidades. Foi observado que o aumento da salinidade também levou a um aumento na estabilidade das emulsões sintetizadas. No trabalho, foi sugerido que a adição de sal aumenta a atividades dos tensoativos emulsificantes presentes na amostra, formando o filme interfacial com alta rigidez viscoelástica, que dificulta a separação entre as fases.

#### **4.4. Estudo do efeito de líquido iônico ( $[C_{12min}]^+[NTf_2]^-$ ) com distintas concentrações na fase oleosa e água isenta de sal.**

Para o estudo do efeito da adição de líquidos iônicos (LI) nas propriedades interfaciais, inicialmente foi escolhido o LI 1-dodecyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide  $[C_{12min}]^+[NTf_2]^-$ , também em diferentes concentrações (5, 15, 30, 50, 75, 100, 125). A literatura e experimentos no laboratório NUESC/ITP mostra que este LI possui uma alta atividade interfacial, e como consequência, potencial tensoativo para agir como desemulsificante com performance satisfatório na quebra das emulsões de petróleo (SILVA *et al.*, 2013). Para a fase aquosa, foi utilizada água ultrapura MilliQ isento de sal.

##### *4.4.1. Ensaios Estáticos*

Foi analisado a tensão interfacial com o petróleo nacional e adições do LI com as concentrações supracitadas. Estas medidas foram comparadas com os resultados das amostras contendo desemulsificante (apresentado na Figura 29). A Figura 47 apresenta os resultados de tensão interfacial em função da concentração dos tensoativos (LI e desemulsificante) para um tempo de envelhecimento de 90 minutos.



**Figura 47:** Resultados da tensão interfacial no tempo de envelhecimento de 90 minutos em função da concentração de tensoativos (líquido iônico e desemulsificante).

A Figura 47 apresenta a alta atividade do desemulsificante comercial como tensoativo. É observado que a adição de 5 ppm de desemulsificante é suficiente para uma redução significativa desta propriedade. A adição de 5 ppm do LI não apresenta uma grande mudança na tensão interfacial em comparação com o petróleo cru (0 ppm) e para atingir a tensão interfacial de 5 ppm de desemulsificante, faz-se necessário adicionar 50 ppm do LI. Após o valor de 50 ppm, há um aumento considerável de redução da tensão interfacial atingindo seu valor mínimo (para este tensoativo) em 100 ppm.

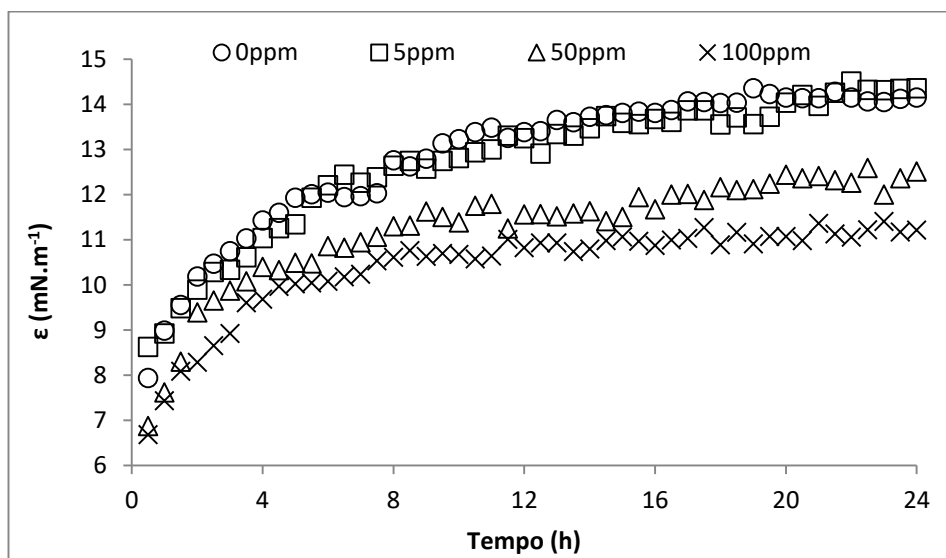
A diminuição da tensão interfacial com a adição de LI é consistente com os resultados de SILVA *et al.* (2013). Nestes estudos, foram determinados os valores de tensão interfacial com a adição do mesmo LI utilizado neste trabalho em um petróleo cru pesado e foi observado que a adição claramente reduz a tensão interfacial em comparação com o petróleo cru, evidenciando a alta atividade interfacial deste tensoativo.

#### 4.4.2. Ensaios dinâmicos

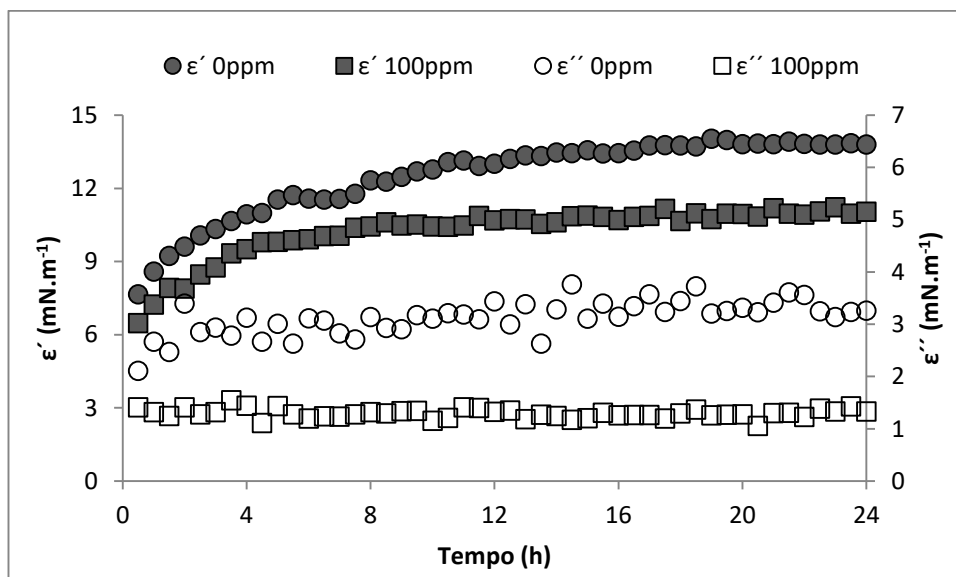
Para estudar o efeito da adição do líquido iônico nos módulos viscoelásticos, os testes dinâmicos foram conduzidos com os mesmos parâmetros utilizados nos estudos anteriores. De acordo com os resultados de tensão interfacial (Figura 47), foram escolhidas as amostras de 5, 50 e 100 ppm do LI para execução destes ensaios. Como a tensão interfacial do petróleo cru (0 ppm) e 5 ppm de LI são similares, esta concentração foi escolhida para investigar a relação entre a tensão interfacial e os módulos viscoelásticos. A concentração de 50 ppm foi escolhido



devido à proximidade nas medidas de tensão interfacial em relação a 5 ppm de desemulsificante. Foi escolhido também o valor de 100 ppm por atingir o valor mínimo de tensão interfacial. As Figuras 48 e 49 mostram os resultados dos módulos viscoelásticos. Já a Tabela 15 apresenta as medidas do ângulo de fase para as amostras de petróleo cru com adição de desemulsificante e líquido iônico.



**Figura 48:** Comportamento do módulo total durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração do LI  $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$  a  $30^\circ C$ .



**Figura 49:** Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) e viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração do LI  $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$  a  $30^\circ C$ .

**Tabela 15 :** Valores do ângulo de fase medidos nos testes dinâmicos para distintos tensoativos adicionados ao petróleo cru.

Fase Petróleo	Concentração (ppm)	Ângulo de fase (grau)
Petróleo cru	0	14,6 ± 1
Petróleo cru + Desemulsificante	5	2,7 ± 0,3
	15	0,9 ± 0,6
Petróleo cru + Líquido iônico [C <sub>12</sub> min] <sup>+</sup> [NTf <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	5	8,4 ± 1,3
	50	7,5 ± 1,8
	100	7,2 ± 0,78

A Figura 46 mostra que para 5 ppm do LI utilizado, os valores do módulo viscoelástico total foram muito próximos ao sistema de petróleo cru (0 ppm). Como a atividade interfacial para esta concentração é muito baixa (vide a baixa redução da tensão interfacial para 5 ppm observada na Figura 47), é de se esperar uma fraca mudança na rigidez do filme interfacial, como observada na Figura 48. Estes resultados mostram uma boa correlação entre os valores de tensão interfacial e módulo viscoelástico total para esta concentração.

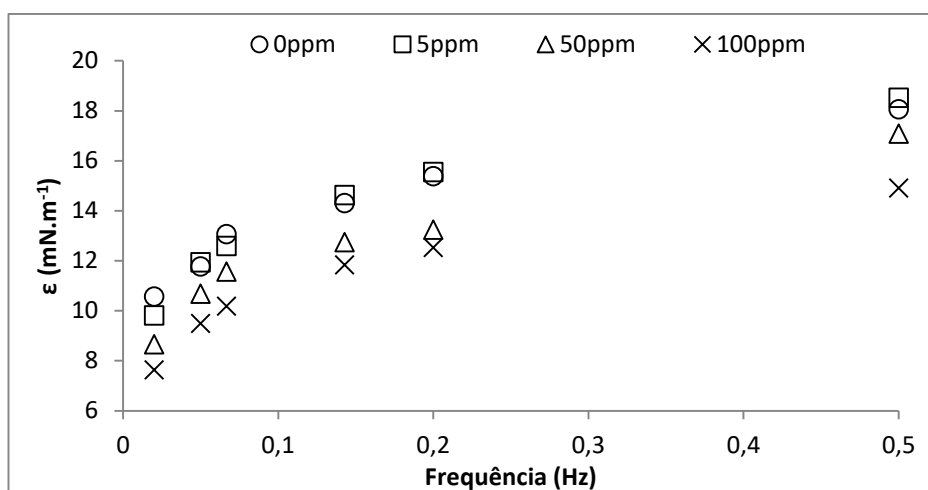
Por outro lado, as concentrações de 50 e 100 ppm de LI mostram a ação de desestabilização deste tensoativo, devido ao claro declínio nos valores de módulo total, indicando a formação de filmes menos rígidos A/O quando adicionado o LI. A diferença é menos significativa na primeira hora, mas aumenta a diferença com o tempo de envelhecimento do filme interfacial.

Comparando as Figuras 48 e 30, é observado que para haver uma clara redução do módulo total (e como consequência da rigidez do filme interfacial) é necessário a adição de 5 ppm de desemulsificante ou 50 ppm de LI. Ou seja é necessário adicionar uma quantidade maior de LI para obter performance similar em relação ao desemulsificante comercial. Esta informação é consistente com trabalhos de SILVA *et al.* (2013), que investigaram a eficiência de separação de emulsões de petróleo com adição do mesmo LI utilizado neste trabalho e um desemulsificante comercial através de método de aquecimento convencional (banho-maria). Foi encontrado que mesmo adicionando 6 vezes mais LI que desemulsificante, a eficiência de separação da amostra com LI foi ainda baixa em relação a emulsão com desemulsificante, sendo coerente com as medidas de módulo viscoelástico total observado nas Figuras 30 e 48.

O comportamento dos componentes elásticos e viscosos dos sistemas com LI (Figura 49) é muito similar com os apresentados nos sistemas com desemulsificantes (Figura 31). De acordo

com a Figura 49, todos os valores de módulos viscosos são muito menores que o elástico, mas a adição de LI diminui ainda mais estes valores. Mas ainda, o decréscimo apresentado pela adição de desemulsificante é maior que os sistemas com LI, como pode ser observado nos valores de ângulo de fase (Tabela 14).

Também foi investigada a influência da frequência de oscilação nas medidas do módulo viscoelástico total para as amostras contendo LI e tempo de envelhecimento de 24 horas. Estes resultados estão presentes na Figura 50.



**Figura 50:** Comportamento do módulo dilatacional total em função da frequência de oscilação no tempo de envelhecimento de 24 horas para amostras contendo LI  $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ .

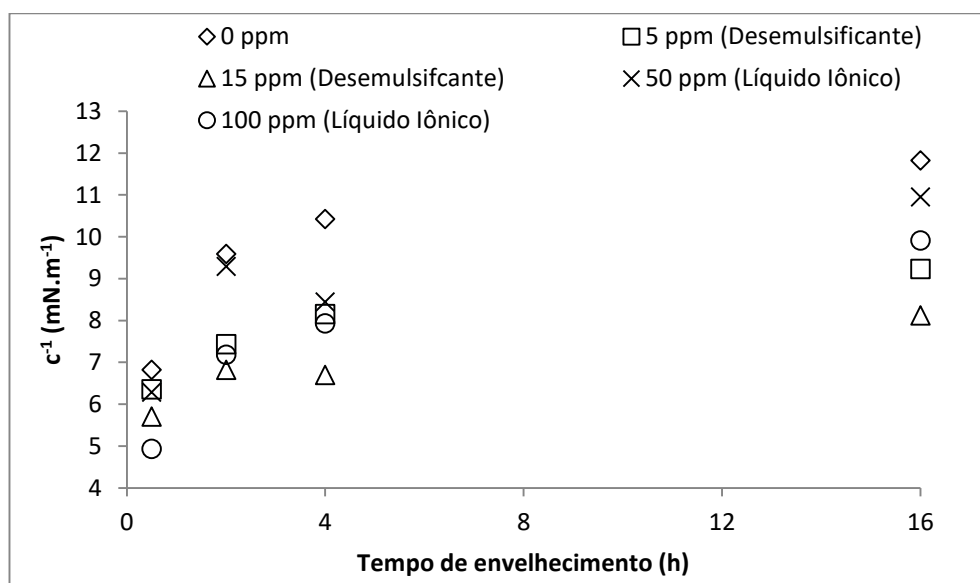
A Figura 50 apresenta comportamento consistente com a Figura 48, pois a adição de LI reduziu as medidas de módulo viscoelástico total em relação ao petróleo cru. Foi observado também o efeito positivo da frequência nestas medidas.

#### 4.4.3. Ensaio de compressão

Nesta metodologia as medidas do inverso da compressibilidade ( $c^{-1}$ ) foram obtidas com as mesmas condições experimentais apresentadas nos ensaios dinâmicos (tópico 4.4.2). Nesta secção serão apresentados também os resultados do estudo da adição de desemulsificante com fase aquosa isento de sal. A Tabela 16 apresentam os valores do inverso da compressibilidade e desvio padrão das medidas para os sistemas envolvendo o petróleo cru com adição de diferentes tensoativos e a Figura 51 mostram a plotagem dos valores de  $c^{-1}$  em função do tempo de envelhecimento.

**Tabela 16:** Valores do inverso da compressibilidade determinadas nos testes de compressibilidade para diferentes tensoativos adicionados ao petróleo cru.

Fase Petróleo	$c^{-1}$ (mN.m <sup>-1</sup> )			
	0,5 h	2 h	4 h	16 h
0 ppm	6,8 ± 0,1	9,6 ± 0,1	10,4 ± 0,5	11,8 ± 0,9
Desemulsificante (5 ppm)	6,4 ± 0,1	7,4 ± 0,4	8,2 ± 0,3	9,2 ± 0,5
Desemulsificante (15 ppm)	5,7 ± 0,2	6,8 ± 0,3	6,7 ± 0,1	8,1 ± 0,5
Líquido iônico (50 ppm)	6,3 ± 0,5	9,3 ± 0,3	8,4 ± 0,5	11,0 ± 0,4
Líquido iônico (100 ppm)	4,9 ± 0,3	7,2 ± 0,6	7,9 ± 0,5	9,9 ± 0,6



**Figura 51:** Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo de envelhecimento da concentração de tensoativos.

Como visto na Tabela 16 e Figura 51, adição de tensoativos possui um efeito significativo na mudança na compressibilidade dos filmes interfaciais formados, em consistência com os resultados apresentados nos ensaios dinâmicos (Figuras 30 e 48). Em todos os tempos de envelhecimento analisados, pode ser vista a clara redução da propriedade  $c^{-1}$  com a adição do desemulsificante comercial. Com exceção do tempo de 0,5 horas, a adição de apenas 5 ppm de desemulsificante reduz consideravelmente os valores desta propriedade. Em filmes mais

compressíveis, estas informações indicam interfaces menos rígidas e com alta tendência de desestabilização das emulsões de petróleo.

Em relação a adição do líquido iônico  $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ , apesar de seus valores mostrarem que este tensoativo não apresenta uma maior redução na compressibilidade em relação ao desemulsificante comercial, sua adição apresenta comportamento similar ao apresentado nos resultados do módulo viscoelástico total (figura 48), que há uma redução significativa nos valores das propriedades analisadas em relação ao petróleo cru.

As informações do inverso da compressibilidade (visto na Tabela 15) também são consistentes com os valores de tensão interfacial (Figura 47). A adição de uma baixa concentração de desemulsificante produz uma maior redução na tensão interfacial em relação a maiores quantidades do LI.

Por fim, a consequência da adição dos tensoativos analisados é produzir filmes interfaciais mais compressíveis e menos rígidos que a amostra de petróleo cru, mostrando o efeito desestabilizante destas espécies tensoativas.

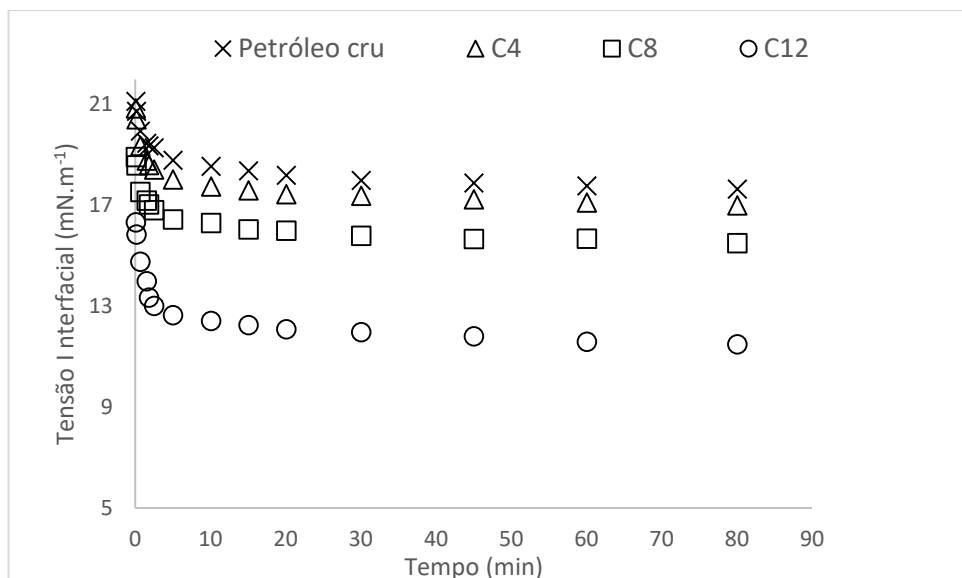
#### **4.5. Estudo do tamanho da cadeia de cátions de distintos líquidos iônicos.**

Nesta etapa foram selecionados três LI com distintas cadeias de cátions com a finalidade de investigar a influência do tamanho da cadeia alquílica nas propriedades interfaciais. Foi escolhido o mesmo LI utilizado no estudo anterior ( $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ ) e mais dois LIs com a mesma cadeia de ânion e distintos tamanho de cátions:  $[C_4min]^+[NTf_2]^-$  e  $[C_8min]^+[NTf_2]^-$ . Estes LIs são usualmente trabalhados no NUESC/ITP em estudos envolvendo ensaios de quebra sob distintos modos de desestabilização (aquecimento via banho-maria, centrifugação, micro-ondas, ...).

Foi utilizada a concentração de 100 ppm de cada LI por apresentar a maior diferença de tensão interfacial e módulo viscoelástico total entre o petróleo cru e o petróleo com o  $[C_{12}min]^+[NTf_2]^-$ . Para a fase aquosa, foi utilizada água ultrapura MilliQ isenta de sal.

##### *4.5.1. Ensaios Estáticos*

A Figura 52 apresenta o comportamento de tensão interfacial sob diferentes tamanhos de cadeias alquílicas de LI em função do tempo de envelhecimento.



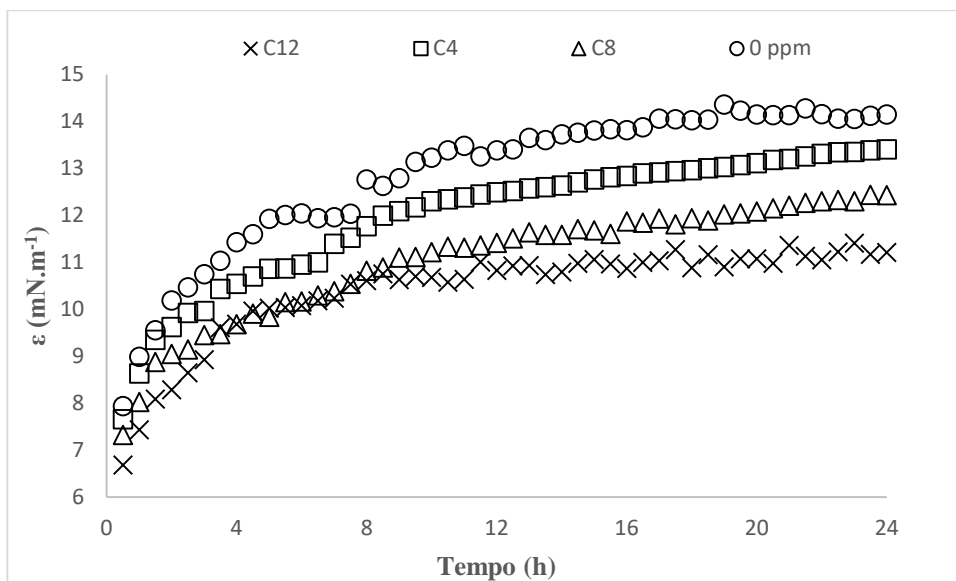
**Figura 52:** Comportamento da tensão interfacial em função do tipo de LI e do tempo de envelhecimento.

SILVA *et al.* (2013) estudaram a eficiência de separação aplicando os mesmos LIs utilizados neste trabalho em um petróleo pesado. Para tanto, foram realizadas medidas de tensão interfacial e foi observado comportamento similar com o apresentado na Figura 52. A adição dos LIs  $[C_4\text{min}]^+[\text{NTf}_2]^-$  e  $[C_8\text{min}]^+[\text{NTf}_2]^-$  não apresentou uma larga diminuição da tensão interfacial em relação ao petróleo cru (isento de LI). Já a adição do  $[C_{12}\text{min}]^+[\text{NTf}_2]^-$ , na mesma concentração dos demais LIs, apresentou uma considerável redução da tensão interfacial em relação aos demais sistemas.

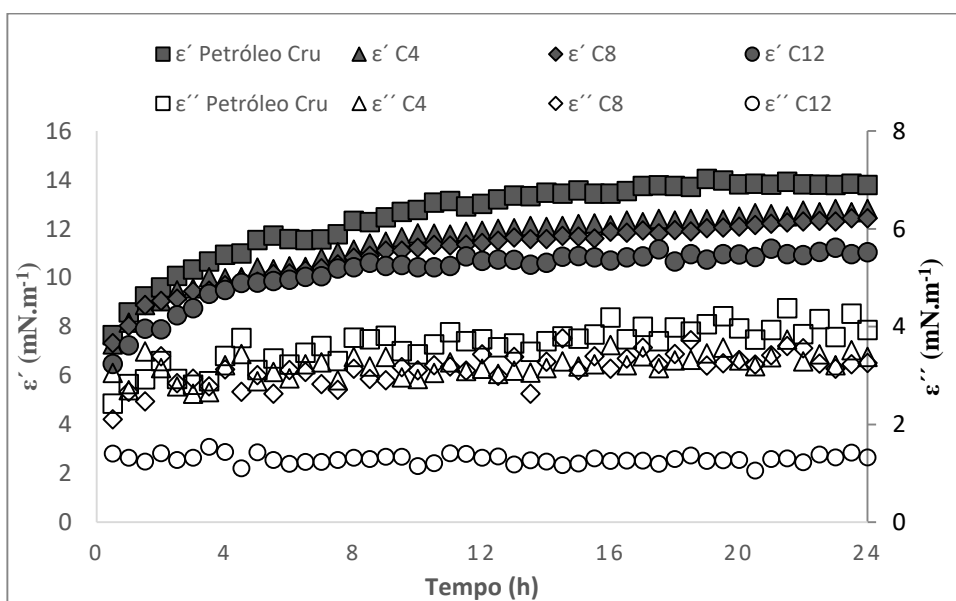
Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que os LIs com maiores cadeias alquílicas tem uma maior tendência a migrar para a interface, deslocando os tensoativos naturais, podendo ser mensurável pelas medidas de tensão interfacial.

#### 4.5.2. Ensaio Dinâmico

Nesta etapa, a rigidez do filme interfacial foi investigada sob as mesmas condições experimentais dos ensaios estáticos (item 4.5.1) através da determinação dos módulos viscoelásticos. As Figuras 53 e 54 apresentam os resultados do módulo viscoelástico total e suas componentes.



**Figura 53:** Comportamento do módulo viscoelástico total durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de distintos líquidos iônicos.



**Figura 54:** Comportamento dos módulos elástico ( $\epsilon'$ ) viscoso ( $\epsilon''$ ) durante o envelhecimento de 24 horas em função da concentração de distintos líquidos iônicos.

Analisando as Figuras 53 e 54, observa-se que a adição dos LIs utilizados reduzem consideravelmente os módulos viscoelástico. Na Figura 53, é possível observar que o aumento da cadeia alquílica favorece a redução das propriedades analisadas, em consistência com os resultados de tensão interfacial.

Como visto na Figura 52, o aumento da cadeia de cátions favorece a migração das espécies a interface pela redução das medidas de tensão interfacial. Esta migração irá se refletir

na redução das propriedades viscoelásticas, sugerindo assim filmes menos rígidos e, como consequência, mais favorável a desestabilização quando adicionados LIs com maior cadeia alquílica na amostra de petróleo. Na Figura 54, pode-se observar que a amostra de petróleo com adição de LI de maior cadeia ( $[C_{12min}]^+[NTf_2]^-$ ) possui maior capacidade de alterar a característica viscoelástica do filme interfacial formado, pela redução considerável do módulo viscoso, tornando o filme interfacial mais elástico que os sistemas com petróleo cru. Já as amostras dos outros LIs não apresentaram uma redução significativa do módulo viscoso.

Ainda no trabalho de SILVA *et al.* (2013), foram realizados ensaios de quebra com adição dos LIs utilizados neste trabalho e foi verificado que do tamanho da cadeia alquílica favoreceu consideravelmente para a separação entre as fases. Os autores relataram que a utilização do LI  $[C_{8min}]^+[NTf_2]^-$  e  $[C_{12min}]^+[NTf_2]^-$  obteve maiores eficiências de desmulsificação, atingindo valores de 74 e 90%, respectivamente. Assim, estes resultados indicam que o aumento da cadeia alquílica levam a criação de filmes interfaciais menos rígidos e com menor tempo de vida.

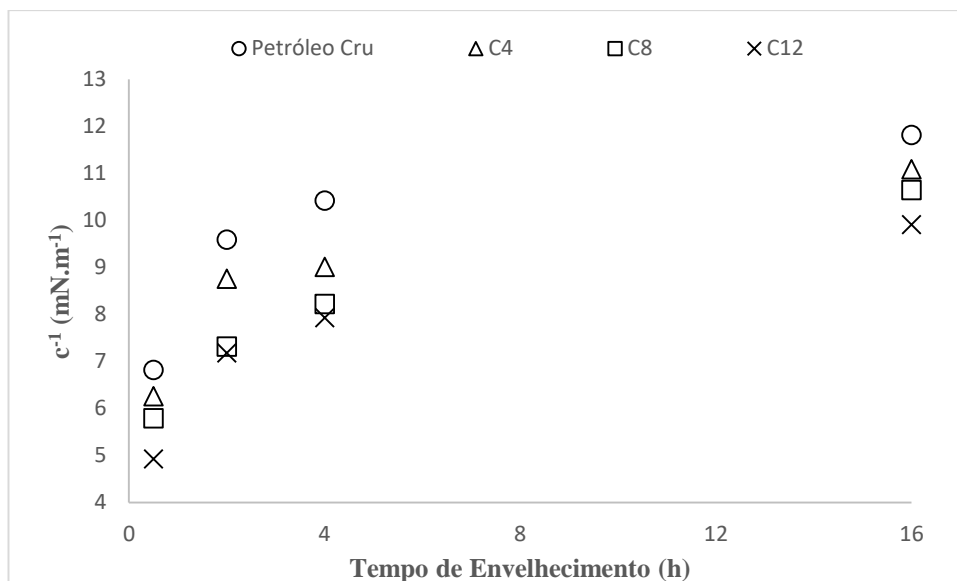
#### 4.5.3. Ensaios de compressão

Para complementar com os resultados obtidos no item 4.5.2, foram realizados ensaios de compressão para avaliar a compressibilidade dos sistemas com LI de distintos tamanhos de cadeia alquílica em uma mesma concentração. Os resultados do inverso da compressibilidade são apresentados na Tabela 17. Já a Figura 55 apresenta a plotagem dos resultados do inverso da compressibilidade em função do tempo de envelhecimento.

**Tabela 17:** Valores do inverso da compressibilidade determinadas nos testes de compressibilidade para distintos LIs adicionados ao petróleo cru.

Fase Petróleo	$c^{-1}$ (mN.m <sup>-1</sup> )			
	0,5 h	2 h	4 h	16 h
Isento de LI	6,8 ± 0,1	9,6 ± 0,1	10,4 ± 0,5	11,8 ± 0,9
$[C_{4min}]^+[NTf_2]^-$	6,3 ± 0,2	8,8 ± 0,1	9,0 ± 0,1	11,1 ± 0,3
$[C_{8min}]^+[NTf_2]^-$	5,8 ± 0,1	7,3 ± 0,1	8,2 ± 0,1	10,6 ± 0,4
$[C_{12min}]^+[NTf_2]^-$	4,9 ± 0,3	7,2 ± 0,6	7,9 ± 0,5	9,9 ± 0,6





**Figura 55:** Comportamento do inverso da compressibilidade em função do tempo de envelhecimento para distintos LIs adicionado ao petróleo.

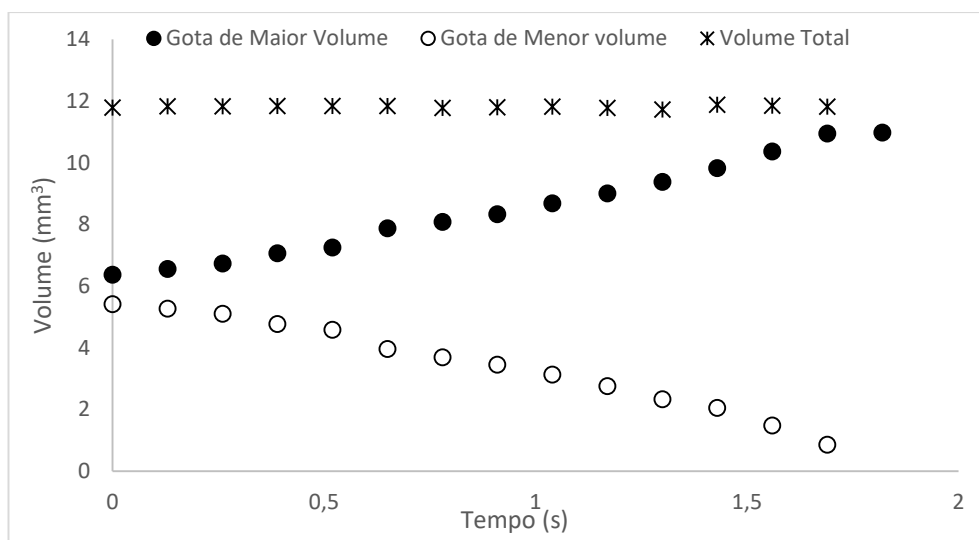
Os resultados do inverso da compressibilidade (visto na Figura 55 e Tabela 17) são coerentes com os resultados do módulo viscoelástico total (Figura 53). Neles a adição de LI aumenta a compressibilidade dos sistemas (visto na redução de  $c^{-1}$ ). É observado também que o aumento da cadeia alquílica tem efeito positivo na redução do inverso da compressibilidade, sugerindo assim filmes menos rígidos e emulsões menos estáveis, sendo coerente com os trabalhos de SILVA *et al.* (2013).

#### 4.6. Estudo das propriedades interfaciais em sistemas líquido/gás.

Nesta etapa do trabalho, todos os experimentos foram realizados através do tensiômetro não-comercial (detalhado na secção 3.4) presente no *Laboratoire de Physique des Solides* em Orsay, França. Os objetivos desta etapa foram desenvolver uma metodologia capaz de estudar as propriedades viscoelásticas em sistemas envolvendo tensoativos de distintas características durante o *coarsening* de duas gotas e investigar a relação entre as propriedades viscoelásticas e a taxa de *coarsening* entre as gotas levando-se em conta o grau de adsorção/dessorção dos tensoativos utilizados.

Para tanto foram utilizadas duas concentrações do tensoativo trímico do tipo 12-3-12-3-12, uma concentração de TTAB e água ultrapura. O primeiro procedimento a ser feito foi avaliar se a transferência de gás entre as bolhas ocorre de forma que não há vazamento do gás presente

nas gotas. Assim, foi avaliado se há a conservação de gás durante os experimentos, ou seja, se a soma dos volumes das gotas permanece constante durante a transferência. A Figura 56 apresenta os valores de volume em função do tempo durante um típico experimento em presença do tensoativo trímérico com a concentração de  $7,9 \times 10^{-5}$  M.

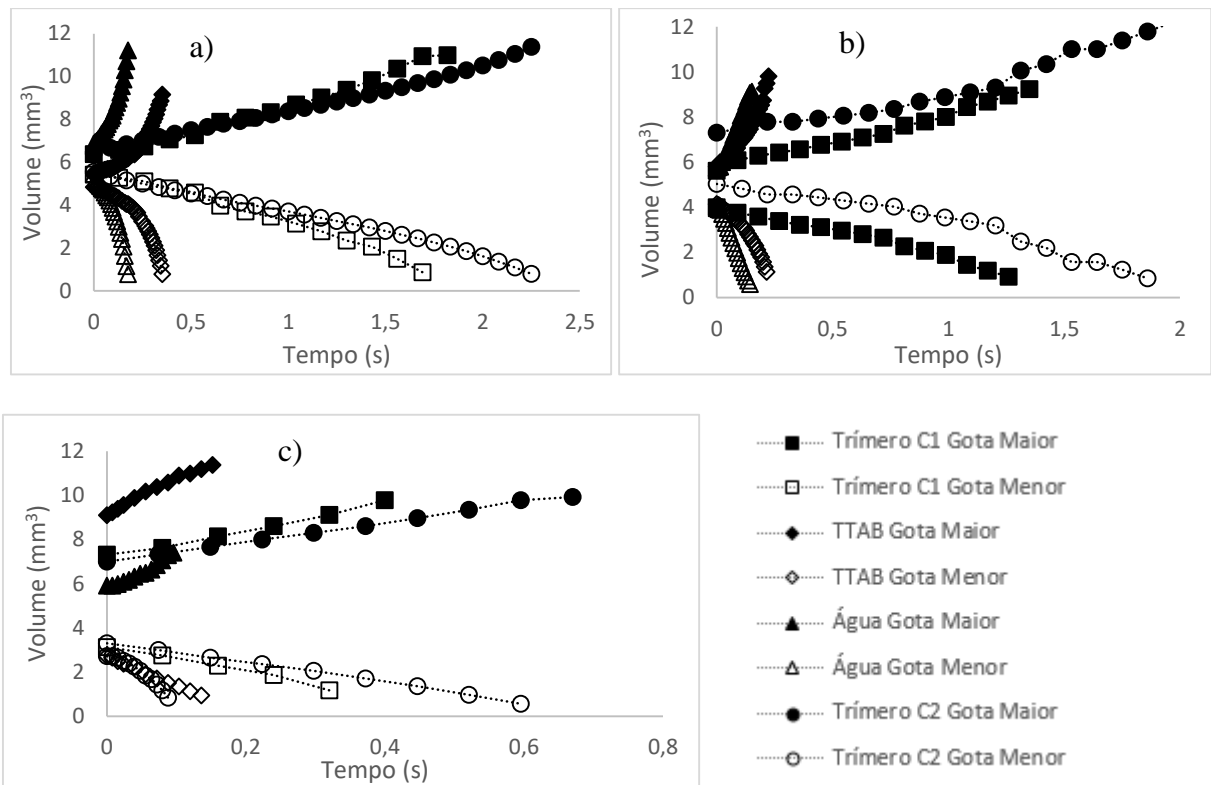


**Figura 56:** Variação do volume das gotas durante o processo de *coarsening* para o tensoativo trímérico com a concentração de  $7,9 \times 10^{-5}$  M.

Como pode ser visto na Figura 56, inicialmente são formadas duas gotas com distintos volumes iniciais. Durante o *coarsening*, como gotas estão ligadas através de tubos, há a transferência de gás da gota menor para a gota maior, como pode ser visto na figura acima pelo aumento do volume da gota com maior volume e a redução do volume da gota com menor volume. É válido ressaltar que além dos valores de volume em função do tempo de *coarsening*, são obtidos também os valores de área interfacial e tensão interfacial em função do mesmo tempo.

Ainda observando a Figura 56, pode ser notada a baixa variação nos valores do volume total das gotas. Esta avaliação foi feita para todos os experimentos realizados e a variação de volume de todos os dados experimentais obtidos não ultrapassou o valor de  $0,2 \text{ mm}^3$ . Com base nestes resultados, foi observado que a transferência de gás ocorre de forma que não há perdas consideráveis durante o *coarsening*.

A próxima etapa foi avaliar as taxas de *coarsening* para distintos sistemas. Para tanto, inicialmente foi escolhido distintos valores iniciais 0,08; 0,2; 0,44 para X (Equação 18). A Figura 57 apresenta os valores de volume em função do tempo para distintos sistemas durante o *coarsening*.

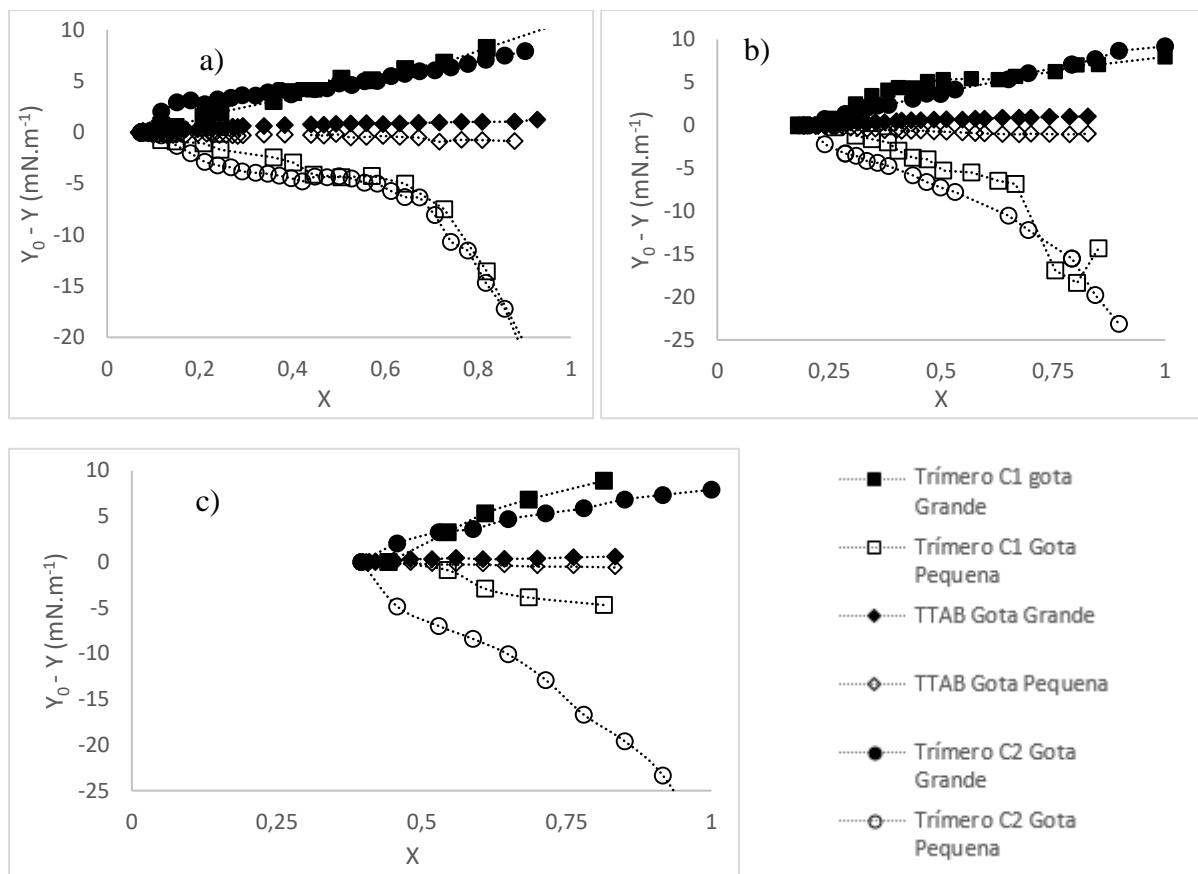


**Figura 57:** Comportamento do volume das gotas em função do tempo durante o *coarsening*. a)  $X_0=0,08$ ; b)  $X_0=0,2$ ; c)  $X_0=0,44$ ;  $C1 = 7,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C2 = 1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

A partir da Figura 57 pode-se verificar que a utilização do tensoativo do tipo trímero, nas duas concentrações estudadas, faz com que o tempo total de *coarsening* seja maior que os sistemas com TTAB ou água ultrapura para os valores de  $X_0$  utilizados.

Vale ressaltar também que através da metodologia experimental desenvolvida para esta pesquisa, foi possível observar a diferença entre os tempos de *coarsening* entre o TTAB, um tensoativo que não é capaz de formar uma interface viscoelástica suficiente para realizar uma mudança significativa na taxa de *coarsening*, e a água ultrapura. Ou seja, através das informações da Figura 57 pôde-se verificar que a taxa de *coarsening* dos experimentos realizados dependiam exclusivamente do tipo de tensoativo utilizado, atingindo assim um dos objetivos do projeto.

O próximo passo foi verificar o comportamento da tensão interfacial durante o *coarsening*. Assim, na Figura 58 foi plotado os valores da variação da tensão interfacial ( $\gamma_0 - \gamma$ ) versus a razão entre os volumes das gotas.



**Figura 58:** Comportamento da tensão interfacial em função do tempo durante o *coarsening*. a)  $X_0=0,08$ ; b)  $X_0=0,2$ ; c)  $X_0=0,44$ ;  $C1 = 7,9 \times 10^{-5} \text{ M}$ ;  $C2 = 1,4 \times 10^{-4} \text{ M}$ .

Na Figura 58 pode ser observado, para todos os valores de  $X_0$ , uma maior variação na tensão interfacial para os sistemas contendo o tensoativo trímero, para ambas as concentrações utilizadas. Já o TTAB não produziu uma variação significativa da tensão interfacial. Esta diferença de comportamento entre tensão interfacial dos dois sistemas pode ser explicada pela lenta adsorção e dessorção na interface dos tensoativos trímeros, sendo uma das principais características dos tensoativos oligoméricos. A tensão interfacial reduz seu valor com o aumento da concentração de tensoativos à interface. Quando a interface é expandida (no caso das gotas grandes) a concentração na interface tende a diminuir e como os tensoativos trímero tem uma lenta adsorção, poucos tensoativos adsorvem à interface e a tendência é ter um aumento no valor da tensão interfacial. Já no caso do TTAB, que é um tensoativo com rápida adsorção, uma vez a interface expandida, estes migram rapidamente e não há variação na concentração interfacial e, como consequência, não haverá variação da tensão interfacial.

Para as gotas pequenas que sofrem compressão do seu volume, a grande variação da tensão interfacial do tensoativo trímero (observada na Figura 58) e a baixa variação do TTAB pode ser explicado de forma análoga com a discussão acima.

Uma vez medida os valores de tensão interfacial, área e volume, pode-se obter uma relação entre a taxa de *coarsening* (expansão das gotas grandes e compressão das gotas pequenas) e o módulo total viscoelástico ( $\epsilon$ ). O módulo total viscoelástico foi calculado através da Equação 9, fazendo uma plotagem entre a variação da tensão interfacial ( $\gamma_0 - \gamma$ ) e o logaritmo natural da razão entre a área inicial e área em função do tempo. Já as taxas de *coarsening* foram calculadas pela razão entre a variação de volume e a variação do tempo. A Tabela 18 apresenta estas propriedades para os tensoativos utilizados.

**Tabela 18:** Valores de módulo total viscoelástico ( $\epsilon$ ) e taxas de compressão e expansão para os sistemas estudados. C1 =  $7,9 \times 10^{-5}$  M; C2 =  $1,4 \times 10^{-4}$  M.

Tensoativo	Gota Pequena		Gota Grande	
	Taxa de Compressão ( $\text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	Taxa de Expansão ( $\text{mm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )	$\epsilon$ ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )
TTAB	$12,2 \pm 1$	$1,5 \pm 1,2$	$12,9 \pm 2,6$	$2,6 \pm 0,6$
Trímero C1	$2,7 \pm 0,2$	$15,8 \pm 2,7$	$4,0 \pm 0,7$	$24,8 \pm 1,3$
Trímero C2	$2,0 \pm 0,5$	$17,9 \pm 2,7$	$2,0 \pm 0,7$	$33,1 \pm 1,5$

Com base nas informações da Tabela 18, pode-se observar que para os sistemas contendo o tensoativo trímero, para ambas as concentrações, houve um aumento claro nos valores de “ $\epsilon$ ” e baixos valores de taxa de *coarsening*, mostrando que para este tensoativo a criação de uma interface com características viscoelásticas contribuíram significativamente para a redução da taxa de transferência de gás entre as gotas. Já para o TTAB, foi verificado uma alta taxa de transferência de gás com baixos valores de “ $\epsilon$ ”.

Os dados de “ $\epsilon$ ” presentes na Tabela 18 pode ser explicado através da Figura 57. Como “ $\epsilon$ ” é definido como a variação da tensão em relação a variação do logaritmo natural da área interfacial (Equação 8) a baixa variação da tensão interfacial presente na Figura 57 para os sistemas contendo TTAB resultou em baixos valores de “ $\epsilon$ ”. Por outro lado, os sistemas contendo tensoativo trímero apresentaram alta variação da tensão interfacial e, como consequência, altos valores de “ $\epsilon$ ”. Sendo assim, com todos os dados obtidos neste estudo, foi possível realizar uma clara relação entre a taxas de compressão e expansão com o módulo total viscoelástico para ambas os sistemas estudados, sendo estas informações ainda carentes na literatura.

### *5. Conclusões*

Na primeira etapa deste trabalho, foram determinadas as propriedades interfaciais em sistemas envolvendo um petróleo cru nacional com adição de diferentes tensoativos que possuem a propriedade de desestabilizar emulsões de petróleo: desemulsificante comercial e líquidos iônicos. Para a fase aquosa, foi utilizado água ultrapura MilliQ com distintas salinidade a base de NaCl. Para a determinação das propriedades interfaciais foi empregado a técnica de tensiometria de gota pendente, através da reologia dilatacional. Nesta técnica, as propriedades são obtidas através de ensaios estáticos (tensão interfacial), dinâmicos (módulos viscoelásticos) e de compressão (inverso da compressibilidade) com perturbações controladas em torno da área interfacial de uma gota formada. Estas propriedades fornecem informações acerca da rigidez do filme interfacial formado e da atividade dos tensoativos presentes na amostra de petróleo.

Os resultados mostraram de forma quantitativa e qualitativa que a adição destes tensoativos diminui a rigidez do filme interfacial pela redução nas propriedades em função do tempo de envelhecimento. Para adição de desemulsificante comercial no petróleo e fase aquosa isenta de sal, foi verificado o aumento da atividade interfacial em função da concentração e redução no módulo total e inverso da compressibilidade ao longo do tempo. Vale destacar também a redução considerável do módulo viscoso após a adição deste tensoativo, mostrando um modo de ação para diminuir a rigidez do filme e desestabilizar as emulsões, através da mudança nas características viscoelásticas do filme interfacial formado.

Já a adição de sal na água na presença de desemulsificante na fase petróleo mostrou que o sal aumenta atividade dos tensoativos presentes pela redução da tensão interfacial. Também foi verificado que para baixas concentrações de desemulsificante, a salinidade tem efeito positivo no aumento da rigidez da interface. Esta informação foi correlacionada com ensaios de estabilidade com os mesmos sistemas estudados na determinação das propriedades interfaciais.

A presença de líquidos iônicos (LIs), um novo campo de estudo nos processos de desestabilização das emulsões, apresentou uma clara redução nas propriedades viscoelásticas, mostrando este tensoativo ser um bom agente desestabilizante. Porém, foi verificado que a adição dos desemulsificantes comerciais tem uma maior eficiência na redução das propriedades em comparação com os LIs. As propriedades interfaciais também mostram que o aumento do

tamanho da cadeia alquílica favorece a capacidade de migração destes tensoativos a interface, aumentando consequentemente sua atividade interfacial.

Por fim as propriedades interfaciais obtidas sob diferentes metodologias neste trabalho puderam ser diretamente relacionadas com a estabilidade das emulsões de petróleo. Esta correlação se deu através de conceitos já aceitos na literatura e nas indústrias de petróleo, em artigos da literatura e de ensaios de estabilidade. Assim os resultados deste trabalho quantificaram a ação desestabilizante dos tensoativos utilizados, sendo as propriedades interfaciais ótimos parâmetros de identificação da estabilidade de emulsões de petróleo e avaliação da performance de tensoativos adicionados ao petróleo.

Na segunda etapa deste trabalho, foi desenvolvido um tensiômetro não-comercial capaz de determinar as propriedades interfaciais de duas gotas durante a transferência de gás entre elas (fenômeno de *coarsening*) em sistemas gás/líquido contendo tensoativos de distintas características.

Foi verificado que a metodologia desenvolvida foi capaz de investigar tais propriedades, uma vez que foram claramente diferenciadas as propriedades obtidas para distintos tensoativos. Foi realizado também, de forma quantitativa e qualitativa, uma clara relação entre a taxa de transferência do gás com as propriedades viscoelásticas dos sistemas investigados.

Os sistemas contendo tensoativos trímeros, com lenta adsorção/dessorção, produziram taxas de *coarsening* lentas e com maiores valores de módulo total viscoelástico. Assim, a criação de uma interface com características viscoelástica pelos tensoativo trímero foi fundamental para que redução significativa da taxa de *coarsening* em relação a tensoativos mais simples como o TTAB.

Em resumo, este trabalho conseguiu identificar duas informações ainda carentes na literatura. Em relação ao estudo das emulsões, foi observada uma mudança nas características viscoelásticas do filme interfacial quando adicionado o desemulsificante comercial na fase petróleo. Assim, é sugerido que esta nova interface com baixa viscosidade afeta diretamente na diminuição da rigidez interfacial que desestabiliza e facilita a separação entre as fases. Já em respeito às espumas, foi verificada uma relação direta entre o módulo total viscoelástico e a taxa de *coarsening* quando tensoativos de distintas características são adicionados a fase contínua. Cabe ressaltar que a literatura já aborda vários trabalhos que mostram que o módulo total possui uma relação com o retardamento da coalescência das emulsões, mas em relação às espumas não há trabalhos mostrando esta relação entre o módulo total e o comportamento de *coarsening*.

### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AICHELE, C. L.; CHAPMAN, W. G.; RHYNE, L. D.; SUBRAMANI, H. J. Characterization of water-in-crude-oil emulsions in a complex shear field. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 53, p. 190-196, 2014.
- ALEXANDROV, N.; MARINOVA, K. G.; DANOV, K. D.; IVANOV, I. B. Surface dilatational rheology measurements for oil/water systems with viscous oils. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339, p. 545-550, 2009.
- AL-SABAGH, A. M.; NOTAILA, M. N.; EL-HAMID, T. M. A.; Investigation of Kinect and Rheological Properties of the Demulsification Process. *Egyptian Journal of Petroleum*, 22, p. 117-127, 2013.
- ALVES, D. R. A.; CARNEIRO, J. S. A.; OLIVEIRA, I. F.; FAÇANHA JR, F.; SANTOS, A. F.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; FORTUNY, M. Influence of the salinity on the interfacial properties of a Brazilian crude oil-brine systems. *Fuel*, 118, p. 21-26, 2014.
- ARASHIRO, E. Y.; DEMARQUETTE, N. R. Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension between Molten Polymers. *Materials Research*, 2, p. 23-32, 1999.
- ASKE, N.; ORR, R.; SJÖBLOM, J.; KALLEVIK, H.; ØYE, G. Interfacial Properties of Water–Crude Oil Systems Using the Oscillating Pendant Drop. Correlations to Asphaltene Solubility by Near Infrared Spectroscopy. *Journal Of Dispersion Science And Technology*, 25, p. 263-275, 2004.
- BENGOECHEA, C.; ROMERO, A.; AGUILAR, J. M.; CORDOBÉS, F.; GUERRERO, A. Temperature and pH as factors influencing droplet size distribution and linear viscoelasticity of O/W emulsions stabilised by soy and gluten proteins. *Food Hydrocolloids*, 24, p. 783-791, 2010.



- BORGES, B.; RONDÓN, M.; SERENO, S.; ASUAJE, J. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ratio on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 23, p.1568-1574, 2009.
- BOS, M. A.; VLIET, T. Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91, p. 437-471, 2001.
- CANTAT, I.; COHEN-ADDAD, S.; ELIAS, F.; GRANER, F.; HÖHLER, R.; PITOIS, O.; ROUYER, F.; SAINT-JALMES, A. **Foams: Structure and Dynamics**. Volume 1. UK, 2013.
- CHEN, G.; TAO, D. An experimental study of stability of oil-water emulsion. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 499-508, 2004.
- COVIS, R.; DESBRIERES, J.; MARIE, E.; DURAND, A. Dilatational rheology of air/water interfaces covered by noionic amphiphilic polysaccharides. Correlation with stability of oil-in-water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 441, p. 312-318, 2014.
- CUNHA, R. E. P.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Mathematical Modeling of the Destabilization of Crude Oil Emulsions Using Population Balance Equation. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, p. 7094-7103, 2008.
- DANIEL-DAVID, D.; PEZRON, I.; DALMAZZONE, C.; NOÏK, C.; CLAUSSE, D.; KOMUNJER. Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 270-271, p. 257-262, 2005.
- DENKOV, N. D.; Mechanisms of Foam Destruction by Oil-Based Antifoams. *Langmuir*, 20, p. 9463-9505, 2004.
- DICHARRY, C.; ARLA, D.; SINQUIN, A.; GRACIAA, A.; BOURIAT, P. Stability of Water/Crude Oil Emulsions Based on Interfacial Dilatational Rheology, *Journal of Colloid and Interface Science*, 297, p. 785-791, 2006.

- DJUVE, J.; YANG, X.; FJELLANGER, I. J.; SJÖBLOM, J.; PELIZZETTI, E. Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. *Colloid Polym Sci*, 279, p. 232-239, 2001.
- EDWARDS. D.; BRENNER. H.; WASAN. D. **Interfacial transport processes and rheology.** Boston, MA: Butterworth-Heineman; 1991.
- EKOTT, E. J.; AKPABIO, E. J. A Review of Water-in-Crude Oil Emulsion Stability, Destabilization and Interfacial Rheology, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, 5, p.447-452, 2010.
- EOW, J. S.; GHADIRI, M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology. *Chemical Engineering Journal*, 85, p. 357-368, 2002.
- ESPERT, A.; KLITZING, R. V.; POULN, P.; COLIN, A.; ZANA, R.; LANGEVIN. Behavior of Soap Films Stabilized by a Cationic Dimeric Surfactant. *Langmuir*, 14, p. 4251-4260, 1998.
- EVDOKIMOV, I. N.; LOSEV A. P. Microwave treatment of crude oil emulsions: Effects of water content. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 115, p. 24-30, 2014.
- FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. *Colloids and Surfaces A: Eng. Physicochem. Eng. Aspects*, 333, p. 67-81, 2009.
- FORTUNY, M.; LEMOS, R. C. B.; SILVA, E. B.; SANTOS, A.; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation. *Energy Fuels*, 24, p. 4439-4444, 2010.
- FRANSES, E.; BASARAN, O. A.; CHANG, C. H. Techniques To Measure Dynamic Surface Tension. *Colloid & Interface Science*, 1, p. 296-303, 1996.

- FREER, E. M.; WONG, H.; RADKE, C. J. Oscillating drop/bubble tensiometry: effect of viscous forces on the measurement of interfacial tension. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, p. 128-132, 2005.
- FUENTES-PRADO, E. F.; MARTÍNEZ-PADILLA, L. P. Colloidal stability and dilatational rheology at the air-water interface of peptides derived from thermal-acidic treated wheat gluten. *Food Hydrocolloids*, 41, p. 210-218, 2014.
- GEORGIEVA, D.; SCHMITT, V.; LEAL-CALDERON, F.; LANGEVIN, D. On the Possible Role of Surface Elasticity in Emulsion Stability. *Langmuir*, 25, p. 5565-5573, 2009.
- GHANNAM, M. T. Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Investigation. *Petroleum Science and Technology*, 23, p.649-667, 2005.
- GUZMÁN-LUCERO, D.; FLORES, P.; ROJO, T.; MARTÍNEZ-PALOU, R. Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect. *Energy Fuels*, 24, p. 3610-3615, 2010.
- HARTLAND, S.; BHARDWAJ, A. Dynamics of Emulsification and Demulsification of Water in crude Oil Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res*, 33, p. 1271-1279, 1994.
- HEZAVE, A. Z.; DOROSTKAR, S.; AYATOLLAHI, S.; NABIPOUR, M.; HEMMATEENEJAD, B. Investigating the effect of ionic liquid (1-dodecyl-3-methylimidazolium chloride ( $[C_{12}min][Cl]$ )) on the water/oil interfacial tension as a novel surfactant. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 421, p. 63-71, 2013.
- IILDA, P. H.; SCHEER, A. P.; WEINSCHUTZ, R.; DOS SANTOS, M. B. Estudo do efeito da água em emulsões de petróleo. In: *4º PDPETRO*, Campinas, Out. 2007.
- JAVADI, A.; KRÄGEL, J.; MAKIEVSKI, A. V.; KOVALCHUK, V. I.; KOVALCHUK, N. M.; MUCIC, N.; LOGLIO, G.; PANDOLFINI, P.; KARBASCHI, M.; MILLER, R. Fast dynamics interfacial tension measurements and dilatational rheology of interfacial layers by using the capillary pressure technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 407, p. 159-168, 2012.

- KANG, W.; JING, G.; ZHANG, H.; LI, M.; WU, Z. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 272, p. 27-31, 2006.
- KIM, Y. H.; WASAN, D. T. Effect of Demulsifier Partitioning on the Destabilization of Water-in-Oil Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res*, 35, p. 1141-1149, 1996.
- KOKAL, S. Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, *SPE Annual Technical Conference and exhibition*, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 Setembro – 2 Outubro 2002.
- KULISZEWSKA, E.; BRECKER, L. Gemini Surfactants Foam Formation Ability and Foam Stability Depends on Spacer Length. *J Surfact Deterg*, 17, p. 951-957, 2014
- LAREDJ-BOUREZG, F.; CHEVALIER, Y.; BOYRON, O.; BOLZINGER, M. Emulsions stabilized with organic solid particles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 413, p. 252-259, 2012.
- LEMONS, R. C. B.; SILVA, E. B. da; SANTOS, A. dos; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; and FORTUNY, M. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation, *Energy Fuels*, 24 (8), p. 4439–4444, 2010.
- LESER, M. E.; ACQUISTAPACE, S.; CAGNA, A.; MAKIEVSKI, A. V.; MILLER, R. Limits of oscillation frequencies in drop and bubble shape tensiometry. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 261, p.25-28, 2005.
- LI, M.; XU, M.; MA, Y.; WU, Z.; CHRISTY, A. A. Interfacial film properties of asphaltenes and resins. *Fuel*, 81, p.1847-1853, 2002.
- LI, P. X.; DONG, C. C.; THOMAS, R. K.; WANG, Y. L. Adsorption of Gemini Surfactants with Partially Fluorinated Chains at Three Different Surfaces: Neutron Reflectometry Results. *Lagmuir*, 27, p. 656-664, 2011.

- MAIA FILHO, D. C.; RAMALHO, J. B. V. S.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 396, p. 208-212, 2012.
- MENDOZA, A. J.; GUZMÁN, E.; MARTÍNEZ-PEDRERO, F.; RITACCO, H.; RUBIO, R. G.; ORTEGA, F.; STAROV, V. M.; MILLER, R. Particle laden fluid interfaces: Dynamics and interfacial rheology. *Advances in Colloid and Interface Science*, 206, p. 303-319, 2014.
- MEYER, V.; PILLIEZ, J.; HABAS, J-P.; MONTEL, F.; CREUX, P. Rheological Evidence of the Diffusionnal Aggregation of Asphaltenes in Extra-Heavy Crude Oils, *Energy & Fuels*, 22, p. 3154-3159, 2008.
- MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**, 2ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.
- MILLER, R.; LIGGIERI, L. **Interfacial Rheology**. Volume 1. VSP: UK, 2009.
- MILLER, R.; FERRI, J. K.; JAVADI, A.; KRÄGEL, J.; MUCIC, N.; WÜSTNECK, R. Rheology of interfacial layers. *Colloid Polym Sci*, 288, p. 937-950, 2010.
- MORADI, M.; ALVARADO, V.; HUZURBAZAR, S. Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. *Energy & Fuels*, 25, p. 260-268, 2010.
- NEUMANN, A. W.; SAAD, S. M. I., POLICOVA, Z. Design and accuracy of pendant drop methods for surface tension measurement. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, p. 442-452, 2011.
- NOUR, A. H.; PANG, S. F.; OMER, M. S. Demulsification of Water-in-Crude Oil (W/O) Emulsion by using Microwave Radiation. *Journal of Applied Sciences*, 10, p. 2935-2939, 2010.

- ORTIZ, D. P.; BAYDAK, E. N.; YARRANTON, H. W. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, p. 542-555, 2010.
- OSEI-BONSU, K.; SHOKRI, N.; GRASSIA, P. Foam Stability In The Presence And Absence Of Hydrocarbons: From Bubble-To Bulk-Scale. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 481, p. 514-526, 2015.
- PEÑA, A. A.; HIRASAKI, G. J.; MILLER, C. A. Chemically Induced Desestabilization of Water-in-Crude Oil Emulsion. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, p. 1139-1149, 2005.
- PINAZO, A.; PÉREZ, L.; INFANTE, M. R.; FRANSES, E. I. Relation Of Foam Stability To Solution And Surface Properties Of Gemini Surfactants Derived From Arginine. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 189, p. 225-235, 2001.
- PRADILLA, D.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J. Mixed interfaces of asphaltenes and model demulsifiers part I: Adsorption and desorption of single components. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 466, p. 45-56, 2015.
- RAVERA, F.; LOGLIO, G.; KOVALCHUK, V. I. Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, p. 217-228, 2010.
- RIO, E.; DRENCHAN, W.; SALONEN, A.; LANGEVIN, D. Unusually stable liquid foams. *Advances in Colloid and Interface Science*, 205, p. 74-86, 2014.
- SAMS, G. W.; ZAOUK, M. Emulsion Resolution in Eletrostatic Process. *Energy & Fuels*, 14, p. 31-37, 2000.
- SALAGER, J. L.; RONDÓN, M.; BOURIAT, P.; LACHAISE, J. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 20, p. 1600-1604, 2006.

- SALONEN, A.; IN, M.; EMILE, J.; SAINT-JAMES, A. Solutions Of Surfactant Oligomers: A Model System For Tuning Foam Stability By The Surfactant Structure. *Soft Matter*, 6, p. 2271-2281, 2010.
- SALONEN, A.; GAY, C.; MAESTRO, A.; DRENCKHAM, W.; RIO, E. Arresting Bubble coarsening: A two-bubble experiment to investigate grain growth in the presence of surface elasticity. *Europhysics Letters*, 116, p. 1-7, 2017.
- SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications.** Weinheim: Wiley VCH, 2005.
- SCHUTZ, F.; MASSUQUETTI, A.; ALVES, T, W. Demanda e oferta energética: uma perspectiva mundial e nacional para o etanol. *Revista do Centro de Ciências Naturais e Exatas – UFSM*, 16, p. 3167-3186, 2013.
- SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p. 399-473, 2003.
- SJÖBLOM, J.; HEMMINGSEN, P. V.; SILSET, A.; HANNISDAL, A. Emulsions of Heavt Crude Oils. I: Influence of Viscosity, Temperature, and Dilution, *Journal of Dispersion Science and Tecnology*, 26, p. 615-627, 2005.
- SILVA, E. B.; SANTOS, D.; ALVES, D. R. M.; BARBOSA, M. S.; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; FRANCESCHI, E.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M. Demulsification of Heavy Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids. *Energy Fuels*, 27, p. 6311-6315, 2013.
- SMITH, K.; BURBUDGE, A.; APPERLEY, D.; HODGKINSON, P.; MARKWELL, F, A.; TOPGAARD, D.; HUGHES, E. Stray-field NMR diffusion q-space diffraction imaging of monodisperse coarsening foams. *Journal of Colloid and Interface Science*, 476, p. 20-28, 2016.

- SULLIVAN, A. P.; KILLPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, p. 3389-3404, 2002.
- STEFFE, J. F. Rheological Methods in Food Process Engineering. USA: Freeman Press. 1996.
- SZUKOWSKI, M. D.; YARRANTON, H. W.; Rheology of Asphaltene-Toluene/Water Interfaces. *Langmuir*, 21, p. 11651-11658, 2005.
- VERRUTO, V. J.; LE, K. R.; KILPATRICK, P. K. Adsorption and Molecular Rearrangement of Amphoteric Species at Oil-Water Interfaces. *J. Phys. Chem. B*, 113, p. 13788-13799, 2009.
- VÉZY, C.; HERMANSON, K. D.; SCHEIBEL, T.; BAUSCH, A. R. Interfacial rheological properties of recombinant spider-silk proteins. *Biointer phases*, 4, p. 43-46, 2009.
- VOLD, R. D.; MITTAL, K. L. Effect of Temperature on the Stability of Nujol-Water Emulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 42, p. 436-440, 1972.
- WANG, W.; LI, K.; WANG, P.; HAO, S.; GONG, J. Effect of interfacial dilatational rheology on the breakage of dispersed droplets in a dilute oil-water emulsion. *Colloids and Surfaces*, 441, p. 43-50, 2014.
- WANTKE, K. D.; FRUHNER, H.; ÖRTEGREN, J. Surface dilatational properties of mixed sodium dodecyl sulfate/dodecanol solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 221, p.185-195, 2003.
- XU, Y.; WU, J.; TADEUSZ, D.; HAMZA, H. Optimizing the Polyethylene Oxide and Polypropylene Oxide Contents in Diethylenetriamine-Based Surfactants for Destabilization of a Water-in-Oil Emulsion. *Energy & Fuels*, 19, p. 916-921, 2005.
- YANG, X.; VERRUTO, V. J.; KILLPATRICK. Dynamic Asphaltene-Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oils. *Energy & Fuels*, 21, p. 1343-1349, 2007.



YARRANTON, H. W.; SZTUKOWSKI, D. M.; URRUTIA, P. Effect of interfacial rheology model emulsion coalescence I. Interfacial rheology. *Journal of Colloid and Interface Science*, 310, p. 246-252, 2007.

YARRANTON, H. W.; ORTIZ, D. P.; BAYDAK, E. N. Effect of surfactants on interfacial films and stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 351, p. 542-555, 2010.

ZANA, R. Dimeric and oligomeric surfactants. Behavior at interfaces and in aqueous solution: a review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 97, p. 205-253, 2002.

ZAOUK, M.; SAMS, G. W. Emulsion Resolution in Electrostatic Processes. *Energy & Fuels*, 14, p. 131-37, 2010.