

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

REOLOGIA DE PETRÓLEOS E SUAS EMULSÕES DO TIPO A/O

Autor: Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira

Orientadores: Prof. Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.

Prof^ª. Montserrat Fortuny Heredia, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

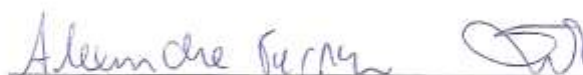
ABRIL DE 2010

**REOLOGIA DE PETRÓLEOS E SUAS EMULSÕES DO TIPO
ÁGUA/ÓLEO**

Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira

**DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM ENGENHARIA DE PROCESSOS**

Aprovada por:



Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.



Montserrat Fortuny Heredia, D.Sc.



Elton Franceschi, Dr.



Márcio Nele de Souza, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

ABRIL DE 2010

FICHA CATALOGRÁFICA

O48b Oliveira, Cesar Bündchen Zaccaro de
Reologia de petróleo e suas emulsões do tipo a/o / Cesar Bündchen
Zaccaro de Oliveira; orientação [de] Alexandre Ferreira Santos,
Montserrat Fortuny Heredia. – Aracaju: 2010.
130 f. : il.

Inclui bibliografias
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade
Tiradentes (UNIT).

1. Reologia. 2. Emulsões. 3. Processamento primário I. Santos,
Alexandre Ferreira (orient.). II Heredia, Montserrat Fortuny (orient.).
III. Universidade Tiradentes (UNIT). VI. Título.

CDU: 665.6/.7

DEDICATÓRIA

*Dedico esta dissertação para meus queridos Pais Antônio Carlos e Clari,
Para meus Avós paternos Antônio Alves e Rosa Aparecida (in memorian),
Para meus Avós Maternos Oscar (in memorian) e Dalira Bündchen,
Para meus eternos e amados irmãos Tales e Taís,
Para minha adorada e linda esposa Fabiana,
Para a minha amada filha Isabella,
E para meu enteado Gabriel.*

AGRADECIMENTOS

Aos meus orientadores Alexandre e Montserrat pelo apoio e incentivo durante todos estes anos de orientação e, principalmente pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho.

A Daniella Rocha por ter me apresentado o mundo da pesquisa ainda durante os primeiros anos da graduação.

Ao Professor e amigo André Ramos que sempre depositou confiança em mim

Ao corpo docente do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes.

Aos amigos de graduação e mestrado Gustavo Brito, Márcio Zago e Carlos Eduardo.

Aos amigos de pós-graduação que acompanharam os momentos de ansiedade, angústia e alegria durante as etapas do mestrado, Anderson Alles, Diego, Elisângela, Jackeline e Marluce.

Aos alunos de Islânia Lima e Lexsandro Caldas que me acompanharam durante a execução dos ensaios experimentais, muito obrigado.

Aos colegas do NUESC que além de trabalhar juntos trouxeram bons momentos de descontração em diversos momentos.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

Aos diretores e funcionários do ITP.

À PETROBRÁS S/A.

À Universidade Tiradentes – UNIT.

E ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa – ITP.

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

REOLOGIA DE PETRÓLEOS E SUAS EMULSÕES DO TIPO A/O

Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira

Em função das características do reservatório e dos métodos de recuperação empregados, a produção de petróleo ocorre acompanhada de teores variáveis de água, que propicia a formação de emulsões estáveis ao longo do caminho entre o reservatório e as instalações de superfície. A presença de tensoativos naturais (resinas, asfaltenos, etc), bem como a composição química da fase óleo estão entre os principais fatores determinantes da estabilidade e comportamento reológico das emulsões. Em muitos casos, estabilidade da emulsão e comportamento reológico estão interligados, pois a coalescência depende das propriedades reológicas do meio contínuo da interface, bem como do tamanho e da concentração dos sólidos e moléculas na interface ou próxima a interface. O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito de um conjunto de variáveis no comportamento reológico de emulsões de petróleo, incluindo diâmetro médio de gota, salinidade, pH e teor de água. Para tanto, foram sintetizadas emulsões A/O a partir de três petróleos distintos, sendo um petróleo leve e dois petróleos pesados, com teor de água variando entre 10-65%. Foram realizados ensaios de reologia estacionária e oscilatória para levantamento de perfis de viscosidade, módulos elástico e viscoso para os diferentes casos, permitindo classificar as amostras quanto ao comportamento viscoelástico. Modelos teóricos e semi-empíricos disponíveis na literatura foram utilizados com sucesso no ajuste dos dados reológicos, permitindo uma melhor compreensão das interações existentes entre os constituintes das amostras ao nível coloidal.

Palavras-chave: Reologia; emulsões; processamento primário.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

RHEOLOGY OF PETROLEUMS AND THEIR W/O EMULSIONS

Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira

Depending on the characteristics of the reservoir and the recovery methods employed, the production of crude oil is accompanied by variable contents of water which allows the formation of stable emulsions along the pipeline between the reservoir and surface facilities. The presence of natural surfactants (resins, asphaltenes, etc.) as well as the chemical composition of oil phase are among the main factors determining the stability and rheological behavior of emulsions. In many cases, emulsion stability and rheological behavior are interconnected, because the coalescence depends on the rheological properties of the bulk and interface as well as the size and concentration of solids and molecules in the interface or near the interface. The aim of this study is to evaluate the effect of a set of variables on the rheological behavior of water-in-crude oil emulsions, including an average diameter of droplet, salinity, pH and water content. To accomplish this, W/O emulsions were synthesized from three different crude oils, with a light crude oil and two heavy crude oils, and water content ranging between 10-65%. Tests including the rotational and oscillatory rheology for assessment of profiles of viscosity, elastic and viscous moduli for the different cases are used to classify samples on the viscoelastic behavior. Semi-theoretical models and available empirical literature models have been successfully used to fit the rheological data, enabling a better understanding of the interactions between the constituents of the samples at a colloidal level.

Keywords: Rheology, emulsions, primary processing.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	16
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	<i>Emulsão.....</i>	<i>19</i>
2.1.1	<i>Tipos de Emulsões.....</i>	<i>19</i>
2.1.2	<i>Estabilização das Emulsões.....</i>	<i>20</i>
2.1.2.1	Mecanismos envolvidos na estabilização das emulsões	21
2.1.2.2	Repulsão Eletrostática.....	22
2.1.2.3	Repulsão Estérica	22
2.1.2.4	Efeito Gibbs-Marangoni	22
2.2	<i>Reologia.....</i>	<i>23</i>
2.2.1	<i>Fluxo com cisalhamento constante</i>	<i>25</i>
2.2.2	<i>Comportamento Reológico do Fluido Dependente do Tempo</i>	<i>27</i>
2.2.3	<i>Comportamento Elástico, Viscoso e Viscoelástico.....</i>	<i>27</i>
2.2.4	<i>Ensaio Transientes</i>	<i>29</i>
2.2.5	<i>Ensaio Dinâmicos</i>	<i>30</i>
2.3	<i>Reologia Aplicada a Petróleos e Emulsões</i>	<i>32</i>
2.3.1	<i>Efeito da Temperatura na viscosidade de petróleo.....</i>	<i>34</i>
2.3.2	<i>Efeito da fração volumétrica da fase dispersa na viscosidade de emulsões.....</i>	<i>35</i>
2.3.3	<i>Influência do Tamanho das Gotas</i>	<i>39</i>
2.3.4	<i>Influência da composição da fase aquosa.....</i>	<i>40</i>
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	45
3.1	<i>Caracterização dos petróleos</i>	<i>45</i>
3.1.1	<i>Análise de SARA.....</i>	<i>46</i>
3.1.2	<i>Determinação da densidade de petróleos.....</i>	<i>46</i>
3.1.3	<i>Determinação do Teor de Água.....</i>	<i>47</i>
3.2	<i>Preparação das Emulsões.....</i>	<i>48</i>
3.3	<i>Caracterização das Emulsões</i>	<i>51</i>
3.3.1	<i>Distribuição do Tamanho de Gotas</i>	<i>51</i>
3.4	<i>Caracterização Reológica de Petróleos</i>	<i>52</i>
3.4.1	<i>Caracterização Estacionária</i>	<i>52</i>
3.4.2	<i>Caracterização Transiente</i>	<i>56</i>
3.5	<i>Caracterização Reológica de Emulsões.....</i>	<i>57</i>
3.5.1	<i>Caracterização Estacionária</i>	<i>57</i>
3.5.2	<i>Caracterização Transiente</i>	<i>58</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
4.1	<i>Caracterização dos petróleos</i>	<i>60</i>
4.2	<i>Reologia de petróleos</i>	<i>62</i>
4.2.1	<i>Ensaio Estacionários.....</i>	<i>62</i>
4.2.1.1	<i>Petróleo P1.....</i>	<i>62</i>
4.2.1.2	<i>Petróleo P2.....</i>	<i>66</i>
4.2.1.3	<i>Petróleo P3.....</i>	<i>68</i>
4.2.2	<i>Ensaio Transientes</i>	<i>71</i>

4.2.2.1	Petróleo P1.....	71
4.2.2.2	Petróleo P2.....	76
4.2.2.3	Petróleo P3.....	79
4.3	<i>Comparação das geometrias empregadas na caracterização de petróleos</i>	81
4.4	<i>Caracterização das Emulsões de petróleos</i>	84
4.4.1	<i>Distribuição do tamanho de gotas e teor de água da fase dispersa</i>	84
4.5	<i>Ensaio Estacionários de Emulsões de Petróleos</i>	88
4.5.1	<i>Petróleo P1</i>	88
4.5.2	<i>Petróleo P2</i>	92
4.5.3	<i>Petróleo P3</i>	96
4.6	<i>Ensaio Transientes de Emulsões de Petróleos</i>	100
4.6.1	<i>Petróleo P1</i>	100
4.6.1.1	Efeito da distribuição do tamanho de gotas.....	104
4.6.1.2	Efeito do pH.....	105
4.6.1.3	Efeito da concentração de sal	107
4.6.2	<i>Petróleo P2</i>	108
4.6.2.1	Efeito da distribuição do tamanho de gotas.....	112
4.6.2.2	Efeito do pH.....	113
4.6.2.3	Efeito da concentração de sal	114
4.6.3	<i>Petróleo P3</i>	115
5	CONCLUSÕES	121
6	REFERÊNCIAS	123
7	ANEXO I	130

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: TIPOS DE EMULSÕES EM UM SISTEMA ÁGUA E ÓLEO (ADAPTADO DE MELO, 2008).....	20
FIGURA 2: EFEITO DE GIBBS-MARANGONI (ADAPTADO DE COUTINHO, 2005)	23
FIGURA 3: DIAGRAMA DO ESCOAMENTO DE UM FLUIDO ENTRE DUAS PLACAS PLANAS.	24
FIGURA 4: CURVA DE TENSÃO VS TAXA DE DEFORMAÇÃO PARA DIFERENTES TIPOS DE ESCOAMENTO: A) NEWTONIANO; B) DILATANTE; C) PSEUDOPLÁSTICO; D) PLÁSTICO DE BINGHAM (ADAPTADO DE FOX, 2001).....	26
FIGURA 5: COMPORTAMENTO DE UM FLUIDO APÓS A APLICAÇÃO DE UMA TENSÃO CISALHANTE. (A) CONFORMAÇÃO ORIGINAL, (B) ALINHAMENTO/ESTIRAMENTO, (D) DEFORMAÇÃO E (E) DESAGREGAÇÃO (ADAPTADO SCRHAMM, 2006).	27
FIGURA 6: ANÁLOGOS MECÂNICOS DE UM SÓLIDO IDEAL (MOLA) E UM LÍQUIDO NEWTONIANO (AMORTECEDOR).....	29
FIGURA 7: MODELO DE MAXWELL PARA REPRESENTAÇÃO DE MATERIAIS VISCOELÁSTICOS. OS SUB-ÍNDICES m E a REPRESENTAM RESPECTIVAMENTE OS ELEMENTOS MOLA E AMORTECEDOR	30
FIGURA 8: MODELO DE KELVIN-VOIGT PARA REPRESENTAÇÃO DE MATERIAIS VISCOELÁSTICOS. OS SUB-ÍNDICES m E a REPRESENTAM RESPECTIVAMENTE OS ELEMENTOS MOLA E AMORTECEDOR.	30
FIGURA 9: TIPOS DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS. (A) MONODISPERSA, (B) POLIDISPERSA.	40
FIGURA 10: TITULADOR POTENCIOMÉTRICO - MODELO TITRANDO 836 (METROHM).	47
FIGURA 11: ULTRA TURRAX MODELO T25 BASIC (IKA).	48
FIGURA 12: ANALISADOR DA DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS VIA DIFRAÇÃO A LASER.	52
FIGURA 13: REÔMETRO PHYSICA MCR 301 DA ANTON PAAR E GEOMETRIAS DISPONÍVEIS: CC (CILINDRO COAXIAL), PP (PLACA-PLACA) E PP /S (PLACA-PLACA ÁSPERA). OS NUMERAIS QUE SEGUEM OS PREFIXOS INDICAM O DIÂMETRO (MM) DE CADA GEOMETRIA.	53
FIGURA 14: ESQUEMA DA GEOMETRIA CILINDRO COAXIAL.	54
FIGURA 15: DENSIDADE DOS PETRÓLEOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA.	62
FIGURA 16: CURVA DE TENSÃO APLICADA VS TAXA DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O PETRÓLEO P1. GEOMETRIA EMPREGADA: CILINDRO COAXIAL CC27.	63
FIGURA 17: CURVAS DE VISCOSIDADE VS TAXA DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O PETRÓLEO P1. GEOMETRIA EMPREGADA: CILINDRO COAXIAL CC27.	63
FIGURA 18: VISCOSIDADE CINEMÁTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE PARA O PETRÓLEO P1 E TAXA DE CISALHAMENTO DE 10 s^{-1} E DETERMINADA A PARTIR DOS 5 MODELOS.	65
FIGURA 19: CURVAS DE TENSÃO APLICADA VS TAXA DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O PETRÓLEO P2. GEOMETRIA EMPREGADA: CILINDRO COAXIAL CC17.....	66
FIGURA 20: CURVAS DE VISCOSIDADE VS TAXA DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O PETRÓLEO P2. GEOMETRIA EMPREGADA: CILINDRO COAXIAL CC17.....	67
FIGURA 21: VISCOSIDADE CINEMÁTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE PARA O PETRÓLEO P2 E TAXA DE CISALHAMENTO DE 10 s^{-1} E DETERMINADA A PARTIR DOS 5 MODELOS. ...	68

FIGURA 22: CURVAS DE TENSÃO APLICADA VS TAXA DE CISLHAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O PETRÓLEO P3.	69
FIGURA 23: CURVAS DE VISCOSIDADE VS TAXA DE CISLHAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O PETRÓLEO P2. GEOMETRIA EMPREGADA: CILINDRO COAXIAL CC17.....	69
FIGURA 24: VISCOSIDADE CINEMÁTICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE PARA O PETRÓLEO P3 E TAXA DE CISLHAMENTO DE 10 s^{-1} E DETERMINADA A PARTIR DOS 5 MODELOS	70
FIGURA 25: VALORES DE VISCOSIDADE DINÂMICA À TAXA DE CISLHAMENTO DE 10 s^{-1} EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA OS TRÊS PETRÓLEOS.	71
FIGURA 26: VALORES DE G'' E η' EM FUNÇÃO DA AMPLITUDE DA TENSÃO DE CISLHAMENTO EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DA TENSÃO COM $\Omega = 2\pi \text{ RAD. S}^{-1}$ E $T=30^\circ\text{C}$	72
FIGURA 27: VALORES DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISLHAMENTO APLICADA PARA O ENSAIO ESTACIONÁRIO E O ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DA TENSÃO DE CISLHAMENTO.	73
FIGURA 28: VALORES DE G'' E H' EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE FREQUÊNCIA COM $\tau=1 \text{ PA}$ E $T=30^\circ\text{C}$ (DUPLICATA).	74
FIGURA 29: VALORES DE G'' E H' EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE FREQUÊNCIA COM $\tau=0,1 \text{ PA}$ E $T=30^\circ\text{C}$ (DUPLICATA).	74
FIGURA 30: VALORES DE G' , G'' E η' EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE FREQUÊNCIA COM $\tau=0,01 \text{ PA}$ E $T=30^\circ\text{C}$ (DUPLICATA): PETRÓLEO P1.	75
FIGURA 31: VALORES DE G' , G'' E η' EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO TRANSIENTE COM $\tau=0,1 \text{ PA}$, $\Omega = 2\pi \text{ RAD. S}^{-1}$ E $T=30^\circ\text{C}$: PETRÓLEO P1.	76
FIGURA 32: VALORES DE G' , G'' E H' EM FUNÇÃO DA AMPLITUDE DA TENSÃO DE CISLHAMENTO EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE TENSÃO COM $\Omega = 2\pi \text{ RAD. S}^{-1}$ E 30°C (DUPLICATA): PETRÓLEO P2.	77
FIGURA 33: VALORES DE VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE CISLHAMENTO APLICADA PARA O TESTE DE FLUXO ESTACIONÁRIO E O TESTE TRANSIENTE DE VARREDURA DA TENSÃO DE CISLHAMENTO: PETRÓLEO P2.	77
FIGURA 34: VALORES DE G' E G'' EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE FREQUÊNCIA COM $\tau=10 \text{ PA}$ E $T=30^\circ\text{C}$ (DUPLICATA). PETRÓLEO P2.	78
FIGURA 35: VALORES DE G' E G'' EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO TRANSIENTE COM $\tau=0,1 \text{ PA}$, $\Omega = 2\pi \text{ RAD. S}^{-1}$ E $T=30^\circ\text{C}$. PETRÓLEO P2.	79
FIGURA 36: VALORES DE G' , G'' E H' EM FUNÇÃO DA AMPLITUDE DA TENSÃO DE CISLHAMENTO EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE TENSÃO COM $\Omega = 2\pi \text{ RAD. S}^{-1}$ E 30°C (DUPLICATA): PETRÓLEO P3.	80
FIGURA 37: VALORES DE G' E G'' EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE FREQUÊNCIA COM $\tau=10 \text{ PA}$ E $T=30^\circ\text{C}$ (DUPLICATA): PETRÓLEO P3.	80
FIGURA 38: VALORES DE G' E G'' EM FUNÇÃO DO TEMPO PARA O ENSAIO TRANSIENTE COM $\tau=0,1 \text{ PA}$, $\Omega = 2\pi \text{ RAD. S}^{-1}$ E $T=30^\circ\text{C}$	81
FIGURA 39: VISCOSIDADE VS. TAXA DE CISLHAMENTO APLICADA COM DIFERENTES GEOMETRIAS: PLACA-PLACA LISA, ÁSPERA E CILINDRO COAXIAL. A) PETRÓLEO P2, B) PETRÓLEO P3.	82
FIGURA 40: VALORES DE G' E G'' EM FUNÇÃO DAS GEOMETRIAS CILINDRO COAXIAL E PLACA-PLACA LISA EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE TENSÃO COM $\Omega = 2\pi \text{ RAD. S}^{-1}$ E 30°C . A) PETRÓLEO P2, B) PETRÓLEO P3.	83

FIGURA 41: EVOLUÇÃO DE G' E G'' EM FUNÇÃO DAS GEOMETRIAS CILINDRO COAXIAL, PLACA-PLACA LISA E PLACA-PLACA ÁSPERA EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE FREQUÊNCIA COM $T = 1\text{Pa}$ E $T = 300\text{C}$: ANÁLISE COMPARATIVA DAS GEOMETRIAS PARA O CASO P2.	83
FIGURA 42: EVOLUÇÃO DE G' E G'' EM FUNÇÃO DAS GEOMETRIAS CILINDRO COAXIAL, PLACA-PLACA LISA E PLACA-PLACA ÁSPERA EM ENSAIO TRANSIENTE DE VARREDURA DE FREQUÊNCIA COM $T = 1\text{Pa}$ E $T = 300\text{C}$: PETRÓLEO P3.	84
FIGURA 43: CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS PARA EMULSÕES COM TEORES DE ÁGUA VARIANDO ENTRE 10% E 60% COM MESMA COMPOSIÇÃO DA FASE AQUOSA ($\text{NaCl}=50\text{ g/L}$ E $\text{pH}=6$). A) PETRÓLEO P1; B) PETRÓLEO P2.	87
FIGURA 44: EFEITO DOS ENSAIOS REOLÓGICOS NA DTG DAS EMULSÕES COM FASE AQUOSA CONTENDO $\text{NaCl}=50\text{ g/L}$ E $\text{pH}=6$. A) PETRÓLEO P1 E $\text{TA}=30\%$; B) PETRÓLEO P1 E $\text{TA}=60\%$; C) PETRÓLEO P2 E $\text{TA}=30\%$; D) PETRÓLEO P2 E $\text{TA}=50\%$	88
FIGURA 45: CURVAS DE TENSÃO APLICADA VS TAXA DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA PARA EMULSÕES COM O PETRÓLEO P1 EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA.	89
FIGURA 46: CURVAS DE VISCOSIDADE VS TAXA DE CISALHAMENTO PARA EMULSÕES COM PETRÓLEO P1 A DISTINTOS TEORES DE ÁGUA.	89
FIGURA 47: EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DA FASE DISPERSA À TAXA DE CISALHAMENTO DE 10 s^{-1} E TEMPERATURA DE $30\text{ }^\circ\text{C}$ PARA EMULSÕES CONTENDO O PETRÓLEO P1.	90
FIGURA 48: VISCOSIDADE RELATIVA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE E CORRELACIONA COM 4 DIFERENTES MODELOS UTILIZANDO EMULSÕES COM O PETRÓLEO P1.	92
FIGURA 49: CURVAS DE TENSÃO APLICADA VS TAXA DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA PARA EMULSÕES COM O PETRÓLEO P2 EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA.	93
FIGURA 50: CURVAS DE VISCOSIDADE VS TAXA DE CISALHAMENTO PARA EMULSÕES COM PETRÓLEO P2 A DISTINTOS TEORES DE ÁGUA.	93
FIGURA 51: EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DA FASE DISPERSA À TAXA DE CISALHAMENTO DE 10 s^{-1} E TEMPERATURA DE $30\text{ }^\circ\text{C}$ PARA EMULSÕES CONTENDO O PETRÓLEO P2.	94
FIGURA 52: VISCOSIDADE RELATIVA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE A PARTIR DOS 4 MODELOS UTILIZANDO EMULSÕES COM O PETRÓLEO P2.	95
FIGURA 53: CURVAS DE TENSÃO APLICADA VS TAXA DE CISALHAMENTO EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA EMULSÕES COM O PETRÓLEO P3 EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA.	96
FIGURA 54: CURVAS DE VISCOSIDADE VS TAXA DE CISALHAMENTO PARA EMULSÕES COM PETRÓLEO P3 A DISTINTOS TEORES DE ÁGUA.	97
FIGURA 55: EVOLUÇÃO DA VISCOSIDADE DINÂMICA EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DA FASE DISPERSA À TAXA DE CISALHAMENTO DE 10 s^{-1} E TEMPERATURA DE $30\text{ }^\circ\text{C}$ PARA EMULSÕES CONTENDO O PETRÓLEO P3.	97
FIGURA 56: VISCOSIDADE RELATIVA OBTIDA EXPERIMENTALMENTE A PARTIR DOS 4 MODELOS UTILIZANDO EMULSÕES COM O PETRÓLEO.	99
FIGURA 57: MÓDULO ELÁSTICO E MÓDULO VISCOSO EM FUNÇÃO DA TENSÃO CISALHANTE APLICADA PARA EMULSÕES DO PETRÓLEO P1 EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA.	101
FIGURA 58: PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DA EMULSÃO COM P1 A $T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $\text{TA}=20\%$ E $D(0,5)=2\text{ }\mu\text{m}$	102

FIGURA 59: MÓDULO VISCOSO DAS EMULSÕES COM O PETRÓLEO P1 COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 65% E MESMA CONCENTRAÇÃO DA FASE AQUOSA ($[NaCl]=50 \text{ g.L}^{-1}$ E PH 6) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.	103
FIGURA 60: MÓDULO ELÁSTICO DAS EMULSÕES COM O PETRÓLEO P1 COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 65% E MESMA CONCENTRAÇÃO DA FASE AQUOSA ($[NaCl]=50 \text{ g.L}^{-1}$ E PH 6) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.	103
FIGURA 61: DADOS EXPERIMENTAIS E ESTIMAÇÃO DO MODELO DE POTÊNCIA DOS MÓDULOS VISCOSO (■) E ELÁSTICO (◆) DE EMULSÕES COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 65% À FREQUÊNCIA ANGULAR DE 2,46 RAD. S ⁻¹ .	104
FIGURA 62: DADOS EXPERIMENTAIS E ESTIMAÇÃO DO MODELO DE POTÊNCIA DOS MÓDULOS VISCOSO (■) E ELÁSTICO (◆) DE EMULSÕES COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 65% À FREQUÊNCIA ANGULAR DE 103 RAD. S ⁻¹ .	104
FIGURA 63: PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS COMO FUNÇÃO DA DTG. A) TA = 50%. B) TA = 65%.	105
FIGURA 64: CURVAS DE G' E G'' COMO FUNÇÃO DO PH PARA EMULSÕES COM TA=50%. A) NaCl=50 g.L ⁻¹ , B) NaCl = 0 g.L ⁻¹ .	106
FIGURA 65: CURVAS DE G' E G'' PARA EMULSÕES COMO FUNÇÃO DO TEOR DE SAL DA FASE AQUOSA. A) G' , TA=30%, B) G'' , TA=30%, C) G' , TA=65%; D) G'' , TA=65%.	108
FIGURA 66: MÓDULO ELÁSTICO E MÓDULO VISCOSO EM FUNÇÃO DA TENSÃO CISALHANTE APLICADA PARA EMULSÕES DO PETRÓLEO P2 EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA.	109
FIGURA 67: PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DA EMULSÃO COM P2 A T=30°C, TA=20% E D(0,5)=2µm.	110
FIGURA 68: MÓDULO VISCOSO DAS EMULSÕES COM O PETRÓLEO P2 COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 65% E MESMA CONCENTRAÇÃO DA FASE AQUOSA ($[NaCl]=50 \text{ g.L}^{-1}$ E PH 6) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.	111
FIGURA 69: MÓDULO ELÁSTICO DAS EMULSÕES COM O PETRÓLEO P2 COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 60% E MESMA CONCENTRAÇÃO DA FASE AQUOSA ($[NaCl]=50 \text{ g.L}^{-1}$ E PH 6) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.	111
FIGURA 70: DADOS EXPERIMENTAIS E ESTIMAÇÃO DO MODELO DE POTÊNCIA DOS MÓDULOS VISCOSO (■) E ELÁSTICO(◆) DE EMULSÕES COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 60% À FREQUÊNCIA ANGULAR DE 2,46 RAD. S ⁻¹ .	112
FIGURA 71: DADOS EXPERIMENTAIS E ESTIMAÇÃO DO MODELO DE POTÊNCIA DOS MÓDULOS MÓDULOS VISCOSO (■) E ELÁSTICO(◆) DE EMULSÕES COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 60% À FREQUÊNCIA ANGULAR DE 103 RAD. S ⁻¹ .	112
FIGURA 72: PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS COMO FUNÇÃO DA DTG A) 50%; B) 60%.	113
FIGURA 73: CURVAS DE G' E G'' COMO FUNÇÃO DO PH PARA EMULSÕES COM TA=50%. A) NaCl= 0 g.L ⁻¹ , B) NaCl = 50 g.L ⁻¹ .	114
FIGURA 74: CURVAS DE G' E G'' PARA EMULSÕES COMO FUNÇÃO DO TEOR DE SAL DA FASE AQUOSA: A) G' , 50%; B) G'' , 50%; C) G' , 60%; D) G'' , 60%.	115
FIGURA 75: MÓDULO ELÁSTICO E MÓDULO VISCOSO EM FUNÇÃO DA TENSÃO CISALHANTE APLICADA PARA EMULSÕES DO PETRÓLEO P3 EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA.	116
FIGURA 76: PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS DA EMULSÃO COM P3 A T=30°C, TA=20% E D(0,5)=2µm.	117

FIGURA 77: MÓDULO VISCOSO DAS EMULSÕES COM O PETRÓLEO P3 COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 55% E MESMA CONCENTRAÇÃO DA FASE AQUOSA ([NaCl]=50 g.L ⁻¹ E PH 6) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.....	117
FIGURA 78: MÓDULO ELÁSTICO DAS EMULSÕES COM O PETRÓLEO P3 COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 55% E MESMA CONCENTRAÇÃO DA FASE AQUOSA ([NaCl]=50 g.L ⁻¹ E PH 6) EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA.	118
FIGURA 79: DADOS EXPERIMENTAIS E ESTIMAÇÃO DO MODELO DE POTÊNCIA DOS MÓDULOS VISCOSO (■) E ELÁSTICO (◆) DE EMULSÕES COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 55% À FREQUÊNCIA ANGULAR DE 2,46 RAD. S ⁻¹	119
FIGURA 80: DADOS EXPERIMENTAIS E ESTIMAÇÃO DO MODELO DE POTÊNCIA DOS MÓDULOS VISCOSO (■) E ELÁSTICO(◆) DE EMULSÕES COM TEOR DE ÁGUA VARIANDO DE 10 A 55% À FREQUÊNCIA ANGULAR DE 103 rad. s ⁻¹	119
FIGURA 81: EVOLUÇÃO DE G' EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DA FASE DISPERSA PARA EMULSÕES SINTETIZADAS A PARTIR DOS PETRÓLEOS P1, P2 E P3.	120
FIGURA 82: EVOLUÇÃO DE G'' EM FUNÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DA FASE DISPERSA PARA EMULSÕES SINTETIZADAS A PARTIR DOS PETRÓLEOS P1, P2 E P3.	120

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE PETRÓLEO.....	45
TABELA 2: FREQUÊNCIA ROTACIONAL DO HOMOGENEIZADOR ULTRA-TURRAX.	49
TABELA 3: PLANEJAMENTO DE PROPRIEDADES DAS EMULSÕES SINTETIZADAS.	50
TABELA 4: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE FLUÊNCIA.	55
TABELA 5: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE VARREDURA DE TENSÃO	56
TABELA 6: ESPECIFICAÇÕES DAS GEOMETRIAS UTILIZADAS NO ESTUDO COMPARATIVO	57
TABELA 7: COMPOSIÇÃO DOS PETRÓLEOS ATRAVÉS DE ANÁLISE DE SARA PARA OS TRÊS PETRÓLEOS.	60
TABELA 8: PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DOS TRÊS PETRÓLEOS	61
TABELA 9: PARÂMETROS E COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO PARA AS DENSIDADES DOS PETRÓLEOS BASEADOS NA EQUAÇÃO $\rho = a + T * b$, ONDE ρ REPRESENTA A DENSIDADE E T A TEMPERATURA EM °C. 62	
TABELA 10: PARÂMETROS ESTIMADOS E ERRO DE PREDIÇÃO DOS MODELOS PARA DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O PETRÓLEO P1	65
TABELA 11: PARÂMETROS ESTIMADOS E ERRO DE PREDIÇÃO DOS MODELOS PARA DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O PETRÓLEO P2.	68
TABELA 12: PARÂMETROS ESTIMADOS E ERRO DE PREDIÇÃO DOS MODELOS PARA DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA PARA O PETRÓLEO P3	70
TABELA 13: PROPRIEDADES INICIAIS DAS EMULSÕES COM O PETRÓLEO P1.....	85
TABELA 14: PROPRIEDADES INICIAIS DAS EMULSÕES COM O PETRÓLEO P2	85
TABELA 15: PROPRIEDADES INICIAIS DAS EMULSÕES COM O PETRÓLEO P3 E DAS EMULSÕES COM DISTINTOS DTG.....	86
TABELA 16: PARÂMETROS ESTIMADOS E ERRO DE PREDIÇÃO DOS DISTINTOS MODELOS PARA EMULSÕES COM O PETRÓLEO P1.	91
TABELA 17: PARÂMETROS ESTIMADOS E ERRO DE PREDIÇÃO DOS DISTINTOS MODELOS PARA EMULSÕES COM O PETRÓLEO P2.	94
TABELA 18: PARÂMETROS ESTIMADOS E ERRO DE PREDIÇÃO DOS DISTINTOS MODELOS PARA EMULSÕES COM O PETRÓLEO P3.	98

INTRODUÇÃO

O aumento na demanda por petróleo nas últimas décadas juntamente com a incidência de petróleos cada vez mais pesados nos campos em todo o mundo e especialmente no Brasil apontam para a necessidade de exploração destas jazidas e do desenvolvimento de novas tecnologias para o adequado processamento destes petróleos. Apesar das descobertas recentes de elevados volumes de petróleos leves na camada Pré-sal na costa brasileira, os volumes de petróleos pesados representam um importante percentual das reservas nacionais. Entretanto, a produção de petróleos pesados requer instalações, condições de processo e equipamentos mais complexos do que no caso de petróleos leves, elevando os custos de produção. A importância desses petróleos pesados no mercado não é valorizada, especialmente pela grande viabilidade de exploração de petróleos leves (PASO *et al.*, 2009). Os óleos pesados possuem densidade superior a 0,9 g/ml, viscosidade acima de 20 cP nas condições de reservatório e grau API inferior a 20. O grau API expressa a relação entre o peso específico do óleo em relação à água, de acordo com a Equação 1, a qual estabelece uma relação inversa entre a densidade do óleo e seu grau API. Em função de sua alta concentração em componentes com altas massas molares, a faixa de temperaturas de ebulição dos óleos pesados tendem a ser bastante superiores em relação aos óleos leves.

$$^{\circ}API = \left(\frac{141,5}{\rho_{pT}} \right) - 131,5 \quad \text{Eq. 1}$$

Onde, ρ_{pT} (g.L⁻¹) é a densidade relativa do petróleo em relação à água a 60°F.

Um dos principais problemas encontrados nas etapas de produção e transporte dos óleos pesados é sua elevada viscosidade. É de extrema importância a redução da viscosidade destes óleos para facilitar a execução das etapas supracitadas. Métodos usuais para transportar óleos pesados incluem o melhoramento do óleo através de blendas, adição de diluentes, formação de emulsões entre outras técnicas (ARGILLIER *et al.*, 2002). Segundo SHIGEMOTO *et al.* (2002), a emulsificação tem a vantagem de ser um método de baixo custo relacionado ao aquecimento térmico e ainda oferece a possibilidade de testar diferentes razões água-óleo, tensoativos, etc. Por outro lado, a depender do arranjo das fases emulsionadas, as emulsões podem assumir viscosidades bastante superiores às viscosidades dos óleos. Neste contexto, os estudos reológicos são particularmente úteis para caracterizar os efeitos de composição sobre a viscosidade da emulsão resultante.

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos visando caracterizar o comportamento reológico das emulsões de petróleo para fins de transporte e processamento de óleos pesados. Os óleos são geralmente caracterizados quimicamente de acordo com a concentração de cada família de compostos, metais e grau API, de forma que a proporção de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos influencia grande parte das propriedades das emulsões, tais como estabilidade e comportamento de fluxo (QUINTERO *et al.*, 2008). Em muitos casos, estabilidade e comportamento reológico estão interligados, pois a coalescência depende das propriedades reológicas da interface, bem como do tamanho e da concentração dos sólidos e moléculas na interface ou próximas à interface. Para o caso particular de emulsões de petróleos pesados, geralmente o filme interfacial que envolve as gotículas de água é rico em resinas e asfaltenos, que constituem as moléculas com maior atividade superficial dentre as espécies presentes no óleo cru. Por outro lado, a viscosidade de emulsões e petróleos costuma ser o principal parâmetro utilizado como referência para a seleção de métodos de desestabilização de emulsões baseados em separação gravitacional, juntamente com o diâmetro médio de gota da fase dispersa. Tradicionalmente, os dados de viscosidade e diâmetro de gota são utilizados como entrada em modelos e algoritmos de dimensionamento de sistemas de separação e transporte (CUNHA *et al.*, 2008).

Estudos recentes têm investigado propriedades viscoelásticas de emulsões empregando a técnica de reologia oscilatória (PASO *et al.*, 2009). A partir desta técnica são aplicadas deformações oscilatórias nas emulsões de modo a inferir as componentes viscosa e elástica do material. O interesse por este tipo de análise reside na possibilidade de se compreender mais profundamente o comportamento da emulsão para fins de processamento.

Apesar destes esforços, pouco se conhece sobre as relações existentes entre as propriedades reológicas de emulsões e sua estabilidade. Parte da dificuldade se dá devido à falta de estudos sistemáticos sobre o comportamento reológico das emulsões para uma ampla gama de petróleos e condições experimentais.

Dentro deste contexto, o objetivo geral deste trabalho é o estudo de petróleos e emulsões de petróleos através de análises dos parâmetros reológicos. O estudo contempla a análise do efeito da temperatura na viscosidade de petróleos, do teor de água, da distribuição do tamanho de gotas e do caráter alcalino sobre as propriedades reológicas do meio líquido (bulk) de emulsões.

Para a apresentação deste trabalho, a seguinte sistemática expositiva foi adotada: a revisão bibliográfica apresentada no capítulo 2 aborda as emulsões e fenômenos envolvidos na estabilização das mesmas. Também é abordado o comportamento reológico (bulk) de petróleos

e emulsões, visto que as propriedades de fluxo, a exemplo da viscosidade dinâmica são amplamente utilizadas para fins de dimensionamento de sistemas de separação, bombas e outros. O capítulo 3 apresenta os métodos experimentais para caracterização de três petróleos brasileiros e suas emulsões. No capítulo 4 os dados reológicos são discutidos e correlacionados com as propriedades de petróleos e emulsões através de modelos empregados na literatura estudada. E, no capítulo 5 são apresentadas as conclusões deste trabalho e sugestões para sua continuidade.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1 Emulsão

Emulsões são definidas como dispersões termodinamicamente instáveis de uma fase dispersa dentro de uma fase contínua. Cada tipo de sistema recebe uma denominação. Sistemas com uma fase sólida dispersa em uma fase líquida são denominados suspensões, sistemas com uma fase gás dispersa em uma fase líquida são chamadas de espumas e sistemas com dois líquidos imiscíveis são denominadas emulsões (MYERS, 1999).

As emulsões podem ser encontradas em quase todas as etapas da produção de petróleo: nos reservatórios, nos poços de produção, nos dutos de transporte, processamento primário e armazenamento.

As emulsões são geralmente classificadas de duas formas: a primeira em relação ao tipo de emulsão, definida pelo componente da fase dispersa e da fase contínua e a segunda em relação à sua estabilidade. O principal fator envolvido na estabilização das emulsões são os emulsificantes naturais, que reduzem a probabilidade da coalescência das gotas.

1.1.1 Tipos de Emulsões

As emulsões geralmente encontradas na vasta maioria dos processos industriais podem ser classificadas em três tipos principais: água em óleo (A/O); óleo em água (O/A); múltiplas ou complexas (A/O/A e O/A/O). A Figura 1 ilustra os diferentes tipos de emulsão, considerando duas formas de emulsões múltiplas.

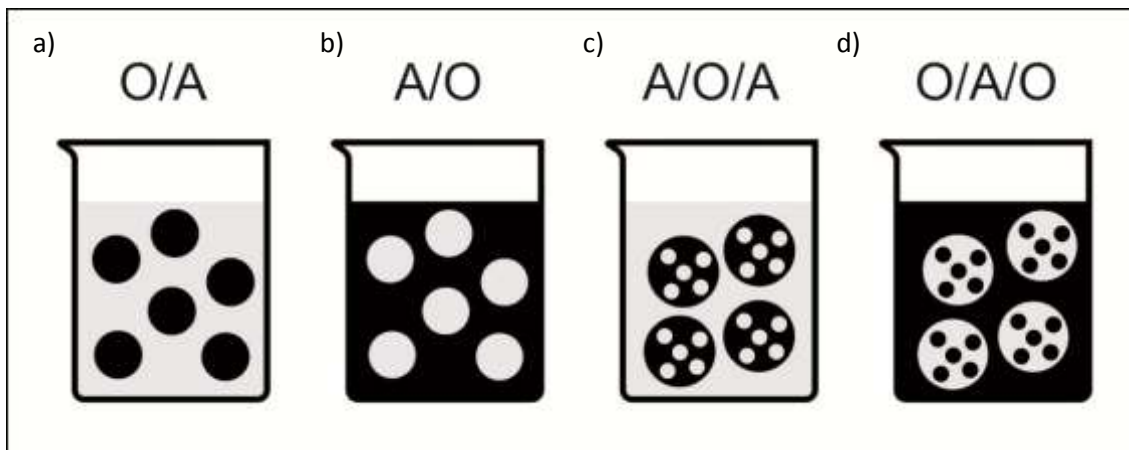


Figura 1: Tipos de emulsões em um sistema água e óleo (Adaptado de MELO, 2008).

Nas emulsões O/A gotas de óleo estão dispersas numa fase contínua de água (Figura 1a) e nas emulsões A/O as gotas de água se apresentam dispersas na fase contínua de óleo (figura 1b). Em particular, a produção de petróleo geralmente ocorre com formação de emulsões A/O; já as emulsões O/A são denominadas como emulsões inversas (THOMAS *et al.*, 2004).

As emulsões conhecidas como múltiplas ou multiestágio são aquelas que possuem gotas de óleo dispersas em água com tamanho suficientemente grandes para incorporar pequenas gotas de água no seu interior (A/O/A), Figura 1c. Podem ser também emulsões com gotas de água dispersas em óleo contendo em seu interior gotículas de óleo (O/A/O), Figura 1d (MYERS, 1999; KOKAL, 2002).

Em muitas operações as emulsões A/O e O/A podem se transformar em emulsões múltiplas em função da agitação do sistema, sendo que quanto mais perturbado o sistema mais rápido esta emulsão pode ser formada. As emulsões múltiplas são mais estáveis que as emulsões A/O e O/A, dificultando assim sua separação (KOKAL, 2002).

1.1.2 Estabilização das Emulsões

Para formar uma emulsão são necessários dois líquidos imiscíveis, uma boa agitação para cisalhar os líquidos e promover a dispersão de gotas de um líquido na fase

contínua (outro líquido); a formação de gotas aumenta a área interfacial entre as fases e conseqüentemente aumenta a energia do sistema (energia livre de Gibbs) (YANG *et al.*, 2007).

De acordo com KOKAL (2002) a classificação das emulsões de petróleo quanto à estabilidade é geralmente realizada da seguinte forma:

- Emulsões fracas: separam a água livre em poucos minutos;
- Emulsões médias: separam a água em torno de 10 minutos;
- Emulsões fortes: separam a água após algumas horas ou dias.

A emulsão formada tende a se estabilizar devido à migração dos agentes tensoativos para a interface, os quais possuem caráter anfifílico, ou seja, possuem afinidade por ambas as fases, formando um filme elástico e mecanicamente resistente (SJÖBLOM *et al.*, 2003). O envelhecimento da emulsão faz com que o filme comece a se consolidar, dificultando ainda mais a separação das fases.

Os compostos tipicamente encontrados na produção de petróleos que possuem potencial para atuação como tensoativos ou emulsificantes são classificados como:

- Compostos naturais: provenientes da composição da formação rochosa e do petróleo, tais como sulfatos, ácidos e bases, ácidos naftênicos, resinas, asfaltenos e demais compostos de alta massa molar;
- Sólidos: podem ser classificados conforme seu tamanho em areia, argila e compostos gerados na corrosão de equipamentos.
- Produtos químicos: adicionados para melhoria do processo de produção de petróleo, tais como emulsificantes, anticorrosivos, etc.

1.1.2.1 Mecanismos envolvidos na estabilização das emulsões

A estabilidade das emulsões de petróleo pode ser explicada por alguns mecanismos clássicos descritos na literatura.

1.1.2.2 Repulsão Eletrostática

A aproximação das gotas pode gerar uma repulsão eletrostática mantendo a emulsão estável, em função da presença de emulsificantes iônicos na interface. De acordo com SULLIVAN e KILPATRICK (2002), as forças eletrostáticas não são muito significativas na estabilização de emulsões A/O devido a baixa constante dielétrica da fase contínua. Os autores relatam ainda que as forças eletrostáticas afetam a floculação, mas pouco contribuem para a coalescência, e provavelmente não influenciam a estabilidade das emulsões. Em parte, isto é devido à presença de elevadas concentrações de moléculas estabilizantes na interface, tais como asfaltenos e partículas sólidas.

1.1.2.3 Repulsão Estérica

A resistência à adsorção de espécies nas interfaces das gotas e as interações com espécies adsorvidas em outras gotas é denominada repulsão estérica. A repulsão estérica ocorre quando o material adsorvido se encontra energeticamente mais favorável (forças Van der Waals com a mistura de hidrocarbonetos saturados e aromáticos) em interagir com a fase contínua do que com o material adsorvido em outras gotas (MARTÍNEZ-BOZA *et al.*, 1999; SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; COUTINHO, 2005; DICHARRY *et al.*, 2006).

1.1.2.4 Efeito Gibbs-Marangoni

Quando uma interface em aproximação possui moléculas adsorvidas com atividade interfacial, ela é alongada formando um gradiente de tensão interfacial. Este gradiente de tensão possui força e sentido contrários a tensão de deformação e tenta recuperar o estado com tensão interfacial uniforme, de forma que a interface se comporta elasticamente. Tal efeito é denominado Efeito Gibbs-Marangoni e é ilustrado na Figura 2.

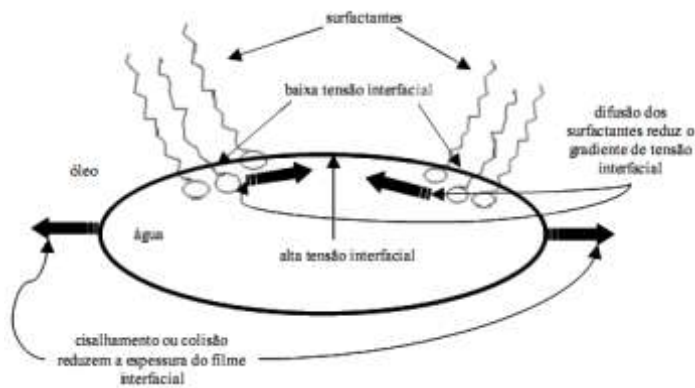


Figura 2: Efeito de Gibbs-Marangoni (Adaptado de COUTINHO, 2005)

1.2 Reologia

Reologia é a ciência que estuda a deformação e o escoamento de materiais em função de sua elasticidade e viscosidade quando submetidos a algum tipo de esforço. A deformação consiste na alteração da forma ou tamanho de um corpo por ação de uma força externa e o escoamento caracteriza-se pela variação contínua do grau de deformação com o tempo (STEFFE, 1996). Os célebres físicos Newton e Hooke estudaram de modo independente fluidos e sólidos, respectivamente, obtendo assim relações entre o esforço aplicado tangencialmente a um corpo e sua deformação. Hooke verificou que determinados corpos podem apresentar um comportamento elástico, sendo capazes de recuperar sua configuração original ao cessar a força externa, desde que não se exceda o limite elástico do material. O sólido Hookeano é representado pela Equação 2 a qual estabelece uma proporção entre a tensão cisalhante τ medida em Pascal (Pa) e o grau de deformação γ (adimensional), através da constante G (módulo de elasticidade).

$$\tau = G\gamma \quad \text{Eq. 2}$$

Newton observou que em líquidos, o esforço tangencial aplicado teria associado uma tensão tangencial (tensão de cisalhamento), diretamente proporcional a taxa de deformação do líquido. A constante de proporcionalidade foi definida como viscosidade, ou seja, a capacidade do material em resistir ao escoamento. Um fluido Newtoniano é definido por uma relação linear entre a tensão cisalhante τ medida em Pascal (Pa) e a taxa de deformação $\dot{\gamma}$ (s^{-1}), através de uma constante de proporcionalidade independente da taxa de deformação, a viscosidade μ (Pa·s), de

acordo com a Equação 3. Nesta expressão, a viscosidade depende apenas de temperatura e pressão.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 3}$$

Posteriormente os estudos realizados com líquidos foram estendidos a materiais semi-sólidos, suspensões, pastas e outros, revelando que a relação entre tensão cisalhante e taxa de deformação poderia ser completamente não linear, sendo dependente das interações entre as partículas constituintes do material.

A Figura 3 ilustra o comportamento de um fluido situado entre duas placas planas durante a aplicação de uma força cisalhante contínua, sendo a placa inferior fixa e a superior móvel. Tal força F aplicada por unidade de área da placa móvel gera tensões cisalhantes que são comunicadas de camada em camada, permitindo colocar o fluido em movimento. Entretanto, em função do atrito entre as camadas de fluido e entre o fluido e a placa, espera-se uma resistência ao movimento, com conseqüente variação de velocidade entre as camadas. Neste caso, a variação de velocidade ao longo da direção perpendicular ao escoamento é denominada gradiente de velocidade, sendo equivalente à taxa de deformação. Finalmente, a viscosidade pode ser definida como a medida da resistência interna de uma substância ao escoamento que, para o caso de líquidos, esta resistência está relacionada com as forças de coesão entre as moléculas.

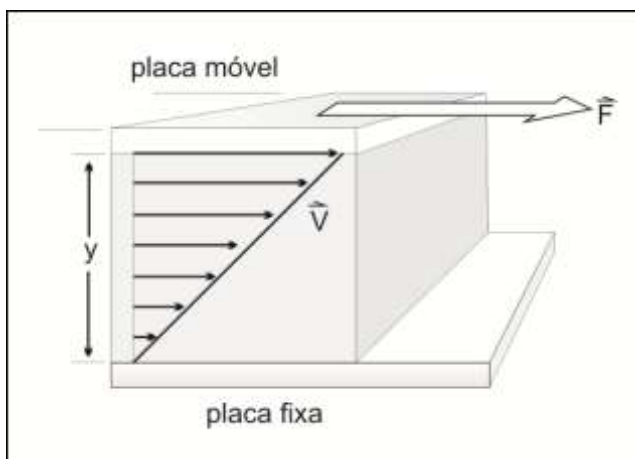


Figura 3: Diagrama do escoamento de um fluido entre duas placas planas.

O grau de deformação (Equação 4) é definido como a deformação relativa por comprimento, ou seja, o comprimento no qual ocorre a deformação.

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad \text{Eq. 4}$$

onde, dx é o comprimento e dy a distância entre as placas.

A taxa de deformação pode ser definida como uma relação da diferença entre as velocidades de duas camadas com a distância y entre elas, conforme Equação abaixo:

$$\dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta y} \quad \text{Eq. 5}$$

onde, Δv é a diferença de velocidade entre duas camadas de líquido adjacentes e Δy é a distância entre elas.

1.2.1 Fluxo com cisalhamento constante

Com base no conceito de fluido newtoniano visto anteriormente, é possível estabelecer relações entre tensão e taxa de deformação para qualquer tipo de fluido através da introdução do conceito de viscosidade aparente. Assim, ao se aplicar um cisalhamento contínuo a uma taxa constante a um fluido, a viscosidade aparente pode ser então definida como:

$$\eta_{ap} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad \text{Eq. 6}$$

Além do comportamento newtoniano, podem-se distinguir fluidos com comportamentos não-newtonianos dentre os quais destacam-se os fluidos conhecidos como Dilatante, Pseudoplástico e Plástico de Bingham (PEDERSEN e RONNINGSEN, 2000; AL-MUTAIRI *et al.*, 2007). A Figura 4 ilustra o comportamento reológico para cada um destes fluidos.

Modelo de Bingham: neste modelo, o fluido é considerado como um plástico ideal e requer um valor mínimo de tensão para que ocorra uma deformação cisalhante (e.g. suspensões de argila, lamas de perfuração e pasta dental). A expressão que define a

viscosidade aparente do fluido de Bingham é dada pela Equação 7, onde a viscosidade plástica (η_p) e a tensão limítrofe de escoamento (τ_L) são os parâmetros reológicos deste fluido. A tensão limítrofe é uma importante propriedade de transporte, visto que se encontra na iminência do movimento, ou seja, ponto onde termina a deformação elástica e inicia-se a deformação de escoamento (viscosa) (CHEN, 2006).

$$\tau = \tau_L + \eta_p \dot{\gamma} \quad \text{Eq. 7}$$

Modelo de Ostwald de Waale ou Lei da Potência (pseudoplástico/dilatante):

Esse modelo tem como parâmetros reológicos o índice de consistência (K) e o índice de comportamento (n), definidos na Equação 8. Este índice de comportamento distingue fluidos pseudoplásticos de dilatantes. Quando n assume valores entre zero e um, o fluido possui comportamento pseudoplástico. E quando assume valores maiores que um se comporta como um fluido dilatante. Caso n assumo o valor unitário, tem-se o fluido Newtoniano. Como exemplos de fluidos pseudoplásticos têm-se as emulsões e as soluções de polímeros, e para fluidos dilatantes dispersões de polímeros ou resinas e suspensões de areia.

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad \text{Eq. 8}$$

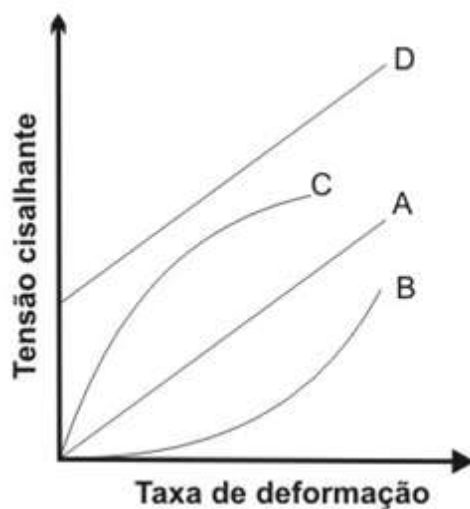


Figura 4: Curva de tensão vs taxa de deformação para diferentes tipos de escoamento: A) Newtoniano; B) Dilatante; C) Pseudoplástico; D) Plástico de Bingham (Adaptado de FOX, 2001).

O comportamento pseudoplástico caracteriza-se por apresentar viscosidade constante quando aplicadas baixas taxas de cisalhamento e à medida que a taxa de cisalhamento aumenta a viscosidade decresce até chegar a um valor limite. Entretanto, ao cessar o cisalhamento o sistema tende a voltar a seu estado original de maior coesão e conseqüentemente a viscosidade aumenta.

Geralmente, as dispersões e emulsões apresentam comportamento reológico pseudoplástico. Estes fluidos são comumente constituídos por partículas sólidas, macromoléculas e gotas líquidas que sob elevadas taxas de cisalhamento podem sofrer deformação e quebrar, o que favorece o alinhamento das partículas na direção do fluxo (Figura 5) oferecendo menor resistência ao escoamento (SCHRAMM, 2006).

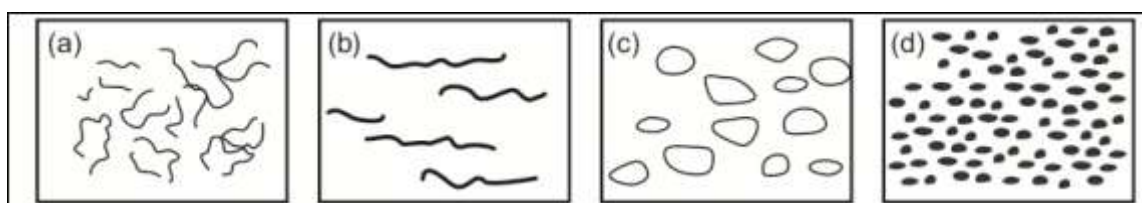


Figura 5: Comportamento de um fluido após a aplicação de uma tensão cisalhante. (a) conformação original, (b) alinhamento/estiramento, (c) deformação e (d) desagregação (Adaptado SCRHAMM, 2006).

1.2.2 Comportamento Reológico do Fluido Dependente do Tempo

Os fluidos não-Newtonianos podem apresentar uma viscosidade aparente dependente do tempo, desta forma podem ser classificados em tixotrópicos e reopéticos. Fluidos tixotrópicos são caracterizados pela redução da viscosidade aparente com o tempo de duração do cisalhamento, e os fluidos reopéticos são caracterizados pelo aumento da viscosidade aparente com o tempo de duração do cisalhamento (FOX, 2001).

1.2.3 Comportamento Elástico, Viscoso e Viscoelástico.

Como já apresentado, os materiais podem assumir características similares a um sólido elástico ou um fluido viscoso. Quando aplicada uma força nos sólidos elásticos eles se deformam, quando a força externa é cessada ele retorna à forma original, enquanto que os fluidos viscosos deformam-se continuamente após a aplicação de uma tensão. Existem materiais com comportamentos intermediários entre o sólido e o líquido, apresentando características elásticas e viscosas. Este tipo de comportamento é chamado de viscoelasticidade.

A viscoelasticidade tem a sua origem nos rearranjos intramoleculares e intermoleculares que podem ser ao mesmo tempo reversíveis ou irreversíveis (SCHRAMM, 2006). Muitas estruturas moleculares como as encontradas em polímeros e asfaltenos possuem cadeias longas podendo ser em forma de ziguezague e ao aplicar uma tensão, estas moléculas sofrem alongamentos na direção da força aplicada. Quando a aplicação da força de deformação é cessada a molécula tende a relaxar, voltando a sua conformação inicial. Os fenômenos de deformação e relaxação são dependentes do tempo. Podem ocorrer casos em que as moléculas se entrelaçam. Neste caso, a deformação se manterá até que estas junções se desfaçam e as cadeias comecem a fluir.

As propriedades viscoelásticas podem ser medidas através de ensaios conduzidos em reômetros com tensão ou deformação controlada. A determinação das componentes elástica e viscosa dos fluidos viscoelásticos pode ser realizada através de ensaios transientes ou dinâmicos. Nos ensaios transientes é possível determinar a dependência da resposta do material com o tempo a partir dos testes de cisalhamento.

Um aspecto relevante dos ensaios estacionários e não estacionários que deve ser discutido relaciona-se com a região de viscoelasticidade que, em função do nível de deformação estabelecido no teste, podem ser distinguidas uma região de viscoelasticidade linear (típica de deformações suaves de até 1%) e uma região de viscoelasticidade não-linear (normalmente obtida em deformações acima de 1% ou quando se aplicam taxas de deformação elevadas) (STEFFE, 1996). A região de viscoelasticidade linear é definida como uma região onde a deformação é proporcional à tensão aplicada. Em muitos processos, porém, observam-se os materiais se comportarem na região de não linearidade. Entretanto, não é possível obter informações quantitativas precisas sobre o comportamento dos materiais nesta região.

1.2.4 Ensaios Transientes

Este tipo de teste fundamenta-se na representação do material real sob a forma de combinações de molas e amortecedores que simbolizam o comportamento respectivamente de um sólido ideal e de um fluido newtoniano ao aplicar uma taxa de cisalhamento constante ao longo do tempo. A mola é caracterizada pela lei de Hooke, a qual descreve que a deformação do material é proporcional a tensão aplicada, onde a interação tensão-deformação é totalmente reversível. O amortecedor representa o líquido newtoniano e quando uma tensão é mantida constante a deformação apresenta um aumento linear como tempo. Ao remover a tensão aplicada a deformação é mantida. A Figura 6 mostra as representações de um sólido ideal e de um líquido newtoniano.

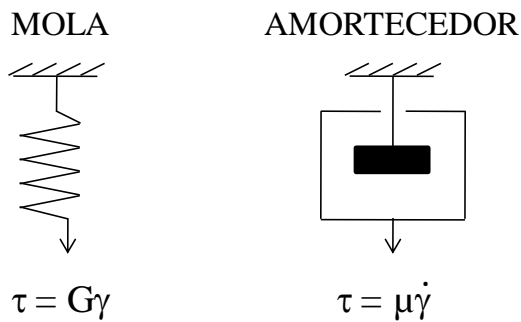


Figura 6: Análogos mecânicos de um sólido ideal (mola) e um líquido newtoniano (amortecedor).

Para representar o comportamento viscoelástico de um material real em função do tempo utilizam-se combinações em série ou em paralelo de molas e amortecedores que permitem obter correlações matemáticas das respostas tensão-deformação. Os dois modelos combinados mais simples são os Modelos de Maxwell (para representação de um líquido viscoelástico) e Kelvin-Voigt (para representação de um sólido viscoelástico). O Modelo de Maxwell se baseia na combinação de uma mola e um amortecedor em série (Figura 7), o que gera como consequência tensões de cisalhamento iguais em ambos os elementos e a adição das deformações nos dois.

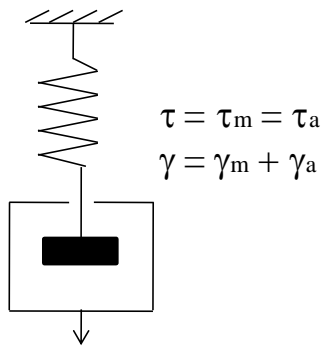


Figura 7: Modelo de Maxwell para representação de materiais viscoelásticos. Os sub-índices m e a representam respectivamente os elementos mola e amortecedor

O Modelo de Kelvin-Voigt combina uma mola e um amortecedor em paralelo: uma armação rígida garante que qualquer força aplicada ao sistema seja igualmente atuante na mola e no amortecedor, conforme mostra a Figura 8.

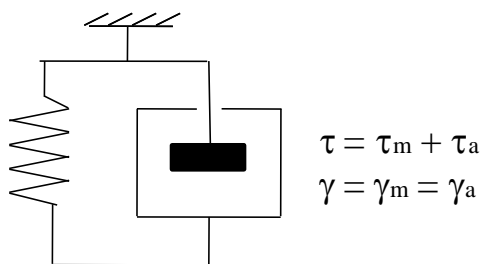


Figura 8: Modelo de Kelvin-Voigt para representação de materiais viscoelásticos. Os sub-índices m e a representam respectivamente os elementos mola e amortecedor.

1.2.5 Ensaios Dinâmicos

Ensaios dinâmicos são bastante utilizados para o estudo do comportamento de fluidos viscoelásticos. Para realização destes ensaios são empregados instrumentos transientes, os quais aplicam tensões harmônicas ou deformações harmônicas através do movimento alternado do elemento da geometria específica (cilindro coaxial, cone-placa, placa-placa ou placas paralelas) e segue um movimento senoidal em relação ao tempo onde descreve um pequeno ângulo (inferior a 1°) garantindo a resposta do material na região da viscoelasticidade linear. Quando os testes são realizados em reômetros nos quais a deformação é controlada, o modelo representa

uma mola que, ao ser submetida a uma deformação oscilante quando o mancal de uma manivela faz uma volta completa e sua outra extremidade comprime e estica a mola. Se a velocidade angular é ω e γ_0 é a amplitude da deformação exercida sobre a mola, então, a deformação como função do tempo pode ser escrita como:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Eq. 9}$$

Em termos de tensão,

$$\tau = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Eq. 10}$$

onde, τ_0 é a amplitude da tensão e δ representa o ângulo de fase o qual quantifica o atraso entre a deformação e a tensão resultante.

A resposta do material a ser analisada neste tipo de ensaio é a função que descreve a tensão resultante em função do tempo. A resposta de materiais viscoelásticos a uma tensão com função harmônica se caracteriza por um atraso referente à tensão que será mais importante quanto maior seja a componente viscosa do material.

É possível introduzir então o módulo complexo G^* , o qual é definido pela razão da amplitude de tensão τ_0 e a deformação máxima γ_0 .

$$G^*(\omega) = G' + iG'' = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \quad \text{Eq. 11}$$

O módulo complexo é constante a uma dada frequência radial ω .

Resultados de testes transientes com baixas amplitudes podem ser descritos através de medidas do módulo complexo e do deslocamento da fase como funções dependentes da frequência. Os termos G' e G'' são em função da frequência e podem ser definidos pela razão da amplitude de tensão e o ângulo da fase.

$$G'(\omega) = G^*(\omega) \cos(\delta) \quad \text{Eq. 12}$$

$$G''(\omega) = G^*(\omega) \text{sen}(\delta) \quad \text{Eq. 13}$$

Os módulos de armazenamento e perda descrevem as propriedades viscoelásticas e estruturais do sistema. G' é a quantidade de energia armazenada durante o procedimento de vibração e G'' é a quantidade de energia dissipada durante a

oscilação. $G'' = 0$ representa um fluido puramente elástico e $G' = 0$ é um fluido altamente Newtoniano.

A partir destas novas definições a tensão reposta em função do tempo pode ser descrita a partir da seguinte equação:

$$\tau(t) = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad \text{Eq. 14}$$

e,

$$G^* = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad \text{Eq. 15}$$

Além da definição do módulo complexo, pode também ser definida a viscosidade complexa, a partir da expressão:

$$\eta^* = \frac{G''}{\omega} = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2} \quad \text{Eq. 16}$$

Outra função para descrever o comportamento viscoelástico da mistura é a tangente do ângulo de perda ($\tan(\delta)$), também chamada de fricção interna ou amortecimento, que é a razão entre a energia dissipada e a energia potencial armazenada em cada ciclo. Desde que $0 \leq \delta \leq \pi/2$, $\tan(\delta)$ pode variar de zero ao infinito. O ângulo de fase se aproxima do valor máximo de $\pi/2$ com fluidos exibindo comportamento altamente Newtoniano. Destaca-se que os valores de $\tan(\delta)$ são elevados para polímeros (pois possuem menor G') e baixos para metais.

$$\text{tg}(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad \text{Eq. 17}$$

1.3 Reologia Aplicada a Petróleos e Emulsões

A literatura vem apresentando uma quantidade crescente de trabalhos relacionando os fatores predominantes na estabilidade das emulsões de petróleo a partir de suas propriedades viscoelásticas. Tais estudos empregam ensaios transientes e/ou dinâmicos em emulsões de petróleo previamente sintetizadas (ensaios 'bulk') e em interfaces ou na formação de filmes entre a fase contínua e a fase dispersa (ensaios

interfaciais). Os ensaios bulk visam identificar relações entre as propriedades viscoelásticas e composição e estrutura das emulsões: composição do petróleo, teor de fase dispersa, tamanho das gotas que formam a fase dispersa. Já os ensaios interfaciais permitem obter informações sobre os mecanismos e cinéticas de formação do filme interfacial, a adsorção das moléculas tensoativas e da ruptura do filme (SPIECKER E KILPATRICK, 2004). De acordo com SPIECKER e KILPATRICK (2004) e DICHARRY *et al.* (2005) as informações sobre o filme tensoativo podem unicamente ser obtidas através da determinação das propriedades viscoelásticas do filme.

Existem várias técnicas para estudar a adsorção e as propriedades reológicas das interfaces (líquido-gás e líquido-líquido), dentre as quais, destacam-se as técnicas de tensiometria da gota pendente e reologia interfacial. Tais técnicas permitem medir propriedades mecânicas das interfaces através de ensaios baseados na aplicação de esforços de cisalhamento ou dilatacional (DICHARRY *et al.*, 2005; MEYER *et al.*, 2008). Entretanto, a caracterização reológica via ensaios bulk também têm assumido papel de destaque, sobretudo pela maior robustez dos instrumentos, permitindo a realização de ensaios rápidos e sob variadas condições de operação.

A caracterização das propriedades viscoelásticas das emulsões de petróleo através de testes transientes permite determinar o módulo elástico (ou de armazenamento) e o módulo viscoso (ou de perda). Analisando emulsões de um petróleo leve, AOMARI *et al.* (1998) observou que o módulo viscoso é predominante para baixas frações da fase dispersa, enquanto que para altas frações da fase dispersa a energia armazenada determina o comportamento Hookeano da emulsão. Os autores relacionaram este comportamento com o aumento das interações estéricas das camadas tensoativas ao nível da interface e com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa.

Em seu estudo reológico aplicado a emulsões de um petróleo leve e de base parafínica, QUINTERO *et al.* (2008) mediu a viscosidade (η) em função da taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) com temperaturas e taxas de cisalhamento máximas de 80 °C e 18.000 s⁻¹, respectivamente. Os autores verificaram a dependência do comportamento viscoso com a formação de cristais de parafinas, observando que para temperaturas abaixo de 20 °C a viscosidade decrescia com o aumento da taxa de cisalhamento, enquanto que para temperaturas superiores a 30 °C obtinha-se um comportamento Newtoniano para taxas

de cisalhamento inferiores a 5.000 s^{-1} e para taxas de cisalhamento superiores observava-se efeito turbulento.

1.3.1 Efeito da Temperatura na viscosidade de petróleos

É bem conhecido que a viscosidade do óleo cru, como a viscosidade de líquidos decrescem com a temperatura. As variáveis viscosidade e temperatura podem ser relacionadas através de expressões que consideram o decréscimo exponencial da viscosidade com a temperatura. Segundo FARAH *et al.* (2005) uma das correlações mais empregadas para petróleos crus é apresentada na norma ASTM D431, dada pelas seguintes expressões:

$$\ln(\ln(z)) = a - b \ln(T) \quad \text{Eq. 18}$$

$$Z = v_c + 0,7 + \exp(-1,47 - 1,84v_c - 0,51v_c^2) \quad \text{Eq. 19}$$

onde, a e b são constantes, T é a temperatura em Kelvin e v_c é a viscosidade cinemática do petróleo expressa em mm^2/s (ou cSt).

Cabe destacar que a norma ASTM D341 define a variável v_c como a viscosidade cinemática do fluido no lugar da viscosidade dinâmica considerada neste estudo. Porém correlações envolvendo a utilização da viscosidade dinâmica são também bastante empregadas. O próprio software do reômetro MCR 301 propõe a correlação desta variável com a temperatura empregando as Equações 18 e 19.

Diversos trabalhos dão sustentabilidade a equação acima para a predição da viscosidade dinâmica de petróleos leves e pesados de natureza aromática, naftênica e parafínica, com viscosidades entre 1 e 8×10^5 mPa.s, temperaturas entre 10 a $100 \text{ }^\circ\text{C}$ (AL-BESHARAH *et al.*, 1989; MEHROTRA, 1990; MEHROTRA, 1991a) e massa molar média de 3600 g/mol , existindo moléculas com peso molar individual de 17000 g.mol^{-1} (MEHROTRA, 1991a). MEHROTRA (1990) estudou a viscosidade de betume solubilizado em tolueno e frações de betume, trocando a constante 0,7 por 0,8. Verificando que tal equação permite a correlação a baixas viscosidades ($<0,8 \text{ mPa.s}$) e, não provoca grande mudança na predição de viscosidades acima de 1 mPa.s .

MEHROTRA (1991b) mostra correlações empíricas de viscosidade com variação da temperatura para líquidos que foram validadas por Reid em 1986: Equação de Vogel (Equação 20), e Equação de Andrade (ou de Guzman) (Equação 21), no entanto, a equação de Andrade não é válida para hidrocarbonetos puros.

$$\ln(v_d) = A + \frac{B}{T + C} \quad \text{Eq. 20}$$

$$\ln(v_d) = A + \frac{B}{T} \quad \text{Eq. 21}$$

onde, v_d é a viscosidade dinâmica (mPa.s) ou a viscosidade cinemática (mm²/s), A, B e C são constantes e T a temperatura em K.

MEHROTRA *et al.* (1996) estudou a aplicabilidade de modelos teóricos e empíricos (Equações 20, 21 e 22) para a predição da viscosidade de hidrocarbonetos e suas misturas, dentre eles a equação de WALTHER (1931), apresentada a seguir. Os autores relataram que apesar dos distintos modelos, o desvio médio absoluto varia entre 5 a 15% a depender do sistema estudado e, principalmente da correlação entre os parâmetros dos modelos

$$\ln(\ln(v_d + 0,7)) = A + B \log(T) \quad \text{Eq. 22}$$

AL-MUTAIRI *et al* (2007) utilizaram a equação de Estado de Arrhenius, que possui uma correlação exponencial da viscosidade em função do inverso da temperatura absoluta, como segue:

$$v_d = A \exp\left(\frac{B}{T}\right) \quad \text{Eq. 23}$$

Onde as constantes A e B são características do fluido.

1.3.2 Efeito da fração volumétrica da fase dispersa na viscosidade de emulsões

Diversos modelos utilizam como base o a fração volumétrica da fase dispersa para a predição da viscosidade relativa de emulsões (η_r), definida pela razão entre a viscosidade da emulsão (η) pela viscosidade da fase contínua (η_c) incluindo a presença de espécies dissolvidas (Equação 24).

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_c} \quad \text{Eq. 24}$$

Vários estudos relatam o modelo teórico de Einstein (Equação 25) para sistemas altamente diluídos ($\phi \lesssim 3\%$), que considera uma suspensão de esferas rígidas e propõe o aumento linear da viscosidade relativa da emulsão com a fração volumétrica da fase dispersa (ϕ). Este modelo unicamente pode ser aplicado para emulsões suficientemente diluídas de forma que o padrão de fluxo de uma gota não seja influenciado pela presença de gotas vizinhas (DAN e JING *et al.*, 2006).

$$\eta_r = 1 + \alpha \phi \quad \text{Eq. 25}$$

Onde, α representa a viscosidade intrínseca da emulsão ou fator de forma, podendo assumir o valor de 2,5 quando a fase dispersa é formada por esferas rígidas.

Quando a concentração de fase dispersa aumenta, os padrões de fluxo das gotas se sobrepõem de tal forma que a força de arraste de uma gota começa a ser influenciada por outra gota próxima. Nestes casos, as interações hidrodinâmicas entre gotas começam a ser importantes e o modelo de Einstein deixa de ser válido. Para emulsões relativamente concentradas e sistemas onde a fase dispersa é formada por esferas rígidas de tamanho uniforme, a literatura científica apresenta alguns modelos que prevêem a viscosidade da emulsão em função da fração volumétrica de fase dispersa (VAND, 1945; MOONEY, 1951, KRIEGER & DOUGHERTY, 1959; QUEMADA, 1978). Dentre os modelos propostos, os mais amplamente utilizados são os modelos de MOONEY (1948) e KRIEGER & DOUGHERTY (1959). O modelo de Mooney considera aproximações puramente geométricas considerando o aumento de viscosidade da emulsão devido a inserção de esferas adicionais ao meio o qual já dispõe de uma viscosidade superior àquela da fase contínua original. O modelo de Krieger & Dougherty é uma modificação da equação desenvolvida por Mooney. Os autores basearam o modelo numa dependência de tipo exponencial da viscosidade relativa com a fração volumétrica de forma a tomar em consideração por um lado as interações entre duas partículas vizinhas e também as interações entre várias partículas quando a concentração de esferas no sistema é elevada (LARSON, 1999). Outro aspecto importante destes modelos é que foram desenvolvidos para fluídos com comportamento Newtoniano. Os modelos de Mooney (Equação 26) e Krieger & Dougherty (Equação 27) são apresentados a seguir:

$$\eta_r = \exp\left(\frac{\alpha \phi}{1 - K_1 \phi}\right) \quad \text{Eq. 26}$$

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-\alpha \phi_m} \quad \text{Eq. 27}$$

onde, α representa o fator de forma (apresentado no modelo de Einstein), ϕ_m representa a fração volumétrica de empacotamento máximo e K_1 é o inverso de ϕ_m .

Estes modelos incluem dois parâmetros específicos da emulsão que são o fator de forma (também usado no modelo de Einstein) e a fração volumétrica de empacotamento máximo. Este último parâmetro corresponde a fração volumétrica para a qual a emulsão possui viscosidade infinita. Para fases dispersas sólidas e distribuições monodispersas, este parâmetro pode possuir no máximo o valor de 0,74 que corresponde a um empacotamento cúbico de face centrada (SCHNEIDER, 2000). Trata-se da organização mais densa de esferas sólidas que resulta na imobilização do sistema. Para as emulsões reais, os empacotamentos são do tipo aleatório para os quais são comumente atribuídos valores de ϕ_m da ordem de 0,64-0,68 (SCHNEIDER, 2000). Apesar dos modelos de Mooney e Krieger & Dougherty terem sido desenvolvidos para emulsões formadas por esferas rígidas, existem trabalhos na literatura que aplicam este tipo de modelos na descrição da viscosidade de emulsões do tipo líquido-líquido como as emulsões de petróleo de tipo água em óleo (AOMARI *et al.* (1998); JOHNSEN & RONNINGSEN, 2003; QUINTERO *et al.* 2008). Neste sentido, JOHNSEN & RONNINGSEN (2003) empregaram o modelo de Mooney obtendo estimativas razoáveis da viscosidade relativa de emulsões de distintos petróleos cujo °API variava entre 19 e 38. Os autores empregaram emulsões com teores de água no intervalo de 0%-90% e os ensaios reológicos foram realizados sob distintas pressões (12 a 100 bar) e temperaturas (50 a 70 °C).

QUINTERO *et al.* (2008) empregaram os modelos de Mooney e Krieger & Dougherty para a determinação da viscosidade relativa de emulsões sintetizadas a partir de um petróleo parafínico com °API 33,8. Os teores de água foram variados entre 5% e 80%. O modelo de Mooney apresentou boas aproximações dos dados experimentais, melhores que as obtidas a partir do modelo de Krieger & Dougherty. No entanto, a partir dos dois modelos foram estimados valores de ϕ_m não realísticos.

AOMARI *et al.* (1998) determinaram ϕ_m . através de extrapolação de dados experimentais de viscosidade relativa de emulsões sintetizadas a partir de um petróleo leve. A determinação experimental deste parâmetro foi obtida através da curva $\eta_r^{-1/2}$ vs ϕ , onde ϕ_m corresponde ao valor extrapolado de $\eta_r^{-1/2} = 0$. Os autores obtiveram valores de ϕ_m entre 0,84-0,88. Note-se que estes valores excedem o valor de 0,74, considerado como limite nas emulsão de esferas rígidas. Para emulsões, os valores obtidos de ϕ_m são bastante elevados uma vez que a emulsão não adquire viscosidade infinita quando as superfícies entre as gotas entram em contato devido à deformabilidade das gotas. Os autores empregaram os valores de ϕ_m no modelo de Krieger & Dougherty com o intuito de recalculer para todos os dados experimentais o valor de ϕ . Os valores recalculados são superiores àqueles determinados através da concentração de fase dispersa de cada emulsão. Os autores atribuíram estas diferenças ao fato que aos valores de fração volumétrica efetiva consideram a espessura do filme tensoativo. Os autores apontaram que emulsões de petróleo que possuem filmes tensoativos bastante rígidos, são sistemas relativamente pouco deformáveis e se o seu comportamento reológico pode ser representado através de modelos desenvolvidos para esferas rígidas.

Especificamente para emulsões líquido-líquido, diversos trabalhos têm sido publicados apresentando aproximações empíricas da viscosidade em função de ϕ . Dentre estas propostas destacam-se os trabalhos do grupo do prof. Rajinder Pal da Universidade de Waterloo/Canadá, o qual tornou-se célebre por suas contribuições ao estudo da reologia de emulsões óleo em água. Em um de seus trabalhos (PAL e RHODES, 1989), a Equação 28 da viscosidade relativa foi obtida empiricamente e posteriormente validada a partir de princípios teóricos (BECHER, 2001), com K_2 equivalente à concentração de fase dispersa na qual a viscosidade relativa é igual a 100, ou seja: $K_2 = \phi(\eta_r = 100)$

$$\eta_r = \left(1 + \frac{\frac{\phi}{K_2}}{1,187 - \frac{\phi}{K_2}} \right)^{2,492} \quad \text{Eq. 28}$$

onde a viscosidade relativa foi obtida empiricamente com K_2 equivalente à concentração da fase dispersa na qual a viscosidade relativa é igual a 100. Este

parâmetro é utilizado para corrigir as variações do sistema, sendo desta forma um parâmetro de ajuste.

Outro modelo bastante empregado para emulsões líquido-líquido pouco concentradas é o modelo de TAYLOR (1932) (Equação 29).

$$\eta_r = 1 + \left[\alpha \left(\frac{K + 0,4}{K + 1} \right) \right] \phi \quad \text{Eq. 29}$$

onde, K é definida pela razão entre a viscosidade da fase dispersa (η_D) pela viscosidade da fase contínua (η_C).

Note-se que este modelo é uma extensão do modelo de Einstein. Para os valores limites aplicados a uma gota muito viscosa ($K \rightarrow \infty$), as gotas se comportam como esferas rígidas e a Equação 25 se transforma no modelo de Einstein. AL-MUTAIRI *et al* (2007) utilizaram o modelo de Taylor (Equação 29) para determinar a viscosidade para emulsões pouco concentradas sintetizadas a partir de um óleo diesel.

1.3.3 Influência do Tamanho das Gotas

É amplamente reconhecido na literatura que a distribuição do tamanho de gotas (DTG) influencia a estabilidade das emulsões. A DTG depende de vários fatores, entre eles o grau de cisalhamento, a tensão interfacial, o tipo de emulsificante e da composição das fases contínua e dispersa. De forma geral, se considera que quanto menor o diâmetro das gotas da fase dispersa, mais estável é a emulsão.

NUÑEZ *et al.* (2000) estudaram emulsões de betume Cerro Negro em água utilizando o tensoativo comercial Intran-100 para estabilizar as emulsões, a uma concentração de 3000 ppm, baseada na fração da fase dispersa. Os autores verificaram que para uma emulsão com mesma fração de betume, quanto menor o diâmetro das gotas, maior a viscosidade da emulsão. Mostraram ainda que emulsões polidispersas possuem viscosidades inferiores às monodispersas devido a forma que as gotas estão dispersas, ou seja, as gotas pequenas ficam distribuídas espacialmente entre as gotas grandes, conforme ilustrado na Figura 9.

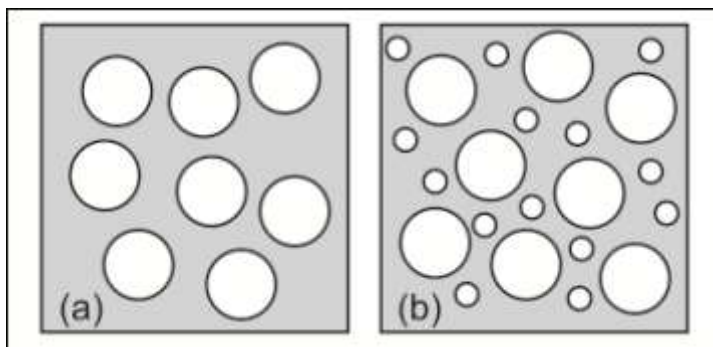


Figura 9: Tipos de distribuição do tamanho de gotas. (a) monodispersa, (b) polidispersa.

AL-MUTAIRI *et al.* (2007), verificaram a influência do tamanho da gota da fase dispersa na estabilidade da emulsão. Emulsão de diesel em ácido clorídrico (15%) em água destilada. Foram sintetizadas emulsões com três diâmetros distintos: 9 μm , 12 μm e 19 μm . Os autores observaram que quanto maior a energia usada para atomizar a fase dispersa, mais estável será a emulsão. Ensaio de separação foram feitos e, nas mesmas condições (60 °C e 300 psi) as emulsões com maior DTG separam em aproximadamente 1 hora enquanto a emulsão com DTG de 9 μm permaneceu durante quatro dias sem a quebra completa da emulsão, confirmando assim a influência da DTG na estabilidade das emulsões.

1.3.4 Influência da composição da fase aquosa

Diversos pesquisadores vêm investigando sobre a influência da composição química das emulsões de petróleo sobre suas propriedades reológicas, a fim de esclarecer os fenômenos envolvidos no comportamento reológico das emulsões (NUÑEZ *et al.*, 2008; VERRUTO *et al.*, 2009; MAGDA *et al.*, 2009; MEYER *et al.*, 2008; QUINTERO *et al.*, 2005; YAN *et al.*, 1991, etc.).

YAN *et al.* (1991) estudaram o comportamento reológico de suspensões de cal e de emulsões óleo em água com a adição de argila, utilizaram um óleo mineral refinado, Triton X-100 como emulsificante, a fonte de argila foi caolinita hidratada (diâmetro médio da caolinita seca – 5 μm). Realizaram a dispersão das partículas de cal na solução aquosa contendo o emulsificante (1% v/v). A emulsão foi então sintetizada

com um homogeneizador para promover uma boa dispersão das partículas e do óleo. As medidas reológicas foram realizadas com um reômetro de cilindros coaxiais com um sistema double gap e single gap, os dois sistemas mostraram resultados similares. Observaram o aumento da viscosidade com o aumento da fração volumétrica da argila na suspensão, verificando ainda o comportamento pseudoplástico. Os ensaios com emulsões óleo em água foram realizados com teores de óleo de até 70% w/v, e também foi observado um comportamento pseudoplástico. Verificou-se ainda que a tensão limítrofe destas emulsões aumenta com a fração volumétrica da argila e com a concentração do óleo.

Para elucidar o efeito de hidrocarbonetos de alto peso molecular na estabilidade das emulsões. PUSKAS *et al.* (1996) estudou depósitos parafínicos coletados dentro de colunas de produção de poços produtores na Hungria. O petróleo foi fracionado para identificação da fração sólida hidrofóbica (parafina de alto peso molecular) das outras famílias de compostos. Foram sintetizadas emulsões com três diferentes tipos de frações parafínicas para avaliar as propriedades reológicas e a estabilidade relativa da emulsão como função da aromaticidade, atividade superficial, emulsificante e a capacidade destas frações em formar estruturas/aglomerados.

AOMARI *et al.* (1998) estudaram a variação do teor de água ($\phi = 0,427 - 0,826$) de emulsões água-em-óleo a 20 °C de um óleo árabe leve com e sem adição de emulsificante. Verificaram o aumento da viscosidade relativa em função do teor de água na emulsão, observando o ponto de inversão em torno de $\phi=0,75$. Os autores observaram que as emulsões possuem comportamento linear de G'' (módulo viscoso) em função da tensão cisalhante, tal resultado foi obtido através de uma curva de fluxo com cisalhamento transiente de 1 Hz, onde o aumento da tensão cisalhante eleva o G'' a um valor crítico antes de decrescer. Comportando-se como um fluido de Maxwell. Para elevada fração volumétrica da fase dispersa, a deformação crítica γ_{max} é muito lenta e mostra um rearranjo da estrutura da emulsão sob o cisalhamento, onde as camadas de tensoativos na interface são responsáveis por um drástico aumento de G'' . Em geral, o módulo elástico (G') é maior que o módulo viscoso para baixa fração da fase dispersa e a energia é dissipada no cisalhamento do fluxo. O cruzamento de G' e G'' é observado em torno de 1 Hz, envolvendo fração de água pouco superior a 0,61% , fração esta em torno de 20% abaixo do valor obtido pela viscosidade relativa em função da fração da fase dispersa.

SPIECKER e KILPATICK (2004) verificaram a cinética de adsorção de asfaltenos em sistemas óleo-água, relacionando as propriedades viscoelásticas com a composição dos asfaltenos. Foi utilizado um reômetro interfacial com elemento bicônico e realizados ensaios transientes que consistiam na aplicação de uma deformação com função harmônica definida comportamento viscoelástico de um filme interfacial. Os asfaltenos de cada um dos quatro óleos foram dispersos em heptol e então foram adicionados percentuais distintos de tolueno em relação a cada óleo. Os experimentos foram realizados com um tensiômetro interfacial transiente durante 24 horas, onde se verificou o aumento do módulo de armazenamento e do módulo de perda a tensão cisalhante constante após o tempo decorrido. Contudo, o aumento do módulo de perda entre 2h e 8h é praticamente constante e aumenta de forma mais moderada das 8h às 24h, o que implica em dois fenômenos, adsorção dos asfaltenos na interface e rearranjo molecular ou consolidação dos asfaltenos uma vez que eles já se encontram na interface. Após a estabilização por 24h, verificou-se a ruptura do filme através da variação da tensão cisalhante aplicada, onde o módulo de perda atinge um máximo antes da ruptura enquanto que o módulo de armazenamento decresce lentamente até o momento da ruptura, em tal momento ambos os módulos caem a zero. Alta fração de solvente reduz o grau de agregação pela solvatação das partes aromáticas das moléculas dos asfaltenos, reduzindo as ligações intramoleculares. De forma que no limite de solubilidade, os asfaltenos possuem elevada força motriz para adsorção na interface.

LAKATOS-SZABÓ e LAKATOS (1999) realizaram estudos sobre o efeito de materiais alcalinos nas propriedades interfaciais de emulsões A/O sintetizadas com óleo húngaro. Os ensaios foram realizados com um reômetro rotacional com elemento bicônico. Verificaram a influência de carbonatos (Na_2CO_3 , K_2CO_3) e hidróxidos (NaOH , KOH) a uma concentração e temperatura de $0,5 \text{ g.L}^{-1}$ a 303 K, respectivamente, com taxas de cisalhamento entre 10^{-3} e 10^{+2} s^{-1} . Em todos os casos houve o decréscimo da tensão interfacial na seguinte ordem relativa ($\text{NaOH} > \text{KOH} > \text{Na}_2\text{CO}_3 > \text{K}_2\text{CO}_3$), verificando um comportamento não Newtoniano em todos os casos, entretanto, para taxas de cisalhamento acima de $0,1 \text{ s}^{-1}$ o efeito dos materiais alcalinos pode ser desprezado devido as baixas interações moleculares.

POTEAU *et al.* (2005) estudaram o efeito do caráter ácido e básico na dinâmica interfacial de asfaltenos em sistema água óleo. Observando a redução da

tensão interfacial para condições de pH extremas (pH 3 e pH 10) em relação ao pH 7, onde a protonação/desprotonação dos grupos funcionais ácidos/básicos modificam seu comportamento hidrofílico. De forma que as moléculas ácidas e básicas presentes nos asfaltenos são responsáveis pela redução da tensão interfacial e o aumento da elasticidade do filme (módulo elástico). A condições de pH intermediárias (pH 6 - 8) a estabilidade do filme aumenta com a adição de asfaltenos.

VERRUTO *et al* (2009) realizaram um estudo similar ao de POTEAU *et al.* (2005), avaliando além do pH, a concentração de eletrólitos da fase aquosa. O sistema consistia de uma fase óleo (heptol)-água (água miliQ). Em relação ao pH, os autores mostraram comportamento bem semelhante ao apresentado por POTEAU *et al.* (2005), onde para valores de pH baixos e elevados (3 e 10) a tensão interfacial é reduzida, possibilitando a adsorção de asfaltenos na interface e tornando-a mais rígida. Observaram ainda a redução da tensão interfacial com a adição de eletrólitos (NaCl) em solução ácida (pH 3) e alcalina (pH 10), criando uma superfície carregada (pH-dependente) que possibilita a adsorção de agregados na interface. A pH 3 e pH 10, estes agregados possuem carga positiva e negativa, respectivamente, entretanto, a interação de forças eletrostáticas repulsivas à baixas forças iônicas limita o empacotamento das moléculas na interface, de modo que o filme interfacial demora mais para se consolidar na presença de eletrólitos

De acordo com a revisão da literatura realizada, boa parte dos estudos das propriedades viscoelásticas (bulk e interfacial) encontrados são realizados em sistemas com fase contínua baseadas em soluções ideais (solventes e blendas) (MASALOVA *et al.*, 2003; MALKIN *et al.*, 2004; SPIECKER e KILPATRICK, 2004). Alguns poucos trabalhos avaliam a estabilidade das emulsões através da rigidez do filme interfacial, que está diretamente relacionada às moléculas tensoativas presentes na emulsão. Em particular, tem se buscado relacionar as propriedades viscoelásticas das emulsões com a estabilidade do sistema, além de sua composição e propriedades de fluxo (AOMARI *et al.*, 1998; LAKATOS-SZABÓ e LAKATOS., 1999).

Entretanto, as evidências observadas em relação ao comportamento de fluxo são qualitativas e não quantitativas (LAKATOS-SZABÓ e LAKATOS, 1999; FARAH *et al.*, 2005). Assim, para relacionar quantitativamente a composição das emulsões com sua estabilidade e comportamento de fluxo é necessário conhecer a influência dos

fatores (teor de água, salinidade, distribuição do tamanho de gota e pH) e das condições operacionais na reologia das emulsões de petróleos pesados.

MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo aborda os materiais e métodos utilizados neste trabalho para a caracterização composicional e reológica de petróleos e emulsões. A composição e densidade dos petróleos foram determinadas em laboratórios da Petrobrás localizados no Centro de Pesquisas da Petrobrás – CENPES (RJ) e na Unidade de Negócios – Sergipe/Alagoas da Petrobrás – UN-SEAL (SE). Outras propriedades tais como salinidade, acidez total e teor de água dos distintos petróleos investigados assim como as propriedades das emulsões sintéticas foram caracterizadas neste trabalho no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais, localizado no Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes.

Os petróleos em estudo são provenientes da Bacia de Campos, situada no Estado do Rio de Janeiro. Em seguida são apresentadas as técnicas que utilizadas para caracterização das amostras dos petróleos e das emulsões sintéticas, bem como a metodologia empregada na síntese das emulsões e o preparo da amostra para os ensaios reológicos.

1.4 Caracterização dos petróleos

Inicialmente as amostras dos três petróleos foram caracterizadas pelo CENPES-PETROBRÁS quanto ao teor de sal, metais, enxofre total, nitrogênio total e índice de acidez total. A Tabela 1 mostra as análises com as respectivas normas utilizadas.

Tabela 1: Caracterização das amostras de petróleo.

Análise	Norma Padronizada
Teor de sal no petróleo	ASTM D-6470
Metais	ASTM D-4927
Enxofre total	ASTM D-1552
Nitrogênio total	ASTM D-4629
IAT	ASTM D-664

1.4.1 Análise de SARA

A caracterização detalhada da composição de petróleos é extremamente complexa, tendo em vista a quantidade de compostos presentes e o número de isômeros possíveis de cada substância. Desta forma, a indústria do petróleo passou a caracterizar a composição dos petróleos através das famílias de compostos com propriedades de polaridade e solvência similares. Um método bastante empregado é o Método de SARA, que realiza o fracionamento do petróleo em quatro famílias de compostos: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Esta caracterização foi realizada nos laboratórios do CENPES (RJ).

A primeira etapa do método de SARA é a desasfaltação do petróleo, onde se remove toda a parte asfáltica e parte das resinas. O petróleo desasfaltado é levado à cromatografia com fluido supercrítico para realizar a análise dos saturados e aromáticos, tendo como solvente o CS₂, de acordo com a norma ASTM D 5186.

Em seguida, a parte da amostra que contém as resinas e os asfaltenos passa por uma evaporação para remover os compostos saturados e aromáticos ainda presentes nesta fração. Após a evaporação, o material é analisado por cromatografia em camada fina e ionização em chama. Os percentuais de asfaltenos e resinas são corrigidos para os valores originais do petróleo.

1.4.2 Determinação da densidade de petróleos

Para ajuste de alguns modelos matemáticos foi necessário a determinação da densidade dos petróleos nas diversas temperaturas de interesse. Para tal fim, foram realizadas medidas de densidade dos três petróleos em estudo na faixa de temperatura de 30 °C a 80 °C. Estas determinações foram realizadas no laboratório central da UNSEAL (SE) empregando densimetria com base na norma ASTM D-5002. A densidade dos petróleos nas demais temperaturas em estudo foi extrapolada por regressão linear.

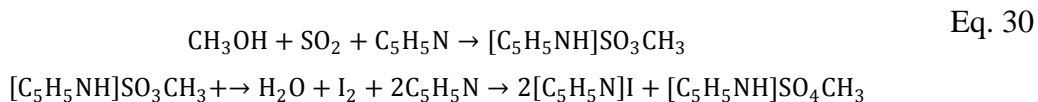
1.4.3 Determinação do Teor de Água

Para determinação do teor de água presente na emulsão foi utilizado um Titulador Potenciométrico METROHM (modelo Titrand 836) com o reagente de Karl Fischer. O método aplicado é uma modificação da norma ASTM D 1744, de acordo com instruções fornecidas pelo fabricante. O teor de água é determinado a partir do volume do reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade de amostra conhecida. A Figura 10 apresenta o equipamento utilizado neste trabalho.



Figura 10: Titulador Potenciométrico - Modelo Titrand 836 (Metrohm).

A reação de titulação consiste na oxidação do dióxido de enxofre por iodo, em presença de água. É utilizada uma base composta de iodo e dióxido de enxofre para favorecer o deslocamento da reação. O solvente de titulação empregado é composto por uma mistura de metanol seco (pureza 99,8%) e clorofórmio (pureza 99%) na proporção 3:1. A Equação 30 apresenta a reação de Karl Fischer.



O álcool presente no solvente reage com o dióxido de enxofre formando um sal, que é oxidado pelo iodo do reagente de Karl Fischer. A reação de oxidação encerra ao consumir a água presente. Logo, o teor de água é determinado através do volume do reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade conhecida de amostra (massa da amostra menor que 0,5 g).

1.5 Preparação das Emulsões

Foram preparadas emulsões estáveis do tipo água em petróleo a partir dos três petróleos investigados e distintas composições da fase aquosa. A fase aquosa das emulsões foi constituída de água destilada Milli-Q (Millipore Corp.) com diferentes salinidades: 0 g.L^{-1} , 50 g.L^{-1} e 100 g.L^{-1} de cloreto de sódio (VETEC PA., pureza: 99,5%), e ajuste do pH quando necessário para obtenção de solução ácida – pH 2, solução intermediária – pH 6 e solução alcalina – pH 10. A correção de pH é realizada através de adição de uma solução de ácido sulfúrico (VETEC, pureza: 95-99%) para obtenção do pH 2 e de uma solução de hidróxido de sódio (VETEC, pureza: 98%) para obtenção do pH 10. Foi utilizado um homogeneizador Ultra-Turrax (modelo T-25 Basic da IKA com elemento dispersor S25-25G) para cisalhamento e dispersão da fase aquosa. A Figura 11 ilustra o aparato utilizado para o cisalhamento das emulsões e as velocidades de rotação estão dispostas na Tabela 2.



Figura 11: Ultra Turrax Modelo T25 Basic (IKA).

Tabela 2: Frequência rotacional do homogeneizador Ultra-Turrax.

Nível de velocidade	Rotação do elemento dispersor (RPM)
1	6500
2	9500
3	13500
4	17500
5	21500
6	25500

A velocidade e o tempo de agitação foram definidos de acordo com as propriedades da emulsão procuradas em cada experimento.

O procedimento empregado para a síntese das emulsões com o petróleo P1 é resumido a seguir:

- Pesagem das massas das fases: óleo e aquosa;
- Incorporação da fase dispersa na fase contínua através de agitação manual;
- Síntese da emulsão através do Ultra-Turrax.

Para a síntese das emulsões envolvendo o petróleo P2, foi empregada metodologia equivalente à utilizada com o petróleo P1, com a inclusão de uma etapa inicial que consistiu no aquecimento das fases. Assim, o petróleo e a fase aquosa foram aquecidos em banho-maria até atingir a temperatura de 70 °C, visando a redução da viscosidade do sistema antes da mistura das fases.

A síntese das emulsões envolvendo o petróleo P3 foi realizada com a mesma metodologia utilizada para o petróleo P2, sendo necessária a elevação da temperatura de aquecimento inicial das fases para 85 °C, reduzindo a viscosidade e possibilitando a incorporação das fases.

Cabe destacar que foram variadas as propriedades teor de água, distribuição do tamanho de gotas e composição da fase aquosa (salinidade e pH) com o intuito de investigar sua influência nas propriedades viscoelásticas. Para as emulsões E 1 – E 65 apresentadas na Tabela 3 foram definidos diâmetros médios de gota de 2-3 µm e para as emulsões ED 1 – ED8 os diâmetros médios definidos foram superiores iguais e/ou superiores a 10 µm. Tendo em vista que alguns trabalhos relatam uma possível modificação da distribuição do tamanho de gotas das emulsões durante os ensaios

reológicos (PASO *et al.*, 2009; MALKIN *et al.*, 2004; DAN e JING, 2006; NUÑEZ *et al.*, 2000), foram realizados alguns experimentos visando elucidar a influência da tensão utilizada no ensaio sobre a DTG. A Tabela 3 resume as propriedades das emulsões sintetizadas para o estudo da influência da granulometria das emulsões.

As emulsões com o petróleo P1 foram sintetizadas com massas de 300 gramas, onde a fração de cada fase foi calculada em relação à massa necessária para cumprir cada teste. Já para as emulsões com os petróleos P2 e P3, as emulsões foram preparadas com massa total de cada emulsão de 300 gramas e ocasionalmente preparadas com 400 gramas a depender da dificuldade encontrada em preparar cada emulsão.

Tabela 3: Planejamento de propriedades das emulsões sintetizadas.

Teste	Petróleo	TA*	NaCl	pH	D(0,5)	Teste	Petróleo	TA*	NaCl	pH	D(0,5)
E1	P1	10%	50 g/l	6	2 - 3 µm	E24	P2	10%	50 g/l	6	2 - 3 µm
E2	P1	20%	50 g/l	6	2 - 3 µm	E25	P2	20%	50 g/l	6	2 - 3 µm
E3	P1	30%	50 g/l	6	2 - 3 µm	E26	P2	30%	50 g/l	6	2 - 3 µm
E4	P1	40%	50 g/l	6	2 - 3 µm	E27	P2	40%	50 g/l	6	2 - 3 µm
E5	P1	45%	50 g/l	6	2 - 3 µm	E28	P2	45%	50 g/l	6	2 - 3 µm
E6	P1	50%	50 g/l	6	2 - 3 µm	E29	P2	50%	50 g/l	6	2 - 3 µm
E7	P1	55%	50 g/l	6	2 - 3 µm	E30	P2	55%	50 g/l	6	2 - 3 µm
E8	P1	60%	50 g/l	6	2 - 3 µm	E31	P2	60%	50 g/l	6	2 - 3 µm
E9	P1	65%	50 g/l	6	2 - 3 µm	E32	P2	30%	100 g/l	6	2 - 3 µm
E10	P1	30%	100 g/l	6	2 - 3 µm	E33	P2	50%	100 g/l	6	2 - 3 µm
E11	P1	50%	100 g/l	6	2 - 3 µm	E34	P2	60%	100 g/l	6	2 - 3 µm
E12	P1	65%	100 g/l	6	2 - 3 µm	E35	P2	30%	0 g/l	6	2 - 3 µm
E13	P1	30%	0 g/l	6	2 - 3 µm	E36	P2	50%	0 g/l	6	2 - 3 µm
E14	P1	50%	0 g/l	6	2 - 3 µm	E37	P2	60%	0 g/l	6	2 - 3 µm
E15	P1	65%	0 g/l	6	2 - 3 µm	E38	P2	30%	50 g/l	10	2 - 3 µm
E16	P1	30%	50 g/l	10	2 - 3 µm	E39	P2	30%	0 g/l	10	2 - 3 µm
E17	P1	30%	0 g/l	10	2 - 3 µm	E40	P2	30%	50 g/l	2	2 - 3 µm
E18	P1	30%	50 g/l	2	2 - 3 µm	E41	P2	30%	0 g/l	2	2 - 3 µm
E19	P1	30%	0 g/l	2	2 - 3 µm	E42	P2	50%	50 g/l	10	2 - 3 µm
E20	P1	50%	50 g/l	0	2 - 3 µm	E43	P2	50%	0 g/l	10	2 - 3 µm
E21	P1	50%	0 g/l	10	2 - 3 µm	E44	P2	50%	50 g/l	2	2 - 3 µm
E22	P1	50%	50 g/l	2	2 - 3 µm	E45	P2	50%	0 g/l	2	2 - 3 µm
E23	P1	50%	0 g/l	2	2 - 3 µm	E46	P3	10%	50 g/l	6	2 - 3 µm
ED 1	P1	50%	50 g/l	6	>10	E47	P3	20%	50 g/l	6	2 - 3 µm
ED 2	P1	60%	50 g/l	6	>15	E48	P3	30%	50 g/l	6	2 - 3 µm
ED 3	P1	60%	50 g/l	6	>15	E49	P3	40%	50 g/l	6	2 - 3 µm

ED 4	P2	30%	50 g/l	6	>10	E50	P3	45%	50 g/l	6	2 - 3 μm
ED 5	P2	50%	50 g/l	6	≈ 10	E51	P3	50%	50 g/l	6	2 - 3 μm
ED 6	P2	60%	50 g/l	6	≈ 10	E52	P3	55%	50 g/l	6	2 - 3 μm
ED 7	P3	30%	50 g/l	6	≈ 10						
ED 8	P3	45%	50 g/l	6	≈ 10						

1.6 Caracterização das Emulsões

1.6.1 Distribuição do Tamanho de Gotas

A técnica empregada para a determinação da distribuição do tamanho de gotas – DTG das emulsões de petróleo foi a Difração de Laser, utilizando o equipamento da MALVERN (modelo Mastersizer 2000), o qual possui como faixa de trabalho diâmetros entre 0,26 μm a 2000 μm . O equipamento é mostrado na Figura 12.

Esta técnica utiliza um feixe de luz gerado por um laser que atravessa a amostra gerando um espalhamento de luz. O espalhamento de luz é avaliado em função do ângulo de espalhamento e relacionado com a distribuição do tamanho de gotas de acordo com modelos matemáticos baseados em teorias óticas propostas por Mie e Fraunhofer (BINKS e LUMSDON, 2001). Esta técnica é bastante utilizada na determinação da DTG de emulsões de petróleos (MABILLE *et al.*, 2000; BINKS *et al.*, 2006; FORTUNY *et al.*, 2007).

Para realização dos testes de avaliação do tamanho de gotas das emulsões foi utilizado o óleo mineral transparente EMCA70® da Ipiranga (19,3 cP @ 25°C) como diluente, onde foram adicionadas algumas gotas da emulsão sintética para redução da obscurecência da amostra, visto que o equipamento trabalha com sistemas com transparência entre 80% e 90%. Este diluente foi utilizado em diversos trabalhos para medição de DTG via difração a laser em emulsões de petróleos (RAMALHO e OLIVEIRA, 1999; ARAÚJO *et al.*, 2008; CUNHA *et al.*, 2008).



Figura 12: Analisador da Distribuição do Tamanho de Gotas via Difração a Laser.

O equipamento possui uma rotina computacional que determina parâmetros estatísticos, tais como: diâmetro médio volumétrico, diâmetro médio da área superficial, dentre outros. Nesta dissertação, foram utilizados os parâmetros $D(0,5)$ e $D(4,3)$ para avaliar a distribuição do tamanho de gotas da fase dispersa das emulsões, relacionando-os às suas propriedades viscoelásticas. O parâmetro $D(0,5)$ representa o diâmetro abaixo do qual corresponde a 50% do volume das gotas presentes na amostra. O parâmetro $D(4,3)$ representa o diâmetro médio volumétrico da distribuição que equivale ao diâmetro de uma esfera com volume igual ao volume médio das gotas presentes na emulsão.

1.7 Caracterização Reológica de Petróleos

1.7.1 Caracterização Estacionária

As medidas reológicas foram realizadas em um reômetro de tensão controlada fabricada pela Anton Paar (modelo Physica MCR 301). O controle de temperatura é provido por um elemento do tipo Peltier, com faixa de trabalho de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ com incerteza de $0,1^{\circ}\text{C}$ na medida da temperatura. A caracterização reológica de três petróleos nacionais foi realizada através de testes rotacionais de varredura da taxa de

cisalhamento (entre 0,1 e 1000 s⁻¹ com variação logarítmica) para amostras submetidas a distintas temperaturas (10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70 e 80 °C). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e, para a estimativa do erro experimental na medição da viscosidade foram realizados 4 ensaios na temperatura de 30 °C. Foram empregadas as seguintes geometrias: cilindro coaxial, placa-placa e placa-placa áspera. A geometria placa-placa áspera foi utilizada a fim de evitar problemas de deslizamento da camada da amostra em contato com a geometria (KANÉ *et al.*, 2003; BINKS *et al.*, 2005; PASO *et al.* 2009).

A Figura 13 ilustra o aparato experimental utilizado assim como as distintas geometrias empregadas neste estudo.



Figura 13: Reômetro Physica MCR 301 da Anton Paar e geometrias disponíveis: CC (cilindro coaxial), PP (placa-placa) e PP /S (placa-placa áspera). Os numerais que seguem os prefixos indicam o diâmetro (mm) de cada geometria.

Para a caracterização do petróleo P1, a geometria empregada foi o cilindro coaxial (CC27) devido às baixas viscosidades apresentadas por este petróleo e por

problemas relativos à reprodutibilidade na execução dos ensaios, ocasionados pela dispersão do fluido na superfície do equipamento. As especificações da geometria seguem de acordo com o desenho apresentado na Figura 14.

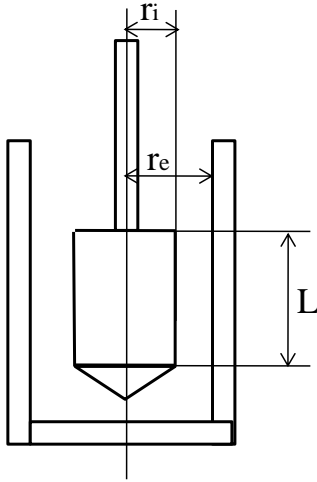


Figura 14: Esquema da geometria cilindro coaxial.

Durante os ensaios o equipamento mensura o ângulo de deflexão do “spindle” (φ), a velocidade de rotação do “spindle” (n) e o torque (M) aplicado. A partir destas magnitudes e da geometria específica utilizada, são determinadas a deformação (γ), a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) e tensão de cisalhamento (τ) empregando as seguintes equações:

$$\gamma = \frac{1}{10} \frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1} \varphi \quad \text{Eq. 31}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi n}{30} \frac{1 + \delta^2}{\delta^2 - 1} \quad \text{Eq. 32}$$

$$\delta = \frac{r_e}{r_i} \quad \text{Eq. 33}$$

$$\tau = \frac{1 + \delta^2}{2000\delta^2} \frac{M}{2\pi L r_i^2 C_L} \quad \text{Eq. 34}$$

onde, C_L é um fator de correção cujo valor é 1,10.

Os testes consistiram na adição de 17,6 g da amostra de petróleo devidamente homogeneizada (19,44 ml empregando a densidade de $0,9065 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ($T = 30^\circ\text{C}$) para o petróleo P1). A homogeneização da amostra é um ponto chave para a reprodutibilidade das determinações reológicas. Observou-se que a homogeneização da amostra via agitação manual era pouco eficiente e medidas reprodutíveis foram obtidas através de homogeneização intensa empregando o homogeneizador Ultra-Turrax, cujas condições de homogeneização utilizadas foram: potência nível 3, tempo de 1 minuto e volume de amostra de 300 ml. A amostra homogeneizada foi mantida 12 h em repouso antes da sua utilização para remoção do ar na amostra. Para garantir a homogeneidade térmica, as amostras foram mantidas durante 10 minutos à temperatura do ensaio antes de iniciar a sua caracterização. As condições experimentais programadas nestes ensaios são descritas na Tabela 4. A etapa de pré-cisalhamento foi realizada para garantir as amostras mesmo grau de cisalhamento, seguido de 1 minuto em repouso antes de iniciar o ensaio.

Tabela 4: Condições experimentais dos testes de fluência.

Etapa-1: pré-cisalhamento	Etapa-2: repouso	Etapa-3: caracterização modo estacionário
- 2 medidas de 0,5 minutos - Tempo final: 1 minuto - Taxa de cisalhamento: 5 s^{-1}	- 1 medida de 1 minuto - Tempo final: 1 minuto - Taxa de cisalhamento: 0 s^{-1}	- 21 medidas de 1 minuto - Tempo final: 21 minutos - Taxa de cisalhamento: 0,1 a 1000 s^{-1} com rampa logarítmica e 5 pontos por década

Cabe destacar que devido à baixa viscosidade do petróleo P1, valores de torque bastante pequenos devem ser utilizados pelo equipamento para estabelecer valores de taxas de cisalhamento baixas. Para garantir os bons resultados mesmo para baixos torques ($<10 \mu\text{N/m}$) foi empregado o recurso ‘Motor adjustment’ do equipamento que permite fazer um alinhamento preciso do rotor para uso em baixas faixas de torque.

Em seguida foram realizados ensaios com os petróleos P2 e P3 seguindo procedimentos semelhantes ao do petróleo P1, nestes casos foi utilizado a geometria CC17.. Para garantir a homogeneidade da amostra foi empregado o homogeneizador

Ultra-Turrax descrito anteriormente na seguinte condição: potência nível 4 por 3 minutos e volume de 300ml. Os ensaios reológicos com o petróleo P2 e P3 demandavam cerca de 4,5 g e de 4,7g de amostra, respectivamente.

1.7.2 Caracterização Transiente

Para fins de avaliação das propriedades viscoelásticas de materiais, os ensaios devem ser realizados na faixa de viscoelasticidade linear, região onde as propriedades do material não são influenciadas pelas condições do ensaio (ex. tensão aplicada). Tal região é determinada através de testes de varredura da amplitude de tensão a uma frequência constante. Este experimento foi realizado a uma frequência de $2\pi \text{ rad. s}^{-1}$, frequência já empregada nos trabalhos de AOMARI *et al.* (1998) e QUINTERO *et al.* (2008) para a determinação das propriedades viscoelásticas de petróleos leves.

Por outro lado, a faixa da amplitude da tensão foi de 0,01 a 100 Pa e a temperatura de 30 °C. Para garantir a homogeneidade térmica, as amostras foram mantidas durante 10 minutos à temperatura do ensaio antes de iniciar a sua caracterização. As condições experimentais programadas nestes ensaios são apresentadas na Tabela 5:

Tabela 5: Condições experimentais dos testes de varredura de tensão

Etapa-1:
- 34 medidas de 0,5 minutos
- Tempo final: 17 minutos
- Tensão de cisalhamento: 0,01 à 20 Pa com rampa logarítmica e 10 pontos por década
- ω constante e igual a $2\pi \text{ rad. s}^{-1}$

O tempo de medição das propriedades viscoelásticas foi de 30 segundos. Uma oscilação é completada a cada 1 segundo, valor calculado através da equação a seguir:

$$t = \frac{2 \pi}{\omega} \quad \text{Eq. 35}$$

Desta forma, em 30 segundos são realizadas 30 oscilações completas. Estas oscilações são suficientes para estabilizar a amostra para a medição das propriedades viscoelásticas, pois de acordo com STEFFE (1996) são necessárias três oscilações para atingir o estado estacionário neste tipo de teste.

Foi realizado um estudo comparativo de propriedades viscoelásticas e viscosidade de petróleos determinada a partir de distintas geometrias. Este estudo visou a identificação de geometrias adequadas aos petróleos pesados investigados, assim como a influência da geometria nas propriedades medidas para estes sistemas. Neste sentido, as curvas de fluxo e as propriedades viscoelásticas dos petróleos P2 e P3 foram determinadas com as geometrias cilindro coaxial (CC17) e as geometrias placa-placa (PP25) lisa e áspera (PP25/S). A Tabela 6 apresenta as especificações das geometrias utilizadas neste estudo.

Tabela 6: Especificações das geometrias utilizadas no estudo comparativo

Código do Spindle	CC27 SN 13635	CC17 SN 12963	PP25 SN 14218	PP25/S SN 17944
Raio da placa (Rp)	-	-	12,4875 mm	12,4805 mm
GAP (L)	-	-	1 mm	1mm
Raio interno (ri)	13,33	8,33	-	-
Raio externo (re)	14,46	9,04	-	-
Angulo do com	2	2	-	-
Long.GAP (L)	40,02mm	25 mm	-	-
Volume da amostra	18,39 ml	4,5 ml	0,49 ml	0,49 ml

1.8 Caracterização Reológica de Emulsões

1.8.1 Caracterização Estacionária

As emulsões foram caracterizadas quanto ao seu comportamento de fluxo a temperatura constante ($T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$) e teores de água variando de 10% - 65% para o petróleo P1 e de 10% - 60% para o petróleo P2. As emulsões caracterizadas possuíam mesma composição da fase aquosa ($\text{NaCl} = 50\text{ g. L}^{-1}$ pH 6 e $D(0,5)$ em torno de $2\text{-}3\text{ }\mu\text{m}$). Todos os ensaios foram realizados em duplicatas e, para o teor de água de 30% foram

realizados 4 ensaios para avaliação do erro experimental. Nestas caracterizações foram empregadas as geometrias PP50 para as emulsões com petróleo P1 e PP25/S para emulsões formadas a partir dos petróleos P2 e P3. Para os ensaios realizados com a geometria PP50 e PP25/S foram empregados valores de altura de GAP de 0,5 mm e 1 mm, respectivamente. Este valor foi escolhido baseado na recomendação de SCHRAMM (2006) que propõe valores de altura pelo menos três vezes superior ao diâmetro da maior gota presente na emulsão afim de evitar a compressão das gotas o que acarretaria desvios significativos das propriedades medidas.

1.8.2 Caracterização Transiente

Foram realizados ensaios para avaliar as propriedades viscoelásticas de emulsões formadas a partir dos três petróleos investigados e distintas composições da fase aquosa. Para isto, os experimentos devem ser realizados na região de viscoelasticidade linear pelo fato de que nesta região as propriedades dos materiais não são influenciadas pelas condições da análise. Inicialmente, foi identificada a região de viscoelasticidade linear para cada emulsão através de ensaios de varredura de tensão conduzidos sob frequência constante de $(2\pi \text{ rad. s}^{-1})$. A faixa de amplitude de tensão foi de 0,01 à 20 Pa a 30 °C. Para garantir a homogeneidade térmica, a amostra foi mantida durante 10 minutos a temperatura do ensaio antes de iniciar a caracterização.

Após a determinação da região de viscoelasticidade linear a partir dos testes de tensão, foram realizados ensaios de varredura de frequência mantendo constante a tensão de cisalhamento aplicada. Este ensaio permite avaliar as propriedades viscoelásticas em função do tempo de resposta do material. Estes ensaios foram realizados a tensões definidas através da região de viscoelasticidade linear, sendo a faixa de frequência definida entre 0,1 a 100 rad. s^{-1} , de forma a estar abrangendo as respostas viscosas (predominantes a baixas frequências) e elásticas (predominantes a altas frequências, onde as oscilações são completas num tempo muito curto).

Enfim, são determinadas as propriedades viscoelásticas através de ensaios de varredura de tensão sob temperatura constante de (30 °C) para diferentes teores de água

presente na fase dispersa, variando ainda seu pH e a concentrações de sais. Os dados serão correlacionados com modelos descritos na literatura.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1.9 Caracterização dos petróleos

Inicialmente foi realizada a caracterização composicional dos petróleos através de análise de SARA, cujos resultados são resumidos na Tabela 7.

Tabela 7: Composição dos petróleos através de análise de SARA para os três petróleos.

Hidrocarbonetos (% m/m)	P1	P2	P3
Saturados	48,7	44,8	37,1
Aromáticos	32,1	31,3	29,7
Resinas	17,3	21,6	29,1
Asfaltenos	1,9	2,3	4,1

De acordo com os dados composicionais da análise de SARA expostos na Tabela 7, espera-se uma alteração significativa da densidade e viscosidade em função do percentual das famílias de compostos presentes em cada petróleo, onde hidrocarbonetos do tipo asfaltenos e resinas representam as famílias que mais influenciam na viscosidade. Esta influência é geralmente explicada pela elevada massa molar e pelo tamanho que estas moléculas possuem (SZTUKOWSKI e YARRANTON, 2005; GAFONOVA e YARRANTON, 2001). Ademais, tais moléculas possuem grande atividade superficial, dificultando o escoamento do fluido, podendo ainda entrelaçar-se umas as outras formando aglomerados, os quais dão maior resistência ao escoamento, fenômeno comumente encontrado em soluções poliméricas (PONS *et al.*, 1995; SCHRAMM, 2006).

Outras propriedades determinadas para os petróleos foram a densidade, salinidade, acidez total e teor de água inicial. De acordo com as propriedades dos três petróleos expostos na Tabela 8, o petróleo (P1) é classificado como petróleo leve,

enquanto que os petróleos P2 e P3 são classificados como petróleos pesados ($^{\circ}\text{API} < 20$) a temperatura ambiente.

Tabela 8: Propriedades físico-químicas dos três petróleos

Propriedade	P1	P2	P3
KUOP	11,7	11,6	11,4
Densidade ($^{\circ}\text{API}$)	24,6	16,8	13,5
Densidade relativa (20/4 $^{\circ}\text{C}$)	0,9024	0,9506	0,9723
Número de acidez total, mg KOH g-1	0,50	3,35	4,73
Nitrogênio total, % m/m	0,30	0,36	0,48
Nitrogênio básico (% m/m)	0,140	0,132	0,180
Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$	14	12	18
V, $\mu\text{g g}^{-1}$	21	22	29
S, % m/m	0,66	0,56	0,91
Ponto inicial de ebulição (PIE), $^{\circ}\text{C}$	< 36	88 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$

Verifica-se que os petróleos pesados estudados apresentam um caráter bastante ácido, onde a acidez total aumenta do petróleo mais leve para o mais pesado, comportamento similar foi observado para o nitrogênio total. A elevada participação das resinas e asfaltenos na composição dos petróleos e os elevados valores de nitrogênio total, índice de acidez total e metais são característicos dos respectivos reservatórios que, para os três petróleos sob análise, situam-se em campos maduros.

Por outro lado, medidas de densidade em função da temperatura para os distintos petróleos mostraram dependência linear da densidade na faixa de temperatura estudada e do $^{\circ}\text{API}$ dos petróleos, conforme pode ser observado na Figura 15. A regressão linear foi realizada através do Software Statistica 7.0. Os parâmetros e coeficientes de correlação estão dispostos na Tabela 9.

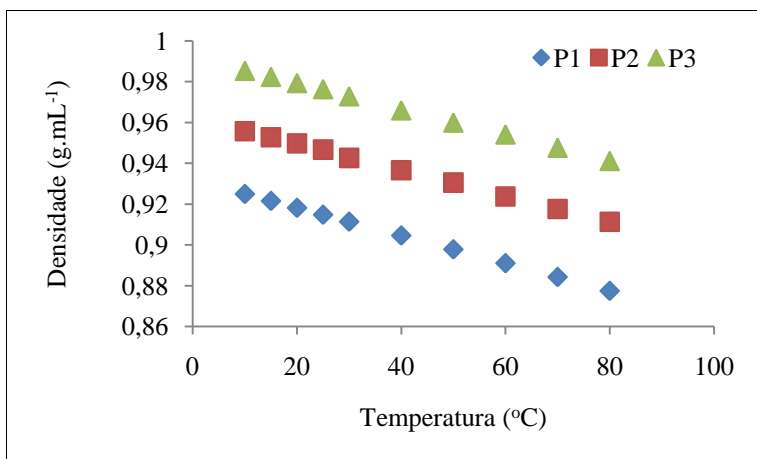


Figura 15: Densidade dos petróleos em função da temperatura.

Tabela 9: Parâmetros e coeficientes de correlação para as densidades dos petróleos baseados na equação $\rho = a + T * b$, onde ρ representa a densidade e T a temperatura em °C

Petróleo	Parâmetros	R ²
P1	$a = -6,78E-04$ $b = 0,9317$	0,993
P2	$a = -6,38E-04$ $b = 0,962$	0,999
P3	$a = -6,33E-04$ $b = 0,9917$	0,999

1.10 Reologia de petróleos

1.10.1 Ensaios Estacionários

1.10.1.1 Petróleo P1

Foram determinadas as curvas de fluxo (tensão vs taxa de cisalhamento) para amostras de petróleo P1 sob distintas temperaturas. A Figura 16 apresenta as distintas curvas de fluxo obtidas. Observa-se através destas curvas o comportamento newtoniano em toda a faixa de taxa de cisalhamento avaliada (entre 0,1 e 1.000 s⁻¹) e para as

distintas temperaturas investigadas. A Figura 17 as curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento para testes conduzidos sob temperaturas distintas.

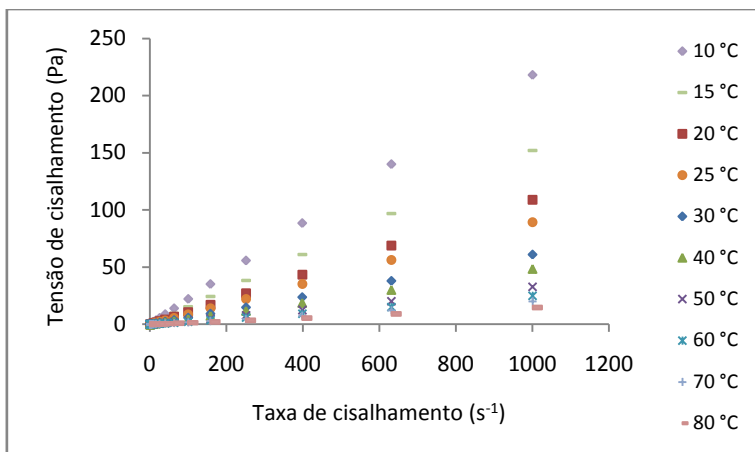


Figura 16: Curva de tensão aplicada vs taxa de cisalhamento em função da temperatura para o petróleo P1. Geometria empregada: Cilindro Coaxial CC27.

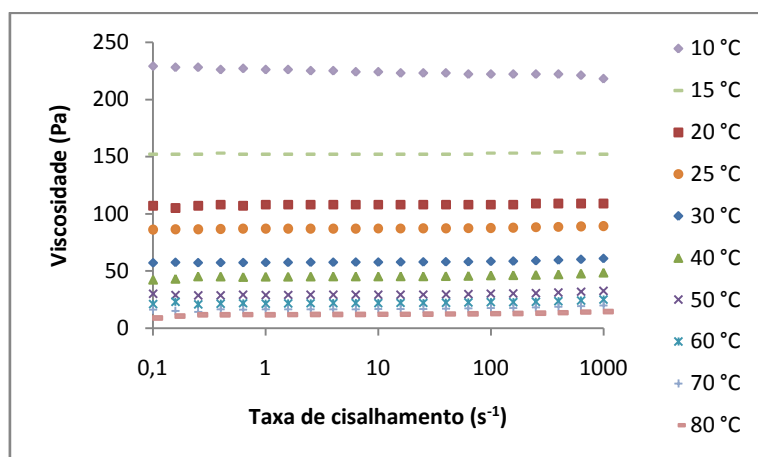


Figura 17: Curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento em função da temperatura para o petróleo P1. Geometria empregada: Cilindro coaxial CC27.

Verifica-se na Tabela II do Anexo I que as viscosidades são muito próximas nas taxas de cisalhamento de 1 s^{-1} e 10 s^{-1} . A viscosidade apresentou valor médio de $58,6 \pm 1,7 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (95% de confiança) a partir de 4 testes independentes à temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$, o que mostra boa reprodutibilidade das medidas e boa execução dos ensaios.

Os dados de viscosidade determinados para a taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} foram ajustados a modelos semi-empíricos apresentados anteriormente que relacionam a

viscosidade cinemática com a temperatura. Tais modelos foram apresentados na revisão bibliográfica deste documento (Equações 18 a 23). Para empregar estes modelos na predição da viscosidade experimental foi necessário realizar a estimação dos parâmetros dos mesmos e, para isso, foi utilizado um procedimento baseado em um “método de recozimento simulado” descrito por VAN LAARHOVEN (1987), para o qual segue a função de minimização (erro de predição) a seguir:

$$EP = \sum_{i=1}^N (v_{exp\ i} - v_{mod})^2 / (N_{exp\ i} - N)^{-1} \quad \text{Eq. 36}$$

Onde, v_{exp} e v_{mod} são os valores de viscosidade cinemática experimental e do modelo, respectivamente, N_{exp} é o número de experimentos e N o número de parâmetros a serem estimados. As rotinas numéricas foram implementadas em FORTRAN 90 (Compaq Visual Fortran 6.6).

Note-se que através que a caracterização reológica realizada permite a determinação da viscosidade dinâmica. A viscosidade cinemática é calculada através da Equação 37, que transforma a viscosidade dinâmica em cinemática empregando a densidade do fluido.

$$v(\text{cSt}) = \frac{\eta \text{ (mPa.s)}}{\rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}} \quad \text{Eq. 37}$$

A Tabela 10 apresenta os valores dos parâmetros ajustados para cada modelo assim como o erro de predição determinado através da Equação 36.

Observa-se a partir dos resultados apresentados na Tabela 10 que o modelo que apresentou o menor erro é o modelo 2 (modelo de Vogel) que correlaciona a viscosidade com o inverso da temperatura através de um modelo não-linear com três parâmetros. A Figura 18 apresenta a viscosidade cinemática obtida experimentalmente e determinada a partir dos 5 modelos apresentados. Observa-se que todos os modelos apresentam boas predições da viscosidade para temperaturas superiores a 30 °C. Por outro lado, os desvios de alguns dos modelos são significativos na região inferior a 30 °C, tornando a região interessante para fins de discriminação de modelos. Nesta faixa, as viscosidades são mais elevadas, podendo-se observar que o modelo 2 é o que melhor

representa os dados experimentais. Assim, este modelo triparamétrico proporciona as melhores aproximações da viscosidade em toda a faixa de temperaturas investigada.

Tabela 10: Parâmetros estimados e erro de predição dos modelos para determinação da viscosidade em função da temperatura para o petróleo P1

Modelos	Equação	Parâmetros	Erro de Predição
1	Eq. 18	a= 22,6712	6458,82
		b= 3,6249	
2	Eq. 20	a= 4,69E-04	1936,95
		b= 538,3265	
		c= -225,7423	
3	Eq. 21	a= 9,47771	6319,22
		b= -3,6223	
4	Eq. 22	a= -16,6682	10226,45
		b= 7236,6391	
5	Eq. 23	a= 1,06E-04	23159,80
		b= 4917,22	

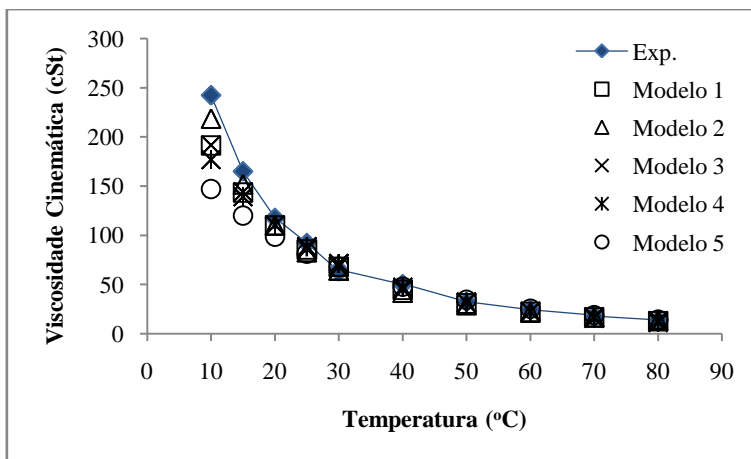


Figura 18: Viscosidade cinemática em função da temperatura obtida experimentalmente para o petróleo P1 e taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} e determinada a partir dos 5 modelos.

1.10.1.2 Petróleo P2

Através de ensaios rotacionais sob distintas temperaturas para o petróleo P2 foi observado comportamento linear das curvas de tensão *vs* taxa de cisalhamento em toda a faixa de cisalhamento avaliada ($0,1$ a 1.000 s^{-1}) para temperaturas entre 30 e 80 °C . Já para baixas temperaturas no intervalo de 10 a 25 °C foi observado comportamento não-Newtoniano do tipo pseudoplástico (Figura 19).

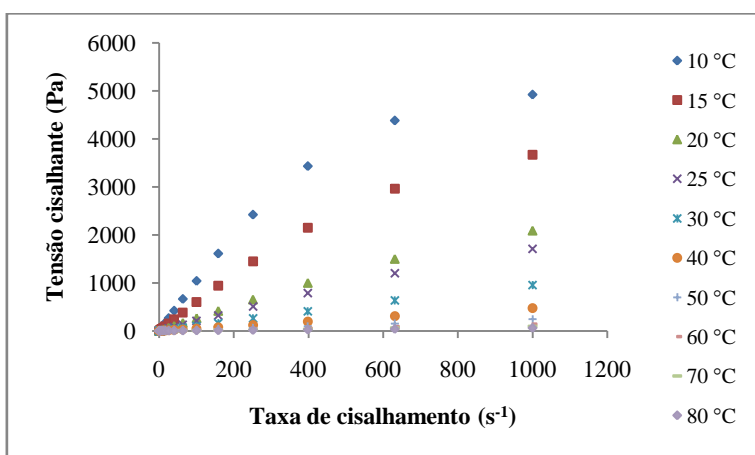


Figura 19: Curvas de tensão aplicada *vs* taxa de cisalhamento em função da temperatura para o petróleo P2. Geometria empregada: Cilindro coaxial CC17.

A Figura 20 apresenta as curvas de viscosidade *vs* taxa de cisalhamento, ilustrando o aumento gradual da não-linearidade nas curvas de fluxo do petróleo P2 com a diminuição da temperatura. Para temperaturas abaixo de 25 °C foi observado comportamento pseudoplástico. Este tipo de comportamento já foi relatado por PEDERSEN e RØNNINGSEN (2000) ao estudar um conjunto de dezoito petróleos leves ($^{\circ}\text{API}$ entre $23,8$ a $47,3$). Verificam um aumento da não linearidade da viscosidade abaixo de 30 °C . A Tabela III do Anexo I apresenta os valores de viscosidade dinâmica experimental do petróleo P2 para as taxas de cisalhamento de 1 e 10 s^{-1} .

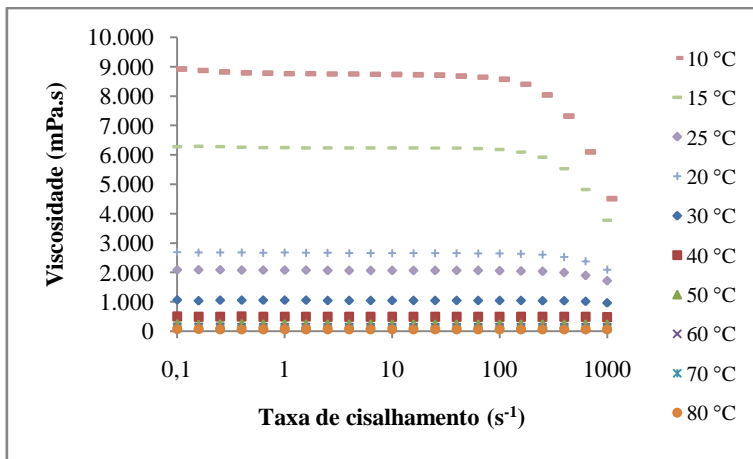


Figura 20: Curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento em função da temperatura para o petróleo P2. Geometria empregada: cilindro coaxial CC17.

Os dados experimentais de viscosidade cinemática determinada na taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} em função da temperatura foram ajustados aos modelos apresentados na revisão bibliográfica (Equações 18 a 23). A Tabela 11 apresenta o erro de predição calculada a partir da Equação 36 para cada modelo. Observa-se que o modelo que possui menor erro de predição novamente é o modelo 2 com três parâmetros. A Figura 21 apresenta a viscosidade cinemática predita experimentalmente e determinada a partir dos 5 modelos apresentados. Verifica-se que todos os modelos apresentam boas predições da viscosidade a temperaturas superiores a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Para temperaturas inferiores a $20 \text{ }^\circ\text{C}$, o modelo 2 (com 3 parâmetros) e o modelo 1 (exponencial com 2 parâmetros) obtêm as melhores aproximações aos valores experimentais.

Tabela 11: Parâmetros estimados e erro de predição dos modelos para determinação da viscosidade em função da temperatura para o petróleo P2.

Modelo	Parâmetros	Erro de Predição
1	a= 23,4684	1,32E+08
	b= 3,7119	
2	a= -4,3808	4,12E+07
	b= 1656,1872	
	c= -184,2137	
3	a= 9,8378	1,34E+11
	b= -3,815	
4	a= -22,6979	9,44E+09
	b= 9826,6253	
5	a= 3,22E-07	5,43E+10
	b= 7418,713	

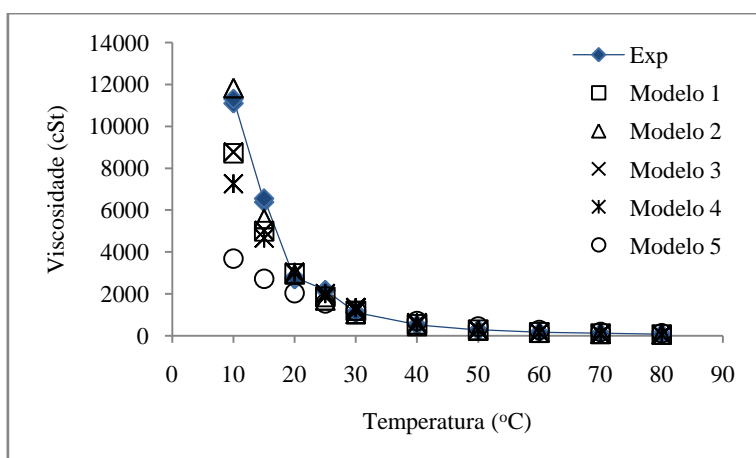


Figura 21: Viscosidade cinemática em função da temperatura obtida experimentalmente para o petróleo P2 e taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} e determinada a partir dos 5 modelos.

1.10.1.3 Petróleo P3

As curvas de fluxo (tensão vs taxa de cisalhamento) para o petróleo P3 foram realizadas a distintas temperaturas (Figura 22). Observa-se comportamento similar ao petróleo P2, comportando-se como fluido Newtoniano para temperaturas superiores a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ e pseudoplástico para temperaturas de 10 a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, resultado similar ao encontrado para o petróleo P2. A Figura 23 apresenta as curvas de viscosidade vs taxa de

cisalhamento, evidenciando o forte caráter pseudoplástico com a redução da temperatura.

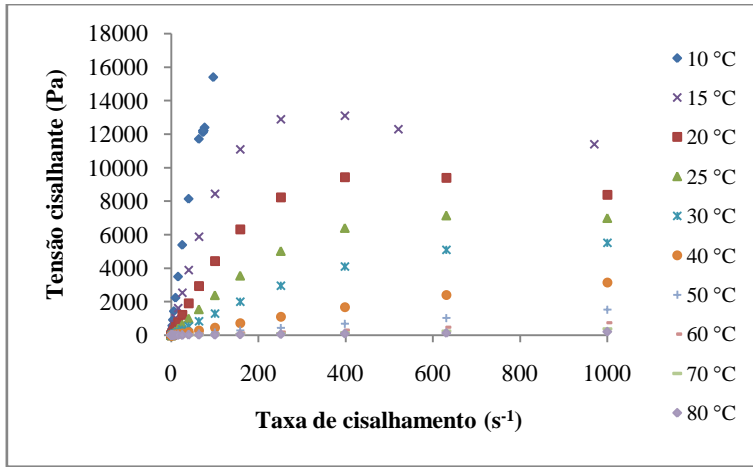


Figura 22: Curvas de tensão aplicada vs taxa de cisalhamento em função da temperatura para o petróleo P3.

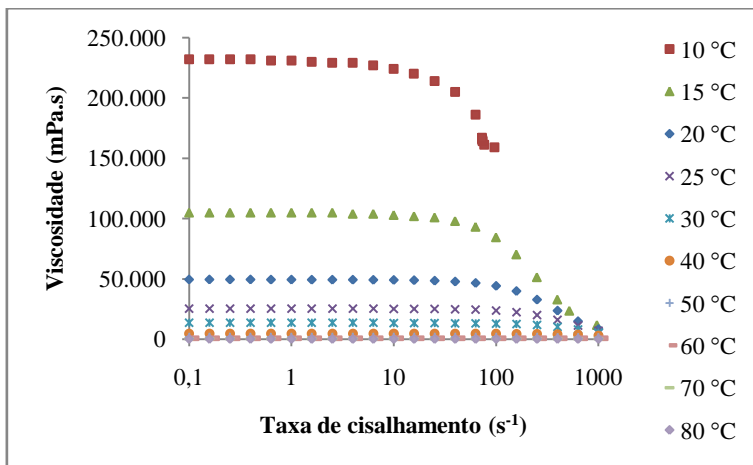


Figura 23: Curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento em função da temperatura para o petróleo P2. Geometria empregada: cilindro coaxial CC17

Os dados de viscosidade cinemática determinados experimentalmente para a taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} em função da temperatura foram ajustados aos modelos supracitados. A Tabela 12 apresenta o erro de predição para cada modelo. Observa-se que apenas os modelos 1 e 2 predizem bem os valores de viscosidade experimental em toda a faixa de temperatura estudada, onde ressalta-se o modelo 2 (tri paramétrico), que apresentou menor erro de predição para o petróleo P3. Este modelo obteve melhor predição para os petróleos P1 e P2. A Figura 24 apresenta a viscosidade cinemática obtida experimentalmente e predita a partir dos modelos já citados anteriormente.

Tabela 12: Parâmetros estimados e erro de predição dos modelos para determinação da viscosidade em função da temperatura para o petróleo P3

Modelos	Parâmetros	Erro de Predição
1	a= 22,6712	1,73E+07
	b= 3,6249	
2	a= 0,00046974	2,97E+06
	b= 538,3265	
	c= -225,7423	
3	a= 9,47771	1,65E+07
	b= -3,6223	
4	a= -16,6682	3,81E+07
	b= 7236,6391	
5	a= 1,06E-04	1,43E+08
	b= 4917,22	

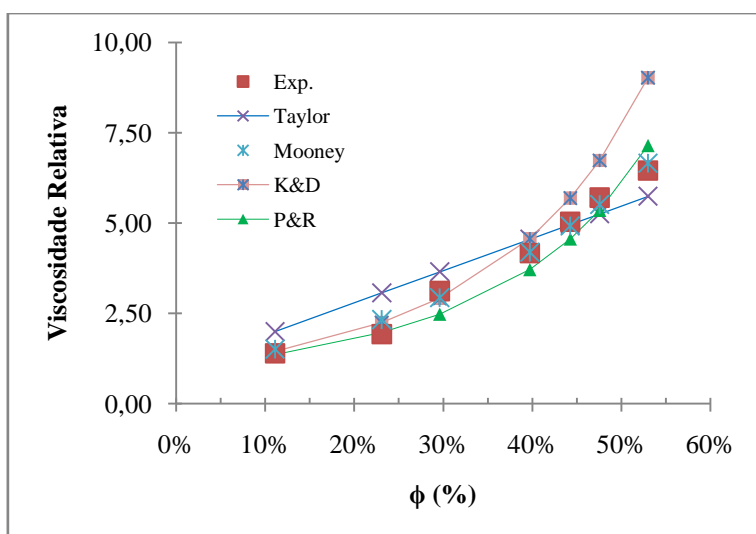


Figura 24: Viscosidade cinemática em função da temperatura obtida experimentalmente para o petróleo P3 e taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} e determinada a partir dos 5 modelos

Verifica-se que a viscosidade dos petróleos se comportou em função da composição dos mesmos, onde o petróleo com menor percentagem de resinas e asfaltenos (P1) possui viscosidade inferior, seguindo tendência de aumento da viscosidade com o aumento do percentual de resinas e asfaltenos presentes nos petróleos (RØNNINGSEN, 1995; AL-MAAMARI *et al.*, 2006). A Figura 25 apresenta curvas de

viscosidade vs temperatura como função do °API para os três petróleos estudados. Observa-se ainda que este perfil de aumento da viscosidade com o decréscimo de °API é válido para toda a faixa de temperatura estudada. No entanto, a diferença entre a viscosidade dos petróleos tende a reduzir significativamente ao se trabalhar com temperaturas mais elevadas.

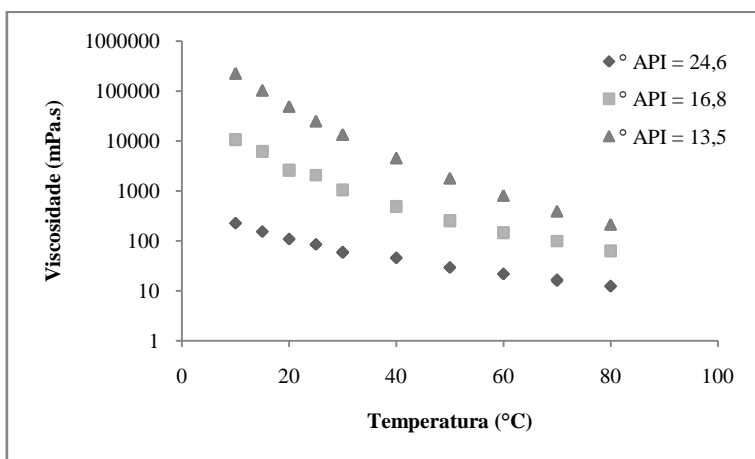


Figura 25: Valores de viscosidade dinâmica à taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} em função da temperatura para os três petróleos.

1.10.2 Ensaios Transientes

1.10.2.1 Petróleo P1

As propriedades viscoelásticas do petróleo P1 foram determinadas a partir de ensaios transientes a temperatura de 30°C . Inicialmente, a região de viscoelasticidade linear foi determinada através de ensaios de varredura de tensão a frequência constante de $2\pi \text{ rad.s}^{-1}$. A Figura 26 apresenta os valores de G' e η' em função da amplitude da tensão de cisalhamento para três ensaios transientes de varredura da tensão conduzidos sob as mesmas condições experimentais. Observa-se nesta figura que o módulo elástico ou de armazenamento é nulo para o petróleo P1, o que demonstra que, nas condições analisadas, o petróleo estudado não apresenta componente elástica, sendo o seu comportamento típico de líquidos newtonianos. Observa-se também que G' e η' apresentam valores constantes em toda a faixa de tensões de cisalhamento avaliada. Desta forma a região de estudo de tensões de 0,01 à 20 Pa, representa uma região de viscoelasticidade linear.

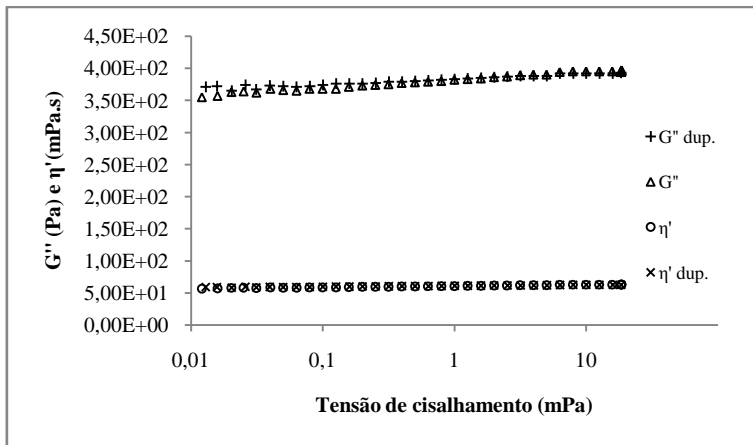


Figura 26: Valores de G'' e η' em função da amplitude da tensão de cisalhamento em ensaio transiente de varredura da tensão com $\omega = 2\pi \text{ rad. s}^{-1}$ e $T=30^\circ\text{C}$.

A Tabela V do Anexo I resume os resultados de um dos ensaios transientes de varredura da tensão. Observa-se nesta tabela que para as distintas tensões avaliadas o módulo elástico é nulo e o ângulo de fase foi de 90° . Ambos os valores são típicos de líquidos newtonianos. Para este tipo de fluido se cumprem as seguintes relações entre alguns dos parâmetros:

$$G^* = G'' ; G' = 0 ; \eta'' = \text{constante} = \eta$$

onde, η representa a viscosidade dinâmica do material determinada através de curvas de fluxos de ensaios rotacionais.

A Figura 27 apresenta a viscosidade obtida no ensaio transiente de varredura de tensão e no ensaio estacionário conduzido na mesma temperatura em função da tensão de cisalhamento aplicada. Observa-se que as viscosidades determinadas pelos dois tipos de testes são bem próximas mostrando a correta execução dos ensaios, confirmando a teoria da viscoelasticidade linear (FERRY, 1980).

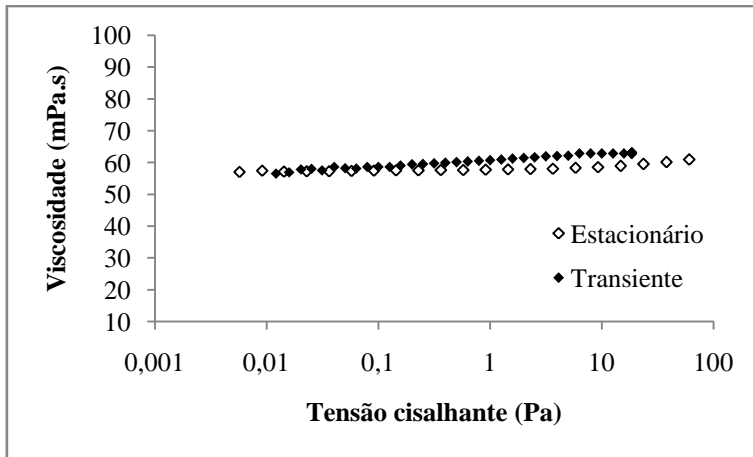


Figura 27: Valores de viscosidade em função da tensão de cisalhamento aplicada para o ensaio estacionário e o ensaio transiente de varredura da tensão de cisalhamento.

As Figuras 28, 29 e 30 apresentam os valores de G'' e η' para os ensaios transientes de varredura de frequência para valores constantes da tensão de cisalhamento de 1, 0,1 e 0,01 Pa, respectivamente. Observa-se que os gráficos apresentam resultados em duplicata ou triplicata. Para as tensões de cisalhamento de 1 e 0,1 Pa, foram obtidos valores nulos do módulo elástico (G') e um aumento linear com a frequência do módulo viscoso (G''). Este aumento com a frequência resulta em valores constantes de η' que podem ser determinados através da Equação 16. Todos estes resultados confirmam o comportamento de líquido newtoniano do petróleo P1 nas condições estudadas.

Para os testes conduzidos com tensões de cisalhamento constantes de 0,01 Pa, a amostra é pouco deformada principalmente para frequências elevadas. Nestas condições o torque aplicado à amostra é bem reduzido assim como os ângulos de deflexão determinados, de tal forma a se aproximarem aos limites inferiores permitidos pelo equipamento. No que se refere ao torque mínimo, o reômetro empregado possui o modo DSO (Direct Strain Oscillation) que permite a realização de caracterizações através de ensaios transientes com precisão elevada e valores de torque muito baixos, de até 0,02 μNm . O modo DSO consiste na realização de um controle das condições operacionais em tempo real durante toda a oscilação. Baseados neste controle se realizam os ajustes necessários durante cada ciclo de oscilação de forma a garantir o estabelecimento das condições experimentais definidas em cada teste. Outras informações sobre o modo DSO podem ser encontradas em LÄUGER *et al.* (2002). A utilização do modo DSO garante então ótimos resultados para os ensaios conduzidos sob cisalhamento constante

de 0,01 Pa. Observa-se na Figura 30 que, para a maioria das frequências investigadas, o material apresentou valores positivos do módulo elástico e do módulo viscoso, sendo o comportamento viscoso bem mais importante que o elástico ($G'' > G'$ e $\delta > 80^\circ$). Desta forma, para baixas deformações o petróleo P1 apresentou uma mudança no seu comportamento de fluido newtoniano, sendo observado um comportamento de fluido viscoelástico. Observa-se nesta mesma figura e para frequências de 100 rad.s^{-1} um aumento substancial de G'' e η' . Acredita-se que este grande incremento seja devido a problemas na precisão das medidas já que especificamente nesta condição o ângulo de deflexão atingiu valores inferiores ao limite do equipamento de 0,1 mrad.

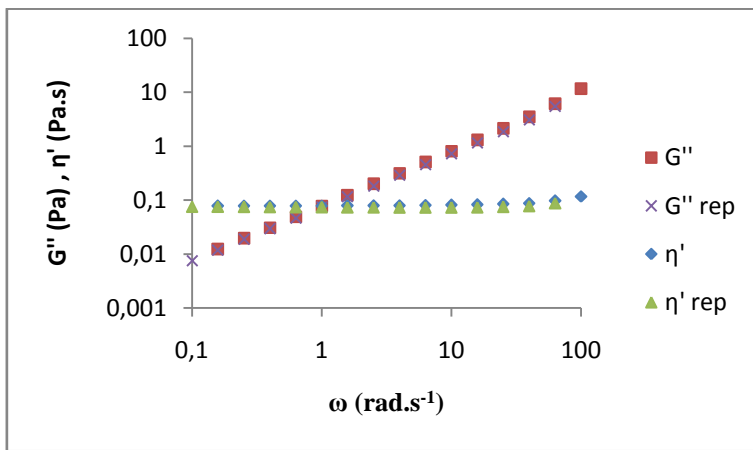


Figura 28: Valores de G'' e η' em função da frequência angular em ensaio transiente de varredura de frequência com $\tau=1 \text{ Pa}$ e $T=30^\circ\text{C}$ (duplicata).

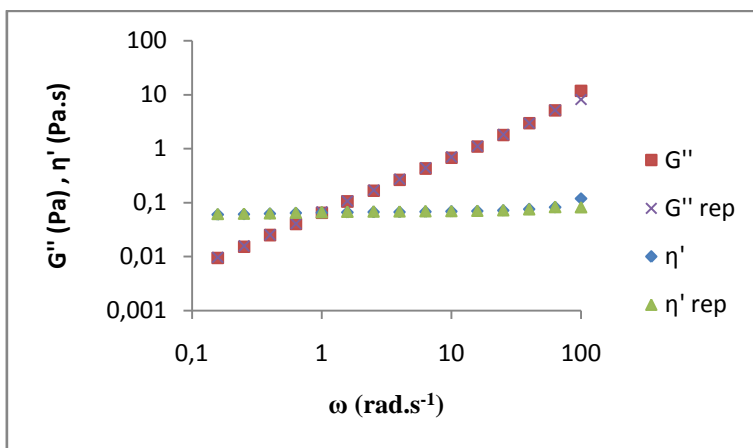


Figura 29: Valores de G'' e η' em função da frequência angular em ensaio transiente de varredura de frequência com $\tau=0,1 \text{ Pa}$ e $T=30^\circ\text{C}$ (duplicata).

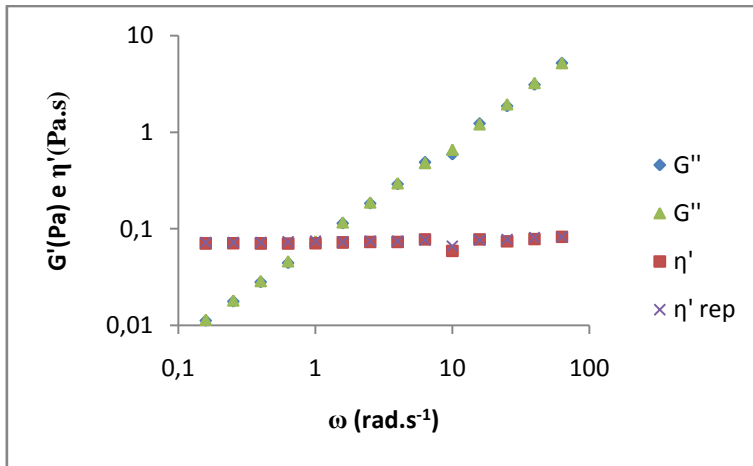


Figura 30. Valores de G'' e η' em função da frequência angular em ensaio transiente de varredura de frequência com $\tau=0,01$ Pa e $T=30^\circ\text{C}$ (duplicata): Petróleo P1.

Outro tipo de ensaio que pode ser realizado empregando o modo transiente é o teste de tempo. Neste ensaio, os parâmetros da função senoidal, amplitude e frequência, são mantidos constantes de forma a aplicar inúmeras vezes uma mesma oscilação ao material. Com este ensaio se observam possíveis mudanças na estrutura do material com o tempo. O teste de tempo realizado consistiu na aplicação de uma função senoidal com $\omega = 2\pi \text{ rad. s}^{-1}$ e $\tau=0,1$ Pa, a qual foi mantida durante 60 minutos. Desta forma, no final do teste foram completadas 3600 oscilações. A temperatura do ensaio foi de 30°C .

A Figura 31 apresenta o valor de G'' e η' em função do tempo para o ensaio transiente. Observa-se novamente que o módulo elástico do material é nulo, e unicamente a componente viscosa do material pode ser determinada. No que se refere ao comportamento do material com o tempo, nota-se um leve incremento nos valores da viscosidade e de G'' com o tempo. Especificamente para a viscosidade a sua variação no final do teste resultou num incremento de 15% referente ao valor inicial. Este aumento pode ser considerado pouco importante num intervalo de tempo de 60 min. O aumento da viscosidade é um fenômeno denominado reopexia e que pode ser encontrado em alguns poucos materiais. MASALOVA *et al.* (2005) apresentaram um estudo completo da reopexia observada em emulsões do tipo água em óleo (fase óleo sendo uma mistura de parafinas lineares e cíclicas) altamente concentradas (teor de água de 94% em massa). Neste estudo foram observados incrementos da viscosidade de até 5 ordens de grandeza em intervalos de tempo de 4 segundos.

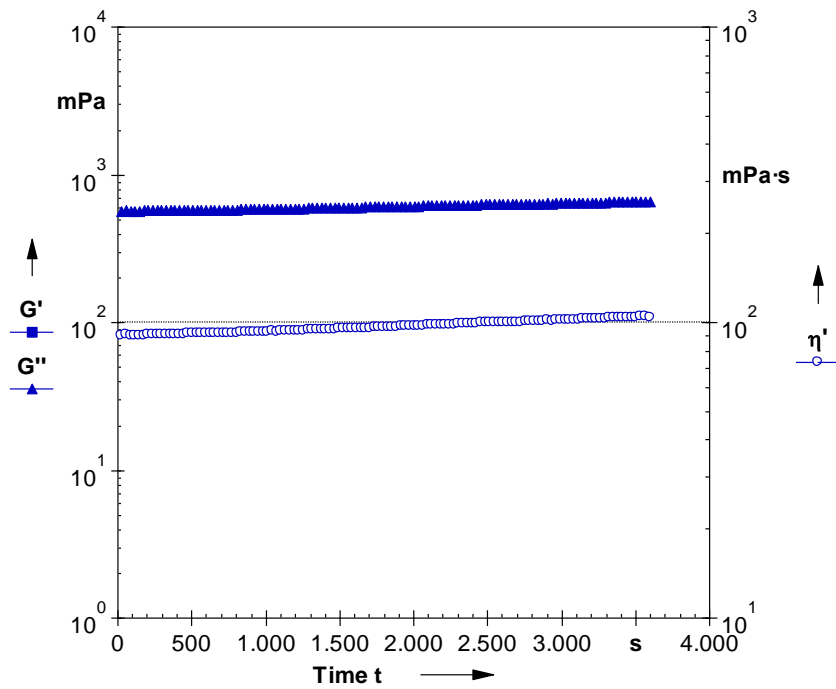


Figura 31: Valores de G' , G'' e η' em função do tempo para o ensaio transiente com $\tau=0,1 \text{ Pa}$, $\omega = 2\pi \text{ rad. s}^{-1}$ e $T=30^\circ\text{C}$: Petróleo P1.

1.10.2.2 Petróleo P2

De forma equivalente ao estudo com o petróleo P1, foram determinadas as propriedades viscoelásticas do petróleo P2 através de ensaios transientes a temperatura de 30°C . Primeiramente, foram realizados testes de varredura de tensão a uma determinada frequência ($2\pi \text{ rad. s}^{-1}$) para identificar a região de comportamento linear da viscosidade.

A Figura 32 apresenta os valores de G' , G'' e η' em função da amplitude de tensão de cisalhamento para dois ensaios transientes de varredura da tensão conduzidos sob as mesmas condições experimentais. Observa-se que o módulo elástico tende a se manter constante a partir de 10 Pa . Observa-se também que o módulo viscoso G'' e também η' apresentam valores constantes em toda a faixa de tensão de cisalhamento avaliada. Sendo que a região de viscoelasticidade linear é definida pelo intervalo de tensões de 10 a 100 Pa .

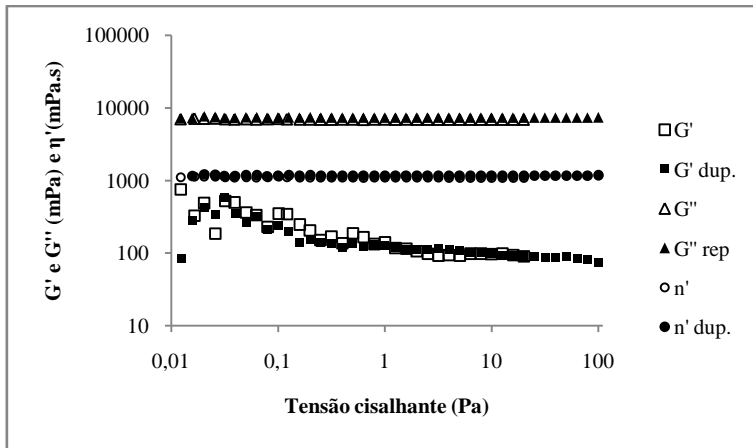


Figura 32: Valores de G' , G'' e η' em função da amplitude da tensão de cisalhamento em ensaio transiente de varredura de tensão com $\omega = 2\pi \text{ rad. s}^{-1}$ e 30°C (duplicata): Petróleo P2.

A Figura 33 apresenta a viscosidade obtida no ensaio transiente de varredura de tensão e no ensaio estacionário conduzido à temperatura de 30°C em função da tensão de cisalhamento aplicada. Observa-se que as viscosidades determinadas pelos dois tipos de testes são bem próximas, confirmando a teoria da viscoelasticidade linear para emulsões com o petróleo P2.

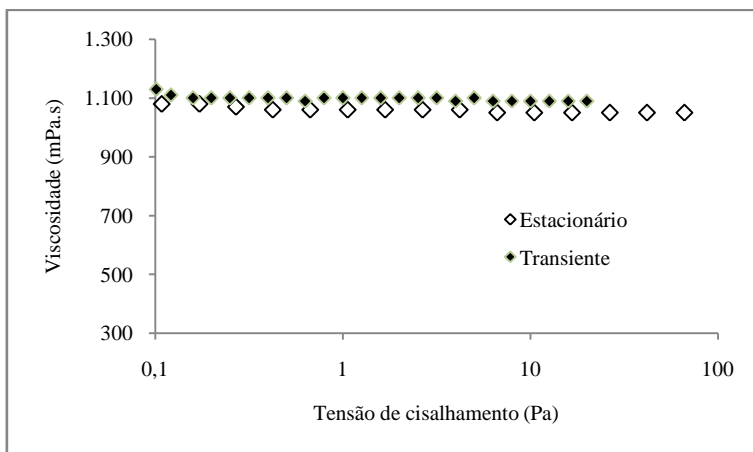


Figura 33: Valores de viscosidade em função da tensão de cisalhamento aplicada para o teste de fluxo estacionário e o teste transiente de varredura da tensão de cisalhamento: Petróleo P2.

A Figura 34 apresenta os valores de G' e G'' para os ensaios transientes de varredura de frequência para uma tensão de cisalhamento de 10 Pa. Observa-se que em toda a faixa de frequência estudada, o comportamento viscoso é predominante, com

ângulo de fase superior a 80° para a região estudada (ver Tabela IX do Anexo I), confirmando o comportamento viscoelástico do Petróleo P2. Observa-se o cruzamento dos módulos a uma frequência acima de 100 rad.s^{-1} onde o módulo elástico passa a ser mais importante que o módulo viscoso a partir desta frequência para a tensão de 10 Pa.

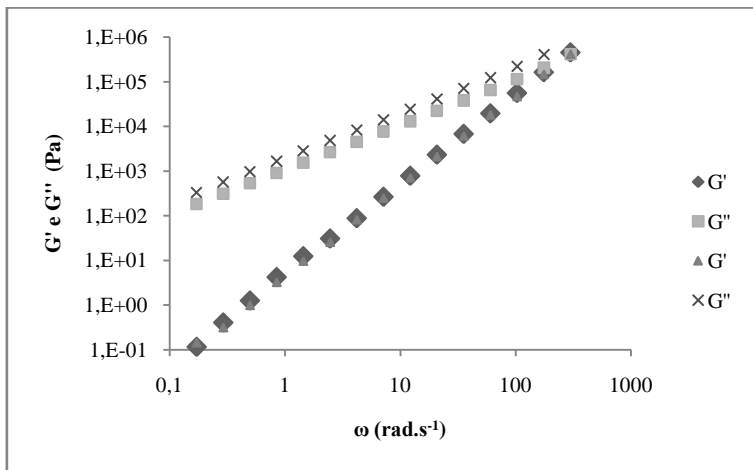


Figura 34: Valores de G' e G'' em função da frequência angular em ensaio transiente de varredura de frequência com $\tau=10 \text{ Pa}$ e $T=30^\circ\text{C}$ (duplicata). Petróleo P2.

A Figura 35 apresenta o valor de G' e G'' em função do tempo para o ensaio transiente. Observa-se que o módulo viscoso é aproximadamente 100 vezes maior do que o módulo elástico, verificando a predominância o comportamento viscoso do material. Observa-se ainda que o incremento no módulo viscoso de 20% em função do tempo, enquanto que o módulo elástico aumenta em torno de 10%. Em função das propriedades acima descritas, este petróleo caracteriza-se como um material viscoelástico, observando a importância do módulo viscoso (G'') no módulo complexo (G^*) e na viscosidade complexa (η^*) do petróleo P2.

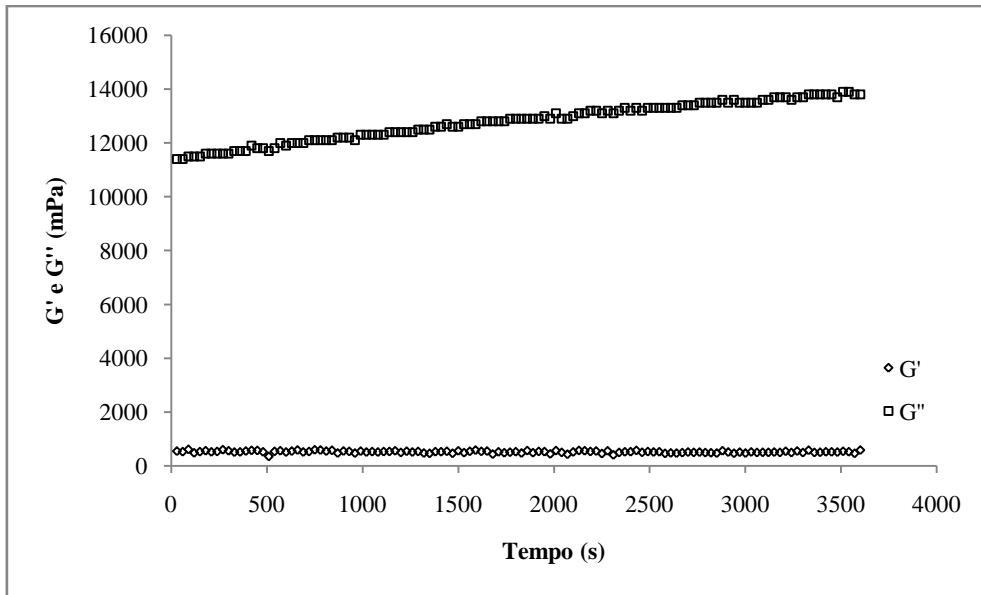


Figura 35: Valores de G' e G'' em função do tempo para o ensaio transiente com $\tau=0,1$ Pa, $\omega = 2\pi$ rad. s^{-1} e $T=30^{\circ}C$. Petr3leo P2.

1.10.2.3 Petr3leo P3

O terceiro petr3leo estudado foi o petr3leo P3, fazendo uso de metodologia equivalente à utilizada para o estudo dos petr3leos P1 e P2, as propriedades do petr3leo P3 foram obtidas através de ensaios estacionários e transientes à temperatura de $30^{\circ}C$. Inicialmente, foram realizados testes de varredura de tensão à freqüência de $\omega = 2\pi$ rad. s^{-1} para identificação da região de comportamento linear da viscosidade.

A figura 36 apresenta os valores de G' , G'' e η' em função da amplitude de tensão de cisalhamento para dois ensaios transientes de varredura da tensão conduzidos sob as mesmas condições experimentais. Observam-se oscilações nos valores do módulo elástico a baixas freqüências, sendo que o módulo elástico tende a se manter constante a partir de 10 Pa. Já o módulo viscoso e a viscosidade são constantes em toda a faixa de tensão de cisalhamento estudada. De forma que a região de viscoelasticidade linear para este petr3leo está definida na mesma faixa de tensão de cisalhamento encontrada para o petr3leo P2, de 10 a 100 Pa. Sendo que as propriedades viscoelásticas (G' e G'') do petr3leo P3 são em torno de 10 vezes maiores que as propriedades viscoelásticas do petr3leo P2.

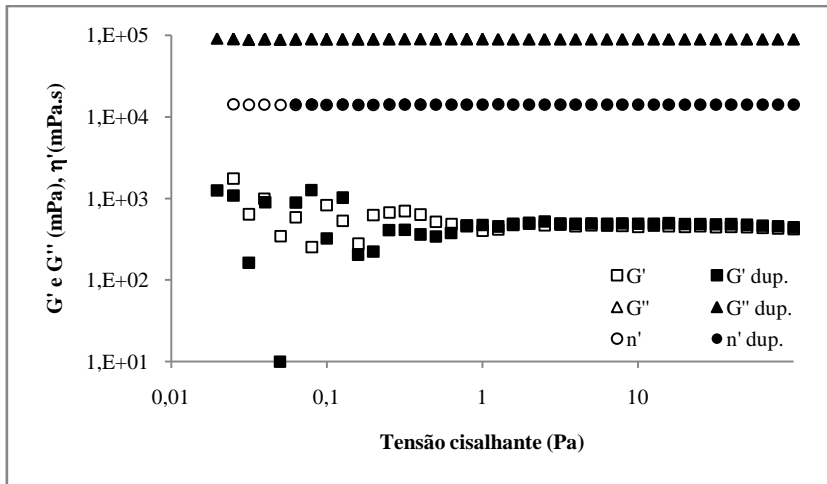


Figura 36: Valores de G' , G'' e η' em função da amplitude da tensão de cisalhamento em ensaio transiente de varredura de tensão com $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ e 30°C (duplicata): Petróleo P3.

A Figura 37 apresenta os valores de G' e G'' para os ensaios transientes de varredura de frequência para uma tensão de cisalhamento de 10 Pa. Observa-se o comportamento viscoso do petróleo P3 em toda a faixa de frequência avaliada. Entretanto, o petróleo P3 não pode ser avaliado como puramente viscoso, pois a contribuição elástica não pode ser negligenciada.

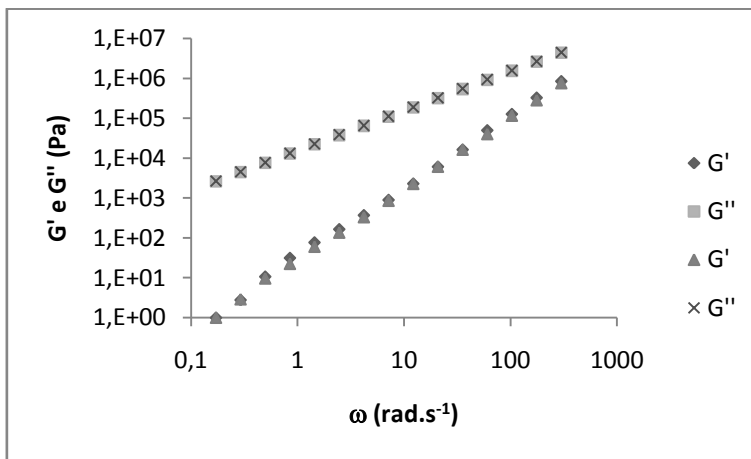


Figura 37: Valores de G' e G'' em função da frequência angular em ensaio transiente de varredura de frequência com $\tau=10 \text{ Pa}$ e $T=30^\circ\text{C}$ (duplicata): Petróleo P3.

A Figura 38 apresenta os valores do módulo elástico e do módulo viscoso em função do tempo para o ensaio transiente. Confirmando o que já foi observado anteriormente para esta frequência, o módulo viscoso é o mais importante. No entanto,

ao contrário dos demais petróleos, o módulo elástico do petróleo P3 é bastante pronunciado, apresentando em torno de 65% da intensidade do módulo viscoso. Observa-se que não houve aumento significativo do módulo elástico ($\ll 1\%$) ao longo do ensaio e aumento discreto do módulo viscoso.

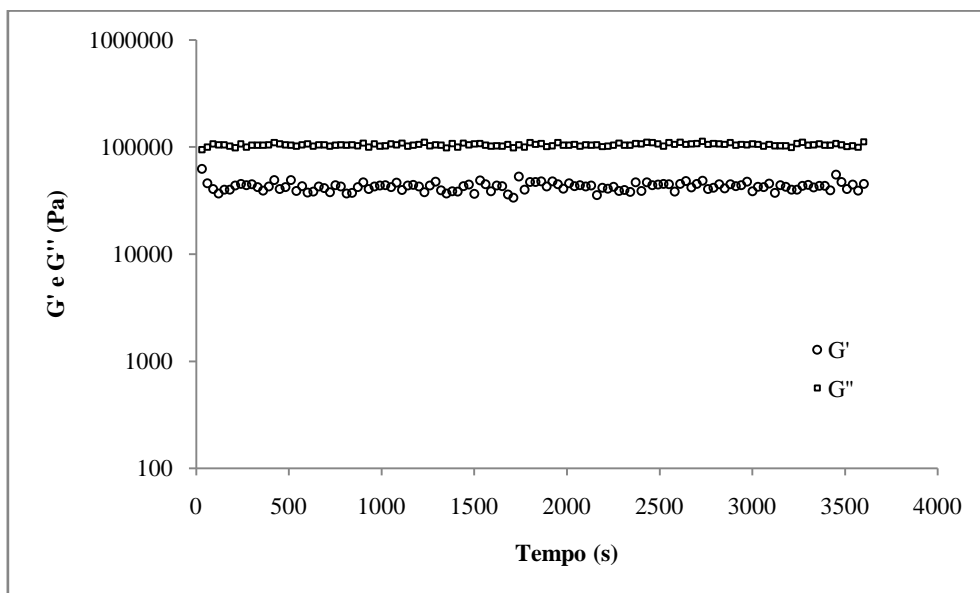


Figura 38: Valores de G' e G'' em função do tempo para o ensaio transiente com $\tau=0,1$ Pa, $\omega = 2\pi$ rad. s^{-1} e $T=30^\circ\text{C}$

1.11 Comparação das geometrias empregadas na caracterização de petróleos

Foram efetuados ensaios transientes e determinação de curva de fluxo com o uso de diferentes geometrias para os petróleos P2 e P3. Além da geometria cilindro coaxial (CC) utilizada para caracterização do petróleo P1, foram utilizadas geometrias do tipo placa-placa lisa (PP) e áspera (PP/S). A rugosidade da superfície da placa visa aumentar o atrito da geometria com a amostra, de modo a reduzir o deslizamento da camada fluida em contato com a geometria. Os resultados dos ensaios são exibidos nas figuras a seguir. A Figura 39 resume o comparativo dos ensaios de fluência para os petróleos P2 e P3 na temperatura de 30°C . Observa-se um pequeno desvio negativo da geometria CC17 para o caso P2 em relação às demais geometrias, que possuem valores iguais de viscosidade, apresentando desvio médio absoluto em torno de 10% e 8% das geometrias placa-placa lisa e áspera em relação à geometria cilindro coaxial em toda a faixa de taxa

de cisalhamento avaliada. Já para o caso P3, são encontrados valores de viscosidade iguais para as geometrias cilindro coaxial e placa-placa áspera, e um pequeno desvio positivo para a geometria placa-placa lisa, apresentando um desvio médio absoluto em torno de 15% e 7% das geometrias placa-placa lisa e rugosa em relação à geometria cilindro coaxial, respectivamente.

No entanto, as três geometrias apresentaram valores de viscosidade bastante próximos para os dois petróleos avaliados, confirmando uma boa medida da viscosidade através das três geometrias

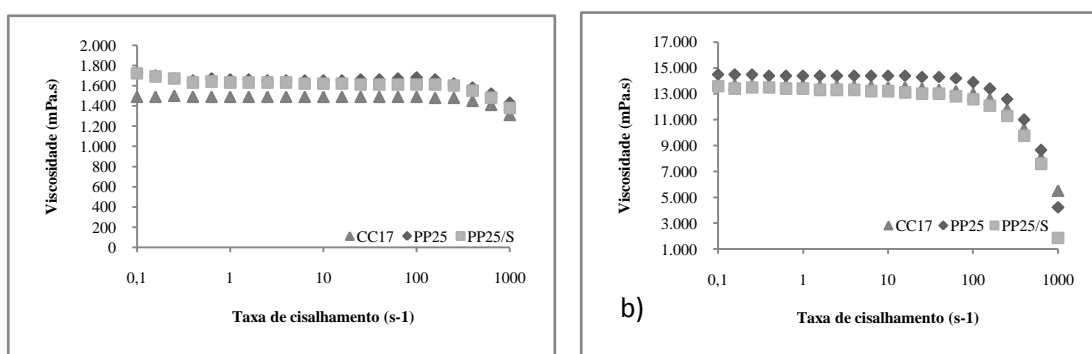


Figura 39: Viscosidade vs. taxa de cisalhamento aplicada com diferentes geometrias: placa-placa lisa, áspera e cilindro coaxial. a) petróleo P2, b) petróleo P3.

Foram realizados ensaios de varredura de tensão para as geometrias cilindro coaxial e placa-placa lisa. Nestes ensaios, foram estimadas as propriedades G' e G'' em função da geometria. Os resultados dos ensaios para os petróleos P2 e P3 são exibidos na Figuras 40a e 40b, respectivamente. Observa-se que o intervalo de tensões estudado corresponde a região de viscoelasticidade linear, no qual as propriedades não variam com a tensão aplicada. Ressalta-se que as oscilações observadas em algumas medidas para tensões muito baixas devem estar associadas à imprecisão da medida do instrumento para torques muito baixos. Isto é particularmente notável para medidas usando a geometria PP. Observa-se o desvio das propriedades em função da geometria, o que demonstra a importância da definição de uma geometria para fins de comparação de propriedades viscoelásticas. Observa-se também que para tensões em torno de 10 Pa ocorre estabilização das medidas de módulo elástico (Figura 40).

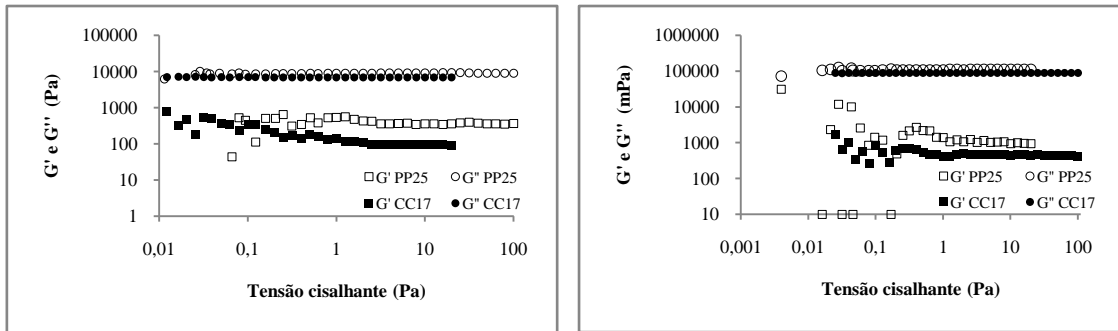


Figura 40: Valores de G' e G'' em função das geometrias cilindro coaxial e placa-placa lisa em ensaio transiente de varredura de tensão com $\omega = 2\pi \text{ rad.s}^{-1}$ e 30°C . a) petróleo P2, b) petróleo P3.

Foram realizados ensaios de varredura de frequência com as diferentes geometrias. Nestes ensaios, foram estimadas as propriedades viscoelásticas (G' e G'') em função da geometria e da frequência angular, para os petróleos P2 e P3, conforme figuras a seguir. Para o petróleo P2 (Figura 41), observa-se que o módulo elástico (G') é bastante similar para todas as geometrias, enquanto que para o módulo viscoso (G'') existe um pequeno desvio da geometria placa-placa lisa em relação as demais. Enquanto que o petróleo P3 (Figura 42) os módulos elástico e viscoso apresentam-se iguais para as geometrias avaliadas.

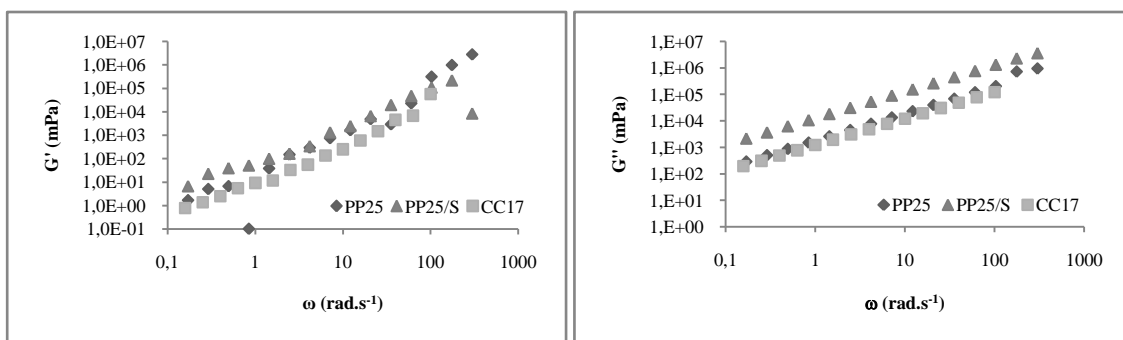


Figura 41. Evolução de G' e G'' em função das geometrias cilindro coaxial, placa-placa lisa e placa-placa áspera em ensaio transiente de varredura de frequência com $\tau = 1\text{Pa}$ e $T = 30^\circ\text{C}$: análise comparativa das geometrias para o caso P2.

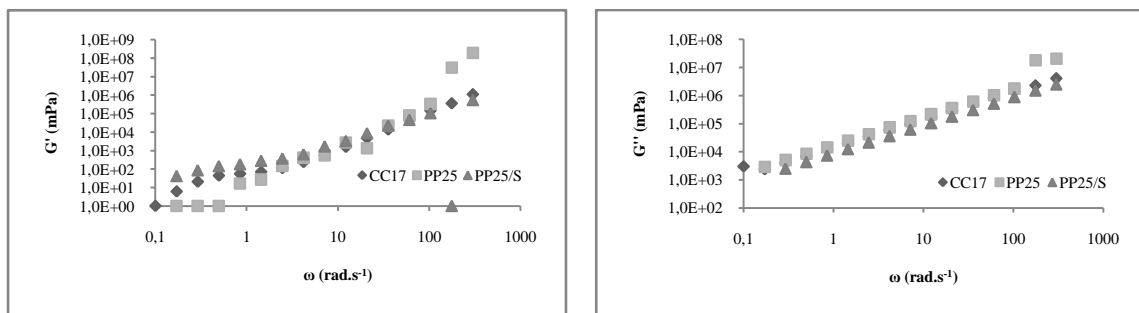


Figura 42: Evolução de G' e G'' em função das geometrias cilindro coaxial, placa-placa lisa e placa-placa áspera em ensaio transiente de varredura de frequência com $\tau = 1\text{Pa}$ e $T = 30^\circ\text{C}$: Petróleo P3.

Os resultados obtidos entre a relação das viscosidades e propriedades viscoelásticas dos petróleos foram bastante satisfatórias, confirmando a adequação das três geometrias para a predição destas propriedades apesar das diferenças encontradas no valor absoluto dos módulos elástico e viscoso. No entanto, não foi observado deslizamento das amostras durante os ensaios reológicos, em função da concordância dos resultados encontrados para as geometrias placa-placa lisa e áspera. Observa-se boa medição das propriedades reológicas de petróleos por meio das geometrias empregadas neste estudo, em especial as geometrias do tipo placa-placa lisa e áspera para obtenção da viscosidade e propriedades viscoelásticas. Confirmando o uso destas geometrias (placa-placa lisa e áspera) para petróleos (KANÉ *et al.*, 2003; BINKS *et al.*, 2005; MEYER *et al.*, 2008; MAGDA *et al.*, 2008; NIU *et al.*, 2009;).

1.12 Caracterização das Emulsões de petróleos

1.12.1 Distribuição do tamanho de gotas e teor de água da fase dispersa

Foram realizados ensaios rotacionais e transientes a partir de emulsões sintetizadas com os 3 petróleos sob estudo. Algumas propriedades destas emulsões tais como teor de água, pH e salinidade da fase aquosa foram modificadas com o intuito de avaliar a influência destas propriedades na caracterização reológica das emulsões.

As Tabelas 13, 14 e 15 resumem as propriedades das distintas emulsões sintetizadas a partir dos petróleos P1, P2 e P3, respectivamente. As propriedades iniciais das emulsões que apresentavam maior DTG no plano experimental também são

expostas na Tabela 15. Observa-se que os teores de água obtidos para as emulsões foram bem representativos para os valores propostos e os valores de D(0,5) e D(4,3) foram bem similares, independente do teor de água da fase dispersa.

Tabela 13: Propriedades iniciais das emulsões com o petróleo P1.

Teste	TA, %	D(0,5), um	D(4,3),um	Teste	TA, %	D(0,5), um	D(4,3),um
E1	8,2%	2,0	2,3	E13	28,8%	2,5	2,9
E2	19,2%	2,4	2,9	E14	47,4%	2,9	3,3
E3	28,9%	2,6	3,37	E15	65,9%	3,5	4,3
E4	37,9%	3,5	4,2	E16	27,2%	2,5	2,9
E5	45,0%	2,9	3,7	E17	28,7%	2,5	2,8
E6	49,6%	2,8	3,6	E18	25,9%	2,4	2,6
E7	54,6%	3,3	5,3	E19	29,8%	2,2	2,7
E8	58,2%	2,8	3,6	E20	47,7%	2,7	3,4
E9	67,8%	5,7	1,2	E21	47,2%	2,8	3,2
E10	27,4%	2,7	3,2	E22	52,2%	2,8	3,3
E11	47,9%	2,9	3,3	E23	51,1%	1,5	2,3
E12	65,4%	3,6	6,3				

Tabela 14: Propriedades iniciais das emulsões com o petróleo P2

Teste	TA, %	D(0,5), µm	D(4,3), µm	Teste	TA, %	D(0,5), µm	D(4,3), µm
E24	11,1%	0,4	0,9	E35	33,4%	2,7	4,3
E25	20,3%	1,9	2,7	E36	48,7%	2,8	4,4
E26	30,4%	2,2	2,5	E37	59,5%	3,4	4,8
E27	37,9%	1,4	1,7	E38	30,3%	2,4	3,2
E28	46,1%	1,3	1,8	E39	33,7%	2,6	3,5
E29	48,4%	2,4	3,4	E40	31,2%	1,2	1,3
E30	55,0%	1,9	3,5	E41	34,0%	1,8	7,4
E31	61,8%	3,2	9,2	E42	49,5%	1,6	2,2
E32	29,7%	2,2	2,5	E43	50,7%	3,1	4,6
E33	52,3%	2,2	3,0	E44	51,1%	1,7	2,7
E34	56,8%	2,5	5,7	E45	51,4%	2,4	8,3

Tabela 15: Propriedades iniciais das emulsões com o petróleo P3 e das emulsões com distintos DTG.

Teste	TA, %	D(0,5), μm	D(4,3), μm	Teste	TA, %	D(0,5), μm	D(4,3), μm
E46	11,7%	1,4	1,6				
E47	24,1%	2,3	5,7	ED 1	48,7%	26,3	28,2
E48	30,8%	2,7	6,8	ED 2	69,7%	9,5	29,1
E49	41,1%	4,2	11,7	ED 3	63,6%	39,9	43,3
E50	45,7%	2,3	7,9	ED 4	30,9%	5,4	16,6
E51	49,0%	12,1	14,3	ED 5	48,6%	2,9	13,8
E52	54,4%	7,9	11,9	ED 6	60,8%	5,4	12,0

Apesar do diâmetro médio das emulsões para os distintos ensaios apresentar valores bem próximos, algumas diferenças na distribuição de tamanho de gota (DTG) foram observadas quando o teor de água das emulsões é modificado. A Figura 43 apresenta curvas de DTG para emulsões sintetizadas a partir dos petróleos P1 e P2 com distintos teores de água e possuindo diâmetro médio de 3 μm . Note-se que foram realizadas duplicatas da síntese destas emulsões, obtendo-se resultados similares aos apresentados para ambos ensaios. Observa-se na Figura 43 que as emulsões com teores de água baixos (10%) apresentaram um deslocamento da DTG no sentido de diâmetros pequenos, enquanto que as emulsões contendo teores de água elevados (50% e 60%) tiveram um desvio da DTG no sentido de diâmetros elevados. De forma que as emulsões com baixo teor de água são facilmente dispersa, enquanto que as emulsões com elevados teores de água ocupam volume significativo da emulsão, dificultando a obtenção de distribuições de tamanho de gotas bastante estreitas. O efeito da granulometria na caracterização reológica das emulsões será apresentado neste capítulo a partir de ensaios específicos realizados com emulsões com distintos diâmetros médios.

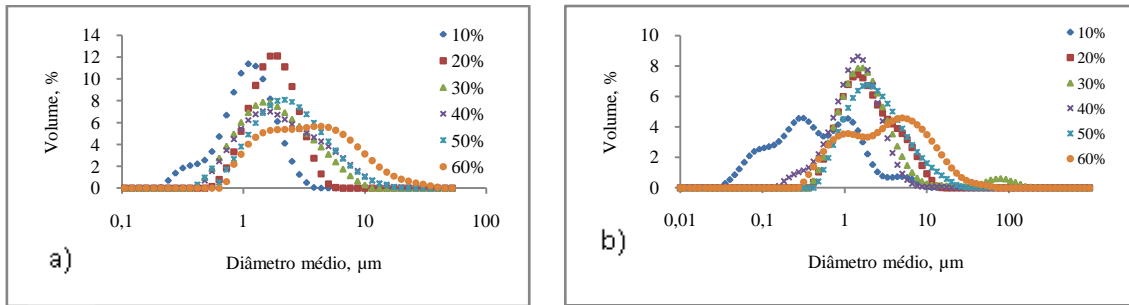


Figura 43: Curvas de distribuição do tamanho de gotas para emulsões com teores de água variando entre 10% e 60% com mesma composição da fase aquosa (NaCl=50 g/l e pH =6). a) Petróleo P1; b) Petróleo P2.

Os distintos ensaios reológicos podem modificar a DTG das emulsões uma vez que são aplicadas tensões que podem promover a coalescência entre as gotas. Com o intuito de investigar este tipo de efeito, foi medida a DTG de emulsões submetidas a distintas tensões através de ensaios de fluência e ensaios transientes com varredura de tensão e varredura de frequência (Figura 44). Para emulsões sintetizadas com o petróleo P1 e alto teor de água (60%), os resultados mostraram que para ensaios de fluência ($\dot{\gamma} = 0,1$ a 100 s^{-1}) e transientes com varredura de tensão ($\tau = 0,1$ a 100 Pa), as tensões aplicadas são suficientemente elevadas para promover a coalescência das gotas e o aumento do diâmetro das gotas da emulsão. Por outro lado, ensaios de varredura de frequência com tensões aplicadas de 0,1 a 10 Pa não promoveram a coalescência das gotas da emulsão, sendo a DTG da emulsão após ensaio similar à inicial. Para este mesmo petróleo e teores de água médios (30%) unicamente o ensaio de fluência modificou a DTG da emulsão. Para emulsões sintetizadas com o petróleo P2 e teores de água de 30% e 50% unicamente o ensaio de fluência promoveu o aumento do diâmetro das gotas da emulsão.

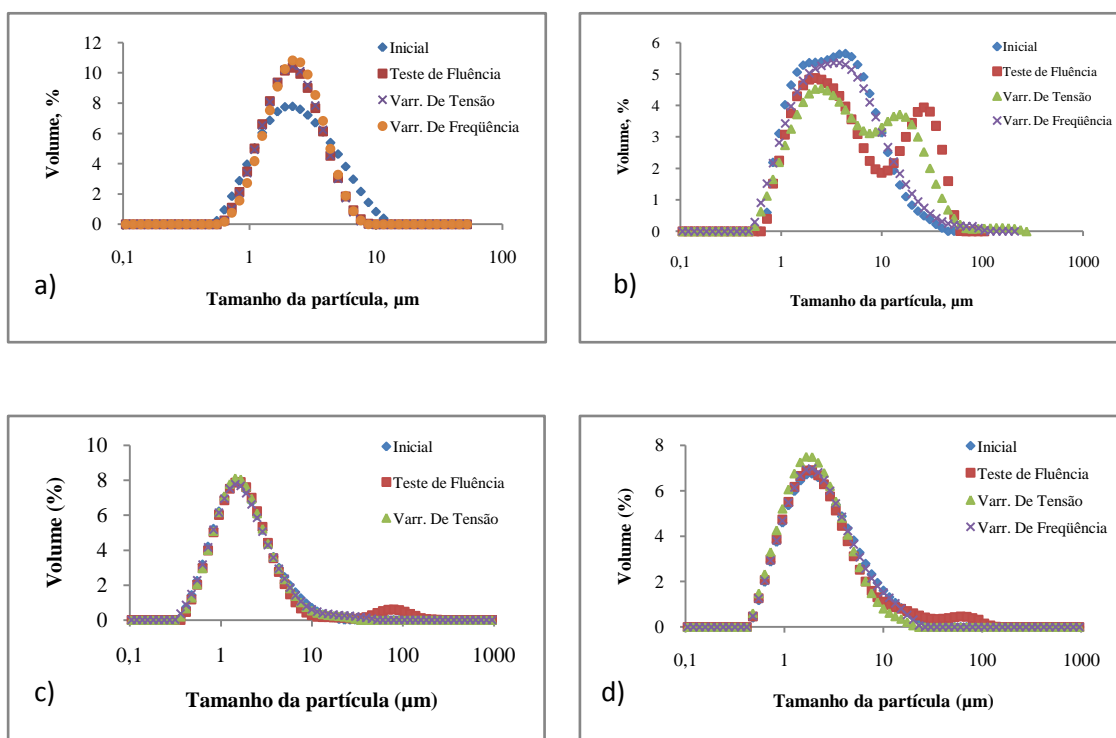


Figura 44: Efeito dos ensaios reológicos na DTG das emulsões com fase aquosa contendo NaCl=50 g/l e pH=6. a) Petróleo P1 e TA= 30%; b) Petróleo P1 e TA=60%; c) Petróleo P2 e TA=30%; d) Petróleo P2 e TA=50%.

1.13 Ensaios Estacionários de Emulsões de Petróleos

1.13.1 Petróleo P1

A influência do teor de água na viscosidade das emulsões foi investigada através de ensaios de fluência de distintas emulsões. O teor de água das emulsões foi variado de 10 a 65% e a composição da fase aquosa foi mantida constante para todas as emulsões, sendo a [NaCl] de 50 g.L⁻¹ e o pH de 6. A Figura 45 resume as curvas de tensão aplicada vs taxa de cisalhamento para as distintas emulsões. Observa-se a partir destas curvas comportamento Newtoniano das emulsões em toda a faixa de cisalhamento aplicada (1 a 100 s⁻¹) para teores de água variando de 10 a 55% e, para teores de água bastante elevados (TA > 55%), as emulsões passam a ter um comportamento não-Newtoniano bem discreto, como fluido pseudoplástico. A Figura 46 apresenta o reograma de viscosidade vs taxa de cisalhamento para as distintas emulsões, onde pode

ser observado o aumento da viscosidade com o teor de água da emulsão, sendo os valores limiares de 200 mPa.s ($TA = 10\%$) e 1500 mPa.s ($TA = 65\%$).

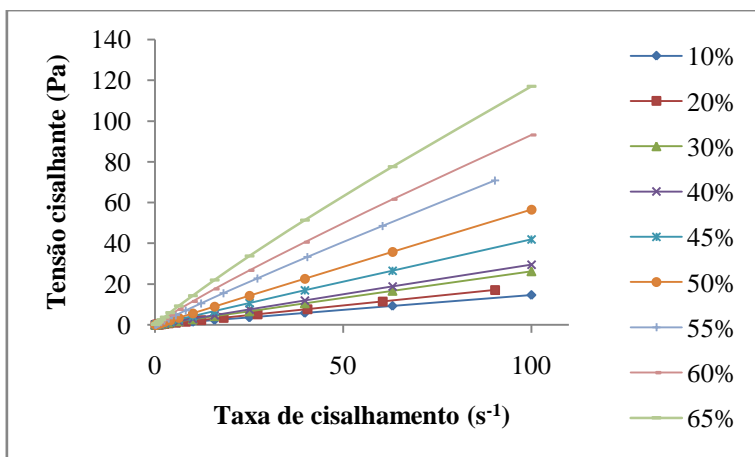


Figura 45: Curvas de tensão aplicada vs taxa de cisalhamento em função do teor de água para emulsões com o petróleo P1 em função do teor de água.

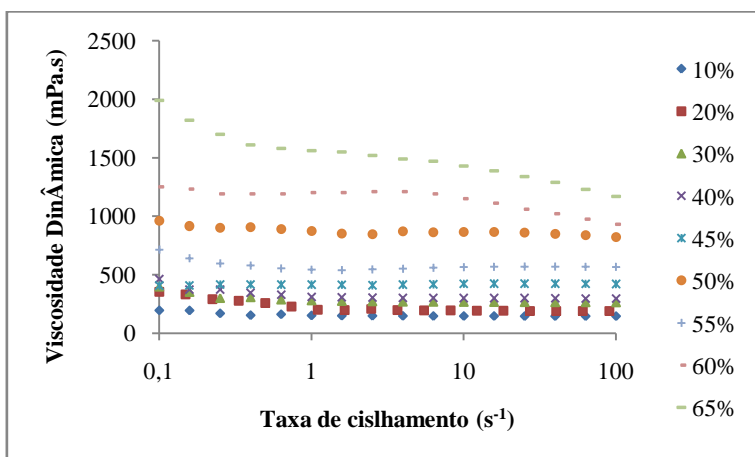


Figura 46: Curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento para emulsões com petróleo P1 a distintos teores de água.

Conforme observado na Figura 47, a viscosidade aumenta com o acréscimo do TA, onde verifica-se que para baixos teores de água, o acréscimo da viscosidade é bastante discreto (TA entre 10 e 45%) e, a partir de $TA=50\%$ o aumento da viscosidade torna-se mais pronunciado (Figura 48), seguindo um aumento exponencial.

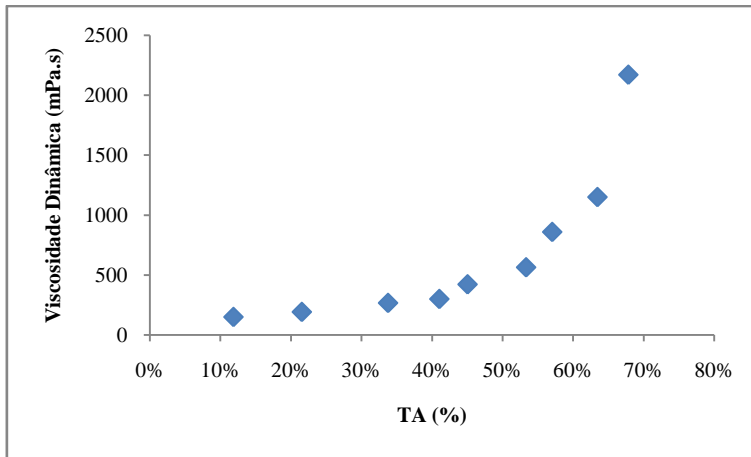


Figura 47: Evolução da viscosidade dinâmica em função do teor de água da fase dispersa à taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ para emulsões contendo o petróleo P1.

Para correlacionar a viscosidade das emulsões através dos modelos (Equações 26 a 29) faz-se necessário o uso da viscosidade relativa das emulsões e da fração volumétrica da fase dispersa. A viscosidade relativa das emulsões é calculada através da razão da viscosidade da emulsão pela viscosidade do óleo à mesma temperatura (Equação 38) e a fração volumétrica da fase dispersa é calculada através da Equação 39.

$$\eta_r = \frac{\eta_e}{\eta_o} \quad \text{Eq. 38}$$

$$\phi = \frac{m_d/\rho_d}{m_d/\rho_d + m_c/\rho_c} \quad \text{Eq. 39}$$

Onde, ρ_d é a densidade da fase dispersa, m_d é a massa da fase dispersa, ρ_c é a densidade da fase contínua e m_c é a massa da fase contínua.

A partir dos dados experimentais apresentados na Figura 47, foi determinada a fração volumétrica de empacotamento máximo empregando o método de extrapolação usado por AOMARI *et al.* (1998). Assim, este parâmetro foi obtido através da curva $\eta_r^{-1/2}$ vs ϕ , onde ϕ_m corresponde ao valor extrapolado em $\eta_r^{-1/2}=0$. Para tanto, foi empregada uma relação linear entre $\eta_r^{-1/2}$ e ϕ , sendo o valor de ϕ_m determinado como a relação entre o coeficiente linear e o coeficiente angular. O valor de ϕ_m assim determinado foi de 0,665.

As viscosidades das emulsões para uma mesma taxa de cisalhamento foram ajustados a modelos semi-empíricos que relacionam a viscosidade das emulsões com a

fração volumétrica de fase dispersa. Estes modelos foram descritos no item 2.3.2. da revisão bibliográfica. Para tanto, foram empregados valores experimentais de viscosidade determinados a uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} . A Tabela 16 apresenta os parâmetros estimados e o erro de predição (determinado a partir da Equação 36) para cada um dos modelos. A Figura 48 apresenta a viscosidade relativa (calculada a partir da Equação 38) predita pelos modelos e os dados experimentais determinados para cada emulsão. Verifica-se que os modelos de K&D e P&R obtiveram melhor ajuste aos dados experimentais, seguidos do modelo de Mooney. Quando empregado o modelo de K&D (desenvolvido para esferas rígidas e fluídos newtonianos), foi estimado um fator de forma levemente superior ao valor relativo a esferas rígidas ($\alpha=3,12$), e foi determinado um valor relativo à fração de empacotamento máximo (ϕ_m) bastante elevado de 0,90. O modelo de P&R obteve além de bons ajustes com os dados experimentais, um valor de K_2 bastante adequado com os valores esperados a partir dos dados experimentais. Entretanto, o modelo proposto por Mooney apresentou $\alpha=2,9$ e $K_1=0,731$, constituindo assim em elevada similaridade com os parâmetros referentes à forma das partículas (esferas rígidas) e à interação hidrodinâmica são bem próximos aos valores teóricos calculados por EINSTEIN (1911) ($\alpha = 2,5$) e VAND (1948) ($K_1 = 0,609$), respectivamente. Finalmente, o modelo de Taylor não prediz corretamente a viscosidade relativa em toda a faixa de concentrações de fase dispersa por apresentar correlação linear da viscosidade relativa em função do teor de água da fase dispersa, sendo válida somente para emulsões diluídas.

Tabela 16: Parâmetros estimados e erro de predição dos distintos modelos para emulsões com o petróleo P1.

Modelos	Parâmetros	Erro de Predição	R ²
Taylor	$\alpha = 4,4562$ $K = 0,0729$	461,4	0,7302
Mooney	$\alpha = 2,9067$ $K_1 = 0,7308$	22,3	0,9887
K&D	$\phi_m = 0,8978$ $\alpha = 3,1202$	19,9	0,9898
P&R	$K_2 = 0,7145$	21,3	0,9891

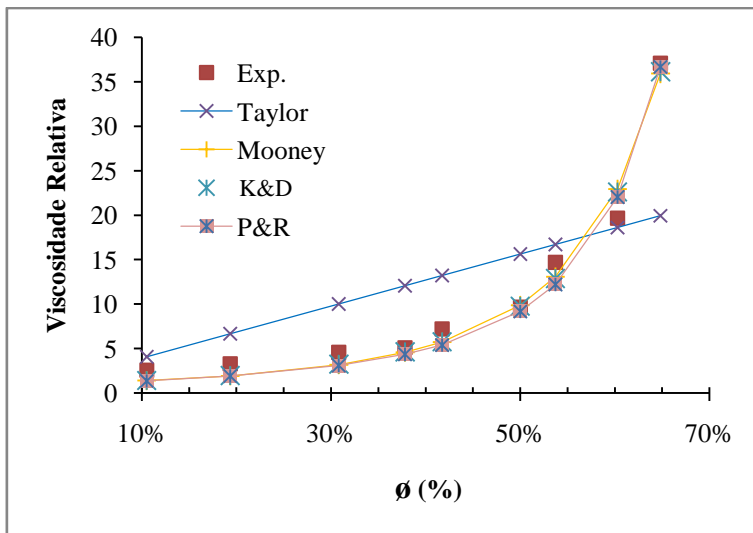


Figura 48: Viscosidade relativa obtida experimentalmente e correlaciona com 4 diferentes modelos utilizando emulsões com o petróleo P1.

1.13.2 Petróleo P2

A influência do teor de água na viscosidade das emulsões para o petróleo P2 foi investigada através de ensaios de fluência. O teor de água das emulsões foi variado de 10 a 60% e a composição da fase aquosa foi mantida constante para todas as emulsões, sendo a $[\text{NaCl}]$ de 50 g.L^{-1} e o pH de 6.

A Figura 49 resume as curvas de tensão aplicada vs taxa de cisalhamento para as distintas emulsões. Observa-se o comportamento Newtoniano bem discreto para a emulsão com teor de fase aquosa de 10%. Para teores de água acima de 10%, as emulsões tiveram um comportamento pseudoplástico bem acentuado, especialmente as emulsões com teor de fase aquosa maior que 50%. A Figura 50 apresenta as curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento, onde pode ser observado um aumento de até 10 vezes na viscosidade para baixas taxas de cisalhamento (entre $0,1$ e 10 s^{-1}) para a emulsão com teor da fase aquosa de 60% em relação a emulsão contendo 10% de fase aquosa.

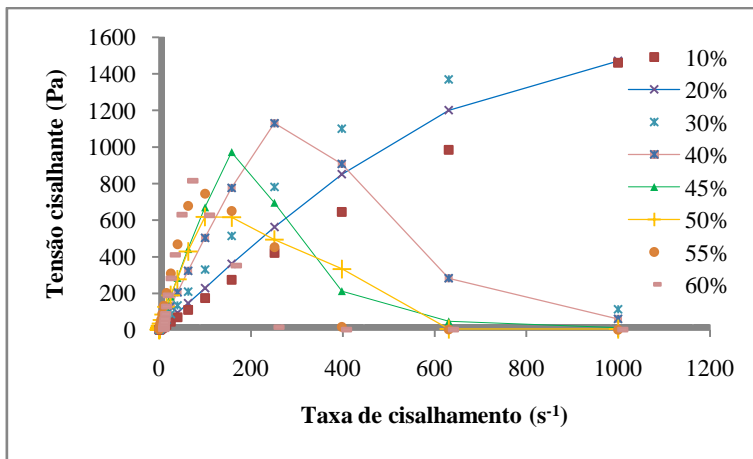


Figura 49: Curvas de tensão aplicada vs taxa de cisalhamento em função do teor de água para emulsões com o petróleo P2 em função do teor de água.

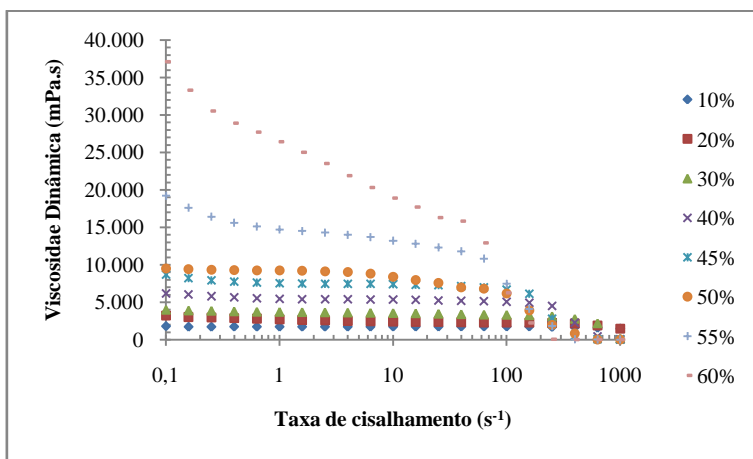


Figura 50: Curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento para emulsões com petróleo P2 a distintos teores de água.

Para correlacionar as viscosidades das emulsões com o petróleo P2 fizeram-se uso dos mesmos modelos empregados para a correlação das emulsões com o petróleo P1. O teor de água destas emulsões variou de 10% a 60% com mesma composição da fase aquosa ($[NaCl] = 50 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 6). A Figura 51 a seguir apresenta a viscosidade dinâmica experimental em função do TA a uma taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} . Observa-se que a viscosidade para emulsões contendo o petróleo P2 a baixos teores de água ($TA < 40\%$) possui pouca diferença de viscosidades e, para as emulsões com teores de água mais elevados a viscosidade tende a um incremento bastante significativo, apresentando uma tendência exponencial no aumento da viscosidade 0,7059.

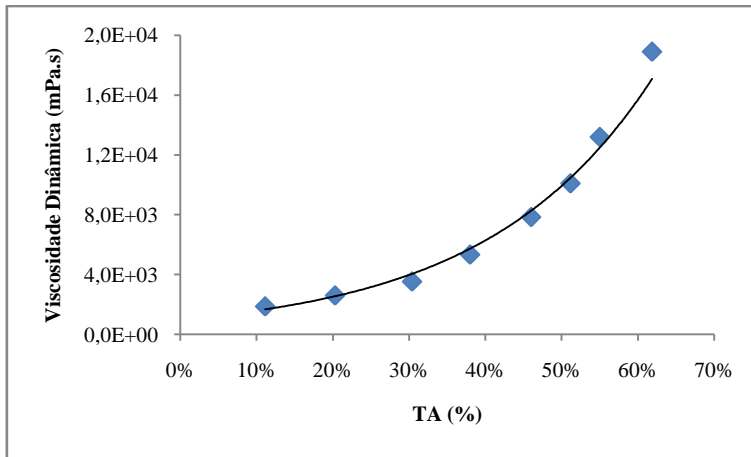


Figura 51: Evolução da viscosidade dinâmica em função do teor de água da fase dispersa à taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} e temperatura de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para emulsões contendo o petróleo P2.

Para determinar a fração de empacotamento máximo das emulsões com o petróleo P2 foi empregada a mesma metodologia utilizada para o petróleo P1, sendo determinado o valor de $\phi_m = 0,706$ para emulsões com o petróleo P2.

A Tabela 17 apresenta os parâmetros e os erros de predição para os modelos que correlacionam a viscosidade de emulsões vs fração volumétrica da fase dispersa. A Figura 52 apresenta as curvas de viscosidade relativa experimental e predita a partir dos 4 modelos.

Tabela 17: Parâmetros estimados e erro de predição dos distintos modelos para emulsões com o petróleo P2.

Modelos	Parâmetros	Erros de Predição	R ²
Taylor	$\alpha = 3,91$ $K = 0,104$	60,19	0,851
Mooney	$\alpha = 4,05$ $K_1 = 0,27$	0,35	0,999
K&D	$\phi_m = 1,91$ $\alpha = 4,02$	0,36	0,999
P&R	$K_2 = 0,73$	11,5	0,973

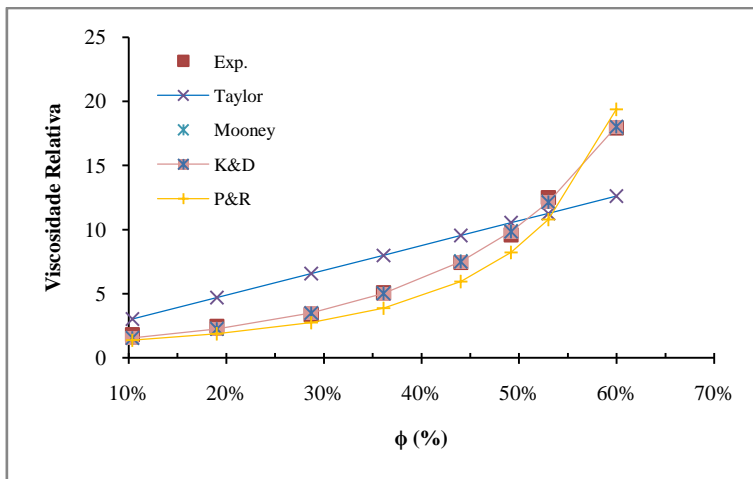


Figura 52: Viscosidade relativa obtida experimentalmente a partir dos 4 modelos utilizando emulsões com o petróleo P2.

Verificou-se que os modelos de Mooney e K&D foram os que melhor se ajustaram aos dados experimentais para estas emulsões, seguido do modelo de P&R. Entretanto, os parâmetros estimados para os modelos de Mooney e K&D tem pouca representação física. Os valores estimados de ϕ_m foram superiores à unidade para ambos os modelos. Além disso, os valores estimados de α foram de 4,05 para o modelo de Mooney e 4,022 para o modelo de K&D. Estes valores são bem superiores ao valor teórico ($\alpha=2,5$), esperado para emulsões com fases dispersas esféricas e rígidas. QUINTERO *et al.* (2008) encontraram valores parecidos para o modelo de Mooney quando aplicado na descrição da viscosidade relativa de emulsões sintetizadas com petróleo parafínico de °API 33,8. Segundo os autores valores elevados de α podem ser encontrados neste tipo de sistema devido à formação de aglomerados a partir de gotas elementares o que aumenta a fração volumétrica efetiva. Especificamente, os autores determinaram que a fração volumétrica efetiva é aproximadamente 2 vezes maior que a fração volumétrica real. Este aumento de viscosidade é relacionado a dois mecanismos: efeito de hidratação e efeito de floculação. No efeito de hidratação, a força de atração das moléculas presentes da fase contínua pelas moléculas tensoativas adsorvidas na interface. De forma que uma quantidade das moléculas adsorvidas incorpora um pouco da fase contínua na superfície da gota da fase dispersa (BINKS e LUMSDON, 2001; KUMAR *et al.*, 2001, DAN e JING, 2006). O efeito de floculação relaciona-se com as forças atrativas de Van der Waals presentes entre as partículas da fase dispersa e, ao formar um floco de partícula, também incorpora uma pequena quantidade da fase contínua (DAN e JING, 2006). No que se refere ao modelo de P&R, o valor

determinado de K_2 é próximo do valor esperado a partir dos dados experimentais obtidos para o petróleo P2. Neste sentido, novamente este modelo apresenta parâmetros e estimativas do modelo adequadas. Finalmente, o modelo de Taylor apresenta erros de predição elevados, não sendo apropriado para a descrição da curva de viscosidade relativa em função da fração volumétrica.

1.13.3 Petróleo P3

Os dados de viscosidade obtidos experimentalmente para emulsões com o petróleo P3, possuem teor de água variando de 10 a 55% e mesma composição (NaCl= 50 g.L⁻¹ e pH 6). Na Figura 53 estão dispostas as curvas de tensão vs taxa de cisalhamento. Observa-se que o aumento do teor de água das emulsões, elas começam a apresentar o comportamento do tipo pseudoplástico a menores taxas de cisalhamento, onde para TA=10% verifica-se a redução da viscosidade a partir de 100 s⁻¹, enquanto que para TA=45% a redução da viscosidade é identificada a partir de 1 s⁻¹ (Figura 54).

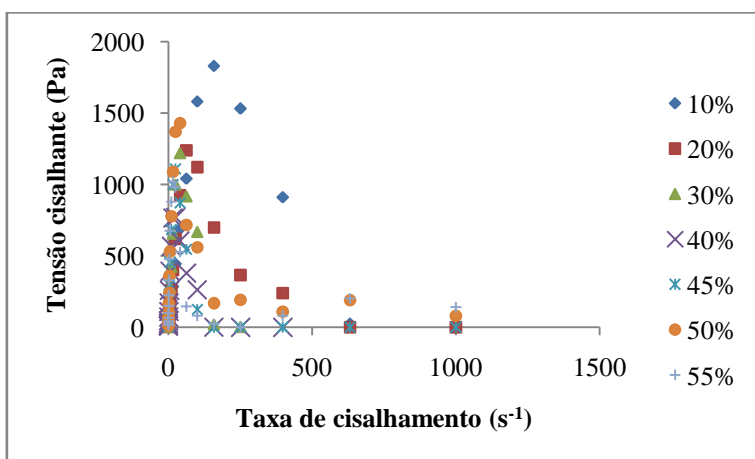


Figura 53: Curvas de tensão aplicada vs taxa de cisalhamento em função da temperatura para emulsões com o petróleo P3 em função do teor de água.

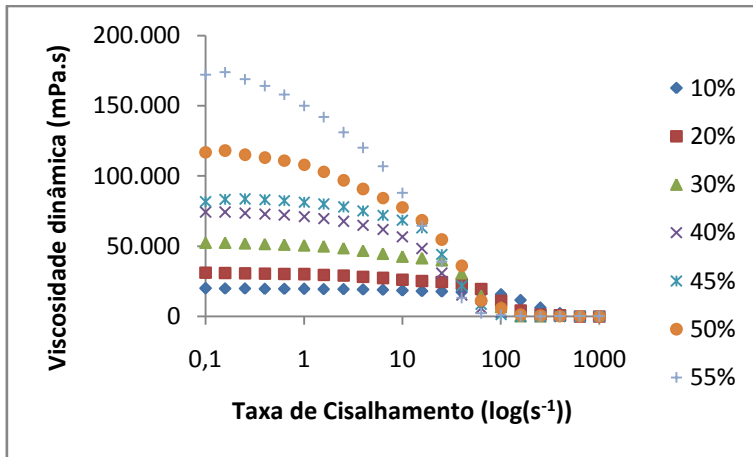


Figura 54: Curvas de viscosidade vs taxa de cisalhamento para emulsões com petróleo P3 a distintos teores de água.

As emulsões contendo o petróleo P3 apresentaram um aumento significativo da viscosidade em relação ao TA, onde é verificada a tendência exponencial deste aumento. Observa-se o forte aumento da viscosidade com o aumento do TA, entretanto, o coeficiente angular deste crescimento é bastante reduzido em relação às emulsões contendo o petróleo P1 e às emulsões contendo o petróleo P2.

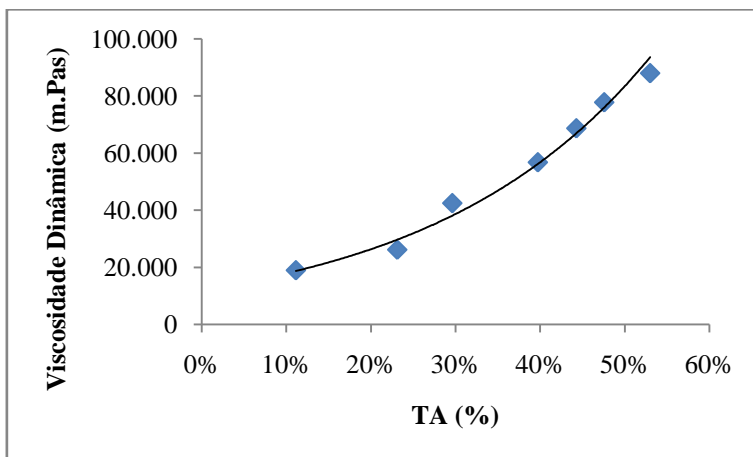


Figura 55: Evolução da viscosidade dinâmica em função do teor de água da fase dispersa à taxa de cisalhamento de 10 s^{-1} e temperatura de $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ para emulsões contendo o petróleo P3.

Para determinar a fração de empacotamento máximo das emulsões com o petróleo P3 foi empregada a mesma metodologia utilizada para emulsões com os demais petróleos, sendo determinado o valor de $\phi_m = 0,7646$. A Tabela 18 apresenta

os parâmetros e os erros de predição para os modelos que correlacionam a viscosidade de emulsões vs fração volumétrica da fase dispersa. A Figura 56 apresenta as curvas de viscosidade relativa experimental e predita a partir dos 4 modelos.

Tabela 18: Parâmetros estimados e erro de predição dos distintos modelos para emulsões com o petróleo P3.

Modelos	Parâmetros	Erros de Predição	R ²
Taylor	$\alpha = 2,51$ $K = 0,167$	2,82	0,933
Mooney	$\alpha = 3,71$ $K_1 = -0,07$	0,30	0,993
K&D	$\phi_m = 3,33$ $\alpha = 4,02$	9,42	0,933
P&R	$K_2 = 0,818$	1,45	0,966

Observa-se que os modelos de Mooney e de P&R foram os que melhor representaram os dados experimentais, seguidos do modelo de Taylor. Os parâmetros encontrados para os modelos de Mooney e K&D obtiveram valores com pouca representação física, fato este já evidenciado para emulsões com o petróleo P2, onde o fator referente à interação hidrodinâmica do modelo de Mooney é praticamente nulo. Mais uma vez o modelo de P&R expressa boa representação das emulsões, obtendo um parâmetro adequado e boa predição dos valores de viscosidade relativa. Para estas emulsões o modelo de Taylor obteve parâmetros bastante significativos, a exemplo do fator de forma, $\alpha = 2,51$, porém, este modelo é questionável já que os dados experimentais aqui medidos são essencialmente não lineares. Verifica-se um desvio bastante significativo do modelo de K&D, não sendo apropriado para a predição de viscosidade relativa das emulsões com o petróleo P3.

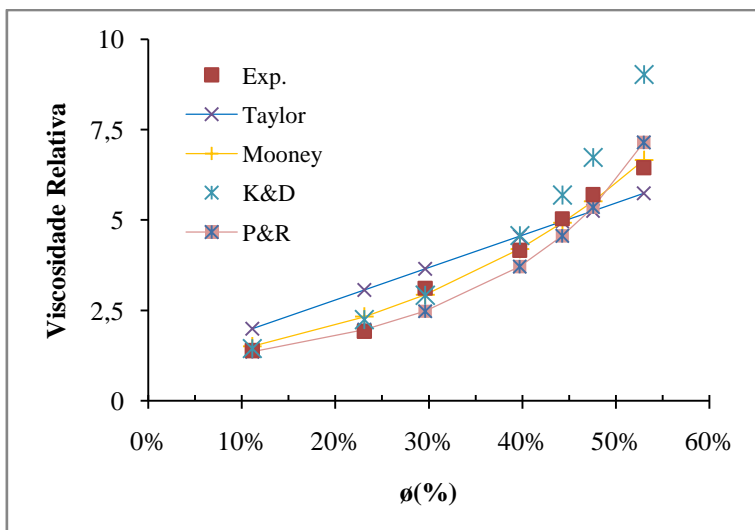


Figura 56: Viscosidade relativa obtida experimentalmente a partir dos 4 modelos utilizando emulsões com o petróleo

A partir dos estudos realizados com emulsões provenientes de três petróleos distintos, fica evidente o acréscimo da viscosidade com o aumento do teor de água da fase dispersa ($\text{NaCl} = 50 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{pH} 6$). Onde os valores de viscosidade seguem um aumento exponencial e possuem forte dependência com a composição química da fase contínua, a qual possui uma infinita gama de moléculas tensoativas que interferem na estabilidade das emulsões, tornando-as mais estáveis (rígidas) com o aumento destas moléculas (KOKAL, 2002). Observa-se que a fração volumétrica de empacotamento máxima calculada a partir da correlação entre a viscosidade relativa e a fração volumétrica é de $\phi_m = 0,665, 0,706$ e $0,765$ para as emulsões com os petróleos P1, P2 e P3. Este fato pode ser decorrente da maior concentração de moléculas tensoativas de resinas e asfaltenos nos petróleos P2 e P3 do que no petróleo P1, de forma as moléculas tensoativas presentes na fase contínua tendem a migrar para a interface água-óleo, formando um filme rígido ao redor das gotas de água, podendo ainda sofrer efeito de hidratação e floculação.

Os modelos utilizados obtiveram bons resultados de viscosidade, apresentando erros de predição mais significativos para as emulsões sintetizadas a partir do petróleo P1. Sendo que o modelo que melhor correlacionou os dados experimentais dos três casos foi o modelo de Mooney, seguido do modelo de P&R. Observa-se que modelo de P&R foi o único a apresentar um parâmetro similar para os três casos. Observa-se ainda que o modelo de Taylor não é indicado para descrever o comportamento destas

emulsões, visto que os valores de viscosidade apresentados para os três casos seguem uma tendência não linear.

1.14 Ensaios Transientes de Emulsões de Petróleos

1.14.1 Petróleo P1

Inicialmente, foram realizados ensaios de varredura de tensão (0,1 a 300 Pa) a frequência constante ($\omega = 6,28 \text{ rad. s}^{-1}$) para a determinação da região de viscoelasticidade linear para este tipo de sistemas. Este tipo de ensaios foram realizados para emulsões com teores de água variando entre 10 e 65%.

A Figura 57 apresenta para estas emulsões as curvas dos módulos elástico e viscoso *vs* a tensão de cisalhamento. Observa-se que o módulo viscoso permanece constante ao longo das tensões aplicadas para teores de água de até 50%. Para teores de água acima de 50% este módulo é mantido constante unicamente para tensões inferiores a 5 Pa. Entretanto, o módulo elástico apresenta redução ao longo das tensões aplicadas para baixos teores de água ($\phi < 20\%$) e mostra um comportamento bastante dependente da tensão cisalhante aplicada, com perfil similar para as diferentes condições testadas. O decaimento deste módulo para baixas tensões pode ser explicado por alterações de DTG observadas a partir de tensões em torno de $\tau = 1 \text{ Pa}$. A tensão cisalhante escolhida para realizar ensaios de varredura de frequência foi $\tau = 0,1 \text{ Pa}$, pois é esperado que somente em baixas tensões sejam observadas informações significativas. A partir das curvas da Figura 57 verifica-se um aumento significativo dos módulos elástico e viscoso entre os teores de água de 60% e 65%, onde estes assumem valores máximos entre as condições testadas. Esta elevação brusca dos módulos é relacionada ao elevado empacotamento das gotas de água de tal forma a associar as camadas tensoativas da interface água-óleo.

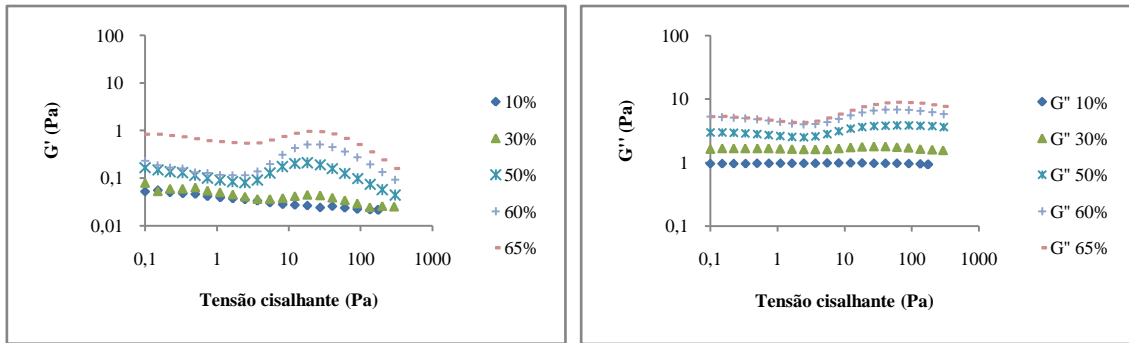


Figura 57: Propriedades viscoelásticas: em função da tensão cisalhante aplicada para emulsões do petróleo P1 em função do teor de água a) Módulo elástico; b) Módulo viscoso.

Na condição de tensão definida no estudo anterior de 0,1 Pa, foram realizados ensaios de varredura de frequência no intervalo de 0,1 a 100 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ para emulsões com teor de água variando de 10% à 65%. A Figura 58 ilustra o tipo de curvas das propriedades espectro-mecânicas obtidas para as emulsões. Especificamente, os módulos apresentados nesta figura correspondem a emulsão com TA=20% cada emulsão. No experimento de varredura de frequência, a resposta dinâmica descreve a zona de fluxo (baixas frequências), onde a componente elástica é menos significativa que a componente viscosa ($G'' > G'$). Nestes casos a emulsão é considerada como um líquido viscoelástico já que existe uma componente elástica e $\delta < 90^\circ$. A inclinação das curvas de G' e G'' vs ω segue a lei de Potência ($G \propto \omega^n$), com $n=1,72$ para G' , $n=1,02$ para G'' (POTEAU *et al.*, 2005; MEYER *et al.*, 2008; MAGDA *et al.*, 2010). Os valores de n determinados são próximos dos valores típicos encontrados para soluções poliméricas (VERRUTO *et al.*, 2009; MACOSKO, 1994), $n=1$ para G'' e $n=2$ para G' . Observa-se ainda que ao aumentar a frequência a os valores da componente elástica se aproximam aos valores da componente viscosa até atingir valores equivalentes das duas componentes. A frequência onde $G'(\omega) = G''(\omega)$ é chamada de crítica (ω_c) cujo valor é de 176 $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ para a emulsão com 20% de teor de água. Esta frequência caracteriza uma mudança do tipo de fluido, para $\omega < \omega_c$, a emulsão possui características de líquido viscoelástico e para $\omega > \omega_c$, o fluido se comporta como sólido viscoelástico.

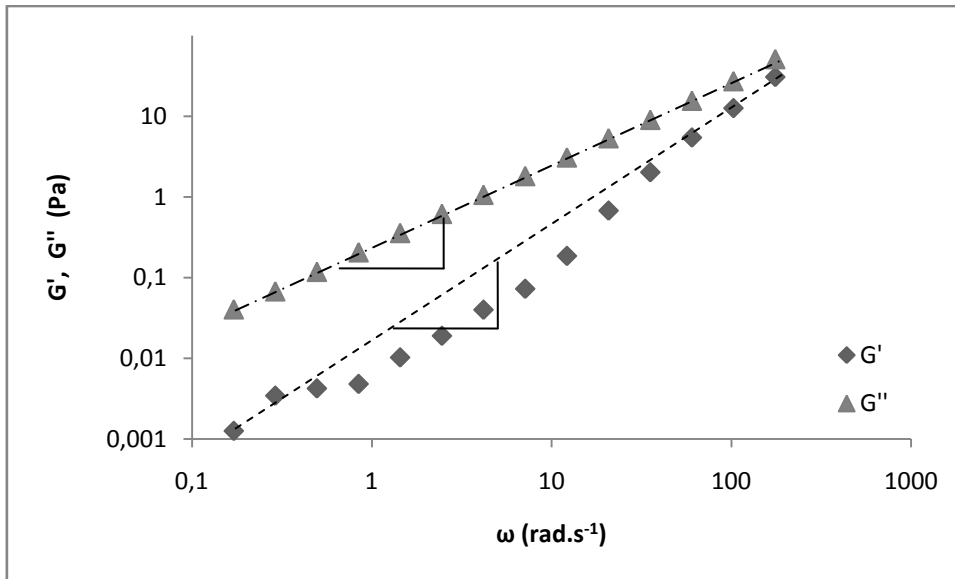


Figura 58: Propriedades viscoelásticas da emulsão com P1 a $T=30^{\circ}\text{C}$, $TA=20\%$ e $D(0,5)=2\mu\text{m}$.

A Figura 59 apresenta a curva de G'' vs ω para emulsões com o petróleo P1 para distintos teores de água. Note-se que este módulo aumenta em função do incremento do teor de água da emulsão. As curvas de G'' seguem uma relação linear com a frequência para todos os teores de água investigados. Assim, através do modelo de potência, é obtido valor de $n=1$ para este módulo para teores de água variando de 10-65%. A Figura 60 apresenta a curva de G' vs ω para emulsões com o petróleo P1 para distintos teores de água. Para baixas frequências, G' aumenta com o teor de água e para altas frequências este módulo é independente do teor de água da emulsão. Para todos os teores de água investigado, G'' aumenta com a frequência, podendo esta relação ser descrita através do modelo de potência sendo os valores obtidos deste parâmetro de 0,99-1,12.

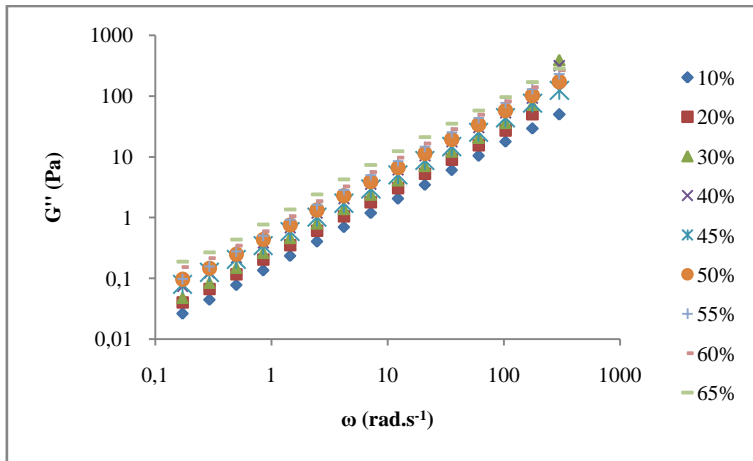


Figura 59: Módulo viscoso das emulsões com o petróleo P1 com teor de água variando de 10 a 65% e mesma concentração da fase aquosa ($[\text{NaCl}] = 50 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 6) em função da frequência.

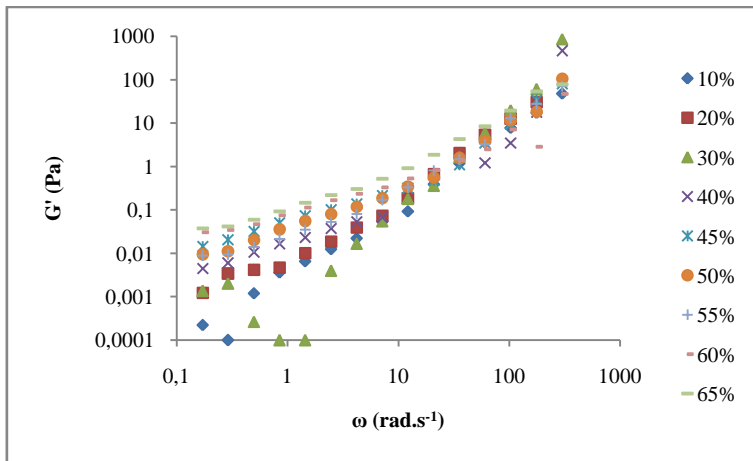


Figura 60: Módulo elástico das emulsões com o petróleo P1 com teor de água variando de 10 a 65% e mesma concentração da fase aquosa ($[\text{NaCl}] = 50 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 6) em função da frequência.

As Figuras 61 e 62 apresentam os módulos elástico e viscoso em função da fração volumétrica das emulsões para duas frequências que caracterizam o comportamento destes parâmetros na região de baixa frequências ($\omega = 2,46 \text{ rad.s}^{-1}$) e região de altas frequências ($\omega = 103 \text{ rad.s}^{-1}$). Os parâmetros de G' para baixas frequências e G'' para baixas e altas frequências foram ajustados a curvas exponenciais com constantes da ordem de 3,0 para G' e de 5,2 para G'' . QUINTERO *et al.* (2008) utilizaram também aproximações exponenciais para descrição dos modelos viscoso e elástico em função da fração volumétrica obtendo constantes de 1,99 e 2,53, para teores de água das emulsões de petróleo abaixo de 70%.

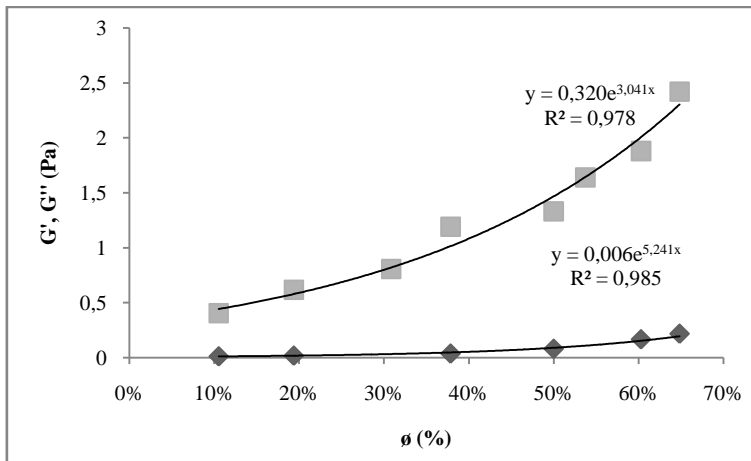


Figura 61: Dados experimentais e estimação do modelo de potência dos módulos viscoso (■) e elástico (◆) de emulsões com teor de água variando de 10 a 65% à frequência angular de $2,46 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

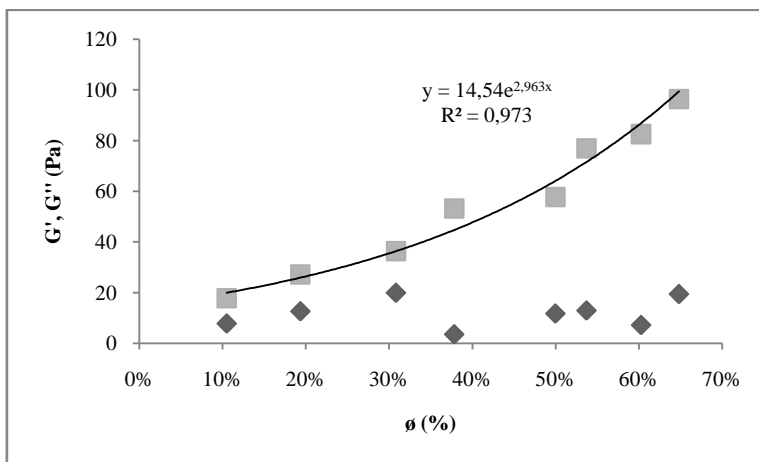


Figura 62: Dados experimentais e estimação do modelo de potência dos módulos viscoso (■) e elástico (◆) de emulsões com teor de água variando de 10 a 65% à frequência angular de $103 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$.

1.14.1.1 Efeito da distribuição do tamanho de gotas

Foram realizados ensaios de varredura de frequência para emulsões com TA=50% e 60% com distintas DTG's a fim de elucidar os fenômenos reológicos no que tange ao efeito da DTG sobre as propriedades viscoelásticas das emulsões.

A Figura 63a resume as curvas dos módulos elástico e viscoso para emulsões com distintas DTG ($D(4,3) \approx 3\mu\text{m}$ e $D(4,3) \approx 10\mu\text{m}$). Verifica-se que os módulos

viscosos seguem bem a lei de potência, com $n \approx 1$, enquanto que os módulos elásticos apresentam $n = 1,1$ e $1,4$ para as emulsões com $D(4,3)=6,64 \mu\text{m}$ e $D(4,3)=16,2\mu\text{m}$, respectivamente. Onde o desvio absoluto entre os módulos elásticos não são significativos. Já as emulsões contendo TA=60% (Figura 63b) apresentaram um bom ajuste da lei de potência para o módulo viscoso ($n \approx 0,8 - 0,9$), enquanto que os valores de n do módulo elástico reduziram significativamente com o aumento da DTG das emulsões, apresentando valores de $n= 1,06, 0,625$ e $0,458$ para E 9, ED 2 e ED 3, respectivamente. A redução dos valores de n para o módulo elástico está relacionada a fenômenos de deformação/relaxação das gotas e mudança de comportamento líquido-sólido, visto que com o aumento do teor de água a emulsão tende a se comportar como um sólido-elástico, pelas interações gota-gota (MALKIN *et al.*, 2004).

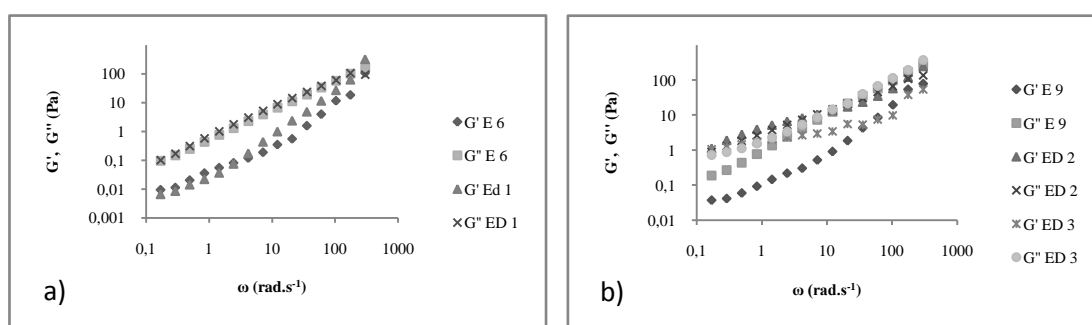


Figura 63: Propriedades viscoelásticas como função da DTG. a) TA = 50%. b) TA = 65%.

1.14.1.2 Efeito do pH

Para avaliar o efeito do pH sobre as propriedades viscoelásticas, foram selecionados 3 valores de pH (pH 2, 6 e 10) para a fase aquosa, na presença ($\text{NaCl}=50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) e ausência de eletrólitos. Logo, foram avaliadas as condições acima descritas para emulsões contendo TA=50% e as distintas composições de fase aquosa apresentadas.

As Figuras 64a e 64b resumem as propriedades viscoelásticas em função da frequência para as emulsões salinas e isentas de sais. Observa-se grande similaridade dos módulos em relação à lei de potência, com $n \approx 1,1$ para G' e $n \approx 0,95$ para G'' para

todas as emulsões avaliadas. Apesar da similaridade entre os valores de n , os valores de n relativos ao módulo elástico possuem desvios significativos do comportamento linear (MEYER *et al.*, 2008).

As emulsões isentas de sais apresentaram módulos viscosos iguais, entretanto, o módulo elástico da emulsão com fase aquosa isenta de sais e caráter ácido apresentou um aumento significativo em relação aos demais pH's (pH 6 e pH 10). Onde o aumento do módulo está relacionado com a protonação da fase aquosa, o que reduz a tensão interfacial água-óleo, permitindo a migração de moléculas tensoativas presentes na fase óleo migrarem para a interface, aumentando a elasticidade do filme interfacial (POTEAU *et al.* 2005). As emulsões com fase aquosa salina também apresentaram módulos viscosos bem próximos, entretanto, o módulo elástico (pH 2) se comportou de forma inversa ao das emulsões isenta de sais, apresentando redução desta componente em relação aos demais pH's (pH 6 e pH 10). De acordo com (KOKAL, 2002; VERRUTO *et al.*, 2009) a adição de eletrólitos em fase aquosa ácida e alcalina reduz a tensão interfacial, possibilitando a adsorção de moléculas tensoativas do meio líquido na interface se adsorverem na interface com mais facilidade devido a protonação/desprotonação, no entanto, verifica-se que este efeito não foi identificado para emulsões com este petróleo, pois o mesmo possui pouca percentagem de moléculas tensoativas naturais.

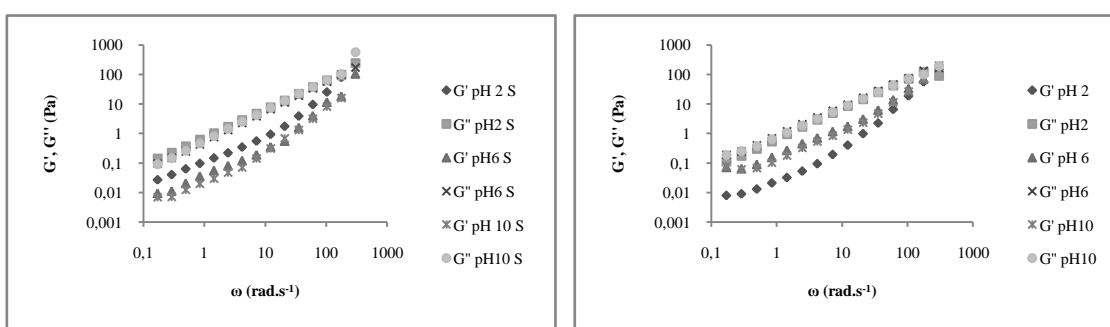


Figura 64: Curvas de G' e G'' como função do pH para emulsões com TA=50%. a) NaCl=50 g.L⁻¹, b) NaCl = 0 g.L⁻¹.

1.14.1.3 Efeito da concentração de sal

Como já discutido antes, a concentração de sais pode influenciar as propriedades das emulsões e em sua estabilidade (ESE e KILPATRICK, 2004; FORTUNY, 2007). Vários experimentos foram realizados com concentrações 50 g.L⁻¹ e 100 g.L⁻¹ de NaCl e isento de sais. Os testes foram realizados com emulsões contendo 30%, 50% e 65% e diferentes concentrações de sal na fase aquosa. A Figura 65 resume as propriedades viscoelásticas dos módulos viscoso e elástico em função da frequência, variando a concentração de cloreto de sódio na fase aquosa para teores de água de 30% e 65%, visto que resultados semelhantes foram encontrados para as emulsões contendo TA=30% e 50%.

Observa-se que para emulsões com TA=30%, o módulo viscoso é pouco dependente do teor de sais presentes na fase aquosa e apresenta dependência linear em função da frequência.

Ao adicionar eletrólitos (NaCl), a tensão interfacial da interface água-óleo decresce com o aumento da salinidade, visto que o aumento na concentração de sais destrói ligações de hidrogênio da água devido à interação entre os íons dos sais e da água, que reduz a tensão superficial do sistema e permite a adsorção das moléculas tensoativas na interface e/ou ocorrer rearranjo molecular na interface, tornando a interface (módulo elástico) mais rígida (MOHAMED *et al.*, 2003; VERRUTO *et al.*, 2009).

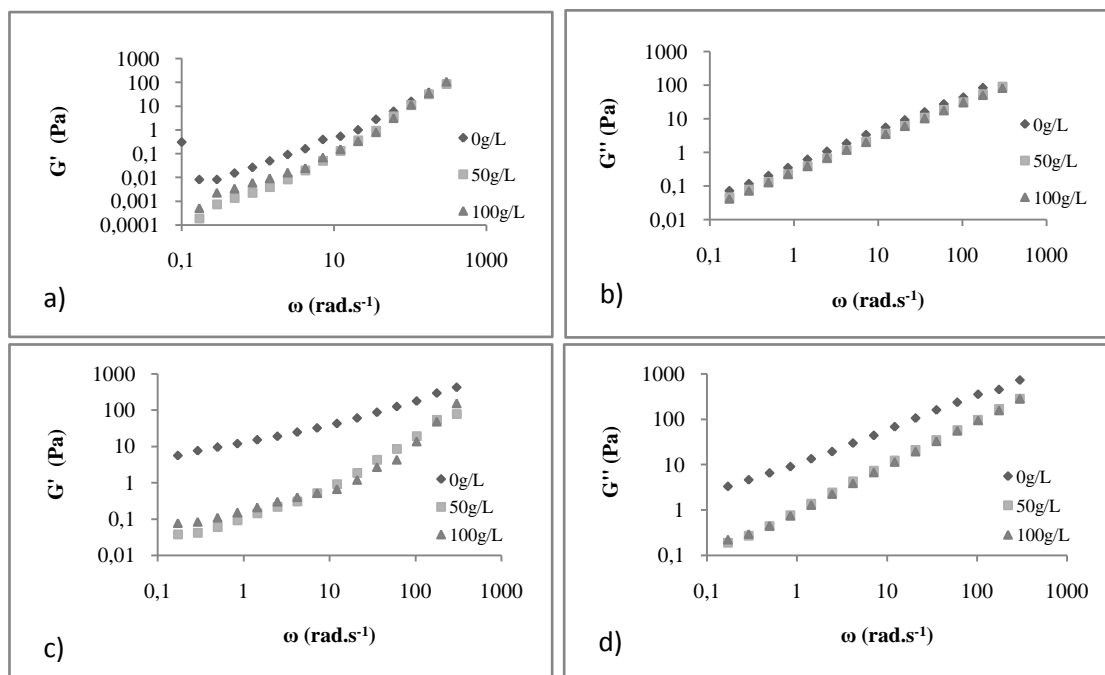


Figura 65: Curvas de G' e G'' para emulsões como função do teor de sal da fase aquosa. a) G' , TA=30%, b) G'' , TA=30%, c) G' , TA=65%; d) G'' , TA=65%.

1.14.2 Petróleo P2

Foram realizados testes de varredura de tensão à frequência constante (6,28 rad.s⁻¹) para emulsões com o petróleo P2, com mesma metodologia utilizada para as emulsões com o petróleo P1. Estes ensaios utilizaram emulsões com teores de água entre 10 e 60%.

A Figura 66 apresenta as curvas dos módulos elástico e viscoso vs tensão de cisalhamento. Observa-se que o módulo viscoso é constante ao longo de toda a faixa de tensão de cisalhamento avaliada para as distintas emulsões analisadas. Entretanto, o módulo elástico de emulsões pouco concentradas (TA<30%) permanece constante para tensões inferiores a 20 Pa, apresentando redução do módulo elástico para tensões mais elevadas. Observa-se ainda que para frequências elevadas, o módulo elástico das emulsões tende a ser menos dependente da tensão aplicada. A partir dos testes de varredura de tensão, foi selecionada a tensão cisalhante de $\tau = 1$ Pa, pois somente em tensões reduzidas é possível verificar informações qualitativas em relação à deformação

do material. A Figura 66 apresenta ainda um grande aumento dos módulos elástico e viscoso, este aumento é característico do empacotamento das gotas, fenômeno também observado para as emulsões com o petróleo P1.

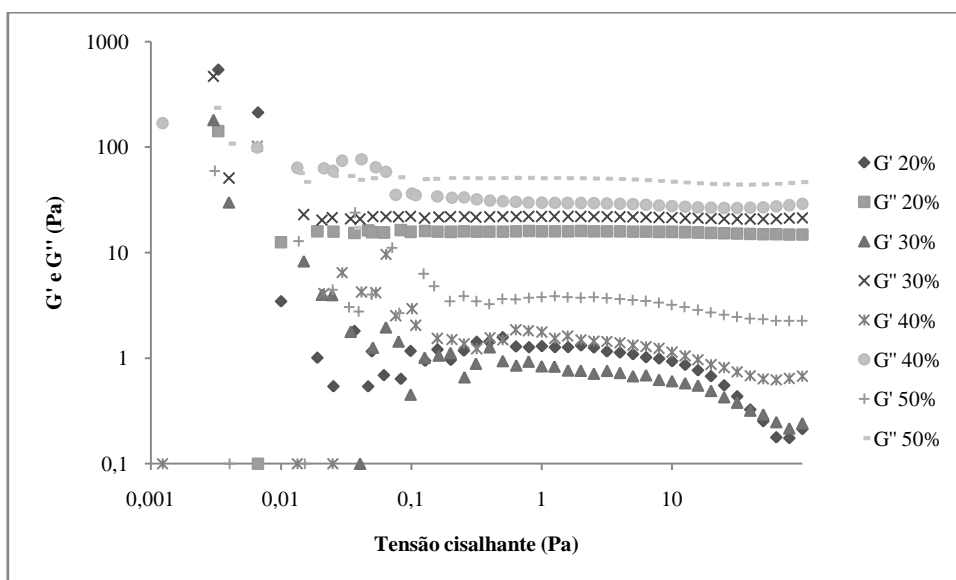


Figura 66: Módulo elástico e módulo viscoso em função da tensão cisalhante aplicada para emulsões do petróleo P2 em função do teor de água.

A partir da tensão de cisalhamento definida no teste anterior $\tau = 1 \text{ Pa}$, foram realizados testes de varredura de frequência ($0,1$ a 300 rad.s^{-1}) à tensão constante. A Figura 67 resume as curvas espectros-mecânicas obtidas para a emulsão com o petróleo P2 e TA=20% com mesma composição da fase aquosa ($\text{NaCl} = 50 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 6), apresentando conformação similar à encontrada para as emulsões com o petróleo P1. Para este caso em particular (TA=20%), o modelo de potência apresenta valores de $n = 0,99$ para G'' para G'' e $n = 1,57$ para G' , comportando-se como um fluido viscoelástico. Observa-se ainda que os módulos elástico e viscoso cruzam na frequência de 300 rad.s^{-1} , frequência a partir da qual a emulsão passa a comportar-se como um sólido-viscoelástico, material onde as propriedades elásticas são predominantes.

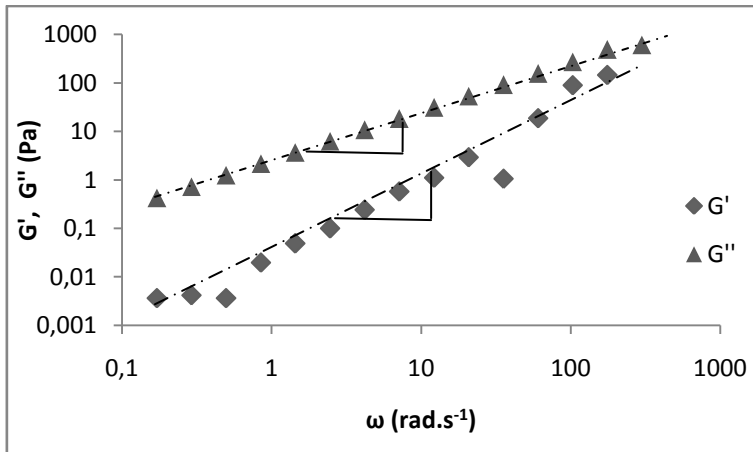


Figura 67: Propriedades viscoelásticas da emulsão com P2 a $T=30^{\circ}\text{C}$, $TA=20\%$ e $D(0,5)=2\mu\text{m}$.

A Figura 68 mostra curvas de G'' vs ω e nota-se semelhança com o comportamento das emulsões com o petróleo P1, onde as curvas do módulo viscoso para estas emulsões evoluem linearmente com a frequência (escala log-log) para todos os teores de água avaliados, Apenas para $TA=60\%$ foi identificada uma leve perda de linearidade no perfil do módulo viscoso. Observa-se também que o aumento do teor de água resulta no incremento do módulo viscoso independente da velocidade angular. Através da lei de potencia, obtêm-se $n \approx 1$ para G'' em toda a faixa de TA avaliada.

A Figura 69 resume as curvas de G' vs ω , onde observa-se o aumento do módulo elástico com o aumento do teor de água em função da frequência, apresentando fraca dependência com o teor de água a frequências reduzidas e mostrando dependência linear de G' com o teor de água (na escala log-log) para região de frequências elevadas.

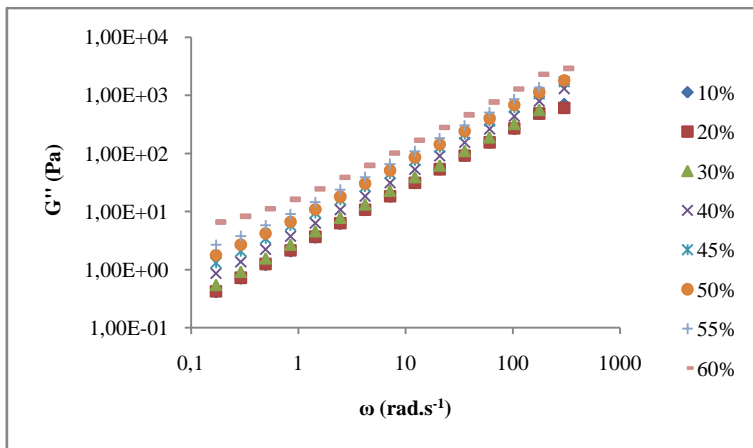


Figura 68: Módulo viscoso das emulsões com o petróleo P2 com teor de água variando de 10 a 65% e mesma concentração da fase aquosa ($[\text{NaCl}] = 50 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 6) em função da frequência.

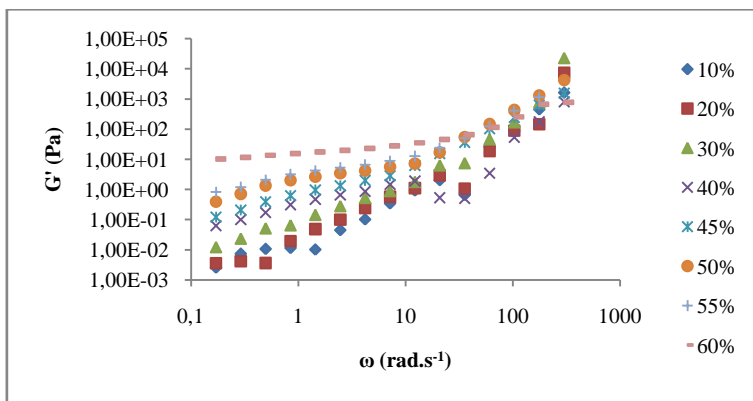


Figura 69: Módulo elástico das emulsões com o petróleo P2 com teor de água variando de 10 a 60% e mesma concentração da fase aquosa ($[\text{NaCl}] = 50 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 6) em função da frequência.

Os módulos viscosos e elásticos apresentados nas Figuras 70 e 71 foram avaliados em função da fração volumétrica das emulsões para regiões de baixas e elevadas frequências de $\omega = 2,46 \text{ rad.s}^{-1}$ e $\omega = 103 \text{ rad.s}^{-1}$, respectivamente. Escrevendo os módulos elásticos e viscosos através dos modelos exponenciais, temos $n = 3,2$ e $n = 3,7$ para G'' a baixas elevadas frequências e $n = 11,92$ para G' a baixas frequências. Verifica-se boa concordância entre os parâmetros n de G'' para os dois petróleos avaliados. No entanto, no que tange ao parâmetro n para G' , estes possuem valores bastante diferentes devido à composição dos petróleos, principalmente em relação a fração de resinas e asfaltenos presentes no petróleo, a qual engloba grande parte das moléculas tensoativas presentes no petróleo.

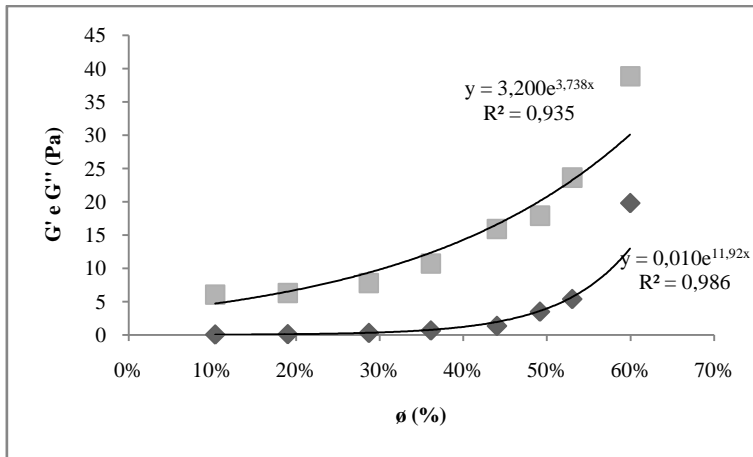


Figura 70: Dados experimentais e estimação do modelo de potência dos módulos viscoso (■) e elástico(♦) de emulsões com teor de água variando de 10 a 60% à frequência angular de 2,46 rad. s⁻¹.

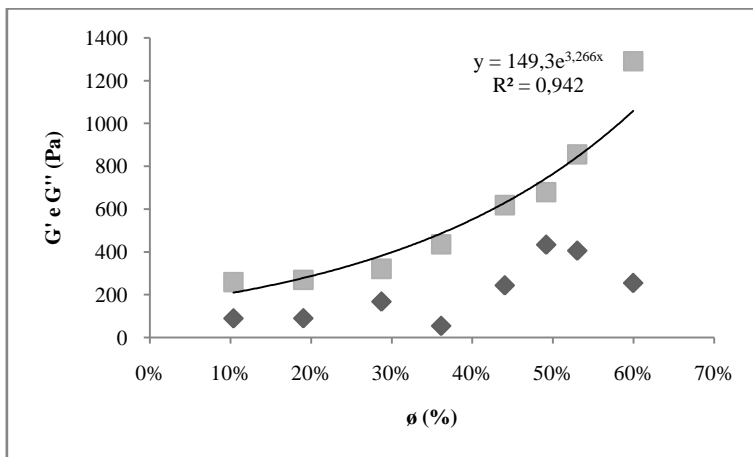


Figura 71: Dados experimentais e estimação do modelo de potência dos módulos viscoso (■) e elástico(♦) de emulsões com teor de água variando de 10 a 60% à frequência angular de 103 rad. s⁻¹.

1.14.2.1 Efeito da distribuição do tamanho de gotas

A avaliação da influência da DTG nos módulos viscoso e elástico das emulsões com o petróleo P2 foi conduzida para teores de água de 30%, 50% e 60%. Para as emulsões com teores de água de 30% não foram observados desvios significativos de ambos os módulos. Observa-se que para teores de água mais elevados, o módulo elástico é fortemente dependente da DTG em regiões de baixa frequência ($\omega < 10$ rad. s⁻¹) para o mesmo teor de água, apresentando relação linear a frequências mais elevadas. Observa-se ainda que quanto maior o teor de água, a DTG torna-se mais

importante. Este comportamento ocorre devido à redução da distância entre as gotas presentes na fase contínua, com conseqüente interação gota-gota. Além disso, outros fatores que contribuem para este comportamento vinculam-se com a formação de aglomerados por meio de mecanismos de hidratação e/ou floculação (KUMAR *et al.*, 2001) e a possível deformação das gotas de água presentes (MALKIN *et al.*, 2004).

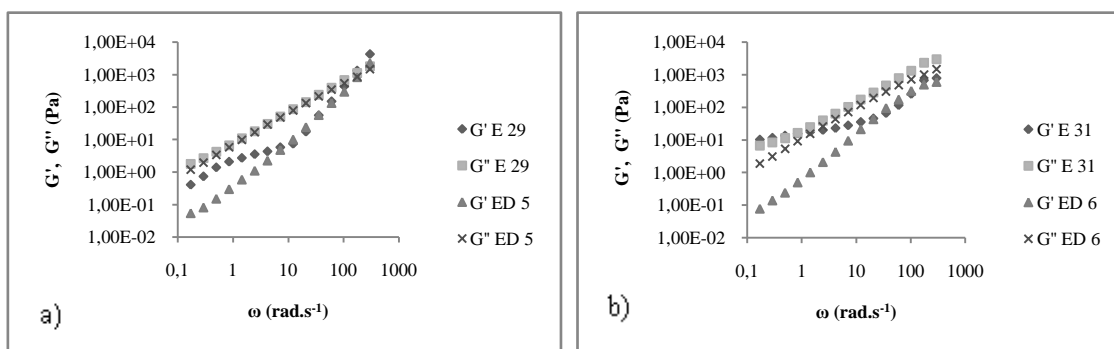


Figura 72: Propriedades viscoelásticas como função da DTG a) 50%; b) 60%.

1.14.2.2 Efeito do pH

Foram realizado testes de varredura de freqüência para emulsões com o petróleo P2 com TA=50% e distintos pH's (2, 6 e 10) para a fase aquosa, na presença (NaCl=50 g.L⁻¹) e ausência de eletrólitos. Logo, foram avaliadas as condições acima descritas para emulsões contendo TA=50% e as distintas composições de fase aquosa apresentadas.

As Figura 73a e 73b resumem as curvas de G' e G'' em função da freqüência para distintos pH's na ausência e presença de sais, respectivamente. Observa-se que o módulo viscoso não possui dependência com o pH. Em relação ao módulo elástico, observa-se leve redução de G' na ausência de sais e aumento de G' na presença de sais. No entanto, verifica-se na literatura que o efeito da presença e ausência de sais mostra-se similar para fases aquosas alcalinas e básicas (VERRUTO *et al.*, 2009). Apresentando desvio negativo (ausência de sal) e positivo (presença de sal) devido à forte interação dos asfaltenos com o filme interfacial.

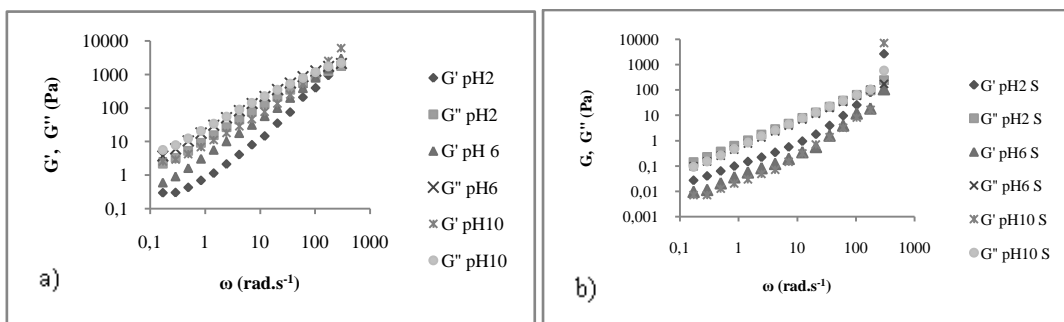


Figura 73: Curvas de G' e G'' como função do pH para emulsões com TA=50%. a) NaCl= 0 g.L⁻¹, b) NaCl = 50 g.L⁻¹.

1.14.2.3 Efeito da concentração de sal

Foram realizados testes de varredura de frequência para avaliação da influência da salinidade nas propriedades reológicas de emulsões sintetizadas a partir do petróleo P2 com teores de água de 30%, 50% e 60%, a concentrações de NaCl=50 g.L⁻¹, NaCl=100 g.L⁻¹ e isenta de sais.

As emulsões com teor de água de 30% apresentaram módulos e viscosos semelhantes, linearmente dependente da concentração de sais. Para os demais casos (50% e 60%) foram encontrados perfis de G'' bastante similar (Figura 74), entretanto, observa-se pouca diferença entre os valores do módulo elástico (G'). A similaridade dos módulos elásticos das emulsões com o petróleo P2 a distintas salinidades ocorre devido à presença de grande quantidade de asfaltenos na fase contínua. Visto que em função da reduzida contribuição dielétrica dos constituintes da fase contínua, a barreira de repulsão eletrostática entre a interface e o meio líquido não possui forte influência em sistemas asfálticos com moléculas anfotéricas solubilizadas na fase aquosa, onde as interações eletrostáticas podem variar com a concentração de sais na fase aquosa (VERRUTO *et al.*, 2009).

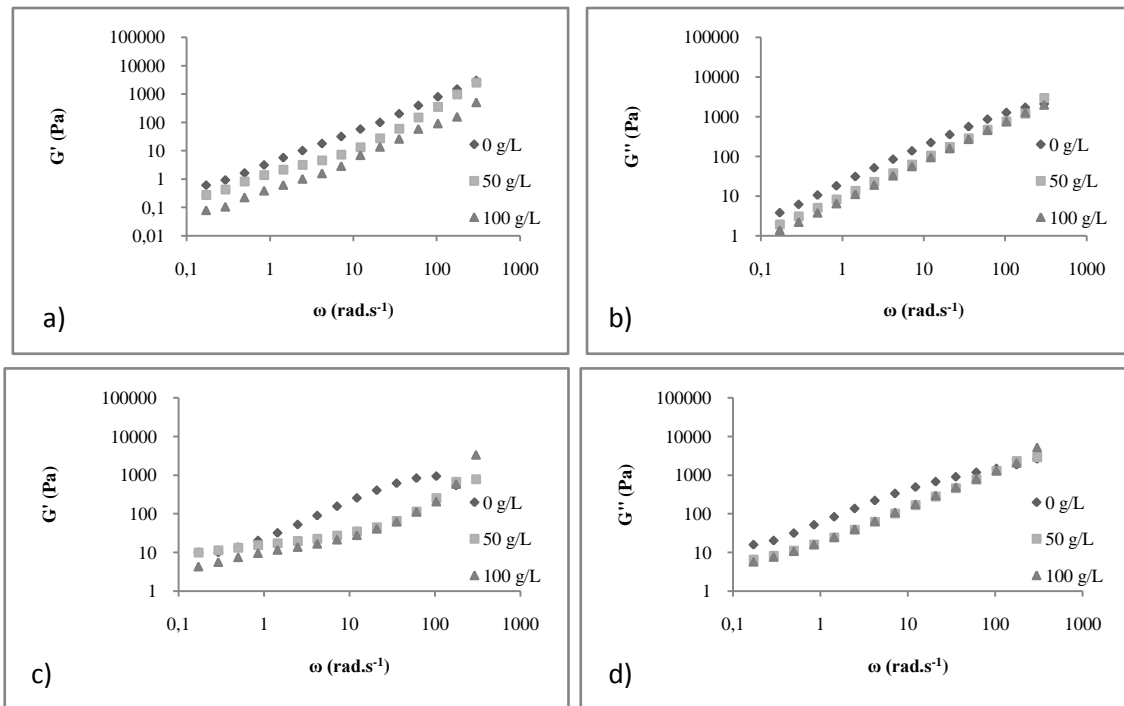


Figura 74: Curvas de G' e G'' para emulsões como função do teor de sal da fase aquosa: a) G' , 50%; b) G'' , 50%; c) G' , 60%; d) G'' , 60%.

1.14.3 Petróleo P3

Para as emulsões com o petróleo P3 foram realizados os testes de varredura de tensão nas mesmas condições experimentais utilizadas para as emulsões com os petróleos P1 e P2. Em relação ao teor de fase aquosa, as emulsões apresentaram valores de 10 a 55%.

A Figura 75 apresenta as curvas dos módulos elástico e viscoso vs tensão de cisalhamento. Observa-se que o módulo viscoso é constante ao longo de toda a faixa de tensão de cisalhamento avaliada para as distintas emulsões analisadas.. Observa-se ainda que para frequências elevadas, o módulo elástico das emulsões tende a ser menos dependente da tensão aplicada. A partir dos testes de varredura de tensão, foi selecionada a tensão cisalhante de $\tau = 1$ Pa, pois somente em tensões reduzidas é possível verificar informações qualitativas em relação à deformação do material. A Figura 75 apresenta ainda um grande aumento dos módulos elástico e viscoso, este aumento é característico do empacotamento das gotas, fenômeno também observado para as emulsões com o petróleo P1.

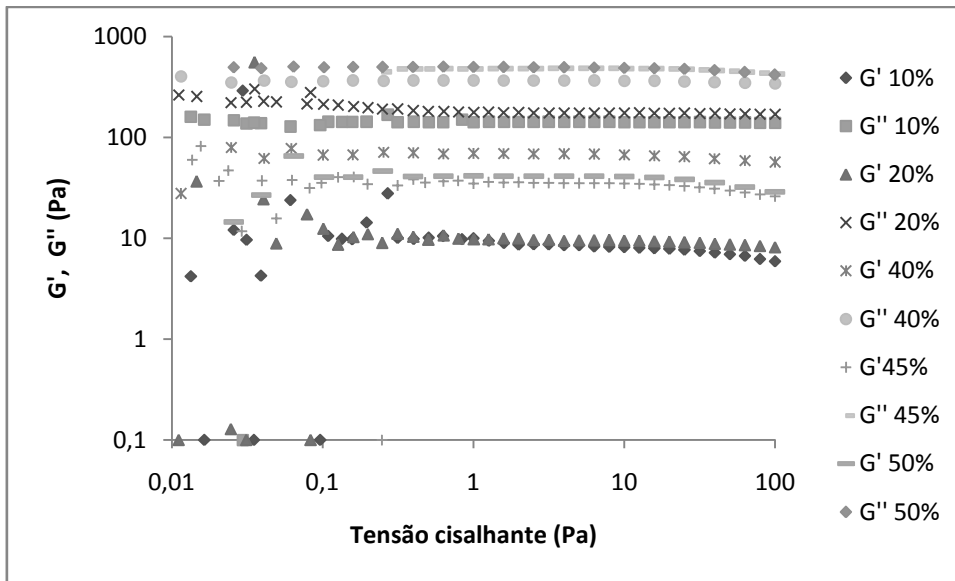


Figura 75: Módulo elástico e módulo viscoso em função da tensão cisalhante aplicada para emulsões do petróleo P3 em função do teor de água.

A partir da tensão de cisalhamento definida no testes de varredura de tensão, os testes os testes de varredura de frequência à tensão constante de $\tau=1\text{Pa}$. A Figura 76 resume as curvas espectros-mecânicas obtidas para a emulsão com o petróleo P3 e TA=20% com mesma composição da fase aquosa ($\text{NaCl}= 50 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 6). As curvas de G' e G'' foram correlacionadas ao modelo de potência e apresentou $n = 0,95$ e $n = 1,26$ para G' e G'' respectivamente. Observa-se o comportamento viscoelástico linear das emulsões em toda a faixa de frequência angular estudada, sendo que as emulsões possuem características de fluido viscoelástico, com $G'' > G'$. Observa-se ainda que os módulos tendem a cruzar-se em frequências superiores a 300 rad. s^{-1} .

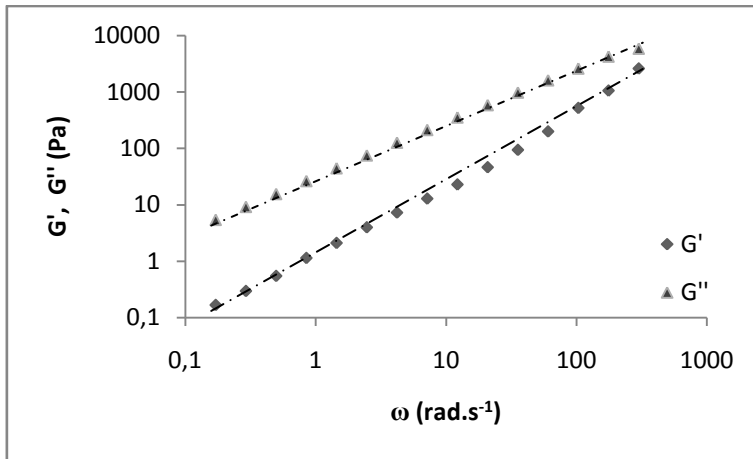


Figura 76: Propriedades viscoelásticas da emulsão com P3 a $T=30^{\circ}\text{C}$, $TA=20\%$ e $D(0,5)=2\mu\text{m}$.

A Figura 77 mostra curvas de G'' vs ω e nota-se semelhança com o comportamento das emulsões com os petróleos P1 e P2, onde o módulo viscoso evolui linearmente com a frequência (escala log-log) para todos os teores de água avaliados, apresentando parâmetro relativo ao modelo de potência $n \approx 1$. As curvas de G' vs ω são apresentadas na Figura 78, onde observa-se que o módulo elástico evolui linearmente com a frequência (escala log-log) para todos os teores de água avaliados, para este caso em particular $TA=20\%$) $n = 1,26$.

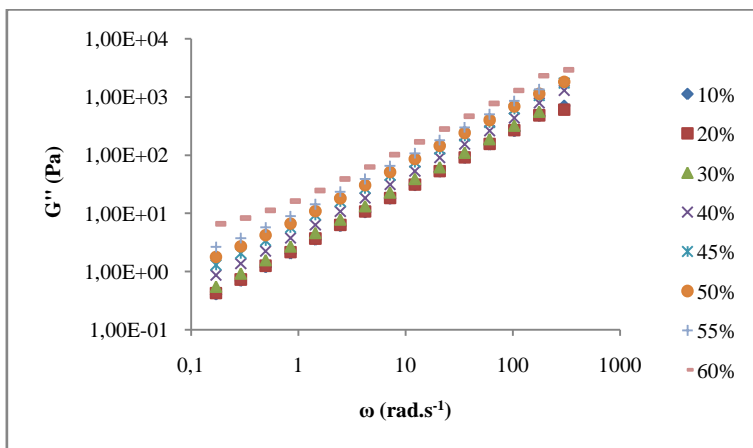


Figura 77: Módulo viscoso das emulsões com o petróleo P3 com teor de água variando de 10 a 55% e mesma concentração da fase aquosa ($[\text{NaCl}]=50 \text{ g.L}^{-1}$ e $\text{pH } 6$) em função da frequência.

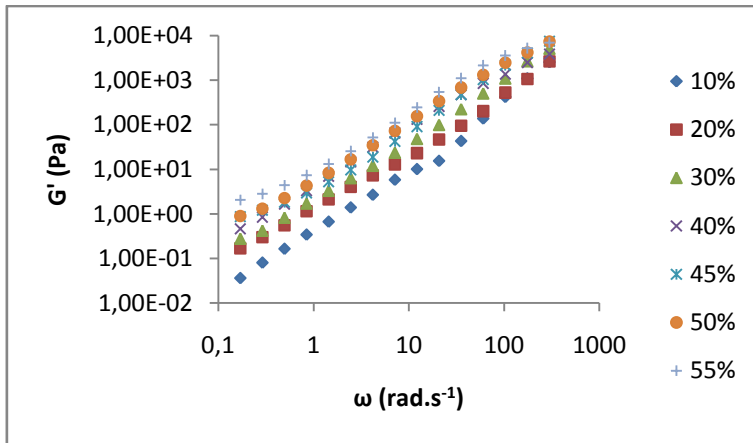


Figura 78: Módulo elástico das emulsões com o petróleo P3 com teor de água variando de 10 a 55% e mesma concentração da fase aquosa ($[NaCl]=50 \text{ g.L}^{-1}$ e pH 6) em função da frequência.

As Figuras 79 e 80 apresentam os módulos elásticos e viscosos em função da fração volumétrica das emulsões para regiões de baixa frequência ($\omega = 2,46 \text{ rad.s}^{-1}$) e elevada frequência ($\omega = 103 \text{ rad.s}^{-1}$).

Os módulos elásticos e viscosos foram correlacionados através de um modelo exponencial em função da fração volumétrica, de forma que os parâmetros encontrados para o módulo elástico foram similares para baixas e elevadas frequências, entretanto, os parâmetros referentes ao módulo viscoso obtiveram fatores de ajuste dos modelos exponenciais bastante reduzidos para a frequência mais elevada, apresentando valores de $n = 4,08$ para $\omega = 2,46 \text{ rad.s}^{-1}$ e $n = 2,72$ para $\omega = 103 \text{ rad.s}^{-1}$. Observa-se que para emulsões com o petróleo P3 ocorre a redução do incremento do módulo viscoso a elevadas frequências e o aumento do incremento do módulo elástico a baixas frequências. Este fato é relacionado à elevada participação de resinas e asfaltenos na composição do petróleo P3, onde as moléculas de resinas e asfaltenos adsorvidas na interface água-óleo reduz a taxa de deformação das gotas devido às grandes dimensões físicas das mesmas.

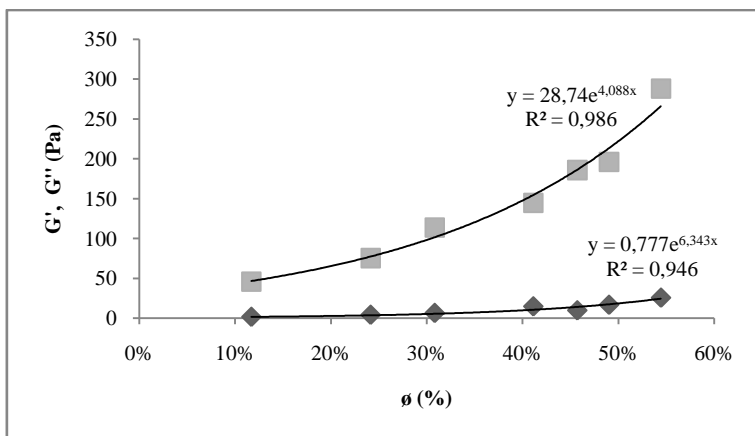


Figura 79: Dados experimentais e estimação do modelo de potência dos módulos viscoso (■) e elástico (◆) de emulsões com teor de água variando de 10 a 55% à frequência angular de $2,46 \text{ rad. s}^{-1}$.

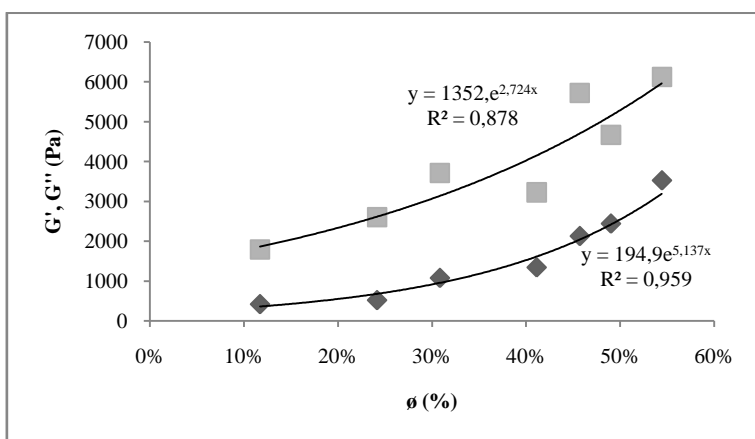


Figura 80: Dados experimentais e estimação do modelo de potência dos módulos viscoso (■) e elástico(◆) de emulsões com teor de água variando de 10 a 55% à frequência angular de 103 rad. s^{-1} .

A partir dos ensaios relatados acima, observa-se grande diferença entre os módulos elásticos e viscosos das emulsões sintetizadas a partir dos três petróleos utilizados neste estudo. Verifica-se que as emulsões provenientes dos distintos petróleos se comportaram como fluidos viscoelásticos para frequências baixas e intermediárias. Apresentaram perfis similares durante o aumento dos módulos elásticos e viscosos, seguindo um modelo exponencial. As curvas de G' e G'' são apresentados para os três petróleos nas Figuras 81 e 82, respectivamente. Observa-se que os módulos elásticos e viscosos aumentam significativamente para um mesmo teor de água para os distintos petróleos. Os módulos elásticos apresentam fator de ajuste relativo ao modelo de potência maior do que os fatores de ajuste relativos aos módulos viscosos, onde fica

evidente a correlação entre a composição dos petróleos e suas propriedades viscoelásticas. Tendo em vista que as emulsões apresentaram perfis paralelos dos módulos elásticos e viscosos, onde o petróleo com maior proporção de resinas e asfaltenos possui módulos mais elevados e ao reduzir a concentração de tensoativos naturais os módulos elásticos reduzem consideravelmente.

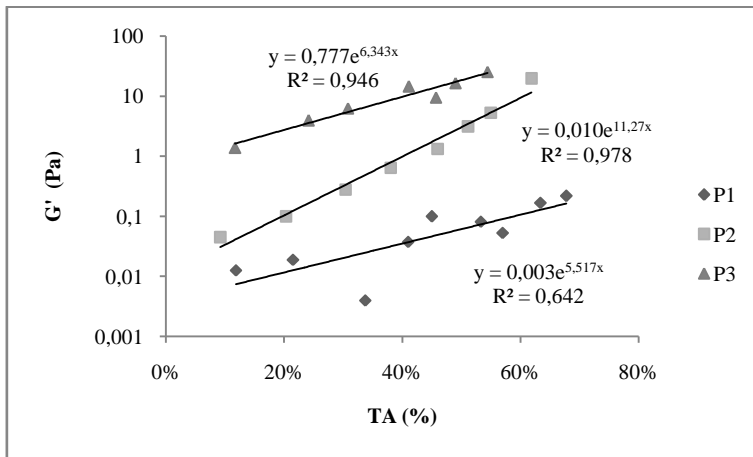


Figura 81: Evolução de G' em função do teor de água da fase dispersa para emulsões sintetizadas a partir dos petróleos P1, P2 e P3.

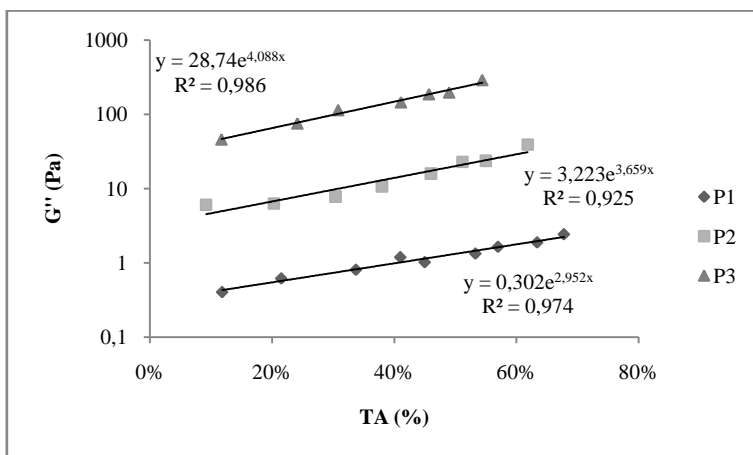


Figura 82: Evolução de G'' em função do teor de água da fase dispersa para emulsões sintetizadas a partir dos petróleos P1, P2 e P3.

CONCLUSÕES

A produção de petróleos nacionais apresenta boa percentagem das reservas contendo petróleos pesados, os quais possuem agentes tensoativos naturais, que influenciam grande parte das propriedades de fluxo destes petróleos e suas emulsões. Os petróleos pesados possuem elevadas viscosidades devido à elevada percentagem de macromoléculas em sua composição, a exemplo de resinas e asfaltenos, podendo atingir viscosidades ainda maiores quando emulsionados. Tendo em vista que a viscosidade das emulsões costuma ser o principal parâmetro como referência para avaliação de métodos de desestabilização das mesmas, torna-se extremamente relevante conhecer a relação existente entre as propriedades reológicas e a estabilidade das emulsões.

Neste estudo propõe-se avaliar o efeito de uma série de variáveis importantes do ponto de vista da estabilidade das emulsões, tais como temperatura, teor de água, da distribuição do tamanho de gotas e o caráter alcalino sobre as propriedades reológicas do meio líquido (bulk). Para tanto, foram realizados experimentos com emulsões sintetizadas a partir de três petróleos. Ressalta-se ainda que grande parte dos trabalhos encontrados na literatura utiliza sistemas modelos para avaliação das propriedades reológicas, devido a elevada complexidade dos sistemas reais utilizando petróleos pesados.

A primeira etapa dos experimentos teve o intuito de caracterizar as propriedades reológicas dos petróleos utilizados neste estudo, quanto à sua viscosidade e propriedades viscoelásticas. Nos testes de fluência, verifica-se que a diminuição do $^{\circ}\text{API}$ favorece a elevação da viscosidade, devido à grande concentração de moléculas tensoativas em sua composição. Por outro lado, os testes transientes para o petróleo leve (P1) apresentaram ausência de módulo elástico e os demais petróleos apresentaram G' bastante significativo. Conclui-se então que a redução do $^{\circ}\text{API}$ e/ou aumento da concentração de asfaltenos nos petróleos aumentam o módulo elástico do material, fazendo que os petróleos se comportem como sólido-elásticos.

Em uma segunda etapa os experimentos consistiam em caracterizar as emulsões dos três petróleos quanto à sua viscosidade, módulo elástico e módulo viscoso. Onde constatou-se que as emulsões se comportam como fluidos viscoelásticos, com dependência linear do módulo viscoso para a maioria dos casos avaliados. Conclui-se que a adição de eletrólitos reduz o módulo elástico das emulsões a pH neutro e que o efeito de eletrólitos e caráter alcalino ou básico tendem a se anular. Conclui-se ainda que o aumento da DTG eleva o módulo elástico, entretanto, não afeta significativamente o módulo viscoso.

Como sugestões para trabalhos futuros pode-se realizar um estudo de formação e consolidação do filme interfacial de sistemas água-petróleo, utilizando distintos petróleos e avaliar o efeito da composição dos petróleos nas propriedades interfaciais destes sistemas. Neste contexto, a técnica de reologia interfacial poderia ser utilizada, empregando-se o mesmo instrumento reológico estudado neste trabalho, porém, adotando uma geometria específica. Com base nesta técnica, pode-se avaliar o efeito do caráter alcalino, da adição de eletrólitos e/ou emulsificantes na dinâmica de migração das moléculas tensoativas para a interface.

Um outro estudo relevante e bastante alinhado com a presente dissertação seria a análise da relação existente entre a estabilidade das emulsões e as propriedades viscoelásticas. Para tanto, as emulsões sintéticas produzidas neste trabalho poderiam ser submetidas a testes de separação, para os quais seriam avaliadas a quantidade de água recuperada e o grau de coalescência e sedimentação das gotas. Estas informações poderiam então constituir uma medida do grau de estabilidade das emulsões. Tal medida seria então comparada com as propriedades viscoelásticas para cada caso.

Capítulo 6

REFERÊNCIAS

AL-BESHARAH, J. M.; AKASHAH, S. A.; MUMFORD, C. J. The Effect of Temperature and Pressure on the Viscosities of Crude Oils and Their Mixtures, *Industrial Engineering Chemical Resource*, v. 28, p. 213-221, 1989.

AL-MAAMARI, R. S.; HOUACHE, O.; ABDUL-WAHAB, S. A. New Correlating Parameter for the Viscosity of Heavy Crude Oils, *Energy & Fuels*, v. 20, p. 2586-2592, 2006.

AL-MUTAIRI, S. H.; HILL, A. D.; SPE; TEXAS, A&M U.; NASR-EL-DIN, H. A.; ARAMCO, S. Effect of Droplet Size Emulsifier Concentration, and Acid Volume Fraction on the Rheological Properties and Stability of Emulsified Acids, *SPE 107741*, 2007.

AOMARI, N.; GAUDU, R.; CABIOC'H, F.; OMARI, A. Rheology of Water in crude oil emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 139, p. 13-20, 1998.

ARAÚJO, A. M.; SANTOS, L. M.; FORTUNY, M.; MELO, R. L. F. V.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy, *Energy & Fuels*, v. 22, p. 3450-3458, 2008.

ARGILLIER, J-F.; COUSTET, C.; HÉNAUT, I. Heavy Oil Rheology as a Function of Asphaltene and Resin Content and Temperature. *SEP/PS-CIM/CHOA 79496*, 2002.

ASTM D-1744-92 Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent, 2000.

ASTM D-5186 Standard Test Method for Determination of the Aromatic Content and Polynuclear Aromatic Content of Diesel Fuels and Aviation Turbine Fuels By Supercritical Fluid Chromatography, 2003.

ASTM D-1552. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products (High-Temperature Method), 2003.

ASTM D-341. Standard Test Method for Viscosity-Temperature Charts for Liquid Petroleum Products, 1981.

ASTM D-4629. Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection, 2002.

ASTM D-4927. Standard Test Methods for Elemental Analysis of Lubricant and Additive Components - Barium, Calcium, Phosphorus, Sulfur, and Zinc by Wavelength-Dispersive X-

Ray Fluorescence Spectroscopy, 2005

ASTM D-5002 Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer, 1999.

ASTM D-6470. Standard Test Method for Salt in Crude Oils (Potentiometric Method) (Reapproved 2004), 1999.

ASTM D-664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2004.

BECHER, P. **Emulsions: Theory and Practice**. Oxford University Press, New York, NY, 2001.

BINKS, B. P.; LUMSDON, S. O. Pickering Emulsions Stabilized by Monodisperse Latex Particles: Effects of Particle Size, *Langmuir*, v. 17 (15), p. 4540-4547, 2001.

BINKS, B. P.; CLINT, J. H.; WHITBY, C. P. Rheological Behavior of Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Hydrophobic Bentonite Particles. *Langmuir*, v. 21 (12), p. 5307-5316, 2005.

BINKS, B. P.; MURAKAMI, R.; ARMES, S. P.; FUJI, S. Effects of pH and Salt Concentration on Oil-in-Water Emulsions Stabilized Solely by Nanocomposite Microgel Particles, *Langmuir*, v. 22 (5), p. 2050-2057, 2006.

CHEN, S. **Rheological Properties of Water in Oil Emulsions and Particulate Suspensions**, Tese de Doutorado, FNST/NTNU, Trondheim, Noruega, 2006.

COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

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 Industrial Engineering Chemical Resource*, v. 47, p. 7094-7103, 2008.

DAN, D.; JING, G. Apparent viscosity prediction of non-Newtonian water-in-crude oil emulsions, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 53, p. 113-122, 2006.

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*, v. 297, p. 785-791, 2006.

EINSTEIN, A. Elementary consideration of the thermal conductivity of dielectric solids, *Ann. Phys.*, v. 34, p. 591, 1911.

ESE, M.-H.; KILPATRICK, P. K. Stabilization of water-in-oil emulsions by naphthenic acids and their salts: Model compounds, role of pH, and soap: acid ratio, *J. Dispers. Sci. Technol.*, v. 25, p. 253-261, 2004.

FARAH, M. A.; OLIVEIRA, R. C.; CALDAS, J. N.; RAJAGOPAL, K. Viscosity of Water-in-Oil Emulsions: Variation with Temperature and Water Volume Fraction, *Journal of*

Petroleum Science and Engineering, v. 48, p. 69-184, 2005.

FERRY, J. D. **Viscoelastic Properties of Polymers**, 3. ed. New York: Wiley, 1980.

FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Desemulsification of Crude Oil Emulsions, *Energy & Fuels*, v. 21 (3), p. 1358-1464, 2007.

FOX, R. W. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 5. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, ©2001. 504 p. ISBN 8521612613

GAFANOVA, O. V.; YARRANTON, H. W. The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins, *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 241, p. 469-478, 2001.

JOHNSEN, E. E.; RONNINGSEN, H. P. Viscosity of 'live' Water-in-Crude-Oil Emulsions: Ex Water-in-Crude-Oil Emulsions: Experimental Work and Validation of Correlations, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 38, p. 23-36, 2003.

KANÉ, M.; DJABOUROV, M.; VOLLE, J-L. Rheology and structure of waxy crude oils in quiescent and under shearing conditions, *Fuel*, v. 83, p. 1591-1605, 2003.

KEVELAM, J.; HOFFMANN, A. C.; ENGBERTS, J. B. F. N.; BLOKZIIL, W.; PAS, J. V.; VERSLUIS, P. Rheology of Concentrated of Sterically Stabilized Polydisperse Lamellar Droplets, *Langmuir*, v. 15 (15), p. 5002-5013, 1999.

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.

KRIEGER, I. M.; DOUGHERTY, T. J. A mechanism for non-Newtonian flow in suspensions of rigid spheres, *Trans. Soc. Rheology*, v. 3, p. 137–152, 1959.

KUMAR, K.; NIKOLOV, A. D.; WASAN, D. T. Mechanisms of Stabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions, *Industrial Engineering Chemical Resource*, v. 40, p. 3009-3014, 2001.

LAKATOS-SZABÓ, L.; LAKATOS, I. Effect of Sodium Hydroxide on Interfacial Rheological Properties of Oil-Water Systems, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 149, p. 507-513, 1999.

LARSON, R. G. **The Structure and Rheology of Complex Fluids**. New York, Ed. Oxford University Press, 1999.

LÄUGER, J.; WOLLNY, K.; HUCK, S. Direct Strain Oscillation: a new oscillatory method enabling measurements at very small shear stresses and strains, *Rheol. Acta*, v. 41, p. 356-361, 2002.

MABILLE, C.; GORRIA, PH.; CALDERON, F. L.; FAYE, V.; DEMINIRE, B.; BIBETTE, J. Rheological and Shearing Conditions for the Preparation of Monodisperse Emulsions,

Langmuir, v. 16 (2), p. 422-429, 2000.

MACOSKO, C. **Rheology: Principles, measurements, and applications**, Ed. VCH Publishers, CA, US, 1994.

MAGDA, J. J.; EL-GENDY, H.; OH, K.; DEO, M.; MONTESI, A.; VANKATESAN, R. Time-Dependent Rheology of a Model Waxy Crude Oil with Relevance to Gelled Pipeline Restart, *Energy & Fuels*, v. 23 (3), p. 1311-1315, 2009.

MALKIN, A.; MASALOVA, I.; SLATTER, P.; WILSON, K. Effect of Droplet Size on the Rheological Properties of Highly-Concentrate W/O Emulsions, *Rheology Acta*, v. 43, p. 584-591, 2004.

MARTINEZ-BOZA, F.; PARTAL, P.; CONDE, B.; GALLEGOS, C. Influence of Temperature and Composition on the Linear Viscoelastic Properties of Synthetic Binders, *Energy & Fuels*, v. 14 (1), p. 131-137, 1999.

MASALOVA, I.; MALKIN, A. YA.; WILSON, S. K. The rheological characterization and pipeline flow of high concentration water-in-oil emulsions, *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, v. 112, p. 101-114, 2003.

MASALOVA, I., TAYLOR, M., KHARATIYAN, E., MALKIN, A. Y., Rheopexy in highly concentrated emulsions, *J. Rheol.*, v. 49 (4), p. 839-849, 2005.

MEHROTRA, A. K. Modelling the Effects of Temperature, Pressure, and Composition on the Viscosity of Crude Oil Mixtures, *Industrial Engineering Chemical Resource*, v. 29, p. 1574-1578, 1990.

MEHROTRA, A. K. A Generalized Viscosity Equation for Pure Heavy Hydrocarbons, *Ind. Eng. Chem. Res.*, v. 29, 420-427, 1991a.

MEHROTRA, A. K. Generalized One-Parameter Viscosity Equation for Light and Medium Liquid Hydrocarbons, *Industrial Engineering Chemical Resource*, v. 29, p. 1367-1372, 1991b.

MEHROTRA, A. K.; MONNERY, W. D.; SVRCEK, W. Y. A review of practical calculation methods for the viscosity of liquid hydrocarbons and their mixtures, *Fluid Phase Equilibria*, v. 117, p. 344-355, 1996.

MELO, E. M. **Estabilidade de Emulsões de Petróleo em Sistemas Pressurizados**. Dissertação de Mestrado, NDTR/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2008.

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*, v. 22, p. 3154-3159, 2008.

MOONEY, M. The viscosity of a concentrated suspension of spherical particles, *J. Colloid Sci.*, v. 6, p.162-170, 1951.

MOHAMED, A. M. O.; EL GAMAL, M.; ZEKRI, A. Effect of salinity and temperature on water cut determination in oil reservoirs, *J. Pet. Sci. Eng.*, v. 40, p. 177-188, 2003.

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

NIU, Y.; YANG, L.; SHIMIZU, K.; PATHAK, J. A.; WANG, H.; WANG, Z. Investigation on Phase Separation Kinetics of Polyolefin Blends through Combination of Viscoelasticity and Morphology, *J. Phys. Chem. B*, v. 113, p. 8820-8827, 2009.

NUÑEZ, G. A.; SANCHEZ, X.; SILVA, F.; DALAS, C.; RIVAS, H. Rheological Behavior of Concentrated Bitumen in Water Emulsions, *Langmuir*, v. 16, p. 6497-6502, 2008.

PAL, R.; RHODES, E. Viscosity/Concentration Relationships for Emulsions, *Journal of Rheology*, v. 33 (7), p. 1021, 1989.

PASO, K.; SILSET, A.; SØRLAND, G.; GONÇALVES, M. A. L.; SJÖBLOM, J. Characterization of the Formation, Flowability, and Resolution of Brazilian Crude Oil Emulsions, *Energy & Fuels*, v. 23 (1), p. 471-480, 2009.

PEDERSEN, K. S.; RØNNINGSEN, H. P. Effect of Precipitated Wax on Viscosity – A Model for Predicting Non-Newtonian Viscosity of Crude Oils, *Energy & Fuels*, v. 14, p. 43-51, 2000.

PISHVAEI, M.; GRAILLAT, C.; McKENNA, T. F.; CASSAGNAU, P.. Rheological Behaviour of Polystyrene Latex Near the Maximum Packing Fraction of Particles, *Polymer*, v. 46, p. 1235-1244, 2005.

PONS, R.; SOLANS, C.; TADROS, Th. F. Rheological Behavior of Highly Concentrated Oil-in-Water (o/w) Emulsions, *Langmuir*, v. 11, p. 1966-1971, 1995.

POTEAU, S.; ARGILLIER, JF.; LANGEVIN, D.; OUBCETM F.; PEREZ, E. Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil-Water Interface, *Energy & Fuels*, v. 19 (4), p. 1337-1341, 2005.

PUSKÁS, S.; BALÁZS, J.; REGDOM, I.; BERKESI, O.; DÉKÁNY, I. The significance of colloidal hydrocarbons in crude oil production Part 1. New aspects of the stability and rheological properties of water-crude oil emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 113, p. 279-293, 1996.

QUEMADA, D. Rheology of Concentrated Disperse Systems and Minimum Energy Dissipation Principle. II. A Model For Shear Viscosity in Steady flows, *Rheol. Acta*, v. 17, p. 632-642, 1978.

QUINTERO, C. G.; NOÏK, C.; DAMLAZZONE, C.; GROSSIORD, J.-L. Modelling and Characterization of Diluted and Concentrated Water-in-Oil Emulsions: Comparison with Classical Behavior. *Rheology Acta*, v. 47, p. 417-424, 2008.

RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para determinação da Distribuição diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser, *Bol. Téc. PETROBRÁS*, v. 42 (1/4), p. 72-76, 1999.

RONNINGSEN, H. P. Correlations for predicting Viscosity of W/O-Emulsions based on North Sea Crude Oils. *SPE International Symposium on Oilfield Chemistry*, 28968, Santo

Antonio, Texas, USA, 14-17 February, 1995.

SCHNEIDER, M. **Etude de Procédés de Synthèse de Latex Multipopulés à Haut Extrait Sec**; Tese de Doutorado, Université Claude Bernard Lyon-I, 2000.

SCHRAMM, G.. **Reologia e Reometria: Fundamentos Teóricos e Práticos**. Tradução e Adaptação: MOTHÉ, C. G. *et al.*. São Paulo: Ed. Artliber, 2006.

SHIGEMOTO, N.; AL-MAAMARI, R. S.; JIBRIL, B. Y.; HIRAYAMA, A. Effect Water Content and Surfactant Type on Viscosity and Stability of Emulsified heavy Mukhaizna Crude Oil, *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1014-1018, 2007.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLÉN, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; HALLEVIK, 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. 299-437, 2003.

SPIECKER, P. M.. KILPATRICK, P. K. Interfacial Rheology of Petroleum Asphaltenes at the Oil-Water Interface, *Langmuir*, v. 20, p. 4022-4032, 2004.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. USA: Freeman Press. 1996.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability, *Industrial Engineering Chemical Resource*, v. 41, p. 3389-3404, 2002.

SZTUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, H. W. Rheology of Asphaltene-Toluene/Water Interfaces, *Langmuir*, v. 21, p. 11651-11658, 2005.

TAYLOR, G.I., The viscosity of a fluid containing small drops of another fluid. *Proc Roy. Soc.* 138, 41-48, 1932.

THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; ITOMO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Processamento Primário de Fluidos, em: THOMAS J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**, 2^a ed., Rio de Janeiro-RJ, Editora Interciência, 2004.

VAN LAARHOVEN, P. J.; AARTS, E. H. **Simulated Annealing: Theory and Applications**, Ed. Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, The Netherlands, 1987

VAND, V.J. Viscosity of Solutions and Suspensions. I. Theory. *J. Phys. Colloid Chem.*, v. 52, p. 277, 1948.

VERRUTO, V. J.; LE, R. K.; KILPATRICK, P. K. Adsorption and Molecular Rearrangement of Amphoteric Species at Oil-Water Interfaces, *J. Phys. Chem. B*, v. 113 (42), p. 13788-13799, 2009.

WALTHER, C. The Evaluation of Viscosity Data. *Erdol Teer*, 1931.

YAN, Y.; PAL, R.; MASLIYAH, Rheology of Oil in Water Emulsions with Added Kaolinite Clay, *Industrial Engineering Chemical Resource*, v. 30, p. 1931-1936, 1991.

YANG, X.; VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Dynamic Asphaltene-Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oils, *Energy & Fuels*, v. 21, p. 1343-1349, 2007.

Capítulo 7

Anexo I

DADOS EXPERIMENTAIS: DENSIDADE DOS PETRÓLEOS

Dados experimentais de densidade dos petróleos

Tabela I: Densidade dos petróleos em função da temperatura

Temperatura (°C)	Petróleo		
	P1	P2	P3
10*	0,9249	0,9557	0,9853
15*	0,9215	0,9527	0,9823
20*	0,9181	0,9497	0,9793
25*	0,9148	0,9467	0,9763
30	0,9114	0,9426	0,9728
40	0,9046	0,9366	0,9659
50	0,8978	0,9305	0,9599
60	0,9311	0,9237	0,9541
70	0,8843	0,9176	0,9476
80	0,8775	0,9113	0,9411

* Densidade obtida por meio de regressão linear.

DADOS EXPERIMENTAIS: VISCOSIDADE DE PETRÓLEOS

Tabela II: Viscosidade determinada para o petróleo P1 a diferentes temperaturas.

Ensaio	Temperatura (°C)	Viscosidade @ 1 s ⁻¹ (mPa.s)	Viscosidade @ 10 s ⁻¹ (mPa.s)
CO-54	10	225	224
CO-52	10	226	224

CO-51b	15	152	152
CO-53	15	152	152
CO-31	20	108	108
CO-37	20	108	108
CO-43b	25	83,9	84,3
CO-46	25	86,9	84,3
CO-29	30	57,3	57,6
CO-30	30	59,3	59,5
CO-36	30	58,1	58,4
CO-33	30	58,9	59,1
CO-32	40	45	45,2
CO-38	40	45,3	45,7
CO-34	50	28,6	29,1
CO-41	50	28,9	29,2
CO-42d	60	21,2	21,6
CO-44	60	21,3	21,8
CO-47	70	16,6	16,7
CO-48b	70	15,5	15,8
CO-49b	80	11,7	12,2
CO-50	80	12,1	12,5

Tabela III: Viscosidade determinada para o petróleo P2 a distintas temperaturas.

Ensaio	Temperatura (°C)	Viscosidade a 1 s^{-1} (mPa.s)	Viscosidade a 10 s^{-1} (mPa.s)
CO-CF-19	10	10700	10600
CO-CF-20	10	10800	10800
CO-CF-21	15	6090	6080
CO-CF-22	15	6250	6240
CO-CF-13	20	2570	2560
CO-CF-14	20	2670	2650
CO-CF-17	25	2070	2060
CO-CF-18	25	2070	2060
CO-CF-1	30	1050	1040
CO-CF-2	30	1050	1040
CO-CF-24	30	1060	1050

CO-CF-25	30	1060	1050
CO-CF-3	40	493	490
CO-CF-4	40	494	479
CO-CF-5	50	252	248
CO-CF-6	50	259	256
CO-CF-7	60	142	144
CO-CF-8	60	147	147
CO-CF-10	70	98,3	99
CO-CF-9	70	98,2	98,1
CO-CF-11	80	64,7	62,5
CO-CF-12	80	63,1	62,8

Tabela IV: Viscosidade determinada para o petróleo P3 a distintas temperaturas.

Ensaio	Temperatura (°C)	Viscosidade a 1 s^{-1} (mPa.s)	Viscosidade a 1 s^{-1} (mPa.s)
CO-CF-16	10	238000	230000
CO-CF-17	10	231000	224000
CO-CF-21	15	105000	103000
CO-CF-22	15	106000	105000
CO-CF-14	20	49400	49100
CO-CF-15	20	49900	49600
CO-CF-19	25	25100	25000
CO-CF-20	25	25300	25100
CO-CF-1	30	13700	13500
CO-CF-2	30	13600	13500
CO-CF-3- PRE	30	13700	13600
CO-CF-18	30	13600	13500
CO-CF-4	40	4570	4540
CO-CF-5	40	4650	4620
CO-CF-6	50	1820	1810
CO-CF-7	50	1830	1800
CO-CF-8	60	821	811
CO-CF-9	60	814	813
CO-CF-10	70	402	392
CO-CF-11	70	407	395

CO-CF-12	80	223	214
CO-CF-13	80	220	215

Dados Experimentais: Propriedades viscoelásticas de petróleos

Tabela V: Resultados do teste de varredura da tensão para o petróleo P1.

γ (%)	τ (Pa)	G' (mPa)	G'' (mPa)	η (mPa.s)	δ (°)
3,44	12,5	0	363	57,8	90
4,42	16	0	361	57,4	90
5,51	19,7	0	357	56,8	90
6,91	24,8	0	359	57,1	90
8,69	31,4	0	362	57,6	90
11	39,8	0	361	57,5	90
13,8	50	0	363	57,8	90
17,3	63,2	0	365	58,1	90
21,6	78,9	0	364	58	90
27,4	101	0	367	58,4	90
34,3	126	0	367	58,4	90
43	158	0	368	58,6	90
54	199	0	369	58,7	90
68	252	0	370	58,9	90
85,5	317	0	371	59,1	90
107	398	0	372	59,2	90
135	502	0	373	59,4	90
169	632	0	374	59,5	90
212	796	0	375	59,7	90
266	1000	0	376	59,8	90
334	1260	0	377	60	90
420	1590	0	378	60,2	90
526	2000	0	380	60,4	90
661	2520	0	381	60,6	90
830	3170	0	382	60,8	90
1040	3990	0	383	60,9	90
1310	5020	0	383	61	90

1630	6320	0	388	61,7	90
2050	7960	0	388	61,8	90
2580	10000	0	389	61,9	90
3240	12600	0	389	62	90
4070	15900	0	390	62,1	90
4690	18300	0	390	62,1	90

Tabela VI: Resultados do teste de varredura da tensão para o petróleo P2.

γ (%)	τ (mPa)	G' (mPa)	G'' (mPa)	η^* (mPa.s)	δ (°)
1,33	1,00E-01	1,23E-01	7,53E+00	1.200	89,1
1,99	1,49E-01	1,88E-01	7,49E+00	1.190	88,6
2,98	2,22E-01	2,06E-01	7,45E+00	1.190	88,4
4,47	3,32E-01	1,63E-01	7,44E+00	1.180	88,7
6,67	4,95E-01	1,68E-01	7,42E+00	1.180	88,7
9,99	7,40E-01	1,68E-01	7,40E+00	1.180	88,7
14,9	1,10E+00	1,70E-01	7,40E+00	1.180	88,7
22,3	1,65E+00	1,70E-01	7,39E+00	1.180	88,7
33,3	2,46E+00	1,69E-01	7,39E+00	1.180	88,7
49,7	3,67E+00	1,70E-01	7,38E+00	1.180	88,7
74,2	5,48E+00	1,72E-01	7,38E+00	1.170	88,7
111	8,17E+00	1,75E-01	7,37E+00	1.170	88,6
165	1,22E+01	1,78E-01	7,37E+00	1.170	88,6
247	1,82E+01	1,84E-01	7,37E+00	1.170	88,6
369	2,72E+01	1,85E-01	7,37E+00	1.170	88,6
550	4,05E+01	1,79E-01	7,37E+00	1.170	88,6
821	6,05E+01	1,76E-01	7,37E+00	1.170	88,6
1.230	9,03E+01	1,77E-01	7,36E+00	1.170	88,6
1.830	1,35E+02	1,63E-01	7,38E+00	1.170	88,7
2.730	2,01E+02	1,59E-01	7,37E+00	1.170	88,8
4.070	3,00E+02	1,60E-01	7,36E+00	1.170	88,8

Tabela VII: Resultados do teste de varredura da tensão para o petróleo P3.

γ (%)	τ (mPa)	G' (mPa)	G'' (mPa)	η^* (mPas)	δ (°)
0,09	9,11E-02	1,63E+00	1,01E+02	16100	89,1
0,15	1,49E-01	1,03E+00	9,97E+01	15900	89,4
0,226	2,23E-01	9,10E-01	9,86E+01	15700	89,5
0,339	3,32E-01	1,02E+00	9,79E+01	15600	89,4
0,507	4,96E-01	1,07E+00	9,77E+01	15600	89,4
0,762	7,40E-01	1,08E+00	9,71E+01	15500	89,4
1,14	1,10E+00	1,05E+00	9,70E+01	15400	89,4
1,69	1,65E+00	9,84E-01	9,72E+01	15500	89,4
2,53	2,46E+00	8,85E-01	9,73E+01	15500	89,5
3,78	3,67E+00	8,93E-01	9,71E+01	15500	89,5
5,64	5,48E+00	8,66E-01	9,72E+01	15500	89,5
8,41	8,17E+00	8,51E-01	9,72E+01	15500	89,5
12,5	1,22E+01	8,34E-01	9,72E+01	15500	89,5
18,7	1,82E+01	8,41E-01	9,72E+01	15500	89,5
27,9	2,72E+01	8,20E-01	9,72E+01	15500	89,5
41,7	4,05E+01	8,03E-01	9,72E+01	15500	89,5
62,2	6,05E+01	7,71E-01	9,72E+01	15500	89,5
92,9	9,03E+01	7,41E-01	9,72E+01	15500	89,6
139	1,35E+02	7,03E-01	9,72E+01	15500	89,6
207	2,01E+02	6,44E-01	9,71E+01	15500	89,6
309	3,00E+02	5,87E-01	9,70E+01	15400	89,7

Tabela VIII: Propriedades viscoelásticas do petróleo P1 a 0,1 Pa.

ω (rad. s ⁻¹)	γ (%)	G' (mPa)	G'' (mPa)	η^* (mPas)	η' (mPas)	δ (°)
0,1	0,000707	14,6	0	146	0	0,00286
0,158	1130	0	0,00982	0,062	0,062	90
0,251	637	0	0,0157	0,0626	0,0626	90
0,398	396	0	0,0253	0,0635	0,0635	90
0,631	244	0	0,0412	0,0652	0,0652	90
1	150	0	0,0667	0,0667	0,0667	90
1,58	93	0	0,108	0,0679	0,0679	90
2,51	57,9	0	0,173	0,0687	0,0687	90
3,98	36,5	0	0,274	0,0689	0,0689	90

6,31	22,8	0	0,439	0,0696	0,0696	90
10	14,3	0	0,699	0,0699	0,0699	90
15,8	8,87	0	1,12	0,0709	0,0709	90
25,1	5,43	0	1,82	0,0726	0,0726	90
39,8	3,34	0	3,01	0,0756	0,0756	90
63,1	1,95	0	5,24	0,083	0,083	90
100	1,08	0	8,24	0,0824	0,0824	90

Tabela IX: Propriedades viscoelásticas do petróleo Jubate a $\tau = 10$ Pa..

ω (rad. s ⁻¹)	γ (%)	G' (mPa)	G'' (mPa)	η^* (mPas)	η' (mPas)	δ (°)
0,1	0,483	186	335	3830	3350	61
0,171	5,470	0,115	183	1070	1070	90
0,291	3,220	0,403	311	1070	1070	89,9
0,496	1,880	1,25	531	1070	1070	89,9
0,846	1,100	4,19	906	1070	1070	89,7
1,44	648	12,3	1540	1070	1070	89,5
2,46	380	30,6	2630	1070	1070	89,3
4,19	223	87,2	4490	1070	1070	88,9
7,15	131	263	7650	1070	1070	88
12,2	76,5	777	13000	1070	1070	86,6
20,8	44,7	2310	22300	1080	1070	84,1
35,5	25,9	6730	38000	1090	1070	80
60,5	14,8	19400	64900	1120	1070	73,4
103	7,91	55500	114000	1230	1100	63,9
176	3,84	162000	204000	1480	1160	51,5
300	1,65	449000	410000	2030	1370	42,4

Tabela X: Propriedades viscoelásticas do petróleo P3 a $\tau = 10$ Pa.

ω (rad. s ⁻¹)	γ (%)	G' (mPa)	G'' (mPa)	η^* (mPas)	η' (mPas)	δ (°)
0,171	374	0,00E+00	2,63E+03	15.700	15.400	90
0,291	223	2,78E+00	4,49E+03	15.700	15.400	90
0,496	131	1,07E+01	7,65E+03	15.700	15.400	89,9
0,846	76,7	3,14E+01	1,30E+04	15.700	15.400	89,9
1,44	45	7,70E+01	2,22E+04	15.700	15.400	89,8

2,46	26,4	1,65E+02	3,78E+04	15.600	15.400	89,7
4,19	15,5	3,70E+02	6,44E+04	15.600	15.400	89,7
7,15	9,11	8,94E+02	1,10E+05	15.600	15.300	89,5
12,2	5,35	2,29E+03	1,87E+05	15.600	15.300	89,3
20,8	3,14	6,08E+03	3,18E+05	15.600	15.300	88,9
35,5	1,85	1,63E+04	5,41E+05	15.500	15.200	88,3
60,5	1,09	4,97E+04	9,14E+05	15.400	15.100	86,9
103	0,644	1,27E+05	1,55E+06	15.300	15.000	85,3
176	0,379	3,27E+05	2,62E+06	15.100	14.900	82,9
300	0,222	8,45E+05	4,38E+06	15.000	14.600	79,1

Tabela XI: Viscosidade determinada para emulsões a partir do petróleo P1 com composição da fase aquosa de pH 6 e NaCl = 50 g.L⁻¹ à taxa de cisalhamento de 10s⁻¹ e 30 °C.

Teste	Teor de água	Viscosidade (mPa.s)
E1	11,82%	150
E2	21,51%	192
E3	33,73%	267
E4	41,00%	300
E5	45,00%	422
E6	53,30%	564
E7	57,00%	859
E8	63,41%	1150
E9	67,79%	2170

Tabela XII: Viscosidade determinada para emulsões a partir do petróleo P2 com composição da fase aquosa de pH 6 e NaCl = 50 g.L⁻¹ à taxa de cisalhamento de 10s⁻¹ e 30 °C.

Teste	Teor de água	Viscosidade (mPa.s)
E24	11,12%	1880
E25	20,29%	2610
E26	30,39%	3540
E27	37,99%	5340
E28	46,00%	7850
E29	51,16%	10100
E30	55,00%	13200

E31	61,85%	18900
-----	--------	-------

Tabela XIII: Viscosidade determinada para emulsões a partir do petróleo P3 com composição da fase aquosa de pH 6 e NaCl = 50 g.L⁻¹ à taxa de cisalhamento de 10s⁻¹ e 30 °C.

Teste	Teor de água	Viscosidade (mPa.s)
E46	11,69%	19000
E47	24,13%	26200
E48	30,82%	42500
E49	41,10%	56800
E50	45,69%	68700
E51	49,00%	77800
E52	54,42%	88000