

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO – UFRJ  
INSTITUTO DE MACROMOLÉCULAS PROFESSORA ELOISA MANO – IMA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA  
E TECNOLOGIA DE POLÍMEROS

IZABEL CRISTINA VITÓRIO MARTINS DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MICROEMULSÕES PARA  
APLICAÇÃO COMO REDUTORES DE VISCOSIDADE DE EMULSÕES DE  
PETRÓLEO**

Rio de Janeiro

2017

IZABEL CRISTINA VITÓRIO MARTINS DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MICROEMULSÕES PARA  
APLICAÇÃO COMO REDUTORES DE VISCOSIDADE DE EMULSÕES DE  
PETRÓLEO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Polímero do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte do grau de Mestre em Ciências, em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Claudia Regina Elias

Mansur

Coorientadora: Dra Priscila Frias de Oliveira

Rio de Janeiro

2017

### CIP - Catalogação na Publicação

S237d Santos, Izabel Cristina Vitório Martins dos  
DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MICROEMULSÕES PARA  
APLICAÇÃO COMO REDUTORES DE VISCOSIDADE DE EMULSÕES  
DE PETRÓLEO / Izabel Cristina Vitório Martins dos  
Santos. -- Rio de Janeiro, 2017.  
107 f.

Orientadora: Claudia Regina Elias Mansur.  
Coorientadora: Priscila Frias de Oliveira.  
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do  
Rio de Janeiro, Instituto de Macromoléculas  
Professora Eloisa Mano, Programa de Pós-Graduação em  
Ciência e Tecnologia de Polímeros, 2017.

1. Petróleo. 2. Emulsão. 3. Viscosidade . 4. EVR.  
I. Mansur, Claudia Regina Elias, orient. II.  
Oliveira, Priscila Frias de, coorient. III. Título.

Elaborado pelo Sistema de Geração Automática da UFRJ com os  
dados fornecidos pelo(a) autor(a).

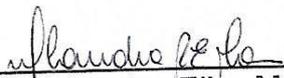
IZABEL CRISTINA VITÓRIO MARTINS DOS SANTOS

**DESENVOLVIMENTO E AVALIAÇÃO DE MICROEMULSÕES PARA  
APLICAÇÃO COMO REDUTORES DE VISCOSIDADE DE EMULSÕES DE  
PETRÓLEO**

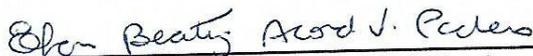
Dissertação submetida ao Instituto de  
Macromoléculas Eloisa Mano da  
Universidade Federal do Rio de Janeiro,  
como parte do grau de Mestre em Ciências,  
em Ciência e Tecnologia de Polímeros

Aprovada em: 16 de fevereiro de 2017.

**BANCA EXAMINADORA**



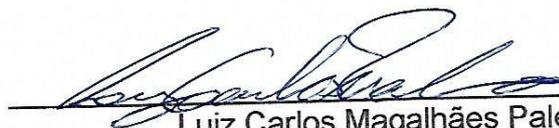
\_\_\_\_\_  
Claudia Regina Elias Mansur, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ  
Orientadora/Presidente da Banca Examinadora



\_\_\_\_\_  
Elen Beatriz Acordi Vasques Pacheco, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ



\_\_\_\_\_  
Evelton Alves Casartelli, DSc  
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Instituto de Ciências Exatas



\_\_\_\_\_  
Luiz Carlos Magalhães Palermo, DSc  
Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA/UFRJ

Rio de Janeiro  
2017

Dedico este trabalho a meus familiares, meu namorado e amigos, em especial a minha mãe, meu pai e minha irmã.

## AGRADECIMENTOS

- Agradeço primeiramente a Deus pela presença constante em minha vida e por me dar forças para seguir meu caminho.
- Aos meus pais Sandra e Luiz, pelo amor, confiança e dedicação que me dedicaram durante todos esses anos que foram essenciais para minha caminhada.
- A minha irmã Maria Tereza, pelo amor, carinho e apoio. Obrigada por sempre estar ao meu lado em todas as decisões e me incentivar em todos os momentos.
- Ao meu namorado Denis, pelo amor, carinho e atenção. Obrigada pelo constante apoio e incentivo durante a realização deste trabalho.
- À professora Claudia Elias, pela constante orientação, amizade, paciência e dedicação durante todo desenvolvimento desta Dissertação. Obrigada pela confiança profissional e pessoal, que foi essencial não só para o desenvolvimento desse trabalho como para meu crescimento pessoal.
- À doutora Priscila Frias, pela amizade, dedicação, apoio e incentivo durante todo esse trabalho. Obrigada por todos os ensinamentos e por estar sempre disposta a ajudar quando precisei, foi essencial para o desenvolvimento dessa Dissertação.
- A todos os amigos do LMCP pela amizade e colaboração nesta Dissertação. Em especial aos amigos que tiveram sempre ao meu lado: Leidiane, Macarena, Juliana Perdiz, Fábio, Ygor, Allan e Elaine.
- Às alunas de iniciação científica: Jennifer Magalhães e Raquel Reis
- A todos os familiares, pelo apoio e incentivo.
- A todos os professores, funcionários e alunos do IMA que direta ou indiretamente auxiliaram na realização desta Tese.
- Agradeço a CAPES pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

“A mente que se abre a uma nova  
ideia jamais voltará ao seu  
tamanho original”

**–Isaac Newton–**

## RESUMO

A formação de emulsões água/óleo (A/O) durante a produção de petróleo é uma grande problemática, pois essas emulsões aumentam a viscosidade do petróleo, causando uma redução significativa nas taxas de produção. Diversos métodos para reduzir essa viscosidade vêm sendo utilizados, entre eles, a injeção de redutores de viscosidade (EVR's), que são produtos químicos aplicados durante a produção de petróleo, para que sua viscosidade seja substancialmente reduzida. O desenvolvimento de microemulsões óleo/água (O/A) para serem aplicadas nessa área é de grande interesse para as empresas, devido à redução de custos que pode ser alcançada com o emprego destes sistemas, que possuem em sua composição na maior parte água, e a substituição de grandes volumes de solventes orgânicos. Assim, nesta Dissertação, foram desenvolvidas microemulsões O/A, utilizando-se como componentes da fase oleosa os solventes: querosene, solbrax ou xileno e na fase aquosa, quatro tensoativos não iônicos poliméricos comerciais, à base de poli(óxido de etieno): dois da linha de éter laurílico etoxilados (com 7 ou 9 unidades de óxido de etileno em suas cadeias) e dois tensoativos do tipo nonilfenol etoxilado (com 8 ou 9,5 unidades de óxido de etileno em suas cadeias). Para tanto, foram inicialmente construídos diagramas de fases ternários (água/óleo/tensoativo) para a obtenção das concentrações ótimas destes componentes das microemulsões O/A, sendo selecionados os teores de 16% de tensoativo, 4% de fase oleosa e 80% de fase aquosa, sendo esta composição comum a todos os sistemas estudados. A eficiência dos sistemas microemulsionados foi verificada a partir de testes reológicos em emulsões sintéticas água/petróleo, preparadas a partir de um petróleo pesado de °API 20. Os sistemas microemulsionados também foram testados quanto a sua atividade interfacial, a partir de análises de tensão interfacial e quanto ao tamanho médio das gotas de água dispersas no petróleo, antes e após a adição dos sistemas desenvolvidos. Os resultados obtidos mostraram que o desempenho das microemulsões O/A não foi dependente do tipo de fase oleosa, mas que a inserção de uma fase oleosa, ou seja, da formação de microemulsões O/A, acarretou na melhora do desempenho do tensoativo no meio, quando comparado à eficiência das soluções aquosas dos tensoativos.

Palavras-chave: petróleo, emulsão, EVR, viscosidade

## ABSTRACT

The formation of water/oil (W/O) emulsions during the production of oil is a major problem as these emulsions increase the viscosity of the oil, causing a significant reduction in the production rates. Several methods to reduce this viscosity have been used, among them, the injection of viscosity reducers (EVR's), which are chemicals applied during the production of oil, so that their viscosity is substantially reduced. The development of oil/water (O/W) microemulsions to be applied in this area is of great interest to the companies, due to the reduction of costs that can be achieved with the use of these systems, which are mostly water, and the replacement of large volumes of organic solvents. Thus, in this thesis, O/W microemulsions were developed, using the solvents: kerosene, solbrax or xylene as the components of the oil phase and in the aqueous phase, four commercial polymeric nonionic surfactants based on poly (ethylene oxide): Two ethoxylated lauryl ether lines (with 7 or 9 ethylene oxide units in their chains) and two ethoxylated nonylphenol type surfactants (with 8 or 9.5 ethylene oxide units in their chains). In order to obtain the optimum concentrations of these components of the O/W microemulsions, three (3) water phase / oil / tensoactive phase diagrams were initially constructed, with 16% surfactant, 4% oil phase and 80% Aqueous phase, being this composition common to all systems studied. The efficiency of the microemulsion systems was verified from rheological tests on synthetic oil/water emulsions prepared from a heavy oil of the °API 20. The microemulsion systems were also tested for their interfacial activity, from interfacial tension analyzes and as to the average size of water droplets dispersed in the oil, before and after the addition of developed systems. The results showed that O/W microemulsion performance was not dependent on the oil phase type, but that the insertion of an oily phase, that is, the formation of O/W microemulsions, resulted in the improvement of the surfactant performance in the medium , when compared to the efficiency of the aqueous solutions of the surfactants.

Keywords: oil, emulsion, EVR e viscosity

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 Propostas de interação entre asfaltenos. Azul: interação ácido-base e ligação hidrogênio; vermelho: coordenação complexa com metal; laranja: interação por força de Van der Waals e verde: interação $\pi$ - $\pi$ .....	23
Figura 2 Medidas de viscosidade relativa de 10 amostras de óleo pesado preparadas <i>versus</i> volume de fração de asfalto a diferentes temperaturas..	25
Figura 3 Viscosidade aparente do óleo pesado contendo 1000 ppm de solução de terpolímero em função da taxa de cisalhamento a 20°C.....	28
Figura 4. Estrutura química do tensoativo Triton X-100, onde n=10 de EO.....	31
Figura 5. Efeito da temperatura na viscosidade das emulsões (a) 10% de solução aquosa e (b) 20% de solução aquosa.....	32
Figura 6. Comportamento de viscosidade para as misturas: (a) 90% de óleo e 10% de óleo leve (b) 80% de óleo e 20% de óleo leve.....	33
Figura 7: Viscosidade de óleo bruto do Brasil e emulsionado.....	36
Figura 8: Viscosidade do óleo do Golfo do México puro e emulsionado.....	36
Figura 9. Microestruturas das emulsões água em óleo durante a inversão de fases.....	37
Figura 10. Comportamento das emulsões a/o em diferentes tipos de óleo bruto: (a) emulsão 50-50% e (b) emulsão 20-80%.....	38
Figura 11. Estrutura molecular de alguns tipos de desemulsificantes. Nestas estruturas, os autores denominaram como EOy o bloco composto por poli(óxido de etileno) e como POx o bloco composto por poli(óxido de propileno).....	42
Figura 12. Drenagem das gotas de água.....	43
Figura 13. Redução da viscosidade com a adição de EVR.....	44
Figura 14. Eficiência na desemulsificação de emulsões a/o de copolímeros tribloco de PEO-PPO de estruturas sequencial e não sequencial.....	45
Figura 15. Representação esquemática de um tensoativo.....	48
Figura 16. Classificação de fases de Winsor.....	49
Figura 17. Esquema de desestabilização da microemulsão.....	51
Figura 18. Representação das estruturas de tensoativos poliméricos não iônicos etoxilados: (a) Nonilfenol (b) Éter laurílico.....	53
Figura 19. Estrutura química do (a) Span 80 (HLB =4,3) e do (b) Tween 80 (HLB =15).....	56

Figura 20. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial nonilfenol etoxilado NP80.....	66
Figura 21. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial nonilfenol etoxilado NP95.....	67
Figura 22. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial éter laurílico etoxilado L70.....	69
Figura 23. Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial éter laurílico L90.....	69
Figura 24. Representação da metodologia de leitura do ponto M no diagrama ternário.....	73
Figura 25 Fotos obtidas de cada região determinada no diagrama de fases para o sistema Xileno/NP95: (a) Microemulsão líquida (b) Microemulsão viscosa.....	73
Figura 26 Fotos obtidas de cada região determinada no diagrama de fases para o sistema Xileno/NP95: (a) Macroemulsão líquida (b) Macroemulsão viscosa.....	74
Figura 27. Diagrama de fases ternário para os sistemas constituídos com o xileno como fase oleosa e os tensoativos: a) L70; b) L90; c) NP80 e d) NP95.....	75
Figura 28 . Diagrama ternário hipotético mostrando esquematicamente uma microemulsão.....	76
Figura 29. Diagrama de fases ternário para os sistemas constituídos com o querosene como fase oleosa e os tensoativos: a) L70; b) L90; C) NP80 e d) NP95.....	77
Figura 30. Diagrama de fases ternário para os sistemas constituídos com o solbrax como fase oleosa e os tensoativos: a) L70; b) L90; C) NP80 e d) NP95.....	78
Figura 31. Diagrama de fases ternário para o sistema constituído com querosene como fase oleosa e o tensoativo NP95.....	79
Figura 32. Sistemas microemulsionados a base de tensoativo polimérico não-iônico NP95 e fase oleosa querosene.....	80
Figura 33. Teste de solubilidade dos sistemas S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8 e S9.....	81
Figura 34. Distribuição do tamanho de gotas das microemulsões obtidas com 16% de tensoativo em querosene (a) L70/Querosene (b) L90/Querosene (c) NP80/Querosene e (d) NP95/Querosene.....	82

Figura 35. Distribuição do tamanho de gotas de querosene na presença de 16% de L90/Xileno.....	83
Figura 36. Distribuição do tamanho de gotas das microemulsões obtidas com 16% de tensoativo em solbrax (a) L70/Solbrax (b) NP80/Solbrax (c) NP95/Solbrax.....	83
Figura 37 : Influência da temperatura na reologia do petróleo bruto.....	85
Figura 38 : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 10% H <sub>2</sub> O.....	87
Figura 39 : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 20% H <sub>2</sub> O.....	87
Figura 40 : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 30% H <sub>2</sub> O.....	88
Figura 41 : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 40% H <sub>2</sub> O.....	88
Figura 42 : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 50% H <sub>2</sub> O.....	89
Figura 43 : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 60% H <sub>2</sub> O.....	89
Figura 44 : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 70% H <sub>2</sub> O.....	90
Figura 45. Teste de estabilidade das emulsões de petróleo em diferentes rotações após 15 dias.....	91
Figura 46: Medidas de viscosidade em função da temperatura para as emulsões 60/40% água-óleo com as microemulsões contendo 16% de L90 nas fases oleosa solbrax e xileno e solução aquosa 16%.....	93
Figura 47: Medidas de viscosidade em função da temperatura para as emulsões 60/40% água-óleo com as microemulsões contendo 16% de L70 nas fases oleosa solbrax e querosene e solução aquosa 16%.....	93
Figura48: Medidas de viscosidade em função da temperatura para as emulsões 60/40% água-óleo com as microemulsões contendo 16% de NP80 nas fases oleosa solbrax e querosene e solução aquosa 16%.....	94
Figura 49: Medidas de viscosidade em função da temperatura para as emulsões 60/40% água-óleo com as microemulsões contendo 16% de NP95 nas fases oleosa solbrax e querosene e solução aquosa 16%.....	94
Figura 50. Medidas de tensão interfacial água salina /petróleo, em presença das microemulsões à base de querosene e solbrax.....	98

Figura 51. Medidas de tensão interfacial água salina /petróleo, em presença das microemulsões à base de querosene e xileno.....	99
Figura 52. Medidas de tensão interfacial água salina /petróleo, em presença das microemulsões à base de querosene e solbrax.....	99
Figura 53. Medidas de tensão interfacial água salina /petróleo, em presença das microemulsões à base de querosene e solbrax.....	100

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição e massa molar dos terpolímeros.....	28
Tabela 2. Características de três óleos pesados.....	36
Tabela 3. Classificação das emulsões de A/O .....	40
Tabela 4. Massa de água adicionada em cada mistura tensoativo:fase oleosa.....	57
Tabela 5. Composição das microemulsões (O/A).....	58
Tabela 6. Resultados dos ensaios de determinação de HLB das fases oleosa.....	71
Tabela 7. Faixa de teores dos componentes para a obtenção das microemulsões líquidas à base de xileno.....	76
Tabela 8. Faixa de teores dos componentes para a obtenção das microemulsões líquidas à base de querosene.....	77
Tabela 9. Faixa de teores dos componentes para a obtenção das microemulsões líquidas à base de solbrax.....	79
Tabela 10. Composição das microemulsões.....	80
Tabela 11. Características físicas do petróleo.....	84
Tabela 12-. Teor de água incorporado à emulsão.....	86
Tabela 13. Redução de viscosidade das emulsões água/petróleo.....	95
Tabela 14. Distribuição do tamanho de gotas das emulsões 60/40 v/v água em óleo.....	97
Tabela 15. Valores de Tensão interfacial.....	100

## **LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

API – American Petroleum Institute

A/O – Emulsões de água em óleo

BuA – Acrilato de n-butila

EVR – Redutores de Viscosidade

HLB – Balanço hidrofílico – lipofílico

O/A – Emulsões de óleo em água

PIP – Phase Inversion Point ou Ponto de inversão de fases

S – Estireno

SME – Sistema Microemulsionado

VA – Acetato de vinila

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO.....</b>	<b>21</b>
2.1.	ETAPAS.....	21
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>22</b>
3.1.	INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO BRUTO NA VISCOSIDADE.....	22
3.2.	A INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DE EMULSÃO A/O DURANTE A PRODUÇÃO NA VISCOSIDADE DO PETRÓLEO .....	33
3.3.	APLICAÇÃO DE POLÍMEROS REDUTORES DE VISCOSIDADE DE EMULSÕES (EVR) .....	41
3.4.	MICROEMULSÕES .....	46
<b>3.4.1.</b>	<b>Estrutura e propriedades físicas .....</b>	<b>46</b>
<b>3.4.2.</b>	<b>Formação de microemulsões O/A .....</b>	<b>48</b>
<b>3.4.3.</b>	<b>Estabilidade de microemulsões .....</b>	<b>50</b>
<b>4.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>51</b>
4.1.	PRODUTOS QUÍMICOS .....	51
4.2.	EQUIPAMENTOS .....	51
4.3.	METODOLOGIA .....	52
<b>4.3.1.</b>	<b>Preparo e caracterização das microemulsões O/A .....</b>	<b>53</b>
4.3.1.1.	Seleção e caracterização dos tensoativos poliméricos não iônico.....	53
4.3.1.1.	Seleção e caracterização das fases oleosas.....	53
4.3.1.2.	Obtenção dos diagramas de fases ternários.....	54
4.3.1.3.	Preparação das microemulsões O/A.....	56
4.3.1.4.	Caracterização das microemulsões O/A: diâmetro das gotas e estabilidade .....	58
4.3.1.5.	Caracterização quanto ao tipo de microemulsão formada .....	59
<b>4.3.2.</b>	<b>Obtenção das emulsões sintéticas A/O .....</b>	<b>60</b>
4.3.2.1.	Caracterização da amostra de petróleo .....	60
4.3.2.2.	Preparo e caracterização das emulsões sintéticas A/O .....	62
<b>4.3.3.</b>	<b>Avaliação da eficiência das microemulsões O/A como redutores de viscosidade das emulsões de petróleo .....</b>	<b>63</b>
<b>4.3.4.</b>	<b>Avaliação das tensões interfaciais água/óleo das emulsões sintéticas de petróleo, em presença ou não das microemulsões.....</b>	<b>64</b>

<b>5.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>65</b>
5.1	OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROEMULSÕES .....	65
5.1.1	<b>Caracterização química dos tensoativos poliméricos não iônicos etoxilados: NP80, NP95, L70 e L90 .....</b>	<b>65</b>
5.1.2	<b>Caracterização química dos solventes que representaram as fases oleosas: xileno, solbrax eco 175/225 e querosene .....</b>	<b>70</b>
5.1.3	<b>Obtenção dos diagramas de fases ternários .....</b>	<b>72</b>
5.1.3.1	Diagramas de fases ternários: tensoativo não-iônico-xileno-água .....	74
5.1.3.2	Diagramas de fases ternários: tensoativo não iônico querosene água .....	76
5.1.3.3	Diagramas de fases ternários: tensoativo não-iônico-solbrax-água.....	78
5.1.4	<b>Caracterização quanto ao tipo de microemulsão formada .....</b>	<b>79</b>
5.1.5	<b>Caracterização e estabilidade das microemulsões O/A preparadas para serem avaliadas como redutores de viscosidade .....</b>	<b>81</b>
5.2.	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS DA AMOSTRA DE PETRÓLEO .....	84
5.3.	PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO.....	85
5.3.1.	<b>Preparo das emulsões sintéticas de petróleo .....</b>	<b>85</b>
5.3.2.	<b>Caracterização das emulsões de petróleo .....</b>	<b>86</b>
5.4.	AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS MICROEMULSÕES O/A NA REDUÇÃO DA VISCOSIDADE DE EMULSÕES DE PETRÓLEO.....	92
5.4.1.	<b>Ensaio reológico da emulsão de petróleo .....</b>	<b>92</b>
5.4.2.	<b>Distribuição do tamanho de gotas das emulsões de petróleo.....</b>	<b>96</b>
5.4.3.	<b>Avaliação das tensões interfaciais água/óleo .....</b>	<b>97</b>
<b>6.</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>102</b>
<b>7.</b>	<b>SUGESTÕES .....</b>	<b>103</b>
	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>104</b>

## 1 INTRODUÇÃO

No último trimestre do século 20, a demanda global por petróleo bruto apresentou uma taxa média de crescimento anual estável, em torno de 1%. Isto mudou radicalmente nos primeiros anos do século 21, devido a países emergentes, como a China e a Índia, cuja dinâmica econômica resultou em um notável crescimento global de 1,8% na demanda por petróleo bruto em 2009. A Agência Internacional de Energia (IEA) e o Conselho Mundial de Energia concordam que, com base no cenário atual, a demanda mundial de energia primária deverá crescer 66% até 2030. Estudos internacionais ainda preveem que nos próximos 20 anos, pelo menos 80% das necessidades de energia do mundo virão a partir do petróleo, gás natural e carvão. Para cobrir esse aumento na demanda mundial de energia será necessário utilizar todos os recursos energéticos e os hidrocarbonetos continuarão a desempenhar um papel importante em suprir as necessidades energéticas mundiais (PALOU *et al.*, 2011; SANIERE; HÉNAUT; ARGILLIER, 2004).

Diante destes aspectos, muitos estudos ainda são voltados para a avaliação das propriedades do petróleo e das técnicas empregadas para sua produção. Dentre estas propriedades encontra-se a viscosidade dos petróleos, que pode variar de  $10^3$  cP a mais de  $10^5$  cP, à temperatura ambiente (cerca de 25°C) (HANSAN; GHANNAM; ESMAIL, 2010).

Geralmente, a viscosidade considerada ideal para transporte de óleo por oleoduto é inferior a 200 cP a 15°C (AHMED; NASSAR; ZAKI, 1999). Alguns fatores podem influenciar na viscosidade destes óleos, como por exemplo: alta concentração de compostos pesados, tais como os asfaltenos; presença de sólidos e presença de emulsões água em óleo (A/O) (KELESOGLU; PETTERSEN; SJÖBLÖM, 2012).

De acordo com os critérios de divisão habituais, petróleos pesados têm uma densidade °API entre 10 e 20, os petróleos extra-pesados e betume tem °API menor do que 10 (CASTRO *et al.*, 2011). As propriedades físicas e químicas destes óleos são muito diferentes dos petróleos brutos convencionais, tais como maior viscosidade, densidade próxima ou maior do que a da água e concentrações mais elevadas de metais pesados (PAULO *et al.*, 2011; SANIERE; HÉNAUT; ARGILLIER, 2004). Estes óleos são menos valiosos, devido à maior dificuldade de separação água-óleo, transporte e refino

(HANSAN; GHANNAM; ESMAIL, 2010; GHANAVATI; SHOJAEI; RAMAZANI, 2013) e são extremamente viscosos, com uma consistência que varia de uma pasta a um sólido, à temperatura ambiente (cerca de 25°C).

A formação de emulsões água em óleo (A/O) durante a produção também pode causar uma redução substancial nas taxas de produção de petróleo. Isso ocorre devido à alta viscosidade das emulsões que aumenta com o aumento do teor de água, até um ponto conhecido como ponto de inversão de fases (PIP). Sabe-se que tanto a viscosidade da emulsão quanto o ponto de inversão de fases são informações importantes para o dimensionamento de linhas e equipamentos, bem como para a avaliação da estratégia de produção (HANSAN; GHANNAM; ESMAIL, 2010; KELESOGLU; PETTERSEN SJÖBLOM, 2012).

Para superar os obstáculos causados pela presença de emulsões A/O durante a produção de petróleo, produtos químicos conhecidos como redutores de viscosidade de emulsões (EVR's) podem ser aplicados e estes podem efetivamente diminuir a viscosidade aparente do fluido, permitindo assim que o processo de elevação possa se tornar mais eficiente. Estes apresentam em sua estrutura química uma parte com caráter hidrofílico que interage, preferencialmente, com as moléculas de água e a outra parte apresenta caráter lipofílico e sua afinidade é maior com a fase oleosa (HUSIN; AZIZI; HUSNA, 2014).

Existem diferentes métodos estudados para a redução da viscosidade de petróleo, porém poucos são os estudos encontrados relacionados ao desenvolvimento de redutores de viscosidade de emulsões. Ainda existe muito a se desenvolver principalmente em condições específicas, tendo em vista a complexidade da constituição do petróleo e, conseqüentemente, das emulsões produzidas (HANSAN; GHANNAM; ESMAIL, 2010).

Com o desenvolvimento da nanotecnologia, microemulsões estão cada vez mais proporcionando novas descobertas em diversos campos de estudos. No caso específico desta Dissertação, este desenvolvimento visa principalmente à obtenção de formulações para aplicação como redutores de viscosidade de emulsões (EVRs) compostas por tensoativo polimérico, baixo teor de solvente orgânico e água, este último como o solvente principal.

## 2 OBJETIVOS

O objetivo principal desta Dissertação foi o desenvolvimento e avaliação de microemulsões óleo em água (O/A), compostas por tensoativos poliméricos à base de poli(óxido de etileno), para aplicação na redução da viscosidade de emulsões água em petróleo (A/O).

### 2.1 ETAPAS

Para que o objetivo principal fosse alcançado, este trabalho foi dividido em três tópicos principais:

- 1) Preparação e caracterização das microemulsões óleo/água (O/A);
  - Seleção dos tensoativos não iônicos à base de poli(óxido de etileno) e a caracterização de suas estruturas químicas por meio da técnica de espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H);
  - Seleção e caracterização das fases oleosas das microemulsões O/A;
  - Construção de diagramas de fases ternários, a fim de selecionar os teores das fases água, tensoativo não iônico e óleo para a preparação das microemulsões O/A;
  - Preparação das microemulsões O/A e caracterização destes sistemas por meio da determinação do tamanho e da distribuição do tamanho das gotas de óleo dispersas e sua estabilidade com o tempo;
- 2) Preparação e caracterização das emulsões sintéticas água/petróleo (A/O);
  - Caracterização da amostra de petróleo quanto à densidade °API, teor de água e viscosidade;
  - Preparação das emulsões sintéticas A/O e caracterização destes sistemas por meio da determinação do tamanho de gotas de água dispersas, e de sua distribuição, bem como da viscosidade destes sistemas em função da temperatura;
- 3) Avaliação da atuação das microemulsões O/A no processo de redução da viscosidade das emulsões sintéticas A/O.
  - Avaliação da viscosidade das emulsões sintéticas A/O, em função da temperatura, em presença das microemulsões O/A;
  - Avaliação do tamanho de gotas de água dispersas nas emulsões sintéticas A/O, e de sua distribuição, em presença das microemulsões O/A;
  - Avaliação da tensão interfacial água/petróleo, em presença das microemulsões O/A.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste tópico será apresentado um levantamento bibliográfico, mostrando a influência da composição do petróleo na sua viscosidade; a problemática e a influência da formação de emulsões A/O durante a produção de petróleo e os métodos utilizados para a redução da viscosidade de petróleos emulsionados. Além disso, também serão abordados estudos sobre a formação e estabilidade de microemulsões.

#### 3.1 INFLUÊNCIA DA COMPOSIÇÃO DO ÓLEO BRUTO NA VISCOSIDADE

O petróleo ou óleo bruto é uma mistura complexa de milhares de compostos com inúmeros grupos funcionais, sendo constituído principalmente de espécies de hidrocarbonetos simples e a variação na sua composição lhe confere diferentes propriedades. Os petróleos são caracterizados em termos dos teores das frações denominadas por saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). Essas frações são separadas do petróleo em função de sua polaridade, mediante o emprego de solventes com diferentes polaridades e a adsorção em superfícies ativas, como por exemplo em sílica (KELLAND, 2009).

Óleos brutos pesados e extra pesados podem apresentar densidades aproximadas ou superiores a da água. Estes óleos geralmente são extremamente viscosos, com uma consistência variando de pasta a um sólido, à temperatura ambiente, e podem causar uma variedade de complicações no setor petrolífero, desde a dificuldade durante sua produção até seu refino. As etapas de tratamento, como a separação água/óleo e transporte pelos dutos, também são afetadas pela dificuldade que estes óleos apresentam para fluir (HANSAN; GHANNAM; ESMAIL, 2010; GHANAVATI; SHOJAEI; RAMAZANI, 2013).

Para alguns autores (FOTLAND; ASKVIK, 2008; GRAY; TYKWINSKI; STRYKER, 2011) petróleos brutos pesados podem estar divididos em líquido não coloidal, maltenos e asfaltenos, sendo este último um pó castanho escuro que pode se auto associar e aumentar a viscosidade do meio.

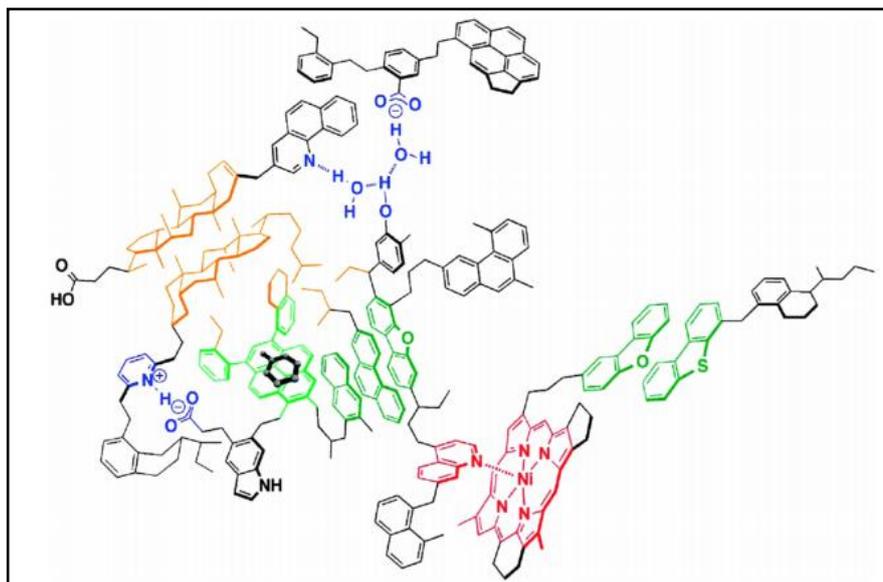
Os asfaltenos, que são definidos como a fração do petróleo insolúvel em n-alcanos (n-pentano, n-heptano etc.) e solúvel em solventes aromáticos (benzeno e tolueno), são os componentes de maior polaridade e massa molar presentes no petróleo. Estes apresentam uma grande complexidade estrutural

advinda de anéis aromáticos policondensados, contendo radicais alquílicos de diferentes tamanhos e grupos funcionais formados pelos elementos oxigênio, nitrogênio e enxofre, além de metais como o vanádio, níquel e ferro (HONSE *et al.*, 2012, KHOSHANDAM; ALAMDARI, 2010; FAN; SIMON; SJÖBLOM, 2010; FOTLAND; ASKVIK, 2008)

Os asfaltenos são os compostos mais pesados, pois estes tendem a interagir quimicamente entre si formando lamelas. Os mecanismos de agregação dos asfaltenos mais plausíveis envolvem ligações  $\pi$ - $\pi$  entre os aromáticos, interações ácido-base entre os grupos funcionais com transferência de cargas (carbonilas, carboxilas, pirróis, aminas, amidas e fenóis) e ligações hidrogênio entre grupos funcionais, como mostra a Figura 1 (GRAY; TYKWINSKI; STRYKER, 2011). O tamanho dos agregados varia de acordo com a polidispersão e a estrutura das moléculas de asfaltenos (SPIECKER; KILPATRICK, 2004).

Uma alta concentração de asfaltenos faz com que o óleo fique mais pesado e em alguns casos extremamente viscoso. Devido a essa alta viscosidade, esses óleos apresentam grande dificuldade em fluir, seja pela formação de emulsões estáveis, que ocorre durante a produção, ou pela presença de alta concentração de agregados asfaltênicos no meio (HOSHYARGAR; ASHRAFIZADEH, 2013).

**Figura 1.** Propostas de interação entre asfaltenos. Azul: interação ácido-base e ligação hidrogênio; vermelho: coordenação complexa com metal; laranja: interação por força de Van der Waals e verde: interação  $\pi$ - $\pi$ .



Fonte: GRAY, M. R.; TYKWINSKI, R. R.; STRYKER, J. M., 2011

Em 2001, Hénaut estudou a influência da concentração de asfaltenos sobre a viscosidade de óleos brutos pesados. Os testes foram realizados em amostras de maltenos contendo quantidades de asfaltenos que variaram de 0 a 20% em massa. Foi feita uma varredura na tensão de cisalhamento de 0,03 - 596 Pa a 20 °C. Os resultados mostraram que todas as amostras apresentaram comportamento de fluido newtoniano e que a viscosidade aumentou com o aumento do teor de asfaltenos.

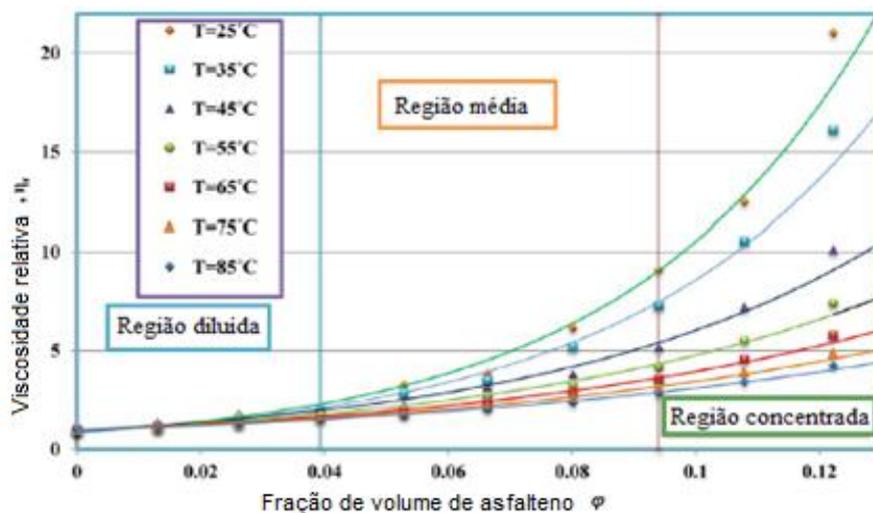
De acordo com (ARGILLIER, COUSTER, HÉNAUT, 2002), as medições reológicas realizadas sobre algumas misturas de maltenos e asfaltenos revelaram que, acima de uma concentração crítica de asfaltenos (10% em peso) estes componentes não só aumentaram drasticamente a viscosidade, como também intensificaram o caráter elástico da mistura.

Ghanavati, Shojaei e Ramazani (2013) analisaram o efeito da quantidade de asfaltenos sobre a viscosidade de um óleo pesado desidratado. Para tanto, uma amostra inicial de petróleo foi obtida de um dos principais campos do Irã. Os autores realizaram um processo de extração de asfaltenos com hexano, onde foi obtida uma quantidade de 14,86% em peso. Outras 10 amostras foram preparadas, mas para isso foi utilizada a parte denominada como malteno (a parte sem asfaltenos obtida no processo de extração) e diferentes concentrações de asfaltenos foram adicionadas a estas amostras. A Figura 2 mostra as curvas de viscosidade relativa (razão da viscosidade da amostra com asfaltenos sobre a amostra com zero teor de asfaltenos) *versus* a variação no teor de asfaltenos. No gráfico são observadas três regiões denominadas como diluída, média e concentrada. Na primeira região (diluída) pode ser observado que o aumento da viscosidade relativa foi linear e não tem forte dependência da temperatura. Isso se deve ao fato das partículas de asfaltenos estarem longe umas das outras e as interações entre elas serem mínimas.

Na segunda região (média), a viscosidade começa a desviar-se relativamente do comportamento linear e aumenta mais claramente do que a região diluída à mesma temperatura. Isto se deve ao fato de que o aumento da quantidade de partículas de asfaltenos aumentou e as interações de curto alcance entre estas partículas foram mais frequentes do que na região diluída. Após a região média, a viscosidade relativa aumentou mais rapidamente com o aumento da quantidade de asfaltenos, e, assim, este aumento é a tendência mais evidente observada na região concentrada. Além disso, a separação da

viscosidade relativa a diferentes temperaturas é um indicativo de maior influência da temperatura nesta região.

**Figura 2.** Medidas de viscosidade relativa de 10 amostras de óleo pesado preparadas *versus* volume de fração de asfalteno a diferentes temperaturas.



Fonte: GHANAVATI, M. G.; SHOJAEI, M. J.; RAMAZANI, A. S. A, 2013.

Luo e Gu em 2005, também estudaram o efeito do teor de asfaltenos sobre a viscosidade de amostra de óleo pesado reconstituída a diferentes temperaturas. A viscosidade da amostra de óleo pesado reconstituída com 14,5% em peso de asfaltenos foi 23199 cP a 23,9 °C, enquanto que a viscosidade da amostra de óleo pesado reconstituída com o zero teor de asfaltenos (isto é, somente malteno) foi de apenas 1,767 cP. Para os autores, isto significa que a alta viscosidade do óleo pesado foi causada principalmente pelo elevado teor de asfaltenos e a viscosidade dos óleos pesados aumentou acentuadamente quando asfaltenos começaram a flocular.

- Métodos para reduzir a viscosidade do petróleo bruto

Historicamente, a demanda por petróleos pesados e extra-pesados tem sido baixa porque a sua alta viscosidade e composição complexa tornam difícil e cara sua extração, transporte e refino (SANIERE; HÉNAUT; ARGILLIER, 2004). A superação desses desafios requer avanços tecnológicos significativos (PALOU *et al*, 2011). Diferentes métodos têm sido utilizados ou estudados para reduzir a viscosidade de óleos pesados e extra-pesados e, assim, melhorar a sua passagem através de oleodutos. Entre estes métodos estão: a diluição com óleos leves, aquecimento das linhas de produção ou do próprio óleo,

mistura com aditivos químicos como redutores de viscosidade e formação de emulsões de petróleo bruto pesado em água (O/A) (AZODI; NAZAR, 2013; SANCHEZ; ZAKIN, 1994). O estado atual dessas técnicas são analisados a seguir.

- Diluição do petróleo bruto com óleos leves

A diluição é um dos métodos mais antigos e preferenciais para a redução da viscosidade de óleos pesados. Esta técnica consiste na adição de hidrocarbonetos líquidos mais leves ao óleo pesado. Isto é uma opção eficaz para reduzir a viscosidade do óleo e facilitar a sua mobilidade nos dutos (PALOU *et al.*, 2011).

Uma proporção de 20-30% de solvente é muitas vezes suficiente para evitar quedas de pressão ou a necessidade de altas temperaturas. Além disso, o método de diluição pode facilitar as operações de desidratação e dessalinização dos óleos. Tal tecnologia é a mais usada como solução para este problema, mas pode exigir investimentos substanciais em bombeamento e oleodutos devido ao aumento do volume de transporte e a necessidade de separar em alguns pontos o solvente do óleo (PALOU *et al.*, 2011).

Yaghi e Al-Bemani (2002) determinaram que uma mistura de óleos pesados e leves na proporção de (7:3) possui uma viscosidade cerca de 1000 e 300 cP nas temperaturas de 30 e 50°C, respectivamente, quando comparado com o óleo pesado inicial (15.000 cP a 20°C).

Hénaut e colaboradores (2007) propuseram a utilização de éter dimetílico (DME) como um solvente para ajustar a viscosidade e reduzir a pressão durante o transporte. Além disso, a recuperação de DME na refinaria, ao contrário de outros solventes, é muito mais fácil. Outros solventes que estão sendo pesquisados são os álcoois, mais precisamente o pentanol que é muito eficaz na redução da viscosidade de óleo pesado quando comparado com o querosene, devido às interações geradas pelas ligações hidrogênio dos grupos hidroxila com os asfaltenos. Uma alta polaridade ou alto grau de ligação de hidrogênio do solvente geram maior redução da viscosidade do petróleo bruto (ARGILLIER *et al.*, 2001).

No entanto, solventes com muitas ligações hidrogênio são geralmente mais viscosos do que os hidrocarbonetos. Somente solventes polares com poucas ligações hidrogênio dão uma redução significativa na viscosidade do óleo bruto (GATEAU *et al.*, 2004).

A opção de diluição, ainda tem alguns desafios uma vez que qualquer mudança na composição do óleo pode afetar a proporção de óleo/solvente necessária. Hoje em dia, nafta ou óleos leves são interessantes alternativas, devido ao seu elevado °API e eficiência na diluição de óleo pesado. No entanto, a mistura pode alterar a estabilidade dos asfaltenos e provocar sua floculação e precipitação, que podem causar o bloqueio de oleodutos tornando necessário o desenvolvimento de mais estudos com o intuito de entender a agregação de asfaleno e floculação, bem como a cristalização e a deposição de parafina (PALOU *et al.*, 2011). Outros estudos são necessários para compreender a agregação e floculação de asfaltenos, bem como a cristalização e a deposição de ceras (PAULO *et al.*, 2011).

Do ponto de vista econômico, o custo das frações leves usadas como solventes não pode ser compensado pelo valor mais elevado do óleo pesado tratado. Isto requer uma análise econômica cuidadosa dos óleos pesados e leves envolvidos no processo (PAULO *et al.*, 2011).

#### - Aquecimento de linhas de produção ou do petróleo bruto

Este é o segundo método mais utilizado para o transporte de petróleo pesado por dutos. O princípio é o de conservar a temperatura elevada (100°C) em que o óleo é produzido através do isolamento dos dutos. No entanto, o aquecimento externo do petróleo pesado é sempre necessário por causa das perdas de calor que sempre ocorrem, como resultado da baixa vazão. O método de aquecimento só funciona quando o óleo é reaquecido nas estações de bombeamento através de aquecedores diretos. Opções de isolamento incluem enterrar o oleoduto para conservar o calor. Além disso, os oleodutos tradicionais operam com baixa pressão de vapor, próximo da pressão ambiente, a fim de maximizar sua capacidade (GHANNAM, ESMAIL, 2006).

A base para este método reside no fato de que o óleo pesado é aquecido, com isso a viscosidade do óleo pesado é reduzida e, portanto, mais fáceis de bombear. Por isso, é importante aquecer o óleo a um ponto onde o óleo tem uma viscosidade substancialmente reduzida.

Uma desvantagem para a utilização de aquecimento das linhas de produção é o elevado capital operacional, devido ao aquecimento destes dutos a uma grande distância. Além de que o transporte por oleoduto submarino de óleo pesado através de um oleoduto aquecido é muito difícil, devido ao efeito de arrefecimento da água que está circundando o duto e à dificuldade prática

de manter estações de bombeamento e estações de aquecimento. (HANSAN; GHANNAM; ESMAIL, 2010).

- Mistura com aditivos químicos redutores de viscosidade

Castro e colaboradores (2011) estudaram o efeito da composição e massa molar de 6 terpolímeros preparados a partir de estireno (S), acrilato de n-butila (BuA) e acetato de vinila (VA), na viscosidade aparente de um óleo pesado do Golfo do México. O petróleo apresenta a seguinte caracterização física: densidade °API = 15,82, teor de água = 0,10%, viscosidade cinemática a 25°C = 2984,97 mm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup> e teor de asfaltenos = 19,92%. As soluções poliméricas foram preparadas com 20% m/m dos terpolímeros em tolueno e estas soluções foram aplicadas no óleo na dosagem de 1000 ppm.

A eficiência de um polímero como redutor de viscosidade de óleos pesados desidratados depende principalmente da afinidade termodinâmica dos segmentos de sua cadeia com os componentes do óleo (saturados, resinas, asfaltenos e aromáticos). Foi observado que todos os terpolímeros diminuíram a viscosidade aparente do petróleo bruto e que esta redução foi dependente da massa molar e da composição do terpolímero utilizado como aditivo.

A Tabela 1 mostra a composição dos polímeros (CP) e as massas molares médias, dos terpolímeros S-BuA-VA.

**Tabela 1.** Composição e massa molar dos terpolímeros

Polímero	CP (mol %)			(g/mol)	
	S	BuA	VA	M <sub>w</sub>	M <sub>n</sub>
TP1	87,2	10,0	2,8	45175	21547
TP2	57,5	31,7	10,8	7245	2223
TP3	87,3	1,7	11,0	18622	6816
TP4	7,8	91,0	1,2	39204	20701
TP5	63,2	22,9	13,0	557924	139900
TP6	49,9	32,4	17,7	3785	2057

S= estireno; BuA= Acrilato de n-butila; VA= Acetato de vinila  
 Fonte: Adaptado de CASTRO, L. V.; FLORES, E. A.; VAZQUEZ, F., 2011.

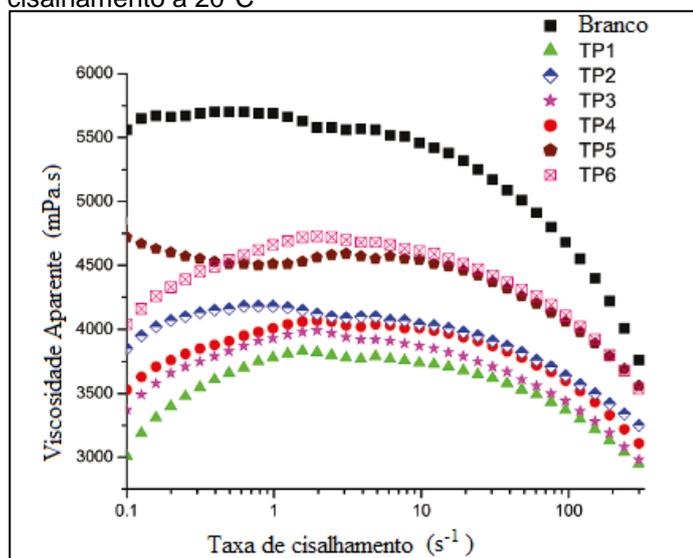
O petróleo contendo as amostra de polímero TP6 e TP5 (com massas moleculares muito diferentes e composição similar) exibiram praticamente a mesma eficiência como redutores de viscosidade. O mesmo foi observado quando comparadas as curvas do petróleo contendo as amostras TP2 e TP4 (com massas molares diferentes e composições diferentes) que exibiram o mesmo comportamento reológico após a taxa de cisalhamento de 2 s<sup>-1</sup>. Por outro lado, o TP3 e TP1, com composição rica em S, apresentaram as

melhores eficiências como redutores de viscosidade. Uma análise da influência da composição dos terpolímeros usados como redutores de viscosidade sobre o comportamento reológico do petróleo bruto revelou que quanto maior o teor de S, maior a redução da viscosidade do petróleo, independente da massa molar do polímero.

A eficiência destes terpolímeros como melhoradores de fluxo pode ser explicada tendo em vista os seguintes efeitos estruturais: (1) presença de S: permitiu melhores interações com asfaltenos, resinas, e outros compostos devido à sua natureza aromática, (2) presença de VA: conferiu funcionalidade polar para a estrutura do terpolímero, favorecendo as forças de atração entre o aditivo e resinas e (3) presença de BuA promoveu interações entre os terpolímeros e as parafinas do petróleo bruto.

A Figura 3 mostra as curvas de viscosidade aparente ( $\eta$ ) versus taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) das amostras de petróleo contendo os aditivos químicos a 20°C.

**Figura 3.** Viscosidade aparente do óleo pesado contendo 1000 ppm de solução de terpolímero em função da taxa de cisalhamento a 20°C



Fonte: Adaptado de CASTRO, L. V.; FLORES, E. A.; VAZQUEZ, F., 2011

- Formação de emulsões de petróleo bruto pesado em água (O/A)

Emulsões de óleo em água podem ser formadas contendo porcentagens elevadas de óleo e essa quantidade de óleo é consideravelmente suficiente para ser de interesse econômico e tornar esta técnica realizável, uma vez que o diluente (água) é barato. A viscosidade destas emulsões geradas é bem mais

baixas do que a viscosidade do petróleo bruto e relativamente independente do tipo de óleo (HANSAN; GHANNAM; ESMAIL, 2010).

Os surfactantes são utilizados como agentes emulsionantes com objetivo de estabilizar as gotículas da fase dispersa dentro da fase contínua para evitar a coalescência, gerando emulsões estáveis do tipo óleo em água com baixas tensões interfaciais (LANGEVIN *et al.*, 2004).

Ao utilizar agentes tensoativos para formar uma emulsão de O/A, o petróleo bruto pode ser suspenso como micro-gotas estabilizadas, numa fase aquosa contínua, reduzindo assim a viscosidade aparente. Esta pode ser uma boa alternativa em relação ao uso de diluentes ou aquecimento para o transporte desses óleos em tubulações. Emulsões de óleo bruto tem um comportamento pseudoplástico ou de pseudoplasticidade, o que significa que a viscosidade diminui à medida que aumenta a taxa de cisalhamento (LANGEVIN *et al.*, 2004;; SULLIVAN; KILPATRICK, 2002)

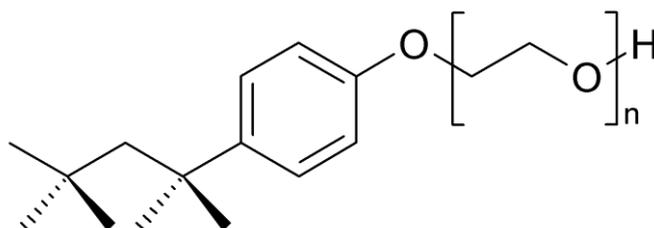
As principais dificuldades na utilização desta técnica são a seleção e o custo dos componentes tensoativos na emulsão. Não só o agente tensoativo deve ser capaz de estabilizar a emulsão durante o transporte, mas também deve ser capaz de proporcionar a separação das fases óleo e água, uma vez que o ponto de destino do óleo duto for atingido. (LANGEVIN *et al.*, 2004; HANSAN; GHANNAM; ESMAIL, 2010).

Em um estudo recente, (HOSHYARGAR; ASHRAFIZADEHS, 2013) descobriram que as propriedades reológicas de emulsões de petróleo bruto em água são afetadas pela temperatura, concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (como inibidor de precipitação de asfalto), concentração de  $\text{NaCl}$  (salinidade da fase contínua), fração de volume de óleo ( $\phi$ ) e cisalhamento para o preparo da emulsão. O método de emulsificação resultou numa redução da viscosidade do óleo bruto de 90-99%. Por predição através do modelo Herschel-Bulkley em todos os casos, as condições de escoamento ótimas foram relatadas como  $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ , concentração de  $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 2000\text{ ppm}$ , concentração de  $\text{NaCl} = 5000\text{ ppm}$  e fração volumétrica = 0,7 e cisalhamento = 22500 rpm.

Hasan e colaboradores (2010) estudaram diferentes técnicas de redução de viscosidade para uma amostra de óleo pesado, tendo como objetivo principal investigar as propriedades reológicas destas amostras. A primeira técnica consistiu na mistura do óleo pesado com óleo leve em diferentes temperaturas. A segunda técnica consistiu no preparo de uma emulsão tendo como fase dispersa o petróleo bruto e como fase contínua uma solução aquosa

de um tensoativo não-iônico, conhecido comercialmente como Triton X-100 (4-octil fenol polietoxilado) – Figura 4 na concentração de 0,1%. As amostras contendo o petróleo leve foram preparadas pela simples mistura destes componentes ao petróleo, enquanto que as emulsões foram preparadas adicionando a fase aquosa ao petróleo, sob agitação.

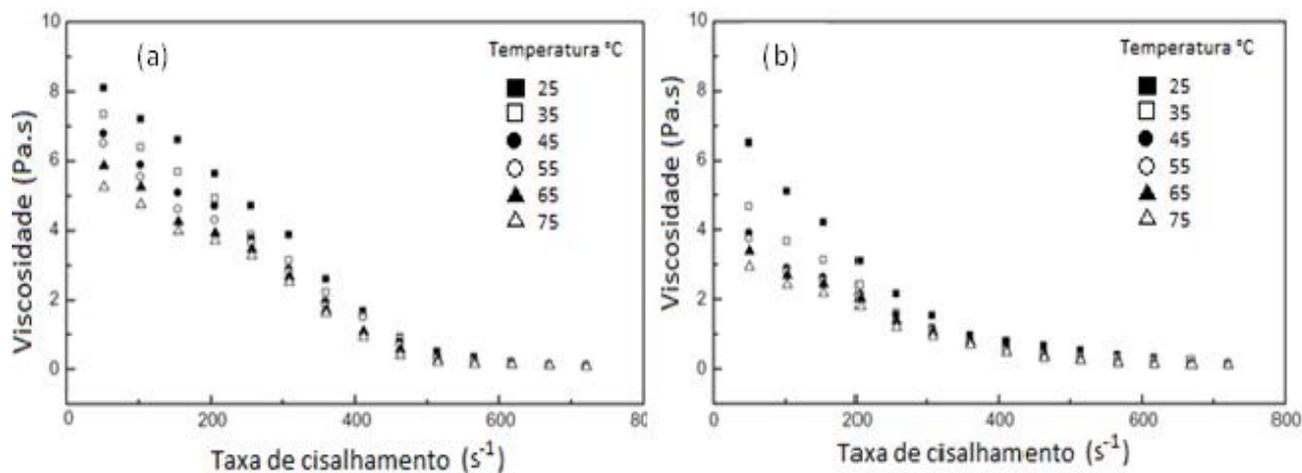
**Figura 4.** Estrutura química do tensoativo Triton X-100, onde  $n=10$  de EO



Os testes iniciais de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento para o petróleo bruto em diferentes temperaturas mostraram comportamento pseudoplástico. Também foi notado que a diferença de viscosidade destas amostras foi maior em taxas de cisalhamento mais baixas. Para os autores, com o aumento da temperatura, as frações do petróleo pesado com elevada massa molar, tais como asfaltenos, resinas, ceras, entre outras, não tiveram chance de se aglomerar e formar agregados e, conseqüentemente, a viscosidade do óleo é reduzida.

Duas diferentes concentrações de solução aquosa de tensoativo (10% e 20% v/v) foram analisadas na faixa de temperatura de 25 - 75°C. Foi observado que os valores de viscosidade das emulsões eram menores do que os valores obtidos para o petróleo bruto, com redução de viscosidade de 20% (isto é, de 9,97 para 8,09 Pa.s) para a emulsão preparada com 10% de solução aquosa. Do mesmo modo, para o segundo caso (20% solução aquosa), a viscosidade diminuiu ainda mais (35%), na temperatura de 25°C. Nos mesmos gráficos foram observadas duas regiões distintas: a região obtida para taxas de cisalhamento até 500 s<sup>-1</sup>, onde a viscosidade das emulsões exibiram um forte comportamento pseudoplástico, e a segunda região obtida na taxa de cisalhamento de 500 s<sup>-1</sup>, onde a viscosidade das emulsões mostrou perfil de fluido newtoniano. Para altas taxas de cisalhamento, todas as curvas se aproximaram formando uma curva “mestre”, o que significa que a viscosidade torna-se independente da taxa de cisalhamento e temperatura. Como mostra a Figura 5 (a,b).

**Figura 5.** Efeito da temperatura na viscosidade das emulsões (a) 10% de solução aquosa e (b) 20% de solução aquosa.

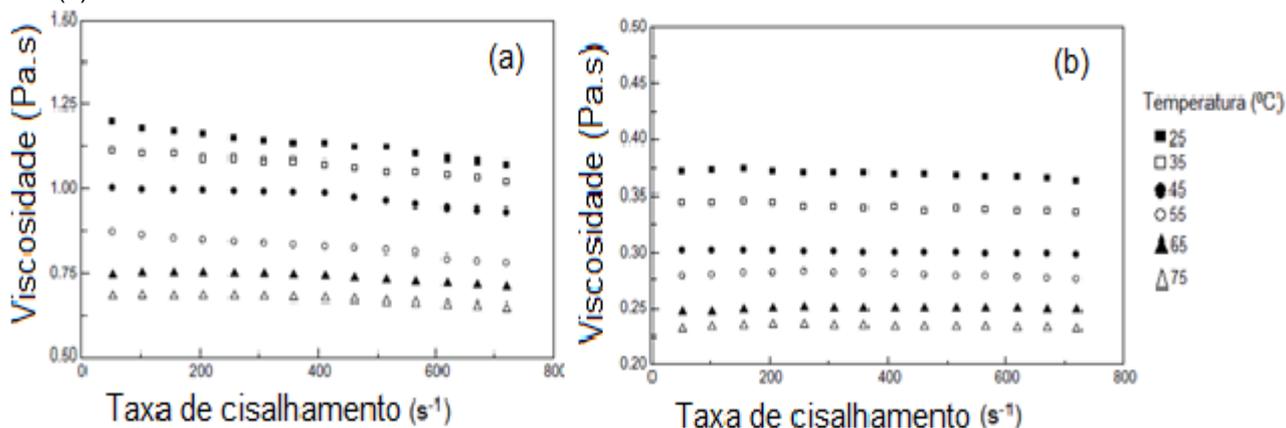


Fonte: Adaptado de HANSAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N., 2010

#### - Mistura com petróleos leves

Outra alternativa para reduzir a viscosidade do petróleo bruto foi estudada pela mistura deste petróleo com um mais leve, com viscosidade em torno de (0,300 Pa.s). O objetivo desta mistura foi obter uma amostra de óleo com menor viscosidade e menor densidade que são mais viáveis no seu transporte por dutos. A Figura 6 (a, b) mostra o comportamento dos fluidos obtido com 10% e 20% do óleo leve, onde foi observado que estes fluidos apresentaram comportamento reológico parecido com o do petróleo bruto. Foi obtida redução de viscosidade de 10,0 para 1,2 Pa.s para a mistura com 10% de óleo leve e de 10,0 para 0,35 Pa.s para a mistura com 20% de óleo leve (que foi 26 vezes menor do que a viscosidade do petróleo bruto). Como conclusão, esta técnica apresentou melhores resultados quando comparada com a outra, uma vez que foi possível obter viscosidade de 0,350 Pa.s com a adição de 20% de óleo leve ao petróleo bruto pesado.

**Figura 6.** Comportamento de viscosidade para as misturas: (a) 90% de óleo e 10% de óleo leve (b) 80% de óleo e 20% de óleo leve.



Fonte: Adaptado de HANSAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N., 2010.

Langevin *et al.* (2004) concluíram que o comportamento de emulsão é em grande parte controlado pelas propriedades das camadas adsorvidas que estabilizam a superfície de óleo bruto em água e que as emulsões com tamanho pequeno de gotículas dispersas e uma distribuição de tamanho de partículas estreita têm viscosidades elevadas e o tempo de residência grande (KOKAL, 2005). De fato, gotículas do betume (altamente viscosos oriundos do petróleo bruto) em água têm o mesmo efeito que outros tipos de emulsões. Isto é as viscosidades de betume e água são muito distantes um do outro. À temperatura ambiente, as viscosidades de betume e água são 7000 Pa.s e 0,001 Pa.s, respectivamente (NUNEZ *et al.*, 2000). As suas conclusões são apoiados por outros, também sugerindo que a dispersão de betume na água é uma forma eficiente de reduzir a viscosidade dos líquidos (HOSHYARGAR; ASHRAFIZADE, 2013; LANGEVIN *et al.*, 2004). Semelhante a emulsões de petróleo, emulsões betuminosas apresentam um comportamento não-newtoniano, pseudoplasticidade. A influência da velocidade de corte na viscosidade aumenta à medida que a concentração da fase dispersa aumenta

### 3.2 A INFLUÊNCIA DA FORMAÇÃO DE EMULSÃO A/O DURANTE A PRODUÇÃO NA VISCOSIDADE DO PETRÓLEO

Durante a produção do petróleo bruto, existem vários pontos onde a energia mecânica é transmitida para os fluidos de produção e a formação de emulsão pode ocorrer. Um deles é o processo de elevação, onde o fluxo do fluido encontra forças de cisalhamento e pressões geradas pelas forças mecânicas presentes em uma bomba elétrica submersível ou por adição do

*gás lift* (consiste na injeção de uma quantidade de gás nos poços facilitando o deslocamento dos fluidos até a plataforma de produção) (ALLENSON; YEN; LANG, 2011).

Pesquisadores na década de 1970 (Haegh e Ellingsen, 1977; Wang e Huang, 1979) concluíram o que o principal motivo que leva à formação de emulsões foi o aumento da turbulência ou mistura de energia. De acordo com Schubert e Armbruster (1992), a turbulência desempenha um papel importante na distribuição e na mistura das fases no fluxo de sistema de tubagem de água/óleo.

A presença de emulsões A/O durante a produção de petróleo bruto é um dos principais fatores que influenciam a sua viscosidade. Hidrocarbonetos puros não são capazes de formar emulsões estáveis com água ou solução salina. No entanto, devido à presença de agentes tensoativos naturais no óleo e o corte que ocorre durante o processo de extração, há uma tendência para formação de emulsões A/O (KELESOGLU; PETTERSON; SJÖBLOM, 2012). Entre esses surfactantes tem-se asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, os quais são todas moléculas anfifílicas que possuem atividade interfacial. Estes compostos contêm átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre na forma de ácido carboxílico, fenol, amida, álcool, amina e mercaptano, entre outros (ALLENSON; YEN; LANG, 2011). As moléculas têm uma ampla gama de estruturas químicas, massas molares e os valores de equilíbrio hidrofílico-lipofílico (HLB), e pode interagir e/ou reorganizar na interface óleo-água. Emulsões de petróleo também podem conter sólidos e gases (LANGEVIN *et al.*, 2004; FINGAS; FIELDHOUSE, 2009; LUCAS *et al.*, 2012)

As emulsões A/O formadas ocasionam aumento considerável na viscosidade aparente e no comportamento reológico (pseudoplástico) do petróleo, o que significa que a viscosidade reduz com o aumento da taxa de cisalhamento. Devido às diferenças de microestruturas internas, é difícil prever com precisão as viscosidades destas emulsões e as suas propriedades reológicas (WEI *et al.*, 2013).

Além do aumento de viscosidade do óleo, outros problemas podem ser observados com a formação de emulsões A/O, como: corrosão e depósitos de sal nos equipamentos de refinação, dificuldade que as emulsões apresentam para quebrar durante os processos de dessalinização e desidratação (procedimentos antes do refino), maior custo de transporte e armazenamento e envenenamento de catalisadores (AL-YAARI *et al.*, 2015; LUCAS *et al.*, 2012).

Alguns fatores podem contribuir para a viscosidade destas misturas, tais como: viscosidade do óleo e viscosidade da água, teor de água, temperatura, distribuição de tamanho das gotas, quantidade de sólidos no óleo e taxa de cisalhamento. Em baixo corte de água (baixo teor de água), quando as emulsões formadas estão diluídas, as forças hidrodinâmicas durante a colisão das gotas governam o comportamento reológico. No aumento do corte de água, no sentido de um sistema emulsionado mais concentrado, a resistência ao fluxo pode ser induzida pela deformação e rearranjo das estruturas da rede das películas líquidas finas entre as gotículas (PLASENCIA; PETTERSEN; NYDAL, 2013). Este tipo de fluxo é ainda mais freqüente nos dias de hoje por causa da crescente produção excessiva de água, particularmente nos anos posteriores à produção dos poços quando o teor de água pode ser tão elevado como 90% da produção total. As fontes de água presentes nos poços incluem a presença da água de formação e da água de injeção em reservatórios de petróleo para manter a recuperação de petróleo e aumentar a pressão do reservatório (SHECAIRA *et al.*, 2002).

Um bom conhecimento da composição do petróleo é necessário para controlar e melhorar os processos de formação de emulsões em todas as fases da produção (LANGEVIN *et al.*, 2004). A viscosidade da emulsão A/O também depende da quantidade de água que é emulsionada no óleo. A viscosidade aparente da emulsão aumenta até um valor máximo com o aumento da porcentagem de água com a produção do fluido. Após chegar a esse máximo de viscosidade, se for incorporada mais água ao sistema, a viscosidade começa a cair novamente. Essa queda ocorre principalmente devido à presença de água livre e/ou a formação de emulsões inversas (O/A), e este ponto de queda é conhecido como o ponto de inversão de fases (*Phase Inversion Point* – PIP) (ALLENSON; YEN; LANG, 2011).

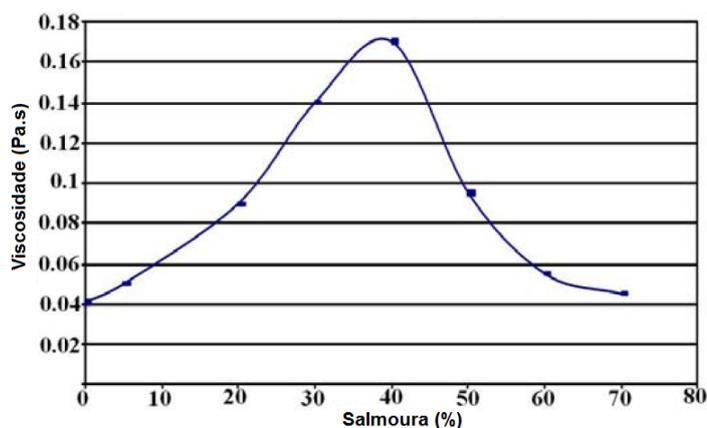
Estudos laboratoriais têm indicado que a quantidade de água que pode ser emulsionada é dependente da composição do petróleo bruto. Contudo, os óleos brutos podem formar emulsões com cerca de 40 – 70% do volume de salmoura antes de atingir o ponto de inversão (ALLENSON; YEN; LANG, 2011).

Emulsões A/O sintéticas preparadas com óleos obtidos de diferentes regiões do mundo mostraram diferentes valores de viscosidade e diferentes pontos de inversão de fases. A Figura 7 mostra as mudanças reológicas obtidas para as emulsões preparadas com petróleo brasileiro, com 19 °API e

analisado a 74°C, onde foi observado que o ponto de inversão ocorreu com 40% de salmoura. A Figura 8 mostra a mudança na viscosidade de um petróleo obtido do Golfo do México quando analisado na faixa de temperatura de 55 a 80°C, onde foi observado o ponto de inversão é com 50% de salmoura.

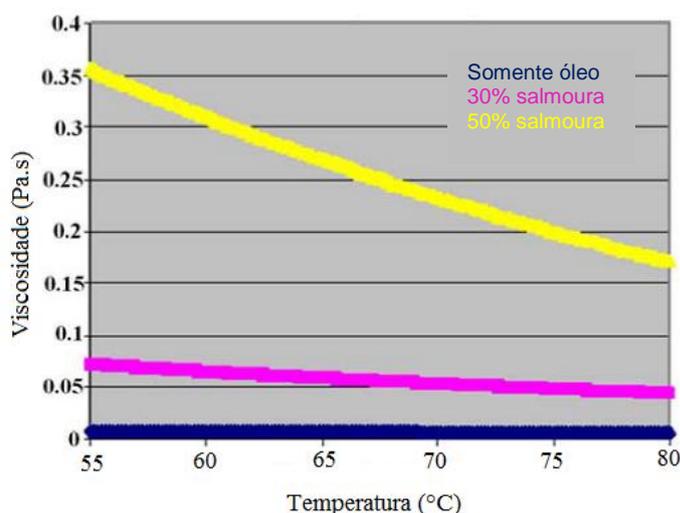
Duan, Jing e Wang (2010) estudaram os fatores que afetam o PIP de emulsões obtidas a partir de três amostras de óleo pesado de densidades e viscosidades diferentes, cujas as características são apresentadas na Tabela 2.

**Figura 7:** Viscosidade de óleo bruto do Brasil e emulsionado



Fonte: Adaptado de ALLENSON, S. J.; YEN, A. T.; LANG, F., 2011

**Figura 8:** Viscosidade do óleo do Golfo do México puro e emulsionado



Fonte: Adaptado de ALLENSON, S. J.; YEN, A. T.; LANG, F., 2011

**Tabela 2:** Características de três óleos pesados

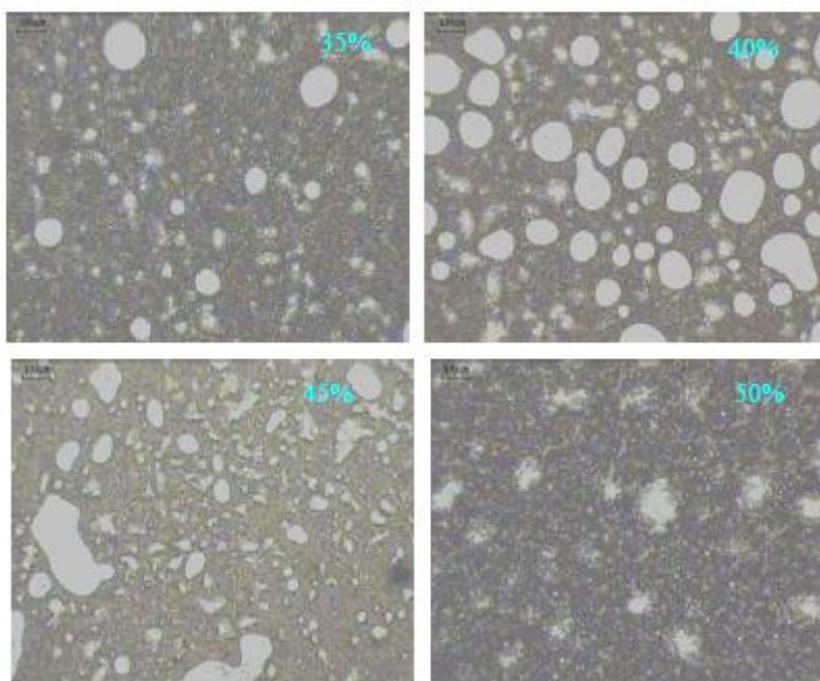
Óleo	Densidade a 20°C (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosidade a 60°C (mPa.s)	PIP (%)
KD32	0,9747	941,9	38
NH	0,9760	6314,7	37
LH	0,9845	30351,0	42

Fonte: Adaptado DUAN, L; JING, J WAN, G, J., 2010

Em geral, quanto maior a densidade e viscosidade de um óleo pesado, maior o seu PIP. Isto se deve ao teor dos agentes emulsionantes naturais presentes (tais como asfaltenos, resinas e ácidos orgânicos) ser superior e com isso mais moléculas emulsionantes se adsorvem na interface óleo-água e a espessura e resistência desse filme pode ser aumentada, levando a condições mais favoráveis para a dispersão das gotas de água.

A Figura 9 mostra as micro-estruturas das emulsões de água em óleo obtidas a partir do óleo que apresenta a maior densidade e a maior viscosidade durante a sua inversão de fases à temperatura de 80°C. Antes da inversão de fases, a emulsão contendo 35% de água apresenta um sistema disperso múltiplo e um grande número de gotas de água está presente na emulsão e as suas distâncias são muito próximas umas das outras, o que leva a uma forte interação. Existem também algumas gotas grandes de água, que podem ser o resultado de difusão não uniforme. Para a emulsão com um corte de água de 40%, suas gotas de água se tornam maiores em menores números. Quando o teor de água da emulsão sobe até 45%, a forma das gotas de água torna-se irregular, e elas são gradualmente combinadas umas nas outras para se tornar uma emulsão O/A. A partir do ponto de vista dos fenômenos acima, o teor de água da emulsão estudada no seu PIP está entre 40% e 45%.

**Figura 9.** Microestruturas das emulsões água em óleo durante a inversão de fases.

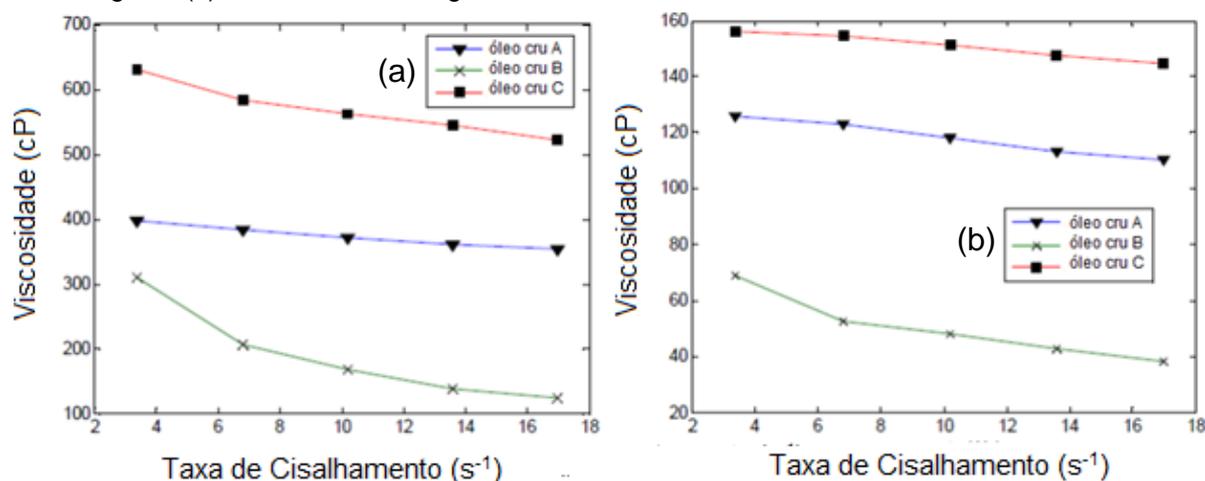


Anisa e Nour (2010) produziram emulsões A/O tendo como fase contínua três petróleos com diferentes características, quanto à sua densidade °API e viscosidade. O objetivo do estudo foi avaliar a influência dos componentes: temperatura, relação de fase dispersa, cisalhamento e distribuição de tamanho de gotas nas propriedades reológicas destes sistemas emulsionados. O preparo das emulsões consistiu na adição de água à mistura (tensoativo + petróleo) sob agitação de 1500 rpm durante 5 minutos. O tensoativo utilizado é do tipo não iônico conhecido comercialmente como Span 83 (monooleato de sorbitano) e foi utilizado na concentração de 0,1%.

Os autores observaram por meio de micrografias que o sistema contendo maior teor de água (50% v/v), apresentou gotas com maior diâmetro médio (26,60  $\mu\text{m}$ ) e que estas se encontravam mais próximas umas das outras com filme interfacial mais frágil, dando origem a um sistema instável facilitando o fenômeno de coalescência. Para a emulsão com menor teor de água (20% v/v), o diâmetro médio das gotas era de 20,76  $\mu\text{m}$  e estas apareceram mais distantes umas das outras, apresentando filme interfacial mais rígido, gerando um sistema mais estável.

As Figuras 10 (a,b) mostram os gráficos de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento onde é discutida a influência da razão água/petróleo na viscosidade destas emulsões. Foi observado um aumento nos valores de viscosidade com o aumento da concentração de água (de 20 para 50% v/v) para os três tipos diferentes de petróleo.

**Figura 10.** Comportamento das emulsões A/O em diferentes tipos de óleo bruto: (a) emulsão 50% de água e (b) emulsão 20% de água.



Os autores (ANISA; NOUR, 2010) atrelaram essa mudança de viscosidade ao aumento das ligações hidrogênio, que levou a uma diminuição da distância entre as moléculas do sistema emulsionado, assim como um aumento da resistência ao fluxo. Também foi notificado que o aumento da viscosidade ocorreu devido ao aumento da frequência de interações das gotículas que deu origem à coalescência do sistema, onde o número de gotículas nos agregados mudou com o tempo. Uma vez que qualquer alteração da viscosidade em função da taxa de cisalhamento não pode ser observada para os sistemas emulsionados (50% e 20% água), a diminuição da viscosidade seria explicada pelo alargamento da distribuição do tamanho das gotículas. Para os óleos A e C (mais pesados e viscosos), as viscosidades observadas estavam em função da taxa de cisalhamento, que mostra claramente que estes óleos apresentaram comportamento de fluidos Newtonianos. O mesmo não foi observado para o óleo B (menos viscoso e mais leve).

Finalmente, a variação da temperatura provocou alterações na estabilidade da emulsão, observados por inversão de fase (mudando para uma emulsão O/A) ou por ruptura das emulsões (resultando em coalescência). Eles também concluíram que o diâmetro médio das gotículas de emulsões A/O, é dependente da viscosidade bem como o comportamento das emulsões se eles são não-newtoniano ou newtoniano (ANISA; NOUR, 2010).

De acordo com Johnsen and Rønningsen, 2003, a mistura de água-em-óleo pode ser dividida ou agrupada em quatro classes: emulsões estáveis de água-em-óleo, emulsões mesoestáveis de água-em-óleo, água arrastada e emulsões instáveis de água-em-óleo. Para a classificação das misturas de água-em-óleo é necessário estudar a estabilidade, o aspecto, bem como as medições reológicas das diferentes amostras (Tabela 3).

As propriedades de cada tipo de emulsão têm de ser totalmente compreendidas, de modo que o tipo de emulsão mais relevante para a indústria do petróleo e do gás poder ser determinada.

Em 2003, Johnsen e Rønningsen (2003) realizaram testes experimentais para estudar a viscosidade de emulsões A/O usando sete diferentes óleos oriundos do Mar do Norte, os quais tinham óleos leves e pesados. O estudo foi realizado variando a temperatura de 50 °C a 70 °C, velocidade de fluxo de 0,7 m/s a 3 m/s, corte de água de 0 a 90% de saturação e pressão de 12 bar a 100 bar. Os resultados mostraram que, embora as viscosidades dos óleos crus

selecionados fossem grandes, as alterações na viscosidade relativa das emulsões de A/O foram pequenas para cortes de água de até 70%. Já em cortes de água de 80% e 90%, as alterações na viscosidade relativa das emulsões podem ser muito significativas.

**Tabela 3-** Classificação das emulsões de A/O.

<b>Tipos de Emulsão</b>	<b>Estabilidade</b>	<b>Aparência</b>	<b>Teor de água</b>	<b>Viscosidade</b>	<b>Densidade</b>	<b>Razão Asfalteno/Resina</b>	<b>Viscosidade</b>
<b>Emulsões estáveis (A/O)</b>	Permanece intacta por pelo menos 4 semanas	Aparência marrom ou a vermelhada com materiais semi-sólidos	Teor médio de água cerca de 80%, e permanece o mesmo depois de uma semana	Viscosidade 15 -10000 mPas.s	Densidade 0,85 – 0,97 g/mL	Razão asfalteno/resina 0,74	Viscosidade aparente, 1000 mPa.s no dia da formação da emulsão e 1500 mPa.s uma semana depois
<b>Emulsões mesoestáveis A/O (apresenta propriedades entre as emulsões estáveis e instáveis)</b>	Permanece intacta por menos de 3 dias, e separa em água livre e emulsão em 3 dias	Aparência de um líquido preto ou marrom	Teor médio de água cerca de 70% e reduziu cerca de 30% após uma semana.	Viscosidade 6 – 23000 m Pa.s	Densidade 0,84 – 0,98 g/mL	Razão asfalteno/resina 0,47	Viscosidade aparente, 45 mPa.s no dia da formação da emulsão e 30 mPa.s uma semana depois
<b>Água arrastada (A/O)</b>	A água arrastada em tal condição por pelo menos um dia	A água apareceu como um líquido preto	Teor médio de água no primeiro dia é de 40% e reduz 15% após uma semana	Viscosidade 2000 – 60000 mPa.s	Densidade 0,97 – 0,99 g/mL	Razão asfalteno/resina 0,62;	Viscosidade aparente, 13 mPa.s no dia da formação da emulsão e 3 mPa.s uma semana depois
<b>Instável de água-em-óleo (não é caracterizado como emulsão)</b>	Teor de água não é significativo, e quando tem essa permanece no meio por um período muito curto de tempo						

Fonte: Adaptado de FINGAS, 2009

Farah e colaboradores (2005) realizaram um estudo experimental sobre o efeito das frações de volume de fase dispersa, temperatura e taxa de cisalhamento sobre a viscosidade de emulsões A/O. Para este estudo foram usados seis tipos diferentes de óleo bruto, com densidades variando de 15 a 40 °API, os quais foram testados às temperaturas de 8 a 50 °C, tendo teores de fase dispersa variando de 0% a 40% e taxa de cisalhamento de 10 a 80 s<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram comportamento de fluido newtoniano para as emulsões

analisadas nas maiores temperaturas e contendo maiores teores de fase dispersa.

Em 2006, Dan e Jing (2006) realizaram trabalhos experimentais para estudar a viscosidade de emulsões A/O. Sete conjuntos de emulsões A/O foram formados usando óleos brutos de diferentes campos de petróleo. Esses óleos brutos foram caracterizados como óleos pesados e óleos leves. As condições experimentais usadas no estudo foram temperatura de processamento de 60 °C para os óleos pesados e 30 °C para os óleos leves, teor de água variando de 0% a 60% e taxas de cisalhamento variando entre 15 s<sup>-1</sup> a 600 s<sup>-1</sup>. Os resultados mostraram que as emulsões A/O obtidas com estes óleos de diferentes densidades, se comportaram de forma diferente. Eles concluíram que as emulsões A/O formadas usando óleos pesados mostraram um comportamento de fluido não-newtoniano, ou seja, variação da viscosidade com o tempo. Por outro lado, as emulsões A/O formadas usando óleos leves apresentaram um comportamento newtoniano, ou seja, a viscosidade permanece inalterada.

Broboana e Balan (2007) analisaram o comportamento reológico de emulsões A/O. O petróleo bruto estudado foi um petróleo romeno asfático com teor de água de 30% e um petróleo romeno parafínico com teor de água de 6%. As experiências foram realizadas à temperatura de 5 °C, a pressão atmosférica e a velocidade de cisalhamento de 1 s<sup>-1</sup> a 1000 s<sup>-1</sup> utilizando modelo MC 300 e MC 1. Os resultados mostraram que ambas as amostras apresentaram um comportamento de fluido não newtoniano, o comportamento de pseudoplásticidade.

### 3.3 APLICAÇÃO DE POLÍMEROS REDUTORES DE VISCOSIDADE DE EMULSÕES (EVR)

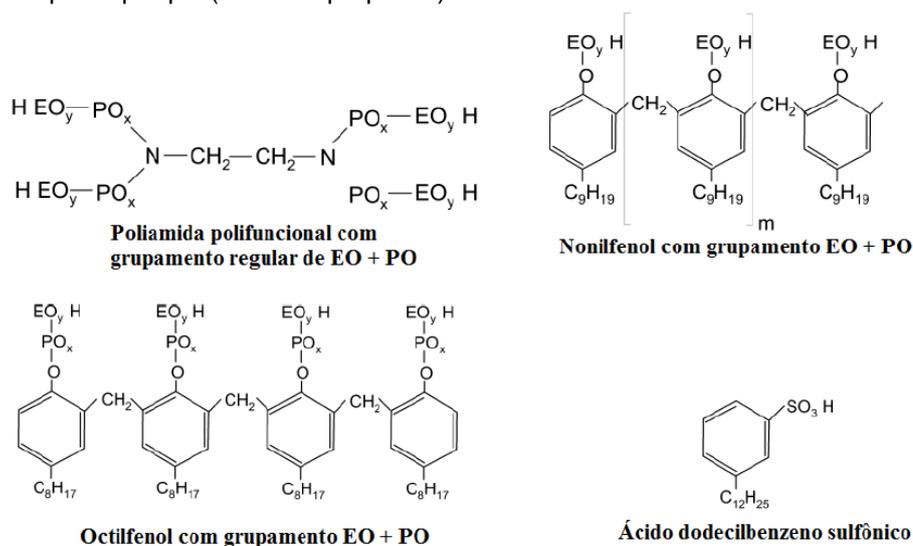
Para superar os obstáculos causados pela presença de emulsões A/O durante a produção, produtos químicos conhecidos como redutores de viscosidade de emulsões (EVR's) podem ser aplicados no fundo do poço (*downhole*), e estes podem efetivamente diminuir a viscosidade aparente do fluido, permitindo assim que o processo de elevação possa se tornar mais eficiente (HUSIN; AZIZI; HUSNA, 2014).

Os EVR's pertencem à classe dos químicos que promovem a separação água/óleo. Estes químicos são comumente chamados de quebradores de

emulsão ou desemulsificantes. Os EVR's são especialmente formulados para serem aplicados e injetados no *fundo do poço* através de sistemas de tubos capilares ou umbilicais em operações submarinas (*gás lift*). Estes aditivos químicos são misturas de polímeros solúveis em óleo que apresentam atividade interfacial e tendem a interagir com os emulsificantes naturais da interface óleo/água (ALLENSON; YEN; LANG, 2011).

Os EVR's são formados por copolímeros em bloco de poli(óxido de etileno)-b-poli(óxido de propileno) (PEO-PPO), fenóis etoxilados, álcoois e aminas etoxilados, resinas etoxiladas, nonilfenóis etoxilados e sais de ácido sulfônico (DAVID *et al.*, 2005; FOLLOTEC *et al.*, 2010; ORTIZ; BAYDAK; YARRANTON, 2010). A Figura 11 mostra a estrutura química de alguns tipos destes aditivos.

**Figura 11.** Estrutura molecular de alguns tipos de desemulsificantes. Nestas estruturas, os autores denominaram como EO<sub>y</sub> o bloco composto por poli(óxido de etileno) e como PO<sub>x</sub> o bloco composto por poli(óxido de propileno).



Fonte: KOKAL, S., 2005

As propriedades destes produtos químicos são: forte atração pela interface óleo-água com habilidade de desestabilizar o filme protetor em torno das gotas; capacidade de funcionar como um agente umectante; capacidade de agir como floculantes e promover a drenagem do filme, afinando o filme interfacial e induzindo mudanças nas propriedades interfaciais reológicas, tais como a diminuição da viscosidade interfacial e elasticidade interfacial (ORTIZ; BAYDAK; YARRANTON, 2010).

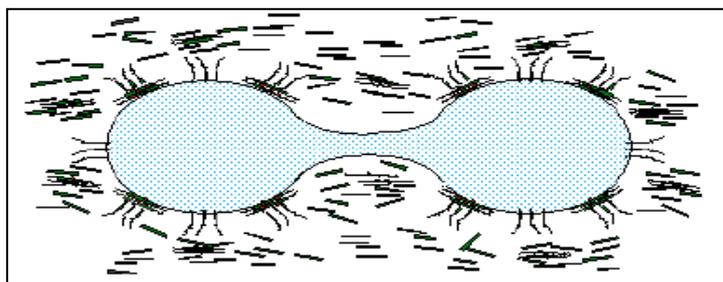
O mecanismo da interação entre o EVR e o emulsificante na interface água-óleo não é claro. No entanto, o efeito no geral como resultado da

interação é o filme da emulsão se tornar mais fraco, permitindo a aproximação das gotas e a formação de gotas maiores (RAMALHO; LECHUGA; LUCAS, 2010).

Para Allenson, Yen e Lang (2011) os EVR's enfraquecem o filme interfacial em torno das gotas de água, tornando mais fácil para as gotículas escoarem uma nas outras formando gotas maiores. Como resultado, a resistência de arraste entre as gotículas de água é fortemente reduzida devido à redução na área total da superfície das gotículas e no total de número de interações gotícula/gotículas que podem transferir cisalhamento mecânico através do fluido em massa. A redução na resistência de arraste reduz ainda mais a viscosidade aparente do fluido.

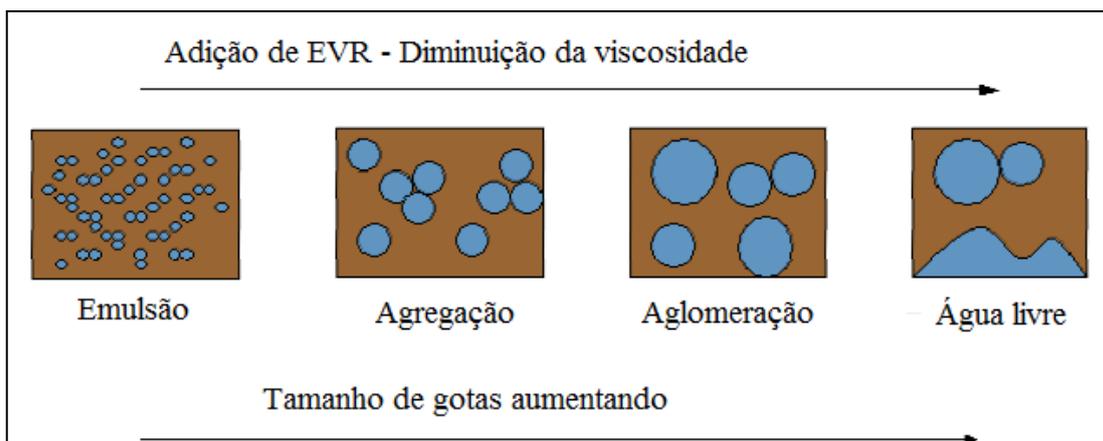
O efeito da redução da viscosidade da emulsão pela adição do EVR pode ser ilustrado nas Figuras 12 e 13. Quando o EVR é adicionado à emulsão ele migra para a interface óleo/água devido à atividade interfacial, podendo interagir ou competir com os emulsificantes naturais como os asfaltenos. Sobre a introdução do EVR na emulsão, as gotículas de água começam a agregar e aglomeram para formação das gotas maiores. Eventualmente, essas gotículas começam a se tornar muito largas e nesse ponto elas combinam para formar água livre. Durante este processo, a viscosidade aparente continua a reduzir (ALLESON; YEN; LANG, 2011).

**Figura 12.** Drenagem das gotas de água.



Fonte: ALLESON, S. J.; YEN, A. T.; LANG, F., 2011

**Figura 13.** Redução da viscosidade com a adição de EVR



Fonte: ALLENSON, S. J.; YEN, A. T.; LANG, F., 2011.

A identificação de um EVR apropriado para um determinado tipo de emulsão pode ser feita através de *bottle test* (teste de garrafa). Neste teste, diferentes produtos químicos em dosagens variadas podem ser analisados, pois diferentes químicos EVR's geram características de gotas de água distintas.

Estudos têm mostrado que aditivos químicos EVR's, os quais promovem a quebra da emulsão A/O mais rapidamente, normalmente são considerados bons candidatos para tratamento *top-side* (tratamento de superfície como é conhecido o processo de desemulsificação), porém estes podem produzir um efeito negativo quando injetados *downhole*, em poços profundos com adição do *gás lift*. Isso ocorre porque este tipo de EVR provocaria a redução da viscosidade aparente do fluido produzido, mas em paralelo poderia ser observada uma separação prematura da emulsão, resultando em fluidos multifásicos (água/óleo/gás), que acarretariam no entupimento das tubulações de produção. A combinação do *bottle test* com testes de reologia deve ser usada para identificar o melhor EVR (ALLENSON; YEN; LANG, 2011).

Em relação a aditivos químicos empregados, Zhang *et al.* (2004) observaram eficiências próximas a 95% para desemulsificantes à base de copolímeros tribloco de PEO-PPO de diferentes massas molares e diferentes teores de PEO, na quebra de emulsões de petróleo.

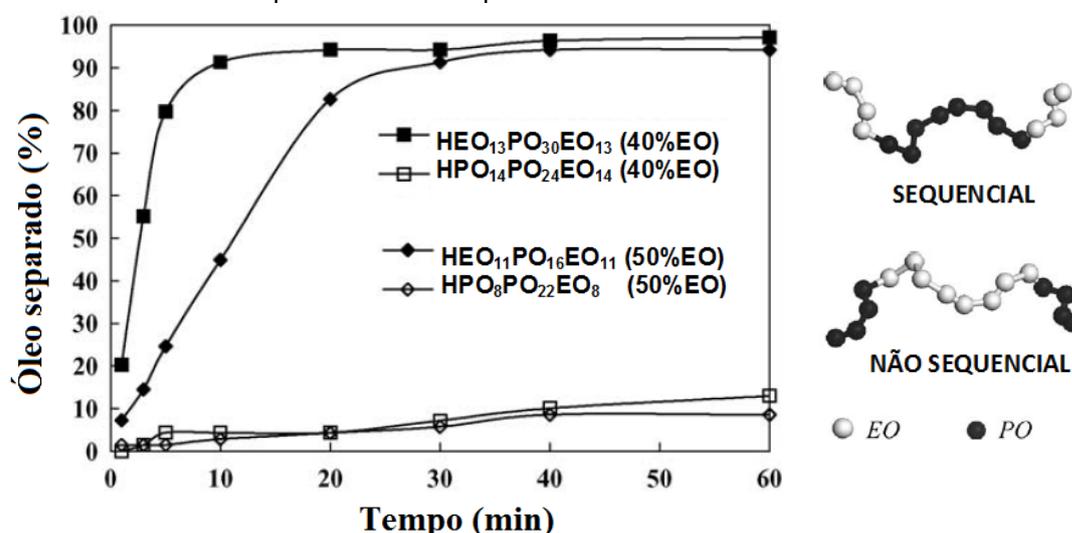
Estudos mostraram que o desempenho dos desemulsificantes à base de copolímeros em bloco de PEO-PPO pode estar correlacionado com a quantidade de unidades de óxido de etileno (EO) e de óxido de propileno (PO)

existentes nas estruturas dos desemulsificantes. (Wu *et al.*, 2005; Xu *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2005)

Foi mostrado ainda por Xu *et al.*, (2005) que a eficiência de desemulsificação de copolímeros tribloco de PEO-PPO comerciais, conhecidos como *Pluronic polióis*, teria sido mais elevada para os copolímeros que apresentaram teores mais altos de EO, visto que em sua estrutura a fração PEO forma a parte hidrofílica do desemulsificante. Foram alcançados 100% de eficiência com os desemulsificantes que tinham em sua estrutura 80% de grupamentos EO, entretanto com o desemulsificante contendo 10 % de unidades de EO não foi observada capacidade de desemulsificação.

Também foi estudado o efeito de isomerismo de posição de copolímeros tribloco de PEO-PPO. Estes foram denominados como: sequencial (PEO-PPO-PEO) e não sequencial (PPO-PEO-PPO). As diferentes posições dos grupos de EO e PO presentes na estrutura dos desemulsificantes alteram o equilíbrio hidrofílico-lipofílico do desemulsificante, suas propriedades interfaciais, e sua eficiência na quebra da emulsão (Figura 14). Para os desemulsificantes que apresentam estrutura sequencial, os dois blocos de EO presentes nas suas extremidades se adsorvem nas gotículas de água, enquanto que a parte lipofílica (PO) se orienta na fase oleosa promovendo uma repulsão estérica pouco significativa, resultando na desestabilização da emulsão. Por outro lado, os copolímeros não sequenciais (PPO-PEO-PPO) mantêm a separação das gotas de água dispersas, retardando a sua coalescência.

**Figura 14.** Eficiência na desemulsificação de emulsões a/o de copolímeros tribloco de PEO-PPO de estruturas sequencial e não sequencial.



Fonte: WU *et al.*, 2005

### 3.4. MICROEMULSÕES

#### 3.4.1 Estrutura e propriedades físicas

Emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis que tendem a quebrar com o passar do tempo, devido a uma variedade de propriedades físico-químicas e mecanismos de separação, por exemplo, a gravidade, floculação e coalescência (WEIS; CLEMENTS, 2000).

Contudo, o conceito dessa imiscibilidade sofreu modificações, quando foi comprovado que a adição de um terceiro componente em um sistema composto por dois líquidos que sejam entre si parcialmente ou totalmente imiscíveis pode resultar no aumento (ou diminuição) da miscibilidade destes líquidos (ROSSI et al., 2007).

Fluidos macroscopicamente homogêneos podem ser formados, sem que seja necessário adicionar energia, quando se misturam adequadamente os seguintes componentes: tensoativo e co-tensoativo, solvente orgânico e água. O tensoativo reduz a tensão interfacial entre os líquidos imiscíveis, tornando-os capazes de dispersarem um no outro (ROSSI et al., 2007).

Devido essa modificação, uma nova estratégia vem sendo usada para a eficaz solubilização da água e do óleo, que é a adição de moléculas anfifílicas, que são denominadas tensoativos, que podem promover a formação de um sistema microemulsionado, que tem a capacidade de solubilizar óleo e água a partir de uma alta redução da tensão interfacial existente entre eles (BERA et al., 2011; BAUER et al. 2010).

Nos últimos anos, vários estudos têm examinado a formação, caracterização e aplicação de microemulsões e emulsões, essencialmente a partir das suas múltiplas e potenciais aplicações nos vários ramos da ciência moderna e da tecnologia. Como exemplos da utilização de microemulsões podem ser mencionados diversos trabalhos, como a recuperação avançada de petróleo (XENAKIS e TONDRE, 1983); o desenvolvimento de nanocompósitos de semicondutores (ROMIO, 2011); purificação e extração de biomoléculas (MANDAL et al., 2013), tais como aminoácidos (ADACHI et al., 1991); transferência de agentes na separação de processos hidrometalúrgicos (TONDRE e DEROUICHE, 1989); como microreatores para controlar o crescimento de partículas, entre outros (HOSHYARGAR; ASHRAFIZADEH, 2013; SPIECKER; KILPATRICK, 2004).

Uma microemulsão pode ser definida como uma dispersão termodinamicamente estável, macroscopicamente monofásica, fluida, transparente, e como uma mistura isotrópica de óleo, água e tensoativo, frequentemente em combinação com um cotensoativo, estabilizada por uma película interfacial de tensoativo, com diâmetro variando entre 5 - 100 nm (AHMED; NASSAR; ZAKI, 1999; HANSAN; GHANNAM; ESMAIL. 2010). Eles formam espontaneamente quando a fase aquosa, o óleo e o tensoativo são postas em contato (SULLIVAN; KILPATRICK, 2002; KELLAND, 2009) e tem capacidade de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis em uma única fase homogênea (PORRAS *et al.*, 2008). Esses sistemas apresentam agregados estruturais bem menores que o comprimento de onda da luz, o motivo pelo qual são sistemas transparentes (ROSSI *et al.*, 2007).

O tipo de estrutura que se forma no sistema microemulsionado (SME) depende da natureza dos componentes (tensoativo, co-tensoativo, água e fase óleo) e das condições termodinâmicas (temperatura, pressão e a presença de um campo de forças) (ROSSI *et al.*, 2007).

A formação e estabilidade da microemulsão são dirigidas por uma grande diminuição da tensão interfacial para compensar o grande aumento na entropia de dispersão (BERA *et al.*, 2011). A separação de fases de um sistema microemulsionado pode levar um período logo podendo chegar a anos esse tempo, diferentemente da macroemulsão, na qual a aparência leitosa é resultado das partículas emulsionadas, e a separação de fases tipicamente ocorre entre horas e semanas depois que a emulsão é preparada (AJITH e RAKSHIT, 1996).

A preferência dos grupos anfifílicos por um ambiente aquoso ou apolar é responsável pelo fenômeno de auto-associação do tensoativo, resultando em uma variedade de estruturas micelares agregadas. A natureza e a estrutura do tensoativo, cotensoativo e óleo são fatores essenciais na formulação e nas características físico-químicas dos sistemas microemulsionados (FORMARIZ *et al.*, 2005).

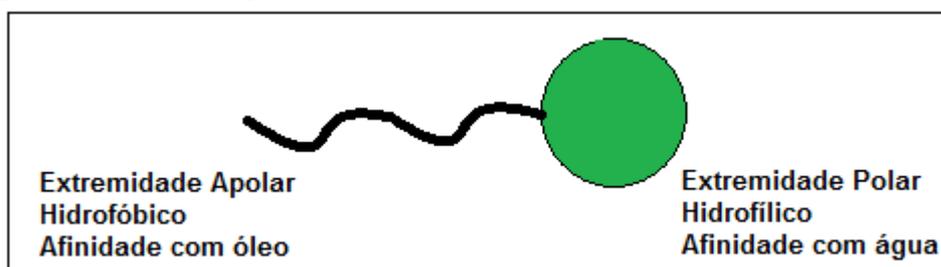
### 3.4.2 Formação de microemulsões O/A

Tensoativos são essenciais para formação de microemulsão. Eles são compostos orgânicos que possuem comportamento anfifílico (PENTEADO *et al.*, 2006). Durante a formação do SME as moléculas dos tensoativos se colocam na interface óleo/água de forma que as cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa, e suas caudas apolares para a fase óleo. Devido a essa forma de estruturação a natureza e a estrutura do tensoativo, cotensoativo e óleo são essenciais na formulação e nas características físico-químicas dos sistemas microemulsionados (FORMARIZ *et al.*, 2005).

De modo geral, a estabilidade de microemulsões depende da tensão interfacial, da entropia de formação das microgotículas e da variação dos potenciais químicos dos seus componentes, solubilidade da fase dispersa e acima de tudo, da repulsão estérica e/ou eletrostática entre as gotas, na qual o tensoativo tem papel principal (ROSSI *et al.*, 2007; AZEEM *et al.*, 2009). (SOLANS *et al.*, 2005).

A estrutura genérica de um tensoativo está representada na Figura 15.

**Figura 15.** Representação esquemática de um tensoativo.



Fonte: Adaptado de ROSSI *et al.*, 2007).

Para a seleção do tensoativo a ser utilizado na formação da microemulsão, uma característica essencial é o seu HLB, que é o balanço hidrofílico-lipofílico da estrutura do tensoativo, onde são levadas em consideração as contribuições das partes polares e apolares do tensoativo. (GADHAVE, 2014). Estudos foram feitos por GADHAVE, em 2014, e de acordo com seus resultados a predominância do caráter lipofílico ou hidrofílico do tensoativo, direciona a sua aplicabilidade e determina suas características específicas.

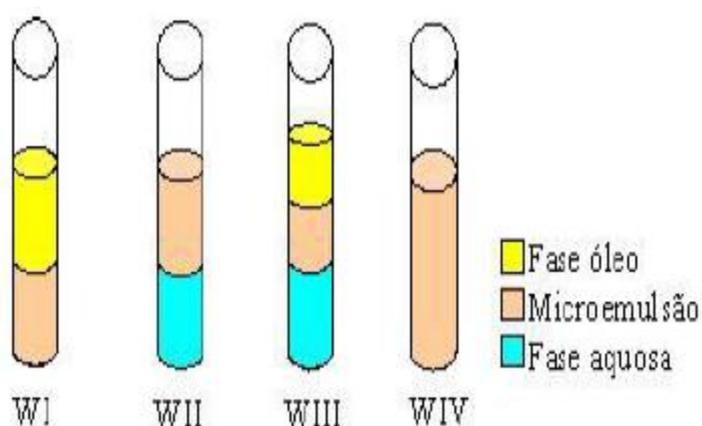
Especificamente, para que se tenha ação antiespumante, o valor teórico de HLB deve estar entre 1,5 - 3,0; ação emulsionante para emulsões do tipo

A/O apresentam HLB na faixa entre 3,0 – 6,0; ação espumante apresenta HLB entre 7,0 – 9,0; emulsionante do tipo O/A, HLB 8,0 – 18,0; detergentes, HLB 13,0 – 15,0 e solubilizante, HLB 15,0 – 20,0. Atualmente, para todos os tensoativos citados na literatura, os valores teóricos de HLB variam entre 1 – 20. A partir desse estudo conclui-se que, quanto mais hidrofílico for um tensoativo maior será o valor de HLB (geralmente acima de 10) e os lipofílicos apresentam valores de HLB na faixa entre 1-10 (BOUCHEMAL *et al.*, 2004)

A mistura dos constituintes das microemulsões nem sempre conduzem a um sistema disperso homogêneo, podendo formar sistemas multifásicos (ALBUQUERQUE *et al.*, 2007). Um sistema de classificação foi proposto por Winsor em 1948 para definir os vários equilíbrios existentes entre as fases oleosas e aquosas, as quais foram estabelecidas em 4 tipos de sistemas.

Assim um sistema do tipo I pode ser considerado como um sistema do tipo IV em equilíbrio com excesso de fase oleosa. Um sistema do tipo II é ao mesmo tempo um sistema do tipo IV em equilíbrio com excesso de fase oleosa, enquanto um sistema do tipo III pode ser considerado um sistema do tipo IV em equilíbrio com excesso de fase oleosa e fase aquosa (WINSOR, 1948). Na Figura 16 estão representados os quatro tipos de sistemas estabelecidos.

**Figura 16.** Classificação de fases de Winsor



Fonte: Adaptado de WINSOR, 1948

- Região Winsor I, fase bifásica representada por uma fase oleosa em equilíbrio com uma fase emulsionada contendo óleo, água é a maior parte de mistura de tensoativo;
- Região Winsor II, também bifásica, constituída de uma fase aquosa em equilíbrio com uma emulsão;
- Região Winsor III, trifásica, contendo uma fase aquosa e outra oleosa, separadas por uma fase emulsionada;
- Região Winsor IV, correspondente a uma região monofásica visualmente (WINSOR, 1948).

### 3.4.3 Estabilidade de microemulsões

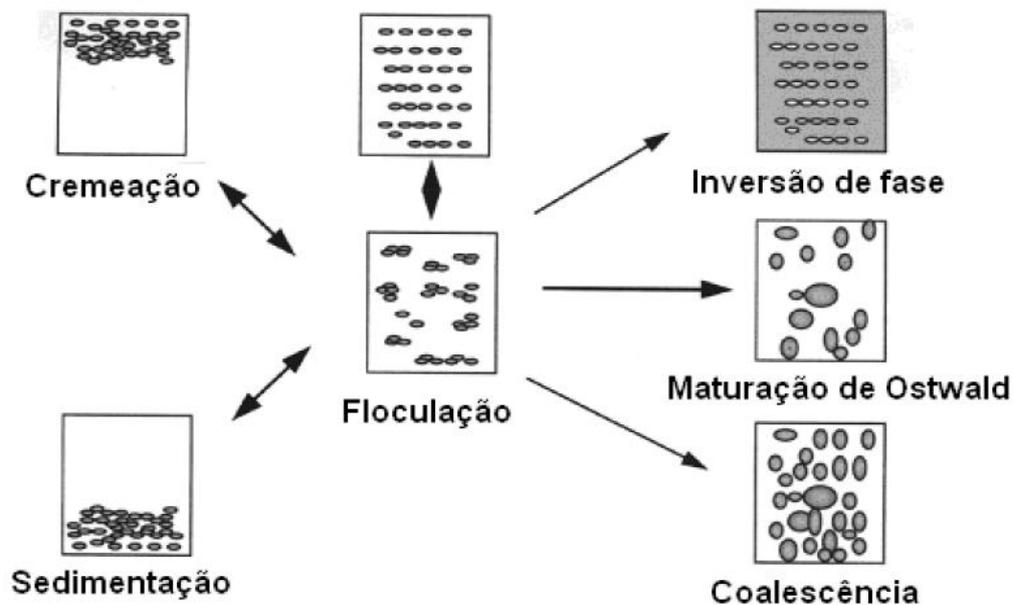
A fase interna da emulsão possui partículas que podem ter valores diferentes de densidade e, portanto, propensas a passar pelo processo de cremação. As partículas menos densas deslocam-se para o fundo, o que causa o fenômeno de sedimentação (CAPEK, 2004).

O tamanho reduzido das gotas das microemulsões permite grande redução da força gravitacional no sistema, o que faz com que o movimento browniano seja superior a esta força, evitando, assim, fenômenos como cremação ou sedimentação, de acordo com as densidades das fases dispersas e continua ( ABISMAIL *et al.*, 1999).

O principal mecanismo de desestabilização da microemulsão é a maturação de Ostwald, o qual advém da polidispersão de uma emulsão e da diferença de solubilidade e/ou dos potenciais químicos entre as partículas pequenas e grandes (SOLANS *et al.*, 2005). Esse é o processo pelo qual as partículas maiores aumentam de tamanho a partir das gotas menores por causa da maior solubilidade dessas menores partículas e pela difusão molecular da fase contínua. Nesse processo, ocorre a transferência de óleo espalhado das gotas pequenas para gotas grandes, este fenômeno está associado a pressão capilar das gotas. (TADROS *et al.*, 2004).

As mudanças causadas pela desestabilização da microemulsão são irreversíveis, pois conduzem à formação de gotas maiores, podendo causar até separação de fases. A Figura 17 mostra um esquema de como ocorrem os fenômenos na desestabilização da microemulsão.

**Figura 17.** Esquema de desestabilização da microemulsão.



Fonte: Adaptado de ABISMAIL *et al.*, 1999

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PRODUTOS QUÍMICOS

Os principais produtos usados na elaboração desta Dissertação estão relacionados a seguir:

- Água destilada e deionizada;
- Amostra de Petróleo procedente do CENPES, usado como recebido;
- Cloreto de sódio (NaCl), grau de pureza 99%, procedente da Vetec, usado como recebido;
- Cloreto de potássio (KCl), pureza 99%, procedente da Vetec, usado como recebido;
- Cloreto de cálcio (CaCl<sub>2</sub>) pureza 96%, procedente da Vetec, usado como recebido;
- Cloreto de magnésio (MgCl<sub>2</sub>) pureza 99%, procedente da Vetec, usado como recebido;
- Querosene, proveniente da Vetec, usado como recebido;
- Solvente Solbrax, proveniente da Petrobras, usado como recebido;
- Tensoativos poliméricos do tipo não iônicos etoxilados, da linha Ultranex®NP com 8 e 9,5 unidades de óxido de etileno e valores de HLB de 12,3 e 13,

respectivamente, e da linha Ultrol®L com 7 e 9 unidades de óxido de etileno e valores de HLB de 12,1 e 13,4 respectivamente, provenientes da Oxiteno, usado como recebido;

- Xileno PA com 98,5% de grau de pureza, proveniente da Vetec, usado como recebido.

## 4.2 EQUIPAMENTOS

Para a elaboração desta Dissertação foram utilizados, além das aparelhagens comuns dos laboratórios, os seguintes equipamentos:

- Agitador Ultra-Turrax T10, IKA;
- Analisador de tamanho de partículas Zetasizer Nano ZS, da Malvern;
- Analisador de tamanho de partículas Mastersizer Micro, da Malvern;
- Balança digital, Martes AL500;
- Conjunto de titulação por Karl Fisher 841 Titrand, da Metrohm;
- Densímetro DMA 4 -500 M , da Anton Paar
- Espectrômetro de ressonância magnética nuclear, modelo Mercury 300, 300 MHz, Varian;
  - Tensiômetro digital modelo K100 C, Kruss, método da placa de Wilhelmy;
- Reômetro Rotacional MARS II Haake, equipado com acessório de geometria de cilindros concêntricos, Z10 e Z20.

## 4.3 METODOLOGIA

A seguir serão descritas as metodologias utilizadas no desenvolvimento desta Dissertação, a qual está dividida em três tópicos: (i) preparação e caracterização das microemulsões O/A; (ii) preparação e caracterização das emulsões sintéticas A/O; (iii) avaliação da atuação das microemulsões na redução da viscosidade das emulsões sintéticas A/O.

### 4.3.1 Preparo e caracterização das microemulsões O/A

Nesta parte do trabalho, foram realizados: a seleção e caracterização dos tensoativos poliméricos não iônicos; a seleção e caracterização das fases oleosas; a construção de diagramas de fases ternários água, tensoativo não iônico e óleo; a preparação das microemulsões O/A e caracterização destes sistemas por meio da determinação do tamanho e da distribuição do tamanho das gotas de óleo dispersas e sua estabilidade com o tempo.

#### 4.3.1.1 Seleção e caracterização dos tensoativos poliméricos não iônicos

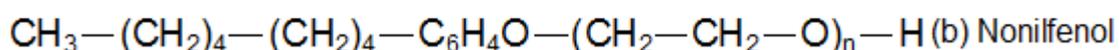
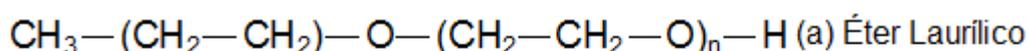
Nesta Dissertação, quatro tensoativos poliméricos não iônicos, sendo dois tensoativos do tipo éter laurílico etoxilados - da Linha Ultrol®L e dois tensoativos do tipo nonilfenol etoxilado - Linha Ultranex®NP, foram utilizados. Os tensoativos selecionados apresentaram os seguintes números de unidades de óxido de etileno (EO) em suas cadeias e valores de HLB, de acordo com o fornecedor.

- ✓ Ultrol®L70 (7 unidades de EO) - HLB = 12,1
- ✓ Ultrol®L90 (9 unidades de EO) - HLB = 13,4
- ✓ Ultranex®NP80 (8 unidades de EO) - HLB = 12,3
- ✓ Ultranex®NP95 (9,5 unidades de EO) - HLB = 13,0.

Para a identificação dos tensoativo foram usadas as siglas; L70 para o Ultrol L70, L90 para o Ultrol L90, NP80 para o Ultranex NP80 e NP95 para o Ultranex NP95.

Uma representação das estruturas químicas das duas linhas de tensoativos não iônicos etoxilados é mostrada na Figura 18.

**Figura 18.** Representação das estruturas de tensoativos poliméricos não iônicos etoxilados: (a) Éter laurílico (b) Nonilfenol.



A caracterização química dos tensoativos poliméricos foi obtida por espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H). Esta técnica se destaca como a mais importante na investigação estrutural de compostos químicos. Esta permite observar os deslocamentos em diferentes ambientes químicos, frente a um campo magnético intenso.

Para a realização destas análises, as amostras de tensoativos foram solubilizadas em água deuterada e analisadas através da localização e da multiplicidade dos picos existentes no espectro, para a confirmação da sua estrutura química. O espectro de RMN-<sup>1</sup>H da amostra foi obtido em espectrômetro Mercury 300, modelo com frequência de 300 MHz, utilizando como referência interna TMS, à temperatura de 30°C ± 0,1°C. O tubo utilizado foi o de 5 mm e a concentração da amostra foi de aproximadamente 0,1% m/v.

#### 4.3.1.2 Seleção e caracterização das fases oleosas

Para o preparo das microemulsões O/A foram selecionados como fases oleosas, os solventes: xileno PA, solbrax ECO 175/235 e querosene.

A escolha do xileno como fase oleosa justifica-se pelo fato de que solventes orgânicos, usualmente solventes aromáticos, já vêm sendo largamente utilizados como meio solventes de bases desemulsificantes. Além disso, estudos mostram que o xileno pode atuar como co-aditivo, melhorando a difusão do tensoativo na emulsão (PACHECO; 2011).

O solvente Solbrax Eco é um solvente produzido pela PETROBRAS. Apresenta faixa de destilação compreendida entre 175 e 235°C, além de ser composto basicamente por hidrocarbonetos alifáticos de tamanhos diferenciados, mas compreendidos na faixa de 9-13 átomos de carbono, apresenta traços de compostos aromáticos olefinas e enxofre, o que confere a eles menor toxidez e odor pouco acentuado (FORTUNY *et al.*, 2008; COSTA *et al.*, 2012).

O solvente querosene, também foi escolhido por ser uma mistura de solventes, formado por hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos e aromáticos, com faixa de destilação compreendida entre 150°C e 300°C. O querosene possui uma ampla curva de destilação, conferindo a este um excelente poder de diluição e uma taxa de evaporação lenta, com um ponto de fulgor que oferece relativa segurança ao manuseá-lo (Folheto técnico Petrobras, 2016).

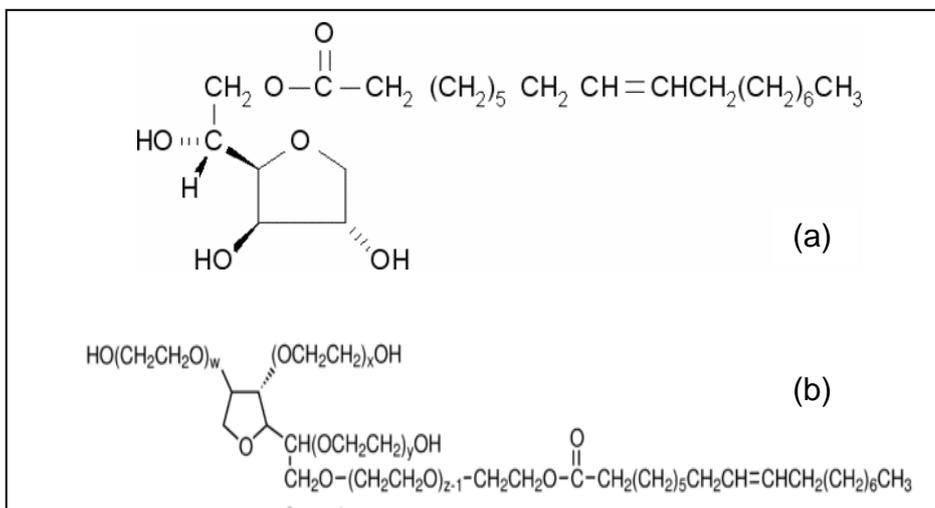
O objetivo da utilização dos três solventes diferentes, sendo dois obtidos de uma mistura de compostos, foi verificar se a diferença de aromaticidade iria influenciar na obtenção das microemulsões e se a presença destes solventes iria afetar o desempenho das microemulsões na redução de viscosidade dos petróleos emulsionados.

A caracterização das fases oleosas foi obtida por meio da determinação do valor de HLB (Balanço hidrofílico-lipofílico), descrita na literatura (ZANIN *et al.*, 2002). A metodologia consiste na preparação de emulsões seriadas dos solventes, obtidas a partir da mistura de tensoativos em proporções variáveis, de modo a originarem valores definidos de HLB. As emulsões são preparadas sob agitação e em seguida deixadas em repouso, à temperatura ambiente.

Para a determinação do valor de HLB dos solventes, foi observada a estabilidade da emulsão, usando como referência a emulsão que apresenta maior estabilidade, ou seja, que não apresente aspecto grumoso ou separação de fases.

Foram preparadas 50g de dispersões, formadas pelas soluções aquosas das misturas de tensoativos não iônicos Tween 80 e Span 80 (de valores de HLB variados). As estruturas e os valores de HLB destes tensoativos são mostrados na Figura 19. A concentração da mistura de tensoativos foi fixada em 5% e o teor de óleo em 10%, ambos em relação à massa total dos três componentes (água, tensoativo e fase oleosa). Com isso, a massa de água foi fixada em 42,5 g, a massa de óleo em 5 g e a massa da mistura de tensoativos em 2,5 g. As massas dos tensoativos na mistura foi calculada a partir das relações apresentadas na Equação 1 para obtenção de emulsões com valores de HLB da mistura conhecidos e compreendidos na faixa de 4 a 15.

**Figura 19.** Estrutura química do (a) Span 80 (HLB =4,3) e do (b) Tween 80 (HLB =15)



Equação 1:

$$\text{Concentração de Tensoativo } (\%) \alpha = \frac{(HLB^* - HLB b)}{HLB a - HLB b} \times 100$$

$\alpha$  - Tensoativo a

HLB\* - HLB desejado

HLB a – valor de HLB do tensoativo a

HLB b – valor de HLB do tensoativo b

As emulsões foram obtidas a partir da adição dos tensoativos na fase aquosa e, posteriormente, a fase oleosa, sob agitação constante com agitador magnético por 15 minutos. As mesmas foram deixadas em repouso em torno de 24 horas, à temperatura ambiente.

Após, as dispersões foram avaliadas visualmente a fim de identificar quais delas apresentaram maior estabilidade. O valor de HLB do óleo foi correspondente ao valor de HLB da mistura de tensoativos usados na dispersão que apresentou a maior estabilidade, ou seja, que apresentou a menor separação de fases.

#### 4.3.1.3 Obtenção dos diagramas de fases ternários

Para a obtenção das microemulsões O/A para a realização deste trabalho, inicialmente foram construídos diagramas de fases ternários com os componentes: tensoativos (L70, L90, NP80 ou NP95), fases oleosas (xileno,

solbrax ou querosene) e água deionizada, a fim de selecionar os teores destes componentes apropriados para a formação dos sistemas microemulsionados.

O preparo iniciou-se pela mistura de tensoativo: fase oleosa nas proporções de 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 e 9:1 m/m, sendo estas misturas deixadas em repouso por 24 horas, para a completa solubilização do tensoativo na fase oleosa. Em seguida, foram adicionadas alíquotas de água deionizada, com o auxílio de uma pipeta graduada, pesando-se diferentes quantidades desta água diretamente nas soluções tensoativo:fase oleosa. Após esta adição, os sistemas foram agitados durante 1 minuto com o auxílio de um agitador magnético para uma melhor homogeneização do sistema e os mesmos foram deixados em repouso durante 24 horas para a inspeção visual.

Estes procedimentos, de adição de água e inspeção visual, foram realizados durante 11 dias para que fosse possível varrer uma região maior para a obtenção de 99 pontos nos diagramas de fases construídos. As massas de água adicionadas em cada dia de teste são mostradas na Tabela 4. Para a construção dos diagramas de fases, foram calculadas as porcentagens de água, óleo e tensoativo, após a adição de cada alíquota de água.

**Tabela 4.** Massa de água adicionada em cada mistura tensoativo:fase oleosa

<b>Dias</b>	<b>Quantidade de água adicionada (mg)</b>
1	435
2	517
3	627
4	774
5	980
6	1282
7	1749
8	2525
9	3968
10	7143
11	16667

Fonte: Elaborado pelo autor

Considerando-se as proporções dos componentes após as adições de água, os pontos foram colocados em um gráfico, onde se obteve regiões de sistema isotrópico e opticamente transparente líquido ou gel (Microemulsões líquidas ou Microemulsões viscosas), sistema opaco líquido ou gel (Macroemulsões líquidas ou Macroemulsões viscosas) ou separação de fases em cada diagrama (SF). (KE *et al.*, 2005; DJORDJEVIC *et al.*, 2004; FORMARIZ *et al.*, 2007; FORMARIZ *et al.*, 2006).

#### 4.3.1.4 Preparação das microemulsões O/A

Após a construção dos diagramas de fases ternários, as formulações de microemulsões O/A líquidas foram obtidas em regiões distintas. A partir dessas regiões, foram selecionadas algumas formulações (mostradas na Tabela 5), as quais foram preparadas por simples solubilização dos componentes sob agitação magnética. As microemulsões O/A obtidas foram caracterizadas logo em sequência para o acompanhamento da estabilidade termodinâmica, à temperatura ambiente.

**Tabela 5.** Composição das microemulsões (O/A)

<b>SISTEMAS MICROEMULSIONADOS</b>				
<b>Tensoativo (%m/m)</b>		<b>Fase Oleosa (%m/m)</b>		<b>Água Deionizada (%m/m)</b>
<b>L70</b>	16	<b>Solbrax ECO</b>	4	80
		<b>Querosene</b>		
<b>L90</b>	16	<b>Querosene</b>	4	80
		<b>Xileno</b>		
<b>NP80</b>	16	<b>Solbrax ECO</b>	4	80
		<b>Querosene</b>		
<b>NP95</b>	16	<b>Solbrax ECO</b>	4	80
		<b>Querosene</b>		

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 4.3.1.5 Caracterização das microemulsões O/A: diâmetro das gotas e estabilidade

O diâmetro médio e a distribuição de tamanho das gotículas formadas nas microemulsões O/A foram determinados pela técnica de espalhamento de luz utilizando o equipamento Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments, UK).

O espalhamento de luz dinâmico é baseado nas medidas de espectroscopia de correlação de fótons, DLS (Dynamic Light Scattering), causado pelo movimento browniano das partículas. A difusão de partículas isométricas pequenas é rápida, causando flutuações mais rápidas na intensidade de luz de espalhamento comparado com as partículas grandes que se difundem mais lentamente (AVENDANO-GOMEZ *et al.*, 2005; SADURNÍ *et al.*, 2005).

A maior parte do feixe laser passa retilínea através da amostra, mas outra parte é espalhada por partículas presentes no meio. Um detector é usado para medir a intensidade de luz espalhada. Como uma partícula espalha luz em todas as direções, é possível colocar um detector em qualquer posição e ainda detectar o espalhamento (POHLMANN, 2002).

Esta análise foi empregada também na avaliação da estabilidade física dos sistemas microemulsionados por meio de medidas da distribuição de tamanho das gotículas formadas em diferentes tempos, logo após o seu preparo. Em seguida, a microemulsão foi deixada em repouso, à temperatura ambiente, e novas análises foram realizadas periodicamente, até o tempo de 30 dias.

Foram realizadas três leituras de cada amostra e cada uma delas é o resultado da correlação de 14 medidas. Das três leituras de cada uma das amostras, o equipamento calcula um valor médio e seu desvio padrão e apresenta os resultados de tamanho em forma de tabelas ou gráficos percentuais de intensidade de luz espalhada, volume e número de partículas em função do tamanho (nm).

Devido ao equipamento utilizar o método DLS, foi necessário informar o índice de refração da fase dispersa e do solvente e a viscosidade da solução, além da absorvância do sistema, para que fossem obtidos os gráficos de volume ou de número de partículas.

#### 4.3.1.6. Caracterização quanto ao tipo de microemulsão formada

##### - Teste de solubilidade

Este teste é baseado no fato que a emulsão deverá ser facilmente diluída no líquido que constitui sua fase contínua. Assim sendo, uma emulsão de O/A seria solúvel em água e insolúvel em seu óleo original; e uma emulsão de A/O seria solúvel no seu óleo original e insolúvel em água. (Becher, 1957).

O procedimento consiste no preenchimento de um béquer de 10mL com querosene (que era uma das fases oleosas das microemulsões analisadas) e outro béquer de 10mL com água deionizada. Colocou-se uma gota de microemulsão em cada um dos béqueres e foi observado o comportamento da emulsão em contato com cada uma das fases.

#### **4.3.2 Obtenção das emulsões sintéticas A/O**

Neste tópico, serão mostradas: a caracterização da amostra de petróleo e preparo e caracterização das emulsões sintéticas A/O.

##### 4.3.2.1 Caracterização da amostra de petróleo

Uma amostra de petróleo foi utilizada nesta Dissertação e para a mesma, algumas características físicas e químicas foram determinadas, como o teor de água e densidade °API.

##### - Determinação do teor de água

A determinação do teor de água no petróleo foi realizada por titulação potenciométrica, a partir do emprego do conjunto de titulação pelo reagente de Karl Fisher (KF). A determinação do teor de água baseia-se na reação química entre o álcool, o dióxido de enxofre, uma base nitrogenada, o iodo e a água. O equipamento determina o ponto final da reação pelo aumento abrupto do potencial químico no meio reacional. A metodologia empregada está baseada no método (ASTM D 4377).

Para tanto, inicialmente o reagente titulante de KF contendo iodo é titulado através de uma bureta com enchimento por pressão. A detecção do ponto final da titulação é feita através da diferença de potencial entre um eletrodo de referência (de potencial conhecido) e um eletrodo indicador, cujo potencial depende da concentração de uma espécie iônica em solução. A massa de água é então mensurada em função do volume gasto do reagente.

O titulador potenciométrico empregado fornece diretamente a porcentagem de água da amostra, sendo unicamente necessário fornecer a massa de amostra adicionada no frasco de titulação. As análises foram realizadas à temperatura ambiente (25°C) em duplicata.

#### - Determinação da densidade °API

O grau °API é um índice adimensional que expressa a densidade do petróleo sob condições específicas (SZKLO, 2005). Esse índice foi criado pela *American Petroleum Institute*, e pode ser calculado pela Equação 2:

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{\rho_{15,6^{\circ}C}} - 131,5 \quad \text{Equação 2}$$

Onde  $\rho_{15,6^{\circ}C}$  é a densidade do óleo a 15,6°C.

Óleos pesados têm um menor grau °API, enquanto que óleos mais leves apresentam maior grau °API. Existem várias formas de classificação dos óleos em função do grau °API, porém segundo SZKLO (2005), a mais aceita é a da própria *American Petroleum Institute*, definindo que:

- Óleos leves apresentam grau °API superior a 31,1;
- Óleos médios apresentam grau °API entre 22,3 e 31,1;
- Óleos pesados apresentam grau °API entre 10,0 e 22,3;
- Óleos extra-pesados apresentam grau °API menor que 10,0.

A densidade dos petróleos foi determinada por meio do uso do densímetro digital DMA 4500 M, da Anton Paar. Inicialmente, o medidor foi calibrado a uma temperatura de 20 °C, com água destilada e deionizada, a qual foi injectada separadamente no compartimento de enchimento (U tubo). Em

seguida, a amostra de óleo foi injetado no compartimento e o dispositivo foi ligado para quantificar a densidade do óleo, expressa em  $\text{g/cm}^3$ .

#### 4.3.2.2 Preparo e caracterização das emulsões sintéticas A/O

As emulsões de petróleo foram preparadas contendo teores de fase aquosa (água salina) variando de 10 a 90% v/v. A água salina utilizada é constituída de 29940 ppm de sais totais, sendo 27870 ppm de NaCl, 717 ppm KCl, 429 ppm  $\text{CaCl}_2$  e 924 pp  $\text{MgCl}_2$ .

Esta emulsão foi preparada adicionando-se inicialmente a água salina no óleo sob agitação manual, até a completa incorporação da água à fase oleosa. A dispersão obtida foi então submetida ao cisalhamento, com o emprego do agitador Ultra-Turrax T10, cuja circulação permanente de toda emulsão em torno da haste do equipamento gerava a dispersão das gotas da água no petróleo. As emulsões foram preparadas à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ).

Para a seleção da rotação e do tempo de cisalhamento foram feitos testes preliminares nas rotações de 9500, 14500 e 20500 rpm nos tempos de 3, 5 e 7 minutos. O objetivo deste teste foi observar a estabilidade das emulsões durante 24 horas. Então, foi selecionada a rotação de 9500 rpm (menor rotação) e tempo de 5 minutos, pois com 3 minutos de cisalhamento não foi possível obter emulsão. Esta emulsão foi deixada em repouso para observar sua estabilidade.

#### - Caracterização do tamanho das gotas de água dispersas nas emulsões A/O

Para a determinação do tamanho das gotas das emulsões água em óleo foi utilizado o analisador de tamanho de partículas Mastersizer Micro. A análise de tamanho de partícula é feita a partir da técnica de difração laser. Ele mede a intensidade da luz espalhada à medida que um feixe de laser interage com as partículas dispersas da amostra, e detecta a intensidade da luz espalhada pelas partículas da amostra em diversos ângulos de espalhamento. (MALVERN, 2016).

O espalhamento de luz dinâmico (DLS) é uma técnica não invasiva e bem estabelecida de medição do tamanho e da distribuição do tamanho de partículas, ele é aplicado na caracterização de emulsões e moléculas que foram dispersas ou dissolvidas em um líquido. O Movimento Browniano das

partículas em suspensão faz com que a luz laser seja espalhada com intensidades diferentes (MALVERN, 2016).

Um Hidro SM, que é uma unidade de dispersão e agitação controlada manualmente, é acoplado ao equipamento para a medição de amostras onde o volume deve ser reduzido.

Primeiramente foi colocado no Hidro SM aproximadamente 150 mL de óleo mineral. Depois do alinhamento das lentes do equipamento, colocou-se uma gota da emulsão A/O a ser analisada (em presença ou não dos sistemas avaliados nesta Dissertação). Após a realização da análise o resultado foi obtido através de um gráfico de dispersão e de uma tabela contendo as seguintes informações:

- $d(0,1)$ , indica que 10% da amostra apresenta gotas com tamanhos menores do que o valor obtido;
- $d(0,5)$ , indica que 50% da amostra apresenta gotas com tamanhos menores do que o valor obtido;
- $d(0,9)$ , indica que 90% da amostra apresenta gotas com tamanhos menores do que o valor obtido.

#### **4.3.3 Avaliação da eficiência das microemulsões O/A como redutores de viscosidade das emulsões de petróleo**

Para a realização dos ensaios reológicos foi necessário inicialmente a escolha de uma taxa de cisalhamento. Para tanto, os valores de viscosidade absoluta ( $\eta$ ) foram determinados no intervalo de taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) compreendido entre 0 a  $1000 \text{ s}^{-1}$ , a fim de determinar a região onde o comportamento fosse newtoniano, em cada temperatura de teste. Nesta região, a viscosidade da emulsão não seria influenciada pela taxa de cisalhamento selecionada.

As propriedades reológicas das emulsões sintéticas A/O foram determinadas em reômetro rotacional MARS II Haake, com geometria Z20 e Z10 (cilindros concêntricos), acoplado a um banho termostático Haake C50P01. Neste equipamento, o rotor realiza movimento rotacional com velocidade angular definida e exerce a tensão cisalhante sobre a amostra dentro do recipiente parado. Os ensaios foram realizados em taxa de cisalhamento fixa de  $300 \text{ s}^{-1}$ .

As amostras foram analisadas no intervalo de temperatura de 25 a 85°C, e os valores de viscosidade dinâmica aparente [mPa.s] foram calculados pelo programa RheoWin. Deste modo foi possível construir os gráficos de redução de viscosidade dos petróleos emulsionados, o que permitiu o conhecimento do comportamento das emulsões em diferentes temperaturas.

#### **4.3.4 Avaliação das tensões interfaciais água/óleo das emulsões sintéticas de petróleo, em presença ou não das microemulsões**

Análises de tensão interfacial água/petróleo, em presença ou não dos diferentes sistemas avaliados como redutores de viscosidade, foram realizadas com o objetivo de avaliar a capacidade destes sistemas em reduzir a tensão interfacial em função do tempo e posteriormente poder relacioná-la com a sua capacidade e/ou velocidade de difusão à interface.

As medidas de tensão interfacial dos sistemas avaliados nesta Dissertação foram realizadas em tensiômetro Krüss K 100 C, utilizando o método da Placa de Wilhelmy. Inicialmente, foi feita a tara do tensiômetro com a fase leve (petróleo). Uma vez que a tara foi feita, cerca de 36 mL de solução aquosa salina foram transferidos para o tensiômetro, a placa foi colocada próxima a este fluido de maior densidade e aproximadamente 45 mL da fase pesada foram vertidos sobre a fase leve. Após 10 min, o comando de leitura do tensiômetro foi acionado e a tensão interfacial foi quantificada.

As análises foram realizadas ao longo de 1 hora o que permitiu o acompanhamento da variação dos valores de tensão interfacial em função do tempo, para que fosse possível a obtenção desses valores após o equilíbrio do sistema, ou seja, quando já ocorreram os processos de difusão, adsorção, reorganização na interface, dessorção e transferência de massa de moléculas para outra fase.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MICROEMULSÕES

Para a obtenção das microemulsões O/A, que foram avaliadas nesta Dissertação como aditivos redutores de viscosidade de emulsão de petróleo, foram utilizados os seguintes componentes: tensoativos poliméricos não iônicos L70, L90, NP80 e NP95 (para estabilizar as microemulsões), xileno PA, Solbrax ECO 175/235 ou querosene PA (como fase oleosa) e água deionizada.

Assim, inicialmente serão apresentados os resultados da caracterização realizada com os tensoativos não-iônicos e as fases oleosas, para posterior apresentação dos resultados quanto à obtenção e caracterização das microemulsões O/A.

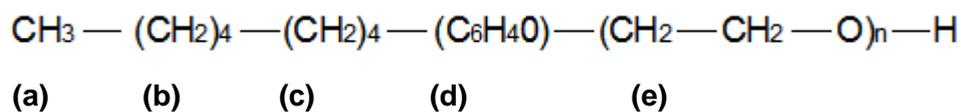
#### 5.1.1. Caracterização química dos tensoativos poliméricos não iônicos etoxilados: NP80, NP95, L70 e L90

A técnica de espectrometria de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-<sup>1</sup>H) foi empregada a fim de confirmar a estrutura dos tensoativos comerciais. Segundo o fabricante, os tensoativos da linha Ultrol®L são resultantes da reação do álcool laurílico com óxido de etileno (EO) e os da linha Ultranex®NP são resultantes da reação do nonilfenol com óxido de etileno (EO). Em função do número de unidades de óxido de etileno (grau de etoxilação), obtêm-se produtos com diferentes valores de HLB. Aumentando-se o grau de etoxilação, aumenta-se o caráter hidrofílico da molécula (maior HLB) e, conseqüentemente, aumenta sua solubilidade em água.

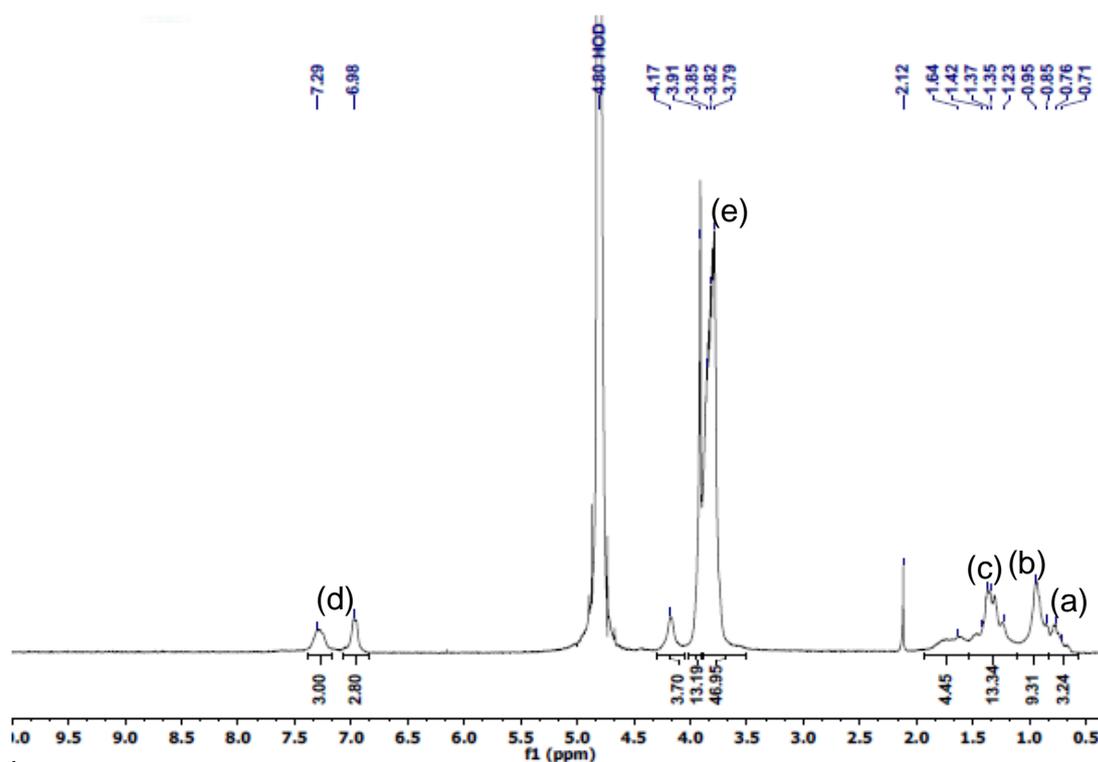
As Figuras 20 e 21 apresentam os espectros de RMN-<sup>1</sup>H para os tensoativos não-iônicos do tipo nonilfenol etoxilados NP80 e NP95, bem como sua estrutura química, todos solubilizados em água deuterada, à temperatura de 30°C.

Nos espectros obtidos, as principais regiões observadas são: os hidrogênios metílicos (CH<sub>3</sub>) **(a)** e metilênicos (CH<sub>2</sub>) **(b)** e **(c)** da cadeia hidrocarbônica, localizados nas regiões 0,7, 1,0 e 1,4 ppm, respectivamente.

Os hidrogênios orto e meta ao oxigênio do grupo fenólico **(d)** estão localizados em 6,9 ppm e 7,3 ppm, respectivamente. Os hidrogênios metilênicos (CH<sub>2</sub>) do PEO **(e)** estão na mesma região, em torno de 3,8 ppm. O deslocamento químico localizada em 4,8 ppm é referente ao solvente utilizado.

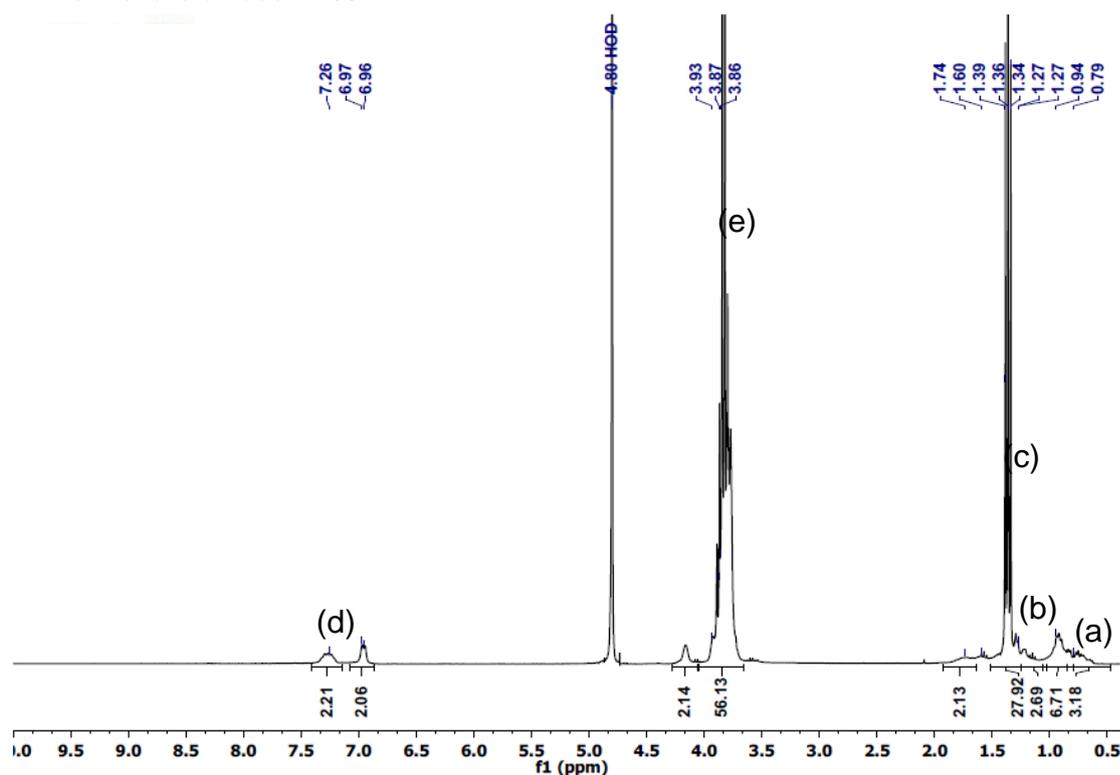


**Figura 20.** Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial nonilfenol etoxilado NP80.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 21.** Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial nonilfenol etoxilado NP95.



Fonte: Elaborado pelo autor

Sabendo-se que a região (d) corresponde aos hidrogênios fenólicos ( $C_6H_4O$ ), pode-se atribuir que a área desta região (soma dos dois deslocamentos) dividida por 4 unidades irá fornecer a área correspondente a 1 hidrogênio ( $A_H$ ), Equação 3.

$$A_H = A_d (\text{hidrogênios fenólicos}) / 4 \quad (\text{Equação 3})$$

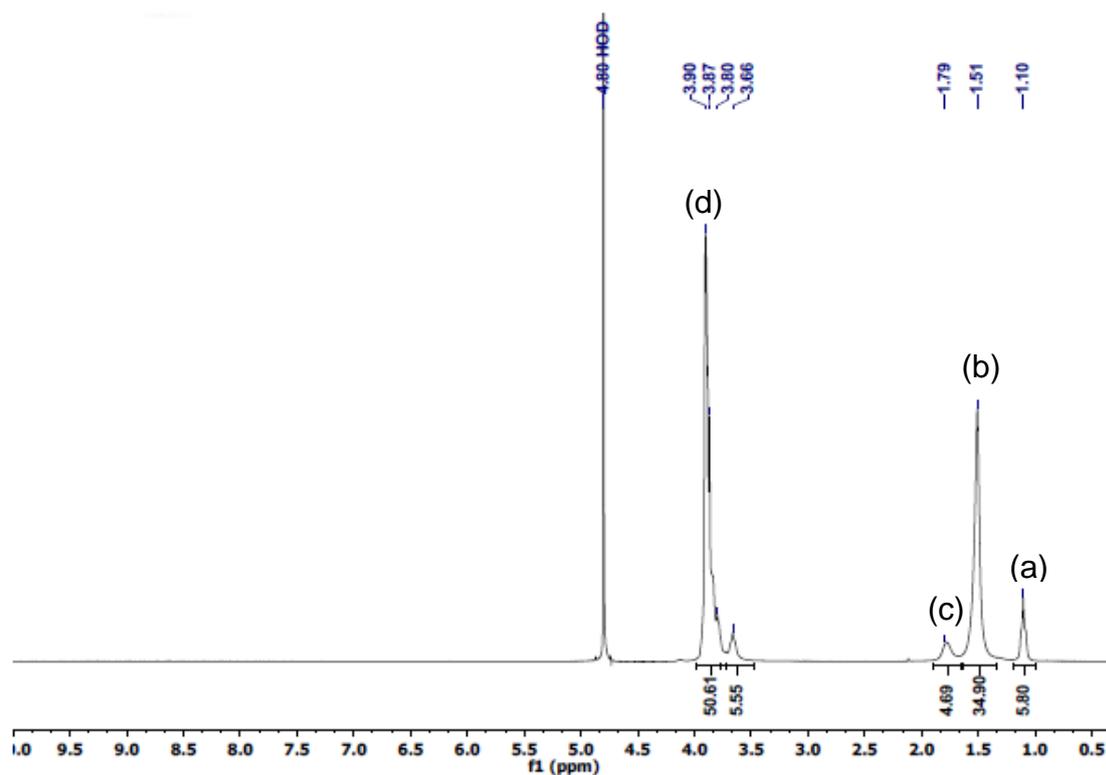
O número de unidades de óxido de etileno ( $N_{EO}$ ) foi calculado usando o mesmo princípio de relação de áreas, utilizando a Equação 4, sendo  $A_e$ , a área da região (e) do espectro.

$$N_{EO} = A_e / 4A_H \quad (\text{Equação 4})$$

Por meio destas Equações (3 e 4) foram obtidas as composições dos tensoativos à base de nonilfenol etoxilados e estas foram comparadas às fornecidas pelo fabricante e citadas no item 4.3.1. Os valores obtidos de unidades de óxido de etileno para os tensoativos utilizados foram: 10 para o NP80 e 13 para o NP95. Para o tensoativo NP80 e NP95 o valor encontrado não foi de acordo com o fornecido pelo fabricante. O que indica que o NP95

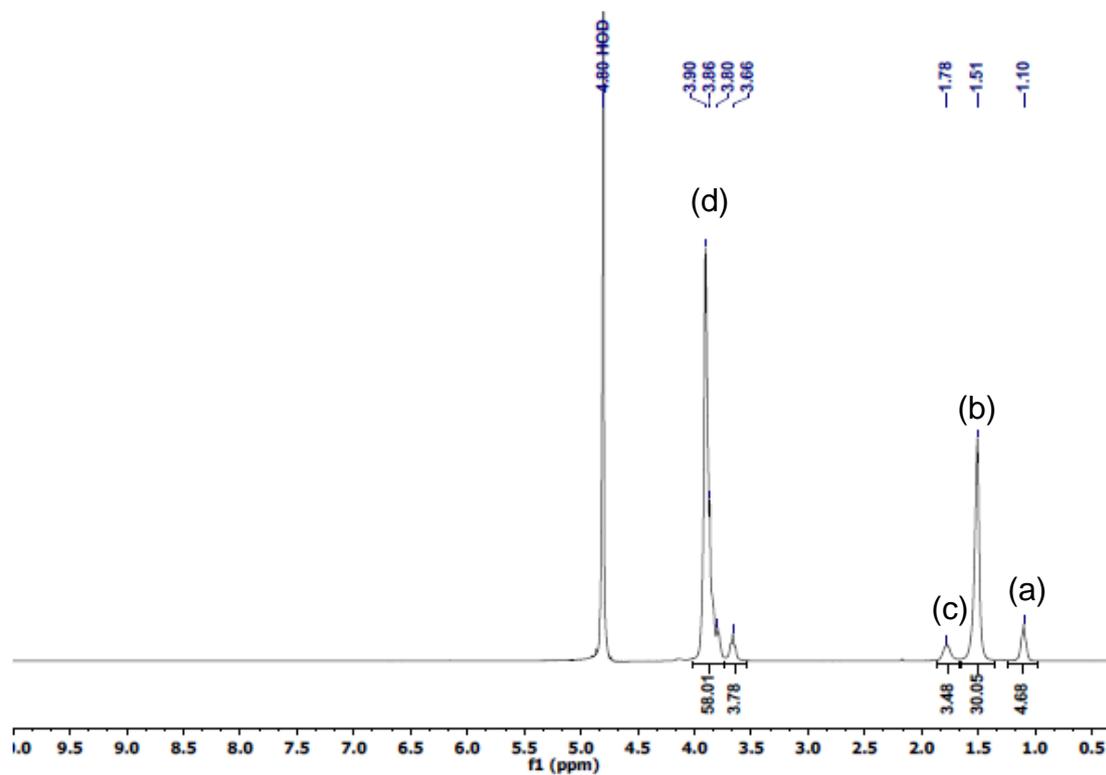


**Figura 22.** Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial éter laurílico etoxilado L70.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 23.** Espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio do tensoativo comercial éter laurílico L90.



Fonte: Elaborado pelo autor

$$N_H \text{ total} = (A_a + A_b + A_c + A_d) / A_H \quad (\text{Equação 5})$$

$$N_{CH_2} = (N_H \text{ total} - 3) / 2 \quad (\text{Equação 6})$$

O número de unidades de óxido de etileno ( $N_{EO}$ ) foi calculado usando o mesmo princípio de relação de áreas, utilizando a Equação 7, sendo  $A_d$ , a área da região (d) do espectro.

$$N_{EO} = A_d / 4A_H \quad (\text{Equação 7})$$

Por meio destas Equações (5 a 7) foram confirmadas as composições dos tensoativos utilizados nesta Dissertação, quanto ao número de unidades metilênicas presentes na cadeia hidrocarbônica, bem como o número de unidades de EO, fornecidas pelo fabricante e citadas no item 4.3.1. Os valores de unidades de óxido de etileno obtidos para os tensoativos utilizados foram 6,5 para o L70 e 9,3 para o L90.

### **5.1.2. Caracterização química dos solventes que representaram as fases oleosas: xileno, solbrax eco 175/225 e querosene**

Para o preparo de emulsões estáveis deve-se considerar o valor de HLB e a solubilidade das cadeias lipofílicas do tensoativo na fase oleosa. O valor de HLB necessário para emulsificar um óleo pode ser determinado empiricamente, isto é, pela preparação de emulsões com misturas de tensoativos de valores de HLB conhecidos, e assim determinar qual o valor de HLB propicia a formação de uma emulsão mais estável (CAMARGO, 2008).

Os valores de HLB das fases oleosas utilizadas no preparo das microemulsões O/A foram determinados pelo método visual, a partir da formação e avaliação da estabilidade de emulsões O/A obtidas, em presença das misturas de tensoativos Tween 80 e Span 80. A Tabela 6 mostra os resultados obtidos para cada emulsão O/A avaliada.

Os resultados observados nesta tabela indicam uma relativa homogeneidade no HLB 9 para a emulsão querosene/água, no HLB 9,5 para a emulsão solbrax/água e HLB 11 para a emulsão xileno/água.

O maior valor de HLB atribuído ao xileno deve-se a sua maior polaridade, devido sua constituição ser de hidrocarbonetos aromáticos, frente aos outros dois solventes (solbrax e querosene), que em sua composição tem maior teor de hidrocarbonetos alifáticos. Os resultados obtidos de HLB para o solbrax e para o xileno estão de acordo com os obtidos por Souza em 2013, quando o autor estudou o HLB destes óleos em misturas de tensoativos L100/L20.

**Tabela 6.** Resultados dos ensaios de determinação de HLB das fases oleosa

<b>Emulsão</b>	<b>HLB mistura</b>	<b>Emulsão querosene/água</b>	<b>Emulsão solbrax/água</b>	<b>Emulsão xileno/água</b>
<b>1</b>	6,0	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
<b>2</b>	7,0	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
<b>3</b>	7,5	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
<b>4</b>	8,0	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
<b>5</b>	8,5	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
<b>6</b>	9,0	Relativa Homogeneidade	Separação de fases	Separação de fases
<b>7</b>	9,5	Separação de fases	Relativa Homogeneidade	Separação de fases
<b>8</b>	10,0	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
<b>9</b>	10,5	Separação de fases	Separação de fases	Separação de fases
<b>10</b>	11,0	Separação de fases	Separação de fases	Relativa Homogeneidade

Fonte: Elaborado pelo autor

O maior valor de HLB atribuído ao xileno deve-se a sua maior polaridade, devido sua constituição ser de hidrocarbonetos aromáticos, frente aos outros dois solventes (solbrax e querosene), que em sua composição tem maior teor de hidrocarbonetos alifáticos. Os resultados obtidos de HLB para o solbrax e para o xileno estão de acordo com os obtidos por Souza em 2013, quando o autor estudou o HLB destes óleos em misturas de tensoativos L100/L20.

### 5.1.3. Obtenção dos diagramas de fases ternários

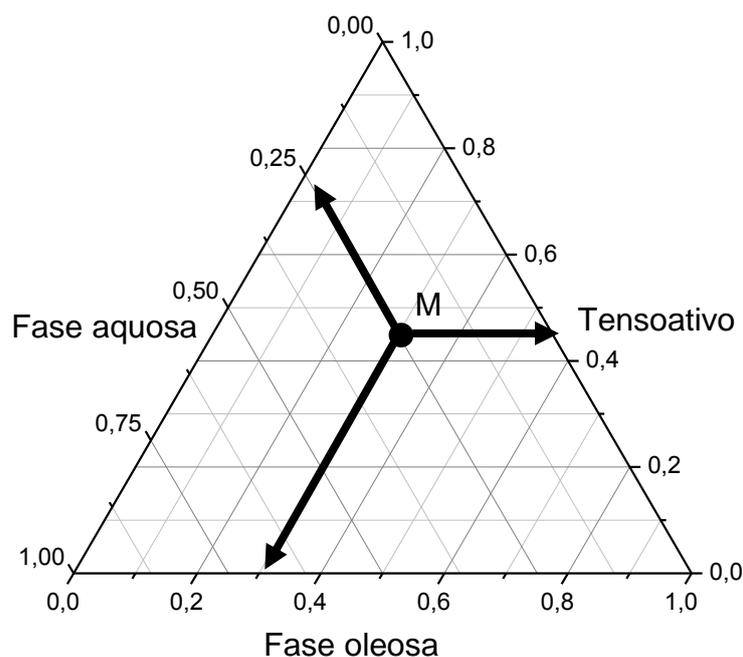
O procedimento empregado na construção dos diagramas de fases ternários, na maioria dos casos, consiste na preparação de misturas binárias com posterior titulação de um terceiro componente (óleo ou água), avaliando-se a mistura a cada adição (MACEDO, 2005), cujos resultados das misturas obtidas são registrados e plotados em um triângulo equilátero, onde cada ponto da superfície corresponde às proporções definidas dos componentes da mistura (LAWRENCE & RESS, 2000). Os três vértices do triângulo correspondem a 100% dos três constituintes: óleo, tensoativo e água. O vértice superior corresponde a 100% de tensoativo, o inferior esquerdo a 100% de fase aquosa e o inferior direito a 100% da fase oleosa (MARUNO, 2009),

A Figura 24 representa um diagrama de fases ternário e mostra como deve-se determinar as concentrações de cada constituinte. A partir do ponto M, deve-se traçar sucessivamente as paralelas dos lados opostos aos vértices 100% de cada constituinte (MARUNO, 2009).

Conforme já relatado anteriormente, os diagramas de fases ternários desta dissertação foram obtidos a partir da mistura ternária tensoativo (I70, I90, np80 ou np95), fase oleosa (solbrax, xileno ou querosene) e água, cujos pontos experimentais obtidos através das titulações (que ocorreu com adições de água), refletiram as regiões limite e de transição entre as duas fases (aquosa e oleosa).

Nestes diagramas podem ser observados vários tipos de dispersões, incluindo sistemas translúcidos, como as microemulsões líquidas e viscosas, e sistemas opacos, como as macroemulsões líquidas e viscosas.

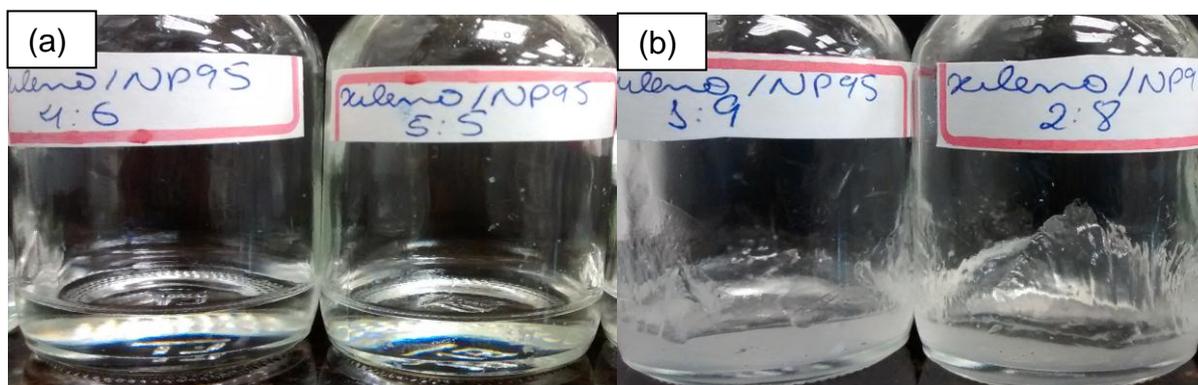
**Figura 24.** Representação da metodologia de leitura do ponto m no diagrama ternário.



Fonte: Adaptado de MARUNA, 2009

Desta dissertação foram consideradas microemulsões os sistemas que apresentaram, durante o processo de construção do diagrama de fases, transparência e homogeneidade, tal qual mostrado na figura 25. As microemulsões líquidas foram aquelas que apresentaram transparência, homogeneidade e fluidez, o que foi observado através do movimento do frasco. Já as microemulsões viscosas foram consideradas aquelas que apresentaram transparência e homogeneidade, porém ao verter o frasco não foi verificado movimento do fluido ou o mesmo era lento, como pode ser visto na figura 25.

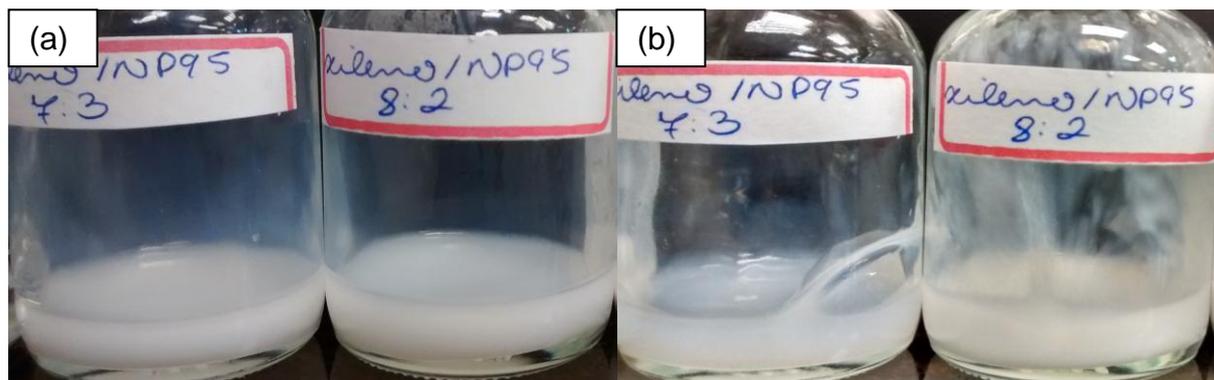
**Figura 25:** Fotos obtidas de cada região determinada no diagrama de fases para o sistema Xileno/NP95: (a) Microemulsão líquida (b) Microemulsão viscosa.



Fonte: Elaborado pelo autor

A Figura 26 mostra as macroemulsões obtidas e, diferentemente das microemulsões, as macroemulsões caracterizam-se por serem opacas. As propriedades de fluidez foram avaliadas da mesma forma que para as microemulsões, identificando-as como fluidas ou viscosas.

**Figura 26:** Fotos obtidas de cada região determinada no diagrama de fases para o sistema Xileno/NP95: (a) Macroemulsão líquida (b) Macroemulsão viscosa



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.1.3.1 Diagramas de fases ternários: tensoativo não iônico-xileno-água

A Figura 27 apresenta os diagramas obtidos contendo o xileno como fase oleosa com os tensoativos L70, L90, NP80 e NP95. É possível observar as limitações das regiões na presença de cada tensoativo e as regiões de microemulsões, que foram bem próximas na presença dos quatro tensoativos.

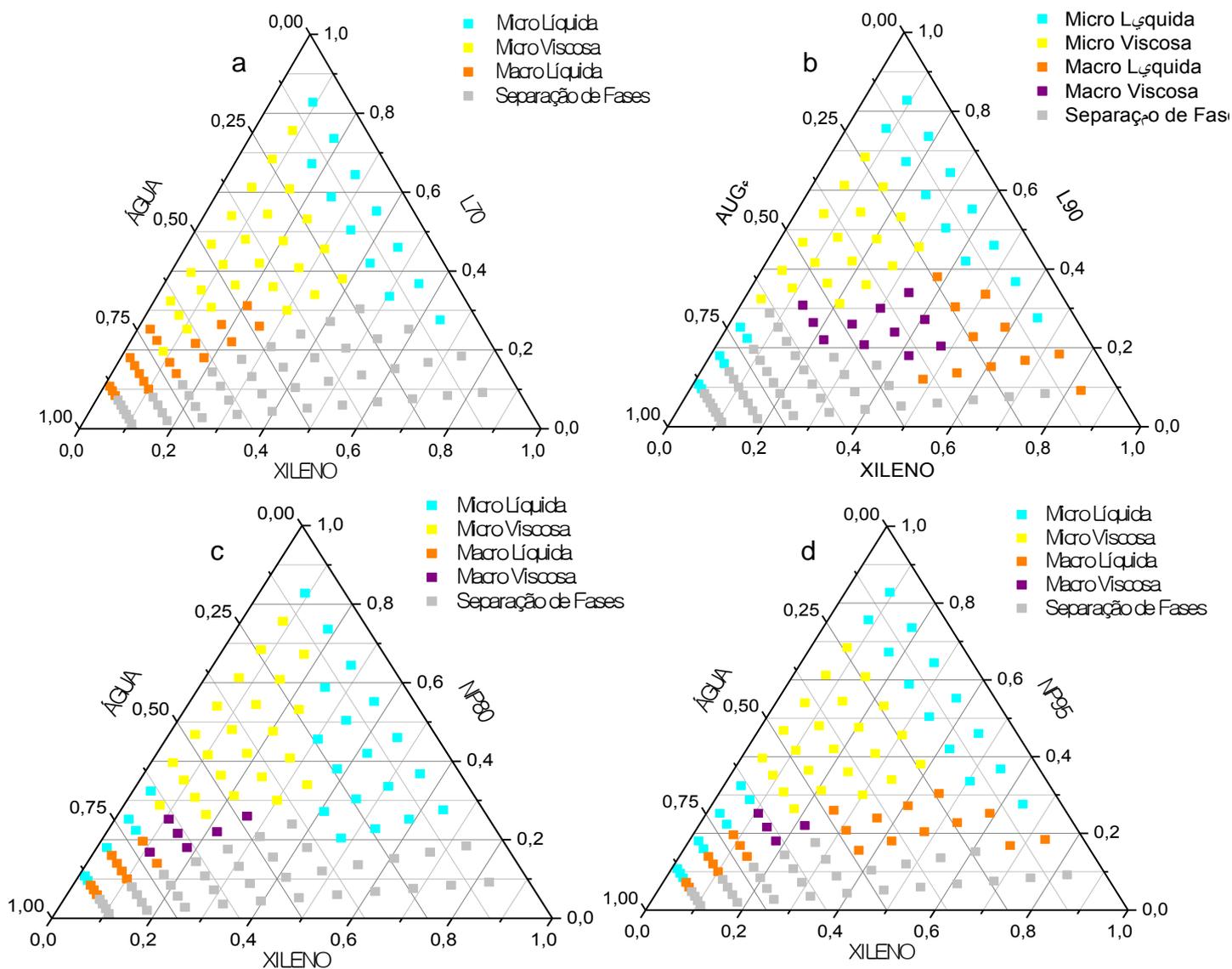
Duas regiões de microemulsões líquidas, caracterizadas pela cor azul no gráfico, foram observadas. Para a primeira região, os sistemas apresentavam baixa concentração de água (menor do que 25%, para os sistemas contendo os tensoativos L70, L90 e NP95, e menor do que 40%, para os sistemas contendo o tensoativo NP80). De acordo com (NAJJAR, 2012- Figura 28), nesta região encontram-se sistemas com excesso de tensoativo e microemulsões do tipo A/O.

Uma segunda região de microemulsões líquidas (NAJJAR, 2012 – Figura 28) foi observada para os sistemas que apresentavam baixos teores de xileno (<10%) e teores de água acima de 60%, exceto para o diagrama contendo o tensoativo L70, que não apresentou esta segunda região. Nesta região encontram-se sistemas de microemulsões do tipo O/A.

Supõe-se que o comportamento do tensoativo L70 pode ser atribuído a dois aspectos: a redução da tensão interfacial água/fase oleosa das emulsões

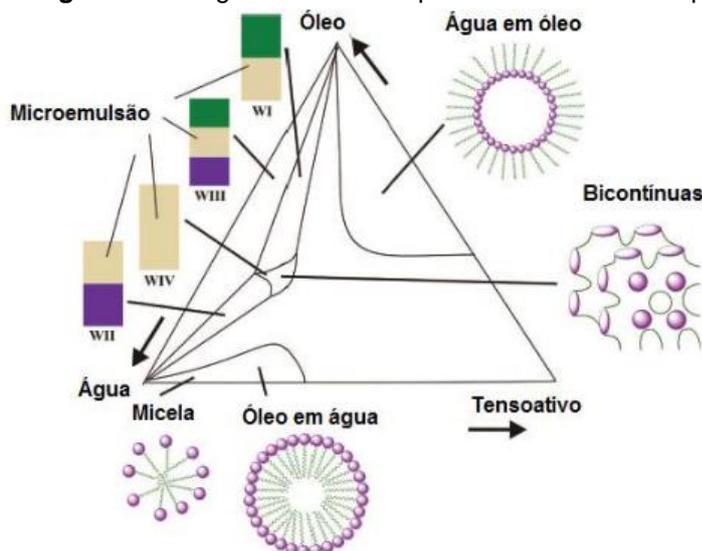
não ter sido suficiente para a formação de microemulsão O/A ou o tamanho da cadeia de óxido de etileno presente neste tensoativo não ter sido suficiente para manter a microemulsão estável, tendo sido produzidas assim macroemulsões O/A.

**Figura 27.** Diagrama de fases ternário para os sistemas constituídos com o xileno como fase oleosa e os tensoativos: a) L70; b) L90; c) NP80 e d) NP9



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 28** . Diagrama ternário hipotético mostrando esquematicamente uma microemulsão



Fonte: Adaptado de NAJJAR, 2012.

A Tabela 7 apresenta a faixa dos teores de cada componente necessária para a obtenção das microemulsões O/A líquidas, as quais são as de interesse para a avaliação neste trabalho.

**Tabela 7.** Faixa de teores dos componentes para a obtenção das microemulsões líquidas à base de xileno

Tensoativo	Teor de água (%)	Teor de tensoativo (%)	Teor de óleo (%)
<b>L70</b>	-	-	-
<b>L90</b>	72 – 88	10 – 30	1,2 – 9,2
<b>NP80</b>	64 – 88	9,6 – 32,4	1,2 – 5,6
<b>NP95</b>	64 – 88	8,4 – 32,4	1,2 – 5,6

Fonte: Elaborado pelo autor

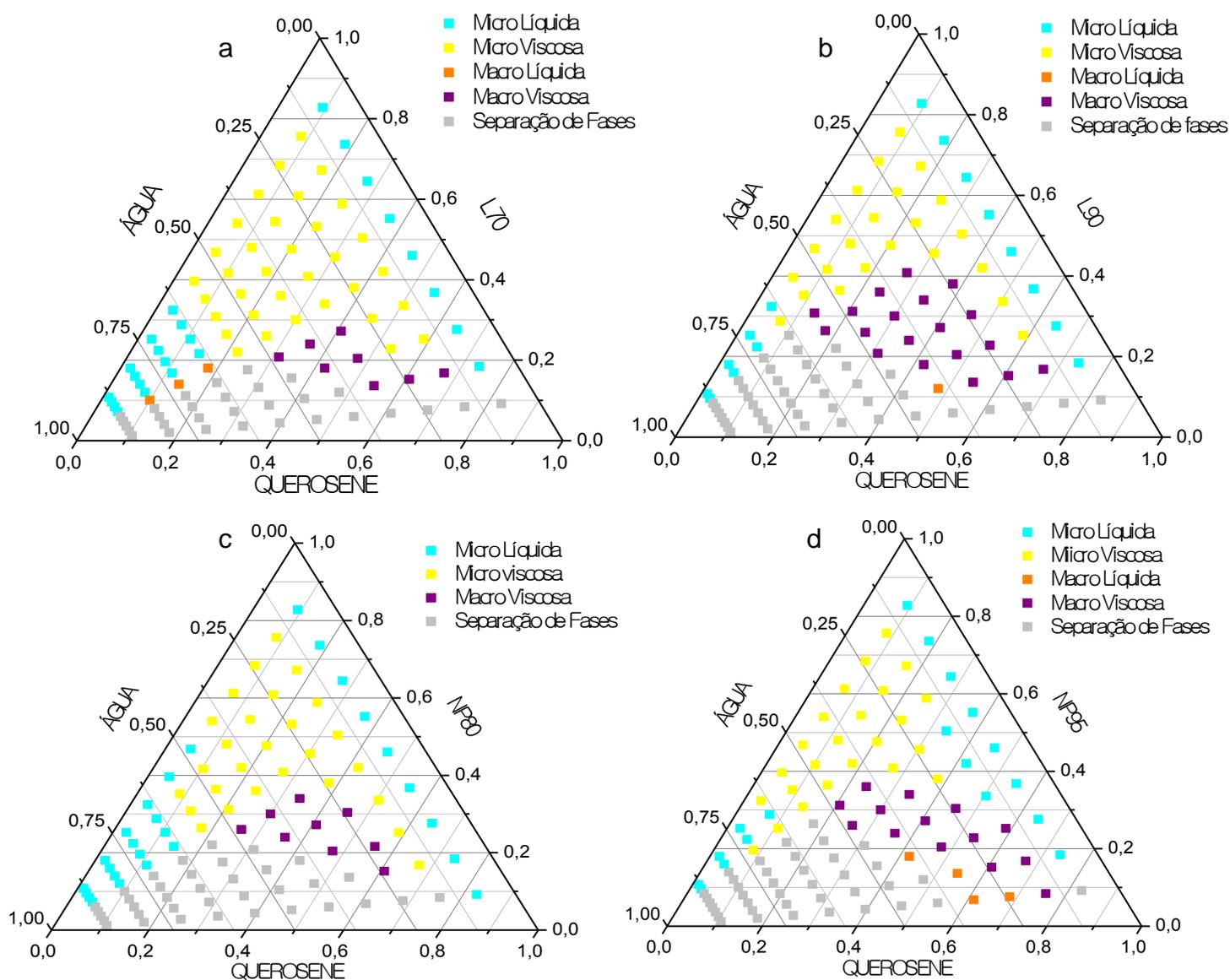
### 5.1.3.2 Diagramas de fases ternários: tensoativo não iônico-querosene-água

A Figura 29 apresenta os diagramas obtidos contendo o querosene como fase oleosa com os tensoativos L70, L90, NP80 e NP95. É possível observar as limitações das regiões na presença de cada tensoativo e as regiões de microemulsões, que foram próximas na presença dos quatro tensoativos.

Para estes diagramas também são observadas duas regiões de microemulsões líquidas. Para a primeira região, os sistemas apresentavam baixa concentração de água (menor do que 25%). Uma segunda região de microemulsões foi observada para todos os diagramas da Figura 29, que apresentavam teores de querosene menores do que 20% e teores de água

acima de 50%. A Tabela 8 apresenta a faixa dos teores de cada componente necessária para a obtenção das microemulsões líquidas, que eram as desejadas neste trabalho.

**Figura 29.** Diagrama de fases ternário para os sistemas constituídos com o querosene como fase oleosa e os tensoativos: a) L70; b) L90; c) NP80 e d) NP95



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 8.** Faixa de teores dos componentes para a obtenção das microemulsões líquidas à base de querosene

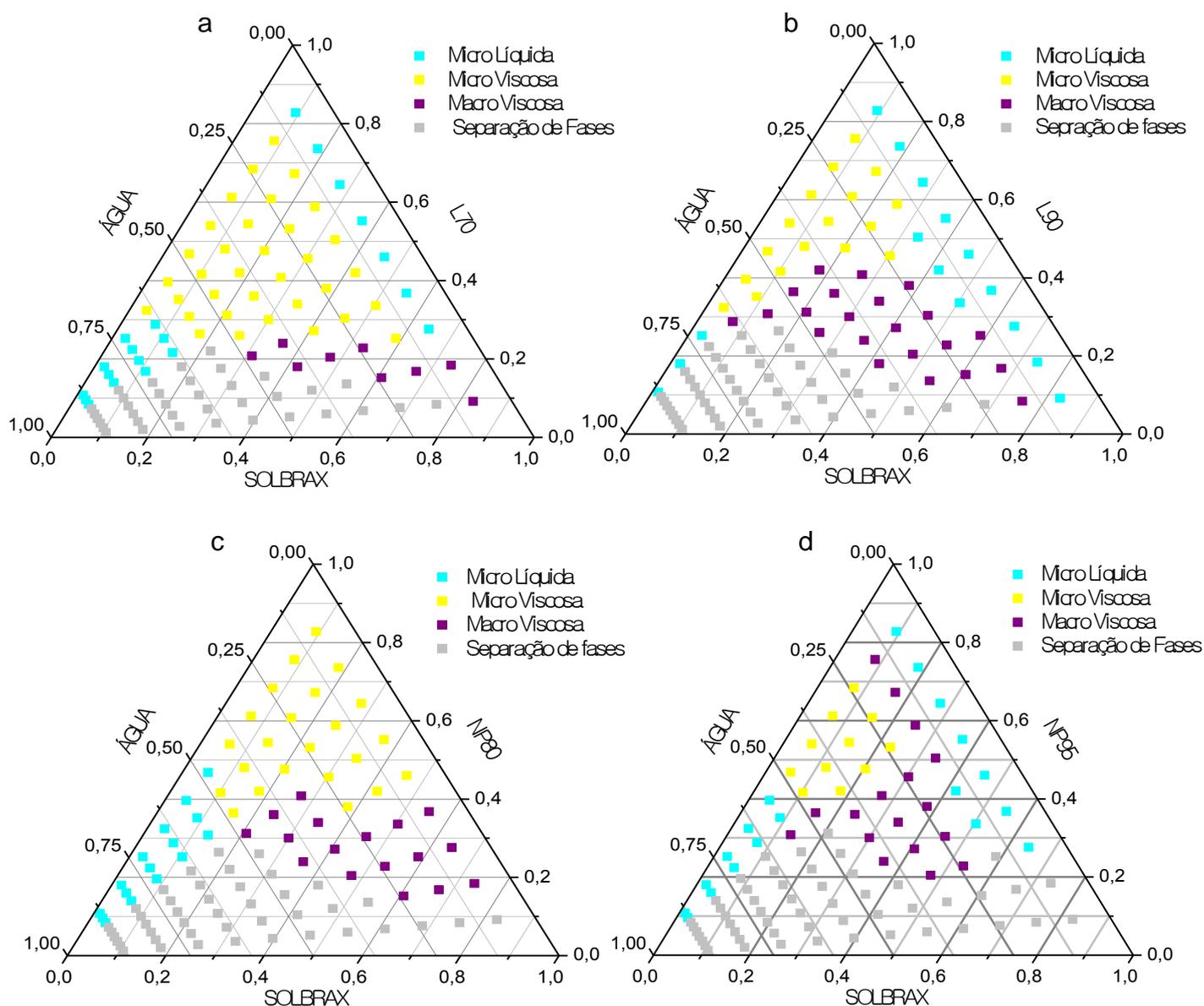
Tensoativo	Teor de água (%)	Teor de tensoativo (%)	Teor de óleo (%)
<b>L70</b>	64 - 88	7,2 - 32,4	1,2 - 14,4
<b>L90</b>	64 - 88	9,6 - 32,4	1,2 - 5,6
<b>NP80</b>	48 - 88	7,2 - 46,8	1,2 - 14,4
<b>NP95</b>	64 - 88	9,6 - 28,8	1,2 - 7,2

Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.1.3.3 Diagramas de fases ternários: tensoativo não-iônico-solbrax-água

A Figura 30 apresenta os diagramas obtidos contendo o solbrax como fase oleosa com os tensoativos L70, L90, NP80 e NP95. Para estes diagramas também são observadas duas regiões de microemulsões líquidas. Para a primeira região, os sistemas apresentavam baixa concentração de água (menor do que 25%, exceto para o tensoativo NP80). Uma segunda região de microemulsões foi observada para todos os diagramas da Figura 30, que apresentavam teores de solbrax menores do que 20% e teores de água acima de 50%.

**Figura 30.** Diagrama de fases ternário para os sistemas constituídos com o solbrax como fase oleosa e os tensoativos: a) L70; b) L90; c) NP80 e d) NP95



Fonte: Elaborado pelo autor

A Tabela 9 apresenta a faixa dos teores de cada componente necessária para a obtenção das microemulsões líquidas, que eram as desejadas neste trabalho.

**Tabela 9.** Faixa de teores dos componentes para a obtenção das microemulsões líquidas à base de solbrax

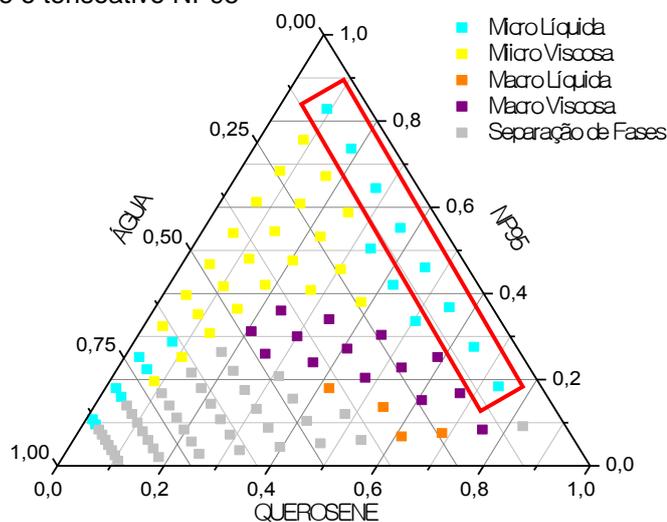
Tensoativo	Teor de água (%)	Teor de tensoativo (%)	Teor de óleo (%)
<b>L70</b>	64 – 88	8,4 – 28,8	1,2 – 14,4
<b>L90</b>	72 – 88	10,8 – 25,2	1,2 – 2,8
<b>NP80</b>	48 – 88	8,4 – 46,8	1,2 – 13,2
<b>NP95</b>	56 – 88	9,6 – 39,6	1,2 – 8,8

Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.1.4. Caracterização quanto ao tipo de microemulsão formada

Tendo em vista que uma das regiões de microemulsão (marcada na Figura 31) apresenta alta concentração de tensoativo e, em alguns casos, teores de água e óleo próximos, foi realizado um teste de solubilidade para ajudar na identificação do tipo de microemulsão que foi obtida nesta região. Para tanto, foi utilizado o sistema contendo o tensoativo não iônico NP95 e querosene. A Tabela 10 mostra a composição de cada microemulsão e a Figura 32 mostra a aparência de cada micro, sendo denominados como S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8 e S9 os sistemas de menor para maior concentração de tensoativo.

**Figura 31.** Diagrama de fases ternário para o sistema constituído com querosene como fase oleosa e o tensoativo NP95



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 10.** Composição das microemulsões

Componentes	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9
Óleo (%)	73,6	64,4	55,2	46	36,8	27,6	18,4	9,2
Tensoativo (%)	18,4	27,6	36,8	46	55,2	64,4	73,6	82,8
Água (%)	8	8	8	8	8	8	8	8

Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 32.** Sistemas microemulsionados a base de tensoativo polimérico não-iônico NP95 e fase oleosa querosene.

Fonte: Elaborado pelo autor

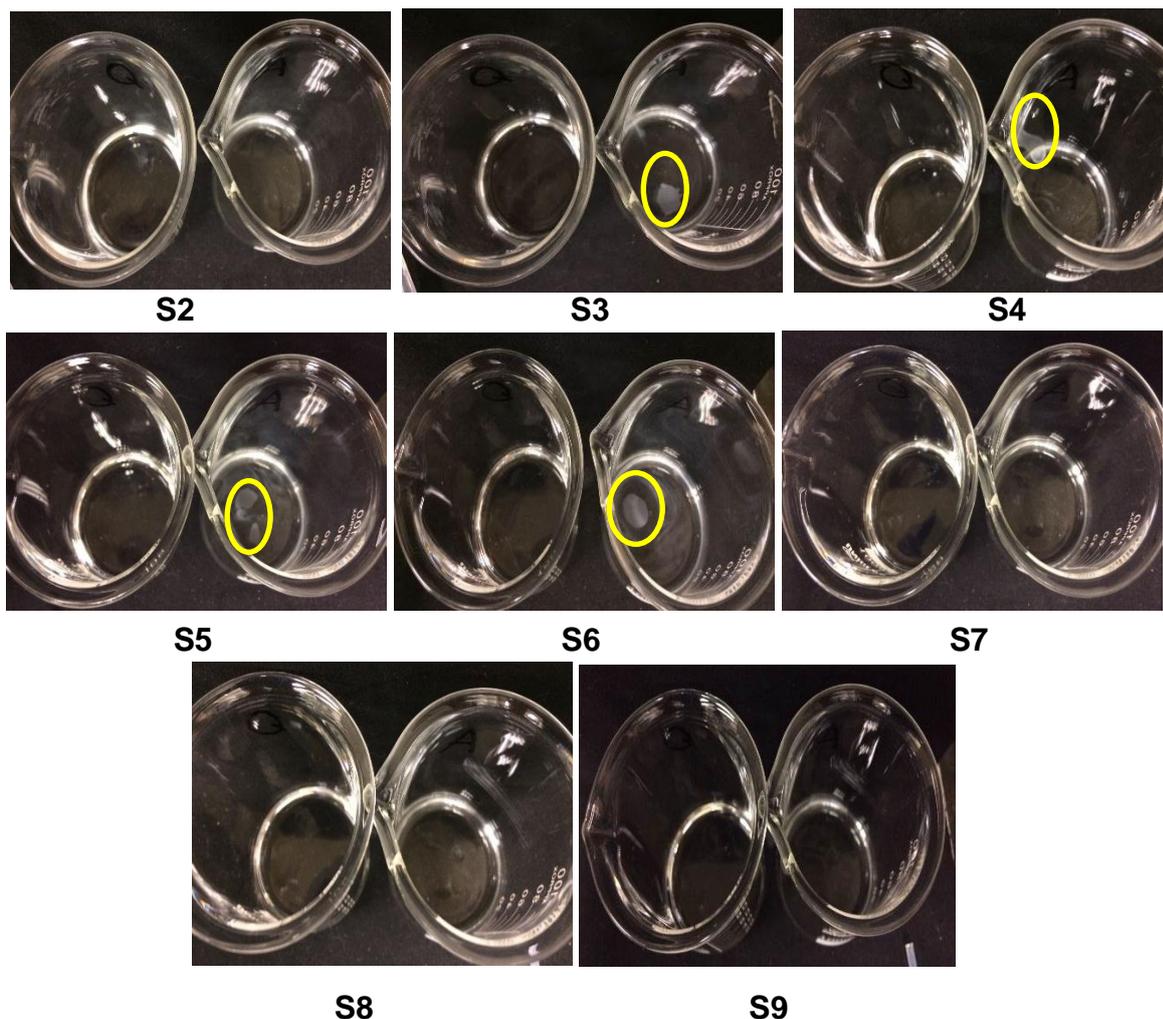
O teste de solubilidade, descrito na literatura por BECHER (1957), foi feito nos solventes água destilada e querosene e os resultados são mostrados na Figura 33. O primeiro bécher continha 10 mL de querosene e o segundo bécher continha 10mL de água deionizada.

O sistema S2, aparentemente pareceu solúvel tanto na água quanto no óleo. Provavelmente, o sistema constituído por uma maior concentração de óleo (73,6%), apresentava pouca quantidade de gotas e mais micelas no meio, as quais eram solúveis em água também.

Para os sistemas S3, S4, S5 e S6 foi possível identificar que as emulsões formadas seriam de água-em-óleo (sendo estas imiscíveis na fase água e miscíveis na fase óleos). Isso já era esperado para estes sistemas, devido à alta concentração de querosene nos sistemas. Já para os outros sistemas (S7, S8 e S9) foi observado solubilidade em ambas as fases, isso pode ser justificado pelo fato de que a emulsão formada pode ser uma emulsão múltipla ou um sistema micelar que com o excesso de tensoativo pode ser solúvel nas duas fases.

Estes testes não foram realizados para a outra região do diagrama de fases atribuída à formação de microemulsões O/A, tendo em vista às quantidades de óleo, tensoativo e água nesta região (Tabelas 7, 8 e 9) caracterizarem a formação destes sistemas, como também observado por NAJJAR, 2012.

**Figura 33.** Teste de solubilidade dos sistemas S2, S3, S4, S5, S6, S7, S8 e S9



Fonte: Elaborado pelo autor

#### 5.1.5. Caracterização e estabilidade das microemulsões O/A preparadas para serem avaliadas como redutores de viscosidade

Por meio dos diagramas de fases ternários, foi selecionada uma composição comum a todos os sistemas, selecionada na região atribuída à microemulsão O/A. Esta composição foi mostrada na Tabela 5 (item 4.3.1.4), sendo basicamente: 16% de tensoativo; 4% de fase oleosa e 80% de água destilada e deionizada. Para os sistemas compostos pelos tensoativos L70, NP80 e NP 95, as fases oleosas selecionadas foram os solventes Solbrax e Querosene. Para os sistemas compostos pelo tensoativo L90, as fases oleosas utilizadas foram Querosene e Xileno.

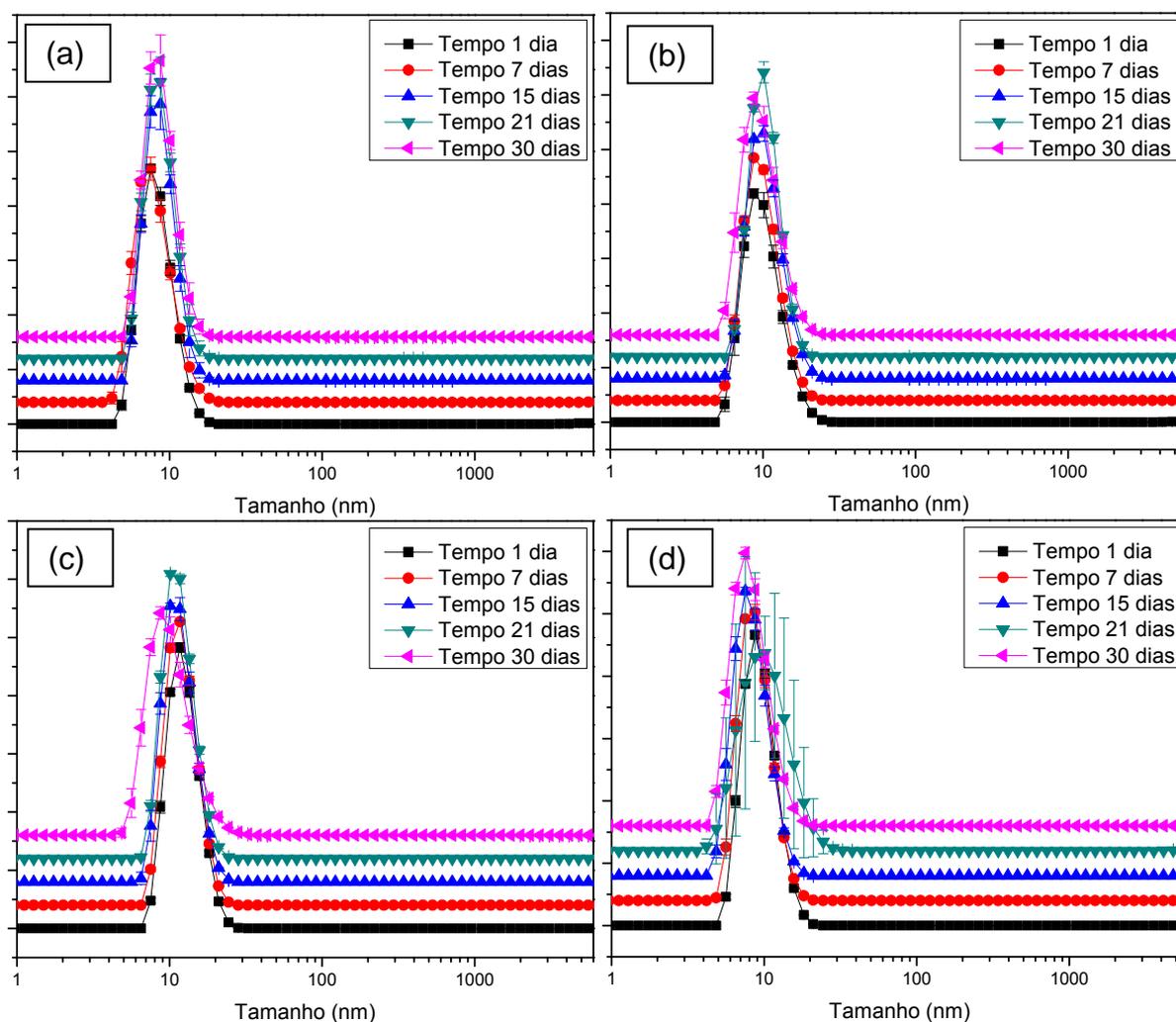
Assim, foram preparadas as microemulsões O/A e analisadas quanto à distribuição de tamanho de gotas e estabilidade, à temperatura ambiente.

As Figuras de 34 a 36 mostram as curvas de distribuição de tamanho das gotas dispersas nas microemulsões O/A em função do seu tempo de

preparo. Estes sistemas apresentaram estabilidade acima de 30 dias (tempo máximo em que as análises foram realizadas) com distribuição monomodal (com faixa única de tamanho de gotas), a qual foi independente do tempo de envelhecimento destes sistemas.

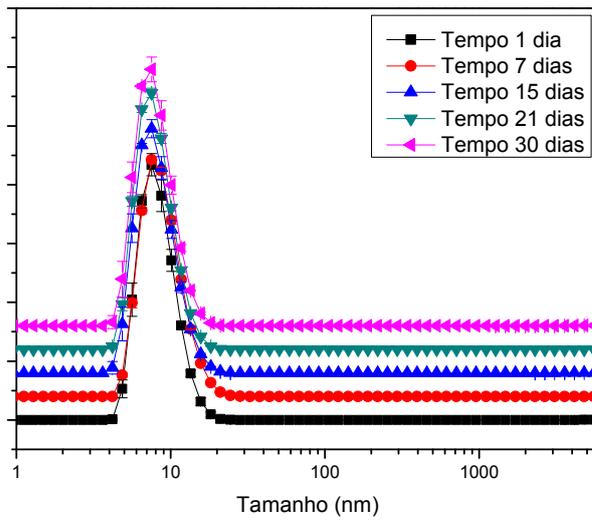
Também, foi observado que, com a mudança de tensoativo, ocorreu uma pequena variação na faixa de distribuição do tamanho de gotas, sendo compreendida entre de 4 – 30 nm, a qual compreende tamanhos de gotas característicos de microemulsões.

**Figura 34.** Distribuição do tamanho de gotas das microemulsões obtidas com 16% de tensoativo em querosene (a) L70/Querosene (b) L90/Querosene (c) NP80/Querosene e (d) NP95/Querosene.



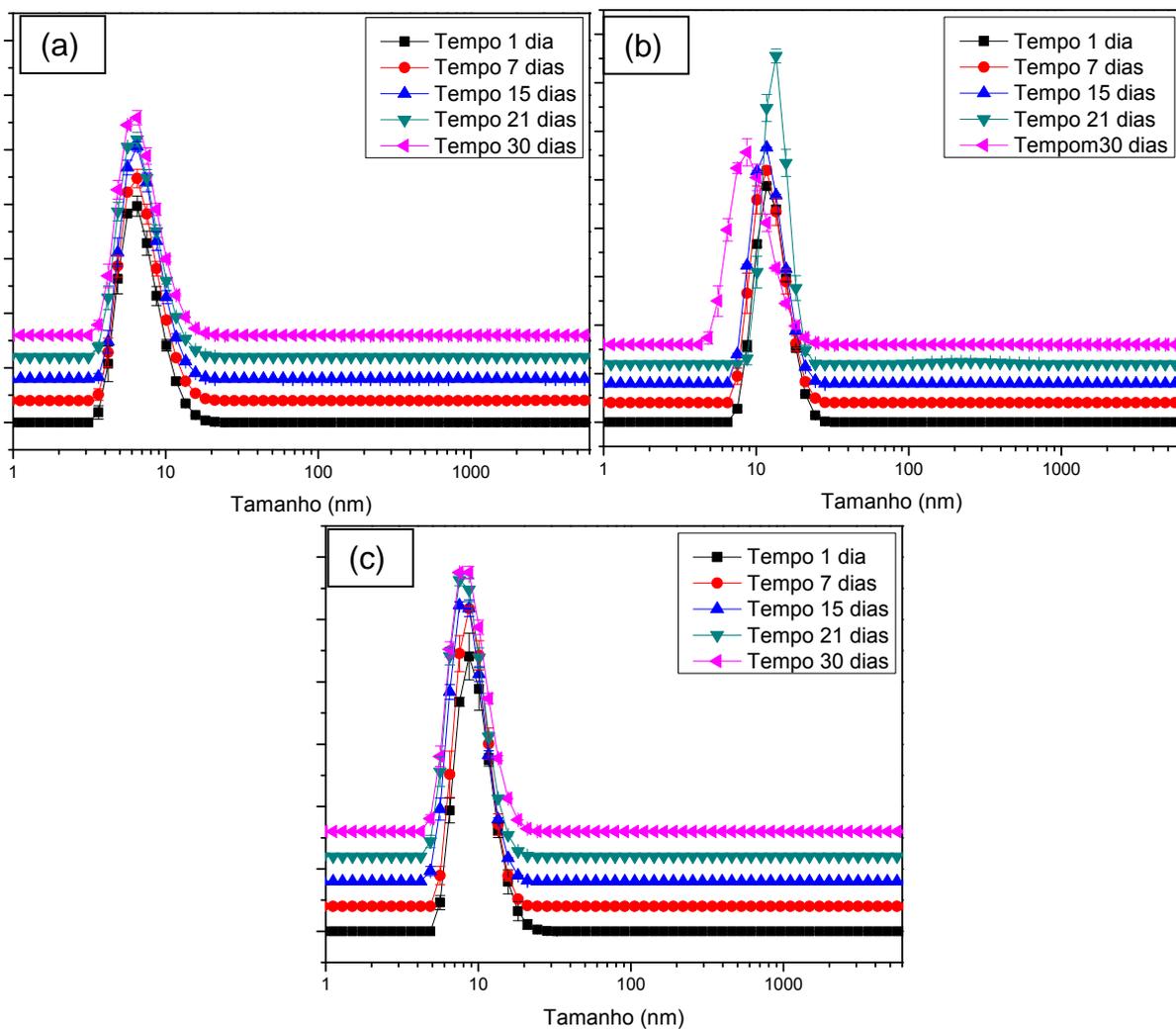
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 35.** Distribuição do tamanho de gotas das microemulsões obtidas com 16% de tensoativo L90 em xileno.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 36.** Distribuição do tamanho de gotas das microemulsões obtidas com 16% de tensoativo em solbrax (a) L70/Solbrax (b) NP80/Solbrax (c) NP95/Solbrax.



Fonte: Elaborado pelo autor

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E QUÍMICAS DA AMOSTRA DE PETRÓLEO

A Tabela 11 reúne as características físicas obtidas para a amostra de petróleo empregada na realização dos estudos experimentais desta Dissertação.

A característica da amostra de petróleo mostra que o petróleo apresenta baixa densidade °API, sendo classificado como petróleo pesado, com grande tendência à formar emulsões água-em-óleo mais estáveis (Sjoblom et al., 2003).

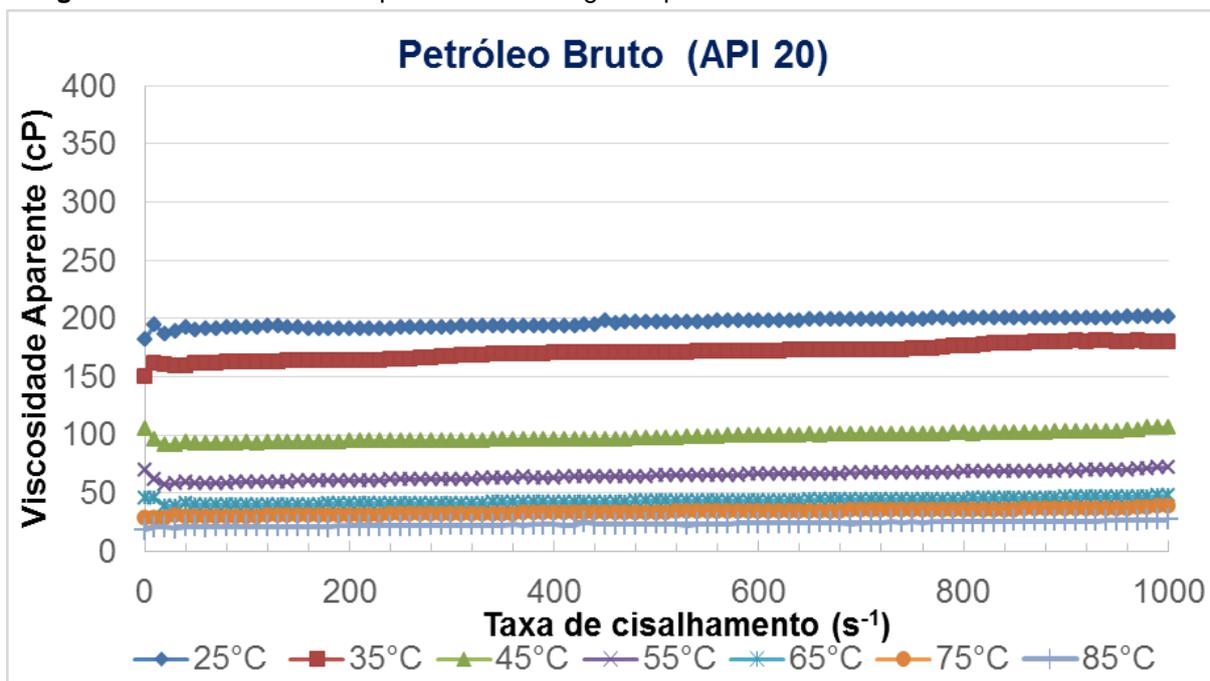
**Tabela 11.** Características físicas do petróleo

<b>Propriedades</b>	<b>Petróleo</b>
Teor de água (%m/m)	1,5
Densidade a 15,6°C	0,93 g/cm <sup>3</sup>
Densidade °API	20

Fonte: Elaborado pelo autor

O comportamento de fluxo do petróleo bruto foi investigado em uma ampla taxa de cisalhamento de 10 a 1000s<sup>-1</sup> e em diferentes temperaturas, variando de 25 a 85°C (Figura 37). Com a mudança da temperatura, observou-se que há uma diminuição da viscosidade do petróleo; a viscosidade diminui de 196 cP, a 25°C, para 64,6 cP, a 55°C, e para 23,5 cP, a 85°C. Este comportamento pode ser atribuído às frações pesadas do petróleo, tais como asfaltenos e resinas, não serem capazes de se aglomerar em altas temperaturas. Além disso, em altas temperaturas também pode ocorrer a quebra das ligações entre partículas sólidas, reduzindo assim a viscosidade (Hasan et al., 2010).

**Figura 37** : Influência da temperatura na reologia do petróleo bruto



Fonte: Elaborado pelo autor

### 5.3 PREPARO E CARACTERIZAÇÃO DAS EMULSÕES DE PETRÓLEO

Neste tópico, serão descritos os resultados obtidos para o preparo e caracterização das emulsões água/petróleo, quanto à quantificação do teor de água e determinação dos tamanhos das gotas de água dispersas.

#### 5.3.1 Preparo das emulsões sintéticas de petróleo

As emulsões sintéticas de água em óleo foram preparadas contendo como fase aquosa, água salina, constituída de 29940 ppm de sais, como descrito no item 4.3.2.2. Inicialmente, tentou-se produzir emulsões com teores de água variando-se de 10 – 90% v/v, porém foi observado que para os sistemas acima de 80% de água, não era possível incorporar a água no petróleo utilizado neste trabalho.

### 5.3.2 Caracterização das emulsões de petróleo

#### - Teor de água das emulsões de petróleo

As emulsões de A/O preparadas foram avaliadas quanto ao teor de água incorporado na amostra de petróleo. A Tabela 12 mostra os teores de água obtidos no teste de Karl Fisher. Os resultados obtidos indicaram que a incorporação da água nas emulsões estava próxima à quantidade de água adicionada ao petróleo.

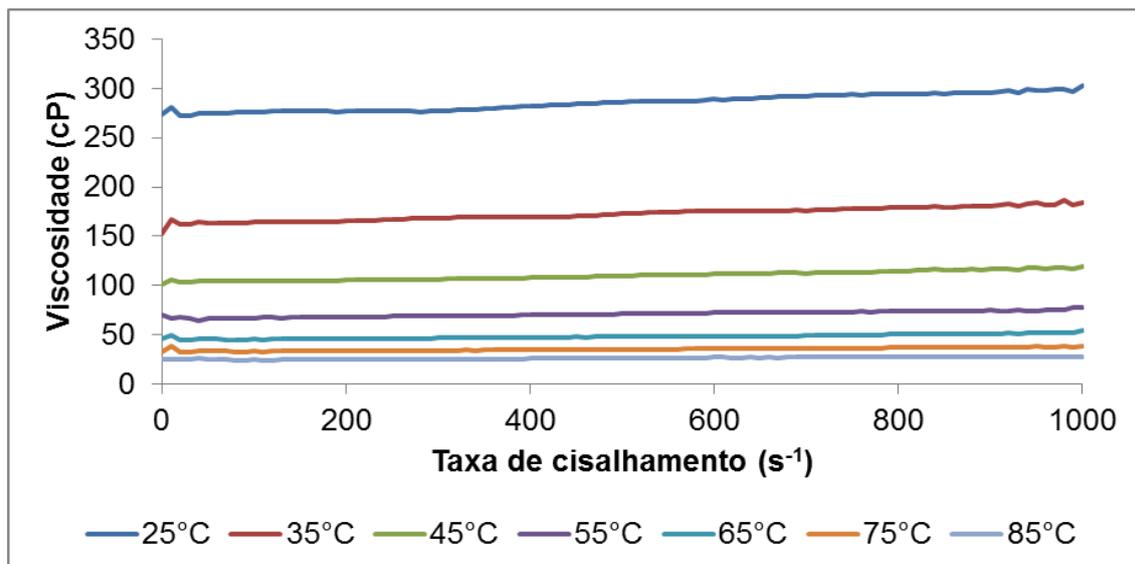
**Tabela 12-** Teor de água incorporado à emulsão

<b>Proporções de Água salina (%)</b>	<b>Karl Fisher (%)</b>
<b>10</b>	13,0
<b>20</b>	22,0
<b>30</b>	34,2
<b>40</b>	40,6
<b>50</b>	50,2
<b>60</b>	63,2
<b>70</b>	73,6
<b>80</b>	Separação de Fases

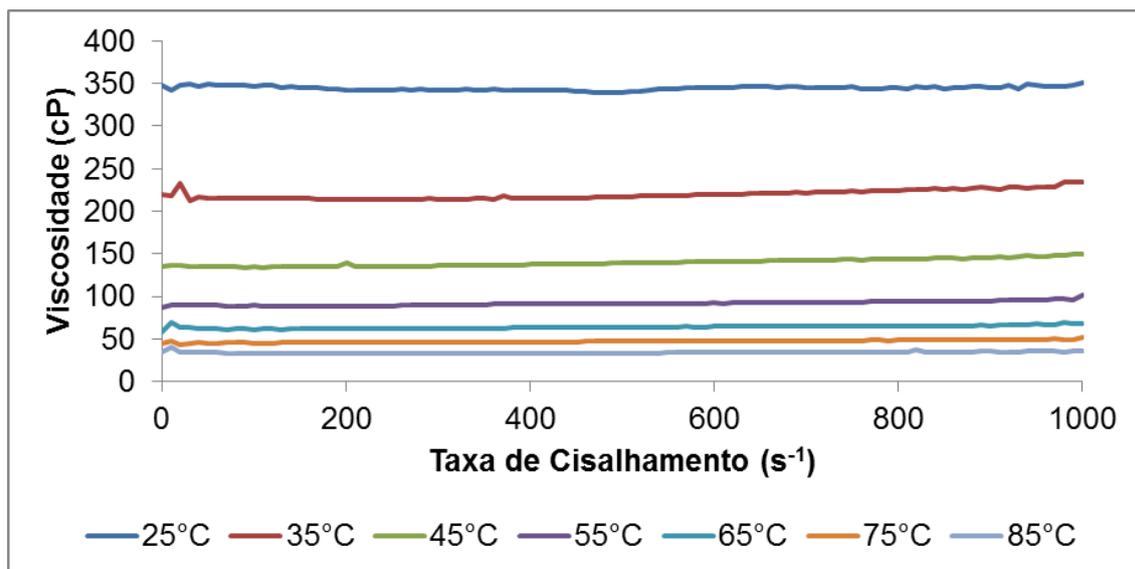
Fonte: Elaborado pelo autor

#### - Viscosidade das emulsões água/petróleo

Após o preparo das emulsões, e com os teores de água confirmados pela análise de Karl Fisher, foi realizada a análise reológica dessas emulsões no Reômetro Hakke MARS II. Foram feitas rampas de taxa de cisalhamento de 0 – 1000 s<sup>-1</sup> para verificar a faixa de taxa de cisalhamento em que a emulsão apresentasse comportamento newtoniano, ou seja, que a viscosidade ficasse constante e independente da variação da taxa de cisalhamento e do tempo. Este teste foi feito para diferentes temperaturas, variando de 25 – 85°C, como mostrado nas Figuras 38 a 44.

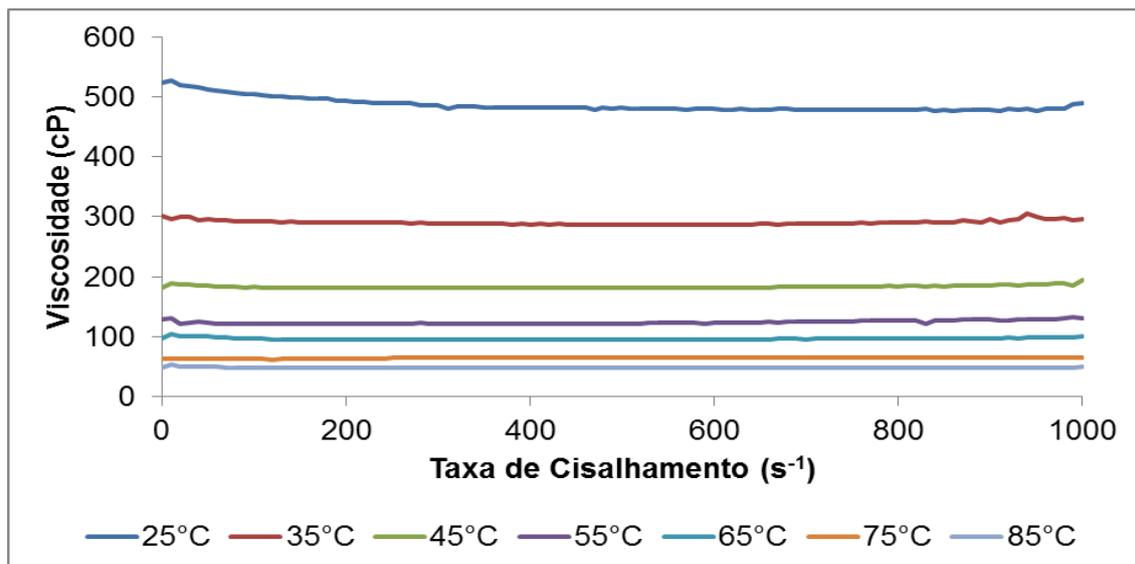
**Figura 38** : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 10% H<sub>2</sub>O

Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 39** : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 20% H<sub>2</sub>O

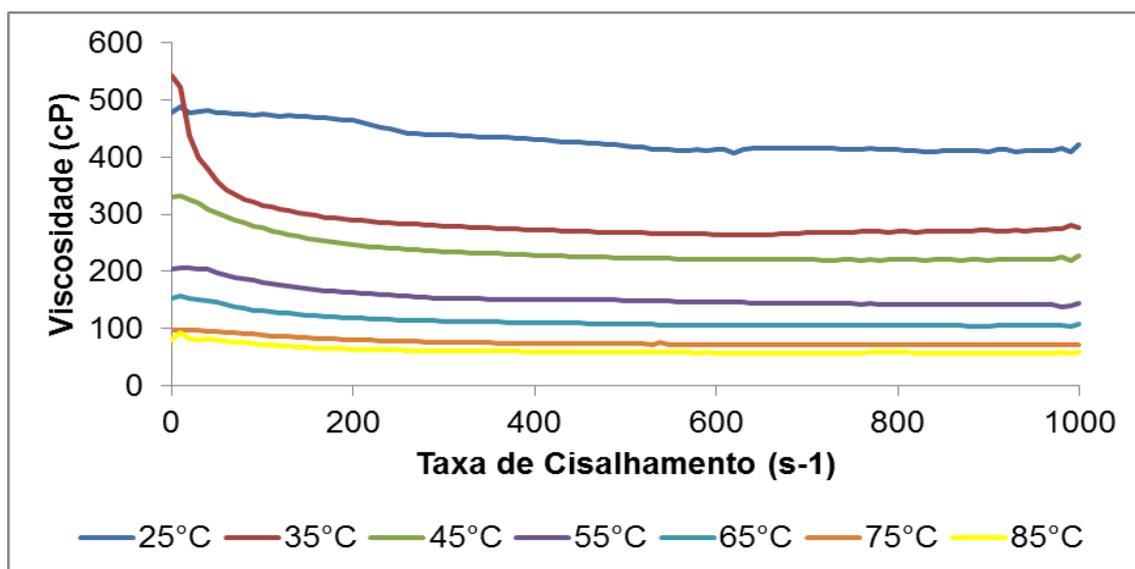
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 40** : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 30% H<sub>2</sub>O



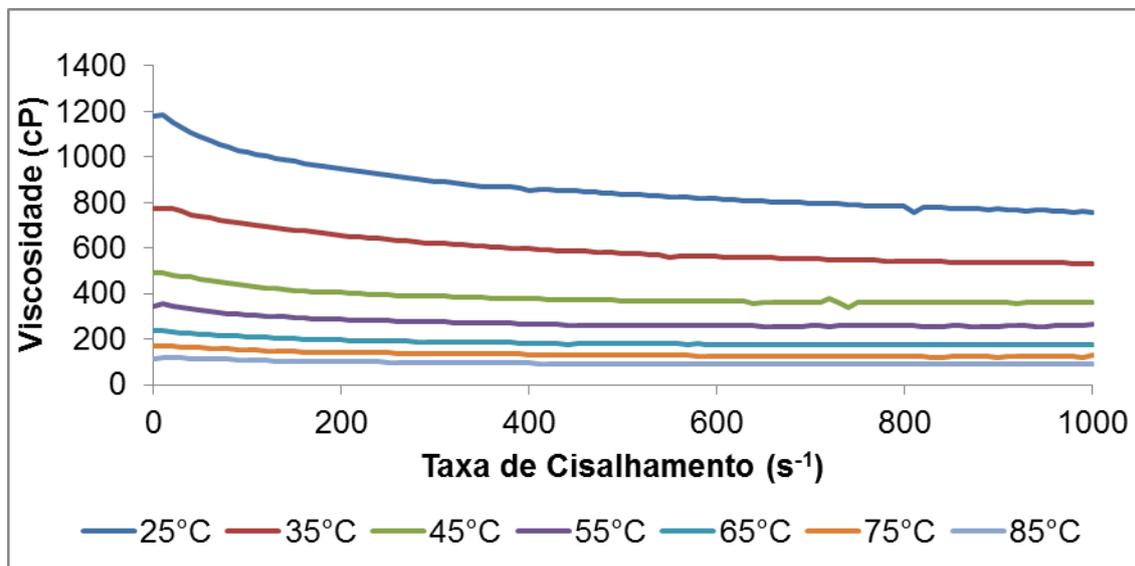
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 41** : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 40% H<sub>2</sub>O



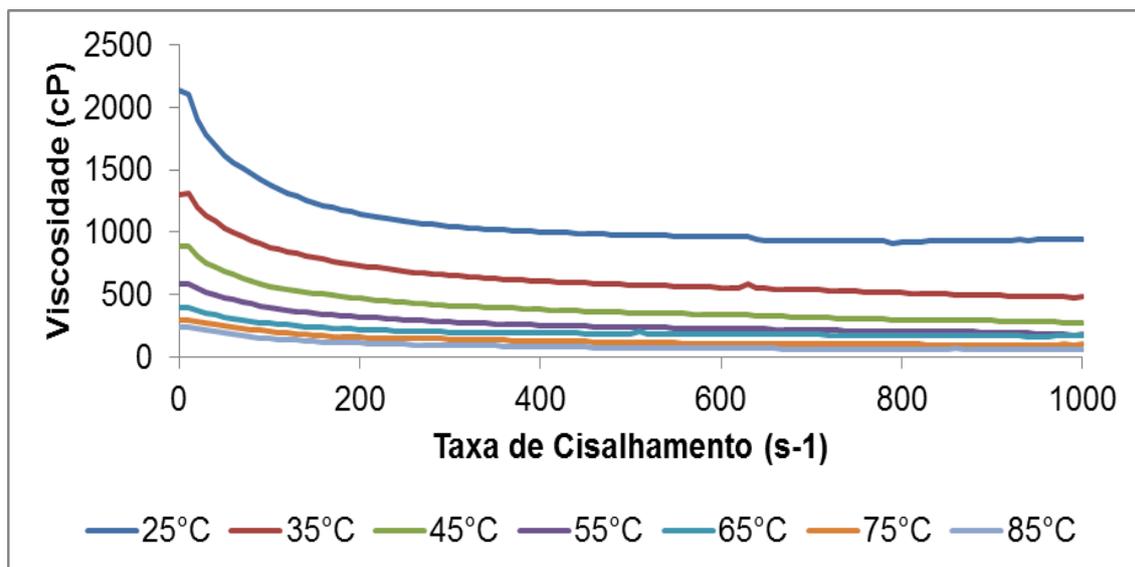
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 42** : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 50% H<sub>2</sub>O



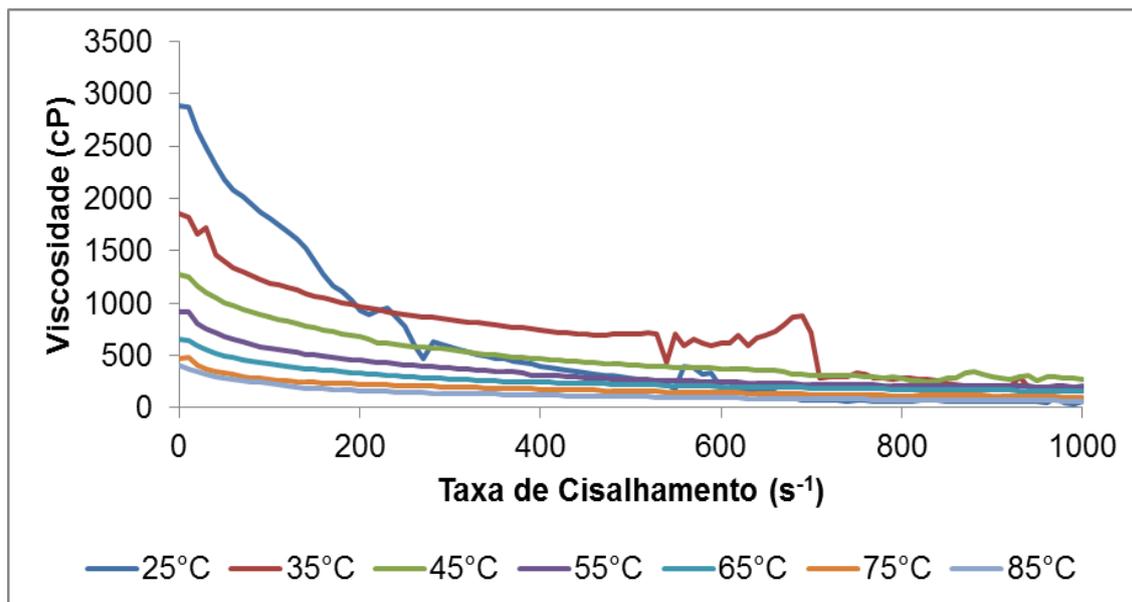
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 43** : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 60% H<sub>2</sub>O



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 44** : Influência da taxa de cisalhamento na reologia da emulsão 70% H<sub>2</sub>O



Fonte: Elaborado pelo autor

Para os sistemas contendo até de 30% de água (Figura 38 - 40) foi observado que, com a variação da taxa de cisalhamento, não houve mudança significativa na viscosidade do sistema e, durante toda a análise, a viscosidade se manteve praticamente constante. Porém, quando o teor de água foi aumentado nas emulsões, observou-se diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento, característico de comportamento reológico pseudoplástico. Foi visto também que, com a variação de temperatura, ocorreram mudanças significativas nas viscosidades da emulsão. Para as temperaturas mais baixas, as mudanças de viscosidade foram mais acentuadas; até 55°C observou-se grande diferença na viscosidade com o aumento da temperatura: de cerca de 280 cP, a 25 °C, para cerca de 55 cP, a 55°C, para o sistema com 10% de água (Figura 38).

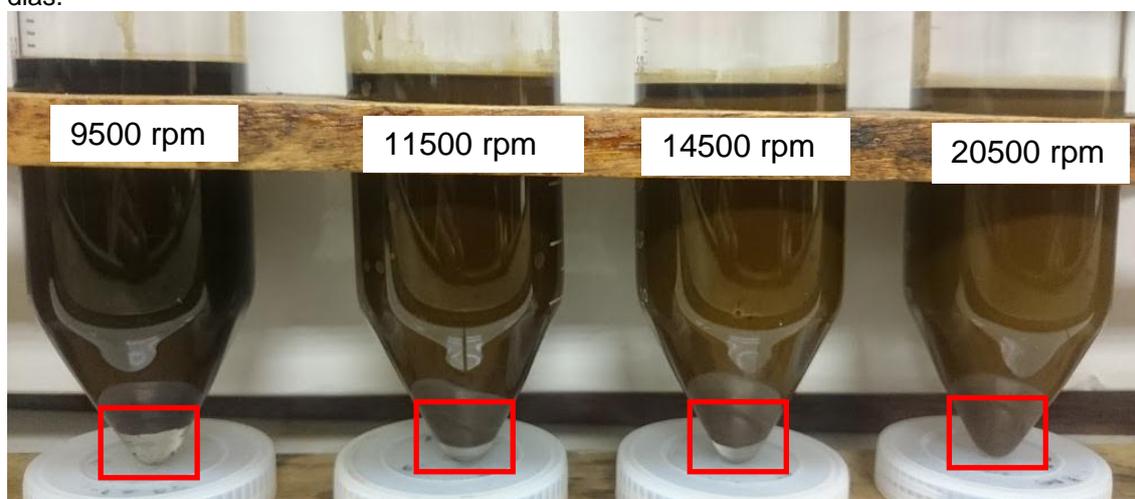
A partir desses resultados foi observado também que a emulsão com 70% de água não era estável (Figura 44), visto o comportamento das curvas obtidas, principalmente a mais baixas temperaturas. Logo, foi selecionada para utilizar durante o todo o trabalho, a emulsão contendo 60% de água salina, a qual foi a emulsão estável que apresentou o maior teor de água incorporada no petróleo. Ainda, a taxa de cisalhamento escolhida para os ensaios reológicos foi a de 300 s<sup>-1</sup>, em que a viscosidade se torna constante para todas as temperaturas analisadas.

### - Estabilidade da emulsão de petróleo

Para determinar as condições de preparo para a obtenção da emulsão contendo 60% de água estável, foi feito um teste variando-se a taxa de cisalhamento utilizada no equipamento dispersor Turrax T-10, para preparar as emulsões água/petróleo: 9500, 11500, 14500 e 20500 rpm, e essas emulsões foram observadas durante 15 dias.

Por meio destes testes, verificou-se que as emulsões se mantiveram estáveis durante todo o tempo, apenas liberando um pouco de água, que é considerada água livre no sistema, com um volume inferior a 1 mL. Sendo assim, a menor rotação (9500 rpm) e o tempo de 5min foram escolhidos para preparar as emulsões A/O utilizadas para a avaliação da eficiência das microemulsões O/A desenvolvidas nesta Dissertação. Esta escolha foi devida ao tamanho de gotas geradas nos sistemas, o qual provavelmente estaria sendo reduzido com o aumento do cisalhamento, o que geraria emulsões A/O mais estáveis, podendo não ser possível a observação da eficiência dos sistemas desenvolvidos nesta Dissertação. Esta maior estabilidade pode ser observada pelo menor volume de água livre obtida com o aumento da taxa de cisalhamento utilizada no preparo da emulsão A/O. A Figura 45 mostra a estabilidade das emulsões preparadas nas diferentes rotações.

**Figura 45.** Teste de estabilidade das emulsões de petróleo em diferentes rotações após 15 dias.



Fonte: Elaborado pelo autor

## 5.4 AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DAS MICROEMULSÕES O/A NA REDUÇÃO DA VISCOSIDADE DE EMULSÕES DE PETRÓLEO

A avaliação da eficiência dos sistemas preparados nesta Dissertação foi realizada por meio de ensaios reológicos da emulsão água/petróleo; medidas do tamanho das gotas dispersas de água na emulsão água/petróleo e medidas da tensão interfacial água/petróleo. Todos estes ensaios foram realizados em presença de diferentes sistemas, sendo todos adicionados a estas emulsões na concentração de 500 ppm:

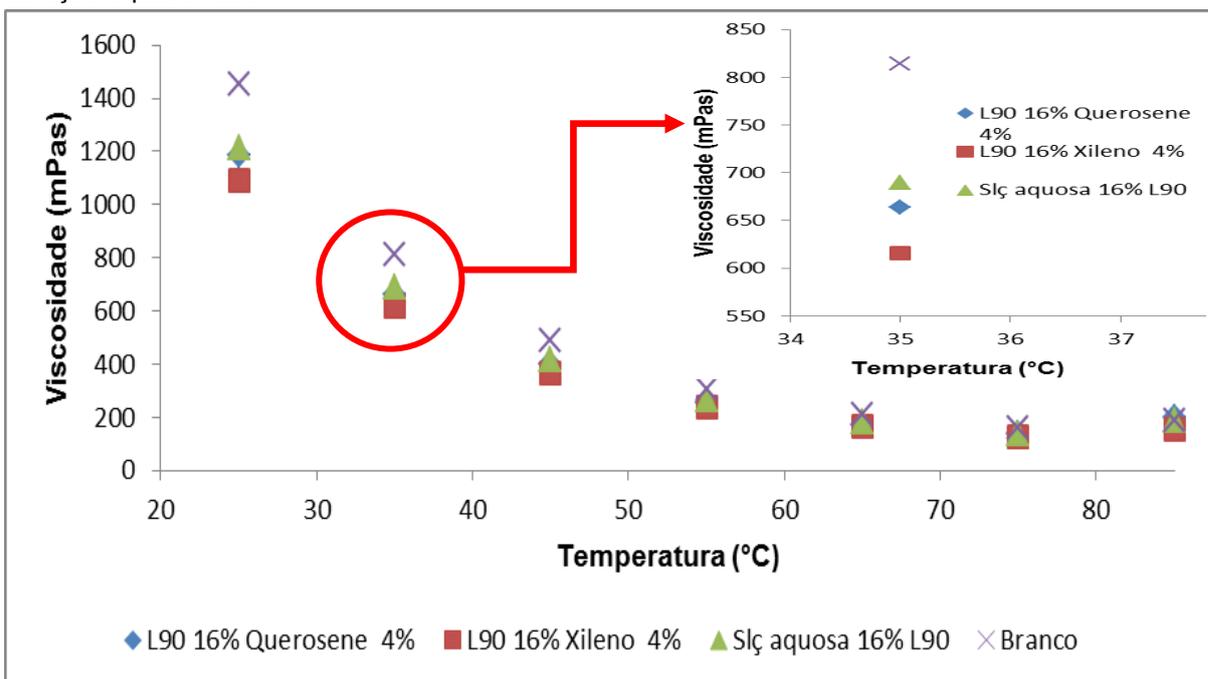
- soluções aquosas dos tensoativos (16%) utilizados no preparo das microemulsões O/A;
- microemulsões O/A compostas por: tensoativo L70 (16%), fases oleosas solbrax ou querosene (4%) e água (80%);
- microemulsões O/A compostas por: tensoativo NP80 (16%), fases oleosas solbrax ou querosene (4%) e água (80%);
- microemulsões O/A compostas por: tensoativo NP95 (16%), fases oleosas solbrax ou querosene (4%) e água (80%);
- microemulsões O/A compostas por: tensoativo L90 (16%), fases oleosas xileno ou querosene (4%) e água (80%).

### 5.4.1 Ensaios reológicos da emulsão de petróleo

As Figuras 46 a 49 mostram as análises reológicas realizadas e a Tabela 13 apresenta os resultados obtidos de redução de viscosidade das emulsões água/petróleo em presença dos diferentes sistemas. Para fins de comparação, os valores de viscosidade foram avaliados na temperatura de 35°C, devido ao fato que em mais altas temperaturas a variação de viscosidade observada não é tão significativa.

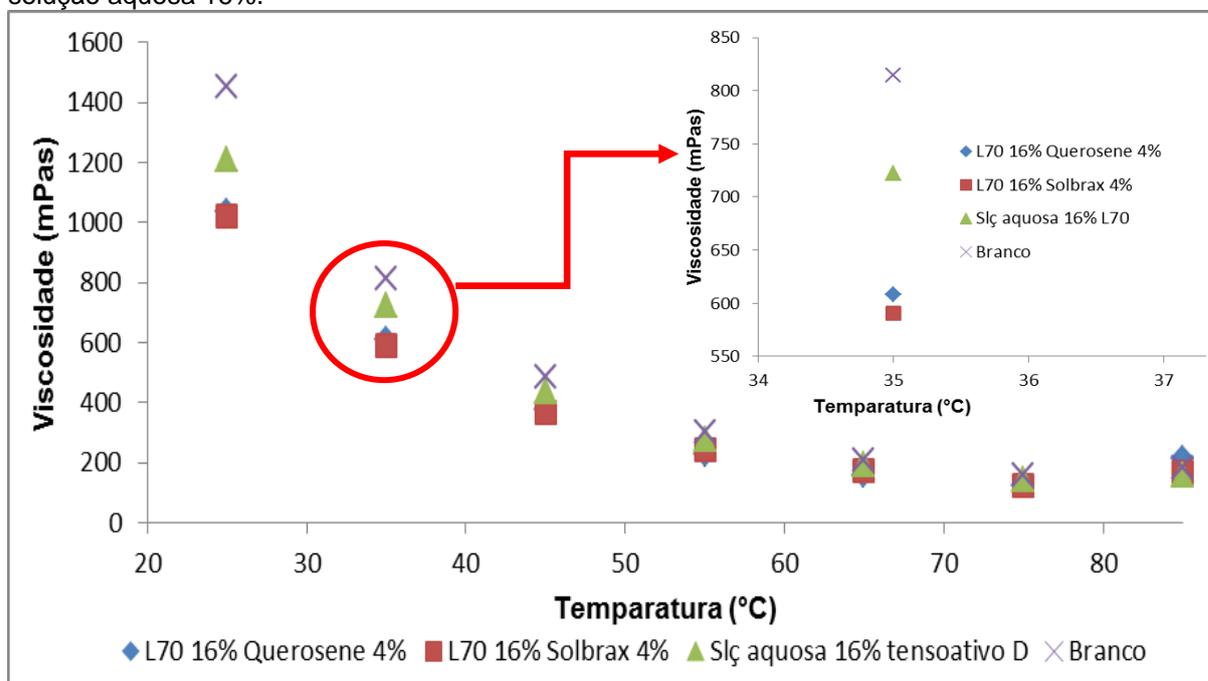
Como já mostrado anteriormente (Figura 12) o comportamento dos sistemas redutores de viscosidade é devido à sua migração para a interface óleo/água, em consequência à atividade interfacial dos tensoativos. Com isso, as gotículas de água dispersas aumentam de tamanho, devido à agregação destas moléculas, até o ponto de formação de água livre no sistema. Durante este processo, a viscosidade aparente é continuamente reduzida (ALLENSON; YEN; LANG, 2011).

**Figura 46:** Medidas de viscosidade em função da temperatura para as emulsões 60/40% água-óleo com as microemulsões contendo 16% de L90 nas fases oleosa querosene e xileno e solução aquosa 16%.



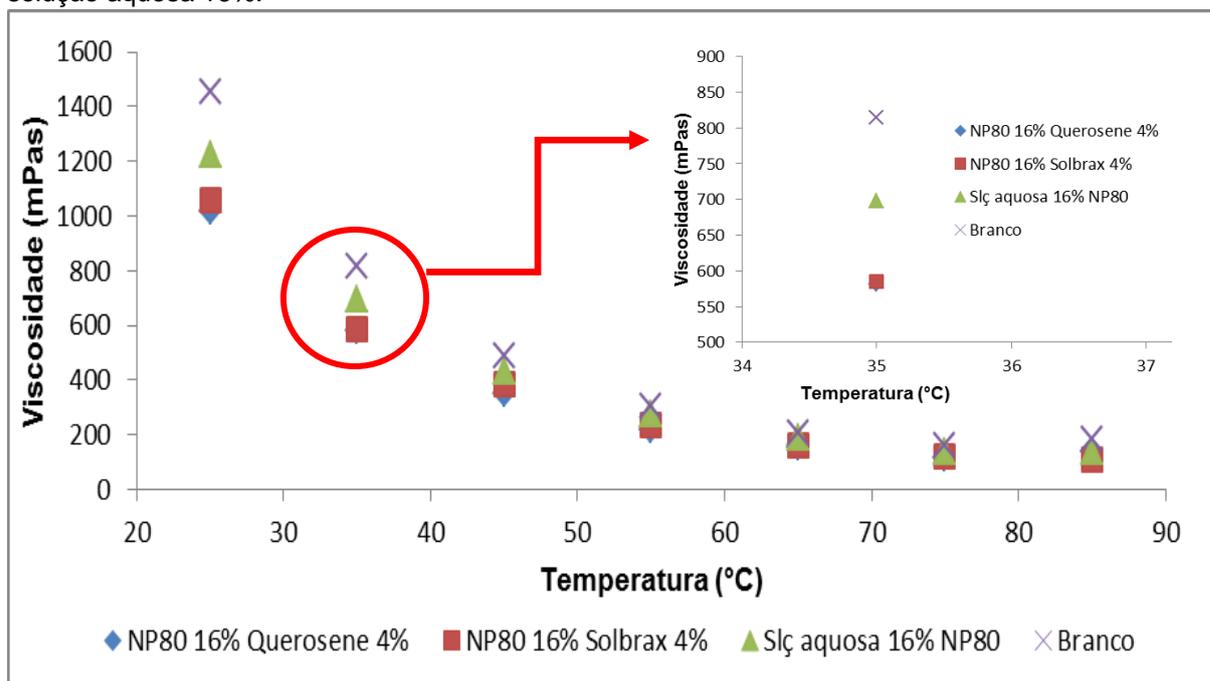
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 47:** Medidas de viscosidade em função da temperatura para as emulsões 60/40% água-óleo com as microemulsões contendo 16% de L70 nas fases oleosa solbrax e querosene e solução aquosa 16%.



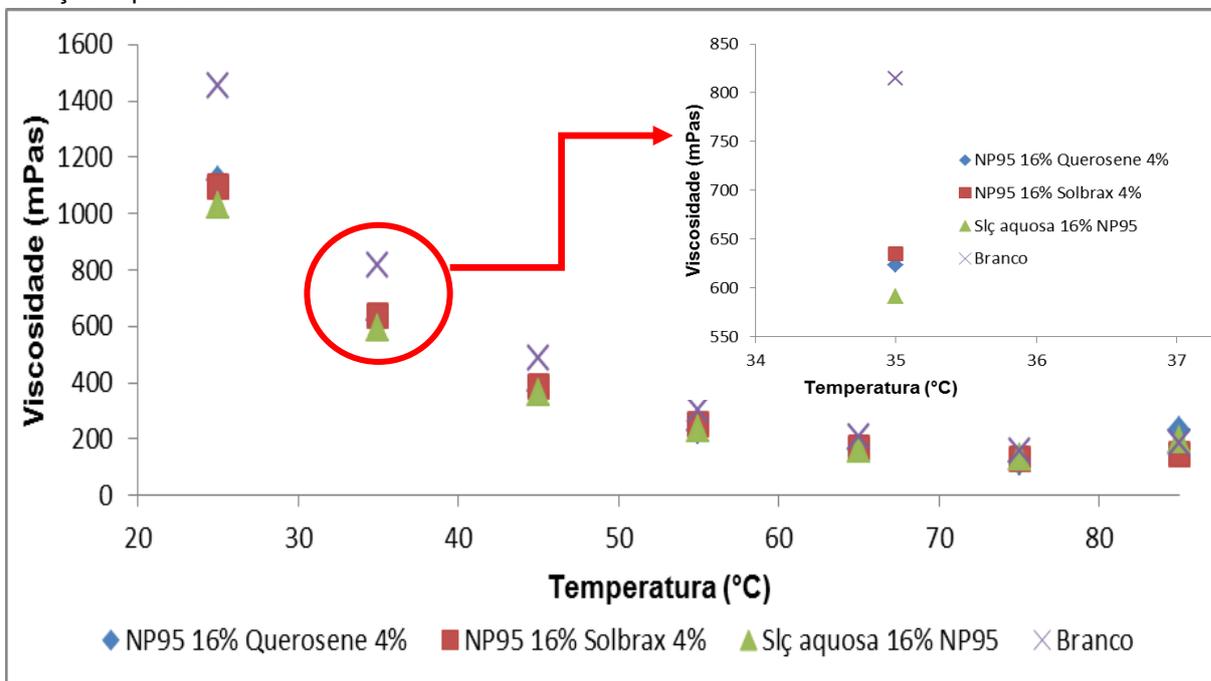
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 48:** Medidas de viscosidade em função da temperatura para as emulsões 60/40% água-óleo com as microemulsões contendo 16% de NP80 nas fases oleosa solbrax e querosene e solução aquosa 16%.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 49:** Medidas de viscosidade em função da temperatura para as emulsões 60/40% água-óleo com as microemulsões contendo 16% de NP95 nas fases oleosa solbrax e querosene e solução aquosa 16%.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 13.** Redução de viscosidade das emulsões água/petróleo

Sistemas	Redução de Viscosidade (%)
Solução Aquosa L70	11
Microemulsão Querosene L70 16%	26
Microemulsão Solbrax L70 16%	26
Solução Aquosa L90	15
Microemulsão Querosene L90 16%	18
Microemulsão Xileno L90 16%	24
Solução Aquosa NP80	14
Microemulsão Querosene NP80 16%	28
Microemulsão Solbrax NP80 16%	28
Solução Aquosa NP95	27
Microemulsão Querosene NP95 16%	22
Microemulsão Solbrax NP95 16%	22

Fonte: Elaborado pelo autor

A partir dos resultados obtidos pode-se observar que todos os sistemas avaliados apresentaram alguma eficiência na redução de viscosidade da emulsão de petróleo. Esse comportamento era esperado, tendo em vista terem sido escolhidos para a realização deste trabalho tensoativos solúveis em água, ou seja, com altos valores de HLB: L70, HLB = 12,1; L90, HLB = 13,4; NP80, HLB = 12,3 e NP95, HLB > 13,0 (como indicado pela caracterização deste tensoativo, o qual apresentou número de unidades de óxido de etileno em suas cadeias cerca de 37% maior do que aquela indicada pelo fabricante, alterando assim também seu valor de HLB para mais alto valor) (FAN, Y.; SIMON, S.; SJÖBLOM, J., 2009; AHMED, N. S.; NASSUR, A. M, 2001). Tensoativos mais polares normalmente apresentam migração mais rápida para interface água/óleo, apresentando boa eficiência na separação de fases de emulsões água/óleo.

Comparando-se inicialmente a eficiência das soluções aquosas dos tensoativos, observa-se que os sistemas preparados com os tensoativos L70, L90 e NP80 apresentaram valores semelhantes de redução da viscosidade da emulsão de petróleo, variando de 11 a 15%. Este resultado era esperado, tendo em vista os valores de HLB destes tensoativos terem sido muito

próximos. Por outro lado, em presença da solução aquosa do tensoativo NP95 foi observada redução na viscosidade da emulsão água/petróleo maior: 27%. Como já citado anteriormente, este tensoativo apresenta o mais alto valor de HLB e, sendo o mais polar, estaria acarretando na melhor atividade na interface água/petróleo.

Pode ser observado ainda que os sistemas microemulsionados foram capazes de reduzir mais a viscosidade da emulsão de petróleo do que as próprias soluções de tensoativo, a exceção novamente para os sistemas preparados à base do tensoativo NP95. Estes resultados indicam que as fases oleosas estariam influenciando/facilitando a migração das moléculas dos tensoativos presentes nas microemulsões para interface água/óleo, resultando, conseqüentemente, na maior redução da viscosidade da emulsão de petróleo. No caso do tensoativo NP95 a presença das fases oleosas parece não ter causado variação significativa em sua eficiência, sendo observada até mesmo uma pequena diminuição na redução da viscosidade da emulsão de petróleo. Neste caso, o alto valor de HLB deste tensoativo já parece causar uma boa eficiência como redutor de viscosidade.

Os melhores resultados para os sistemas microemulsionados foram obtidos em presença das microemulsões constituídas pelos tensoativos L70 e NP80, os quais apresentaram os menores valores de HLB, e fases oleosas querosene e solbrax.

Pode ser ainda ressaltado que as fases oleosas querosene e solbrax, por terem valores de HLB semelhantes (9 e 9,5, respectivamente), propiciaram a redução dos valores de viscosidade semelhantes, quando analisadas as microemulsões preparadas com o mesmo tensoativo. Já a fase oleosa xileno, por ter o maior valor de HLB (11), propiciou a maior redução na viscosidade da emulsão de petróleo, quando comparada à fase oleosa querosene, para os sistemas formados com o tensoativo L90.

#### **5.4.2 Distribuição do tamanho de gotas das emulsões de petróleo**

Emulsões água/óleo, contendo 60% de água salina, foram preparadas e analisadas para a determinação do tamanho médio  $D(0,5)$  das gotas de água, dispersas no petróleo, pelo equipamento Mastersizer. Todos os testes foram realizados em triplicata e foi feita a média destes valores para serem apresentados. A Tabela 14 apresenta os resultados obtidos do tamanho das

gotas das emulsões de petróleo em presença dos diferentes sistemas avaliados.

**Tabela 14.** Distribuição do tamanho de gotas das emulsões 60/40 v/v água em óleo.

Emulsão de petróleo	D (0,1)	D (0,5)	D (0,9)
	0,57 – 0,73	1,97 – 2,27	8,71 – 19,90

Tensoativo	Óleo	Tamanho de gotas ( $\mu\text{m}$ )					
		Solução de tensoativo			Microemulsão		
		D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)	D(0,1)	D(0,5)	D(0,9)
L70 16%	Q 4%	1,1 - 1,2	7,1 - 7,8	50,6 - 67,5	1,2 - 1,3	12,9 - 14,4	76,4 - 103,4
L70 16%	S 4%	1,1 - 1,2	7,1 - 7,8	50,6 - 67,5	1,1 - 1,2	8,2 - 9,7	56,3 - 65,7
L90 16%	Q 4%	1,1 - 1,2	6,0 - 6,8	41,0 - 59,1	1,1 - 1,2	8,7 - 10,3	67,9 - 81,7
L90 16%	X 4%	1,1 - 1,2	6,0 - 6,8	41,0 - 59,1	1,1 - 1,2	11,1 - 11,7	81,1 - 85,7
NP80 16%	Q 4%	1,0 - 1,1	5,4 - 6,0	44,4 - 60,3	1,0 - 1,1	6,0 - 6,8	55,1 - 71,7
NP80 16%	S 4%	1,0 - 1,1	5,3 - 5,8	40,9 - 50,7	1,0 - 1,1	6,0 - 6,8	55,1 - 71,7
NP95 16%	Q 4%	1,1 - 1,2	7,4 - 8,8	56,9 - 84,2	1,1 - 1,2	10,4 - 11,2	72,3 - 77,9
NP95 16%	S 4%	1,1 - 1,2	7,4 - 8,8	56,9 - 84,2	1,0 - 1,1	5,0 - 6,1	37,4 - 59,4

Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados mostram que tanto os sistemas microemulsionados como as soluções aquosas de tensoativos ocasionaram aumento no tamanho da gota da emulsão de petróleo. Esses resultados corroboram o que já foi explicado no item 5.4.1: com a adsorção dos tensoativos na interface água/petróleo, as gotículas de água dispersas aumentam de tamanho, devido à agregação destas moléculas. Pode ser ainda observado que ocorre um aumento mais significativo quando as microemulsões O/A são adicionadas às emulsões de petróleo, quando comparadas às soluções aquosas dos mesmos tensoativos presentes nestes sistemas. A exceção novamente é observada para os sistemas preparados com o tensoativo NP95, o qual é o tensoativo mais polar usado nesta Dissertação.

### 5.4.3 Avaliação das tensões interfaciais água/óleo

Os valores de tensão interfacial água/petróleo foram mensurados em função do tempo, a fim de correlacionar os valores obtidos com a eficiência das microemulsões O/A como EVR. Este estudo teve como objetivo observar a atuação das microemulsões no filme interfacial formado entre a salmoura e o petróleo, contendo ou não estes aditivos.

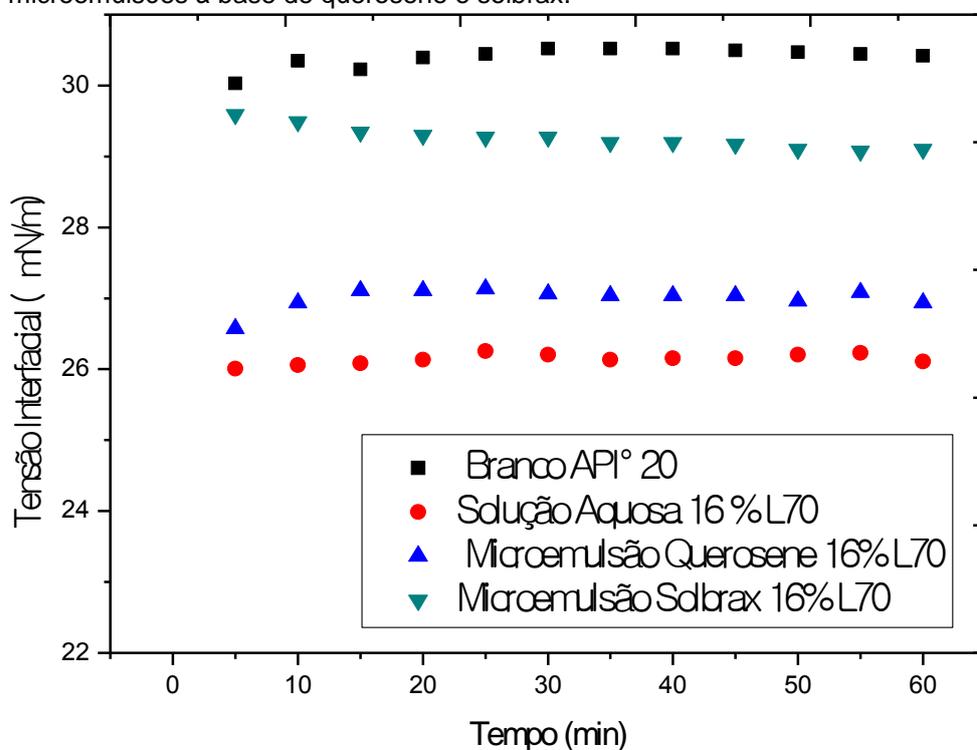
Os gráficos obtidos das medidas de tensão interfacial água salina/petróleo, em presença de todos os sistemas avaliados, são mostrados nas Figuras 50 a 53. A Tabela 15 mostra os valores de tensão interfacial água/petróleo obtidos.

Observa-se que a tensão interfacial água/petróleo é em torno de 30 mNm, a qual é reduzida quando são adicionados todos os sistemas avaliados nesta Dissertação (soluções aquosas dos tensoativos e microemulsões O/A).

Como esperado, os tensoativos presentes nas microemulsões e nas soluções aquosas mostraram tendência de migração e adsorção na interface água/petróleo e, como consequência, causando a redução da tensão interfacial do sistema.

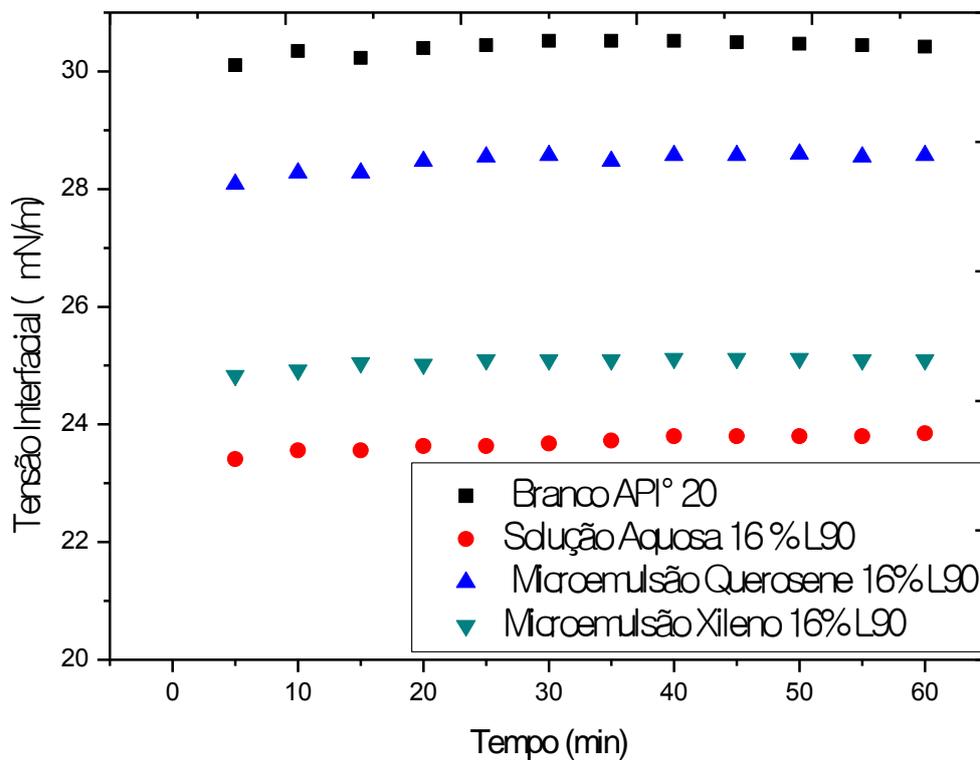
As microemulsões avaliadas apresentaram menor redução na tensão interfacial do que as soluções aquosas dos tensoativos, a exceção mais uma vez dos sistemas preparados com o tensoativo NP95, tendo sido observado comportamento contrário.

**Figura 50.** Medidas de tensão interfacial água salina /petróleo, em presença das microemulsões à base de querosene e solbrax.



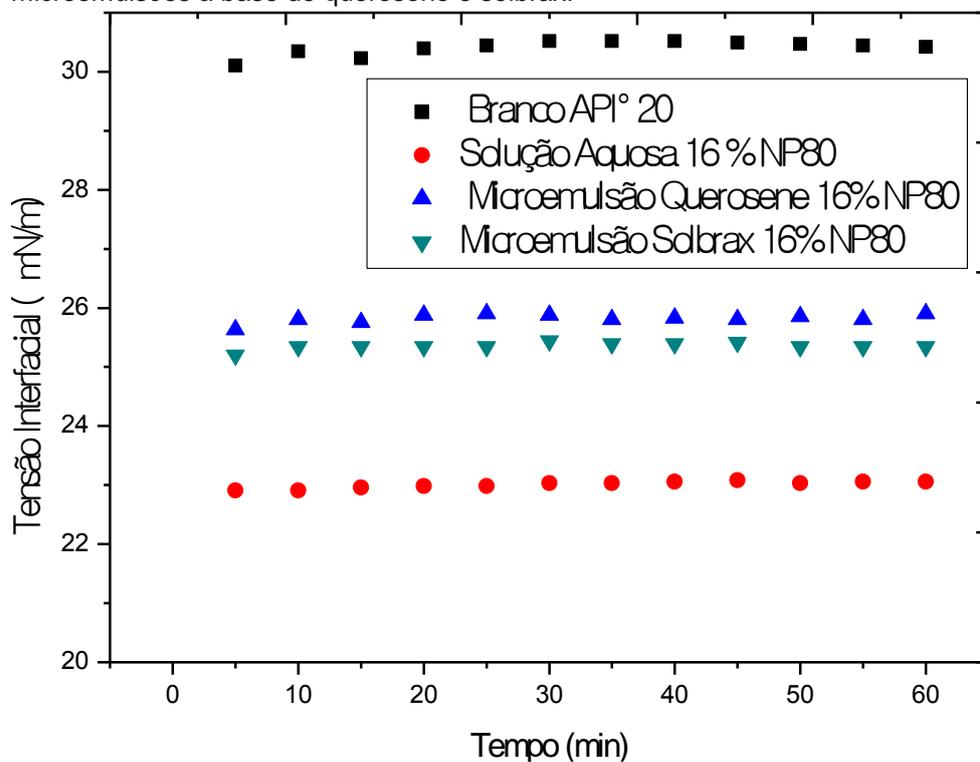
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 51.** Medidas de tensão interfacial água salina /petróleo, em presença das microemulsões à base de querosene e xileno.



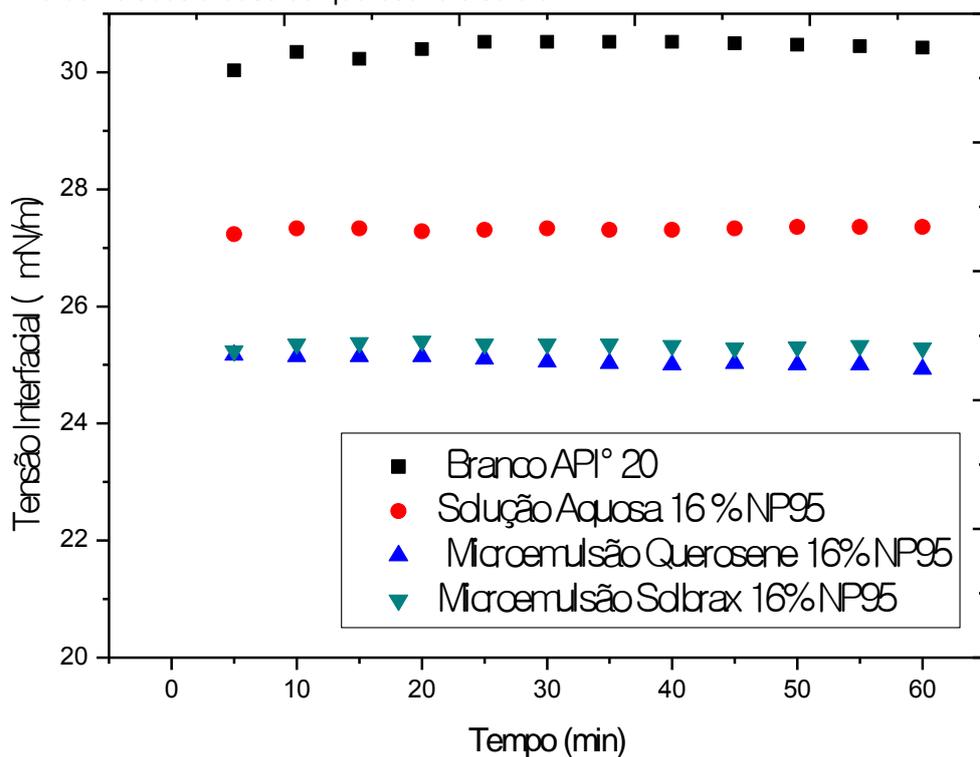
Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 52.** Medidas de tensão interfacial água salina /petróleo, em presença das microemulsões à base de querosene e solbrax.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Figura 53.** Medidas de tensão interfacial água salina /petróleo, em presença das microemulsões à base de querosene e solbrax.



Fonte: Elaborado pelo autor

**Tabela 15.** Valores de Tensão interfacial

Sistemas	Tensão Interfacial (mN/m)
Branco	30,4
Solução Aquosa L70	26,1
Microemulsão Querosene L70 16%	27,0
Microemulsão Solbrax L70 16%	29,0
Solução Aquosa L90	23,8
Microemulsão Querosene L90 16%	28,6
Microemulsão Xileno L90 16%	25,1
Solução Aquosa NP80	23,1
Microemulsão Querosene NP80 16%	25,9
Microemulsão Solbrax NP80 16%	25,3
Solução Aquosa NP95	27,3
Microemulsão Querosene NP95 16%	24,9
Microemulsão Solbrax NP95 16%	25,3

Fonte: Elaborado pelo autor

Uma explicação para os resultados obtidos quanto à menor tensão interfacial água/petróleo observada em presença das soluções aquosas dos tensoativos pode ser baseada no fato de que o melhor empacotamento dos tensoativos nesta interface acarretou em uma menor tensão interfacial do sistema, o que poderia estar causando também uma melhor estabilização desta interface, quando comparada às microemulsões O/A. Assim, estes resultados estariam de acordo com aqueles obtidos nos testes de redução de viscosidade das emulsões de água em óleo, onde foi observado na maioria dos sistemas um aumento na eficiência do tensoativo quando em presença da fase oleosa.

Para os sistemas preparados com o tensoativo NP95 foi observado comportamento contrário, o que também confirma os resultados obtidos anteriormente quanto à redução de viscosidade da emulsão de petróleo.

## 6 CONCLUSÕES

- Microemulsões óleo/água foram preparadas a partir da determinação dos teores de água/óleo (solventes: xileno, solbrax ou querosene)/tensoativo não-iônico polimérico (constituídos por éter laurílico etoxilados ou nonilfenol etoxilados) por meio da construção de um diagrama de fases ternário;
- As microemulsões O/A compostas por 16% de tensoativo; 4% de fase oleosa e 80% de água destilada e deionizada foram preparadas contendo os tensoativos: laurílico etoxilado (L70) e nonilfenol etoxilados (NP 80 e NP 95) e as fases oleosas Solbrax e Querosene. Para os sistemas compostos pelo tensoativo laurílico etoxilado L90, as fases oleosas utilizadas foram Querosene e Xileno. Estes sistemas apresentaram tamanhos de gotas de óleo dispersas compreendidos na faixa entre 4 e 30 nm, sendo a estabilidade destes sistemas acima de 30 dias.
- A redução na viscosidade da emulsão de petróleo preparada nesta Dissertação com um petróleo pesado ( $^{\circ}$ API 20) foi reduzida significativamente em presença das microemulsões O/A estudadas, alcançando valor de 28% de redução de sua viscosidade inicial;
- A eficiência como EVR das microemulsões O/A foi dependente do tipo de tensoativo utilizado em sua preparação: quanto menor o valor de HLB, maior esta eficiência em presença das fases oleosas pro L70 e NP90. Para o tensoativo de maior valor de HLB NP95, a presença das fases oleosas querosene e solbrax não causou variação significativa em sua eficiência;
- O tamanho das gotas dispersas de água em óleo na emulsão de petróleo foi significativamente aumentado em presença tanto das microemulsões O/A preparadas, quanto das soluções aquosas dos tensoativos utilizados em sua preparação;
- A tensão interfacial água/petróleo foi reduzida em presença dos diferentes sistemas preparados nesta Dissertação (solução aquosa dos tensoativos e microemulsões O/A) mostrando que todos os sistemas apresentam atividade interfacial e, conseqüentemente eficiência na redução da viscosidade da emulsão de petróleo.

## 7 SUGESTÕES

- Avaliar outro tipo de petróleo, como por exemplo um petróleo mais leve ( $^{\circ}\text{API}$  maior que 20).
- Avaliar outros tipos de tensoativos no preparo de microemulsões, se possível tensoativo comerciais com maior atividade interfacial.
- Avaliar tensoativos com uma variação maior de HLB.
- Avaliar a influência das microemulsões O/A na desemulsificação do petróleo.
- Avaliar a influência das microemulsões O/A na água residual presente no petróleo.
- Desenvolver microemulsões multifuncionais O/A.
- Avaliar tensoativos com maior diferença de HLB.

## REFERÊNCIAS

ABISMAIL, B.; CANSELIER, J.P.; WILHELM, A.M.; DELMAS, H.; GOURDON, C. Emulsification by ultrasound: drop size distribution and stability.

**Ultrasonics Sonochemistry** [S.l.], v.6, p.75–83, 1999. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417798000273>> Acesso em: 5 ago. 2015.

ADACHI, M.; HARADA, M.; SHIOI, A.; SATO, Y.; Extraction of Amino Acids to Microemulsion, **Journal. Physical. Chemistry** [S.l.] v. 95, p. 7925-7931, 1991.

Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20394632>> Acesso em: 14 abr. 2016.

AJITH, S.; RAKSHIT, A. K. Effect of NaCl on a Nonionic Surfactant

Microemulsion System, **Langmuir** [S.l.], v. 11, p. 1122-1126, 1996 Disponível em:

<[https://www.researchgate.net/publication/231667943\\_Effect\\_of\\_NaCl\\_on\\_a\\_Nonionic\\_Surfactant\\_Microemulsion\\_System](https://www.researchgate.net/publication/231667943_Effect_of_NaCl_on_a_Nonionic_Surfactant_Microemulsion_System)> Acesso em: 06 out. 2015.

AHMED, N. S.; NASSAR, A. M.; ZAKI N. N.; Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation. **Fuel**, [S.l.] v. 78, p. 593-600, 1999.

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236198001574>> Acesso em: 10 dez. 2015.

AHMED, N. S.; NASSUR, A. M. Polioxyethylenated dodecylphenol for breaking up water in oil emulsions. **Journal of Polymer Research** [S.l.], v. 8, n. 3. 2001.

Disponível em:

<[https://www.researchgate.net/publication/225991047\\_Polyoxyethylenated\\_dodecylphenol\\_for\\_breaking\\_up\\_water\\_in\\_oil\\_emulsions](https://www.researchgate.net/publication/225991047_Polyoxyethylenated_dodecylphenol_for_breaking_up_water_in_oil_emulsions)> Acesso em: 29 jul. 2015.

ALBUQUERQUE, H. S.; VALE, T. Y. F.; DANTAS, T. N. de C.; NETO, A. A. D.; SANTANNA, V. C.; COELHO, T. A. M.; Estudo da eficiência de sistemas microemulsionados na recuperação avançada de petróleo. In: Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás, 4., 2007, Campinas. **Anais...** Campinas: ABPG, 2007 Disponível em: <[http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO\\_2\\_1\\_0306-2.pdf](http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_1_0306-2.pdf)> Acesso em: 06 ago. 2015.

ALLENSON, S. J.; YEN, A. T.; LANG, F. Application of emulsion viscosity reducers to lower produced fluid viscosity. In: Offshore Technology Conference , 2011, Houston. **Anais...** Houston: Society of Petroleum Engineers, 2011 p 4 - 6. Disponível em: < <https://www.onepetro.org/conference-paper/OTC-22443-MS>> Acesso em: 23 jul. 2016.

AL-YAARI, M.; HUSSEIN, I. A.; AL-SARKHI, A.; ABBAD, M.; CHANG, F. Effect of water salinity on surfactant-stabilized water-oil emulsions flow characteristics. **Experimental thermal and fluid Science** [S.l.], v. 64, p. 54-61, 2015. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0894177715000278>> Acesso em: 10 fev. 2015.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD **ASTM D 4377** Standard test method for water crude oils by potentiometric Karl Fisher Titration. West Conshohocken, 2000. Disponível em: < <https://www.astm.org/Standards/D4377.htm>> Acesso em: 13 nov. 2015.

ANISA, A. N.; NOUR, A. H. Affect of viscosity and droplet diameter on water-in-oil (w/o) emulsions: an experimental study. **Engineering and technology** [S.l.], v. 4, p. 2-25, 2010 Disponível em: <<https://www.researchgate.net/publication/235846860>> Acesso em: 18 jun 2016.

ARGILLER J.F.; COUSTET C.; HÉNAUT I., Heavy oil rheology as a function of asphaltenes and resin content and temperature, **Society of Petroleum Engineers** [S.I], 2002 Disponível em: < <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-79496-MS>> Acesso em: 30 mar. 2015.

ARGILLIER, J. F.; BARRE L.; BRUCY, F.; DOURNAUX, J. L.; HENAUT, I.; BOUCHARD, R. Influence of Asphaltenes Content and Dilution on Heavy Oil Rheology. **Society of Petroleum Engineers** [S.I], 2001 Disponível em: < <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-69711-MS>> Acesso em: 12 abr. 2015.

AZEEM A.; RIZWAN M.; AHMAD F. J.; IQBAL Z.; KHAR R. K.; M. AQIL AND TALEGAONKAR S.; Nanoemulsion Components Screening and Selection: a Technical Note. **AAPS PharmSciTech**, [S.I] v. 10, n. 1, p. 69 – 76, 2009. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2663668/>> Acesso em: 13 ago. 2014.

AZODI, M.; NAZAR, A. R. S. An experimental study on factors affecting the heavy crude oil in water emulsions viscosity. **Journal of petroleum science and engineering**, [S.I] v. 106, p. 1-8, 2013. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410513001034>> Acesso em: 06 out 2015.

BAUER, C.; BAUDUIN, P.; DIAT, O.; ZEMB, T. Liquid Interface Functionalized by anlon Extractant: The Case of Winsor III Microemulsions, **Langmuir**, [S.I] v. 27, p. 1653–1661, 2010. Disponível em:< <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/la104005x>> Acesso em: 08 jul 2015

BECHER, P. Emulsions theory and practice. **Journal of the american pharmaceutical association**, [S.I] v. 47 p. 760 - 762, 1957. Disponível em:< <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja015364l>> Acesso em: 16 jan 2017

BERA, A.; MANDAL, A.; OJHA, K.; KUMAR, T. Water Solubilization Capacity and Conductance Behaviors of Anionic and Cationic Microemulsion Systems, **Journal of Chemical & Engineering Data** [S.l.] v. 56, p. 4422–4429, 2011. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/je200291v>> Acesso em: 27 out 2016

BOUCHEMAL, K; BRIANÇON, S.; PERRIER, E.; FESSI, H. Nano-emulsion formulation using spontaneous emulsification: solvent, oil and surfactant optimization. **International Journal of Pharmaceutics**, [S.l.] v. 280, p. 241-251, 2004 Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517304003072>> Acesso em: 24 fev 2015

BROBOANA D., BALAN C. Investigations of the rheology of water-in-crude oil emulsions. **UPB Scientific Bulletin**. [S.l.], *Series B* 69. v. 69 No 3, 2007 ISSN: 1454-2331 Disponível em: <[https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev\\_docs\\_arhiva/full7019.pdf](https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/full7019.pdf)> Acesso em: 06 out 2015

CAPEK, I. Degradation of kinetically-stable o/w emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science** [S.l.], v.107, p. 125–155, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868603001155>> Acesso em: 10 dez 2015

CASTRO, L. V.; FLORES, E. A.; VAZQUEZ, F. Terpolymers as flow improvers for Mexican crude oils. **Energy Fuels**, [S.l.] v. 25, p. 539-544, 2011 Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/ipdf/10.1021/ef101074m>> Acesso em: 22 out 15

COSTA, J.A.; LUCAS, E.F.; QUEIROS, Y.G.C.; MANSUR, C.R.E. Evaluation of nanoemulsions in the cleaning of polymeric resins of nanoemulsions in the cleaning of polymeric resins. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. [S.l.] v.415, p.112-118, 2012 Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775712006875>> Acesso em: 29 jul 2015

DAN D., JING G. Apparent viscosity prediction of non-newtonian water-in-crude oil emulsions, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.] v. 53, p. 113-122, 2006 Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410506001021>> Acesso em: 06 ago 2015

DAVID D. D.; PEZRON I.; DALMAZZONE, C.; NOIK, C.; CLAUSSE, D.; KOMUNJER, L., Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers. **Colloids and Surface: A Physicochemical Engineering Aspects**, [S.l.] v. 270-271, p. 257-262, 2005. Disponível em:<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775705004322>> Acesso em: 15 jan 2017

DJORDJEVIC, L.; PRIMORAC, M.; STUPAR, M.; KRAJISNIK, D. Characterization of caprylocaproyl macrogolglycerides based microemulsion drug delivery vehicles for an amphiphilic drug. **International Journal of Pharmaceutics**, [S.l.] v. 271 p. 11-19, 2004 Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378517303006069>> Acesso em: 04 jun 2015

DUAN, L.; JING, J.; WANG, J. Study on phase inversion characteristics of heavy oil emulsions. In: International Offshore and Polar Engineering Conference, 2010, Beijing. **Anais...** Beijing: ISOPE, 2010. p. 83-87 Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/289815417\\_Study\\_on\\_phase\\_inversion\\_characteristics\\_of\\_heavy\\_oil\\_emulsions](https://www.researchgate.net/publication/289815417_Study_on_phase_inversion_characteristics_of_heavy_oil_emulsions)> Acesso em:

FAN, Y.; SIMON S.; SJÖBLOM, J. Influence of nonionic surfactants on the surface and interfacial film properties of asphaltenes investigated by langmuir balance and brewster angle microscopy. **Langmuir**, [S.l.] v. 26, n. 13, p.10497-10505, 2010. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20536160>> Acesso em: 13 nov. 2015

FAN, Y.; SIMON, S.; SJOBLOM, J. Interfacial shear rheology of asphaltenes at oil-water interface and its relation to emulsion stability: Influence of concentration, solvent aromatic and nonionic surfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, [S.l.] v. 366, p. 120-128. 2010. Disponível em: < <http://pad.um.ac.ir/file/view/4348073>> Acesso em: 04 nov 2016

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**, [S.l.] v. 48, p. 169-184, 2005 Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410505001129>> Acesso em: 06 ago 2015

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: water resolution and rheology. **Colloids and surfaces A: Physicochemical and engineering aspects**, [S.l.] v. 333 p. 67-81, 2009. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775708006237>> Acesso em: 15 jan 2017

FOLLOTEC A. L. ; PEZRONA, I. ; C. NOIK, C. ; DALMAZZONE, C. ;METLAS-KOMUNJER, L., Triblock copolymers as destabilizers of water-in-crude oil emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, [S.l] v. 365, p. 162-170, 2010. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777571000138X>>

Acesso em: 03 jan 2017

FORMARIZ, T. F. **Incorporação de doxorrubicina em microemulsões estabilizadas por fosfatidilcolina de soja e estudo da atividade antiproliferativa in vitro através de cultura de células**. 2005, 199f.

Dissertação (Mestrado) Pós Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2005 Disponível em:

<<http://pct.capes.gov.br/teses/2008/33004030078P6/TES.pdf>> Acesso em: 09 jun 2015

FORMARIZ, T.P.; CHIA VACCI, L.A.; SARMENT O, V .H.V .; SANTILLI, C.V .; EGITO, E.S.T. & OLIVEIRA, A.G. Relationship between structural features and in vitro release of doxorubicin from biocompatible anionic microemulsion.

**Colloids and Surfaces B**, [S.l] v.60, p 28-35, 2007 Disponível em: <

<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17614263>> Acesso em: 10 fev 2015

FORMARIZ, T.P.; SARMENT O, V .H.V .; SIL VA-JUNIOR, A.A.; SCARP A, M.V .; SANTILLI, C.V . & OLIVEIRA, A.G. Doxorubicin biocompatible O/Wmicroemulsion stabilized by mixed surfactant containing soya phosphatidylcholine. **Colloids and Surfaces B** [S.l] v. 51: p 54-61, 2006

Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927776506001512>> Acesso em: 02 ago 2016

FORTUNY, M.; RAMOS, A.L.D.; DARIVA, C.; EGUES, S.M.S.; SANTOS, A.F. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo.

**Química Nova**. [S.l.] v.6, n. 31, p. 1553. 2008. Disponível em:

<[http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe\\_artigo.asp?id=1363](http://quimicanova.sbq.org.br/detalhe_artigo.asp?id=1363)> Acesso em: 23 jul 2015

FOTLAND, P.; ASKVIK, K. M. Determination of Hamaker constants for asphaltenes in a mixture of pentane and benzene. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, [S.l.] v. 324, p. 22-27, 2008. Disponível em:

<<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775708001891>> Acesso em: 22 jun 2015

GADHAVE, A. Determination of Hydrophilic-Lipophilic Balance Value

**International Journal of Science and Research**, [S.l.] v. 3, p. 573-575, 2014. Disponível em: <<https://www.ijsr.net/archive/v3i4/MDIwMTMxNTMw.pdf>>

Acesso em: 23 set 2015

GATEAU, P., HÉNAUT, I., BARRE, L., ARGILLIER, J.F., Heavy oil dilution. **Oil & Gas Science and Technology**. [S.l.] v. 59 p. 503–509, 2004 Disponível em:

< <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-97763-MS>> Acesso em: 08 out 2015

GHANAVATI, M. G.; SHOJAEI, M. J.; RAMAZANI, A. S. A; Effects of asphaltene content and temperature on viscosity of Iranian heavy crude oil: Experimental modeling study. **Energy Fuels**, [S.l.] v. 27; p. 7217-7232, 2013.

Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef400776h>> Acesso em: 26 jun 2016

GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. Flow enhancement of medium-viscosity crude oil. **Petroleum science and technology**, [S.l.] v. 24, p. 985-999, 2006.

Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1081/LFT-200048166?scroll=top&needAccess=true>> Acesso em: 03 jul 2015

GRAY, M. R.; TYKWINSKI, R. R.; STRYKER, J. M.; Tan, X. Supramolecular assembly model for aggregation of petroleum asphaltenes. **Energy & Fuels**, [S.l.] v. 25, n. 7, p. 3125-3134, 2011. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef200654p?journalCode=enfuem>> Acesso em: 20 dez 2015

HANSAN, S. W.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. **Fuel**, [S.l.] v. 89; p. 1095 - 1100, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109005870>> Acesso em: 01 fev 2017

HENAUT I., BARRE L., ARGILLIER J.F., BRUCY F., Bouchard R. Rheological and Structural Properties of Heavy Crude Oils in Relation With Their Asphaltenes Content, **Society of Petroleum Engineers**, [S.l.], 2001 Disponível em: <<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-65020-MS>> Acesso em: 24 fev 2016

HÉNAUT, I., FORESTIERE, A., HERAUD, J.P., ARGILLIER, J.F., **Method of Optimizing Heavy Crude Transportation by Incorporation under Pressure of Dimethyl Ether**. US Patent Application US 20070295642, 27 dez 2007. Disponível em: < <https://www.google.ch/patents/US20070295642>> Acesso em: 03 ago 2015

HONSE et al., Separation and characterization of asphaltenic subfractions. **Quimica Nova**, [S.l.] v. 35, p. 1991-1994, 2012. Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422012001000019](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422012001000019)> Acesso em: 29 jul 2015

HOSHYARGAR, V.; ASHRAFIZADEH, S. N. Optimization of Flow Parameters of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions through Pipelines. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, [S.l.] v. 52 p. 1600-1611, 2013 Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie302993m>> Acesso em: 15 ago 2016

HUSIN, H.; AZIZI, A.; HUSNA, A. An overview of viscosity reducers in heavy crude oil production. In: CHEMECA, 2014, Perth. **Anais...** Perth, 2014.

Disponível

em:<[https://www.researchgate.net/publication/275893552\\_An\\_Overview\\_of\\_Viscosity\\_Reducers\\_in\\_Heavy\\_Crude\\_Oil\\_Production](https://www.researchgate.net/publication/275893552_An_Overview_of_Viscosity_Reducers_in_Heavy_Crude_Oil_Production)> Acesso em: 23 set 2015

JOHSEN E.E., RONNINGSEN H.P. Viscosity of 'live' water-in-crude-oil emulsions: experimental work and validation of correlations, **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.] v. 38, p. 23-36, 2003 Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410503000202>> Acesso em: 08 out 2015

KILPATRICK P. K.; SULLIVAN A. P.; The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.] v. 41, p. 3389-3404, 2002. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie010927n>> Acesso em: 18 jun 2015

KE, W .T.; LIN, S.Y.; HO, H.O. & SHEU, M.T. Physical characterizations of microemulsion systems using tocopheryl polyethylene glycol 1000 succinate (TPGS) as a surfactant for the oral delivery of protein drugs. **Journal of Controlled Release**, [S.l.] v. 102(2): p 489-507, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0168365904004833>> Acesso em: 27 jan 2015

KELESOGLU, S.; PETTERSEN, B. H.; SJÖBLOM, J. Flow properties of water-in-North Sea heavy crude oil emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.] v. 100, p. 14 -23, 2012. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410512002483>> Acesso em: 27 out 2016

KELLAND, M. A.; **Production chemicals for the oil and gas industry**. 2. Ed. Boca Raton: CRC Press, 2009. Disponível em: < [https://books.google.com.br/books?id=Aw6xjq2cBaQC&pg=PA72&hl=pt-BR&source=gbs\\_selected\\_pages&cad=2#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?id=Aw6xjq2cBaQC&pg=PA72&hl=pt-BR&source=gbs_selected_pages&cad=2#v=onepage&q&f=false)> Acesso em: 15 jan 2017

KHOSHANDAM, A.; ALAMDARI, A. Kinetics of asphaltene precipitation in a heptane-toluene mixture. **Energy & fuels**, [S.l.] v. 24, p. 1917-1924, 2010.

Disponível em: <

<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef9012328?journalCode=enfuem>> Acesso em: 09 jun 2015

KOKAL, S. Crude oil emulsions: A State-Of-The-Art Review. **Journal Society of Petroleum Engineering**, [S.l.] v. 20 p. 5-13, 2005. Disponível em: <

<https://www.onepetro.org/journal-paper/SPE-77497-PA>> Acesso em: 26 nov 2016

LANGEVIN, D.; POTEAU, S.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J.F., Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. **Oil & Gas Science and Technology**, [S.l.] v. 59, p. 511-521, 2004. Disponível em: <

[https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2004/05/langevin\\_vol59n5.pdf](https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2004/05/langevin_vol59n5.pdf)> Acesso em: 08 jun 2015

LAWRENCE, M.J. & REES, D.G. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**. [S.l.] v. 45 p. 89-121, 2000 Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169409X00001034>> Acesso em: 24 mar. 2015

LUCAS E. F.; FILHO, D. C.M.; RAMALHO, J. B. V. S.; SPINELLI, L. S., Aging of water-in-crude oil emulsions: effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, [S.l.] v. 396, p. 208-212, 2012. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775712000052>> Acesso em: 30 abr. 2016

LUO P., GU Y. Effects of Asphaltene Content and Solvent Concentration on Heavy-Oil Viscosity, **Society of Petroleum Engineers**, [S.l.] 2005 Disponível em: <

<https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-97778-MS>> Acesso em: 24 nov. 2015

MACEDO, J.P.F. **Uso de diagramas ternários e HLB como ferramenta de previsão da estabilidade de sistemas emulsionados.** 2005. 72f. Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2005

MALVERN. **Laser diffraction particle size analyses.** Disponível em: <[www.malvern.com/common/downloads](http://www.malvern.com/common/downloads)>. Acesso em 20 Dez. 2016 Manual.

MANDAL, S.; GHOSH, S.; BANERJEE, C.; KUCHLYAN, J.; BANIK, D.; SARKAR, N. A Novel Ionic Liquid-in-Oil Microemulsion Composed of Biologically, Acceptable Components: An Excitation Wavelength Dependent Fluorescence Resonance Energy Transfer Study, **Journal of Physical Chemistry B**, [S.l.] v. 117, p. 3221–3231, 2013 Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/23445434>> Acesso em: 05 mai 2016

MARUNO, M. **Desenvolvimento de nanoemulsões à base de óleo de gergelim aditivadas de óleo de framboesa para queimaduras da pele.** 2015. 41f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2009 Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/60/60137/tde-22102009-154453/en.php>> Acesso em: 06 ago 2015

NUNEZ, G. A., SANCHEZ, G., GUTIERREZ, X., SILVA, F., DALAS, C., and RIVAS, H., Rheological Behavior of Concentrated Bitumen in Water Emulsions, **Langmuir**, [S.l.] v. 16 p. 6497-6502, 2000, Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la990412p>> Acesso em: 09 set 2015

ORTIZ, D. P.; BAYDAK, E. N.; YARRANTON, H. W. Effect of surfactants on interfacial films and Stability of water-in-oil emulsions stabilized by asphaltenes. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.] v. 351, p. 542-555, 2010. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979710009276>> Acesso em: 23 jul 2015

PACHECO, V. F.; SPINELLI, L.; LUCAS, E. F.; MANSUR, C. R. E.,  
Destabilization of petroleum emulsion: Evaluation of the influence of the solvent  
on additive. **Energy & Fuels**, [S.l.] v.25, p. 1659-1666, 2011. Disponível em: <  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef101769e>> Acesso em: 03 jan 2017

PALOU R. M.; MOSQUEIRA, M. L.; RENDÓN, B. Z.; MAR-JUÁREZ, E.;  
BERNAL-HUICOCHEA, C.; LÓPEZ, J. C. C.; ABURTO, J, Transportation of  
heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. **Journal of petroleum  
science and engineering**, [S.l.] v. 75, p. 274-282, 2011. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410510002640>> Acesso  
em: 02 maio 2016

PLASENCIA J., PETTERSEN B., NYDAL O.J. Pipe flow of water-in-crude oil  
emulsions: Effective viscosity, inversion point and droplet size distribution,  
**Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.] v. 101, p. 35-45, 2013  
Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0920410512002537>> Acesso  
em: 24 abr 2016

PORRAS M.; SOLANS C.; GONZÁLEZ C.; GUTIÉRREZ J. M.; Properties of  
water-in-oil (w/o) nano-emulsions prepared by a low-energy emulsification  
method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering  
Aspects**, [S.l.] Barcelona, v. 324, p 181 – 188, 2008. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775708002203>> Acesso  
em: 12 set 2015

RAMALHO, J. B. V. S.; LECHUGA, F. C.; LUCAS, E. F. Effect of the structure  
of commercial poly(ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the  
demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the  
demulsification mechanism. **Química Nova**, [S.l.] v. 33, p. 1664-1670, 2010.  
Disponível em: < [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422010000800009](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000800009)> Acesso em: 24 fev 2015

ROMIO, A. P. **Encapsulação de nanopartículas de níquel obtidas a partir da técnica de polimerização em miniemulsão direta e inversa**. 2011. 178f. Tese (Doutorado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade, Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2011. Disponível em: < <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/95696>> Acesso em: 22 jun 2015

ROSSI ,C. G. F. T. ; DANTAS,T. N. de C.; NETO, A. A.D.; MACIEL, M. A. M.; Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra**, Seropédica, RJ, v. 26, n. 1-2, p. 45-66., 2007. Disponível em: < <http://ufrj.br/SEER/index.php?journal=rce&page=article&op=view&path%5B%5D=66>> Acesso em: 26 out 2016

SANCHEZ L. E.; ZAKIN J. L.; Transport of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, [S.l.] v. 33, p. 3256-3261, 1994. Disponível em: < <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie00036a047?journalCode=iecred>> Acesso em: 09 dez 2016

SANIERE, A.; HÉNAUT I.; ARGILLIER, J.F.; Pipeline transportation of heavy oils a strategic, economic and technological challenge. **Oil & gas science and technology**, [S.l.] v. 59; p. 455-466, 2004. Disponível em: < [https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2004/05/saniere\\_vol59n5.pdf](https://ogst.ifpenergiesnouvelles.fr/articles/ogst/pdf/2004/05/saniere_vol59n5.pdf)> Acesso em: 14 out 2016

SHECAIRA F. S.; BRANCO, C. C.M.; SOUZA, A. L. S.; PINTO, A. C. C.; HOLLEBEN, C. R.C.; JOHANN, P. R. S., IOR: The Brazilian Perspective. In: **SPE/DOE Improved Oil Recovery Symposium. Society of Petroleum Engineers**, [S.l.] Janeiro, 2002. Disponível em: < <https://www.onepetro.org/conference-paper/SPE-75170-MS>> Acesso em: 22 mar 2015

SHUBERT H., ARMBRUSTER H. Principles of formation and stability of emulsions. **International Chemical Engineering** [S.l.] v. 32, p. 14-28, 1992

Disponível em: <

[https://www.researchgate.net/publication/279594613\\_Principles\\_of\\_Formation\\_and\\_Stability\\_of\\_Emulsions](https://www.researchgate.net/publication/279594613_Principles_of_Formation_and_Stability_of_Emulsions)> Acesso em: 12 out 2016

SPIECKER, P. M.; KILPATRICK, P. K. Interfacial rheology of petroleum asphaltenes at the oil-water interface. **Langmuir**, [S.l.] v. 20, p. 4022-4032.

2004. Disponível em: < <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15969394>>

Acesso em: 16 jan 2016

SJOBLOM, J.; Aske, N; Auflem, I. H.; Brandal, O; Havre T. E.; Sæther, O.; Westvik, A.; Johnsen, E. E.; Kallevik, H., Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. **Advence of Colloid Interface Science**, [S.l.] v. 100, p. 399-473, 2003. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868602000660>> Acesso em: 25 abr 2015

SOLANS , C. ; IZQUIERDO, P.; NOLLA, J.; AZEMAR, N.; GARCIA-CELMA M.J.Nano-emulsions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**. [S.l.] v. 10, p.102 –110, 2005. Disponível em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359029405000348>> Acesso em: 21 nov 2016

SZKLO, A. S. **Fundamentos do Refino do Petróleo**. Primeira ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005

TADROS, T.; IZQUIERDO, P.; ESQUENA , J.; SOLANS, C. Formation and stabilityof nano-emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, [S.l.] v. 108 – 109, p. 303 – 318, 2004. Disponivel em: <

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000186860300157X>> Acesso em: 12 jan 2017

TONDRE, C; DEROUICHE, A. Mechanbm of Solute Transfer across Water/Oil Interfaces in Biphasic Microemulsion Systems, **Journal Physical Chemistry**, [S.I.] v. 94, p. 1624-1626, 1989. Disponível em: <  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100367a074>> Acesso em: 30 jan 2017

WANG H., HUANG C.P. **The effect of turbulence on oil emulsification. The physical behavior of oil in the marine environmental.** Princeton University, Princeton, New Jersey, p. 81-100, 1979.

WINSOR, P.A. Hydrotrophy, solubilization, and related emulsification processes. **Transactions of the Faraday Society**, [S.I.] v. 44, p. 463-471, 1948. Disponível em: < <http://pubs.rsc.org/-/content/articlelanding/1948/tf/tf9484400451#!divAbstract>> Acesso em: 25 abr 2016

WEI, W.; PENGYU, W.; KAI, L.; JIMIAO, D.; KUNYI, W.; JING, G., Prediction of the apparent viscosity of non-Newtonian water-in-crude oil emulsions. **Petroleum exploration and development**, [S.I.] v. 40, p. 130-133, 2013. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1876380413600154>> Acesso em: 04 fev 2017

WEISS, J.; MCCLEMENTS, D. J. Mass Transport Phenomena in Oil-in-Water Emulsions Containing Surfactant Micelles: Ostwald Ripening, **Langmuir**, [S.I.] v. 16, p. 5879-5883, 2000. Disponível em: <  
<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la991477v>> Acesso em: 09 nov 2015

WU, J.; XU, Y.; DABROS, T.; HAMZA, H., Effect of EO and PO positions in nonionic surfactants on surfactant properties and demulsification performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects**, [S.I.] v. 252, p. 79-85. 2005. Disponível em: <  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092777570400682X>> Acesso em: 18 mar 2015

XENAKIS, A.; TONDRE, C. Oil-in-Water Microemulsion Globules as Carriers of Lipophilic Substances across Liquid Membranes, **Journal Physical Chemistry**, [S.l] v.87, p. 4737-4743, 1983. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/j100246a038?journalCode=jpchax>> Acesso em: 04 dez 2016

XU, Y.; WU, J; DABROS, T.; HAMZA, H., Optimizing the Polyethylene Oxide and polypropylene Oxide Contents in Diethylenetriamine-Based Surfactants for Destabilization of a Water-in-Oil Emulsion. **Energy & Fuels**, [S.l] v. 19, p. 916-921. 2005. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ef0497661?journalCode=enfuem>> Acesso em: 25 out 2016

YAGHI, B.M., AL-BEMANI, A., Heavy crude oil viscosity reduction for pipeline transportation. **Energy Source**, [S.l] v. 24 p. 93–102, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236109005870>> Acesso em: 04 maio 2015

ZANIN, S. M. W. ; MIGUEL, M. D.; CHIMELLI, M. C.; OLIVEIRA, A. B. Determinação do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (ehl) de óleos de origem vegetal. **Visão Acadêmica Curitiba**, [S.l] v. 3, p. 3-8, 2002. Disponível em: <[https://www.researchgate.net/publication/277836247\\_determinacao\\_do\\_equilibrio\\_hidrofilo-lipofilo\\_ehl\\_de\\_oleos\\_de\\_origem\\_vegetal](https://www.researchgate.net/publication/277836247_determinacao_do_equilibrio_hidrofilo-lipofilo_ehl_de_oleos_de_origem_vegetal)> Acesso em: 27 out 2010

ZHANG, Z.; XU, G.; WANG, F.; DONG, J.; CHEN, Y., Demulsification by amphiphilic dendrimer copolymers. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l] v. 282, p. 1-4, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979704008586>> Acesso em: 13 de fev 2015