UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

Rogério Mesquita de Carvalho

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA ACÚSTICA NA ANALÍSE DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS DE PETRÓLEO.

Rio de Janeiro

Setembro de 2013

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA ACÚSTICA NA ANALÍSE DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS DE PETRÓLEO.

Rogério Mesquita de Carvalho

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE PROCESSOS QUÍMICOS E BIOQUÍMICOS DA ESCOLA DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS.

Examinada por:

_____
Dra. Ana Mehl, D.Sc.

_____
Prof. Dr. Eduardo Mach, D.Sc.

_____
Prof. Dr. Estevão Freire, D.Sc.

_____
Prof. Dr. Julio Adamowski, D.Sc.

_____
Prof. Dr. José Flávio Feiteira, D.Sc.

_____
Prof. Dra. Marisa Fernandes Mendes, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2013

Carvalho, Rogério Mesquita de

Avaliação da Utilização da Espectroscopia Acústica na Analíse de Sistemas Multifásicos de Petróleo / Rogério Mesquita de Carvalho. – Rio de Janeiro: UFRJ/Escola de Química, 2013.

XIX, 162 p.: il.

Orientadores: Fernando Luís Pellegrini Pessoa e Marco Antônio Gomes Teixeira

Tese (doutorado) – UFRJ/ Escola de Química/ 2013.

Referências Bibliográficas: p. 141-151.

1. Espectroscopia Ultrassônica. 2. Petróleo. 3. Emulsões. I. Pessoa, Fernando Luís Pellegrini e Teixeira, Marco Antônio Gomes. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química. III. Avaliação da Utilização da Espectroscopia Acústica na Analíse de Sistemas Multifásicos de Petróleo.

Resumo da Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências.

AVALIAÇÃO DA UTILIZAÇÃO DA ESPECTROSCOPIA ACÚSTICA NA ANALÍSE DE SISTEMAS MULTIFÁSICOS DE PETRÓLEO

Rogério Mesquita de Carvalho

Setembro, 2013

Orientadores: Prof. Fernando Luís Pellegrini Pessoa

Prof. Marco Antônio Gomes Teixeira

Emulsões estabilizadas por sólidos inorgânicos na indústria do petróleo tem se tornado cada vez mais desafiadoras para o processamento. Embora tais sólidos não façam parte da composição intrínseca do petróleo, partículas inorgânicas podem atuar na interface água-óleo (e vice-versa) como tensoativos, resultando em sistemas de difícil tratabilidade. Dessa forma, torna-se importante o entendimento de como a presença de sólidos atua e interfere nos mecanismos de estabilização na interface água-óleo. Neste contexto, estudos para determinação de sólidos em petróleo e avaliação da estabilidade são bastante relevantes. Na literatura, poucos estudos abordam estas questões. Considerando isto, tem-se como proposta a aplicação da ferramenta de espectroscopia acústica para realização destes estudos.

Em um primeiro momento, foi avaliada a possibilidade da aplicação da técnica baseada na medição da velocidade de propagação do som e da atenuação, tendo em vista as limitações relatadas na literatura. Embora seja observado o impacto da presença de sólidos na formação de resíduos, devido à baixa concentração de sólidos inorgânicos presentes em petróleo (abaixo de 0,2 % em massa), não é possível a realização de estudos de espectroscopia acústica. No caso das emulsões, tem-se um cenário diferente, tendo em vista que as concentrações são significativamente maiores.

A partir da aplicação da espectroscopia acústica em petróleo, foi possível observar uma relação linear entre a concentração de sólidos e atenuação do som para concentrações superiores a 1 % em massa. No caso das emulsões, foram preparadas diversas amostras a partir da diferentes dispersões de sólidos em petróleo, em diferentes concentrações. De uma forma geral, foi observada a diminuição da estabilidade na presença com a adição e aumento da concentração de sólidos e a consequente redução nos valores de velocidade de propagação do som, até o limite da separação de fases. A partir deste momento, a velocidade aumenta significativamente, sendo possível a avaliação e acompanhamento da estabilidade das respectivas emulsões. A atenuação do som também diminui em função da diminuição da estabilidade. No entanto, alterações no comportamento da atenuação são observadas em função da distribuição de tamanho de gotas presentes. A redução da estabilidade das emulsões preparadas a partir da adição de sólidos e estudadas neste trabalho pode ser justificada devido as características das partículas sólidas utilizadas.

Abstract of Thesis presented to Curso de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science.

EVALUATION OF THE USE OF ACOUSTIC SPECTROSCOPY IN THE ANALYSIS OF MULTIPHASIC PETROLEUM SYSTEMS

Rogério Mesquita de Carvalho

September, 2013

Supervisors: Prof. Fernando Luís Pellegrini Pessoa

Prof. Marco Antônio Gomes Teixeira

Emulsions stabilized by inorganic solids in the oil industry have become a challenge to process. Although such solids are not from oil composition, inorganic particles can act in water-oil interface as surface active compounds, resulting in difficult treatability systems. Thus, it is important to understand how these solids can interact in water-oil interfaces. In this context, solid content methods and emulsion stability evaluation studies are extreme relevant. In literature, there are few studies reporting data about these issues. Considering that, the proposition of this work is to apply acoustic spectroscopy to study solid content and emulsion stabilization.

Initially, it was evaluated the application of acoustic technique based in sound velocity and attenuation measurement considering the limitations described in literature. Although it was observed the impact of solid presence in the residue formation. However, because the inorganic solid content in petroleum (below 0.2 % mass based), it was not possible the application of acoustic spectroscopy. In emulsion systems, the scenario is different because the solid concentration is significantly higher.

By appling acoustic spectroscopy in petroleum, it was possible to observe a linear relationship between solid content and sound attenuation, considering concentration higher than 1 % (mass based). In emulsion cases, several samples were prepared with different types of solids and concentrations. In general, it was observed the decrease of emulsion stabilization with solid presence and higher concentrations and consequently reduction of sound velocity values until the phase separation limit. At this point, sound velocity increased significantly and the evaluation and comparison of emulsion stability could be performed. The sound attenuation also decrease as function of stability reduction. However, alterations in attenuation behavior observed could also be related to different drop size distributions. The emulsion stability reduction observed with solid addition in this work can be justified based in solid particles characteristics used.

Sumário

1. Introdução 1

2. Revisão Bibliográfica 3

2.1. Emulsões 3
2.2. Espécies com propriedades tensoativos atuando na estabilização de emulsões água-petróleo 5
2.2.1. Asfaltenos 5
2.2.2. Ácidos Naftênicos/Naftenatos 7
2.2.3. Sólidos Inorgânicos 8
2.3. Espectroscopia Acústica 16

3. Objetivos 21

4. Parte Experimental 22

4.1. Caracterização de sólidos inorgânicos em amostras de resíduos e petróleos 22
4.1.1. Abordagem analítica para borras e resíduos 25
4.1.1.1. Procedimento de caracterização dos resíduos/borras 27
4.1.1.2. Quantificação e caracterização dos sólidos inorgânicos em petróleo 29
4.2. Estudo da aplicação da espectroscopia acústica em amostra de petróleo e emulsões na presença de sólidos 31
4.2.1. Sistema de medição de velocidade de propagação e atenuação do som 31
4.2.2. Dispersão de sólidos no petróleo 37
4.2.3. Metodologia de preparo de emulsões 38
4.2.3.1. Dispersão de sólidos no petróleo para preparo de emulsões e medições acústicas 38
4.2.4. Avaliação da estabilidade 41
4.2.5. Distribuição de tamanho de gotas das emulsões 42

4.2.6. Determinação da viscosidade das emulsões 42
4.2.7. Avaliação de parâmetros sônicos em emulsão na presença de desemulsificante 43
4.2.8. Avaliação de velocidade de propagação e atenuação do som em diferentes frequências 44

5. Resultados e Discussões 45

5.1. Definição de cenário de estudo 45
5.1.1. Abordagem analítica dos resíduos selecionados 45
5.1.2. Estudos do teor de sólidos realizados em petróleos 61
5.1.3. Estudos realizados em emulsões 72
5.2. Aplicação da espectroscopia acústica 77
5.2.1. Avaliação do teor de sólidos em petróleo 78
5.2.2. Avaliação de emulsões preparadas na presença de sólidos 82
5.2.2.1. Estudos preliminares com a célula na posição vertical 82
5.2.2.2. Estudos com a célula na posição horizontal 87
5.2.2.2.1. Emulsões preparadas na ausência de sólidos 87
5.2.2.2.2. Emulsões preparadas na presença de sólidos 93
5.2.2.2.3. Avaliação da estabilidade de amostras reais 125
5.2.2.2.4. Avaliação dos resultados obtidos de velocidade de propagação e atenuação do som 129
5.2.2.2.5. Avaliação de velocidade de propagação e atenuação do som em diferentes frequências 136

6. Considerações Finais 138

7. Referências Bibliográficas 141

Anexo 1: Analises realizadas em amostras adicionais de petróleo 152
Anexo 2: Avaliação da Estabilidade por Centrifugação 158

Lista de Figuras

2.1. Formas de sinal aplicados a amostra na espectroscopia acústica 20
4.1. Esquema simplificado de pré-processamento de petróleo 24
4.2. Esquema da célula de medição utilizado 32
4.3. Sinais obtidos com emissor de 5 MHz em água no osciloscópio 33
4.4. Sistema montado para medições dos parâmetros de velocidade e atenuação do som 36
4.5. Sinais a_T, a_1, a_2 e a_3 obtidos e processados pela interface desenvolvida em Labview 36
4.6. Magnitude dos sinais a_1, a_2 e a_3 obtidos e atenuação em função da frequência 37
4.7. Esquema do sistema de medição montado para realização das medições 39
4.8. Célula de medição dentro da cuba com água na posição horizontal 39
5,1. Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração solúvel em tolueno da amostra A1 46
5.2. Gráfico obtido a partir da análise termogravimétrica da fração solúvel em tolueno da amostra A1 47
5.3. Gráfico obtido a partir da análise termogravimétrica da amostra B 49
5.4. Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração solúvel em etanol da amostra B 51
5.5. Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração insolúvel em etanol da amostra B 51
5.6. Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração solúvel em tolueno da amostra C1 54
5.7. Imagens obtidas em esteromicroscópio para os petróleos trabalhados na Tabela 5.7. 64
5.8. Imagem da membrana obtida para filtração da amostra de petróleo P4b pela metodologia via ultrassom 66
5.9. Imagens obtidas em esteromicroscópio oriundas das amostras de petróleos P3 e P4 filtradas utilizando metodologia via ASTM e ultrassom 67
5.10. Imagens obtidas por análise de MEV para as membranas obtidas na filtração do petróleo P3 pela metodologia ASTM e ultrassom respectivamente 70

5.11.Imagem obtida para filtração da emulsão não resolvida oriunda do petróleo P6, utilizando o solvente butilglicol via procedimento de ultrassom 73
5.12. Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração solúvel em tolueno obtida na filtração da emulsão não resolvida do petróleo P6, utilizando o solvente butilglicol 73
5.13. Imagem obtida para membrana após procedimento de extração sólido-líquido utilizando tolueno (membrana oriunda da filtração da emulsão não resolvida do petróleo P6, utilizando o solvente butilglicol) 74
5.14. Imagem da amostra (interface 1) coletada na camada de emulsão da dessalgadora 75
5.15. Relação entre concentração de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) - e velocidade de propagação do som no meio 78
5.16. Relação entre concentração de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) e atenuação do som no meio 79
5.17. Relação entre concentração de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) e atenuação do som no meio (nova amostragem do petróleo X1) 80
5.18. Atenuação obtida ao longo do tempo para dispersão de 5 % de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) em petróleo (nova amostragem do petróleo X1) 81
5.19. Relação entre concentração de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) e atenuação do som (nova amostragem do petróleo X1 e nova dispersão de 5 %) 82
5.20. Variação da velocidade de propagação do som em emulsões sem sólidos, variando o teor de água a partir de um petróleo X2 84
5.21. Variação da atenuação do som em emulsões sem sólidos, variando o teor de água a partir de um petróleo X2 84
5.22. Variação da velocidade de propagação do som em emulsões com teor de água de 50 % e variando o teor de sólidos a partir de um petróleo X2 86
5.23. Variação da atenuação do som em emulsões com teor de água de 50 % e variando o teor de sólidos a partir de um petróleo X2 86
5.24. Relação entre o teor de água das emulsões preparadas na ausência de sólidos e a velocidade de propagação no meio 88
5.25. Variação a velocidade após interrupção da circulação da amostra na célula de medição para a amostra contendo 60 % de água sem sólidos 89

5.26. Relação entre o teor de água das emulsões preparadas na ausência de sólidos e a atenuação (média) da onda no meio 89
5.27. Variação da atenuação após interrupção da circulação da amostra na célula de medição para emulsão contendo 40 % de água (sem sólidos) 90
5.28. Variação da velocidade de propagação do som em função da presença de sólidos em emulsões (óxido de silício - 0,5-10 μm) 93
5.29. Variação da atenuação do som em função da presença de sólidos em emulsões (óxido de silício - 0,5-10 μm) 94
5.30. Avaliação da viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento. (1 = óxido de silício – 0,1 μm a 10 μm) 98
5.31. Variação da velocidade de propagação do som em função da presença de sólidos em emulsões (óxido de silício - 0.007 μm) 99
5.32. Variação da atenuação do som em função da presença de sólidos em emulsões (óxido de silício - 0.007 μm) 100
5.33. Distribuição de tamanho de gotas obtida para as emulsões com 50 % água, nas condições: 1. Sem sólidos, 2. 2 % SiO_2 0,5 a 10 μm e 3. 2 % SiO_2 0,007 μm 104
5.34. Avaliação da viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento. (1 = óxido de silício – 0,007 μm) 105
5.35. Variação da velocidade de propagação do som em função da adição de asfaltenos na emulsão 106
5.36. Variação da atenuação em função da adição de asfaltenos na emulsão 107
5.37. Variação da velocidade de propagação do som em função da presença de sólidos modificados com asfaltenos 108
5.38. Variação da atenuação do som em função da presença de sólidos modificados com asfaltenos 108
5.39. Variação da velocidade de propagação do som em função da adição de asfaltenos e sólidos modificados 109
5.40. Variação da atenuação do som em função da adição de asfaltenos sólidos modificados 110
5.41. Avaliação da viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento de emulsões na presença de asfaltenos e sólidos modificados. 113

5.42. Avaliação da viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento com a utilização de água com valor de pH =10 (1 – óxido de silício 0,1 μm a 10 μm; 2 – óxido de silício 0,007 μm) 118
5.43. Distribuição de tamanho de gotas obtida para a emulsão com 50 % água e 4 % de sólidos da amostra F 122
5.44. Avaliação da viscosidade da emulsão com 50 % de água sem adição de sólidos (petróleo X2) em função da taxa de cisalhamento e da temperatura 122
5.45. Avaliação da viscosidade da emulsão com 50 % de água e presença de 2 % de óxido de silício com tamanho de partícula de 0,5 a 10 μm (petróleo X2) em função da taxa de cisalhamento e da temperatura 123
5.46. Avaliação da viscosidade da emulsão com 50 % de água e presença de 2 % de óxido de silício com tamanho de partícula de 0,007 μm (petróleo X2) em função da taxa de cisalhamento e da temperatura 123
5.47. Variação da velocidade de propagação do som ao longo do tempo para a amostra contendo 1 % de óxido de silício - 0,5-10 μm (preparada com água – pH igual a 10) 125
5.48. Variação da velocidade de propagação do som em amostras de resíduo de tanque em função do ponto de coleta 126
5.49. Variação da atenuação do som em amostras de resíduo de tanque em função do ponto de coleta. 126
5.50. Variação da velocidade do som em amostra de emulsão em função da adição de desemulsificante 131
5.51. Variação da velocidade do som na amostra de emulsão contendo 200 ppm de desemulsificante, logo após interrupção da circulação 131
5.52.Variação da atenuação do som em amostra de emulsão em função da adição de desemulsificante 132
5.53. Avaliação qualitativa do tamanho de gotas na emulsão em função da adição de diferentes concentrações de desemulsificante 133
5.54. Espectros de RMN ^{1}H da fração solúvel em tolueno obtida na extração do resíduo separado a partir da centrifugação das fases não resolvidas das emulsões (A) sem desemulsificante (B) com 200 ppm de desemulsificante. 135

5.55. Valores de velocidade obtidos em diferentes frequências obtidos para a emulsão contendo 1 % óxido de silício (0,5 a 10 μm) e preparada com 50 % de água a pH igual a 10 136
5.56. Valores de atenuação obtidos em diferentes frequências obtidos para a emulsão contendo 1 % óxido de silício (0,5 a 10 μm) e preparada com 50 % de água a pH igual a 10 137

Lista de Tabelas

2.1. Dados a respeito da dispersão de partículas sólidas inorgânicas em um sistema dodecano/água (1:1) resultando em emulsões. 10
4.1. Informações a respeito das amostras de borras/resíduos coletadas e analisadas neste trabalho 23
4.2. Amostra de petróleos, (P1 até P6) selecionadas para estudo 25
4.3. Valores dos parâmetros usados na unidade Olympus 5072PR 31
5.1. Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra A1 45
5.2. Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra B 48
5.3. Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra C1 53
5.4. Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra D1 56
5.5. Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra E 58
5.6.Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra F 59
5.7. Resultados obtidos para filtração de petróleos, (amostras 1 até 5) pela metodologia assistida por ultrassom 62
5.8. Resultados obtidos para filtração das amostras P3, P4 e P6 pela metodologia assistida por ultrassom e ASTM 66
5.9. Resultados obtidos por EDS nos pontos analisados nas imagens ob tidas por MEV 70
5.10. Resultados referentes aos teores de sólidos em corrente de petróleo em diferentes situações de operação 72
5.11. Resultados da caracterização por fluorescência e difração de Raios-X do material recolhido na interface óleo-água da amostra 1 76
5.12. Resultados de quantificação e caracterização por fluorescência e difração de Raios-X do material recolhido na inteface óleo-água das amostras 2 e 3 76
5.13. Valores de velocidade e propagação do som obtidos a partir da utilização do transdutor de 5 MHz para as amostras de petróleo (X2) e água utilizadas para síntese das emulsões estudadas 83
5.14. Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo decantado obtidos após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na ausência de sólidos. 91
5.15. Parâmetros Avaliados na Determinação de Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões estudadas na ausência de sólidos. 92

5.16. Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtidos após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na presença de sólidos. 95
5.17. Parâmetros Avaliados na Determinação de Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões estudadas na ausência e presença de sólidos 97
5.18. Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtidos após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na presença de sólidos. 101
5.19. Parâmetros Avaliados na Determinação de Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões estudadas na ausência e presença de sólidos 102
5.20. Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtidos após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na ausência e presença de sólidos modificados com asfaltenos (foi utilizado óxido de silício 0,5 a 10 μm) 111
5.21. Parâmetros Avaliados na Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões estudadas na ausência e presença de sólidos (óxido de silício – 0,5 a 10 μm) modificados com asfaltenos. 112
5.22. Resultados obtidos da velocidade de propagação e atenuação do som para emulsões preparadas na ausência e presença de sólidos utilizando água com valor de pH igual a 10 115
5.23. Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtidos após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na ausência e presença de sólidos a partir de água com valor de pH igual a 10 116
5.24. Parâmetros Avaliados na Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões preparadas com água pH igual a 10 117
5.25. Resultados obtidos da velocidade de propagação e atenuação do som para emulsões preparadas utilizando a amostra F dispersa em diferentes condições 120
5.26. Parâmetros Avaliados na Distribuição do Tamanho de Gota para a emulsão preparada a partir dos sólidos *in natura* da amostra F 121

5.27. Composição das amostras de resíduo coletadas no topo, meio e fundo de um tanque de resíduo 127
5.28. Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtidos após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas as amostras coletadas em tanque de resíduo 128
5.29. Parâmetros Avaliados na Distribuição do Tamanho de Gota determinados para as amostras coletadas em tanque de resíduo 129

1. Introdução

O processamento de emulsões água em óleo ou óleo em água na indústria do petróleo é um desafio continuo. Levando-se em consideração o cenário brasileiro, com a produção de óleos pesados há alguns anos atrás e do pré-sal mais recentemente, tem sido verificado um aumento na complexidade no tratamento destas emulsões. Dessa forma, o estudo dos mecanismos e fatores que contribuem para estabilidade de emulsões é relevante. Entre os constituintes presentes no petróleo responsáveis pela estabilização de emulsões, os principais são os asfaltenos e ácidos naftênicos (SJÖBLOM et. al. 2003, MCLEAN e KILPATRICK 1997, YEN 1998, SJÖBLOM 2001, ESE e KILPATRCK 2004). No entanto, sólidos inorgânicos na forma de pequenas partículas (comumente chamados de finos) também podem atuar diretamente no mecanismo de estabilidade (LANGVIN et. al. 2004). Embora tais sólidos não façam parte da composição intrínseca do petróleo, partículas inorgânicas podem atuar na interface água-óleo (e vice e versa) como barreiras a coalescência, resultando em emulsões de difícil tratabilidade.

Estes particulados inorgânicos em geral são oriundos de processos de incrustação, corrosão e produção de areia e sólidos oriundos da formação (reservatório). Componentes polares do petróleo (como por exemplo, asfaltenos) podem ser adsorvidos em parte na superfície destes sólidos, tornando-os molháveis pelo óleo e pela água ao mesmo tempo. Isto faz com que os sólidos migrem para a interface do sistema, atuando como potenciais estabilizantes de emulsões.

Sendo assim, torna-se importante o entendimento de como os sólidos atuam e interferem nos mecanismos de interface, assim como as interações das partículas inorgânicas com as substâncias polares presentes no petróleo e na própria interface.

Outra forma de estudo seria a avaliação da presença de sólidos diretamente em emulsões. No entanto, o estudo deste tipo de sistema não é simples. No caso de emulsões estabilizadas por asfaltenos e ácidos naftênicos, as propriedades do petróleo podem ser diretamente analisadas e as informações obtidas correlacionadas à estabilidade de emulsões (ou a espécies presentes na interface água-óleo). No caso de sistemas onde sólidos inorgânicos atuam, tal abordagem pode não obter resultados significativos, pois os sólidos não são constituintes intrínsecos do petróleo.

Além disso, muitos estudos são realizados em sistemas modelos, em função da impossibilidade de medições diretas devido à complexidade do sistema, em especial do petróleo, sendo necessária a diluição da solução. Isto altera todo o ambiente químico das espécies presentes no meio, impactando nos resultados obtidos.

Neste trabalho, considerou-se a possibilidade da aplicação da espectroscopia acústica. Esta ferramenta é comumente utilizada em diversas aplicações envolvendo o estudo de sistemas particulados e emulsões, sendo possível inclusive avaliar a estabilidade de misturas sem a necessidade de diluições e em sistemas contendo altas concentrações de partículas, com aplicações principalmente em química de alimentos. Os parâmetros obtidos a partir da aplicação desta técnica são: atenuação e a velocidade de propagação do som. De uma maneira geral, a atenuação é correlacionada à determinação de tamanho de partículas, enquanto que a velocidade é influenciada pela densidade (e consequentemente pela temperatura) e pode ser aplicada em estudos de agregação ou floculação de espécies (POVEY 1997).

Tendo em vista o cenário descrito acima, o objetivo deste trabalho é a aplicação da espectroscopia acústica em sistemas conhecidos para um melhor entendimento das emulsões estabilizadas por sólidos, seja na quantificação dos finos presentes ou na estabilidade de emulsões.

Sobre a organização do presente texto, no capítulo seguinte, é apresentada a revisão bibliográfica sobre o tema emulsão e agentes tensoativos (que possuem a capacidade de diminuir a tensão interfacial) presentes no petróleo que propiciam a estabilidade das respectivas emulsões água em óleo e vice e versa. O tema espectroscopia acústica também é introduzido, relatando-se os princípios e possíveis aplicações.

O capítulo 3 descreve sucintamente os objetivos do trabalho. No capítulo 4, temos a descrição dos procedimentos utilizados, enquanto que no capítulo 5 é realizada a descrição e discussão dos resultados obtidos na realização deste trabalho. No capítulo 6 temos as considerações finais relacionadas aos resultados obtidos e utilização da espectroscopia acústica.

2. Revisão Bibliográfica

2.1. Emulsões

Emulsões são tradicionalmente definidas como dois líquidos imiscíveis dispersos macroscopicamente (BINKS 2002, CALDERON e SCHMITT 2008, FRIBERG 2007, HUNTER et. al. 2008, AVEYARD et. al. 2003, LANGEVIN et. al. 2004). No caso de óleo em água, gotas de óleo dispersas em água resultam em emulsões do tipo óleo em água. Na situação inversa, temos emulsões do tipo água em óleo. Em situações mais complexas, é possível a formação de sistemas múltiplos, como por exemplo, gotas de óleo dispersas em gotas de água, que por sua vez estão dispersas em óleo. Analisando a forma como estão definidas, emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis, com diâmetro de gota na faixa de μm (1 a 100 μm) (HUNTER et. al. 2008). Porém, os mecanismos cinéticos envolvidos na separação podem ser muito lentos (BINKS 2002, CALDERON e SCHMITT 2008, HUNTER et. al. 2008).

Para que ocorra a formação de emulsões, há a necessidade de três fatores básicos (LANGEVIN et. al. 2004):

- Presença de líquidos imiscíveis;
- Agitação ou cisalhamento, para promover a dispersão;
- Normalmente (mas não obrigatório), a presença de um agente emulsificante. Este último fator contribui fortemente para a estabilidade de um dado sistema.

Em geral, emulsões são obtidas na presença de um tensoativo. A propriedade mais importante relacionada a um dado tensoativo como estabilizante de uma emulsão formada é o balanço hidrofílico-lipofílico (comumente citado pela sigla em inglês *HLB – Hydrophilic Lipophilic Balance*). O conceito de *HLB* relaciona em uma escala empírica o tamanho e a força (polaridade) de grupos hidrofílicos e lipofílicos em uma molécula de tensoativo (que tem a capacidade de diminuir a tensão interfacial) (KLOET et. al. 2002) Quando o valor de *HLB* indica um tensoativo com característica mais hidrofílica, têm-se emulsões óleo em água, enquanto que

tensoativos mais hidrofóbicos resultam em sistema água em óleo. Em geral, macromoléculas com características tensoativas são as moléculas capazes de atuar na interface como estabilizantes de emulsões. No entanto, dependendo das propriedades, partículas sólidas também podem atuar como tensoativos.

Para um melhor entendimento de como emulsões podem se tornar estáveis, é importante entender os mecanismos envolvidos na desestabilização destes sistemas. Tais mecanismos são descritos de uma forma simples a seguir:

1. Floculação: Aproximação das gotas e formação de agregados (não ocorre formação de gotas maiores);
2. Coalescência: Filme interfacial se torna mais fino, ocorrendo a ruptura deste e resultando em gotas maiores;
3. Sedimentação: Decantação das gotas de maior tamanho formadas. Esta etapa é regida pela lei de Stokes, onde a velocidade de sedimentação é determinada através da Equação (1). Nesta equação podemos observar que o fenômeno de sedimentação depende da viscosidade das fases contínua e diferença das densidades (entre fase contínua e dispersa), além do tamanho das gotas formadas no processo de coalescência.

$$v = (d^2.(\rho_d - \rho_c).g) / \mu_c \qquad (1)$$

Onde: d = diâmetro da gota (m), ρ_d = massa específica da fase dispersa (kg/m^3), ρ_c = massa específica da fase contínua (kg/m^3), μ_c = viscosidade dinâmica da fase contínua (kg/m.s) e g = aceleração da gravidade (m/s^2).

Tratando mais especificamente a respeito da indústria do petróleo, em todas as etapas envolvendo a cadeia de produção, transporte, estocagem e refino do petróleo, são observadas ocorrências de emulsões, que podem resultar em diversos impactos negativos. A dificuldade na quebra (ou resolução) de emulsões, não sendo possível a separação de toda água do óleo e vice-versa, pode resultar, por exemplo, na deposição de borras (nome genérico dado a fases estranhas que aparecem em processo ou equipamento) em vasos de separação água-óleo durante o pré-

processamento do petróleo (na etapa de produção), a proliferação de microorganismos durante a armazenagem (na etapa de logística) e o arraste de sais que pode causar problemas severos em sistema de destilação, contaminação de catalisadores nos processos de craqueamento e hidrotratamento (etapa de refino), além de problemas no tratamento de efluentes.

As espécies mais comumente citadas, responsáveis por estabilizarem emulsões água em óleo, intrínsecas à composição do petróleo são asfaltenos (SJÖBLOM et. al. 2003, MCLEAN e KILPATRICK 1997, YEN 1998) e ácidos naftênicos (SJÖBLOM 2001, ESE e KILPATRCK 2004). Porém, a presença de sólidos na interface também tem sido considerada (LANGVIN et. al. 2004).

Além da presença de espécies com propriedades tensoativas, outros fatores influenciam significativamente na estabilidade de emulsões, sendo: temperatura, cisalhamento (KOKAL e JURAID 1999), viscosidade (FINGAS e FIELDHOUSE 2009), salinidade (BUCKLEY e LIU 1998), campo elétrico (ASKE et. al. 2002). No entanto, nesta revisão será dada atenção aos tensoativos, por estarem diretamente ligados à composição do petróleo.

2.2. Espécies com propriedades tensoativas atuando na estabilização de emulsões água-petróleo.

2.2.1. Asfaltenos

Asfaltenos são substâncias presentes no petróleo cuja definição é baseada em termos apenas de solubilidade, ou seja, insolúveis em n-heptano e solúveis em tolueno (YEN 1998). Estas substâncias possuem anéis aromáticos condensados, além de grupos funcionais polares, como por exemplo: carbonilas e grupos piridínicos, além de cadeias alifáticas nas extremidades (YEN 1998). Tendo em vista a polaridade desta classe de substâncias, tendem a migrar para a interface água-óleo, resultando na formação de um filme. Tal filme impede a coalescência das gotas da fase dispersa, resultando em uma emulsão. As características (viscosidade, teor de água, composição), assim como a estabilidade desta emulsão dependem do teor, característica e arranjo das moléculas dos asfaltenos presentes na interface.

Emulsões mais estáveis são obtidas quando asfaltenos presentes no petróleo estão próximos ao ponto de precipitação, ou em outras palavras, quando os asfaltenos estão próximos de um ponto de instabilidade (comumente denominado na literatura pelo termo em inglês "*onset point*"). Neste ponto, os asfaltenos encontram-se na forma de agregados de maior tamanho (MCLEAN e KILPATRICK 1997, MCLEAN e KILPATRICK 2003).

Um mecanismo proposto na literatura para estabilização de emulsões pela presença de asfaltenos leva em consideração a aromaticidade, polaridade e solubilidade da fração asfaltênica, assim como a relação resinas/asfaltenos e a interação das resinas com os agregados (MCLEAN e KILPATRICK 1997, MCLEAN e KILPATRICK 2003). Resinas também são classificadas de acordo com sua respectiva solubilidade, havendo diversas definições na literatura. Por exemplo, uma das definições classifica as resinas como insolúveis em n-heptano, mas são solúveis em n-pentano (YEN 1998). Possuem estrutura similar à de moléculas de asfaltenos, mas com tamanho e massas molares menores. Uma relação resina/asfaltenos baixa favorece a formação de agregados asfaltênicos que migram para a interface, estabilizando a emulsão. Quando a relação resina/asfaltenos é alta, as moléculas de resinas tendem a interagir e solvatar as moléculas de asfaltenos, impedindo o crescimento dos agregados e a migração destes para a interface, permanecendo estáveis no óleo (MCLEAN e KILPATRICK 1997, MCLEAN e KILPATRICK 2003). Diversos trabalhos também têm comentado a respeito da importância da relação resinas/asfaltenos no entendimento da estabilização ou desestabilização de emulsões (NOUR et. al. 2008, GAFANOVA e YARRANTON 2001, YANG et. al. 2007, XIA et. al. 2004, GRAHAN 2008) e estabilização de asfaltenos no petróleo (PEREIRA et. al. 2005), assim como da associação de asfaltenos ligada à estabilização de emulsões (SZTUKOWSKI et. al. 2003, POTEAU et. al. 2005).

Entretanto, não somente asfaltenos têm sido considerados como únicos componentes presentes na interface a fim de resultar em emulsões estáveis. Outros componentes são observados e descritos como espécies presentes na interface e responsáveis pela estabilidade, como por exemplo, espécies do tipo ácidos carboxílicos (GRUTTERES et. al. 2007, CZARNECKI 2009).

2.2.2. Ácidos Naftênicos/Naftenatos

Ácidos naftênicos são definidos como ácidos carboxílicos que incluem um ou mais anéis saturados, sendo este termo usado para descrever uma série de substâncias ácidas orgânicas observadas no óleo (HEADLEY et. al. 2007). Porém, de forma genérica se relacionam outros tipos de ácidos (lineares, aromáticos) que não naftênicos a este termo. A presença destes é comumente relacionada à corrosão naftênica. Este tipo de corrosão é denominado dessa forma por ser causada pelos ácidos considerados como naftênicos, ocorrendo especificamente altas temperaturas. Dessa forma, equipamentos devem estar preparados de forma adequada para minimizar os efeitos de tal corrosão. Estes ácidos, dependendo das características físico-químicas do óleo e da água, podem resultar na formação de naftenatos de cálcio ou sódio, sendo que ambos são fortes estabilizantes de emulsões (ESE e KILPATRICK 2004, GALLUP et. al. 2007, TURNER e SMITH 2005). No caso de naftenatos de cálcio, tais substâncias se formam em sistemas com óleos de alto índice de acidez total, além da presença de sais de cálcio (na água produzida), resultando na formação de depósitos (GALLUP et. al. 2007, TURNER e SMITH 2005). Naftenatos de sódio se formam em baixa concentração de ácidos naftênicos (baixa acidez total) e presença de bicarbonatos em alta concentração na água produzida (GALLUP et. al. 2007). Tais naftenatos são comumente chamados na literatura como sabões, sendo detectados a partir de moléculas lineares de ácidos naftênicos. Uma vez formados, tais compostos migram para a interface óleo-água, resultando em emulsões fortemente estáveis (GALLUP et. al. 2007, TURNER e SMITH 2005, MORAN e CZARNECKI 2005).

Adicionalmente, asfaltenos e ácidos naftênicos podem estar presentes na interface água-óleo, atuando como tensoativos de maneira sinérgica (VARADAJ e BRONS 2007a, YANG e CZARNECKI 2005). Ácidos naftênicos são mais eficientes que asfaltenos na redução da tensão interfacial, mas, asfaltenos são mais propensos à formação de agregados na interface água-óleo e que resultam na formação de filmes viscoelásticos (VARADAJ e BRONS 2007b). Além disso, é possível a ocorrência de uma interação intermolecular entre os ácidos naftênicos e nitrogênio básico da estrutura de asfaltenos. A combinação de tais efeitos resulta em um sinergismo na estabilização de emulsões.

2.2.3. Sólidos Inorgânicos

Os sólidos presentes no petróleo (e em emulsões estabilizadas por finos) são constituídos por partículas nativas ou partículas adicionadas ao longo da cadeia de produção, transporte ou refino. As partículas nativas são basicamente sólidos oriundos da formação que acabam sendo arrastados durante a produção do petróleo (como por exemplo: silicatos, argilas, quartzo e feldspato).

Além dos sólidos nativos, também podem estar presentes no petróleo substâncias que são adicionados ao longo da cadeia de produção/logística. Os constituintes inorgânicos mais comuns são óxidos e hidróxidos de ferro, oriundos de processos corrosivos, sulfeto de ferro, formado a partir de mecanismos de corrosão pela ação de H_2S (quando presente) e sólidos oriundos de processos de incrustação (carbonatos e sulfatos de cálcio, bário e estrôncio). É dito que são adicionados, pois estas substâncias são formadas ou precipitam em função de ocorrências operacionais.

Por exemplo, a formação de sulfato de bário ocorre devido à incompatibilidade da água presente no reservatório (água de formação), que contém bário em quantidade razoáveis, com a água do mar que contém altos teores de sulfato, e que é injetada para estimular a produção.

A respeito do caso da injeção de água do mar, a presença de sulfato favorece o crescimento e proliferação de bactérias redutoras de sulfato. Em função de seus processos anaeróbicos, tais bactérias consomem sulfato, resultando na formação de gás sulfídrico (H_2S). O H_2S, que pode ser um constituinte do gás presente no reservatório, aumenta a concentração e permanece parcialmente dissolvido no óleo, sendo carreado e ocasionando problemas de corrosão.

Outro exemplo é a precipitação de carbonatos (sendo carbonato de cálcio mais comum). Com a alteração das condições de pressão e temperatura (e em função da composição da água produzida), gás carbônico potencialmente presente e dissolvido no meio acaba sendo perdido para sistemas de alivio de pressão. Isto influencia e favorece o equilíbrio no sentido bicarbonatos a carbonatos, resultando na precipitação destes sólidos e formação de incrustação (ALI e ALQAM 2000). Ainda, a liberação de CO_2 contribui para um contato mais eficiente entre os agentes emulsionantes, água e petróleo. Em outras palavras, podemos dizer que tais sólidos

foram formados ao longo dos processos que envolvem toda a cadeia de produção de petróleo.

Emulsões estabilizadas por sólidos, também denominadas na literatura como emulsões de *Pickering* têm sido muito estudadas em diversas áreas (BINKS 2002, CALDERON e SCHMITT 2008, FRIBERG 2007, HUNTER et. al. 2008, AVEYARD et. al. 2003, LANGEVIN et. al. 2004). O comportamento de sólidos na estabilização de emulsões, atuando de forma similar a tensoativos também já foi estudado. Partículas podem estabilizar emulsões atuando diretamente na interface água-óleo ou adsorvendo-se sobre um filme já existente. O sólido adsorvido na interface ou em um filme atua como uma barreira estérica, impedindo a coalescência. Ainda, a presença de partículas na interface pode contribuir para a formação de uma camada rígida e significativo aumento da sua viscosidade (formação de um filme com características viscoelásticas), resultando em emulsões altamente estáveis. É importante comentar que tal fenômeno não ocorre somente nestas condições, sendo que a presença de asfaltenos na interface também por resultar em características similares.

Os mecanismos associados às emulsões estabilizadas por sólidos e a estabilidade relativa a estes sistemas dependem de uma série de fatores, como: tamanho de partícula, formato, morfologia, densidade, concentração, molhabilidade e superfície (ARDITTY et. al. 2005). De uma forma geral, a estabilidade deste tipo de emulsão aumenta com a diminuição do tamanho e da densidade de partícula. Ainda, para atuar de forma efetiva como estabilizante na interface, considera-se normalmente como regra que os sólidos devem ser pelo menos dez vezes menores que a gota da qual estão envolvendo. Considerando a definição macroscópica de emulsão citada no início deste texto, o tamanho médio de gotas observado varia na faixa de 1 a 100 μm (HUNTER et. al. 2008). Dessa forma, as partículas sólidas presentes na interface podem ter tamanhos a partir da ordem de nanômetros. Tais partículas também devem interagir tanto com a fase contínua quanto com a fase dispersa, de forma a estarem presentes na interface, sendo que o sólido pode ser preferencialmente molhável por um meio ou outro.

Uma partícula molhável preferencialmente pela água apresenta um ângulo de contato (quando medido em água) menor que 90^o. Em geral, a tendência é que este tipo de sólido estabilize emulsões do tipo óleo em água. Uma partícula molhável preferencialmente pelo óleo apresenta ângulo de contato maior que 90^o,

estabilizando emulsões do tipo água em óleo. Ainda há partículas cujo ângulo de contato resultante é próximo de 90^{o}, sendo que tais sólidos podem estabilizar ambos os tipos de emulsão, em função da composição das fases.

É importante salientar que o ângulo de contato medido não leva em consideração a orientação molecular com relação a uma determinada região molhável pela água ou pelo óleo na superfície da partícula, sendo que o dado obtido representa um ângulo de contato aparente. Ainda, emulsões altamente estáveis são obtidas quando o ângulo de contato medido é próximo a 90^{o}, ou seja, quando as partículas são molháveis tanto pelo óleo como pela água, de tal forma a interagir com ambos os meios não miscíveis e se adsorver fortemente na interface (ALI e ALQAM 2000). Exemplos a respeito de partículas comumente presentes em petróleo, respectivos ângulos de contato e tipos de emulsões preferencialmente formadas são apresentados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Dados a respeito da dispersão de partículas sólidas inorgânicas em um sistema dodecano/água (1:1) resultando em emulsões (AVEYARD et. al. 2003). (ângulo - fase aquosa).

Partícula	***Ângulo de Contato***	***Tipo de Emulsão***
Sulfato de bário	0^{o}	Óleo em água
Carbonato de cálcio	43^{o}	Óleo em água
Sílica hidrofílica	38^{o}	Óleo em água
Sílica parcialmente hidrofóbica	83^{o}	Óleo em água
Sílica hidrofóbica	135^{o}	Água em óleo
Bentonita	81^{o}	Água em óleo

Partículas como sulfato de bário são totalmente molháveis pela água e provavelmente resultam em emulsões óleo em água pouco estáveis. No entanto, a molhabilidade da partícula pode ser alterada pela adsorção de alguma molécula apolar sobre a superfície da partícula. Neste caso, o ângulo de contato pode aumentar e emulsões mais estáveis são obtidas. Inclusive, dependendo do grau de adsorção, do ângulo de contato e da quantidade de fase dispersa, pode ocorrer uma

inversão do tipo de emulsão formada, resultando em um sistema água em óleo (AVEYARD et. al. 2003). No caso de sistemas envolvendo petróleo, são observados diversos trabalhos na literatura comentando a respeito da alteração de molhabilidade e fenômenos de adsorção em sólidos nativos da formação (BUCKLEY 2001, LIU et. al. 2003, DRUMMIND e ISRAELACHVILI 2004, TRIPATHI e MOHANITY 2008, JADA et. al. 2006, PAN et. al. 2005).

Asfaltenos são as moléculas mais comumente observadas como espécies que alteram a molhabilidade de partículas presentes no reservatório (BUCKLEY 2001, JADA et. al. 2006, KOWALEWSKI et. al. 2002). Também, a adição de insumos químicos (como por exemplo, em uma intervenção no poço produtor) pode resultar na alteração da molhabilidade de sólidos no reservatório, principalmente associado a processos de recuperação melhorada de petróleo (DRUMMIND e ISRAELACHVILI 2004, JADA et. al. 2006). No entanto, é importante salientar que o processo de adsorção pode ser influenciado pela composição do óleo e da água (salmoura) presentes em contato com as rochas reservatório (LIU et. al. 2003, DRUMMIND e ISRAELACHVILI 2004, TRIPATHI e MOHANITY 2008, JADA et. al. 2006).

Embora seja conhecida a adsorção de moléculas de asfaltenos em rochas reservatórios e alteração da molhabilidade destas partículas, a formação de emulsões em condições de reservatório não ocorre antes da produção do petróleo (KOKAL e AL-DOKHI 2008), pois há a necessidade de dispersão entre as fases água-óleo (que ocorre com o cisalhamento e alteração da pressão durante a produção do petróleo).

Da mesma forma que os sólidos classificados como nativos, sólidos formados ao longo do processo não são preferencialmente molháveis pelo óleo, sendo que a alteração da molhabilidade se deve à adsorção de espécies presentes no óleo, principalmente asfaltenos (VRALSTAD et. al. 2008, SULLIVAN e KILPATRICK 2002, DUDASOVA et. al. 2008, HANNISDAL et. al. 2006, YAN et. al. 2001, YAN e MASLIYAH 1996, YAN et. al. 1997, LONG et. al. 2004, MAGUAL, et. al. 2005, ASEKOMHE et. al. 2005, VU et. al. 2008, LONG et. al. 2008) (com exceção de sulfeto de ferro, que pode atuar diretamente na interface) (LEHMANN e FIROUZKOUHI 2008). O processo de adsorção de asfaltenos em partículas inorgânicas depende da composição do petróleo. Alguns trabalhos estudaram o efeito da presença de partículas sólidas no sistema e a relação resinas/asfaltenos na estabilidade de emulsões (ALI e ALQAM 2000, VRALSTAD et. al. 2008, HANNISDAL

et. al. 2006). Em um dos mecanismos propostos, sistemas com uma relação baixa de resinas/asfaltenos resultam na formação de agregados asfaltênicos na forma de filmes finos que atuam como pontes interligando as partículas, originando partículas sólidas maiores que não migram para a interface e acabam se depositando ou se dispersando no óleo. Em sistemas com uma relação resinas/asfaltenos intermediária se formam agregados menores que se adsorvem nas partículas, tornando-as interfacialmente ativas, o que resulta em emulsões estáveis. Com um aumento da relação resinas/asfaltenos, os asfaltenos interagem mais fortemente com as resinas do que com as partículas inorgânicas e não ocorre adsorção na superfície dos sólidos, que permanecem molháveis pela água (SULLIVAN e KILPATRICK 2002).

A presença de agregados asfaltênicos na interface e a interação destes com substâncias inorgânicas é coerente, tendo em vista o tamanho dos agregados formados (na ordem de angstrons). Diversos estudos relacionam a formação de agregados a baixas concentrações de asfaltenos (EVDOKIMOV et. al. 2003, ANDREATTA et. al. 2005a, EVDOKIMOV et. al. 2006, GONCALVES et. al. 2004), resultando em espécies com quatro moléculas de monômeros (GAWRYS e KILPATRICK 2005). Mesmo com o aumento da concentração, tais agregados não aumentam de tamanho, sendo que apenas há um incremento na concentração destas espécies (ANDREATTA et. al. 2005b, VARADARAJ e BRONS 2007b), além do fato que mesmo em alta concentração, asfaltenos atuam como tensoativos, formando uma monocamada na interface água-óleo (SZTUKOWSKI et. al. 2003).

Dessa forma, a ocorrência de emulsões estabilizadas por sólidos com a superfície alterada devido à adsorção de agregados asfaltênicos pode ocorrer com baixa concentração de asfaltenos e sólidos (desde que as partículas sejam suficientemente pequenas para permanecerem ativas na interface). As emulsões estudadas na literatura empregam partículas sólidas inorgânicas com diâmetros de alguns nanômetros até algumas dezenas de micrômetros, com concentrações menores que 0,5 % em massa (SZTUKOWSKI e YARRANTON 2005).

Ácidos naftênicos também podem interagir com compostos inorgânicos e influenciar na estabilidade resultante de emulsões contendo sólidos presentes, concentrando-se na interface (VARADARAJ e BRONS 2007c, GU et. al. 2006). Da mesma forma, insumos químicos adicionados ao processo também podem se adsorver em sólidos inorgânicos presentes (WHITBY et. al. 2008, ESE et. al. 2005, AMRO 2005). Em um dos casos, foi observada a presença de antiespumante

(polidimetilsiloxano) adsorvidos em partículas sólidas. O fenômeno de adsorção verificado era tão efetivo, que a lavagem a quente utilizando diversos solventes, como: pentano, tolueno, tolueno/isopropanol e isopropanol subsequentemente, não foram o suficiente para remover totalmente o antiespumante adsorvido na superfície das partículas. Procedimentos de calcinação a temperatura de 600^{o} C foram necessários para eliminação do antiespumante presente na superfície dos sólidos amostrados (ESE et. al. 2005).

Mesmo considerando as discussões sobre as espécies adsorvidas em sólidos, uma questão não totalmente entendida está relacionada às interações intermoleculares entre asfaltenos (incluem-se também ácidos naftênicos e insumos químicos) e sólidos inorgânicos. Como ocorre o fenômeno da adsorção na superfície das partículas? As possíveis interações entre óleo/sais/sólidos identificadas são as seguintes (BUCKLEY e LIU 1998):

- Interações entre grupos polares, que predominam na ausência de água entre o óleo e a partícula sólida. São observadas em partículas presentes nos sistemas água em óleo;
- Precipitação na superfície, que depende das propriedades do óleo, especialmente dos asfaltenos presentes. Quando asfaltenos estão próximos a um ponto de instabilidade, há uma tendência a se adsorverem em partículas inorgânicas;
- Interações ácido-base, que controlam a carga superficial nas interfaces óleo/água e sólido/água. Importantes quando há a presença de água, ou seja, em emulsões óleo em água e dependentes dos valores de pH;
- Interações específicas entre sítios carregados e íon de alta valência. Também são mais importantes na presença de água e são mais estáveis que as interações ácido-base.

Considerando as possíveis interações descritas em emulsões água em óleo estabilizadas por sólidos, a adsorção de grupos polares e fenômenos de instabilidade de asfaltenos são mais importantes, pois resultam na alteração da molhabilidade dos sólidos inorgânicos. Para emulsões óleo em água, interações

ácido-base e entre íons de alta valência são verificadas, sendo que outros fatores, como por exemplo, pH e potencial zeta, devem ser levados em consideração no estudo destes sistemas.

Embora esteja claro que a adsorção de asfaltenos, ácidos naftênicos e insumos químicos possam alterar as propriedades das partículas sólidas, os estudos foram realizados em emulsões preparadas em laboratório (SULLIVAN e KILPATRICK 2002, DUDASOVA et. al. 2008, DUDASOVA et. al. 2009, HANNISDAL et. al. 2006, YAN et. al. 2001, YAN e MASLIYAH 1996, YAN et. al. 1997, LONG et. al. 2004, MAGUAL, et. al. 2005, ASEKOMHE et. al. 2005, VU et. al. 2009, LONG et. al. 2008, WHITBY et. al. 2008, ESE et. al. 2005). Tais trabalhos podem não representar o que realmente ocorre no processo. Estudos em sistemas modelo são realizados devido à dificuldade de separação e caracterização dos sólidos e substâncias orgânicas adsorvidas na interface. Quando se tem sucesso em coletar amostras representativas da interface em campo ou a separação destas em amostras de emulsão, é possível a caracterização e correlação dos dados (VARADARAJ e BRONS 2007c, GU et. al. 2006). Ainda, dependendo do tipo de amostras, procedimentos específicos podem ser adotados para isolar materiais presentes na interface a partir da amostra original (XU 2008).

Entre as estratégias de ação descritas na literatura envolvendo sistemas reais, destacam-se:

- Separação dos sólidos presentes no petróleo (POINDEXTER et. al. 2005, CLOUD et. al. 2007). Os estudos foram realizados a partir de um procedimento normatizado (ASTM D-4087-05) que envolve a filtração do óleo, diluído em tolueno a 90 ^{o}C. É descrito que este procedimento é capaz de solubilizar todos os componentes orgânicos presentes, inclusive espécies que podem estar adsorvidas. Foi verificado que o teor de sólidos observado nos petróleos é o fator dominante na estabilidade das emulsões, sendo independente de outras propriedades dos petróleos estudadas. Não foi verificada a necessidade de estudo de outras propriedades dos sólidos, como distribuição do tamanho de partículas ou composição, apenas a concentração.
- Utilização de partículas presentes em emulsões coletadas em campo (VRALSTAD et. al. 2008, SZTUKOWSKI e YARRANTON 2005). A estabilidade de emulsões água em óleo foi estudada a partir de sistemas modelo, utilizando água heptano, tolueno,

asfaltenos e sólidos presentes em amostras de emulsões. Os sólidos foram obtidos juntamente com a fração solúvel em tolueno, sendo separados e dispersos diretamente em um sistema heptano/tolueno (comumente chamado por heptol). Durante os procedimentos de estudo de estabilidade de emulsões, foi verificado que partículas com diâmetros da ordem de 1 a 10 μm resultam na estabilização de emulsões somente em altas concentrações, devido à formação de uma espécie de rede que retarda a coalescência das gotas de água dispersas (SZTUKOWSKI e YARRANTON 2005). No caso de sólidos com diâmetros da ordem de 50 a 500 nm, foi observada uma competição destes com os asfaltenos na adsorção das interfaces. A estabilidade máxima do sistema é observada numa relação de 2:1 de asfaltenos e sólidos respectivamente, sugerindo uma sinergia entre estes dois componentes. Uma relação maior que 2:1 (ou menor quantidade de sólidos) não é suficiente para recobrir a interface, não influenciando na estabilidade. Já uma concentração maior resulta numa interface pouco rígida, devido à baixa concentração de asfaltenos presentes, não sendo estável.

- Formas indiretas de estudo. Um dos exemplos é a correlação da estabilidade de emulsões pela influência de sólidos à ação de desemulsificante na separação de fases. A partir de um procedimento padronizado de quebra de emulsões coletadas em campo utilizando este tipo de insumo, foi estabelecido um índice de separação de emulsão (KOKAL e WINGROVE 2000). Dessa forma, vários parâmetros que influenciam diretamente a estabilidade dos sistemas (temperatura, agitação, asfaltenos, sólidos, desemulsificante utilizado, mistura de petróleos) podem ser avaliados. Mais uma vez, asfaltenos e sólidos inorgânicos são observados como os principais componentes que contribuem para a formação de emulsões estáveis. No entanto, é importante considerar que dependendo do desemulsificante utilizado e dos sólidos inorgânicos presentes, interações entre as partículas e o insumo adicionado podem resultar em um aumento da estabilidade do sistema, não sendo possível uma comparação (MESSINA, et. al. 2008).

Embora tenha sido discutida a ação dos sólidos inorgânicos no mecanismo de estabilização de emulsões, estas espécies também podem atuar de forma contrária, na desestabilização destes sistemas e separação mais rápida de fases. Zahabi et. al. (2010) estudos a adição de sílica em emulsões contendo asfaltenos como estabilizantes. A sílica interagia com os asfaltenos resultando na formação de flóculos, removendo as espécies polares da interface e facilitando a separação.

Em função do que foi discutido até então, fica evidente a dificuldade de realização de estudos em sistemas reais, principalmente devido à complexidade das matrizes associadas. No entanto, diversos mecanismos no que se refere a emulsões estabilizadas por sólidos na indústria do petróleo, poderiam ser melhor entendidos a partir da aplicação de uma ferramenta de análise direta.

2.3. Espectroscopia Acústica

Uma ferramenta útil no estudo da estabilidade de emulsões é a espectroscopia acústica. Existem áreas com intenso desenvolvimento no que tange ao estudo de emulsões ou dispersões por espectroscopia acústica, além de estudos em relação à estabilidade destas emulsões formadas, principalmente na indústria de alimentos (POVEY 1997, HIBBERD et. al. 1997, CHANAMAI et. al. 1998, CHANAMAI et. al. 2000, HICKEY et. al. 2006, DUKHIN et. al. 2000).

As aplicações deste tipo de técnica têm demonstrado um potencial muito grande para metodologias analíticas, especialmente no desenvolvimento de analisadores *on-line* para monitoramento de processos (FISCHER et. al. 2006, LI et. al. 2004). Como exemplo, mais difundido atualmente tem-se a medição de vazão de líquidos por ultrassom, que ocorre de maneira não intrusiva, com uma alta precisão (LYNNWORTH e LI 2006).

Em particular, na área de química de alimentos são verificadas algumas aplicações utilizando diretamente esta técnica, principalmente no que se refere à determinação da distribuição de tamanho de partículas (pela medição da atenuação), estudo de composição e comparação de derivados alimentícios (pela medição da velocidade) (POVEY 1997, DUKHIN e PHILIP 2002, MCCLEMENTS 2000, MCCLMENTS e POVEY 1992). Nos casos onde a estabilidade da emulsão ocorre devido à presença de sólidos, a espectroscopia acústica também pode ser aplicada. Existem exemplos de aplicações na determinação de particulados insolúveis na indústria alimentícia (GOODENOUGH et. al. 2005), inclusive com a utilização de sistemas de medição desenvolvidos em laboratório aplicados a diferentes tipos de dispersões, utilizando informações de velocidade de propagação e atenuação do som (PETERS e PETIT 2003, MCCLEMENTS e FARLEY 1991).

Embora a princípio todos estes estudos possam também ser realizados por metodologias óticas, como por exemplo, espectroscopia na região de ultravioleta ou técnicas de espalhamento de luz, nestes casos a amostra precisa ser transparente à luz ou radiação incidente, o que torna um tanto quanto complicado a utilização destas técnicas diretamente na análise de materiais com alta absorbância, como o petróleo. Por exemplo, em emulsões de água em óleo estabilizadas por sólidos, o estudo de distribuição de tamanho de partículas destes sólidos suspensos é realizado isolando-se os sólidos e suspendendo-os novamente em água, para que possa ser realizada a verificação do tamanho de partícula por espalhamento de luz (SZTUKOWSKI e YARRANTON 2005).

Ainda, tem-se o fato de que os métodos envolvendo medição acústica não necessitam que a amostra seja diluída (diferentemente dos métodos óticos), sendo que as aplicações podem ser desenvolvidas *in situ*, com uma ampla faixa de tamanhos de partícula que podem ser medidos (DUKHIN et. al. 2000, MCCLEMENTS 2000, RICHTER et. al. 2006). Este processo de diluição pode alterar as características de agregação dos referidos sólidos, mas é impossível efetuar-se tal medição por meio óticos no sistema original, com alta concentração de partículas.

Aplicações da espectroscopia acústica em sistemas envolvendo petróleo são relativamente recentes. Estudos exploratórios foram inicialmente conduzidos para avaliação da determinação do ponto de instabilização de asfaltenos (*on set*). Os resultados obtidos não foram conclusivos, necessitando de maior aprofundamento (CARRIER et. al. 2000). Com objetivo similar, mas considerando amostras de resíduos de vácuo, estudos foram conduzidos para monitoramento de alterações em função da pirólise dos respectivos resíduos. Embora os espectros obtidos não tenham sido bem entendidos em função da reação de pirólise, chama a atenção uma possível aplicação da espectroscopia acústica em sistemas sob altas temperaturas (SCHABRON et. al. 2006).

Estudos de velocidade de propagação em soluções contendo asfaltenos solubilizados em tolueno possibilitaram a determinação da concentração crítica da formação de nanoagregados, sendo que tal ponto ocorre em torno de 100 ppm (ANDREATTA et. al. 2005b). A avaliação dos dados obtidos de velocidade de propagação do som em conjunto com a densidade foi útil no entendimento do processo de agregação, sendo um dos primeiros artigos a discutir a respeito da formação de nanoagregados em concentrações desta ordem.

Também foi estudada a aplicação em sistemas sob pressão, a partir da determinação da composição das fases em um equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO_2 supercrítico. Além da possibilidade da aplicação em sistemas sob pressão, tem-se também a vantagem de estudos em sistemas opacos, possibilitando uma melhor compreensão do equilíbrio em questão (MEHL 2009).

Considerando as possibilidades comentadas de aplicação no estudo de matrizes relacionando petróleo, sob ação de temperatura e pressão em sistemas opacos, tem-se um campo bastante interessante de estudo, considerando a ausência de maiores estudos a respeito da aplicação da espectroscopia acústica no assunto relacionado a petróleos.

Mais especificamente em se tratando de emulsões, a aplicação de medidas de ultrassom é ainda mais promissora. Atualmente, a forma classicamente utilizada para avaliação de estabilidade de emulsões é o chamado *bottle test* (POINDEXTER et. al. 2005). Este teste foi desenvolvido inicialmente para avaliação de eficiência de insumos químicos do tipo desemulsificantes. De uma forma simplória, consiste na adição do insumo a uma mistura óleo-água seguida de agitação. Esta mistura é deixada um determinado tempo em repouso, sendo avaliada a quantidade de água separada. Quanto maior a quantidade de água, menor é a estabilidade da emulsão. Este teste depende muito do tipo de desemulsificante utilizado e não necessariamente traduz a estabilidade da emulsão em termos absolutos.

A possível utilização desta técnica na área de estudo de emulsões contempla a avaliação de interações entre componentes, resultando em maior estabilidade de emulsões (CHANAMAI et. al. 2002, LIU et. al. 2008). Este tipo de aplicação na indústria de petróleo tem potencial, por exemplo, em casos onde ocorre interação asfalteno-tensoativos, ou em ocorrência de fenômenos de adsorção que resultam na formação um filme viscoelástico mais estável, dificultando a quebra da emulsão (STARK e ASOMANING 2005, ACEVEDO et. al. 2005). É importante salientar que existe um estudo envolvendo a espectroscopia acústica no estudo de emulsões água em betumem, embora tais estudos tenham focado os aspectos relacionados a interações eletrostáticas (MAGUAL et. al. 2005).

A partir dos estudos já desenvolvidos a respeito da estabilidade na indústria de alimentos, tem-se um potencial interessante na aplicação da espectroscopia acústica na indústria no petróleo, tendo em vista a lacuna observada, em termos de avaliação de estabilidade de emulsões. Por exemplo, considerando as etapas

envolvidas na desestabilização deste tipo de sistemas, a formação de flóculos e coalescência de gotas de água pode eventualmente ser monitorada por esta técnica (CHANAMAI et. al. 2002, POVEY 1997).

Espectroscopia Acústica – Conceitos e Definições Básicas.

A espectroscopia acústica tem como princípio o uso de ondas de ultrassom em função da frequência. (POVEY 1997, DUKHIN e PHILIP 2002). Quando este tipo de energia age sobre um dado sistema ou amostra, forças intermoleculares são geradas, seguidas de oscilação na compressão e descompressão da onda, resultando em atração ou repulsão intermolecular. Dessa forma, esta técnica permite o monitoramento de certos parâmetros que são obtidos como resposta, através da detecção das ondas de ultrassom que se propagam pela amostra e são posteriormente captadas e analisadas.

Os principais parâmetros estudados na espectroscopia de alta resolução são a atenuação e velocidade de propagação (POVEY 1997, DUKHIN e PHILIP 2002, BUCKIN et. al. 2003, PRIEGO CAPOTE e CASTRO 2004, MCCLEMENTS 2000). O parâmetro de atenuação (relacionado com a perda de energia durante a compressão e descompressão das ondas) tem grande aplicação em determinação de tamanhos de partícula, em uma ampla faixa de tamanhos, sendo esta de 10 nm até 1 mm. Isto torna possível o estudo de sistemas coloidais e contendo particulados em seu estado original. No caso do parâmetro de velocidade (determinação em função da propagação da onda, considerando a densidade e elasticidade do meio), a aplicação é o estudo de processos intra e intermoleculares. Este parâmetro é extremamente sensível a alterações ou reorganizações das estruturas moleculares, tais como a formação de agregados.

Esta técnica está baseada na relação entre a frequência e a velocidade/atenuação do som em um meio. As frequências utilizadas para medição dos parâmetros é suficientemente elevada a ponto de não alterar as características da solução que está sendo estudada. Os valores de frequência estão na faixa de 0,1 a 200 MHz (MCCLEMENTS 2000, CASTRO e CAPOTE 2007, MARTINI 2013).

A velocidade (c) em que a onda se propaga e a quantidade que é atenuada no meio em estudo (a) são dependentes de como a onda de ultrassom interage com

as substâncias/partículas dispersas em solução. Estas interações ocorrem durante a transmissão da onda no sistema/célula de medição, pelo espalhamento da onda no meio, reflexão e também absorção, sendo que estes efeitos que impactam diretamente nos valores de velocidade e atenuação obtidos.

Um típico sistema utilizado e denominado como espectrômetro acústico consiste de: um gerador de sinal, uma célula de medição e um analisador de sinal (conectado a um computador). A dependência da frequência em função das propriedades de uma dispersão coloidal pode ser avaliada por diferentes formas, sendo que a principal diferença está relacionada à geração do sinal e como este é aplicado a amostra em estudo (Figura 2.1).

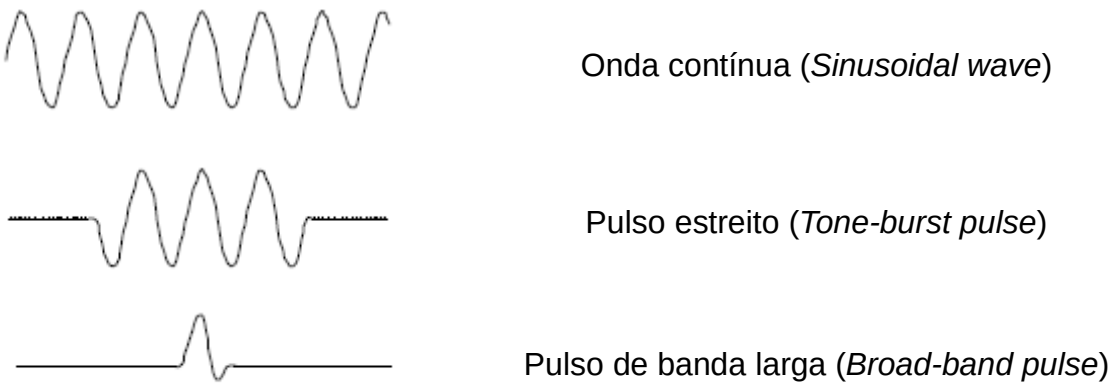


Figura 2.1: Formas de sinal aplicados à amostra na espectroscopia acústica

Sistemas que utilizam onda contínua são comumente denominados como interferômetros. As células de medição utilizando este tipo de onda podem ser baseadas em câmaras (caminho por onde passa a onda propagada) fixas ou variáveis. Em ambas as configurações há dois transdutores, sendo um atuando como emissor e outro como receptor. A onda propagada pela amostra reflete várias vezes na câmara da amostra, gerando uma onda estacionária. O sinal recebido pelo transdutor é amplificado e segue para o analisador de sinal. As amplitudes dos sinais recebidos passam por uma série de máximos e mínimos em função das diferentes frequências utilizadas na medição. A velocidade e atenuação são calculadas em função das amplitudes obtidas em diferentes frequências.

No caso de sistemas baseados na emissão de pulsos, há duas possíveis configurações, sendo: transmissão (dois transdutores, um emissor e receptor) e pulso-eco (um transdutor atuando como emissor e receptor ao mesmo tempo, sendo que a onda emitida reflete na parede da câmara e volta para o receptor).

Nas configurações de transmissão, a velocidade e a atenuação são calculadas a partir da determinação do tempo de vôo e a amplitude do sinal que foi transmitido pela a amostra. Ambos os tipos de pulso podem ser utilizados, sendo que no caso do pulso de banda larga, a onda emitida possui uma ampla faixa de frequências, sendo que os sinais obtidos em função das frequências são calculados a partir de transformadas de *Fourrier* para determinação dos parâmetros de estudo. No caso do pulso estreito, são utilizados transdutores de frequência única, sendo a velocidade e atenuação medidas para cada frequência.

Sistemas baseados em pulso-eco são bastante semelhantes aos de transmissão. Têm sido amplamente utilizados devido à simplicidade, facilidade de construção, e baixo custo. A maior desvantagem é o volume relativamente elevado, que é necessário para realização de medições precisas. No entanto, considerando amostras de petróleo e suas respectivas emulsões, a utilização de um volume maior é desejável, tendo em vista a complexidade e heterogeneidade de tais amostras.

3. Objetivos

Em função da lacuna observada no tema estabilidade de emulsões, principalmente na presença de sólidos inorgânicos, este trabalho tem como objetivo o estudo da aplicação da espectroscopia acústica em petróleos na presença de sólidos e principalmente em emulsões contendo ou não particulados inorgânicos.

Objetivos específicos:

- Definição de cenários de aplicação da espectroscopia acústica em função da presença de sólidos inorgânicos em petróleos, resíduos e emulsões;
- Determinação do teor de sólidos em petróleos a partir da espectroscopia acústica;

- Avaliação da estabilidade de emulsões na presença de sólidos inorgânicos a partir da espectroscopia acústica.

4. Parte Experimental

Em função dos objetivos descritos, o trabalho pode dividido em duas partes. A primeira consiste no estabelecimento de cenários de aplicação da espectroscopia acústica. A segunda parte está relacionada ao estudo dos parâmetros obtidos por ultrassom em amostras de petróleos e emulsões (contendo sólidos inorgânicos).

4.1. Caracterização de sólidos inorgânicos em amostras de resíduos e petróleos.

Na primeira parte, foi estudada a presença e composição de sólidos inorgânicos em amostras de resíduos coletadas em diferentes pontos do processamento de petróleo. Também foi estudada a presença de particulados inorgânicos em amostras de petróleo, associados aos resíduos caracterizados.

Embora diversos estudos presentes na literatura comentem a respeito de sólidos inorgânicos presentes no petróleo e da adsorção de compostos polares, (como por exemplo, asfaltenos) na superfície de partículas sólidas, poucos estudos se baseiam em amostras coletadas em sistemas reais. Ainda, pouco é discutido sobre a composição destes sistemas, assumindo-se que os sólidos comumente encontrados são partículas arrastadas oriundas da formação-reservatório, além de compostos inorgânicos formados a partir de processos de corrosão e de incrustação. Tendo como base estas informações, muitos estudos foram realizados com sistemas modelos.

Sendo assim, antes de qualquer estudo envolvendo emulsões estabilizadas por sólidos inorgânicos, é importante termos um cenário estabelecido a respeito da composição destes sólidos presentes no petróleo e que eventualmente resultam em emulsões estáveis. Ainda, a informação sobre quais substâncias polares presentes nos sistemas e que podem estar contribuindo para alteração da molhabilidade dos sólidos presentes é relevante para um melhor entendimento dos mecanismos de estabilidade de emulsões. Para uma visão mais próxima à realidade observada nos

processos, foram coletadas algumas borras e/ou resíduos em diversos sistemas de pré-processamento de petróleo, sendo caracterizados para verificação dos componentes orgânicos e inorgânicos presentes.

Para o caso de resíduos, foram analisadas seis amostras obtidas em diferentes pontos, conforme descrito na Tabela 4.1. A Figura 4.1 também ilustra a localização dos diferentes pontos, onde foram obtidas as amostras dentro do sistema de produção/tratamento do petróleo:

Tabela 4.1: Informações a respeito das amostras de borras/resíduos coletadas e analisadas neste trabalho.

Amostras	**Ponto de Coleta**
A1*****	Vaso separador gravitacional água-óleo
B	Tratadora de óleo (eletrostático)
C1*****	Tratadora de óleo (eletrostático)
D1*****	Filtro de agua de injeção
E	Separador Óleo-Água (Separador API)
F	Tanque de Armazenagem de Petróleo

- amostras A1, C1 e D1 foram obtidas no sistema de pré-processamento do mesmo petróleo.

A amostra E foi coletada em um sistema de pré-processamento onde não há re-injeção de água no reservatório, sendo que a água produzida é tratada e descartada conforme legislação vigente. Neste sistema, a água separada nos separadores gravitacionais e/ou tratadores eletrostáticos segue inicialmente para um separador óleo-água (comumente chamado separador API), onde foi coletada a amostra E abordada neste estudo. Este tipo de sistema é típico de produção de petróleo em terra.

Adicionalmente, foi também caracterizado um resíduo coletado no fundo de um tanque (amostra F), que recebe vários tipos de petróleos oriundos de diversos campos de produção. Neste caso, o objetivo e avaliar se ocorre o arraste de sólidos oriundos da produção.

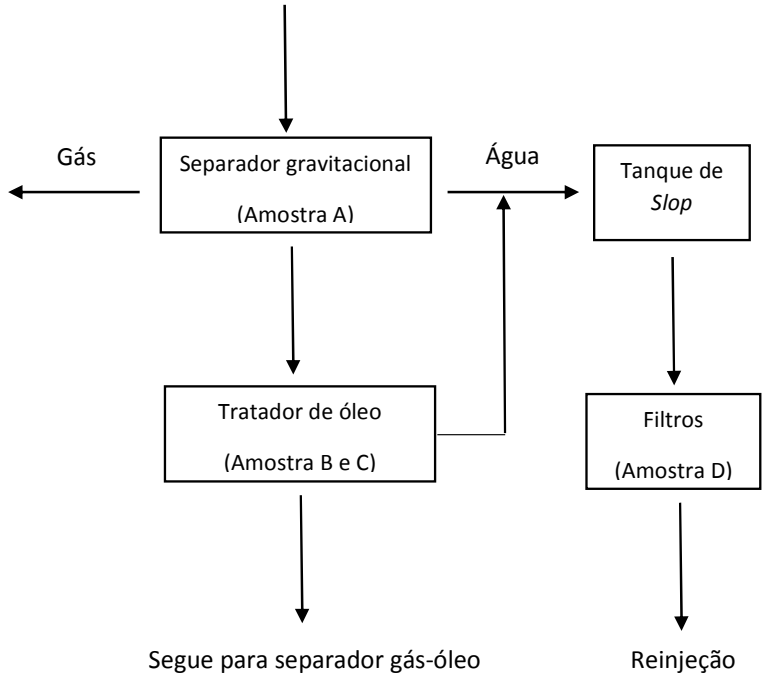


Figura 4.1: Esquema simplificado de pré-processamento de petróleo. O sistema pode variar em função do petróleo processado ou especificação da planta.

A escolha dos pontos onde foram coletados os respectivos resíduos se deve à ocorrência frequente da formação de borras nestes pontos. Quando há a presença de emulsões estáveis, há relatos de campo e experiência de que sempre ocorre a formação de borras e/ou resíduos nestes pontos. Em alguns casos, meramente o arraste de sólidos que pode ocorrer devido a algum problema operacional, (produção de sólidos, desprendimento de incrustações, corrosão acelerada em equipamento) resulta no acúmulo e formação de borras nos pontos selecionados. Em geral, nos separadores gravitacionais e tratadores de óleo são verificadas as presenças de emulsões água em óleo, enquanto que nos tanques recuperadores de óleo (comumente chamados de *slop*) e separadores API são observadas emulsões óleo em água. Nos filtros de água de injeção são observados somente os sólidos retidos, que foram arrastados ao longo dos processos.

Com o objetivo de avaliar o impacto da presença de sólidos inorgânicos (observados em amostras de resíduos) no petróleo, foram analisadas algumas amostras conforme Tabela 4.2. Os petróleos foram escolhidos em função dos resultados obtidos na análise dos resíduos descritos anteriormente. Dois óleos são oriundos da mesma planta onde foram coletadas as amostras A1, C1, D1 (Petróleo

P4) e E (Petróleo P3). Para as demais amostras não há histórico de ocorrência de problemas relatados à formação de resíduos.

Esta etapa inicial se faz necessária para determinar quais as condições e teores de sólidos que devem ser trabalhados na aplicação da espectroscopia acústica.

Tabela 4.2: Amostra de petróleos (P1 até P6) selecionadas para estudo.

Petróleo	**Relação com a ocorrência de resíduos**
P1 (exportado)	Não há relatos significativos da ocorrência de resíduos.
P2 (exportado)	Não há relatos significativos da ocorrência de resíduos
P3 (produzido)	Processado na planta onde foi coletada a amostra E
P4 (produzido)	Processado na planta onde foram coletadas as amostras de resíduo A1, C1 e D1
P5 (produzido)	Não há relatos significativos da ocorrência de resíduos
P6 (produzido)	Processado na planta onde foram coletadas as amostras de resíduo A1, C1 e D1

4.1.1. Abordagem Analítica para Borras e/ou Resíduos

Todas as amostras de borras e/ou resíduos foram analisadas no mínimo em duplicata. As amostras foram analisadas como recebidas, não sendo realizado nenhum pré-tratamento. Em linhas gerais, a abordagem analítica proposta e realizada para caracterização destes resíduos pode ser resumida aos seguintes procedimentos:

- *Análise termogravimétrica da amostra original*: Neste procedimento é obtido um perfil de perda de massa que pode ser bastante informativo a respeito da composição da amostra. A aplicação desta técnica é fundamental na identificação de emulsões.

- *Fracionamento dos constituintes da amostra por extração sólido-líquido via soxhlet*: Borras em geral são amostras complexas, constituídas por uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos, não sendo possível em muitos casos a análise direta utilizando técnicas analíticas convencionais, como por exemplo, análises espectroscópicas ou cromatográficas. Dessa forma, com o objetivo de separação dos componentes orgânicos dos inorgânicos e fracionamento das espécies orgânicas presentes, a amostra é submetida à extração sólido-líquido utilizando uma sequência de solventes selecionados em função da polaridade e capacidade de solvatação. Tem-se também, como produto de tal procedimento, a obtenção de sub-amostras mais simples, sendo possível a aplicação de técnicas analíticas para caracterização. O procedimento é iniciado utilizando um solvente apolar, como pentano, hexano ou heptano, para extração de espécies apolares presentes, como substâncias parafínicas. As demais substâncias, por serem mais polares, continuaram interagindo entre si e terão mais afinidade pela matriz do que pelo solvente apolar, permanecendo no resíduo. A escolha entre pentano, hexano e heptano depende da seletividade desejada. O pentano, por possuir uma cadeia menor, é um solvente mais seletivo (ou menor capacidade de solvatação), mas que resulta em rendimentos menores de extrato. Já o heptano, por possuir uma cadeia maior, é menos seletivo (ou maior capacidade de solvatação), resultando em rendimentos maiores de extrato orgânico durante o fracionamento. Sequencialmente, utiliza-se um solvente de maior polaridade e aromático, como tolueno. Este solvente solubiliza espécies poliaromáticas restantes, como asfaltenos. Em geral, a finalização do fracionamento é dada pelo uso de um solvente mais polar, como diclorometano (ou clorofórmio). Na prática, este solvente tem a capacidade de solubilizar os demais compostos orgânicos presentes que não foram extraídos pelos demais solventes. Dependendo do tipo de resíduo, solventes de alta polaridade são necessários para remoção de componentes fortemente adsorvidos, como por exemplo, etanol ou metanol. Os solventes foram selecionados a partir da escala de polaridade obtida na série eluotrópica de Snyder (1974). É importante comentar que esta escala de polaridade aplicada é baseada na composição do petróleo;
- *Análise das frações orgânicas obtidas por espectroscopia na região de infravermelho*: Verificação dos grupos funcionais orgânicos presentes nas frações oriundas do procedimento de fracionamento;

- *Análise das frações insolúveis por fluorescência e difração de raios-X*: O resíduo insolúvel obtido no final da extração é considerado como parte inorgânica da amostra. A composição deste resíduo é analisada por fluorescência de raios-X, que resulta na quantificação dos elementos presentes (de forma semi-quantitativa). Por difração de raios-X, o difratograma obtido é analisado para verificação das substâncias cristalinas presentes no resíduo. Nem sempre é possível obter uma informação pela análise de difração, pois fases amorfas podem estar presentes no resíduo insolúvel.

Eventualmente, resíduos podem ter várias fases distintas (líquido/sólido). Nestes casos, são utilizados procedimentos de decantação e centrifugação para separação as diferentes fases presentes. Após aplicação destes procedimentos, a caracterização é realizada conforme descrito anteriormente.

4.1.1.1. Procedimentos de Caracterização dos Resíduos/Borras.

- **Análise de Resíduos por Termogravimetria:**

A amostra (10 mg) é aquecida sob taxa controlada (20 ºC/min), inicialmente em atmosfera inerte até 700 ºC (nitrogênio - 100 mL/min). As perdas de massa são monitoradas durante a análise. Por inferência, água e todo o material orgânico destilam ou pirolisa nestas condições de análise: óleo, parafinas e asfaltenos, quando presentes, perdem massa por destilação e/ou pirólise entre 100 a 500 ºC. O material inorgânico (também por inferência) é também quantificado como resíduo de cinzas, embora este resultado não seja quantitativo, pois modificações podem ocorrer no material originalmente presente. No entanto, a presença de resíduo a 1000 ºC indica inequivocamente a abundância do material inorgânico presente no depósito. O equipamento utilizado na execução deste procedimento foi uma célula de TG-951 acoplada ao módulo de controle TA-2100, ambos da marca TA-Instruments. Os resultados são representados na forma de gráficos, sendo: as perdas de massa são representadas pela linha de cor verde, a primeira derivada pela linha de cor azul e DTA (análise térmica diferencial) pela cor vermelha.

- Determinação do Resíduo de Cinzas:

A determinação de resíduo de cinzas tem como objetivo a queima de matéria orgânica em temperatura de até 700 ºC em mufla e determinação quantitativa do resíduo obtido após a queima. Por utilizar alguns gramas de amostras, o resultado é mais representativo quando comparado a termogravimetria. Ainda, as cinzas podem ser analisadas para determinação dos elementos químicas presentes, para uma análise qualitativa do resíduo. É realizada uma pré-queima em bico de Bunsen e posterior queima utilizando uma mufla modelo Q318M - marca Quimis.

- Extração sólido-líquido via Soxhlet:

A extração sólido-líquido tem como finalidade uma pré-separação dos constituintes da amostra, além de uma determinação quantitativa dos componentes presentes para diversas amostras sólidas ou até mesmo pastosas. A amostra é colocada e pesada em um papel de filtro, sendo este devidamente dobrado na forma de um cartucho. O solvente selecionado é continuamente refluxado, passando através do cartucho removendo as substâncias orgânicas presentes por solubilidade. O solvente permanece em contato com a amostra até que, por sistema de sifão, retorna ao balão, onde é aquecido até a ebulição. O término da extração para determinado solvente é considerado quando o solvente em contato com a amostra não possui mais coloração. O extrato resultante é evaporado sob jato de nitrogênio e quantificado. O resíduo insolúvel também é quantificado, sendo retirado do cartucho para análises subsequentes. Foi utilizado um sistema de soxhlet padrão, com balão de 250 mL de capacidade.

- Análise por Espectroscopia na Região do Infravermelho:

Em um espectro de infravermelho, os grupamentos e ligações possuem bandas na mesma frequência aproximada e com formato característico independente da estrutura da molécula. Isto se torna uma grande vantagem, pois uma rápida análise no espectro permite que se tenham informações importantes sobre as funcionalidades químicas presentes na amostra. Sendo assim, um gráfico de intensidade de radiação versus frequência (espectro) identifica os grupos funcionais de um material desconhecido. As análises são realizadas a partir da solubilização do extrato orgânico seco em clorofórmio e dispersão desta solução na

forma de gotas em uma placa (cristal de Irtran – transparente à radiação eletromagnética na região de infravermelho). Após espalhamento, a solução é evaporada, resultando em um filme, o qual é analisado. O equipamento utilizado é um espectrofotômetro na região de infravermelho com transformada de Fourier, modelo Avatar - fabricante Nicolet.

- Análise de Fluorescência de raios-X:

A espectroscopia por fluorescência de raios-X tem como objetivo a análise semi-quantitativa dos elementos, mais especificamente dos metais, podendo verificar a presença e uma relação aproximada dos constituintes presentes na amostra. A análise é comumente realizada no resíduo insolúvel da extração, sendo necessário no mínimo 0,5 g de amostra. O equipamento utilizado é um Espectrômetro Philips, Modelo: PW 2400 X-Ray. Os resultados são expressos em porcentagem em função de massa, sendo o limite de detecção de 0,5 %.

- Análise de Difração de raios-X:

O método difração de raios-X tem como objetivo a identificação de fases cristalinas, ou seja, o difratograma obtido é analisado para identificação das substâncias presentes na amostra, desde que estejam na forma cristalina. A análise apenas é realizada na fração insolúvel obtida no procedimento de extração, sendo necessário entre 0,5 a 1,0 g de amostra. As amostras analisadas devem estar pulverizadas. O Equipamento utilizado é um Espectrômetro Philips, Modelo: PW 1710 - DRX.

4.1.1.2. Quantificação e Caracterização dos Sólidos Inorgânicos em Petróleo.

- Filtração via método ASTM – modificado:

A metodologia utilizada foi baseada no ASTM D 4807-05. De forma resumida, 4 gramas de amostras são solubilizados em 40 mL de tolueno e aquecidos a 90 ^{o}C por cerca de 15 minutos. Após este tempo, a solução é imediatamente filtrada em membrana de PTFE (politetrafluoretileno) 0,2 μm de diâmetro de poro (47 mm). A membrana é lavada com tolueno a quente (temperatura próxima de 90 ^{o}C) e seca até massa constante, sendo quantificada.

- Filtração via método assistido por ultrassom:

A aplicação de ultrassom na medição dos parâmetros acústicos, como velocidade de propagação e atenuação, conforme mencionado anteriormente ocorre em valores de frequência da ordem de 0,1 a 200 MHz (MARTINI 2013). No entanto, para fins de aplicação no preparo de amostras, mais especificamente dispersões de sólidos e homogeneização de soluções, a frequência adotada é da ordem de 20 KHz (CASTRO e CAPOTE 2007).

Para definição das condições da metodologia de dispersão utilizada foram realizados diversos testes preliminares com diferentes massas de amostras e sistemas (banho de ultrassom e processador ultrassônico). As condições definidas e utilizadas foram as seguintes: São pesados 2 gramas de amostra e dispersos em cerca de 80 mL de tolueno. A solução é sonicada com o auxílio de um processador ultrassônico (Bandelin Sonoplus – modelo HD 3200 – ponteira MS 73, amplitude 308 µm pico a pico) por cerca de 30 minutos (a temperatura alcança 60 ^{o}C). Em seguida, a solução é imediatamente filtrada em membrana de PTFE (politetrafluoretileno) 0,2 µm (47 mm). A membrana é lavada com tolueno a quente (cerca de 60 ^{o}C) e seca até massa constante, sendo quantificada.

No caso de emulsões, foi realizado o mesmo procedimento, utilizando como solvente butilglicol.

- Qualificação dos Sólidos

As membranas obtidas nos procedimentos de filtração foram visualizadas em um estereomicroscópio Carl Zeiss, modelo Stemi 2000 C em máxima ampliação (100 x), para uma verificação do tamanho das partículas retidas na membrana. Em função desta análise preliminar por microscopia ótica, foi realizada uma seleção de amostras de membranas para análises posteriores por microscopia eletrônica.

O material retido nas membranas selecionadas foi analisado utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) marca Zeiss modelo DSM 960, sendo utilizado o software INCA para análise das imagens. As membranas foram metalizadas com ouro sob vácuo antes da análise. Os pontos nas membranas selecionados foram analisados por sistema de energia dispersiva (EDS) da marca Oxford Instruments, para verificação dos elementos presentes.

4.2. Estudo da aplicação da espectroscopia acústica em amostras de petróleo e emulsões na presença de sólidos.

A partir do estabelecimento do cenário de estudo considerando amostras reais de petróleo e emulsões, foi estudada a aplicação da espectroscopia acústica em petróleos e emulsões contendo sólidos dispersos.

4.2.1. Sistema de medição de velocidade de propagação e atenuação do som

Para estudo dos parâmetros acústicos foi montado um protótipo. Para geração e recepção do sinal, foi utilizado um pulsador marca Panametrics - modelo 5072PR. O transdutor (de marca Olympus – modelo V308-SU) utilizado em conjunto à célula de medição possui frequência de 5 MHz. Os parâmetros utilizados na unidade de geração/recepção de sinais estão descritos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3. Valores dos parâmetros usados na unidade Panametrics 5072PR.

Transmissão	**Recepção**
Frequência de Repetição de Pulsos = 1 kHz	Ganho = 22 dB
Energia = 2	Filtro Passa Alta = 1 MHz
Amortecimento (damping) = 3	Filtro Passa Baixa = 10 MHz

Para análise dos sinais foi utilizado um osciloscópio Tektronix modelo DPO 3032 conectado a um computador. Os sinais foram coletados (A_T, A_1, A_2 e A_3) a partir do osciloscópio foram processados por uma rotina desenvolvida no ambiente de programação LabView para cálculo dos parâmetros medidos (PEREIRA 2013).

A célula de medição possui as características conforme descrito na literatura (HIGUTI e ADAMOWSKI 2002). Trabalha no modo pulso-eco (a partir de um método chamado de múltiplas reflexões), consistindo de um único transdutor que atua como

transmissor e receptor, sendo que a onda é refletida em uma superfície oposta ao transdutor. É composta por três partes: transdutor duplo-elemento (TDE), câmara de amostra e refletor.

O TDE é, por sua vez, composto por um transdutor emissor comercial usado em ensaios não destrutivos (neste caso, utilizado o transdutor de 5 MHz descrito anteriormente), uma linha de retardo de poliestireno (Rexolite), um receptor de grande abertura de PVDF (fluoreto de polivinilideno) e uma linha de retardo de vidro (Silicato de Boro). A função das linhas de retardo é separar a amostra do transmissor (assim como, neste caso, também do receptor). Os materiais utilizados para construção possuem baixa atenuação, de forma não interferem na medição considerando a frequência utilizada. O TDE possui um receptor de grande abertura, posicionado entre duas linhas de atraso de forma a eliminar problemas de difração acústica (ADAMOWSKI et. al. 1995).

A câmara de amostra possui tamanho fixo e foi calibrada com água destilada a temperatura de 25 ^{o}C para determinação da velocidade e atenuação.

O emissor (transdutor comercial) é excitado com um pulso elétrico estreito, e o pulso acústico resultante propaga-se pelas linhas de retardo e da amostra, atingindo o receptor (membrana de PVDF, presente no transdutor duplo elemento). Existe um segundo meio sólido atuando como uma linha de retardo entre o receptor e o líquido a ser caracterizado, conforme descrito anteriormente. A Figura 4.2 mostra o desenho esquemático da célula de medição, representada pelo transdutor duplo-elemento, pelo líquido e pelo refletor (aço).

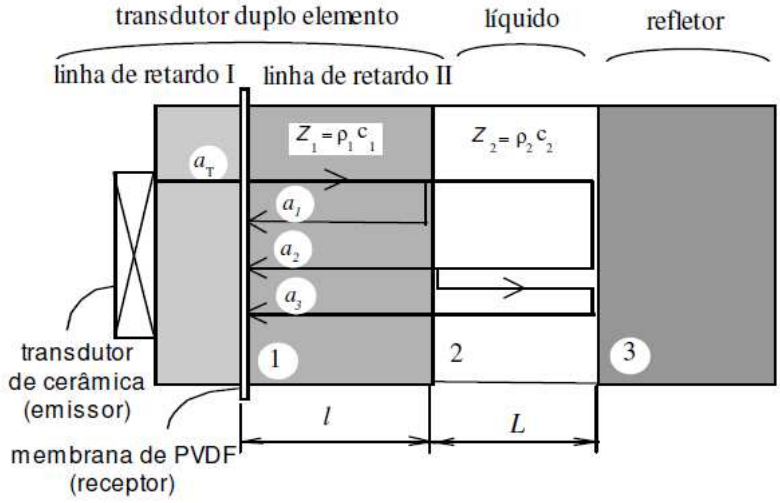


Figura 4.2: Esquema da célula de medição utilizado (HIGUTI e ADAMOWSKI 2002).

O emissor gera uma onda acústica que se propaga inicialmente através da linha de retardo I, sensibilizando a membrana de PVDF do receptor com o sinal a_T. Seguindo o seu trajeto, a onda propaga-se agora através da linha de retardo II e reflete nas interfaces do líquido, retornando ao receptor os três primeiros ecos a_1, a_2 e a_3, como mostrado na Figura 4.3.

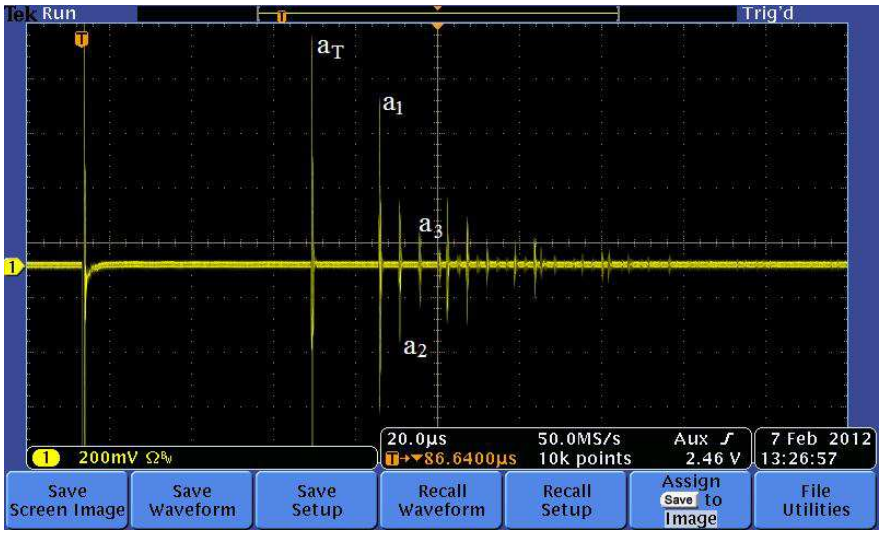


Figura 4.3: Sinais obtidos com emissor de 5 MHz em água no osciloscópio.

Medição do Coeficiente de Reflexão: Para a medição do coeficiente de reflexão na interface entre o transdutor duplo-elemento e o líquido, devem-se detectar os três primeiros ecos que retornam ao receptor, representados por a_1, a_2 e a_3 (Figura 4.3). De uma forma geral, para se obter o coeficiente de reflexão, calculam-se as transformadas de Fourier dos ecos obtidos, selecionando o valor da magnitude para uma dada frequência no espectro de cada sinal. Esses valores são representados pelas magnitudes A_1, A_2 e A_3, respectivamente. Em termos dos coeficientes de reflexão e transmissão nas interfaces, e atenuação dos meios, os valores calculados pela transformada de Fourier dos ecos são relacionados pela Equação 2.

$$A_1 = A_T R_{12} e^{-2\alpha_1 l},$$
$$A_2 = A_T T_{12} R_{23} T_{21} e^{-2\alpha_1 l} e^{-2\alpha_2 L}$$
$$A_3 = A_T T_{12} R_{23} R_{21} R_{23} T_{21} e^{-2\alpha_1 l} e^{-4\alpha_2 L} \quad (2)$$

Onde: A_T é a magnitude do sinal transmitido; R_{mn} o coeficiente de reflexão na interface entre os meios $_m$ e $_n$; T_{mn} o coeficiente de transmissão do meio m para o meio n; l o comprimento da linha de retardo II; L o comprimento do líquido; α_1 o coeficiente de atenuação na linha de retardo II; α_2 o coeficiente de atenuação no líquido. Os subscritos 1, 2 e 3 referem-se à linha de retardo II (1), líquido (2) e refletor (3), respectivamente.

Essas expressões podem ser reagrupadas de modo que o coeficiente de reflexão R_{12} seja calculado por:

$$R_{12}^{\ 2} = \frac{1}{1 - \frac{A_2 A_2}{A_1 A_3}} \quad (3)$$

O cálculo de R_{12} admite que as impedâncias acústicas dos meios que definem a interface são sempre valores reais. Pode-se assumir essa hipótese mesmo para um líquido viscoso, já que a parte imaginária da impedância acústica complexa é desprezível em relação à parte real. A impedância acústica é definida pelo produto da velocidade de propagação do som e a densidade.

Medição do Coeficiente de Atenuação: O coeficiente de atenuação α_2 do líquido também pode ser determinado por meio da medida das magnitudes A_1 e A_2 (ou A_2 e A_3). A partir da equação (2) tem-se:

$$\alpha_2 = \frac{1}{2L} \ln\left[\frac{A_1}{A_2} \frac{(1 - R_{12}^{\ 2})}{R_{12}} R_{23}\right] \quad (4)$$

O coeficiente de reflexão na interface líquido-refletor R_{23} é dado por $R_{23} = (Z_3 – Z_2)/(Z_3 + Z_2)$, sendo Z_2 a impedância acústica característica do líquido a ser medida e Z_3 a impedância acústica característica do refletor, conhecida a priori.

Medição da Velocidade de Propagação: A determinação da velocidade de propagação acústica c_2 no líquido é baseada na medida da diferença de tempo Δt entre dois ecos consecutivos refletidos nas interfaces do líquido, com a linha de retardo II e o refletor, por meio da correlação cruzada entre os ecos a_1 e a_2, ou a_2 e a_3. No método de correlação cruzada, a diferença de tempo entre os dois sinais de eco está relacionada ao ponto máximo da função entre os dois sinais. Além desse parâmetro, deve-se medir a distância L entre as interfaces do líquido. Como a medida do tempo é feita no modo pulso-eco, a velocidade c_2 é dada por:

$$c_2 = \frac{2L}{\Delta t} \quad (5)$$

A célula descrita anteriormente é imersa em uma cuba contendo água continuamente circulada utilizando um banho termostático (marca Tecnal – modelo TE184) regulado a 25 ^{o}C. A amostra é inserida dentro da câmara de medição com o auxílio de uma bomba peristáltica modelo Masterflex L/S 100 RPM (apropriada para utilização de solventes orgânicos).

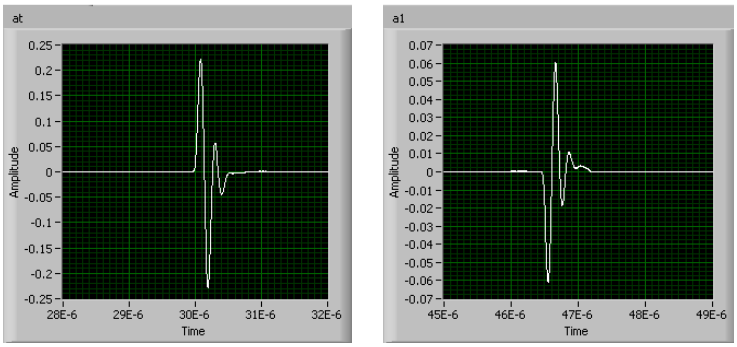
Inicialmente, foram realizadas medições com a amostra em recirculação e parada dentro da célula de medição. Ao longo dos experimentos, foi observado que os sinais obtidos foram consideravelmente instáveis, com grandes oscilações. Isto pode ter ocorrido devido à heterogeneidade de determinadas amostras ou entrada de bolhas no sistema (isto impacta fortemente a qualidade do sinal obtido). Dessa forma, não foram considerados os dados com o sistema em circulação. Porém, as amostras foram mantidas em circulação no sistema no tempo 10 minutos, para garantir a homogeneização das mesmas dentro da célula e minimizar efeitos causados por bolhas presentes no sistema. Após este tempo, a circulação é interrompida e os dados são coletados.

As medições são realizadas (após interrupção da circulação) por um tempo total em aproximadamente 20 minutos, em intervalos de 20 segundos entre cada

medição. Este procedimento tem por objetivo avaliar a estabilidade neste intervalo de tempo. Caso não ocorram alterações significativas, são calculados os valores médios de velocidade de propagação e atenuação do som. O sistema montado pode ser melhor visualizado na Figura 4.4.

Figura 4.4: Sistema montado para medições dos parâmetros de velocidade e atenuação do som. 1. Bomba peristáltica para recirculação da amostra na célula de medição; 2. Cuba preenchida com água constantemente recirculada a partir da utilização de um banho termostático. A célula de medição fica imersa em água dentro da cuba; 3. Unidade de geração/recepção de ultrassom; 4. Osciloscópio utilizado na captura de sinais.

Na Figura 4.5 a seguir, pode ser visualizada a tela obtida e detalhes dos sinais a_T, a_1, a_2 e a_3 obtidos e processados pela rotina desenvolvida em Labview.



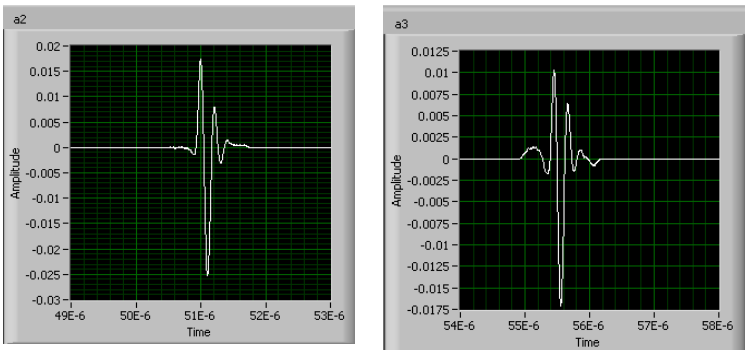


Figura 4.5: Sinais a_T, a_1, a_2 e a_3 obtidos e processados pela interface desenvolvida em Labview.

Também são ilustrados alguns dos parâmetros calculados, como por exemplo, a magnitude dos sinais obtidos e a atenuação em função da frequência na Figura 4.6.

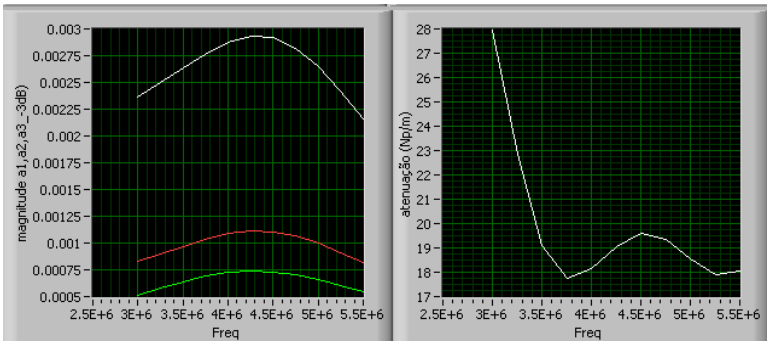


Figura 4.6: Magnitude dos sinais a_1, a_2 e a_3 obtidos e atenuação em função da frequência.

4.2.2. Dispersão de sólidos no petróleo

Após a realização de alguns testes preliminares, foi verificado que a mistura de petróleo com sólidos descritos a seguir (óxido de silício) não é estável quando submetidos a tempos curtos de contato. Isto ocorre devido à capacidade hidrofílica das partículas utilizadas. Dessa forma as misturas são submetidas à agitação e deixadas nesta condição por um tempo de 16 horas, como forma de alterar a hidrofilicidade das partículas dispersas. Após a adoção deste procedimento, não foi observada decantação de sólidos (e separação de fases, no caso de emulsões preparadas na presença de sólidos), sendo obtida uma mistura estável.

Para os estudos de determinação de espectroscopia acústica em petróleo (neste caso foi utilizada uma amostra chamada como X1), foram preparadas misturas com as seguintes concentrações em massa de óxido de silício (0,5 a 10 μm): 0,1; 0,5; 1; 2; 3 e 5 % (tendo como base a massa de petróleo utilizada). As massas escolhidas foram definidas em função dos teores encontrados de particulados inorgânicos encontrados em petróleos e emulsões avaliadas na primeira parte do trabalho.

As medições acústicas foram realizadas a partir da utilização de um transdutor na frequência de 5 MHz acoplado a célula. Considerando que os diâmetros de tamanho de gota das emulsões estudadas possuem tamanhos inferiores ao comprimento de onda gerada pelo transdutor (290 μm, considerando emulsão preparada na ausência de sólidos), não há a ocorrência de fenômenos de espalhamento. Isto poderia impactar negativamente nas medições de velocidade e atenuação do som (DUKHIN et. al. 2000).

4.2.3. Metodologia de preparo de emulsões

Foram preparadas emulsões água/óleo com teores de água de 40% a 70% (em volume) com salinidade em NaCl de 5 g/L, na ausência de sólidos para uma abordagem inicial. Estas amostras foram submetidas à medição das propriedades acústicas. Em função dos resultados obtidos, todas as emulsões na presença de sólidos (dispersos no petróleo) foram preparadas com teor de água fixado em 50 %. O petróleo é aquecido a 60ºC por 1 hora, para garantir a solubilização das frações parafínicas insolúveis antes da adição da água salina. Para o preparo das emulsões foi utilizado um homogeneizador Polytron PT 3100, na condição de rotação de 8000 RPM por três minutos.

4.2.3.1. Dispersão de sólidos no petróleo para preparo de emulsões e medições acústicas

No caso dos estudos em emulsões, os sólidos foram dispersos em petróleo (denominado como X2) nas concentrações: 0,5; 1; 2 e 5 % (tendo como base a

massa de petróleo utilizada), utilizando o mesmo protocolo descrito acima. O teor de água foi fixado em 50 %. Em seguida, a emulsão foi preparada conforme procedimento descrito no item 4.2.3.

Estudos preliminares foram realizados com a célula de medição na posição vertical. Esta configuração pode ser melhor entendida a partir da observação do esquema apresentado na Figura 4.7.

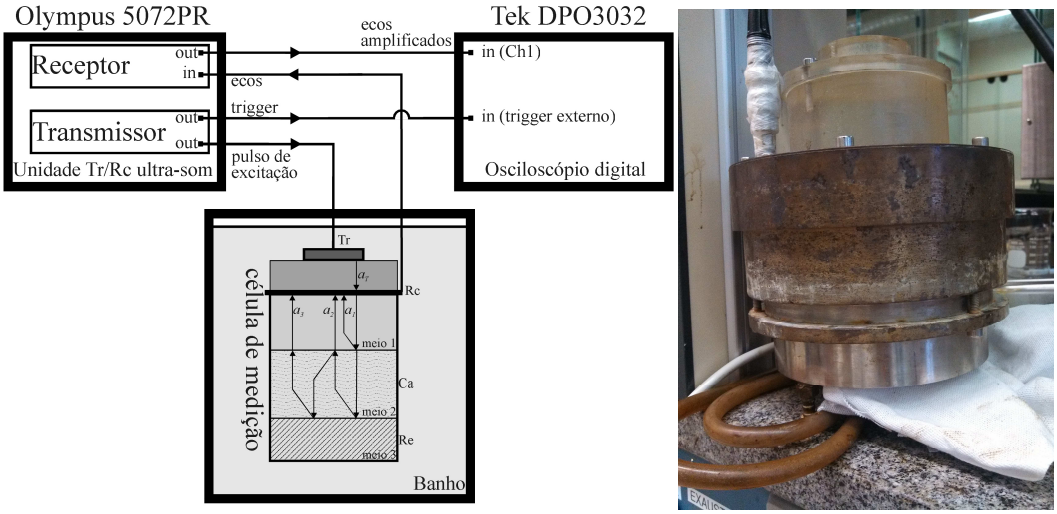


Figura 4.7: Esquema do sistema de medição montado para realização das medições (à esquerda). Imagem da célula na posição vertical (à direita).

No entanto, em função dos objetivos propostos (estudo de estabilidade e separação de fases), a configuração da célula foi alterada para posição horizontal, como forma mais adequada para avaliação da estabilidade de emulsões. Na Figura 4.8 é possível a visualização da célula nesta posição.

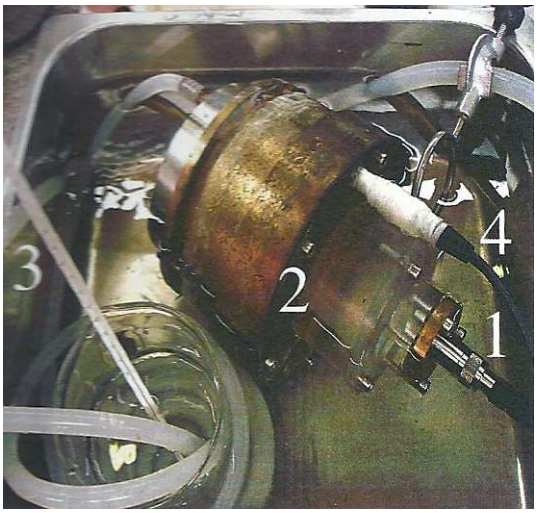


Figura 4.8: Célula de medição dentro da cuba com água na posição horizontal. 1. Transdutor de ultrassom; 2. Célula de medição; 3. Termômetro utilizado para controle da temperatura; 4. Cabo co-axial que conecta a saída do transdutor receptor com o osciloscópio.

Considerando os resultados obtidos na análise de sólidos presentes em borras e petróleos (conforme será descrito ao longo do trabalho), foram preparadas dispersões de inorgânicos em petróleo variando as concentrações, sendo:

a) Oxido de silício (99%, 0,5-10 μm - aproximadamente. 80% das partículas estão entre 1-5 μm);
b) Oxido de silício (0.007 μm - área superficial - 395 $m^2/g \pm 25\ m^2/g$);
c) Óxido de silício (0,5-10 μm) modificado com asfaltenos;
d) Amostra *in natura* de resíduo Res. F, a ser descrito ao longo do trabalho, mas que consiste de sólidos isolados em uma amostra de campo;
e) Parte insolúvel obtida após extração das substâncias orgânicas presentes do resíduo F;
f) Parte insolúvel obtida após extração do resíduo F modificada com asfaltenos.

a) Óxido de silício (0,5-10 μm)

Os motivos para escolha desta substância foram: 1. Presentes na composição das borras analisadas, além de estarem presentes desde o início da produção, tendo em vista que sólidos a base de sílica são oriundos da formação; 2. Tamanho de

partícula bem definidos e disponíveis no mercado para aquisição; 3. Capacidade para adsorção de componentes polares presentes no petróleo.

b) Óxido de silício (0,007 μm)

Foi utilizado como forma de avaliação de partículas de menor tamanho.

c) Óxido de silício (0,5-10 μm) modificado com asfaltenos

Estes experimentos têm como objetivo a alteração da hidrofilicidade das partículas. A modificação dos sólidos utilizados foi realizada da seguinte forma: o óxido de silício é adicionado a uma solução de asfaltenos e tolueno (cerca de 7 mL), sendo esta mistura agitada por um período de 16 horas. Em seguida é adicionado o volume de petróleo total a ser empregado no preparo das emulsões e agitado por aproximadamente 1 hora.

Emulsões também foram preparadas a partir da adição apenas de asfaltenos (dissolvidos em petróleo) como forma de comparação. Foram preparadas dispersões de sólidos modificados e asfaltenos, ambos em 0,5, 1,0 e 2,0 % em massa (considerando apenas a massa de petróleo utilizada). Os asfaltenos utilizados foram obtidos a partir de uma amostra de resíduo de vácuo, cedidos pela PETROBRAS.

d, e, f) Amostra F

Também foi utilizada uma amostra coletada em campo (Amostra F) em diferentes condições. O objetivo é a avaliação da capacidade de estabilização de emulsões em cada uma das condições descritas. Nestes casos, foi preparada apenas amostra em somente uma única condição (concentração de sólidos).

Adicionalmente, para avaliação do impacto do pH em emulsões foi utilizada água de mesma composição, tendo apenas a adição de hidróxido de sódio para ajuste de pH no valor de 10. Foram conduzidos experimentos na ausência de sólido e contendo 1 % em massa de ambos os tipos de óxido de silício (a e b) utilizados neste trabalho. Especificamente, a emulsão contendo 1 % óxido de silício 0,5 a 10 μm (a) (preparada com 50 % de água a pH igual a 10) foi avaliada em termos de estabilidade ao longo do tempo. Medições de velocidade de propagação e atenuação do som foram realizadas duas semanas após o preparo da emulsão para

verificação das alterações dos parâmetros acústicos medidos anteriormente, como forma de avaliação da variável tempo na estabilidade de emulsões.

Também foram realizados experimentos em amostras reais (emulsões coletadas em campo) contendo sólidos em concentração conhecida foram utilizadas para avaliação do comportamento da velocidade e atenuação.

4.2.4. Avaliação da estabilidade

A verificação da estabilidade de uma emulsão água – óleo (petróleo) é tipicamente realizada de forma visual (o ensaio mais utilizado é o teste de garrafa, onde a amostra e misturada com desemulsificante e deixada em repouso para observação da separação de fases). Embora amplamente utilizado, este tipo de procedimento se atém muito ao desempenho do insumo químico empregado, sendo que a separação pode ser influenciada positivamente ou negativamente. É importante comentar que este teste foi inicialmente desenvolvido para avaliação de desempenho de desemulsificantes.

Dessa forma foi proposto um ensaio baseado em centrifugação em condições pré-definidas. Após centrifugação, a agua e óleo separados são quantificados e comparados com amostras sintetizadas em outras condições. Após testes realizados com amostras de emulsão do óleo especificamente utilizado neste estudo, foram adotadas as seguintes condições: 8000 RPM (6010 RCF), 15 minutos, 25 ^{o}C.

4.2.5. Distribuição de tamanho de gotas das emulsões

A avaliação da distribuição de tamanho de gotas das emulsões foi realizada utilizando equipamento de difração a laser Mastersizer 2000 da Malvern Instruments. As amostras foram diluídas em um solvente (óleo básico spindle) de modo a permitir o ajuste da obscurescência entre 10 e 40 %. O *background* foi realizado antes do início das medidas, utilizando-se algumas gotas do óleo desidratado diluído no solvente (spindle). Todos as determinações foram realizadas a temperatura de 25 ^{o}C e em triplicata.

Os valores de diâmetros de gota obtidos, D(0,1); D(0,5) e D(0,9), são descritos da seguinte forma:

- D(0,1): 10% das gotas possuem valores de diâmetro menores que o determinado na medida realizada;
- D(0,5): 50% das gotas possuem valores de diâmetro menores que o determinado na medida realizada;
- D(0,9): 90% das gotas possuem valores de diâmetro menores que o determinado na medida realizada.

O parâmetro polidispersão também foi obtido a partir da determinação da distribuição de tamanho de gotas, estando relacionado à homogeneidade das emulsões.

4.2.6. Determinação da viscosidade das emulsões

A viscosidade dinâmica das emulsões foi determinada em um reômetro Haake modelo Mars acoplado a um banho termostático Thermo Haake. Foram selecionadas quatro taxas de cisalhamento na temperatura de 25 °C.

Adicionalmente, as emulsões com teor de água de 50 % e preparadas nas condições: ausência de sólidos, 2 % de óxido de silício 0,5 a 10 μm e 2 % de óxido de silício 0,007 μm, foram submetidas a procedimento de determinação de viscosidade em função da temperatura. As medições foram realizadas nas temperaturas de: 50, 40, 30 e 20 ^{o}C respectivamente. O objetivo é a de avaliação da estabilidade em função da temperatura para as emulsões mencionadas.

4.2.7. Avaliação de parâmetros acústicos em emulsão na presença de desemulsificante

A adição de desemulsificante no processo é realizada para aumentar a velocidade de separação da água emulsionada presente no petróleo. Sendo assim, uma forma de tornar a emulsão menos estável e avaliar a resposta e o comportamento dos parâmetros de velocidade e atenuação do som é a adição deste tipo de insumo químico a uma mesma emulsão. Dessa forma, foi preparada uma emulsão contendo 50 % em água a partir de um petróleo denominado por X3,

considerando o mesmo procedimento descrito em 4.2.3. A medição dos parâmetros acústicos (conforme 4.2.1.) foi realizada na emulsão nas etapas: 1. Ausência de desemulsificante; 2. Adição de desemulsificante resultando na concentração final de 50 ppm; 3. Nova adição de desemulsificante, resultando em 100 ppm de concentração; 4. Acréscimo de mais uma porção, resultando na concentração de 200 ppm do tensoativo. Em cada uma das etapas, após a mistura e recirculação da emulsão na célula, foram realizadas as medições de velocidade e atenuação do som. Em paralelo, em cada uma das etapas logo após a mistura, foi separada uma pequena quantidade da respectiva emulsão para realização de observação em estereomicroscópio, conforme descrito no item 4.1.1.2.

As emulsões na ausência e contendo 200 ppm de desemulsificante foram também centrifugadas (8000 RPM, 10 minutos, 25 ^{o}C). O resíduo obtido após este procedimento (emulsão não resolvida) foi submetido a procedimento de extração sólido-líquido via soxhlet (conforme descrito em 4.1.1.1.) utilizando como solventes de forma sequencial: ciclohexano e tolueno. A fração solúvel em tolueno foi analisada por Ressonância Magnética Nuclear (RMN ^{1}H) para investigação a respeito da presença de desemulsificante.

4.2.8. Avaliação de velocidade de propagação e atenuação do som em diferentes frequências

Como forma de exploração da variação de velocidade e atenuação em função da frequência, a emulsão contendo 1 % óxido de silício (0,5 a 10 μm) e preparada com 50 % de água a pH igual a 10, foi submetida a medições utilizando transdutores acoplados a célula de medição em diferentes frequências. Os transdutores (marca Olympus) utilizados possuíam as seguintes frequências: 2,25, 5, 7 e 10 MHz. Em função dos diferentes valores de frequências utilizados e das propriedades da respectiva emulsão, é possível que sejam observadas diferenças nos valores de velocidade e atenuação e a obtenção de informações complementares com relação ao comportamento do sistema.

5. Resultados e Discussões

5.1. Definição do cenário de estudo

Para avaliação do potencial da espectroscopia acústica no estudo de sistemas na presença de inorgânicos, é importante estudar como os sólidos estão presentes em petróleo e resíduos. Um primeiro passo é a avaliação destas substâncias em resíduos ao longo da cadeia de produção e refino de petróleo.

5.1.1. Abordagem Analítica dos Resíduos Selecionados

Inicialmente, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir da análise do resíduo A1 (Tabela 5.1).

Tabela 5.1: Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra A1.

Frações	Rendimento	Resultados das Análises
Solúvel em pentano	50,2 %	Infravermelho: Presença de hidrocarbonetos (bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} e 1460 e 1350 cm^{-1}).
Solúvel em tolueno	6,0 %	Infravermelho: Presença de hidrocarbonetos com caráter aromático (banda em 1600 cm^{-1}). Sinal de baixa intensidade atribuído à presença de desemulsificante (1100 cm^{-1}).
Solúvel em diclorometano	0,5 %	Infravermelho: Indicativo da presença de desemulsificante (banda em 1100 cm^{-1}).
Resíduo Insolúvel	41,8 %	Fluorescência: Ferro (24,0 %), enxofre (12,0 %), silício (9,4 %), magnésio (5,4 %), sódio (1,7 %), alumínio (1,2 %), cloro (1,0 %) e cálcio (0,8 %). Difração: quartzo (SiO_2), Magnetita (Fe_3O_4) e Greigita (Fe_3S_4).
Não Recuperado	1,7 %	Provavelmente compostos leves e água

É observado na fração solúvel em tolueno, quando analisada por infravermelho (conforme Figura 5.1), um perfil atribuído a compostos poliaromáticos presentes no petróleo, provavelmente asfaltenos. Tal indicação é sugerida a partir da presença de ligação C=C em compostos aromáticos (sinal em aproximadamente 1600 cm^{-1} atribuído a estiramento axial) e a relação de intensidade deste sinal com bandas observadas atribuídas a deformação fora do plano de grupos metil (-CH_3 em aproximadamente 1350 cm^{-1}) e metileno (-CH_2 em aproximadamente 1450 cm^{-1}).

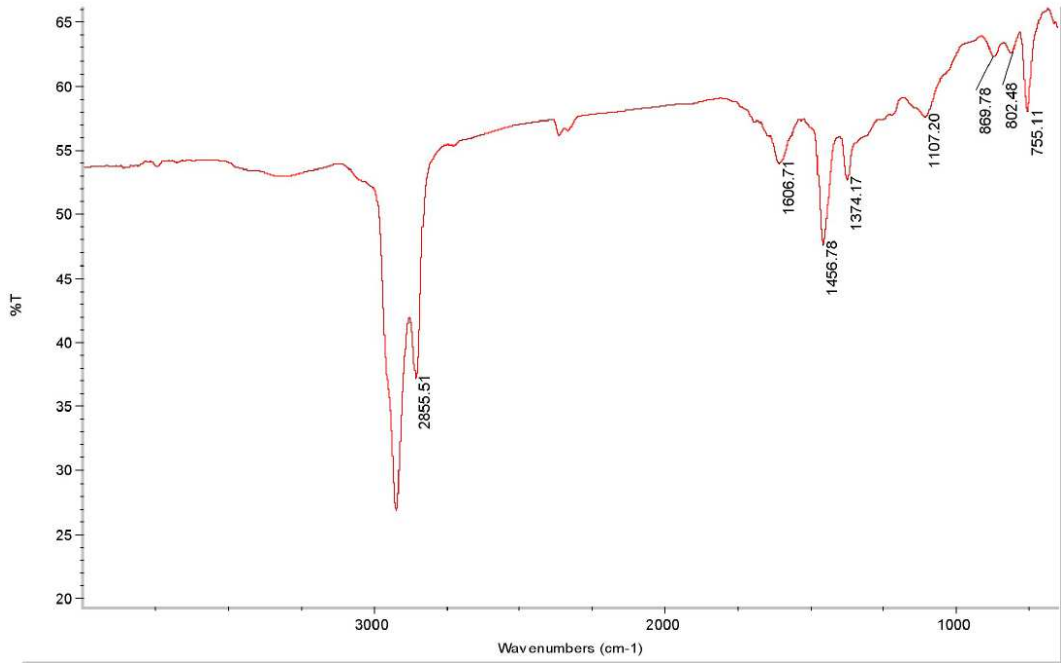


Figura 5.1: Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração solúvel em tolueno da amostra A1.

A partir da comparação qualitativa do rendimento das frações, é difícil atribuir a alteração de molhabilidade dos sólidos à observação de compostos poliaromáticos no resíduo. No entanto, considerando que a fração solúvel em tolueno é composta somente por asfaltenos (sinal observado em 1100 cm^{-1} e atribuído à ligação C-O presente em desemulsificantes é de baixa intensidade, sugerindo que a concentração deste componente da fração é baixa) é fato que o teor de asfaltenos na amostra é maior do que no petróleo processado, indicando uma concentração destes compostos no resíduo formado. O teor de asfaltenos neste petróleo é de 2,4 % em massa, enquanto que o teor de asfaltenos observado nesta amostra,

considerando somente a parte orgânica não volátil presente no resíduo é de aproximadamente 10 % em massa. Tal consideração é corroborada pela análise da fração solúvel em tolueno por termogravimetria. O gráfico obtido é apresentado na Figura 5.2.

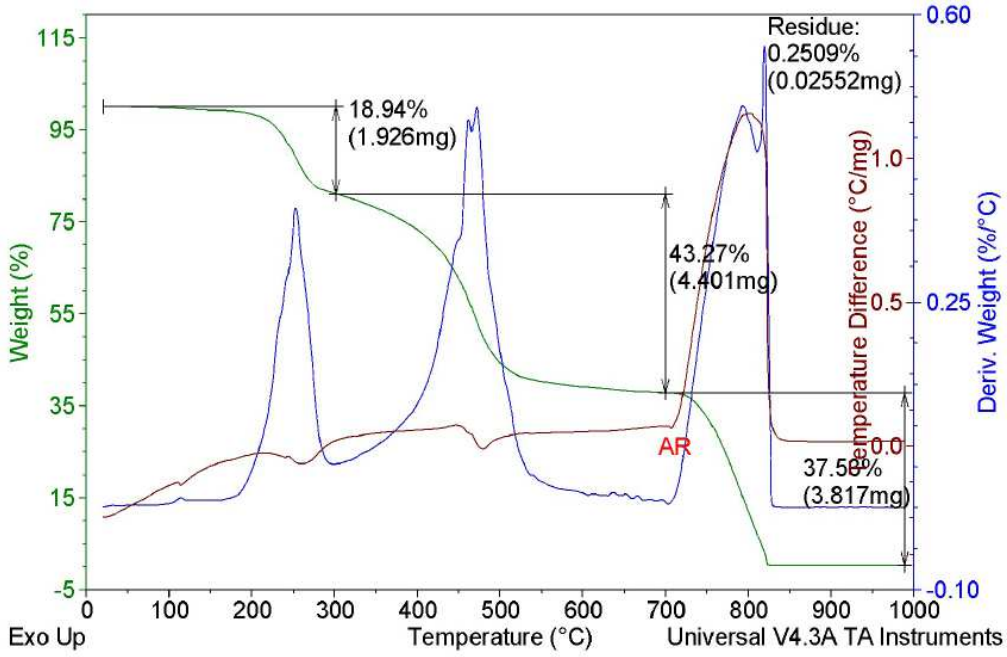


Figura 5.2: Gráfico obtido a partir da análise termogravimétrica da fração solúvel em tolueno da amostra A1.

Em geral, a análise termogravimétrica de depósitos de origem asfaltênica nas condições descritas resulta na pirólise das moléculas orgânicas na faixa de temperatura de 350 a 550 ^{o}C, resultando na geração de coque. A injeção de ar em 700 ^{o}C resulta na queima do coque formado (TEIXEIRA e GONÇALVES 2001). A relação de massa entre compostos pirolisados e coque observada na prática é de aproximadamente 1:1 no caso de asfaltenos. O gráfico resultante da análise termogravimétrica da fração solúvel em tolueno deste resíduo é compatível com a presença de asfaltenos.

De forma resumida, os resultados da análise do resíduo A1 indicam presença significativa de hidrocarbonetos apolares e compostos inorgânicos, principalmente sólidos produzidos (quartzo – areia) e compostos oriundos de processos corrosivos, sendo óxidos e sulfetos de ferro. Neste caso, embora seja observada uma alta concentração de compostos inorgânicos nesta amostra, deve-se levar em

consideração a presença de asfaltenos e a contribuição destes no mecanismo de estabilização de emulsões.

Para a amostra B coletada em tratador eletrostático de óleo, os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra B.

Frações	**Rendimento**	**Resultados das Análises**
Solúvel em hexano	21,6 %	Infravermelho: Presença de hidrocarbonetos alifáticos (bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} e 1460 e 1350 cm^{-1}) e aromáticos (1600 cm^{-1}), além de ácidos naftênicos (banda em torno de 1700 cm^{-1}).
Solúvel em tolueno	9,5 %	Infravermelho: Presença de desemulsificante (banda em 1100 cm^{-1}).
Solúvel em diclorometano	1,4 %	Infravermelho: Presença de desemulsificante (banda em 1100 cm^{-1}).
Solúvel em etanol	2,0 %	Infravermelho: Presença de ácido naftênicos (banda em torno de 1700 cm^{-1}). Também são observados sinais que sugerem a presença de compostos nitrogenados (bandas em torno de 1640 e 1500 cm^{-1}).
Resíduo Insolúvel	32,5 %	Fluorescência: Cálcio (36,0 %), ferro (11,0 %), enxofre (7,0 %), sódio (2,5 %), estrôncio (2,0 %), bário (1,9 %), silício (1,8 %), cloro (1,6 %), magnésio (1,3 %) e alumínio (0,6 %). Difração: carbonato de cálcio. Presença de ferro e enxofre em altos teores sugere existência de sulfeto de ferro na amostra.
Não Recuperado	33,0 %	Provavelmente de água

Na análise termogravimétrica desta amostra, o perfil de perda de massa obtido indica a presença de água (perdas de massa em aproximadamente 100 ^{o}C, conforme Figura 5.3), sugerindo que esta amostra se trata de uma emulsão. O aspecto físico sugere que tal emulsão é muito estável, pois o aspecto é praticamente de um sólido. Isto sugere que a componente elástica é muito maior que a componente viscosa, considerando que tal amostra apresenta um comportamento viscoelástico.

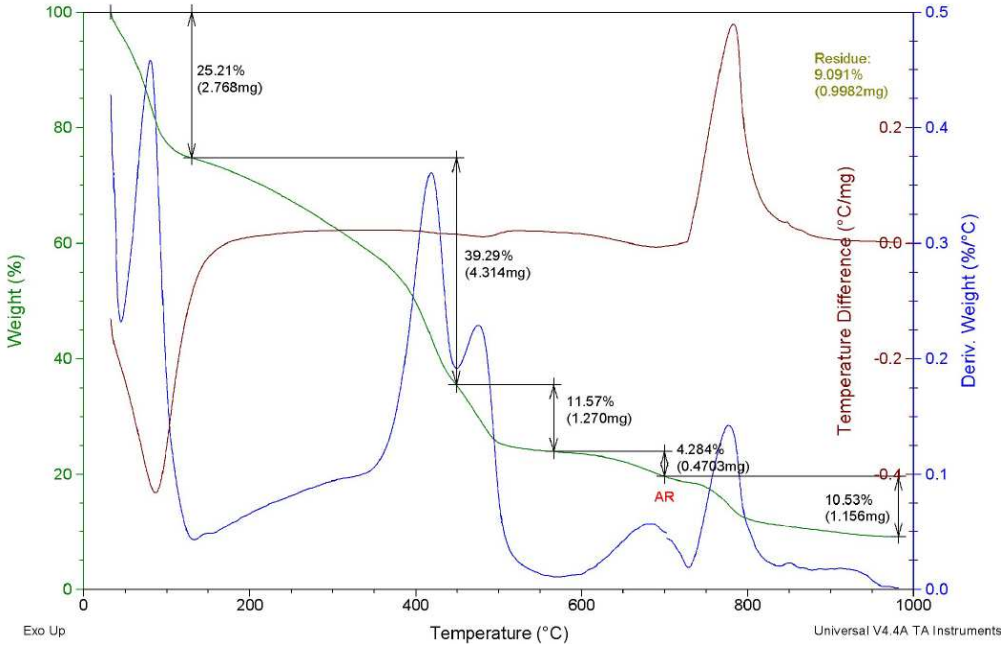


Figura 5.3: Gráfico obtido a partir da análise termogravimétrica da amostra B.

Os resultados indicam a presença de dois componentes capazes de alterar a molhabilidade de partículas, tornando-as hidrofóbicas (conforme Tabela 5.2), sendo estes: ácidos naftênicos e desemulsificante. A análise da fração solúvel em tolueno indica presença significativa de desemulsificante (espectro de infravermelho compatível, com a observação de sinal intenso em aproximadamente 1100 cm^{-1}).

Em geral, quando desemulsificantes estão presentes em amostras de borras e/ou resíduos, tais compostos se concentram na fração solúvel em tolueno. Tal observação é coerente com o fato do balanço hidrofílico-lipofílico (HLB) de desemulsificantes utilizados na indústria do petróleo estarem na mesma faixa do HLB observado para moléculas de asfaltenos (KLOET et. al 2002). Em termos

quantitativos, é verificada a presença de aproximadamente 12 % em massa desemulsificante em relação à amostra total e cerca de 35 % em relação à somente à parte orgânica do resíduo.

A injeção de desemulsificante é necessária dada a estabilidade de emulsões e o baixo tempo de residência do petróleo nos equipamentos de pré-processamento. Em geral, o desempenho do desemulsificante é otimizado em função da composição (HLB) e da dosagem. No entanto, dosagens acima de um ponto ótimo podem resultar em perda de eficiência no processo de quebra de emulsão, podendo inclusive resultar na inversão da emulsão água-óleo para um sistema óleo em água (RONDON et. al. 2006).

Este problema na dosagem desemulsificante frequentemente resulta na formação de grandes volumes de borras em tratadores de óleo (TO) e tanques recuperadores de óleo (tanques de *slop*), além da dificuldade de enquadramento do teor de água em óleo para o petróleo produzido e do teor de óleo em água para água produzida.

Na sequência de solventes utilizada na abordagem analítica desta amostra, foi utilizado também etanol. Este solvente tem potencial para remoção de componentes polares que podem estar adsorvidos na superfície de compostos inorgânicos presentes nos resíduos. Em amostras anteriores coletadas no mesmo ponto foram observados acima 10 % de rendimento na fração solúvel em etanol. Na análise de infravermelho de tal fração, assim como a análise da fração da Amostra B (Figura 5.4) foram verificadas a presença de ácidos naftênicos (atribuído à banda observada em aproximadamente 1705 cm^{-1} – estiramento axial da ligação C=O). Ácidos naftênicos são observados nas frações solúveis em hexano e tolueno quando presentes em resíduos. A extração destes compostos somente em etanol é um indicativo da adsorção dos ácidos na superfície dos sólidos inorgânicos presentes, já que um solvente de maior polaridade foi necessário para remoção destas substâncias.

Ainda, a realização de uma análise exploratória da fração solúvel em etanol por cromatografia em fase gasosa acoplada a espectrometria de massas indica também a presença de carbazóis. Tais compostos são nitrogenados polares já foram observados como componentes do petróleo presentes em amostras de rochas (BENNETT et. al. 2007). Eventualmente estas substâncias podem influenciar a molhabilidade dos sólidos arrastados e oriundos da formação.

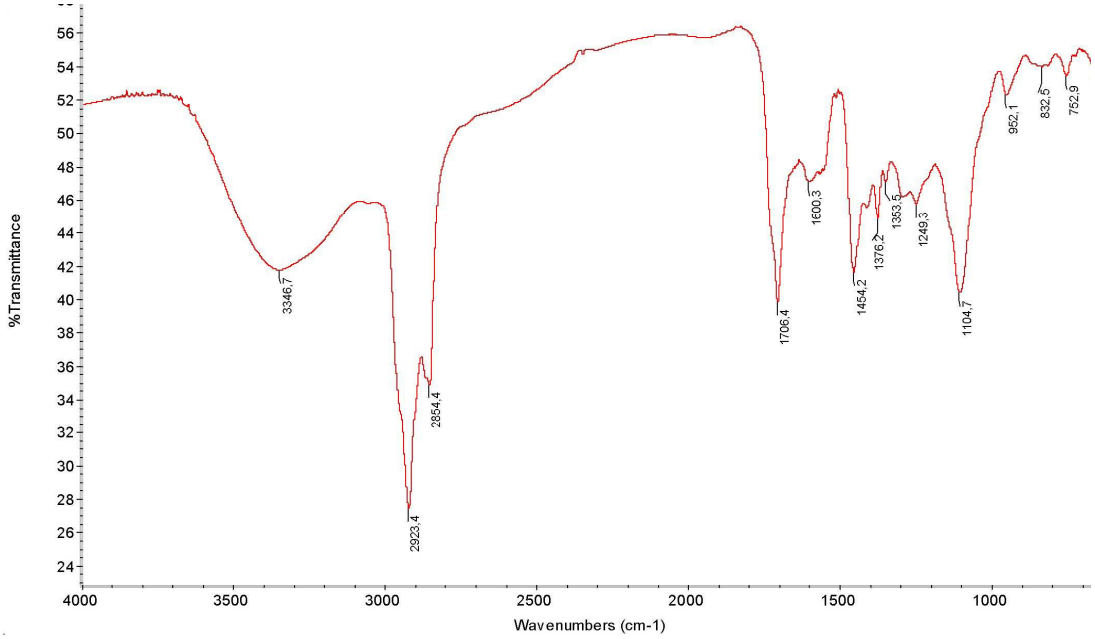


Figura 5.4: Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração solúvel em etanol da amostra B.

Os resultados das análises de raios-X da parte insolúvel obtida para a amostra B no procedimento de extração indicam presença de compostos oriundos de processos de incrustação (principalmente sais de cálcio) e corrosão (ferro e enxofre). No entanto, verificando o teor de cinzas obtido na análise termogravimétrica, (Figura 5.3 - sendo este cerca de 10 %) não há compatibilidade deste resultado com a quantidade de resíduo insolúvel observado na extração (32,5 % em massa). Para verificação, o resíduo insolúvel foi analisado por espectroscopia de infravermelho. No espectro resultante (Figura 5.5) se observa uma banda em aproximadamente 1550 cm^{-1}. Este sinal sugere a presença de naftenatos de cálcio (estiramento da ligação C=O). A presença de tais compostos contribui para a formação de emulsões altamente estáveis, conforme já comentado anteriormente (CZARNECKI 2008, HEADLEY et. al 2007, GALLUP et. al. 2007).

É importante salientar que a presença de tais substâncias é apenas uma hipótese baseada na observação do espectro de infravermelho. Não existe na literatura uma maneira direta de caracterização de tais compostos diretamente em resíduos. Em muitos casos a caracterização é indireta, sendo baseada na análise de compostos ácidos presentes no petróleo (MORAN e CZARNECKI 2007, VARADARAJ e BRONS 2007a). Mesmo que esta hipótese seja comprovada, se

observa a ocorrência neste sistema de outros componentes que podem estabilizar emulsões (sólidos inorgânicos e naftenatos) e estar atuando sinergicamente no respectivo mecanismo.

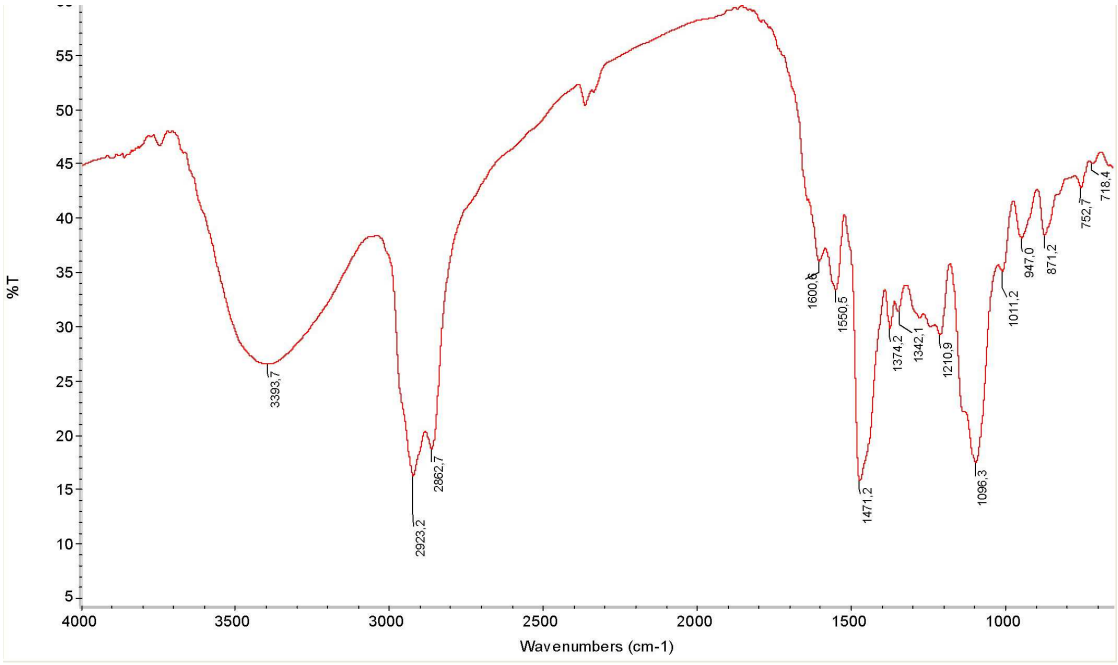


Figura 5.5: Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração insolúvel em etanol da amostra B.

Na Tabela 5.3 são apresentados os resultados sumarizados para a amostra C1. Este resíduo foi coletado na mesma etapa do processo que a amostra B, mas se trata de uma planta diferente de processamento e outro tipo de petróleo presente. Inclusive, as amostras A1, C1 e D1 foram coletadas no mesmo sistema de processamento, ou seja, a composição destas três amostras está relacionada às ocorrências relacionadas ao tratamento do mesmo petróleo. Neste caso, foi utilizado pentano como solvente apolar no procedimento de extração. Dada a presença de grande concentração de desemulsificante nesta amostra, optou-se pela utilização de um solvente com menor poder de solvatação (menor tamanho de cadeia).

Tabela 5.3: Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra C1.

Frações	**Rendimento**	**Resultados das Análises**
Solúvel em pentano	11,6 %	Infravermelho: Presença de hidrocarbonetos (bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} e 1460 e 1350 cm^{-1}) e sinal de baixa intensidade sugerindo desemulsificante (banda em 1100 cm^{-1}).
Solúvel em tolueno	24,0 %	Infravermelho: Presença de desemulsificante (banda em 1100 cm^{-1}).
Solúvel em diclorometano	0,5 %	Infravermelho: Presença de desemulsificante (banda em 1100 cm^{-1})
Resíduo Insolúvel	44,0 %	Fluorescência: Silício (24,0 %), alumínio (7,0 %), ferro (6,8 %), sódio (4,4 %), cloro (3,6 %), enxofre (3,4 %), cálcio (2,5 %), potássio (1,3 %) e magnésio (0,5 %). Difração: quartzo (SiO_2), Albita ($Na(Si_3Al)O_8$), Hidróxi-Silicato de Ferro, Anortoclasio desordenado ($(Na,K)Si_3Al)O_8$), Tobemorita 9A ($Ca_5Si_6O_{16}(OH)_2$), Chlroellestadita ($Ca_{10}(SiO_4)_3(SO_4)_3Cl_2$).
Não Recuperado	20,0 %	Provavelmente compostos leves

Os resultados obtidos para a amostra C1 indicam presença significativa de substâncias inorgânicas, sendo estes basicamente sólidos produzidos oriundos da formação. Nota-se mais uma vez que a amostra foi coletada no tratador de óleo (TO), equipamento a jusante do separador água-óleo (SG – separador gravitacional). Isto indica que os sólidos presentes foram arrastados ao longo do processo, não decantando no SG. Ainda, comparando a composição do resíduo insolúvel da amostra C1 com o resíduo da amostra A1, podemos verificar que a composição é um tanto diferente. Em ambas as amostras se observa a presença de quartzo, e somente na primeira amostra (A1) se verifica a presença de compostos de ferro

oriundos de processos corrosivos. Somente na amostra C1 são observados sólidos oriundos da formação. É possível que tais substâncias possam estar com a molhabilidade alterada, devido à adsorção de algum composto orgânico polar presente no próprio reservatório (por exemplo, asfaltenos). Isto pode tornar o processo de quebra de emulsão mais difícil, sendo necessário um tratamento eletrostático.

Com relação à parte orgânica, os rendimentos obtidos no processo de extração e as respectivas análises de espectroscopia de infravermelho (Figura 5.6), indicam uma alta concentração de compostos tensoativos nesta amostra. São verificados de 24 % em massa (no caso da amostra total) e acima de 60 % de desemulsificante considerando apenas a parte orgânica não volátil.

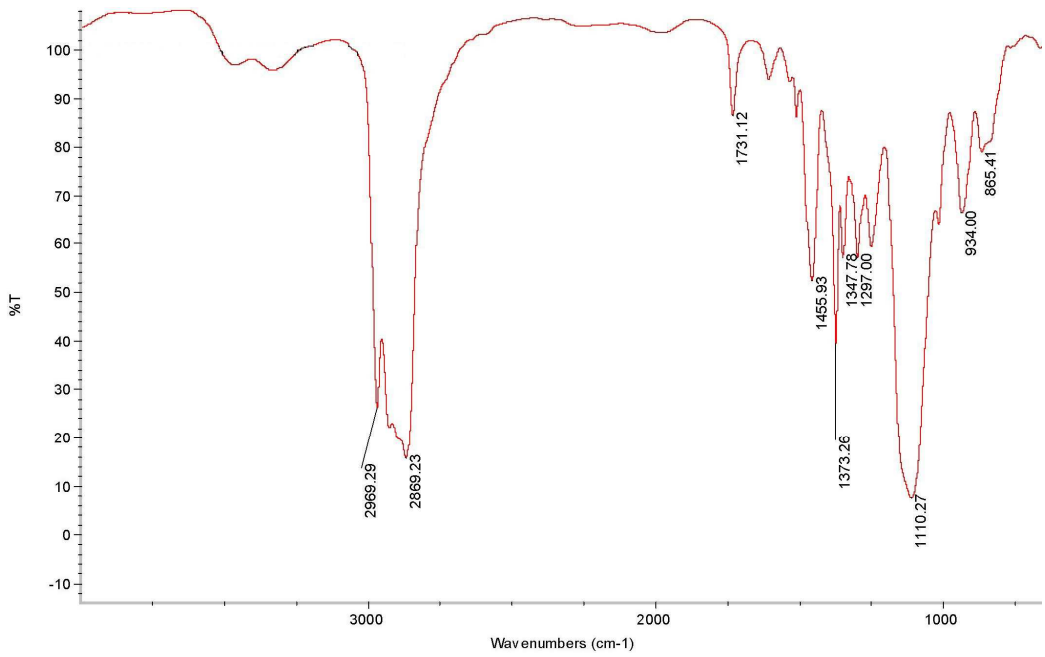


Figura 5.6: Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração solúvel em tolueno da amostra C1.

Neste ponto fica evidente a possibilidade de uma relação da composição/dosagem de desemulsificante à formação de borras. Ainda, a presença em excesso deste tipo de tensoativo pode também resultar na alteração de molhabilidade de partículas, contribuindo para a estabilidade de emulsões pela presença de sólidos.

Considerando a presença significativa deste insumo em borras, existem duas possibilidades para estas ocorrências:

1. Dosagem ou formulação não otimizada, fora da faixa de aplicação – nesta situação, a separação de fases não ocorre em tempo suficiente no equipamento, resultando em uma interface não resolvida. Agentes que podem atuar na estabilização de emulsões (asfaltenos, sólidos, entre outros) estão presentes também na interface e podem se acumular nesta região em função do tempo, resultando no espessamento e formação deste tipo de borras. O mecanismo seria governado pelo efeito indesejado do desemulsificante (velocidade não otimizada de separação), sendo que os demais componentes estariam presentes apenas por uma questão física. O efeito de diferentes composições (HLB) de desemulsificantes e a interação com asfaltenos em faixas não ideais já foi relatado na literatura (RONDON et. al. 2006).
2. Compostos polares presentes no petróleo (como asfaltenos) e insumos químicos podem interagir com sólidos inorgânicos presentes na interface, resultando em um efeito de agregação dos componentes. Em função do acumulo destes, ocorre a formação de borras com alta concentração de inorgânicos associados aos componentes polares descritos. Uma hipótese similar foi descrita na literatura (ZAHABI et. al. 2010), sendo que neste caso estudado, foi verificada a interação entre asfaltenos e partículas de sílica, resultando na formação de flóculos. Inclusive o objetivo do estudo era a facilitação da separação das fases em função da adição de sílica.

Na Tabela 5.4 a seguir, podem ser observados os resultados para a amostra D1. Esta amostra foi coletada em um filtro por onde passa a água produzida a ser re-injetada no reservatório, (oriunda do separador água-óleo) para retenção de partículas sólidas. A porosidade do filtro utilizada em campo é cerca de 80 μm, sendo que tal filtro era obstruído em cerca de 2 horas, devido à quantidade de sólidos retida.

Neste caso se observa que a composição do resíduo é majoritariamente inorgânica, com a presença de substâncias formadas a partir de corrosão (ferro) e sólidos oriundos do reservatório. Também se verifica uma alta concentração de

desemulsificante, sendo quase 10 % em relação à massa total e 44 % em relação à parte orgânica não volátil, o que pode estar alterando a molhabilidade dos sólidos devido à adsorção destes tensoativos na superfície das partículas.

Tabela 5.4: Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra D1.

Frações	**Rendimento**	**Resultados das Análises**
Solúvel em pentano	12,4 %	Infravermelho: Presença de hidrocarbonetos (bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} e 1460 e 1350 cm^{-1}).
Solúvel em tolueno	9,5 %	Infravermelho: Indicação da presença de desemulsificante (banda em 1100 cm^{-1}).
Solúvel em diclorometano	0,2 %	Infravermelho: Indicação da presença de desemulsificante (banda em 1100 cm^{-1}).
Resíduo Insolúvel	56,5 %	Fluorescência: ferro (18,0 %), silício (7,6 %), cloro (6,7 %), enxofre (4,8 %), cálcio (3,6 %), sódio (1,9 %), alumínio (1,7 %), magnésio (1,1 %) e potássio (0,8 %). Difração: Quartzo (SiO_2), Diopside (Ca,Mg,Si_2O_6) e Albita calciana ordenada ($(Na,Ca)(Si,Al)_3O_8$).
Não Recuperado	21,4 %	Presença principalmente de água

Dada a presença de hidrocarbonetos, água e sólidos nesta amostra, e a retenção destas em um filtro, provavelmente ocorre a filtração de uma emulsão óleo em água estabilizada pela presença de sólidos. Ainda, assim como nas amostras A1 e C1, a amostra D1 também possui concentração significativa de compostos inorgânicos. Isto pode ser um indicativo de que o arraste de sólidos juntamente na corrente de petróleo afeta diretamente o processo de produção deste petróleo, sendo na quebra de emulsões água em óleo ou óleo em água.

Questões relacionadas à estabilização de emulsões no sistema envolvendo as amostras A1, C1 e D1 também foram reforçadas pela análise de amostras

posteriores coletadas no mesmo equipamento onde foi obtida a amostra C1. Neste caso foram coletadas e analisadas duas amostras, sendo uma obtida na parte superior (topo) e outra na parte inferior (fundo) do separador água-óleo. O perfil dos resultados obtidos foi o mesmo para ambas as amostras, sendo também semelhante aos resultados já comentados para o resíduo C1. A quantidade de resíduo insolúvel resultante do procedimento de extração foi de 14 % para a amostra do topo e 21 % em massa para a amostra do fundo. Os elementos observados foram: ferro, enxofre, cálcio, silício, cloro e magnésio. Para todos os elementos identificados, foi verificada uma concentração maior para a amostra de fundo se comparada à amostra de topo, o que é normal tendo em vista o processo de decantação que ocorre no mecanismo de desestabilização de emulsões. No entanto, ocorreu uma exceção para os elementos ferro e enxofre, cuja concentração foi maior na amostra de topo. Este fato sugere a dispersão de compostos contendo ferro e enxofre (óxidos e sulfetos de ferro) e a possibilidade de formação de emulsões estabilizadas por estes sólidos inorgânicos. Sulfetos de ferro podem atuar como na interface resultando em emulsões estáveis, sem a necessidade de uma substância orgânica estar adsorvida a superfície dos particulados (LEHMANN e FIROUZKOUHI 2008).

A hipótese de adsorção de moléculas de tensoativos em partículas sólidas é possível baseada em análise de amostras coletadas no passado. A extração desta amostra analisada em um momento anterior (Amostra D2) resultou em cerca de 9 % de compostos solúveis em tolueno e diclorometano, sendo que a extração subsequente utilizando etanol como solvente resultou em cerca de 8 % em massa (em relação à massa total de amostra). A análise de espectroscopia de infravermelho destas frações solúveis indica a presença de desemulsificante. A utilização de um solvente mais polar, como etanol, para remoção do tensoativo do resíduo sugere uma forte interação do insumo químico com as partículas sólidas, como em um processo de adsorção.

A Tabela 5.5 a seguir apresenta os resultados obtidos na análise do resíduo E. Em função da quantidade significativa de água e óleo presentes, a amostra foi previamente centrifugada para separação dos sólidos presentes, sendo a análise realizada na parte sólida separada.

Tabela 5.5: Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra E

Frações	**Rendimento**	**Resultados das Análises**
Solúvel em hexano	18,0 %	Infravermelho: Presença de hidrocarbonetos (bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} e 1460 e 1350 cm^{-1}).
Solúvel em tolueno	0,4 %	Infravermelho: Indicativo da presença de espécies aromáticas (banda em 1600 cm^{-1}) e ácidos naftênicos (banda em torno de 1700 cm^{-1})
Solúvel em diclorometano	> 0,1 %	Infravermelho: Indicativo da presença de tensoativos (banda em 1100 cm^{-1}).
Resíduo Insolúvel	4,0 %	Fluorescência: enxofre (15,0 %), ferro (14,0 %), cálcio (6,1 %), cloro (5,6 %), silício (4,7 %), sódio (4,3 %), alumínio (3,7 %), potássio (0,9 %) e magnésio (0,8 %). Difração: Hematita (Fe_2O_3), Goetita (FeO(OH)), Sulfato de Cálcio e Possível presença de sulfeto de ferro.
Não Recuperado	77,5 %	Provavelmente compostos voláteis e principalmente água

Considerando o aspecto e comportamento da amostra em conjunto com os resultados obtidos, sugere-se que este resíduo é basicamente uma emulsão óleo em água estabilizada por sólidos. A concentração de compostos aromáticos e ácidos naftênicos, classes capazes de se adsorver na superfície de partículas, é de 0,4 % em relação à massa total. Caso seja considerada somente a parte orgânica fixa somada a parte insolúvel, temos cerca de 2 % referente à fração solúvel em tolueno (substâncias aromáticas e ácidas). Considerando este mesmo raciocínio para o resíduo insolúvel obtido, tem-se cerca de 18 % de substâncias inorgânicas presentes, ou seja, uma relação de compostos polares/inorgânicos de 1 para 9. Conforme mencionado anteriormente, a presença de tais substâncias, observadas na fração solúvel em tolueno, é capaz de alterar a superfície dos sólidos presentes.

Outro fato a ser levado em consideração é a composição inorgânica do resíduo insolúvel. Os sólidos presentes são majoritariamente compostos formados por processos corrosivos (óxidos e hidróxidos de ferro, além de sulfetos de ferro). Conforme comentado anteriormente, sulfetos de ferro são compostos que tem a capacidade de estabilizar emulsões (LEHMANN e FIROUZKOUHI 2008).

Nesta amostra, é possível que a presença de sólidos inorgânicos (para esta amostra, por exemplo, sulfato de cálcio e óxido de ferro) contendo substâncias orgânicas potencialmente adsorvidas na superfície, aliada a presença de sulfeto de ferro (estabilizante natural), atue na interface, influenciando ativamente nos mecanismos de estabilização de emulsões óleo em água.

Na Tabela 5.6 são apresentados os resultados descritos para a amostra F, coletada no fundo de um tanque de armazenamento de petróleo.

Tabela 5.6: Resultados obtidos a partir das análises realizadas na amostra F

Frações	**Rendimento**	**Resultados das Análises**
Solúvel em hexano	23,8 %	Infravermelho: Presença de hidrocarbonetos (bandas entre 3000 e 2800 cm^{-1} e 1460 e 1350 cm^{-1}).
Solúvel em tolueno	2,7 %	Infravermelho: Presença de tensoativos (banda em 1100 cm^{-1}).
Solúvel em diclorometano	0,4 %	Infravermelho: Indicativo da presença de tensoativos (banda em 1100 cm^{-1}).
Resíduo Insolúvel	25,0 %	Fluorescência: ferro (20,0 %), cálcio (16,0 %), silício (8,3 %), enxofre (5,3 %), alumínio (4,0 %), zinco (2,4 %), sódio (1,9 %), bário (0,9 %) e magnésio (0,8 %). Difração: calcita ($CaCO_3$), quartzo (SiO_2) e possível presença de pirita (FeS).
Não Recuperado	48,1 %	Provavelmente compostos voláteis e principalmente água

É importante mencionar que tanto a amostra F (borra *in natura*) como os sólidos obtidos após remoção da parte orgânica foram utilizados no preparo de emulsões, o que será discutido mais adiante. Este resíduo em si possui quantidades significativas de agua e inorgânicos provavelmente devido a decantação dos sólidos ao longo do tempo. Os componentes inorgânicos observados são arrastados com as diferentes correntes de petróleo recebidas. O tensoativo (desemulsificante) residual presente no petróleo auxilia na separação da agua residual presente no óleo (isto associado ao tempo de residência no tanque).

É importante observar que em praticamente todas as amostras são observadas quantidades significativas de inorgânicos. Observam-se principalmente substâncias contendo ferro, provavelmente oriundas de processos de corrosão. Também se verifica a presença de componentes poliaromáticos do petróleo e insumos químicos. Estes, eventualmente, podem interagir com os sólidos inorgânicos presentes, alterando suas propriedades e contribuindo no mecanismo de formação de borras.

Considerações a respeito das análises realizadas

A abordagem analítica realizada nestas amostras selecionadas sugere a contribuição das substâncias inorgânicas no mecanismo de formação de borras e/ou resíduos, em função das concentrações observadas destes nas respectivas amostras. É importante mencionar que os resíduos avaliados neste estudo foram coletados em diferentes pontos dentro do sistema de pré-processamento de petróleo, sendo uma representação significativa de possíveis problemas que podem ocorrer devido à presença de sólidos inorgânicos. Em todos os casos, a presença destas substâncias tem um papel ativo no mecanismo de formação destes depósitos. São inclusive observados sistemas onde ocorre a presença de amostras na forma de emulsões estabilizadas por sólidos (principalmente no caso da amostra E).

No entanto, foram aqui analisadas somente as consequências do arraste de sólidos na corrente do petróleo e a possível participação destas substâncias inorgânicas no mecanismo de formação de emulsões. Uma questão que ainda é pouco tratada na literatura se refere ao estudo e análise de sólidos inorgânicos

diretamente em petróleos e a contribuição destes sólidos observados no mecanismo de formação de emulsões, tendo em vista que são vários os fatores e classes de compostos que resultam em emulsões estáveis.

Informações a respeito da natureza e tamanho dos sólidos presentes *versus* potencial de formação de emulsões estáveis podem ser importantes e decisivas, contribuindo para os alguns dos seguintes temas:

- Escolha de um tratamento de remediação ou prevenção;
- Definição de tecnologia a ser utilizada em uma planta nova;
- Especificação técnica de equipamentos no processo;
- Atuação na prevenção de formação de borras a partir de procedimentos operacionais.

5.1.2. Estudos do teor de sólidos realizados em petróleos

Em função da observação da presença de inorgânicos em várias borras/resíduos, sendo considerado que tais sólidos são continuamente arrastados com o óleo, nesta etapa é estudado o teor de sólidos em algumas amostras de petróleo. Para separação e quantificação dos sólidos presentes no petróleo foram utilizados dois procedimentos de filtração: 1. ASTM D 4807-05 E modificado; 2. Dispersão dos petróleos assistida por ultrassom.

A modificação no procedimento ASTM é basicamente a utilização de membrana com menor porosidade (0,2 μm), com o objetivo de retenção de sólidos de menor tamanho. O material da membrana também é diferente, sendo utilizado politetrafluoretileno, que é mais resistente à ação da temperatura. O método ASTM original indica a utilização de membrana de nylon, porosidade 0,45 μm.

No caso do segundo procedimento proposto e desenvolvido neste trabalho, a utilização do ultrassom tem como finalidade uma dispersão mais eficiente do petróleo em tolueno, além de auxiliar na dessorção de compostos orgânicos eventualmente adsorvidos na superfície dos sólidos e que podem alterar a molhabilidade das partículas. A sonicação das amostras pode ser realizada com a utilização de um banho de ultrassom ou um processador ultrassônico. O processador ultrassônico é um equipamento menos comum, que possui uma

potência maior e atua em frequência menor e constante. Com o auxílio de uma sonda, resulta em um fenômeno de cavitação mais eficiente e localizado, com maior dissipação de energia para o meio. A comparação do uso do banho com o processador resultou em um desempenho mais eficiente do processador.

Como a metodologia empregando ultrassom é uma proposta deste trabalho, os testes iniciais foram realizados a partir desta abordagem. Os resultados obtidos em função da massa de petróleo estão descritos na Tabela 5.7:

Tabela 5.7: Resultados obtidos para filtração de petróleos, (P1 até P5) pela metodologia assistida por ultrassom.

Petróleo	**Teor de Sólidos (% em massa)**
P1 (exportado)	0,02
P2 (exportado)	0,02
P3 (produzido)	0,05
P4 (produzido)	0,14
P5 (produzido)	0,03

É importante comentar alguns aspectos com relação aos resultados obtidos e os procedimentos realizados. Tais comentários também são válidos para os procedimentos de filtração utilizando metodologia ASTM:

1. A incerteza descrita pelo método ASTM 4807, dependendo do teor de sólidos, pode chegar a 50 %. Dessa forma, os resultados devem ser avaliados do ponto de vista semi-quantitativo;
2. A amostragem do petróleo é um fator crítico que influencia significativamente os resultados. Isto é ainda mais crítico no caso de sólidos, já que não fazem parte da composição intrínseca do petróleo Uma amostragem inadequada pode representar heterogeneidade no teor de sólidos observados;
3. A quantidade de sólidos pode variar em função do tempo de produção e das condições de processamento do petróleo. Por exemplo, o teor de água no óleo pode aumentar em função da produção, o que pode acarretar em um aumento no arraste

de sólidos oriundos do reservatório. Outra fonte de aumento na produção de sólidos é o tratamento inadequado do controle de corrosão e incrustação;
4. O procedimento de filtração resulta na retenção da água presente no petróleo. Durante a secagem, ocorre a evaporação desta água, resultando na observação de sais na membrana. Estes sólidos, *a priori* não estão relacionados a fenômenos de estabilização de emulsão, embora a literatura comente a respeito da observação de esferas salinas após a realização de procedimentos de filtração ASTM e a possível ligação destas esferas a mecanismos de estabilização de emulsões (CLOUD et. al 2007).

Avaliando os dados na Tabela 5.7, há a indicação de que petróleos exportados (após pré-tratamento e enviado para tanques de armazenamento e/ou refino) possuem um teor de sólidos menor que petróleos produzidos (sem pré-tratamento). Porém, a diferença não é tão significativa e pode variar em função do que foi comentado anteriormente ou em função do petróleo, tempo de residência em tanque, teor de água, entre outros fatores.

A questão mais relevante com relação aos resultados obtidos no procedimento de filtração não foi o teor de sólidos, mas sim a análise das membranas em um estereomicroscópio. As imagens obtidas para os diferentes petróleos estão registradas na Figura 5.7.

Os petróleos P1 e P2 resultaram em imagens muito semelhantes, sendo apenas apresentada a imagem para a amostra P1. Não foi inserida a escala de tamanho, pois o objetivo é apenas uma observação qualitativa e a comparação das membranas obtidas.

O teor de sólidos obtido para o petróleo P1 foi de 0,02 % enquanto que no caso do óleo P5, o teor de sólidos resultante foi de 0,03 %. A diferença na quantidade de sólidos não é significativa e considerando os problemas com relação à incerteza e amostragem, é possível afirmar que ambos os resultados são virtualmente iguais.

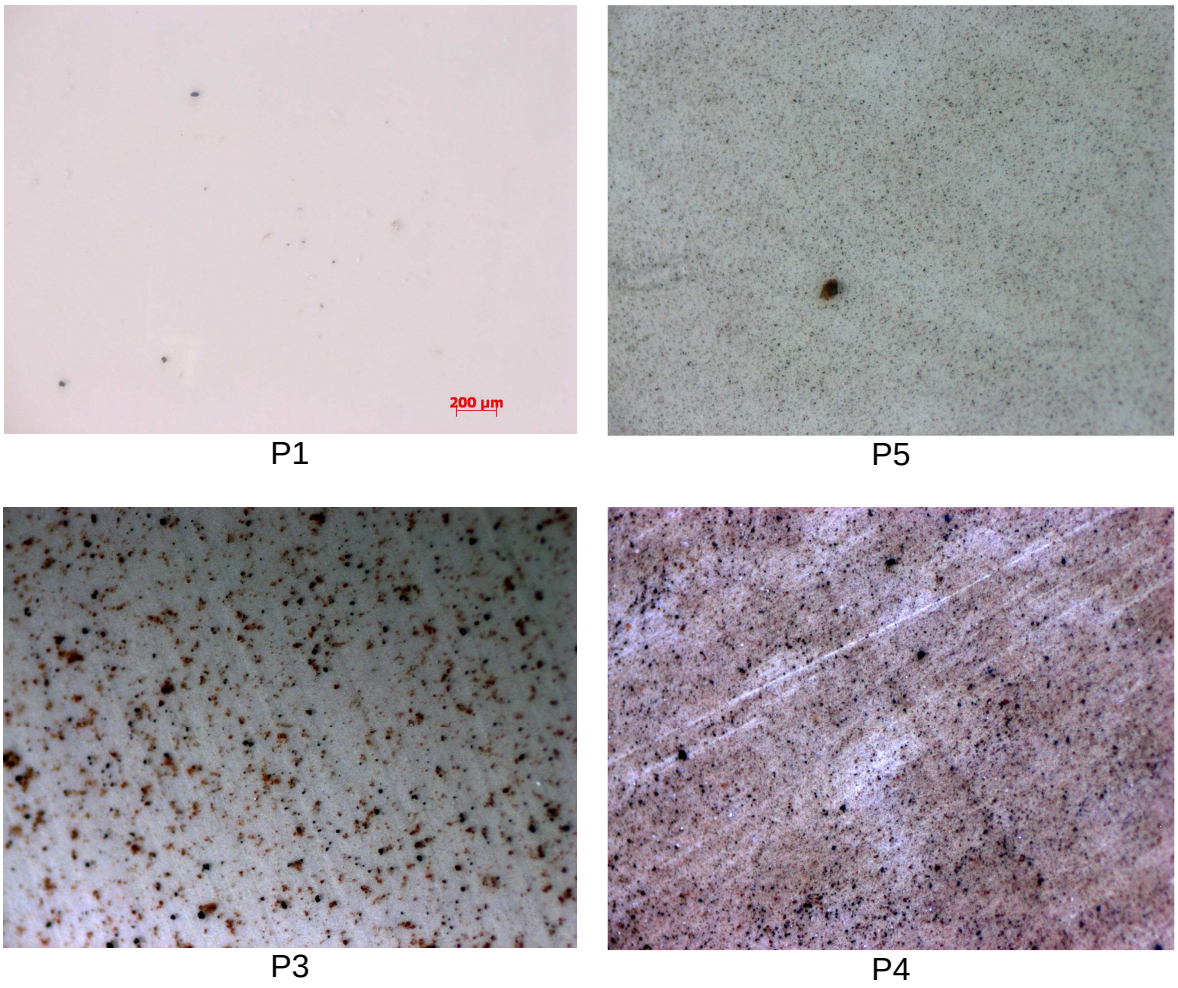


Figura 5:7 Imagens obtidas em esteromicroscópio para os petróleos trabalhados na Tabela 5.7 (imagens na mesma escala).

No entanto, quando são observadas as imagens obtidas para os óleos P1 e P5, verificamos diferenças significativas. A membrana obtida para o petróleo P1 apresenta poucas partículas visíveis, sendo que a massa observada provavelmente é composta por sais solúveis em água, (foram realizados testes de solubilidade, que comprovaram tal afirmação), enquanto que a membrana resultante da filtração do óleo P5 (Figura 5.7) apresenta diversas partículas visíveis.

Da mesma forma que os petróleos P1 e P5, a comparação entre as membranas obtidas na filtração dos óleos P3 e P5 possuem teor de sólidos próximos, mas a diferença em relação aos sólidos observados nas respectivas membranas é nítida.

Ainda observando as demais imagens, verificam-se algumas diferenças marcantes apenas do ponto de vista qualitativo. Em termos de tamanho de partículas, temos a seguinte ordem observada: P3 > P4 > P5. A membrana oriunda do óleo P5 possui partículas espalhadas de maneira mais homogênea se comparada às outras duas membranas. Outra informação qualitativa observada está relacionada à quantidade de partículas, que parece ser maior para o caso do petróleo P4.

Outro aspecto importante a ser levado em consideração são os procedimentos realizados com o petróleo P4. Esta amostra possuía um teor elevado de água livre (acima de 10 %), sendo necessária a centrifugação deste óleo antes dos procedimentos de filtração. Apenas a fase oleosa separada (sobrenadante) foi filtrada. A presença de água associada a partículas reforça a influência de sólidos no processo de estabilização de emulsões.

É fato que os sólidos separados em membrana são uma mistura de sólidos inorgânicos insolúveis e solúveis. Tendo em vista a grande quantidade de sólidos e água observada para a amostra P4, a membrana oriunda do procedimento de filtração foi submetida à extração sólido-líquido utilizando água como solvente. O teor de sólidos insolúveis resultante foi de 0,07 % (0,14 % em massa de sólidos totais, antes do procedimento de extração), ou seja, ainda é o teor mais elevado considerando os petróleos filtrados até então.

Ainda, na Figura 5.7 pode-se observar como uma simples avaliação qualitativa das membranas pode ser informativa e complementar aos dados de determinação do teor de sólidos.

Reforçando o comentário com relação à variação do teor de sólidos e a importância de uma análise qualitativa da membrana por microscopia ótica, outra amostra do petróleo P4 foi coletada em uma data diferente, mas no mesmo mês de amostragem da anterior. O teor de sólidos desta nova amostra (chamada neste trabalho como P4b) foi de 0,04 %, indicando uma variação na quantidade de sólidos. No entanto, na membrana observada na Figura 5.8 (filtração da amostra 4b) ainda é observada uma grande quantidade de sólidos assim como a membrana anteriormente observada para o petróleo P4.

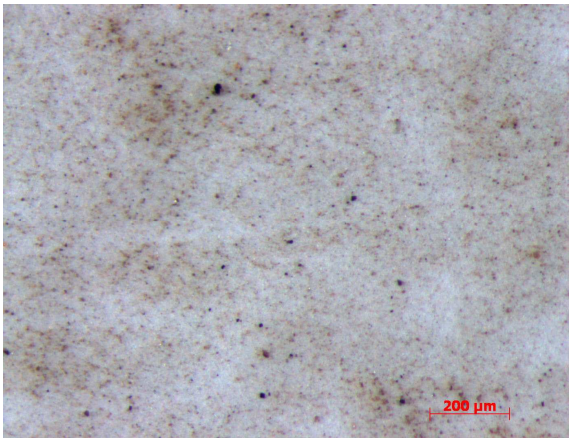


Figura 5.8: Imagem da membrana obtida para filtração da amostra de petróleo P4b pela metodologia via ultrassom

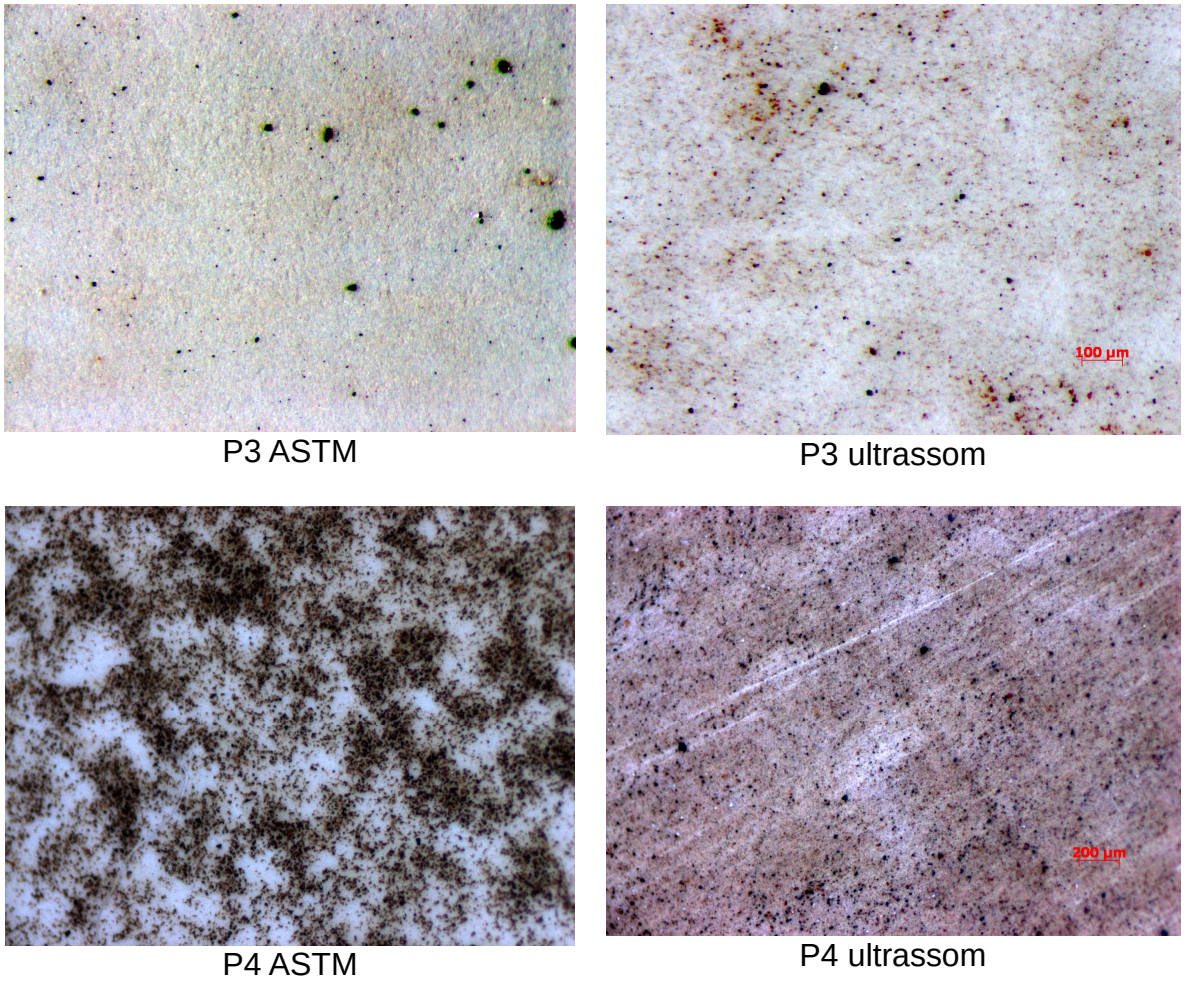
Para comparação da metodologia baseada no uso do ultrassom com o procedimento já estabelecido via ASTM, foram utilizados os petróleos P3 e P4, que apresentaram teores de sólidos altos se comparados a outras amostras. Soma-se a este fato, as imagens obtidas em microscópio, onde claramente são visualizadas partículas sólidas insolúveis. Novas filtrações foram realizadas com o objetivo de comparação dos dados. Neste caso, foi utilizada uma amostra nova do petróleo P4 sem a presença de água. Os testes também foram realizados com mais uma amostra de petróleo, chamada aqui de P6. Esta amostra foi coletada na planta de processo onde foram observados os resíduos A1, C1 e D1. Os resultados obtidos estão na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Resultados obtidos para filtração das amostras P3, P4 e P6 pela metodologia assistida por ultrassom e ASTM.

Petróleo	**Teor de Sólidos (Ultrassom)**	**Teor de Sólidos (ASTM)**
P3	0,06 %	0,04 %
P4	0,06 %	0,08 %
P6	0,05 %	0,08 %

Da mesma forma que a amostra P4, o petróleo P6 também possui uma quantidade considerável de água emulsionada neste petróleo. No entanto, diferentemente do caso anterior, não foi possível resolver toda a amostra por centrifugação. Foram obtidas três fases, uma inferior aquosa, uma superior oleosa e uma interface, que se apresenta na forma de uma emulsão altamente estável. Os procedimentos de filtração foram realizados na fase oleosa, tendo em vista que tanto o procedimento ASTM quanto o via ultrassom não são aplicáveis em emulsões. Este assunto será melhor discutido posteriormente.

Apenas com os resultados obtidos para as três amostras da Tabela 5.8, não é possível discutir diferenças em termos quantitativos em termos de teor de sólidos observados. Contudo, existem diferenças significativas entre as membranas resultantes. Esta diferença pode ser melhor observada na Figura 5.9.



P3 ASTM | P3 ultrassom

P4 ASTM | P4 ultrassom

Figura 5.9: Imagens obtidas em esteromicroscópio oriundas das amostras de petróleos P3 e P4 filtradas utilizando metodologia via ASTM e ultrassom.

A comparação foi apenas realizada com as amostras P3 e P4, tendo em vista que a amostra P6 possui uma grande quantidade de água na forma de emulsão não resolvida.

Comparando as imagens obtidas para o caso da amostra P3, se verificam indícios da presença de sais em ambas as membranas. No caso da filtração via ASTM podemos verificar que os sólidos obtidos possuem um tamanho maior se comparados com as partículas obtidas na filtração via procedimento utilizando ultrassom. Este fato não é inesperado, devido ao efeito de cavitação provocado pela incidência de ondas de ultrassom no meio resultar na desagregação de partículas sólidas. Entretanto, é importante mencionar que apenas ocorre a separação de particulados que antes estavam aglomeradas e não a quebra de partículas (MASON 2002).

O efeito de desagregação de partículas sólidas observado é mais pronunciado no caso dos sólidos obtidos para o petróleo P4. A membrana obtida no procedimento ASTM apresenta sólidos com tamanho de partícula maior além de estruturas visivelmente agregadas. Na membrana oriunda da filtração via ultrassom as partículas estão em um tamanho menor e dispersas. A associação do tamanho e a dispersão das partículas presentes na segunda membrana podem estar relacionadas a um sistema propenso à formação de emulsões estáveis (partículas sólidas com tamanho pequeno).

Esta observação pode ser considerada apenas como uma especulação de como as partículas estariam dispersas no petróleo, já que ambos os procedimentos de separação, quantificação e qualificação de particulados inorgânicos presentes no petróleo interferem na forma como os sólidos se encontram e interagem com os diversos constituintes no petróleo. Sugere-se, tendo como base a literatura (SZTUKOWSKI e YARRANTON 2005), que o procedimento de ultrassom indique um resultado mais próximo ao sistema real se comparado a metodologia ASTM. Na ocorrência de emulsões estabilizadas por sólidos, sistemas de maior estabilidade são observados quando as partículas possuem diâmetros da ordem de 50 a 500 nm, indicando que tais sólidos se encontram dispersos na interface. Quando particulados inorgânicos apresentam maiores tamanhos (possivelmente aglomerados), a emulsão é resolvida mais facilmente (SZTUKOWSKI e YARRANTON 2005). Além disso, a separação de sólidos presentes em amostras de interface água-óleo coletadas em dessalgadoras (equipamento presentes em refinarias para redução do teor de sal do

petróleo antes da destilação) também sugerem tal fato (maiores detalhes serão discutidos posteriormente). São observados particulados finos dispersos ao longo da interface quando a amostra é levemente agitada. Para uma determinada amostra analisada ao decorrer deste trabalho, foi verificado que o menor tamanho de partícula mensurado foi da ordem de 0,8 μm. Mesmo assim, há necessidade de uma comprovação mais factível, tendo em vista a impossibilidade técnica da realização de uma medição direta, seja em petróleo ou emulsões, conforme já comentado na introdução deste trabalho.

Observando as membranas na Figura 5.9 principalmente para a amostra P4, temos uma diferença significativa na coloração da membrana ao fundo da imagem. No caso do procedimento via ASTM os sólidos apresentam compostos orgânicos adsorvidos na superfície (o que contribuiria para interação dos mesmos por uma questão de afinidade química). Na membrana obtida via ultrassom, as substâncias orgânicas provavelmente foram dessorvidas da superfície da partícula e adsorvidas na superfície da membrana. Isto resultaria na coloração observada na membrana, ao fundo da imagem (é possível que o fenômeno de dessorção resulte em partículas inorgânicas, que sofre repulsão devido a forças eletrostáticas, permanecendo dispersas no meio).

A partir do teor de sólidos verificados e das informações qualitativas obtidas na visualização das membranas, alguns sistemas foram selecionados para análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e observação mais detalhada das partículas presentes, além da análise de determinados pontos selecionados por sistema de energia dispersiva (EDS).

Em uma primeira abordagem, as análises foram realizadas com amostras de membranas obtidas nas filtrações do petróleo P3 por ambos os procedimentos (ASTM e ultrassom) para comparação com as informações obtidas na visualização por microscopia ótica. As imagens obtidas seguem na Figura 5.10. Os pontos onde foi realizada a análise por EDS estão identificados também na mesma Figura, sendo que os resultados obtidos para identificação dos elementos observados estão descritos na Tabela 5.9. Os elementos flúor e carbono não foram citados, embora observados, pois fazem parte da composição da membrana.

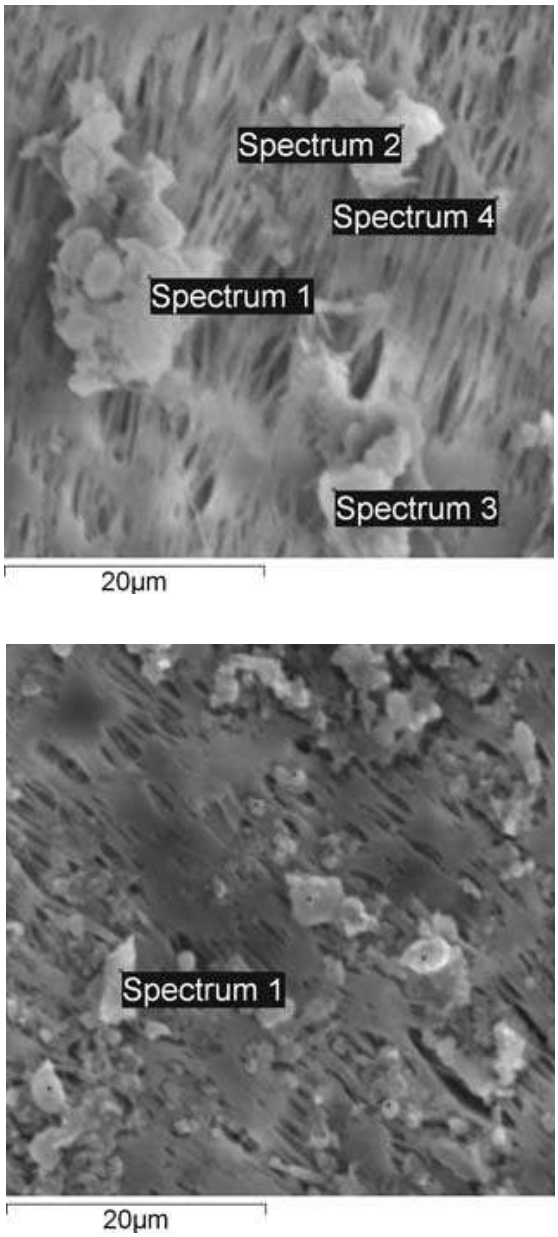


Figura 5.10: Imagens obtidas por análise de MEV para as membranas obtidas na filtração do petróleo P3 pela metodologia ASTM e ultrassom respectivamente.

Tabela 5.9: Resultados obtidos por EDS nos pontos analisados nas imagens obtidas por MEV.

	ASTM	**Ultrassom**
Elementos identificados	Cálcio, enxofre, ferro, alumínio, silício, sódio, cloro, magnésio e oxigênio.	Cálcio, enxofre, ferro, alumínio, silício, sódio, cloro, magnésio, potássio, manganês e oxigênio.

A Figura 5.10 apresenta diferenças significativas para os procedimentos realizados. Na imagem da membrana obtida no procedimento via ASTM, observamos que a partículas sólidas estão numa forma agregada, enquanto que a imagem obtida da membrana oriunda da metodologia via ultrassom, as partículas se encontram mais dispersas. Estas observações corroboram as informações discutidas anteriormente, verificadas na comparação das membranas visualizadas apenas no esteromicroscópio (Figura 5.9). É interessante observar que algumas partículas são menores que o poro da membrana de PTFE, mas ficaram retidas entre a malha do material da membrana.

Com relação aos elementos identificados, os resultados são bem semelhantes. No entanto, foi verificada a presença de titânio na membrana obtida por ultrassom. Este elemento foi observado provavelmente devido à erosão da sonda utilizada no procedimento, o que é normal ao longo do tempo neste tipo de equipamento. Porém, a presença deste poderia alterar a massa observada na filtração. Desta forma, foram realizados experimentos com a técnica de ultrassom contendo somente tolueno (branco), não sendo observada massa significativa na membrana (abaixo de 0,01 % em massa).

Outras analises foram realizadas em amostras de petróleo adicionais para verificação da diferença entre os resultados os procedimentos ASTM *versus* ultrassom. Os resultados estão descritos no Anexo 1 deste trabalho.

Considerando os resultados obtidos e discutidos até então no caso do teor de sólidos em petróleo, observam-se valores não superiores a 0,1 % em massa. Mesmo em amostras de petróleo coletadas durante o processamento em refinarias, onde são observados arraste de água na corrente de óleo ou arraste de óleo na água removida no processo de dessalgação (com consequente escurecimento de salmoura) os teores de sólidos são da ordem de 0,2 % (Tabela 5.10). Isto significa que, mesmo em caso de ocorrência de emulsões em um equipamento de processo, devido a altos teores de sólidos, a aplicação de espectroscopia acústica não teria êxito na determinação de valores tão baixos quanto os observados, considerando a quantidade de sólidos presentes nos petróleos analisados neste trabalho (POVEY 1997, DUKHIN et. al. 2000).

Tabela 5.10: Resultados referentes aos teores de sólidos em corrente de petróleo em diferentes situações de operação.

Amostra	**Teor de sólidos (ASTM 4807)**
Petróleo – Situação Normal de Operação	0,012 %
Petróleo – Problemas na dessalgação (arraste de óleo na agua removida do petróleo)	0,201 %

5.1.3. Estudos realizados em emulsões

A dificuldade de trabalho com emulsões utilizando os procedimentos de filtração até então comentados se deve ao fato do solvente empregado (tolueno) não ser capaz mistura-se e entrar em contato de maneira eficiente com a amostra de emulsão (mesmo sob aquecimento). Para que isto seja possível, é necessária a utilização de um solvente que seja capaz de se misturar tanto com a água como com o óleo. Um possível solvente que possui tais características é o butilglicol, sendo considerado inclusive como solvente mútuo (SOUZA et. al. 2009), por atuar tanto na fase apolar quanto polar, resultando na miscibilidade entre as fases. Sendo assim, foi realizado o mesmo procedimento via ultrassom (para auxiliar o contato do solvente com a emulsão) utilizando como solvente o butilglicol na abordagem da amostra de emulsão não resolvida do petróleo P6. A quantidade de sólidos retidos na membrana foi de 2,5 % em massa. É importante salientar que este material oriundo do procedimento de filtração provavelmente contém não somente particulados inorgânicos, como também substâncias orgânicas, conforme pode ser visualizado na Figura 5.11.

Devido à presença de substâncias orgânicas e inorgânicas obtidas com a utilização de butilglicol, as membranas contendo este material foram submetidas à extração sólido-líquido via soxhlet com tolueno. O extrato solúvel obtido representa cerca de 7 % em massa, sendo que a análise de espectroscopia na região do infravermelho deste resíduo de extração resultou na indicação da presença de substâncias com características aromáticas (banda em 1600 cm-1) e ácidas, atribuídas a naftênicos (banda em aproximadamente 1700 cm^{-1} - Figura 5.12).

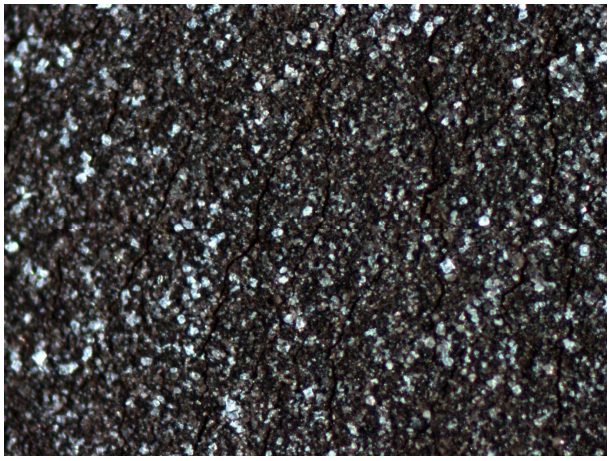


Figura 5.11: Imagem obtida para filtração da emulsão não resolvida oriunda do petróleo P6, utilizando o solvente butilglicol via procedimento de ultrassom.

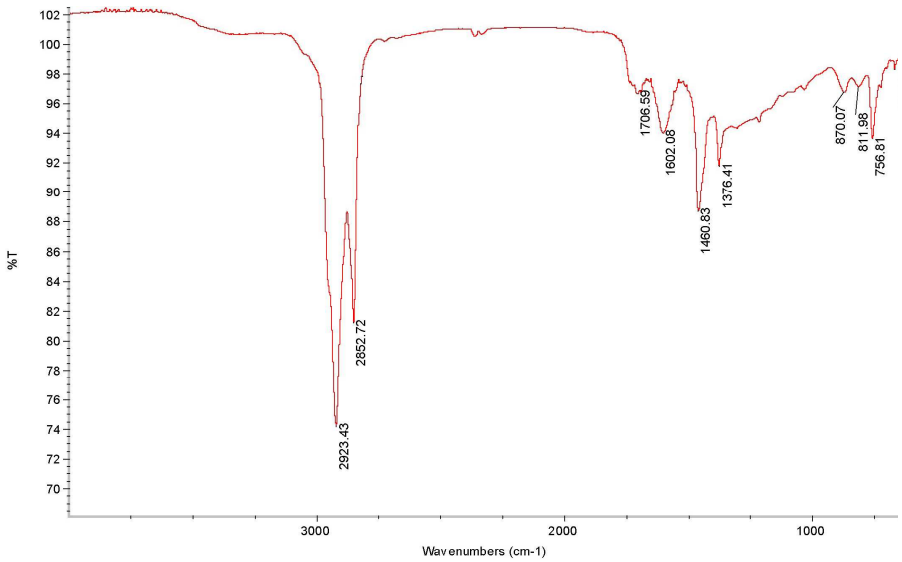


Figura 5.12: Espectro de infravermelho obtido a partir da análise da fração solúvel em tolueno obtida na filtração da emulsão não resolvida do petróleo P6, utilizando o solvente butilglicol.

Estas substâncias, conforme discutido anteriormente têm a capacidade de se adsorverem na superfície de partículas sólidas inorgânicas, alterando sua respectiva molhabilidade. Porém, é importante verificar se a presença destes compostos no resíduo de filtração se deve à interação com os sólidos inorgânicos ou se é apenas um problema de solubilidade no solvente mútuo utilizado.

Caso seja confirmada a hipótese de separação devido à interação dos sólidos com substâncias orgânicas adsorvidas, a metodologia utilizando butilglicol será muito útil no estudo de emulsões estabilizadas por sólidos, além de ser possível separar substâncias orgânicas polares juntamente com sólidos inorgânicos.

A Figura 5.13 apresenta a imagem da membrana com o resíduo insolúvel da extração sólido-líquido com tolueno. Como podemos inferir, temos uma grande quantidade de sal, provavelmente oriunda da água presente na emulsão. No entanto, um simples procedimento de extração utilizando água será o suficiente para podermos fazer uma classificação entre sólidos solúveis e insolúveis.

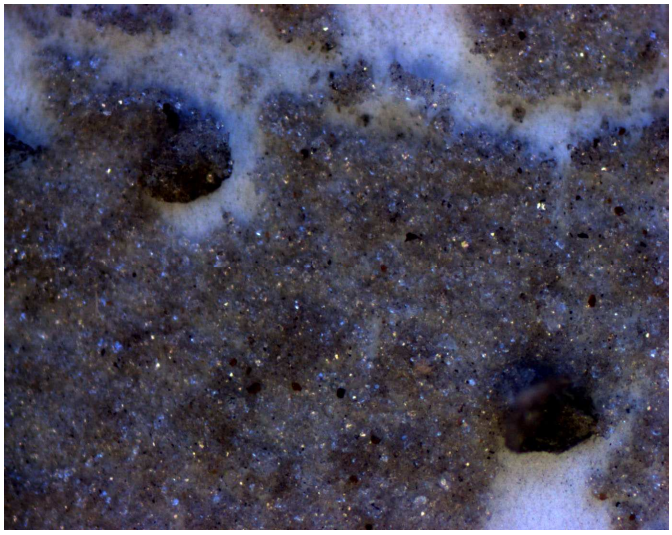


Figura 5.13: Imagem obtida para membrana após procedimento de extração sólido-líquido utilizando tolueno (membrana oriunda da filtração da emulsão não resolvida do petróleo P6, utilizando o solvente butilglicol).

Embora o procedimento acima descrito tenha sido aplicado com êxito na amostra em questão, conforme observado nos resultados de caracterização de resíduos, o teor de sólidos é consideravelmente elevado (amostras B e), dificultando bastante o emprego deste tipo de procedimento. Ainda, em muitos casos, as amostras podem apresentar uma complexidade inesperada em função das características, ocorrência ou até mesmo ponto de amostragem.

Este é o caso de amostras coletadas na interface agua-óleo de dessalgadoras No caso da ocorrência operacional comentada anteriormente, cujos dados estão

descritos na Tabela 5.10, foi coletada uma amostra (denominada como interface 1), que apresentava o aspecto semelhante ao da Figura 5.14 ao chegar ao laboratório.

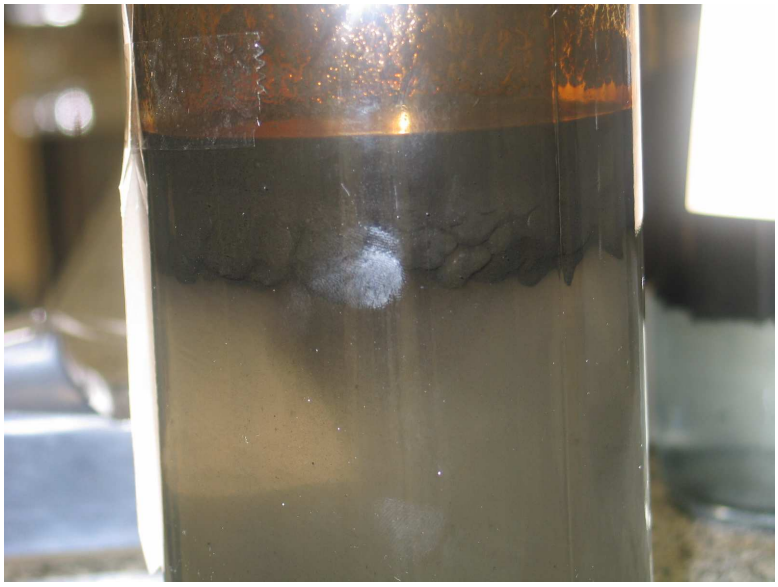


Figura 5.14: Imagem da amostra (interface 1) coletada na camada de emulsão da dessalgadora.

Na imagem anterior (Figura 5.14), observa-se uma amostra contendo 3 fases, sendo uma inferior aquosa, uma superior oleosa e uma interface não muito bem definida. Para caracterização da composição da interface, a fase aquosa e o excesso de óleo foram drenados e o restante da amostra foi transferido para um recipiente, sendo submetido à centrifugação com adição de ciclohexano para uma separação dos sólidos presentes e remoção de óleo livre remanescente. O ciclohexano foi utilizado por ser um solvente que não induz à precipitação dos asfaltenos presentes no petróleo e não altera as características dos asfaltenos já precipitados na amostra, por um tempo de aproximadamente 3 horas (TEIXEIRA 2008). O teor de sólidos presentes na interface foi quantificado e caracterizado conforme resultados descritos na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 Resultados de quantificação e caracterização por fluorescência e difração de Raios-X do material recolhido na interface óleo-água da interface 1.

	Teor de sólidos	**Caracterização**
Amostra 1	3,5 %	Presença majoritária de: ferro (20 %), silício, enxofre (ambos 9 %), cálcio (6 %), alumínio (5 %), bário (4 %) e magnésio (2 %). Foram identificadas as substâncias: gipsita ($CaSO_4 .H_2O$), barita ($BaSO_4$), hematita (Fe_2O_3), quartzo (SiO_2), trolita (FeS) e calcita ($CaCO_3$)

Em outra ocorrência operacional, foram coletadas amostras (denominadas como interface 2 e interface 3) de interfaces no mesmo ponto de coleta (dessalgadora), mas em refinarias diferentes (sendo ambas processavam o mesmo tipo de petróleo). As amostras foram submetidas ao mesmo procedimento descrito, sendo que os resultados descritos na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Resultados de quantificação e caracterização por fluorescência e difração de Raios-X do material recolhido na interface óleo-água das amostras interface 2 e interface 3.

Amostras	**Teor de sólidos**	**Caracterização**
Interface 2	5,6 %	Presença majoritária de: ferro (18 %), enxofre (14 %), cálcio (10 %). Em menores quantidades: bário (5 %), silício (4 %) e alumínio (3 %). Foram identificadas as substâncias: quartzo (SiO_2), e calcita ($CaCO_3$). Presença de ferro e enxofre em altos teores sugere existência de sulfeto de ferro na amostra.
Interface 3	1,3 %	Presença majoritária de: ferro (17 %), enxofre (14 %), silício (8 %), alumínio (7 %) e bário (2 %) Foram identificadas as substâncias: quartzo (SiO_2). Presença de ferro e enxofre em altos teores sugere existência de sulfeto de ferro na amostra.

Embora os petróleos processados tenham a mesma composição (mas refinarias diferentes), pode-se observar na Tabela 5.12 que a interface 2 apresenta uma quantidade superior de sólidos. Além disso, não foram encontrados cálcio e magnésio (associados a carbonatos) na interface 3, que possui um menor teor de sólidos. Avaliando as condições operacionais de processamento, a única diferença significativa é o valor do pH da água de lavagem utilizada no processo de dessalgação. No caso da amostra 2, o valor de pH está em torno de 10, enquanto para a amostra 3, o valor de pH e de 7. Em um estudo anterior, foi demonstrado que em um valor de pH acima de 9,3 para o processamento de petróleo com a mesma composição e considerando a alcalinidade observada para a água produzida (associada a este mesmo petróleo), ocorre a precipitação de carbonatos (cálcio e magnésio). (CORTINAS 2012). Esta pode ser uma explicação para os valores superiores encontrados para a interface 2 e a ausência de cálcio e magnésio para a interface 3.

Considerando as amostras de emulsão anteriormente discutidas, foi observado que o teor de sólidos possui uma ordem de magnitude superior se comparado aos petróleos estudados. Soma-se a isto o fato que a amostra E (emulsão caracterizada e comentada no item 5.1.1) apresenta um teor de sólidos de 4 %, enquanto que amostras de interface água-óleo coletadas em dessalgadoras apresentam teores que variam de 1 a 5 %, (tal concentração é observada provavelmente devido à precipitação e concentração de inorgânicos na interface ao longo do tempo, resultando no espessamento da interface). A partir destes teores de sólidos observados, existe um potencial interessante para aplicação da espectroscopia acústica na avaliação do comportamento deste tipo de amostra.

5.2. Aplicação da espectroscopia acústica

A partir dos resultados obtidos até então, é possível a aplicação em dois cenários estabelecidos, sendo:

- Determinação de sólidos em petróleo: os valores obtidos são baixos, de forma que dificilmente podem ser detectados por espectroscopia acústica. No entanto, foi

observado que teores de sólidos da ordem 0,2 % em petróleo resultaram em uma emulsão estável no processo de refino;

- Avaliação de emulsões: os teores de sólidos encontrados em emulsões foram superiores a 1 %, de forma a ser possível o estudo deste tipo de sistema. Além da questão da presença de sólidos, existe a possibilidade de aplicação no estudo de estabilidade das respectivas emulsões.

Sendo assim, os estudos foram realizados para petróleo considerando concentrações superiores a 0,1 % em massa de sílica e no caso de emulsões foram utilizados teores a partir de 0,5 % (em petróleo) dos diferentes sólidos utilizados neste trabalho.

5.2.1. Avaliação do teor de sólidos em petróleos.

Os resultados obtidos nas medições de velocidade e atenuação de som para dispersões de sólidos em petróleo preparadas (com óxido de silício) estão apresentados a seguir, nas Figuras 5.15 e 5.16.

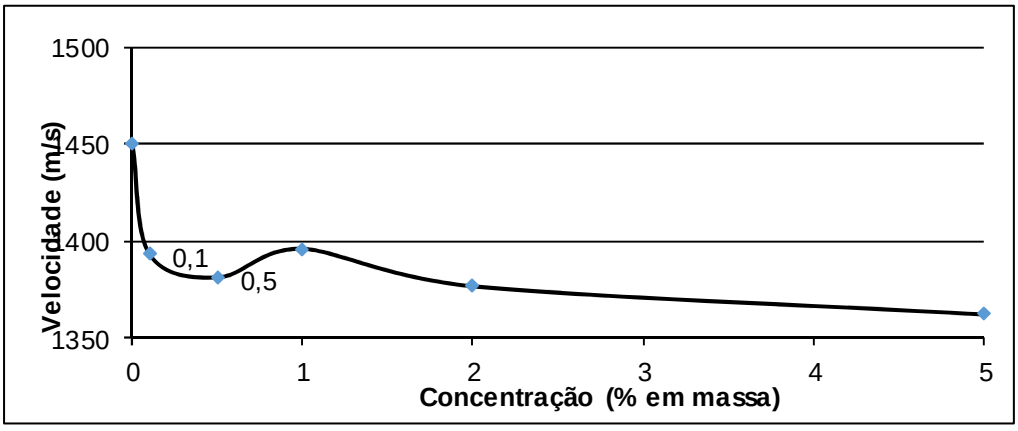


Figura 5.15: Relação entre concentração de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) e velocidade de propagação do som no meio.

Avaliando os dados obtidos, verifica-se que na presença de sólidos, a velocidade de propagação reduz. Porém, não se observa relação linear entre o aumento do teor de sólidos e a velocidade.

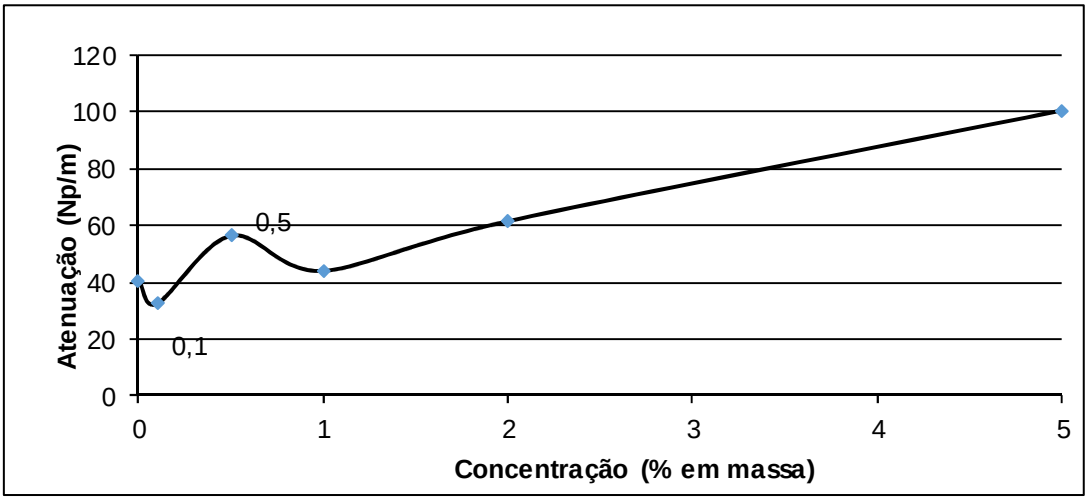


Figura 5.16: Relação entre concentração de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) e atenuação do som no meio.

No caso da atenuação do som, é possível observar uma tendência que sugere comportamento linear. No entanto, não necessariamente o comportamento, tanto da atenuação como a da velocidade, deve ser linear. É possível a obtenção de respostas diferentes em função do tipo de partícula presente no meio. Goodenough et. al. (2005), durante o desenvolvimento de um aparato para detecção e quantificação de particulados insolúveis, não observou variação significativa da velocidade de propagação para dispersões contendo sílica em diferentes concentrações (tamanho de partícula em torno de 0,3 μm e utilizando transdutor de frequência de 5 MHz, condições bastante similares as discutidas neste trabalho). Apenas foi observada relação entre a concentração destas partículas e atenuação. Ainda, no mesmo estudo, foram relatadas diferentes respostas e relações da atenuação do som a depender do tipo de partículas presentes em solução. Isto também foi observado por Dukhin et. al. (2000), sendo que para dispersões de diferentes concentrações de látex e rutilo (um mineral) em água. Para soluções contendo rutilo se observa um máximo no valor de atenuação em concentrações da ordem de 50 % em massa.

Considerando os resultados de atenuação e os teores de sólidos mínimos para avaliação de propriedades pela técnica de espectroscopia ultrassônica (POVEY 1997, DUKHIN et. al. 2000) (acima de 1 %), foram realizadas novas medições considerando com uma nova amostragem do petróleo X1 e dispersões contendo maiores teores de sólidos. No entanto, foi observada uma diminuição média da ordem de 20 m/s nos valores de velocidade nesta nova série de medições. Isto sugere quão sensível é a medida de velocidade em função das propriedades, e, principalmente heterogeneidade do meio (petróleo). Petróleos, em função da composição, viscosidade, densidade, podem resultar neste tipo de comportamento, muitas vezes ocorrendo inclusive estratificação em tanques de armazenamento de refinarias. Diferenças também foram observadas na medição de atenuação. No entanto, a linearidade observada anteriormente para este parâmetro é confirmada, comprovando uma possível relação entre aumento da atenuação e teor de sólidos, conforme Figura 5.17 a seguir.

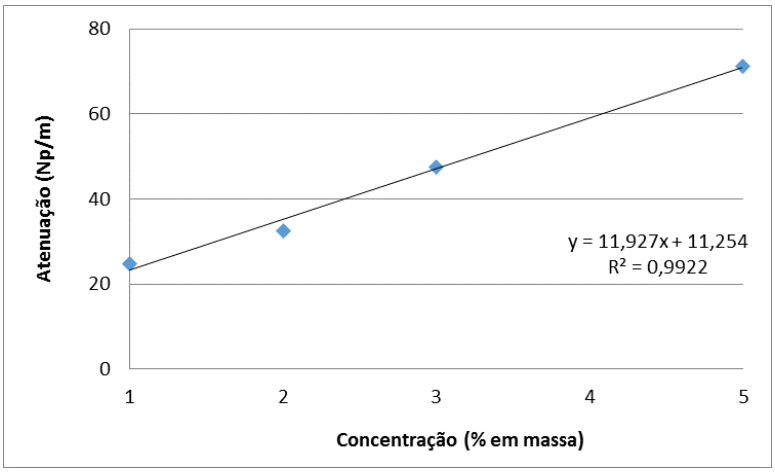


Figura 5.17: Relação entre concentração de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) e atenuação do som no meio (nova amostragem do petróleo X1).

Neste caso, foi realizada a dispersão considerando teores superiores a 1 % em massa. No entanto, para a dispersão contendo 5 % de óxido de silício, as medições de atenuação sofreram maiores oscilações. Provavelmente, o procedimento de dispersão de sólidos discutido anteriormente não tenha sido eficiente, sendo este um fator relevante para concentrações superiores a 5 %. A amostra final obtida provavelmente não possui caráter totalmente homogêneo, de

forma que o sinal emitido pelo transdutor e que passa pelo meio pode resultar em maiores variações.

Os sólidos utilizados neste caso são hidrofílicos, ou seja, molháveis pela água. Para reduzir a hidrofilicidade do óxido de silício utilizado, os sólidos foram dispersos em petróleo e a mistura submetida à agitação por pelo menos 16 horas. Este procedimento tem como objetivo promover a interação entre os componentes polares do petróleo com os sólidos, de forma a manter os sólidos dispersos de forma estável no meio. No entanto, é possível que tal procedimento não tenha sido totalmente eficiente, e parte dos sólidos permaneça com o mesmo caráter original (e precipitando mais rapidamente), sendo isto crítico para maiores concentrações de sólidos. Eventualmente, parte dos sólidos podem inclusive precipitar nos casos de altos teores de óxido de silício adicionado e por isso há a ocorrência das variações de atenuação observadas.

As oscilações observadas para os valores obtidos na atenuação podem ser verificadas na Figura 5.18. No entanto, mesmo considerando as oscilações, o valor médio obtido se manteve dentro da relação linear esperada (provavelmente em função do número elevado de medições obtidas com o tempo). Em testes de dispersões de sistema petróleo-sólidos contendo 10 % de óxido de silício, também foi observado este tipo de comportamento, com uma maior heterogeneidade de sinais.

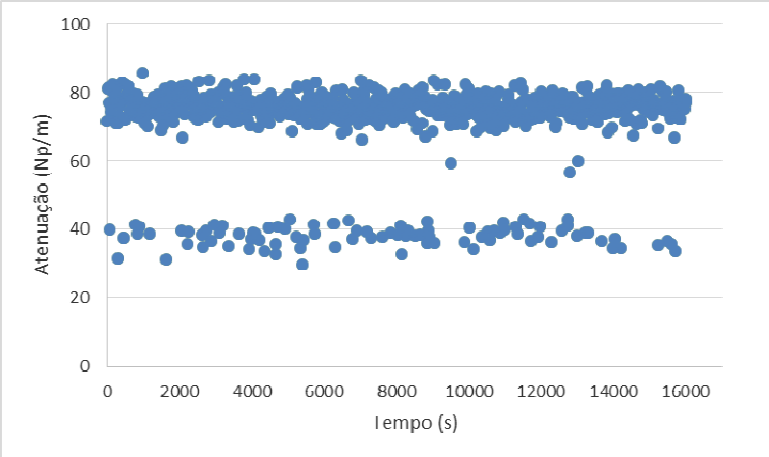


Figura 5.18: Atenuação obtida ao longo do tempo para dispersão de 5 % de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) em petróleo (nova amostragem do petróleo X1).

Em função dos resultados de atenuação observados para dispersão contendo 5 % em massa de óxido de silício, uma nova dispersão foi preparada. Não foi observada a variação dos valores de atenuação, conforme descrito anteriormente. O valor médio de atenuação foi da ordem de 71 Np/m, sendo que a relação continua linear (Figura 5.19).

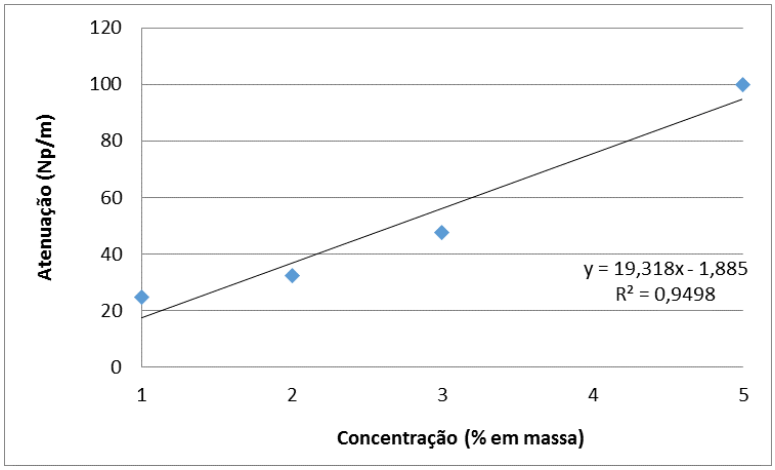


Figura 5.19: Relação entre concentração de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) e atenuação do som (nova amostragem do petróleo X1 e nova dispersão de 5 %).

5.2.2. Avaliação de emulsões preparadas na presença de sólidos.

5.2.2.1. Estudos preliminares com a célula na posição vertical

A proposta inicial da aplicação da técnica de espectroscopia acústica na avaliação de estabilidade de emulsões era a recirculação da emulsão recém-preparada, sendo que a medição na condição em circulação seria tomada como a avaliação da emulsão estável, sem separação de fases. Em seguida, a circulação seria interrompida, e a emulsão seria avaliada com o tempo, sendo considerada e avaliada a instabilidade (possível separação de fases) com o tempo e estabelecimento de relação da atenuação e velocidade de propagação do som com tal comportamento. No entanto, foi observada uma variação significativa dos parâmetros medidos com o sistema em circulação. Tal variação não pôde ser atribuída à instabilidade, pois na maior parte dos casos, não se observa separação de fases. Provavelmente, devido à viscosidade das emulsões preparadas, há

necessidade de homogeneização da amostra na célula de medição por um tempo considerável, de forma a se obter medições confiáveis. Ainda, há o efeito indesejável de bolhas de ar presentes, que devem ser eliminados para que as medições sejam realizadas de maneira adequada (POVEY 1997). Dessa forma, não foram consideradas as medições quando a amostra estava em circulação, sendo esta tomada como parte do preparo do sistema de medição.

Como parâmetro de comparação inicial, foram medidas a velocidade e atenuação do meio para o petróleo (Amostra X2) e água utilizada, para eventual comparação e auxilio na interpretação dos próximos resultados a serem discutidos (Tabela 5.13).

Tabela 5.13: Valores de velocidade e propagação do som obtidos a partir da utilização do transdutor com frequência de 5 MHz para as amostras de petróleo (X2) e água salina utilizadas para síntese das emulsões estudadas.

Amostras	**Velocidade (m/s)**	**Atenuação (Np/m)**
Água	1506,15	-1,991
Petróleo	1446,90	38,452

É importante comentar que não é possível a ocorrência de valores negativos de atenuação (do ponto de vista físico). O valor obtido como negativo se deve a forma como os sinais foram processados e como o coeficiente de atenuação foi calculado (matematicamente). Os valores atenuação do som para água (pura) são muito baixos, conforme relatado na literatura (POVEY 1997).

As medições realizadas com o sistema na configuração vertical estão relacionadas com a célula posicionada “em pé” (transdutor inserido na célula pela parte de cima) dentro do banho contendo água, conforme descrito na parte experimental.

Emulsões preparadas na ausência de sólidos

A partir deste ponto, foram realizadas medições de velocidade e atenuação do som em emulsões preparadas sem sólidos e com variação dos teores de água, a

partir de um petróleo X2, com a célula na posição vertical. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.20 e 5.21 a seguir:

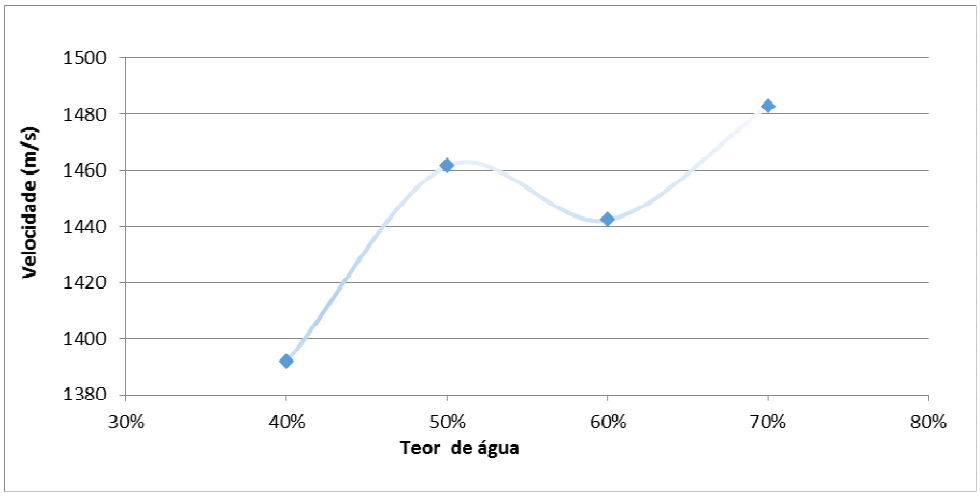


Figura 5.20: Variação da velocidade de propagação do som em emulsões sem sólidos, variando o teor de água a partir de um petróleo X2.

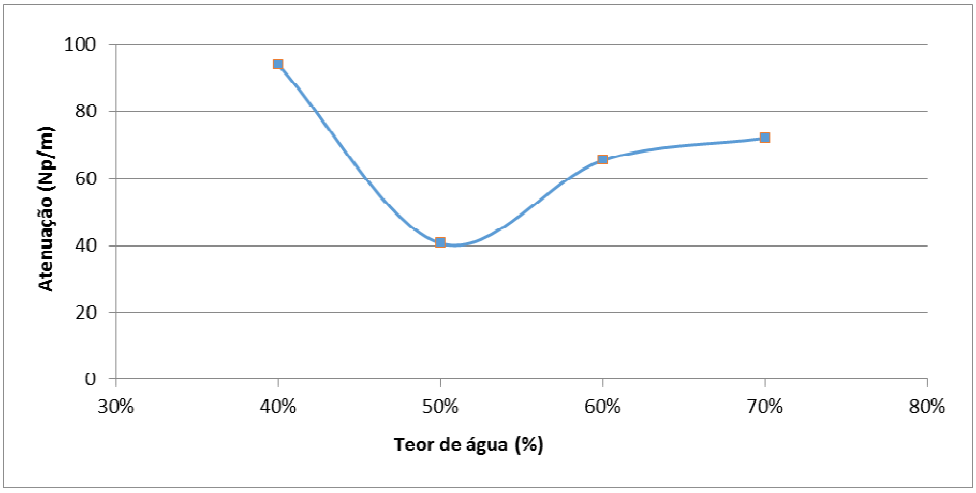


Figura 5.21: Variação da atenuação do som em emulsões sem sólidos, variando o teor de água a partir de um petróleo X2.

Não se verifica relação linear entre o teor de água e a velocidade de propagação e atenuação do som. Anteriormente, foi discutido que dependendo do tipo de partícula (ou até mesmo das substâncias que são dispersas), não necessariamente a relação é linear (GOODENOUGH et. al. 2005). Outra

possibilidade para as variações observadas podem estar relacionadas a fenômenos de estabilidade de emulsão específicos. Numa determinada concentração de água, as interações entre espécies polares presentes no petróleo e que atuam na estabilidade do sistema são estimuladas. Isto resulta em filmes interfaciais mais estáveis, além de tamanho de gotas da fase dispersa diferentes, de forma a impactar as os valores de velocidade e propagação. Chanamai et. al. (2000) observou que dispersões de silicone em água em diferentes concentrações de surfactantes resultam em flóculos de tamanho diferentes, alterando de maneira significativa os valores de atenuação e velocidade. Este assunto será discutido novamente adiante.

Emulsões preparadas na presença de sólidos

Com o sistema na mesma configuração (vertical), foram preparadas emulsões a 50 % com a adição de sólidos (óxido de silício 0,5 a 10 μm) em diferentes concentrações para realização das medições de velocidade e atenuação do som. Os resultados estão apresentados nas Figuras 5.22 e 5.23, a seguir.

Todas as emulsões foram preparadas a partir de uma amostra de petróleo diferente da utilizada nos experimentos de avaliação do teor de sólidos em óleo, denominada como X2.

É importante comentar que nesta etapa, também foram preparadas emulsões contendo 5 % de sólidos (em petróleo). Os resultados obtidos não foram relatados para esta emulsão, pois assim que preparada rapidamente resultou na separação de fases, não sendo possível a obtenção de medição confiável. Isto provavelmente ocorre pelo que já foi comentado anteriormente a respeito do procedimento de dispersão de sólidos no petróleo previamente conduzido. Devido ao alto teor de sólidos, não foi possível uma interação satisfatória entre os componentes polares presentes no petróleo com o óxido de silício utilizado, resultando em uma dispersão/emulsão instável.

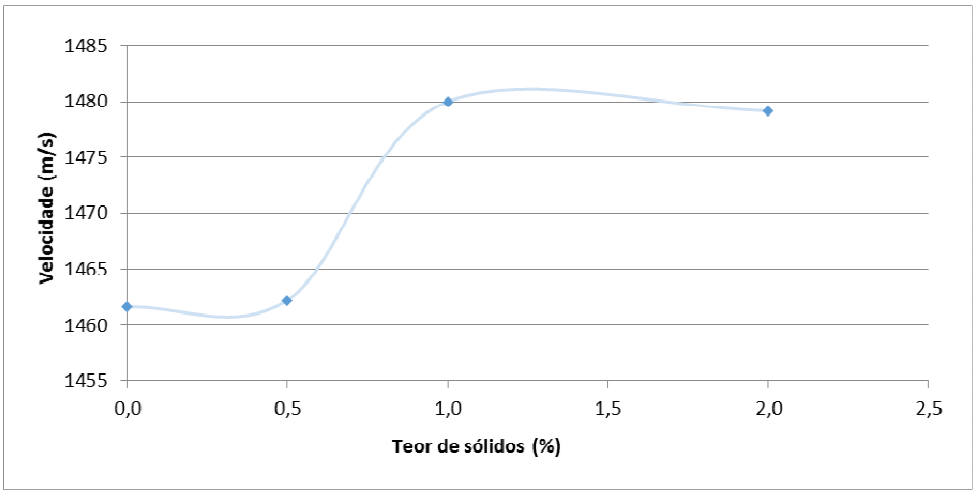


Figura 5.22: Variação da velocidade de propagação do som em emulsões com teor de água de 50 % e variando o teor de sólidos a partir de um petróleo X2.

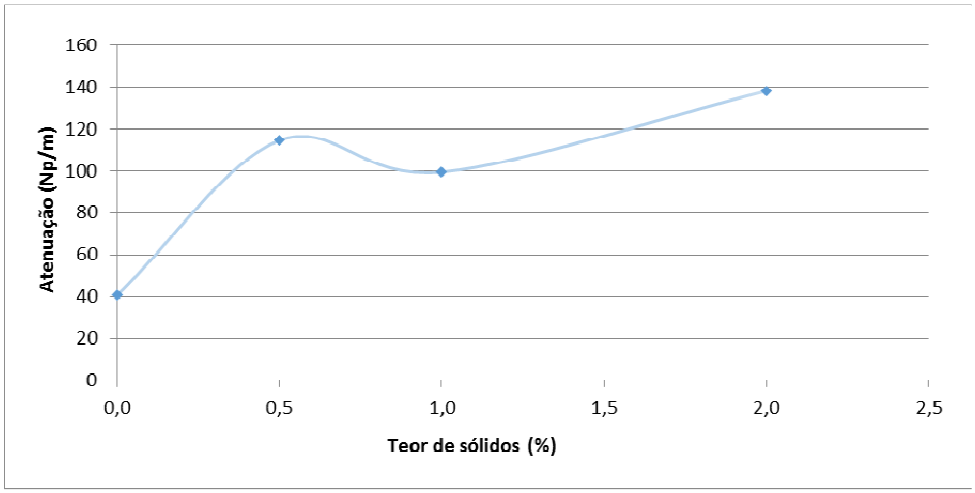


Figura 5.23: Variação da atenuação do som em emulsões com teor de água de 50 % e variando o teor de sólidos a partir de um petróleo X2.

Em um primeiro momento, considerando a tendência observada de elevação nos valores de velocidade de propagação e atenuação em função do aumento da concentração de sólidos, é possível que as emulsões tenham aumentado a estabilidade em função da presença de sólidos.

Foi relatado na literatura que no momento de formação de flóculos de silicone dispersos em água, ocorre diminuição significativa da atenuação e aumento da velocidade de propagação (CHANAMAI et. al. 2000). Fenômeno similar também foi observado em soluções de goma xantana em água (CHANAMAI et. al. 1998). Em

função dos maiores valores observados de velocidade observados para emulsões com maiores concentrações de sólidos, é uma possibilidade neste caso ocorra dificuldade na floculação e coalescência de gotas de água, aumentando a estabilidade da emulsão. No caso da atenuação, observa-se um perfil diferente. Esta diferença de comportamento entre os resultados observados neste trabalho e a literatura sugere a complexidade do estudo envolvendo sistemas água-petróleo-sólidos.

Considerando que a avaliação da estabilidade de emulsões é um dos objetivos do presente estudo, não foi observada variação significativa dos valores de atenuação e velocidade do som ao longo do tempo, sugerindo que os sistemas estudados até então são estáveis (em função do tempo). No entanto, como a célula foi posicionada na posição vertical, há uma altura de 3,5 mm onde pode ocorrer a separação de fases. Em função deste espaço diminuto, o estudo de estabilidade poderia não ser viável nestas condições. Dessa forma, foi alterada a configuração da célula, para a posição horizontal (“deitada”), resultando em um espaço maior para estudo de uma possível separação de fases dentro da célula. Tendo como referência a posição do transdutor, este é inserido pela posição lateral do banho termostático, conforme pode ser observado na parte experimental (Figura 4.6).

Com esta nova posição da célula, a altura disponível na câmara de amostras dentro da célula passa a ter aproximadamente 20 cm de altura. A partir deste momento, novos experimentos foram conduzidos nesta nova disposição. Ainda, em função da instabilidade do sistema contendo 5 % de sólidos, tal condição não foi mais considerada na realização dos experimentos.

5.2.2.2. Estudos com a célula na posição horizontal

5.2.2.2.1. Emulsões preparadas na ausência de sólidos

Em função da discussão anterior e com o objetivo de se estudar a estabilidade de emulsões em função do tempo (na ausência e presença de sólidos), a configuração da célula foi alterada para a configuração horizontal.

Novamente, foram estudadas amostras de emulsões preparadas na ausência de sólidos, mas variando os teores de água (em volume), para avaliação de uma

possível variação do sinal em função da separação de fases, que pode ou não ocorrer em função da estabilidade da emulsão. No caso da velocidade de propagação, o resultado é apresentado na Figura 5.24.

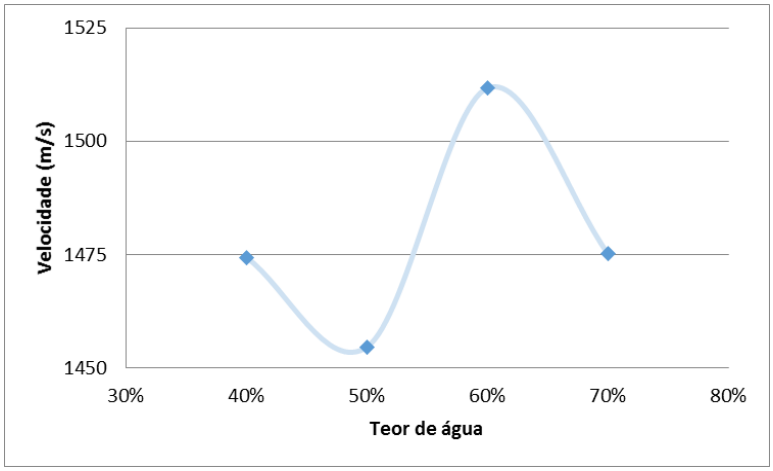


Figura 5.24: Relação entre o teor de água das emulsões preparadas na ausência de sólidos e a velocidade de propagação no meio.

Observando os resultados obtidos nesta figura, verifica-se um comportamento diferente da emulsão contendo 60 % de água quando comparadas as outras amostras. Ainda, para as demais emulsões, logo após parada da circulação da amostra na célula de medição, os valores de velocidade obtidos sofrem uma leve diminuição dos valores (cerca de 8 m/s em média), mas que se estabiliza ao longo do tempo. Isto pode estar relacionado a homogeneização da amostra dentro da célula e questões de diferenças de temperatura.

No caso da emulsão com 60 % de água, logo após a interrupção da circulação da amostra, ocorreu um aumento significativo da velocidade (Figura 5.25). É possível que esta emulsão seja instável nas condições estudadas. No entanto, ao se observar os resultados para esta mesma emulsão considerando a célula na posição vertical, tem-se valores da ordem de 1440 m/s. Isto sugere que pode ter ocorrido algum problema no preparo desta amostra especifica, resultando em possível separação de fases para a segunda amostra.

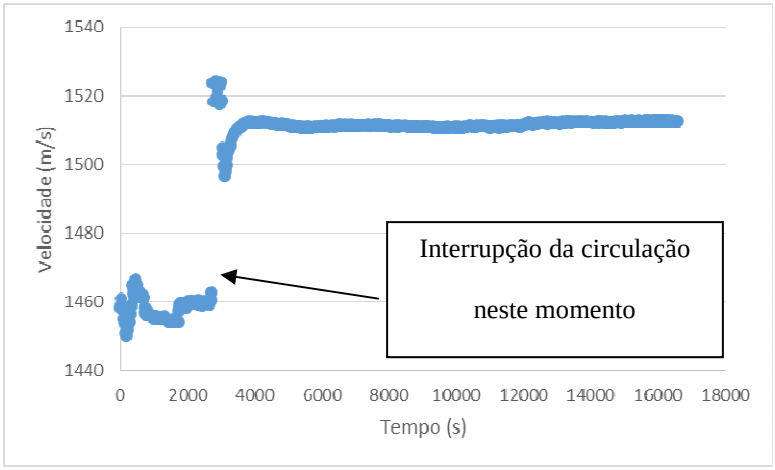


Figura 5.25: Variação a velocidade após interrupção da circulação da amostra na célula de medição para a amostra contendo 60 % de água sem sólidos.

Além disso, variações na estabilidade das emulsões (fenômenos interfaciais devido a interações intermoleculares ou variações de viscosidade) podem ser consideradas como explicações plausíveis para a ausência de correlação entre os parâmetros discutidos (velocidade *versus* teor de água). No caso da atenuação, os resultados estão apresentados na Figura 5.26.

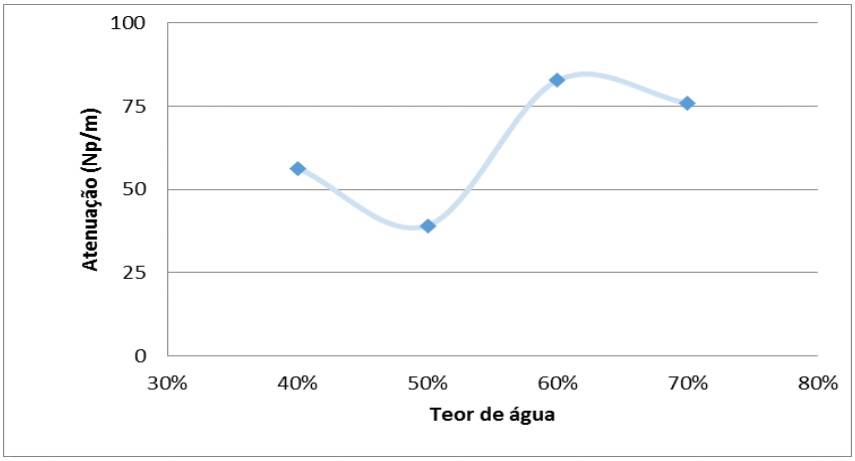


Figura 5.26: Relação entre o teor de água das emulsões preparadas na ausência de sólidos e a atenuação (média) da onda no meio.

Na medição de atenuação do som em função da variação do teor de água, se observa um perfil semelhante se comparado aos resultados de velocidade.

Conforme discutido anteriormente, a emulsão obtida com teor de água de 60 % pode não estar estável, de forma a impactar uma possível avaliação do teor de água em função dos parâmetros acústicos medidos.

Além disso, considerando aspectos relacionados à avaliação da atenuação do som, as variações obtidas para o sinal medido são bastante significativas, conforme pode ser observado no exemplo a seguir (Figura 5.27). Tais variações podem ter ocorrido devido à heterogeneidade das amostras ou diferenças na distribuição de tamanho de gotas das fases dispersas. No entanto, é fato que as variações de atenuação são bastante significativas e erráticas, de forma que tal parâmetro deve ser utilizado para avaliação de estabilidade (de emulsões) com cautela para esta série de amostras.

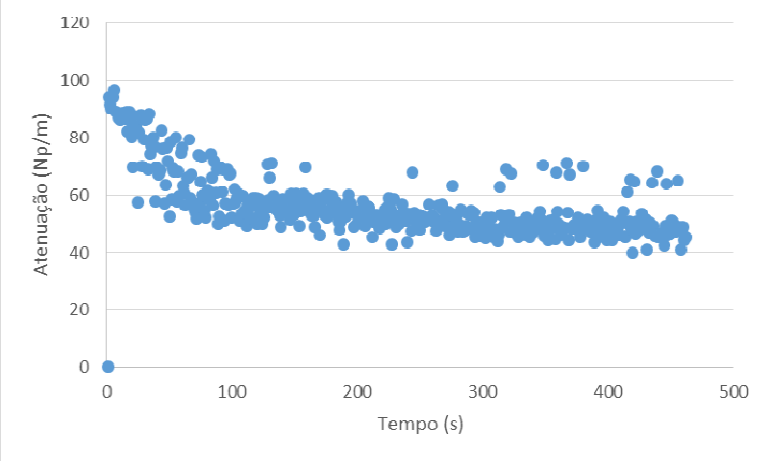


Figura 5.27: Variação da atenuação após interrupção da circulação da amostra na célula de medição para emulsão contendo 40 % de água (sem sólidos).

Conforme comentado anteriormente, questões relacionadas à estabilidade e diâmetro de tamanho de gota influenciam no comportamento observado durante a propagação da onda no meio em estudo. Sendo assim, estas variáveis foram estudadas de forma a avaliar possíveis influências.

Para o estudo de estabilidade, foi desenvolvido ao longo do trabalho, um protocolo de testes baseado em centrifugação, tendo em vista a ausência de testes de avaliação direta deste parâmetro, conforme discutido na introdução deste trabalho. Os detalhes deste desenvolvimento estão descritos no Anexo 2.

Na Tabela 5.14, são apresentados os resultados obtidos para avaliação de estabilidade realizada para emulsões preparadas na ausência de sólidos.

Tabela 5.14: Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo decantado obtidos após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na ausência de sólidos.

Emulsões (condições)	**Volume de água separada**	**% de água separada**	**Quantidade de resíduo final**	**% de resíduo**
40 % água	0 mL	-	4,3 g	21,4
50 % água	0 mL	-	6,6 g	35,6
60 % água	>1 mL	-	1,9 g	8,7
70 % água	>1 mL	-	0,9 g	4,6

Para as amostras acima, podemos não se observa separação de quantidade significativa de água para nenhuma das amostras nas condições de estudo. Isto sugere que as amostras possuem a mesma estabilidade se comparadas entre si. Com relação ao resíduo, as emulsões contendo 40 e 50 % de água resultam em uma maior quantidade ao término da centrifugação. Esta pode ser uma evidência de que estas amostras são mais estáveis quando comparadas às amostras contendo 60 e 70 % de água.

Esta diferença observada referente às maiores quantidades de resíduo obtidas na centrifugação das emulsões contendo 60 e 70 % de água dificilmente impactaria os valores de velocidade e atenuação. Este resíduo é uma interface óleo-água não resolvida obtida após procedimento de centrifugação, ou seja, uma emulsão residual, onde não foi observa separação de fases mesmo com o emprego

de um tratamento para forçar tal separação. Considerando apenas o teor de resolvido após avaliação, não há como diferenciar as amostras em termos de estabilidade.

Outro parâmetro que pode impactar diretamente a velocidade e atenuação do som no meio é tamanho das gotas de água dispersas no óleo. Além do tamanho, o quão próximas estão as gotas dispersas também é outro comportamento que pode influenciar os parâmetros medidos. De certa forma, maiores distribuições de tamanho de gota estão relacionados a emulsões menos estáveis. Para as emulsões preparadas na ausência de sólidos (e variando teor de água) os resultados estão descritos na Tabela 5.15.

Tabela 5.15: Parâmetros Avaliados na Determinação de Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões estudadas na ausência de sólidos.

Emulsões (condições)	**D(0,1) (μm)**	**D (0,5) (μm)**	**D(0,9) (μm)**	**Índice de Polidispersão**
40 % água	0,984	2,487	8,181	2,158
50 % água	1,071	3,663	9,717	2,360
60 % água	0,887	2,332	12,899	5,151
70 % água	0,953	3,090	14,023	4,230

A partir dos dados obtidos para distribuição de tamanho de gota, observam-se maiores índices de dispersão para as amostras contendo 60 e 70 % de água, reforçando o fato de que tais emulsões são menos estáveis.

Todavia, os resultados observados de estabilidade e distribuição de tamanho de gota não são suficientemente diferentes para justificar uma diferença significativa

de estabilidade ou tamanho de gotas que impacte nos valores de velocidade e atenuação. O comportamento observado, provavelmente está relacionado aos diferentes teores de água presentes.

Tendo em vista tais resultados, foi selecionado o teor de 50 % em água como fixo para os demais estudos de preparo de emulsões contendo sólidos.

5.2.2.2.2. Emulsões preparadas na presença de sólidos

Dispersão de óxido de silício com tamanho de partícula de 0,5 a 10 µm

Foram avaliadas emulsões na presença de sólidos (com teor de água fixo em 50 % em volume), sendo inicialmente apresentados os resultados de velocidade de propagação do som no meio para dispersões contendo óxido de silício (0,5-10 µm), conforme Figura 5.28.

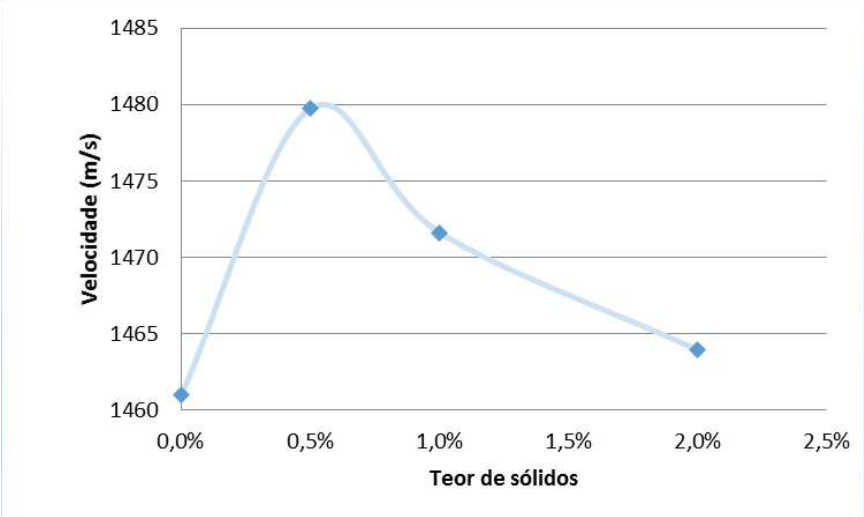


Figura 5.28: Variação da velocidade de propagação do som em função da presença de sólidos em emulsões (óxido de silício - 0,5-10 µm).

Observando os resultados de velocidade de propagação obtidos, verifica-se que ao comparar com os dados para emulsão preparada na ausência de sólidos, ocorre um aumento da velocidade para a amostra contendo 0,5 % de sólidos. A partir do aumento do teor de particulados, a velocidade diminui. Uma possibilidade a

respeito deste comportamento pode estar relacionada à estabilidade da emulsão. Emulsões mais estáveis são observadas quando há a presença de sólidos e estes estão em maiores concentrações (POINDEXTER et. al. 2005). No entanto, com o aumento do teor de sólidos, a velocidade volta a diminuir, conforme perfil observado, o que contraria a literatura. Para confirmação destas hipóteses, mais adiante serão apresentados e discutidos os resultados referentes aos estudos de estabilidade e distribuição de tamanho de gota.

No caso da atenuação, os resultados podem ser visualizados na Figura 5.29. Observa-se uma tendência de diminuição da atenuação com o aumento do teor de sólidos. Em um primeiro momento, este resultado sugere uma relação entre estes dois parâmetros.

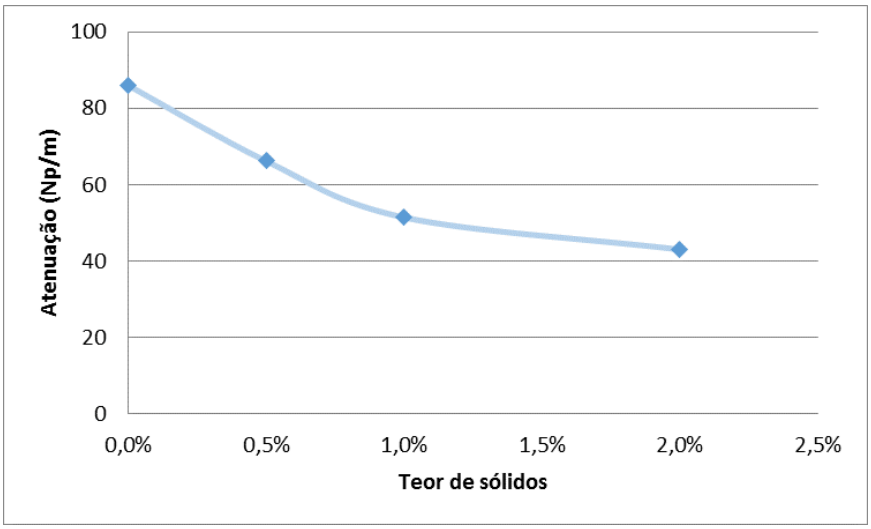


Figura 5.29: Variação da atenuação do som em função da presença de sólidos em emulsões (óxido de silício - 0,5-10 µm).

No entanto, considerando as medições realizadas anteriormente em dispersões do mesmo tipo de sólido em petróleo com intuito de avaliação do teor de particulados, foi verificado um aumento da atenuação em função do incremento da adição de sólidos ao óleo (o mesmo perfil também foi verificado para a velocidade). Embora seja possível que o comportamento observado também esteja relacionado a emulsões, existe a possibilidade que a diminuição da velocidade e da atenuação em função da adição de sólidos esteja relacionada a uma maior instabilidade das emulsões. Para a avaliação desta suposta relação, os estudos de estabilidade foram

realizados com as respectivas amostras. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.16.

Tabela 5.16: Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtido após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na presença de sólidos (1 – 0,5-10 μm).

Emulsões (condições)	**Volume de água separada**	**% de água separada**	**Quantidade de resíduo final**	**% de resíduo**
50 % água – sem sólidos	0 mL	-	6,6 g	35,6
0,5 % de SiO_2 (1) 50 % água	1,1 mL	10,8	2,1 g	10,4
1,0 % de SiO_2 (1) 50 % água	1,9 mL	18,3	2,4 g	11,4
2,0 % de SiO_2 (1) 50 % água	4,2 mL	33,5	2,5 g	9,9

Em todos os casos onde foram preparadas emulsões com óxido de silício (0,5-10 μm), foi verificada uma separação visível de água e menor quantidade de resíduo, sugerindo que as emulsões nestas condições são mais instáveis se comparadas à amostra preparada na ausência de sólidos. Dessa forma, a possibilidade de uma relação entre menores velocidades de propagação e atenuação do som com emulsões menos estáveis é a mais coerente.

Considerando outros estudos relatados na literatura (CHANAMAI et. al. 1998, 2000), fenômenos de floculação (que estão relacionados a uma etapa na desestabilização de emulsões) são acompanhados a partir do aumento da velocidade de propagação e diminuição da atenuação (para frequências de 1,0 e 3,5 MHz). No entanto, em frequências maiores (superiores a 10 MHz), se verifica uma

inversão do comportamento da atenuação em função da floculação (CHAMAMAI 2000). Isto reforça a necessidade do estudo especifico para petróleo.

Ainda, outros fatores como: viscosidade, tamanho de gota, e características da própria substância podem influenciar no perfil observado para variações de velocidade e atenuação (POVEY 1997, DUKHIN et.al. 2000). No presente caso, a diminuição da velocidade e atenuação em função da presença e aumento da concentração de partículas de óxido de silício (0,5 a 10 μm) pode estar associada à aproximação e tendência a floculação das gotas de água presentes. Isto está relacionado à menor estabilidade observada para este sistema.

Conforme já comentado anteriormente, provavelmente não ocorreu uma interação eficiente entre os componentes polares presentes no petróleo (ou estes não se apresentavam em quantidade suficiente para interagir totalmente com a massa de óxido de silício adicionada), de forma que os sólidos continuam parcialmente com o caráter hidrofílico original. Outra possibilidade, é que tal interação tenha sido eficiente, removendo os componentes polares capazes de estabilizar a emulsão. Sendo assim, os particulados adicionados provavelmente atuaram no sistema facilitando a separação de fases. Fato semelhante foi relatado em um estudo na literatura (JIANG et. al. 2008).

Os resultados para a avaliação da influência do tamanho de gota para estas emulsões estão apresentados na Tabela 5.17. A partir dos dados descritos, se verifica um aumento do índice de polidispersão em função da adição e aumento da concentração de sólidos no sistema. Isto está relacionado a uma menor estabilidade das emulsões na presença do tipo de partícula presente no sistema.

É também importante comentar que as amostras preparadas na ausência e na presença de óxido de silício com tamanho de 0,5 a 10 μm são bastante similares em termos de diâmetros de gota médios, sugerindo que este parâmetro não influencia significativamente os dados obtidos de velocidade e atenuação do som. Ainda, podemos dizer que as emulsões, do ponto de vista de tamanho de gota, são pouco diferentes em termos de estabilidade, o que demonstra de certa forma a sensibilidade das variações de velocidade e atenuação em termos de estabilidade das misturas água-óleo.

Tabela 5.17: Parâmetros Avaliados na Determinação de Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões estudadas na ausência e presença de sólidos (1 – óxido de silício 0,5 a 10 μm).

Emulsões (condições)	**D(0,1) (μm)**	**D (0,5) (μm)**	**D(0,9) (μm)**	**Índice de Polidispersão**
50 % água – sem sólidos	1,071	3,663	9,717	2,360
0,5 % de SiO_2 (1) 50 % água	0,933	2,680	7,971	2,627
1,0 % de SiO_2 (1) 50 % água	0,967	3,045	11,778	3,551
2,0 % de SiO_2 (1) 50 % água	0,977	2,658	11,057	3,793

Além disso, podemos concluir que os sólidos não participam do mecanismo de estabilização de emulsão no caso destas amostras. Sólidos presentes na interface devem possuir tamanho de partícula pelo menos dez vezes menor se comparadas ao tamanho de gota médio observado (HUNTER et. al. 2008). Apenas uma pequena parcela do óxido de silício utilizado preencheria este requisito. Ainda, é possível inferir que estes sólidos atuam no auxílio da desestabilização da emulsão, já que nos procedimentos de centrifugação, observamos separação de parte da água emulsionada.

Também foram avaliadas as viscosidades das respectivas emulsões em estudo. Este parâmetro também está relacionado à estabilidade. Além disso, a onda que se propaga no meio pode ter seu comportamento alterado (velocidade e atenuação) em função da viscosidade do fluído. Dessa forma, as emulsões foram avaliadas deste ponto de vista na tentativa de avaliar os fenômenos observados.

Os resultados de viscosidade obtidos para as emulsões preparadas na presença de óxido de silício (0,5 a 10 μm) podem ser observados na Figura 5.30.

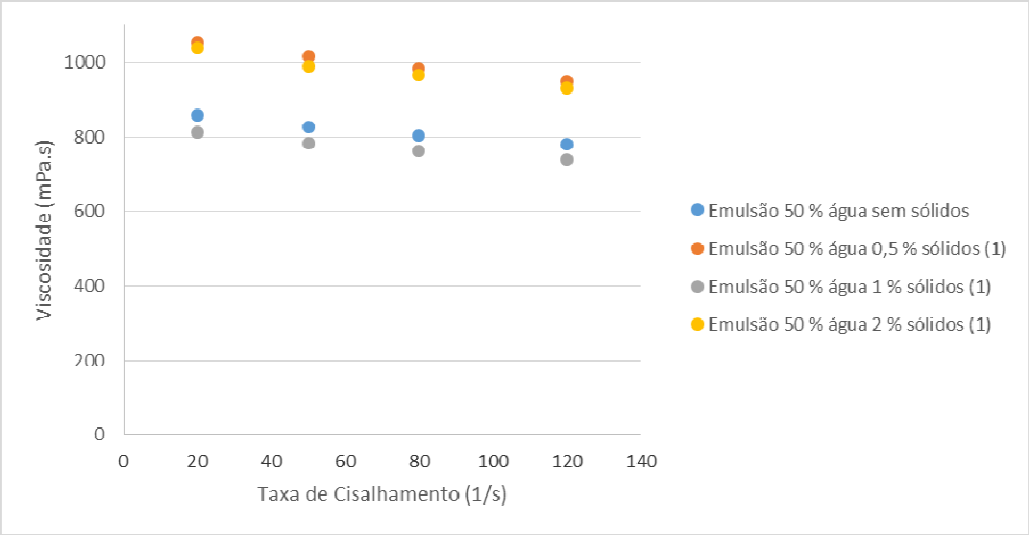


Figura 5.30: Avaliação da viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento. (1 = óxido de silício – 0,5 µm a 10 µm).

As emulsões contendo óxido de silício com maior tamanho de partícula resultaram em emulsões com maior viscosidade, com exceção da amostra contendo 1 % de sólidos. Neste caso, é possível que a amostra tenha começado a se desestabilizar, pois foi observada uma camada (fina) de água. A desestabilização neste ponto não era esperada, por se tratar de uma amostra com teor de sólidos intermediário. Isto pode ser reflexo da eficiência do procedimento de dispersão dos sólidos em petróleo já discutido anteriormente.

Para as demais amostras (0,5 e 2 %), a viscosidade foi superior se comparada à emulsão sem sólidos, sugerindo uma maior estabilidade para estes sistemas. No entanto, quando observamos os resultados de centrifugação, devemos lembrar que para estas amostras, foi observada separação de água entre 1 a 4 mL aproximadamente. Na amostra sem sólidos não havia sido verificada separação de água (por centrifugação). Em um primeiro momento, os resultados poderiam estar em desacordo, considerando a maior viscosidade observada para os sistemas contendo 0,5 e 2 %. Porém, o teste de centrifugação é dinâmico, sendo empregada uma força (centrifuga) considerável. Nesta situação, é possível que devido à ausência de um filme viscoelástico estável, a coalescência das gotas seja favorecida pela força exercida, facilitando a posterior separação da água.

Cabe salientar que filmes viscoelásticos se formam quando espécies asfaltênicas migram para interface. Isto ocorre na situação em que asfaltenos estão

no limiar da instabilidade (MCLEAN e KILPATRICK 1997, MCLEAN e KILPATRICK 2003, YANG et. al. 2007). No presente caso, não há um filme interfacial estável, e, possivelmente apenas os sólidos atuam como barreiras impedindo a coalescência. Por isso, quando se emprega o procedimento de centrifugação, verifica-se uma menor estabilidade para estes sistemas.

Entretanto, de uma forma mais geral, considerando os valores de viscosidade obtidos, é possível que as diferenças observadas não sejam significativas do ponto de vista de estabilidade e não ocorra impacto de forma a alterar os perfis observados de velocidade e atenuação do som.

Dispersão de óxido de silício com tamanho de partícula de 0,007 µm

Para avaliação do efeito do tamanho de partícula, foram preparadas emulsões nas mesmas condições anteriores, mas utilizando óxido de silício com menor tamanho de partícula. Antes do início da discussão dos resultados, até então todas as emulsões preparadas apresentam aspecto que se assemelha a uma espécie de "mousse" de coloração marrom. Neste caso, as emulsões apresentam coloração escura, aparentemente menos viscosas. Os resultados estão descritos nas Figuras 5.31 e 5.32.

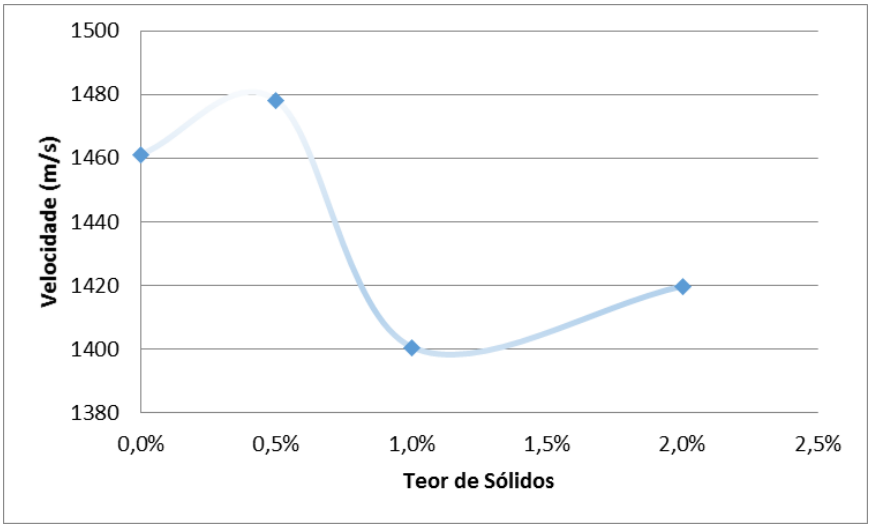


Figura 5.31: Variação da velocidade de propagação do som em função da presença de sólidos em emulsões (óxido de silício - 0.007 µm).

Para as emulsões preparadas utilizando partículas de menor tamanho, embora tenha sido observado um aumento da velocidade na presença de 0,5 % de sólidos, os valores para emulsões contendo 1 e 2 % de sílica são muito diferentes e menores se comparadas às demais emulsões preparadas e estudadas neste trabalho. Considerando este comportamento (assim como as menores viscosidades observadas visualmente), associado ao anteriormente descrito para as emulsões contendo partículas de óxido de silício com maior tamanho, é possível que as emulsões contendo sólidos de menor tamanho sejam ainda menos estáveis que as demais até então preparadas. No caso da emulsão contendo 0,5 % de sólidos (0,007 μm) é possível que outros fenômenos estejam relacionados influenciem no valor de velocidade obtido, tais como a forma como os sólidos estão interagindo na interface e o grau de agregação (mais especificamente floculação) das gotas presentes. Dessa forma é possível supor que neste caso (0,5 % de sólidos) as gotas estejam mais próximas umas das outras, formando um maior número de flóculos. Com o aumento no teor de sólidos, as gotas passam a aumentar de tamanho (em função da coalescência), resultando na diminuição da estabilidade e menores velocidade de propagação.

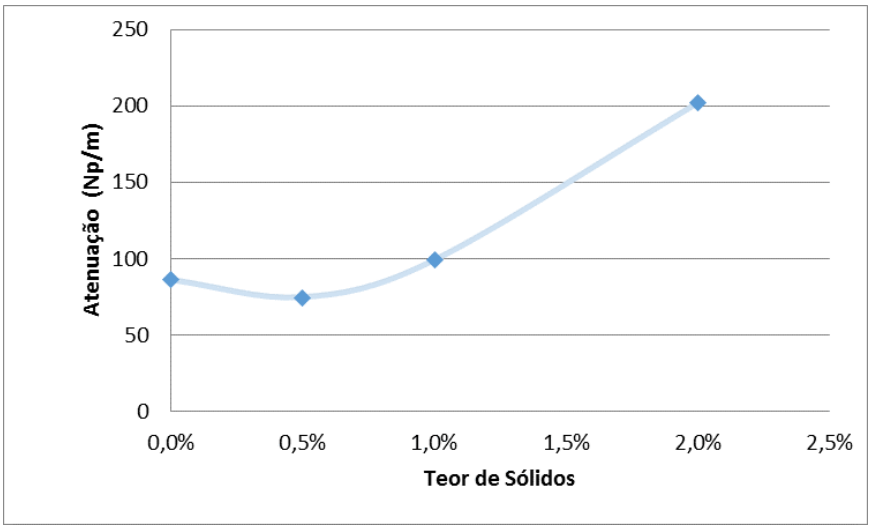


Figura 5.32: Variação da atenuação do som em função da presença de sólidos em emulsões (óxido de silício - 0.007 μm).

No caso da avaliação da atenuação dom som (Figura 5.32), foi verificada uma tendência em função do aumento do teor de sólidos. Porém, diferentemente do que

ocorreu com as partículas de maior tamanho, foi observado um aumento da atenuação. Para entendimento deste perfil é importante avaliar os resultados de distribuição de tamanho de gotas, que serão discutidos adiante.

Para comprovação a respeito das menores velocidades de propagação relacionadas a sistemas menos estáveis, é necessária a comparação dos resultados obtidos na avaliação da estabilidade por centrifugação, apresentados na Tabela 5.18.

Tabela 5.18: Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtido após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na presença de sólidos (2 - 0,007 μm).

Emulsões (condições)	**Volume de água separada**	**% de água separada**	**Quantidade de resíduo final**	**% de resíduo**
50 % água – sem sólidos	0 mL	-	6,6 g	35,6
0,5 % de SiO_2 (2) 50 % água	4,0 mL	49,8	3,4 g	21,1
1,0 % de SiO_2 (2) 50 % água	6,9 mL	83,8	1,2 g	8,7
2,0 % de SiO_2 (2) 50 % água	7,8 mL	85,8	2,2 g	12,3

Da mesma forma que as emulsões preparadas na presença de partículas de óxido de silício de maior tamanho, foi verificada a separação visível de água. A quantidade separada foi mais elevada, sugerindo maior instabilidade. Considerando a presença de sólidos de menor tamanho, a formação de emulsões menos estáveis não era esperada, conforme resultados relatados na literatura (SULLIVAN e KILPATRICK 2002, SZTUKOWSKI e YARRANTON 2005). No entanto, considerando o caráter hidrofílico do óxido de silício utilizado assim como a maior área superficial

para as partículas de menor tamanho (0,007 μm), provavelmente ocorreu uma interação mais efetiva destes sólidos com substâncias do tipo asfaltenos, removendo-os da interface (mas não o suficiente para alterar as características originais dos sólidos). Dessa forma, as emulsões tendem a ser menos estáveis (JIANG et. al. 2008).

As amostras de emulsão preparadas na presença de óxido de silício de menor tamanho são mais instáveis quando comparadas as amostras preparadas com sílica de maior tamanho. Comparando os valores de velocidade de propagação obtidos, têm-se valores menores paras as emulsões mais instáveis, o que está de acordo com os resultados obtidos até o momento.

Os resultados obtidos para distribuição de tamanho de gota das emulsões preparadas na presença de partículas de óxido de silício de menor tamanho são apresentados na Tabela 5.19.

Tabela 5.19: Parâmetros Avaliados na Determinação de Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões estudadas na ausência e presença de sólidos (2 - 0,007 μm)

Emulsões (condições)	**D(0,1) (μm)**	**D (0,5) (μm)**	**D (0,9) (μm)**	**Índice de Polidispersão**
50 % água – sem sólidos	1,071	3,663	9,717	2,360
0,5 % de SiO_2 (2) 50 % água	1,106	3,887	19,390	4,704
1,0 % de SiO_2 (2) 50 % água	1,131	2,744	85,313	30,680
2,0 % de SiO_2 (2) 50 % água	0,897	22,293	177,755	7,933

A presença de gotas de maior tamanho para as amostras contendo partículas menores está relacionada ao fato da presença de emulsões menos estáveis, o que é corroborado pelos resultados obtidos a partir dos procedimentos de centrifugação.

Quando foram utilizadas partículas de óxido de silício de menor tamanho, observamos que há um aumento médio no tamanho de gotas dispersas, já que tanto o parâmetro D(0,9), assim como o índice de polidispersão aumenta para as emulsões contendo 1 e 2 % de óxido de silício (0,007 μm). Isto pode ser melhor exemplificado conforme gráficos presentes na Figura 5.33.

Embora seja possível o estabelecimento de uma relação entre menores velocidades de propagação do som e estabilidade, ainda não está claro qual o impacto em termos de atenuação.

Considerando os dados de tamanho de gota obtidos (Tabela 5.19), observam-se valores próximos a 200 μm para o sistema com 2 % de sólidos. Para a respectiva velocidade de propagação obtida (em torno de 1400 m/s) e o transdutor utilizado no sistema (5 MHz), calcula-se comprimento de onda da ordem de 280 μm. Quando o tamanho da partícula (ou gota) avaliado é próximo ao comprimento de onda, fenômenos de espalhamento se tornam predominantes, de forma a interferir nas medições (DUKHIN et. al. 2000). Dessa forma, mesmo com maiores diâmetros observados, principalmente para a concentração de 2 %, é pouco provável que efeitos de espalhamento estejam interferindo nas medições dos parâmetros acústicos.

No caso da atenuação, é mais provável que o aumento significativo do tamanho de gota observado tenha influência, sendo uma das possíveis explicações para o respectivo aumento deste parâmetro em função do aumento do teor de sólidos. Comparando com o sistema anterior, que contém óxido de silício de maior tamanho de partícula, a etapa de floculação já ocorreu, sendo que a presença de gotas de maior tamanho formadas se deve a coalescência das menores anteriormente presentes (conforme descrito em função dos menores valores de velocidade determinados e menor estabilidade do sistema). Esta é uma possível explicação para diferenças nos comportamentos observados.

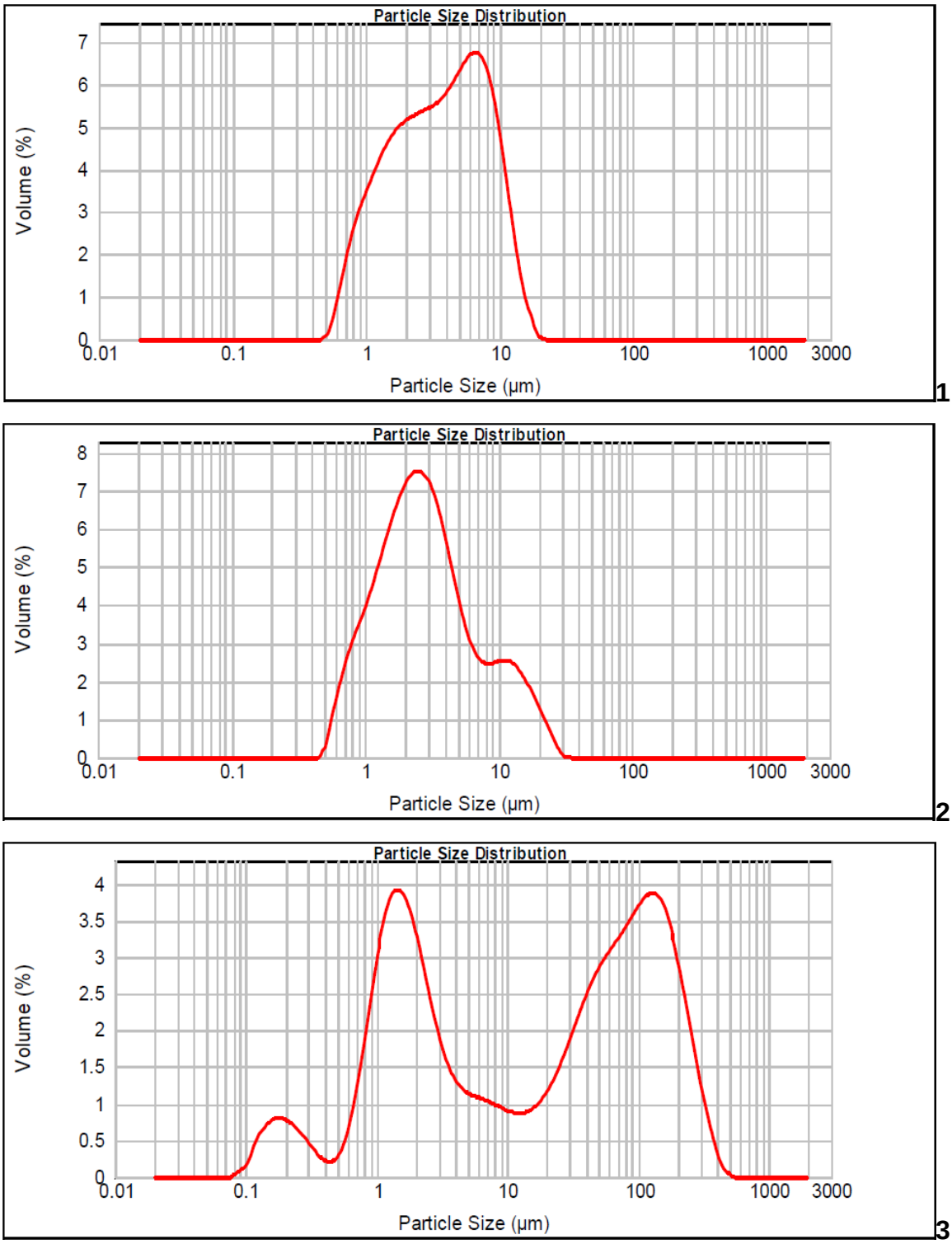


Figura 5.33: Distribuição de tamanho de gotas obtida para as emulsões com 50 % água, nas condições: 1. Sem sólidos, 2. 2 % SiO_2 0,5 a 10 µm e 3. 2 % SiO_2 0,007 µm.

Com relação à viscosidade para as emulsões preparadas a partir de partículas de óxido de silício de menor tamanho (0,007 μm), os resultados podem ser observados no gráfico presente na Figura 5.34.

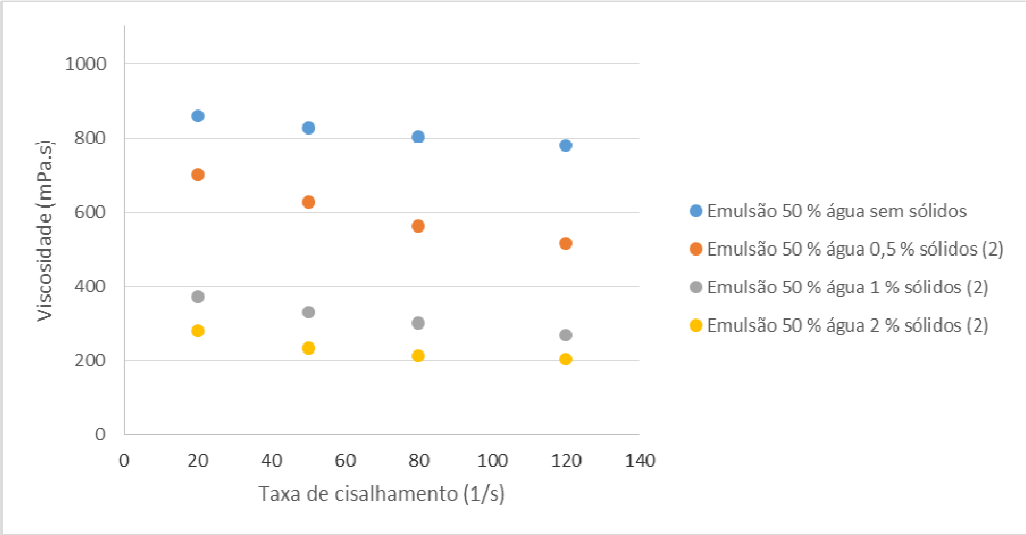


Figura 5.34: Avaliação da viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento. (1 = óxido de silício – 0,007 μm).

Neste cenário, se observa claramente uma diminuição da viscosidade, confirmando que tais emulsões são menos estáveis se comparadas as anteriores até então comentadas. Isto está em acordo com os dados observados nos experimentos de centrifugação (onde foi verificada separação de água entre 4 a 8 mL aproximadamente) e distribuição do tamanho de gotas.

Dispersão de asfaltenos e sólidos modificados com asfaltenos

Embora tenham sido realizados experimentos prévios para definição de um protocolo para dispersão de sólidos no petróleo, de forma a resultar em emulsões estáveis, não necessariamente ocorreu alteração na natureza hidrofílica do óxido de silício utilizado. Isto é ainda mais evidente quando há um teor de sólidos elevado. É possível que a concentração das substâncias com maior polaridade presentes no petróleo não seja suficiente para interagir com a maior parte do óxido de silício

disperso, de maneira que a emulsão resultante pode não ser estável (quando comparada a amostra sem presença de sólidos) Conforme discutido anteriormente, provavelmente isto ocorre quando uma porcentagem de 5 % de óxido de silício (0,5 a 10 μm) foi utilizada no preparo de emulsões, ou seja, ocorre separação de fases em um tempo considerado curto quando comparado às demais amostras.

O ideal seria a utilização de sólidos com capacidade hidrofóbica. Para isto, foi adotado um procedimento baseado para incorporação de asfaltenos na amostra, de forma a alterar a hidrofilicidade do óxido de silício disperso. A presença de asfaltenos e inorgânicos em emulsões são considerados um dos principais fatores para resultar em emulsões estáveis (VARADARAJ e BRONS 2007a) exatamente pela interação asfaltenos-inorgânicos na interface, de forma a resultar em um filme viscoelástico e impedir a coalescência de gotas ao longo do tempo (SULLIVAN e KILPATRICK 2002, SZTUKOWSKI e YARRANTON 2005, KOKAL e WINGROVE 2000).

Em um primeiro momento, foram estudadas como base para comparação emulsões contendo apenas asfaltenos nas mesmas proporções mássicas dos sólidos a serem adicionados posteriormente. Este experimento é necessário para avaliação dos resultados, caso o procedimento de incorporação de asfaltenos aos sólidos não seja totalmente eficiente. Os resultados de velocidade e atenuação do som das emulsões preparadas a partir da adição de asfaltenos estão apresentados nas Figuras 5.35 e 5.36.

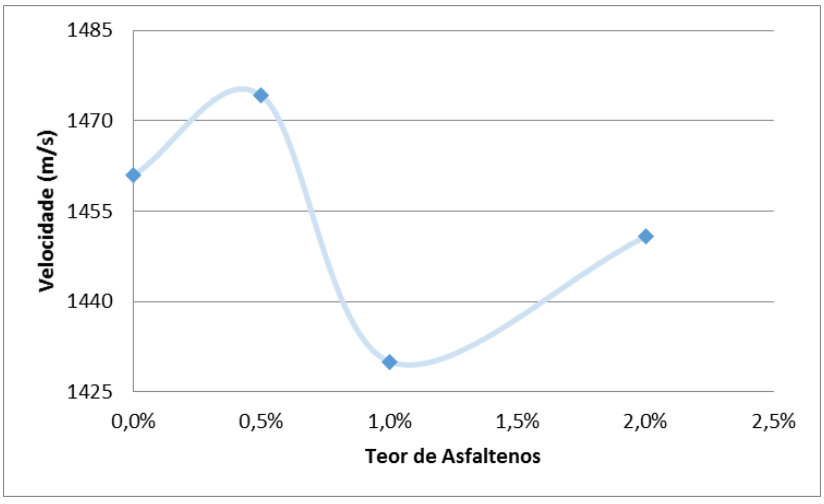


Figura 5.35: Variação da velocidade de propagação do som em função da adição de asfaltenos na emulsão.

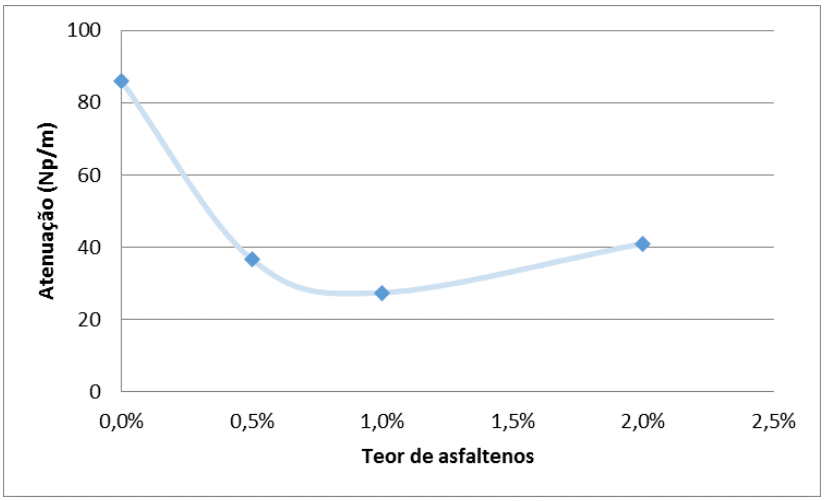


Figura 5.36: Variação da atenuação do som em função da adição de asfaltenos na emulsão.

Conforme pode ser observado, há uma oscilação dos valores de velocidade em função do aumento da concentração de asfaltenos adicionados ao meio. Diferenças na estabilidade de emulsões estão relacionadas a diferentes relações resinas/asfaltenos (MCLEAN e KILPATRICK 1997, MCLEAN e KILPATRICK 2003). Esta relação provavelmente é alterada, devido à adição de asfaltenos ao meio (além de tolueno, conforme descrito na parte experimental), de forma a impactar na estabilidade e respectivos dados de velocidade obtidos.

No caso da atenuação, se observa uma diminuição significativa. Porém, considerando apenas as medições realizadas na presença de asfaltenos, se observam valores próximos entre si. Como os asfaltenos são solúveis no meio, o aumento da concentração destes não influenciaria na atenuação do som. Provavelmente, os diâmetros de tamanho de gota das respectivas emulsões são semelhantes (no caso da adição de asfaltenos), de forma a não impactar nos valores de atenuação.

A seguir, são apresentados os dados obtidos nas emulsões contendo sólidos modificados com asfaltenos (para modificação da superfície, ou seja, tornar os sólidos mais hidrofóbicos). Os experimentos foram realizados utilizando óxido de silício com tamanho de partícula de 0,5 a 10 μm modificados conforme descrito no procedimento experimental. Os resultados são observados nas Figuras 5.37 e 5.38.

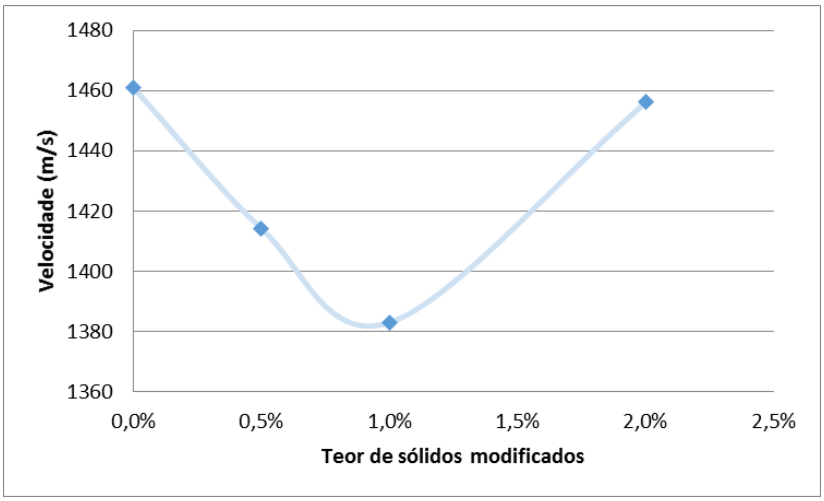


Figura 5.37: Variação da velocidade de propagação do som em função da presença de sólidos modificados com asfaltenos.

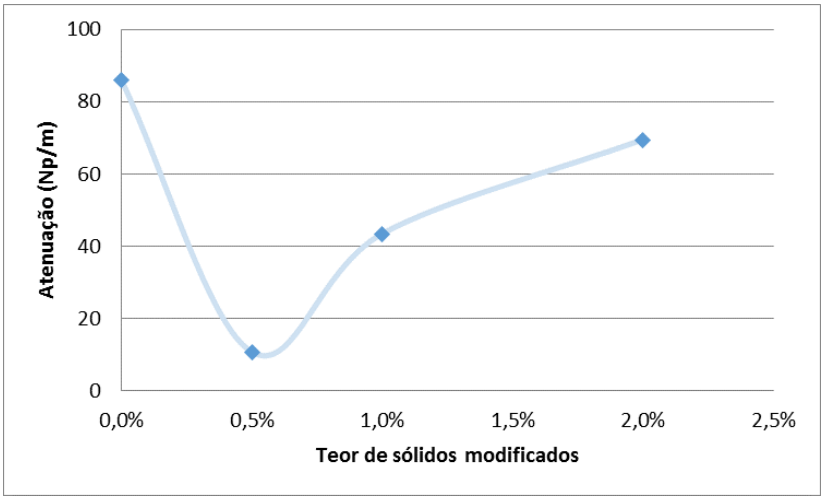


Figura 5.38: Variação da atenuação do som em função da presença de sólidos modificados com asfaltenos.

A partir da presença de sólidos modificados com asfaltenos, observa-se uma diminuição significativa da velocidade de propagação do som para as amostras contendo 0,5 e 1,0 % de sólidos. Conforme discutido nos experimentos anteriores, é possível que a diminuição da velocidade de propagação esteja associada a menor estabilidade das emulsões preparadas, inclusive com os menores valores observados em toda a série de ensaios (1380 m/s).

No caso da adição de 2,0 % de sólidos, o valor da velocidade voltou a aumentar. Embora este fato possa estar relacionado a um possível aumento de

estabilidade devido a maior concentração de sólidos presentes, outras questões devem ser consideradas. É provável que devido à quantidade elevada de sólidos e asfaltenos, o procedimento adotado de modificação não tenha sido eficiente na alteração da superfície do óxido de silício utilizado. No momento da transferência da mistura petróleo-sólidos modificados, foi verificado que parte dos sólidos permaneceram como uma fase separada. Estes foram transferidos com auxílio de espátula e recirculação de petróleo. Tal fato não foi observado para os demais casos, somente para o ponto de 2,0 % em massa.

Para os valores obtidos de atenuação (desconsiderando o ponto zero), temos um aumento linear da atenuação em função do teor de sólidos modificados. Isto sugere que alterações na atenuação do som no meio são sensíveis ao teor de sólidos disperso no meio, participando ou não da interface e respectivo mecanismo de estabilização de emulsões.

Como forma de comparação e melhor entendimento, tem-se a seguir gráficos contendo dados de velocidade (Figura 5.39) e atenuação do som (Figura 5.40) que tratam sobre a adição apenas de asfaltenos e sólidos modificados (com asfaltenos) ao meio.

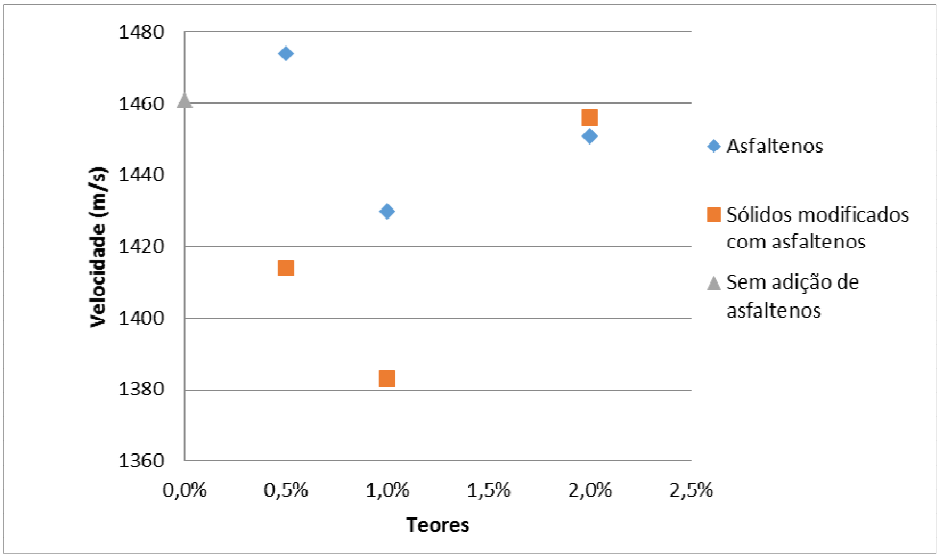


Figura 5.39: Variação da velocidade de propagação do som em função da adição de asfaltenos e sólidos modificados.

O comportamento da velocidade de propagação do som é bastante semelhante considerando os resultados da adição de asfaltenos e de sólidos modificados. Os valores de velocidade em ambos os casos diminuem, sendo que na presença de 2,0 % de asfaltenos e sólidos modificados com asfaltenos aumentam. Considerando a magnitude dos valores de velocidade, é provável que as amostras contendo 0,5 e 1,0 % de sólidos modificados sejam menos estáveis quando comparadas as emulsões contendo apenas asfaltenos adicionados. No caso de 2 %, provavelmente as emulsões são semelhantes em termos de estabilidade.

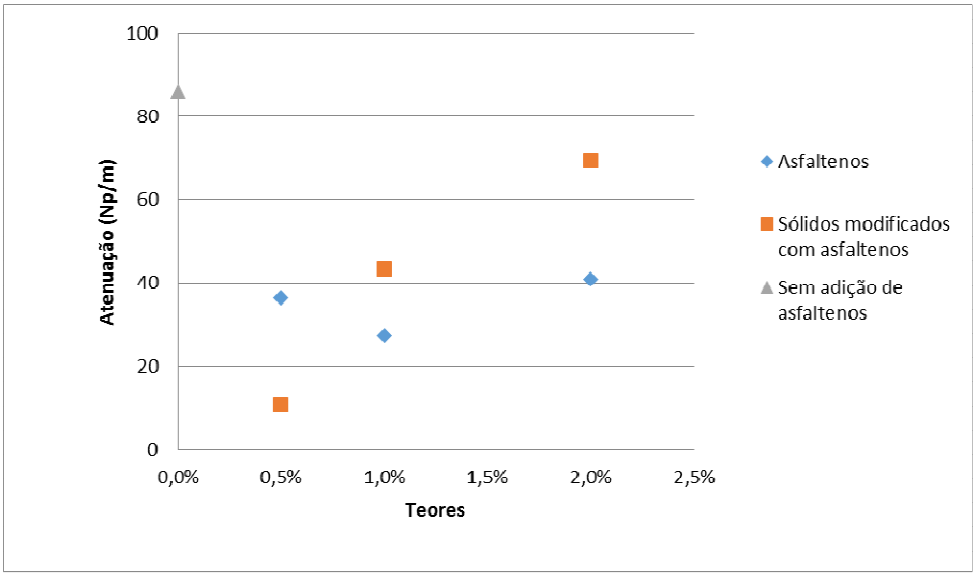


Figura 5.40: Variação da atenuação do som em função da adição de asfaltenos sólidos modificados.

Para o caso da atenuação, não se verifica o mesmo comportamento (asfaltenos *versus* sólidos modificados com asfaltenos). Há um aumento da atenuação em função da adição de sólidos modificados, diferentemente do que observado apenas para adição de asfaltenos (onde se observa apenas diminuição da atenuação). Isto sugere uma possível relação entre alterações na atenuação do som no meio e aumento do teor de sólidos modificados.

Para um melhor entendimento dos dados de velocidade e atenuação obtidos, foram também realizados estudos de avaliação da estabilidade das respectivas emulsões, sendo os resultados apresentados na Tabela 5.20.

Tabela 5.20: Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtido após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na ausência e presença de sólidos modificados com asfaltenos (foi utilizado óxido de silício 0,5 a 10 μm).

Emulsões (condições)	**Volume de água separada**	**% de água separada**	**Quantidade de resíduo final**	**% de resíduo**
0,5 % de asfaltenos - 50 % água	0 mL	-	12,4 g	76,1
1,0 % de asfaltenos - 50 % água	0 mL	-	8,8 g	66,9
2,0 % de asfaltenos - 50 % água	0 mL	-	9,9 g	50,7
0,5 % de sólidos modificados - 50 % água	1,5 mL	17,1	5,3 g	30,3
1,0 % de sólidos modificados - 50 % água	>1 mL	-	9,0 g	64,7
2,0 % de sólidos modificados - 50 % água	>1 mL	-	11,2 g	66,5

No caso dos procedimentos realizados na presença de asfaltenos ou sólidos modificados, não são verificados volumes significativos de água separada para todas as condições estudadas. Porém, em todos os casos contendo sólidos modificados, se observa certa quantidade de água separada, sugerindo que as emulsões contendo estes sólidos são menos estáveis comparadas as emulsões onde ocorreu apenas a adição de asfaltenos. Com relação à quantidade de resíduo obtida, é considerada elevada se comparada aos experimentos conduzidos na ausência de asfaltenos. Isto sugere que temos emulsões não resolvidas significativamente mais

estáveis na presença de asfaltenos ou com sólidos modificados. Ainda, é importante salientar que provavelmente a modificação de sólidos foi realizada com sucesso (com exceção ao ponto de 2 % de sólidos), pois a quantidade de água separada é significativamente menor, de forma que os sólidos permaneceram dispersos de maneira estável nas amostras. Porém, fica evidente que o efeito dos asfaltenos frente aos sólidos é preponderante na estabilização das emulsões.

Também foi realizada a determinação da distribuição do tamanho de gotas para as emulsões preparadas na presença apenas de asfaltenos e de sólidos modificados. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.21.

Tabela 5.21: Parâmetros Avaliados na Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões estudadas na ausência e presença de sólidos (óxido de silício – 0,5 a 10 μm) modificados com asfaltenos.

Emulsões (condições)	**D(0,1) (μm)**	**D (0,5) (μm)**	**D(0,9) (μm)**	**Índice de Polidispersão**
0,5 % de asfaltenos - 50 % água	0,944	3,144	10,305	2,977
1,0 % de asfaltenos - 50 % água	0,940	3,170	10,430	2,993
2,0 % de asfaltenos - 50 % água	1,016	3,597	10,761	2,709
0,5 % de sólidos modificados - 50 % água	1,015	3,950	9,729	2,206
1,0 % de sólidos modificados - 50 % água	0,960	2,944	9,465	2,889
2,0 % de sólidos modificados - 50 % água	0,930	3,088	9,654	2,825

Não se observam diferenças significativas nas emulsões preparadas na presença de asfaltenos e sólidos modificados no que tange à distribuição de tamanho de gotas, sugerindo que as amostras possuem comportamento semelhante. Os índices de polidispersão também são bastante semelhantes entre si, embora os valores de D(0,9) estejam levemente inferiores para os casos onde há a presença de sólidos modificados.

Este resultado é importante do ponto de vista de avaliações dos resultados de atenuação obtidos. Não há influência do diâmetro de tamanho de gota nos resultados de atenuação observados nos casos da adição de asfaltenos (por isso não se observa diferenças significativas de atenuação) e sólidos modificados, de forma que o aumento da atenuação neste caso pode ser atribuído devido à presença (e aumento) de particulados adicionados ao sistema (para o caso de sólidos modificados).

A viscosidade também foi determinada para as amostras contendo asfaltenos e sólidos modificados, como forma de melhorar a interpretação dos parâmetros acústicos medidos. Os resultados podem ser observados na Figura 5.41.

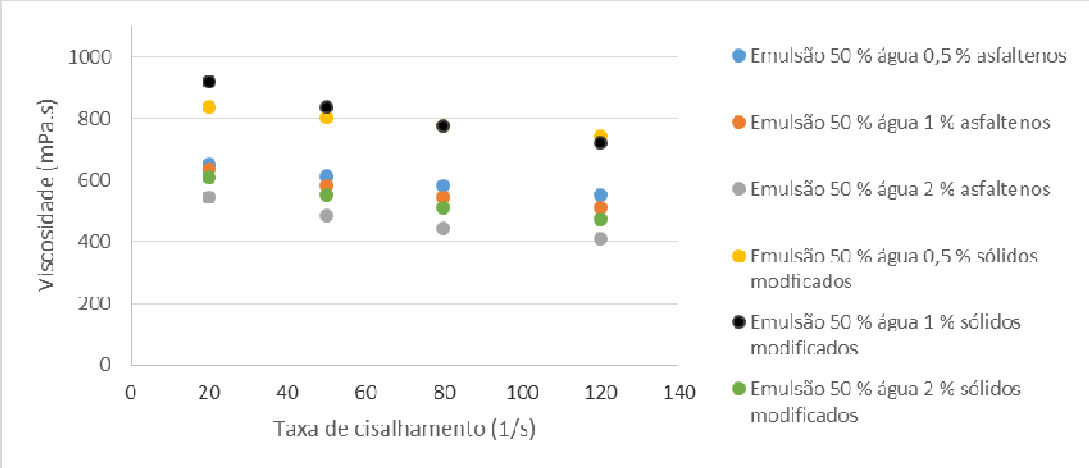


Figura 5.41: Avaliação da viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento de emulsões na presença de asfaltenos e sólidos modificados.

As emulsões preparadas a partir da adição de asfaltenos e sólidos modificados resultam em valores inferiores de viscosidade, quando comparada a amostra preparada na ausência de sólidos (anteriormente apresentado na Figura 5.30). Em um primeiro momento isto pode sugerir menor estabilidade. Nos

experimentos de centrifugação, não há diferenciação clara em termos de separação de água. No entanto, se observa quantidade significava de resíduo. Embora não tenha sido mensurada, provavelmente, a viscosidade especificamente destas fases separadas (resíduo) deve ser superior se comparada às demais medições.

Comparando os valores entre si, pode ser observado que as amostras que possuem 0,5 e 1 % de sólidos modificados apresentam maiores valores de viscosidade. Quando os dados de velocidade de propagação do som são avaliados, verifica-se que há uma tendência de decréscimo de velocidade considerando os pontos 0,5 e 1 % de sólidos modificados. No entanto, quando há a adição de 2 %, o valor de velocidade aumenta, enquanto a viscosidade diminui. Isto sugere que neste caso, provavelmente o parâmetro velocidade é sensível à viscosidade nos casos onde há a presença de sólidos. Quando há apenas asfaltenos no sistema, não se verifica tal comportamento, já que os valores de viscosidade obtidos são próximos para todos os pontos medidos.

Avaliando apenas os dados de velocidade de propagação do som para este conjunto de amostras, são observadas variações que não podem ser explicadas pelos parâmetros de estabilidade e diâmetro de tamanho de gota obtidos, embora haja alguma relação com os dados de viscosidade. Neste caso, é possível que a presença de uma maior quantidade asfaltenos tenha impactado nos valores observados. Quando foi realizada a adição de asfaltenos ao petróleo, há uma diminuição da relação resinas/asfaltenos. Nestas condições, embora os asfaltenos permaneçam solúveis no meio, tem-se uma tendência de aumento no grau de formação de agregados (ou nanoagregados). Este comportamento por ser interpretado pela diminuição da velocidade de propagação, conforme relatado na literatura (CHANAMAI et. al. 2000, ANDREATTA et. al. 2005). Isto ocorre provavelmente na presença de 0,5 e 1 % de asfaltenos, onde em função do aumento da concentração de asfaltenos no meio, provavelmente tem-se um aumento do número de agregados presentes.

Quando a quantidade de resinas presentes no óleo não é capaz de manter os nanoagregados solúveis no meio, ocorre a precipitação (MCLEAN e KILPATRICK 1997, YANG et. al. 2007). No caso da presença de 2 % de asfaltenos, provavelmente não foi possível a solubilização do total, devido à grande quantidade adicionada, sendo que parte destas espécies provavelmente permaneceram insolúveis e podem até mesmo induzido a precipitação das espécies solúveis. Como

a quantidade de agregados no sistema é provavelmente menor, a velocidade resultou em um aumento para a condição de 2 % em massa adicionado.

Para as emulsões preparadas com a adição de sólidos modificados, a presença de sílica provavelmente induziu a formação de agregados, pois tais espécies podem atuar como pontes entre os asfaltenos, facilitando este tipo de comportamento (SULLIVAN e KILPATRICK 2002). Isto pode ter influenciado nos dados de velocidade, justificando os menores valores obtidos em função do maior grau de agregação na presença de sólidos, exceto no caso de 2 % de sólidos modificados, onde a incorporação destes ao meio não ocorreu de forma eficiente conforme já discutido.

Alteração do pH da água utilizada no preparo das emulsões

Anteriormente, foi discutida a questão do impacto do valor do pH na precipitação de sólidos na interface água-óleo de dessalgadoras, resultando em observação de insolúveis nestas interfaces. Além disso, a elevação do valor do pH resulta na reação de ácidos naftênicos presentes no petróleo, resultando na formação de naftenatos. Estes atuam na interface resultando na estabilização de emulsões (GALLUP et. al. 2007, MORAN e CZARNECKI 2007, VARADARAJ e BRONS 2007). Dessa forma, foram realizados alguns experimentos para avaliação do impacto da variável pH considerando a presença de sólidos (óxido de silício de ambos os tamanhos utilizados neste estudo), conforme Tabela 5.22.

Tabela 5.22: Resultados obtidos da velocidade de propagação e atenuação do som para emulsões preparadas na ausência e presença de sólidos utilizando água com valor de pH igual a 10.

Amostra	Velocidade (m/s)	Atenuação (Np/m)
Sem sólidos	1428,97	96,02
0,5 % SiO_2 0,5 a 10 μm	1475,85	53,45
0,5 % SiO_2 0,007 μm	1438,71	62,57

Comparando os dados entre si, verifica-se que o valor de velocidade é menor para a amostra preparada na ausência de sólidos, sugerindo que esta emulsão pode ser mais estável se comparada às demais. Isto ocorre, pois durante o procedimento de dispersão de sólidos no petróleo, as espécies polares podem interagir com a superfície de óxido de silício, ficando adsorvidas no sólido. Dessa forma, as espécies ácidas não estariam disponíveis para atuar na interface. Tal fato é consistente, em função da possibilidade da interação entre os ácidos naftênicos e a superfície das partículas de óxido de silício.

Infere-se que na ausência de sólidos, os ácidos estão disponíveis para interação com as espécies básicas (hidroxilas) adicionadas ao meio, resultando na formação de naftenatos, que possuem propriedades tensoativas.

Para uma melhor avaliação dos dados anteriormente obtidos, as emulsões preparadas com água de valor de pH igual a 10 foram submetidas à avaliação de estabilidade. Os resultados podem ser observados na Tabela 5.23.

Tabela 5.23: Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtido após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas para as emulsões preparadas na ausência e presença de sólidos a partir de água com valor de pH igual a 10 (1: 0,5-10 μm; 2: 0,007 μm).

Emulsões (condições)	**Volume de água separada**	**% de água separada**	**Quantidade de resíduo final**	**% de resíduo**
Sem sólidos - 50 % água	3,8 mL	41,1	2,5 g	13,4
1,0 % SiO_2 (1) - 50 % água	5,5 mL	65,5	1,9 g	11,4
1,0 % SiO_2 (2) - 50 % água	6,2 mL	72,2	1,2 g	7,0

Utilizando água com valor de pH igual a 10, todas as emulsões se mostraram instáveis se comparada as demais amostras preparadas nas mesmas condições.

Para os sistemas onde há a presença de sólidos, não há influência do pH no meio em termos de separabilidade. Este fato confirma o indicio de que as espécies disponíveis no petróleo (ácidos naftênicos) com capacidade de interagir com as hidroxilas presentes permanecem adsorvidas na superfície das partículas de óxido de silício.

Nestas emulsões há alguns fatores que podem justificar a maior instabilidade quando comparada a emulsão sem adição de água contendo hidroxilas: 1. Baixa acidez do petróleo (IAT menor que 0,5 mg/kg KOH); 2. Ausência de alcalinidade na água utilizada, não resultando na precipitação de sólidos na interface; 3. Aumento da força iônica do meio, de forma a facilitar a separação água-óleo.

Foi também avaliado o impacto da alteração do valor de pH na distribuição do tamanho de gotas. Os dados estão apresentados na Tabela 5.24.

Tabela 5.24: Parâmetros Avaliados na Distribuição do Tamanho de Gota determinados nas emulsões preparadas com água pH igual a 10.

Emulsões (condições)	**D(0,1) (μm)**	**D (0,5) (μm)**	**D(0,9) (μm)**	**Índice de Polidispersão**
Sem sólidos - 50 % água	1,160	4,492	12,057	2,426
1,0 % SiO_2 (1) - 50 % água	1,177	3,883	11,553	2,672
1,0 % SiO_2 (2) - 50 % água	1,145	3,966	12,148	2,774

Não se verificam diferenças significativas de distribuição de tamanho de gotas em função da presença de água com maior valor de pH, na ausência e presença de sólidos. No entanto, se observa um fato bastante interessante quando são comparadas as emulsões preparadas nas mesmas condições, tendo apenas como única diferença o pH da água utilizada. As emulsões preparadas com água – valor de pH igual a 10 - resultaram em menores índices de polidispersão. Para a amostra

contendo sólidos cujo tamanho de partícula é de 0,007 µm, a diferença é ainda mais significativa. Observa-se um índice de polidispersão da ordem de 30 para emulsão 50 % água (sem modificação do pH) contendo 1 % de sólidos tais características, enquanto que a emulsão preparada nas mesmas condições, mas com a água pH igual a 10 resulta em um índice de aproximadamente 2,8. Neste caso, a presença de sólidos não contribuiu para a instabilidade da emulsão, de forma que o valor de velocidade de propagação é inclusive superior se comparado ao da amostra sem sólidos. As hidroxilas presentes meio podem interagir com os sólidos, minimizando os efeitos de desestabilização observados anteriormente.

É importante citar que não foram observadas diferenças significativas em termos de índice de polidispersão para as emulsões preparadas com água a pH igual a 7 e pH igual a 10 na ausência de sólido.

Para as amostras de emulsão discutidas, os resultados de viscosidade estão descritos na Figura 5.42. As emulsões preparadas na ausência de sólidos e contendo partículas de menor tamanho resultam praticamente no mesmo valor de viscosidade. Já a emulsão contendo óxido de silício de maior tamanho possui maior viscosidade.

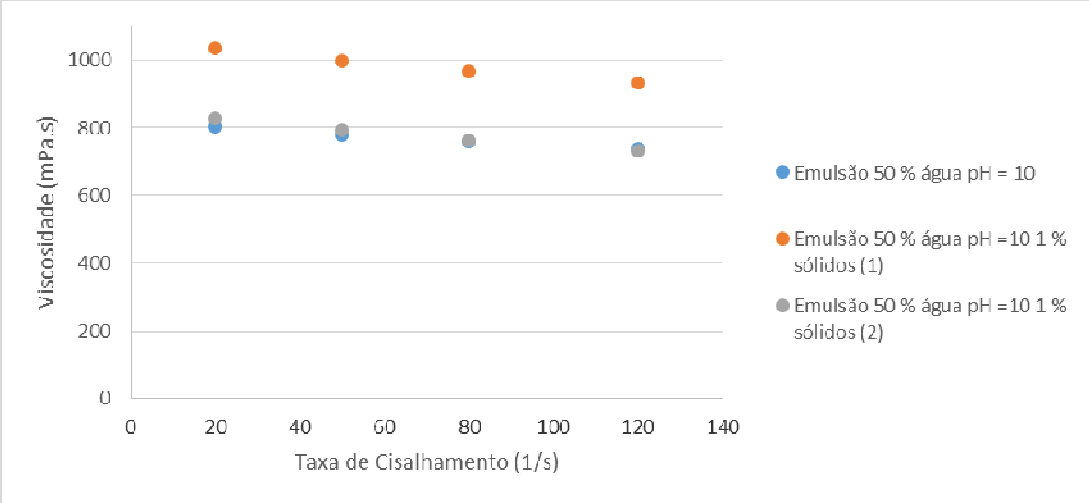


Figura 5.42: Avaliação da viscosidade das emulsões em função da taxa de cisalhamento com a utilização de água com valor de pH =10 (1 – óxido de silício 0,5 µm a 10 µm; 2 – óxido de silício 0,007 µm).

Embora avaliando os resultados de velocidade e atenuação do som, não seja verificada uma relação com a estabilidade (via centrifugação) ou distribuição de tamanho de gota, quando se comparam os dados de velocidade com os de viscosidade, se observa que o maior valor de velocidade foi obtido para emulsão com maior viscosidade. Considerando que emulsões mais viscosas são mais estáveis (OLIVEIRA 2010), se confirma que o maior valor de velocidade foi obtido para a amostra contendo partículas de 0,5 a 10 mm e que está relacionado a um sistema com mais estável.

As outras emulsões (preparadas na ausência de sólidos e com partículas de menor tamanho) resultaram em valores semelhantes de velocidade e viscosidade, sugerindo semelhanças em termos de estabilidade.

Dispersão de sólidos da Amostra F coletada em campo

Relembrando, a amostra F consiste de sólidos obtidos em amostra de campo. Como forma de avaliação da capacidade de atuar no mecanismo de estabilização de emulsões, a amostra F foi dispersa em diferentes condições no petróleo estudado, sendo:

- Dispersão *in natura* no petróleo (considerando a relação orgânico/inorgânico presentes na amostra, foi utilizado uma quantidade superior de amostra, cerca de 4 % em massa),
- Dispersão do resíduo insolúvel obtido após extração da parte orgânica presente;
- Dispersão do resíduo insolúvel submetido ao procedimento de modificação com asfaltenos.
- Dispersão do resíduo insolúvel obtido após extração da parte orgânica presente, utilizando água com valor de pH igual a 10;

Os resultados estão apresentados na Tabela 5.25.

Tabela 5.25: Resultados obtidos da velocidade de propagação e atenuação do som para emulsões preparadas utilizando a amostra F dispersa em diferentes condições.

Amostra	Velocidade (m/s)	Atenuação (Np/m)
Resíduo F *in natura* (4 % em massa – petróleo)	1508,86	20,87
Resíduo insolúvel (sem orgânicos) da amostra F (1 % em massa)	1515,38	101,53
Resíduo insolúvel da amostra F modificado com asfaltenos (1 % em massa)	1506,77	71,05
Resíduo insolúvel (sem orgânicos) da amostra F (1 % em massa) e pH da água igual a 10	1510,82	36,76

Em todos os casos descritos na Tabela anterior, foi verificado um aumento da velocidade de propagação do som, com valores médios observados próximos a velocidade de propagação da água utilizada nos experimentos. Isto sugere que todas as emulsões preparadas nas condições descritas tendem à instabilidade (tendo em vista que a velocidade de propagação da água é de aproximadamente 1500 m/s). Visualmente, tal fato é confirmado, pois após alguns minutos após circulação da amostra no sistema, já se observa separação de fases ao longo das mangueiras por onde passa a amostra, o que confirma a interpretação dos dados.

Outro dado bastante relevante é a variação dos resultados obtidos para atenuação. Os ambientes que envolvem os sólidos são totalmente diferentes, considerando a composição do meio e as espécies que interagem com os respectivos sólidos. Este resultado indica que o meio também influencia na magnitude e nas variações da atenuação, embora já tenha sido observada a variação deste parâmetro em função do teor de sólidos.

É importante observar que os sólidos utilizados foram coletados no fundo do tanque de armazenagem de petróleo, ou seja, se depositaram em função do tempo

por decantação. A partir deste fato, podemos considerar que esta parcela de sólidos era instável, de forma a não possuir capacidade de se manter no petróleo ou interface água-óleo. Dessa forma, é coerente que as amostras de emulsão contendo a amostra F não resultassem em emulsões estáveis.

No entanto, não era esperado que os sólidos obtidos a partir da amostra F e modificados com asfaltenos resultassem em uma emulsão instável. É possível que o procedimento de modificação não tenha sido bem sucedido, uma vez que a capacidade dos sólidos presentes (carbonatos de cálcio e sulfetos de ferro) nesta amostra em interagir com os asfaltenos é menor se comparado ao óxido de silício.

Há ainda outro fato relevante com relação a este tipo de emulsão. Durante o procedimento de recirculação descrito e realizado, a velocidade do som das emulsões preparadas a partir dos sólidos da amostra F possui valores relativamente baixos. Após parada da circulação, quase que imediatamente a velocidade aumenta bruscamente, reforçando a questão de instabilidade citada anteriormente. Em função de tal instabilidade, ocorre uma variação significativa dos valores de atenuação, de forma que esta é outra questão que pode influenciar nas diferenças relatadas.

Para ilustrar a questão relacionada à estabilidade, também foi realizada análise de distribuição de tamanho de gota da emulsão preparada a partir da dispersão de sólidos oriundos da amostra F *in natura*. Os resultados estão apresentados na Tabela 5.26 e Figura 5.43 respectivamente. Visivelmente, observam-se tamanhos de gotas superiores se comparados às demais emulsões, justificando a maior instabilidade para esta amostra especifica.

Tabela 5.26: Parâmetros Avaliados na Distribuição do Tamanho de Gota para a emulsão preparada a partir dos sólidos *in natura* da amostra F.

Emulsões (condições)	**D(0,1) (μm)**	**D (0,5) (μm)**	**D(0,9) (μm)**	**Índice de Polidispersão**
4 % amostra F - 50 % água	16,691	73,318	183,922	2,295

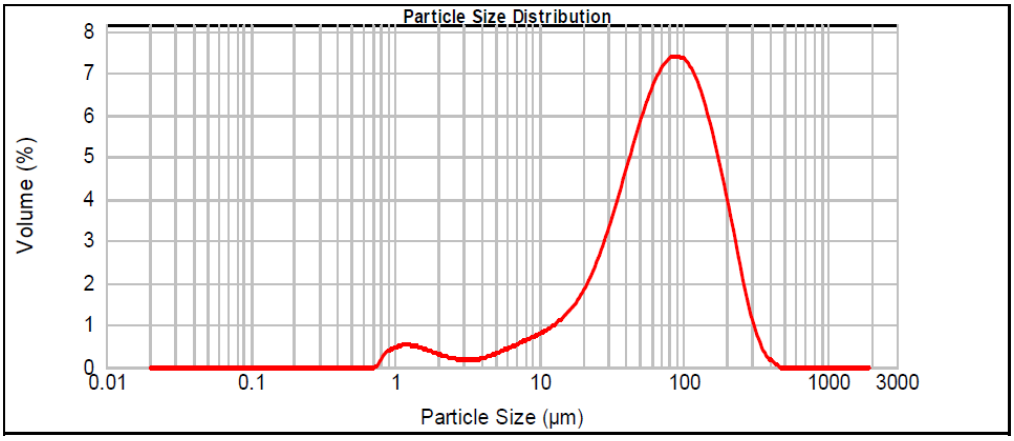


Figura 5.43: Distribuição de tamanho de gotas obtida para a emulsão com 50 % água e 4 % de sólidos da amostra F.

Avaliação da viscosidade de emulsões em função da temperatura.

Complementarmente, foi realizada uma avaliação da viscosidade de três emulsões selecionadas em função da temperatura. As amostras foram escolhidas em função do maior teor de sólidos e que eventualmente poderiam resultar em emulsões mais estáveis (POINDEXTER et. al. 2005). Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 5.44 a 5.46. Primeiramente, são comparadas as amostras preparadas na ausência de sólidos com a emulsão na presença de óxido de silício 0,5 a 10 µm.

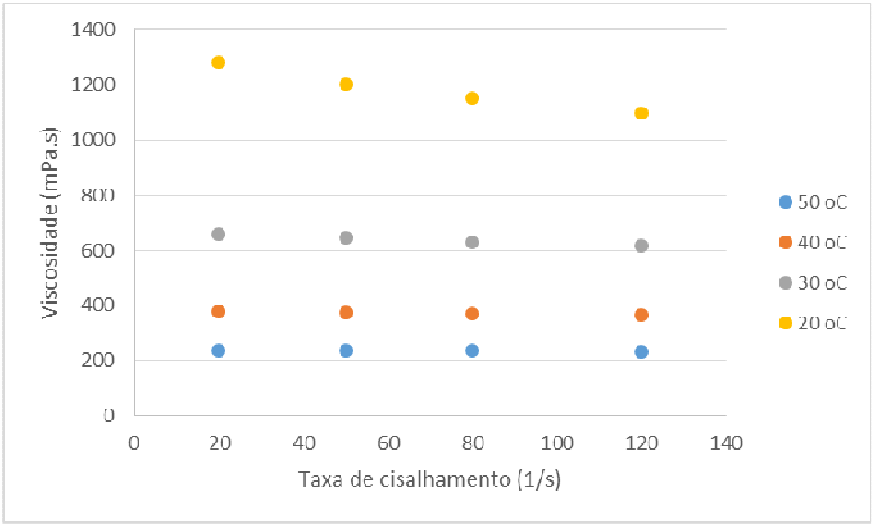


Figura 5.44: Avaliação da viscosidade da emulsão com 50 % de água sem adição de sólidos (petróleo X2) em função da taxa de cisalhamento e da temperatura.

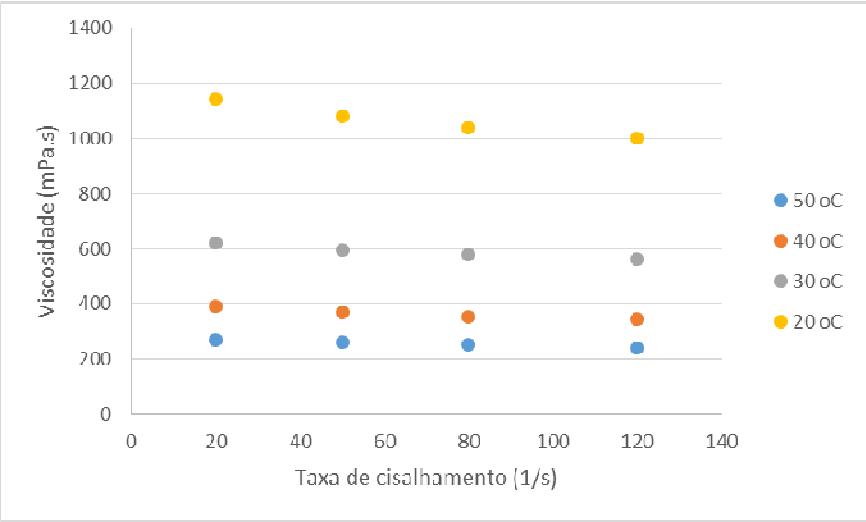


Figura 5.45: Avaliação da viscosidade da emulsão com 50 % de água e presença de 2 % de óxido de silício com tamanho de partícula de 0,5 a 10 μm (petróleo X2) em função da taxa de cisalhamento e da temperatura.

Considerando os dados obtidos, a princípio não se observam diferenças significativas no comportamento observado para os valores de viscosidade obtidos em função da temperatura comparando a amostra preparada sem sólidos com a emulsão contendo óxido de silício de maior tamanho de partícula. Em seguida, têm-se os dados obtidos para a emulsão com partículas de menor tamanho (Figura 5.46).

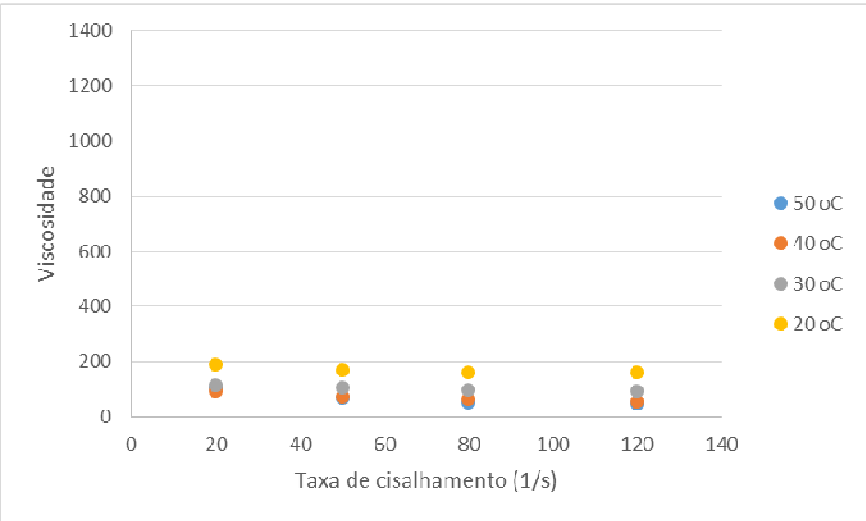


Figura 5.46: Avaliação da viscosidade da emulsão com 50 % de água e presença de 2 % de óxido de silício com tamanho de partícula de 0,007 μm (petróleo X2) em função da taxa de cisalhamento e da temperatura.

Para a emulsão contendo óxido de silício de menor tamanho de partícula, também não se observam alterações da viscosidade em função da temperatura. Em um primeiro momento, considerando que as primeiras medições foram realizadas a 50 ^{o}C, supõe-se que ocorreu a separação de fases, e, por isso não foi observada alteração do sistema. Entretanto, isto resultaria em um sistema heterogêneo e o comportamento da viscosidade seria errático. Além disso, anteriormente foram apresentados os valores de viscosidade a 25 ^{o}C, não sendo observadas diferenças com os valores aqui apresentados. A distribuição de tamanho de gota justifica apenas a magnitude dos valores observados de viscosidade, ou seja, um maior tamanho de gota explica os menores valores de viscosidade, mas não o comportamento visualizado. É possível que nesta condição, os sólidos atuem na interface água-óleo no mecanismo de estabilização de emulsão, de forma a tornar o efeito da temperatura na diminuição da viscosidade menos influente. Dessa forma, pode-se inferir que este tipo de sólido (com menor tamanho de partícula) tem um efeito predominante na interface água-óleo em temperatura mais elevadas, tendo em vista a não alteração da viscosidade com aumento da temperatura. Outros estudos considerando a determinação dos parâmetros acústicos nestas condições devem ser realizados para um melhor entendimento deste comportamento.

Avaliação da estabilidade de emulsões ao longo do tempo

É importante relatar que, ao longo do tempo em que as emulsões foram analisadas, não ocorreram variações significativas com relação ao valor da velocidade, sugerindo que as amostras analisadas são estáveis (não há separação de fases). As exceções são amostras cujos valores rapidamente tenderam aos valores de velocidade de propagação do som da água. Nestes casos, são verificadas emulsões instáveis, conforme comprovado pela observação visual da separação do óleo e água.

Para uma avaliação mais detalhada em função do tempo uma das amostras foi submetida à nova medição após duas semanas de preparo. A amostra estudada foi: 1 % de óxido de silício - 0,5-10 μm (preparada com água – pH =10). Os resultados podem ser observados na Figura 5.47.

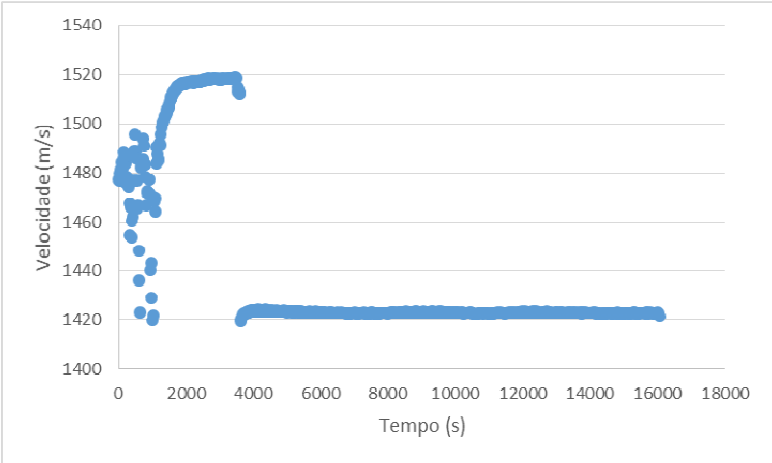


Figura 5.47: Variação da velocidade de propagação do som ao longo do tempo para a amostra contendo 1 % de óxido de silício - 0,5-10 µm (preparada com água – pH igual a10).

Como pode ser observado, rapidamente o valor da velocidade aumenta, sugerindo que a emulsão se tornou instável. Porém ao longo do tempo, a velocidade volta a diminuir (inclusive com valor de velocidade em torno de 1420 m/s, menor que o valor obtido na medição original – 1475 m/s – conforme dado apresentado na Tabela 5.22). Isto sugere um tipo de comportamento que pode ser melhor descrito em duas etapas: 1. Ao longo do tempo, ocorre a separação de fases. Porém, esta separação é lenta, gerando uma fase rica em água e outra ainda emulsionada. A fase aquosa, por ser mais densa, decanta mais rapidamente (observação de valores maiores de velocidade). 2. A fase emulsionada decanta em seguida, passando pelo caminho do transdutor, conforme pode ser evidenciado na diferença de velocidade obtida (neste caso, observação de menores valores de velocidade). Dessa forma, podemos concluir que a amostra se torna ainda mais heterogênea ao longo do tempo.

5.2.2.2.3. Avaliação da estabilidade de amostras reais

Adicionalmente, para avaliação do potencial de aplicação da espectroscopia acústica, foi realizada uma avaliação de amostras reais. São amostras oriundas de um tanque de resíduo de óleo, mas contendo altos teores de sólidos. Foram

analisadas três amostras, sendo uma ausente de sólidos e água (sendo considerada como uma espécie de branco), coletada na parte alta do tanque (topo). As outras duas amostras foram coletadas no meio e fundo do respectivo tanque, tendo teores significativos de água e sólidos. A representação gráfica dos resultados obtidos para velocidade e atenuação está demonstrada nas Figuras 5.48 e 5.49:

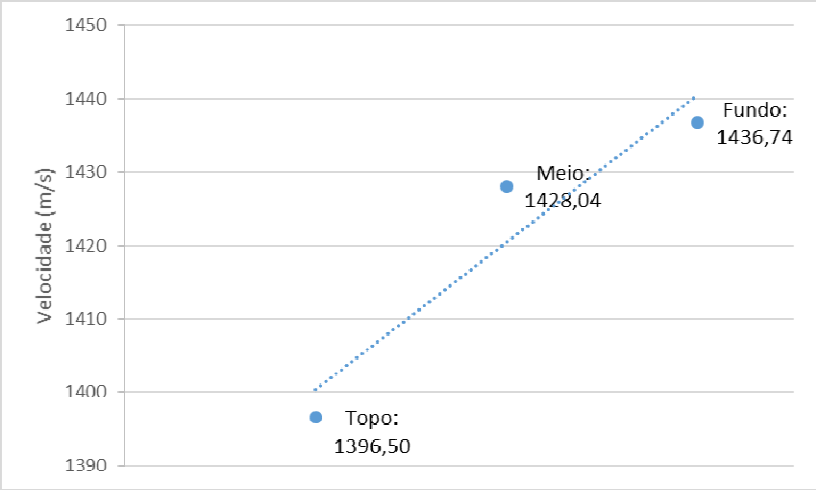


Figura 5.48: Variação da velocidade de propagação do som em amostras de resíduo de tanque em função do ponto de coleta.

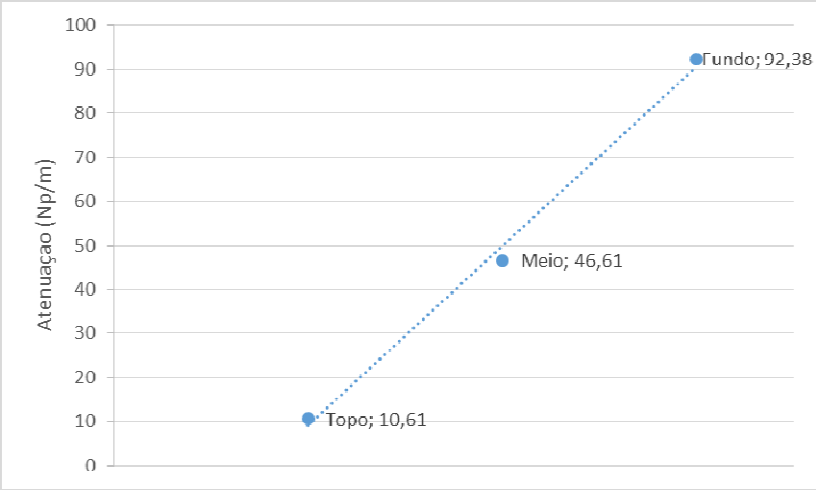


Figura 5.49: Variação da atenuação do som em amostras de resíduo de tanque em função do ponto de coleta.

Para ambos os parâmetros, são observadas correlação em função dos pontos de coleta. Tanto a velocidade como a atenuação do som aumentam em função da

diminuição da altura do ponto de coleta. Uma possibilidade para este tipo de comportamento pode estar relacionada a uma maior quantidade de sólidos ou água presente nas amostras. Os dados para estes parâmetros estão apresentados na Tabela 5.27.

Tabela 5.27: Composição das amostras de resíduo coletadas no topo, meio e fundo de um tanque de resíduo.

Amostra	**Teor de sólidos**	**Teor de água**
Topo	0,06 %	575 ppm
Médio	4,20 %	27,1 %
Fundo	4,72 %	56,8 %

Entretanto, outra possibilidade a considerar pode estar ligada a estabilidade das emulsões. Neste caso, considerando os resultados de velocidade e atenuação até então obtidos para as amostras até então estudadas, podemos considerar um aumento da estabilidade em função do ponto de coleta, ou seja, a amostra coletada no fundo é mais estável quando comparada as demais. Para uma comprovação desta hipótese, foi realizada uma avaliação da estabilidade das amostras coletadas no meio e fundo do respectivo tanque (não foi considerada a amostra de topo devido ao baixo teor de água). Os resultados estão descritos na Tabela 5.28.

Em função dos dados apresentados, é possível que as diferenças observadas na estabilidade para ambas as amostras também podem ser um fato significativo para a tendência observada para velocidade e atenuação do som. A amostra coletada no fundo é mais estável (menor quantidade de água separada por centrifugação), sendo que esta amostra resulta em uma maior velocidade de propagação do som quando comparada a amostra coletada no meio do tanque. Estes resultados são coerentes com o comportamento observado até então para as demais amostras. Como menores velocidades estão relacionadas a emulsões menos estáveis, provavelmente para sistemas mais estáveis é provável que ocorra um aumento na velocidade de propagação som.

Tabela 5.28: Avaliação dos volumes de água e quantidade de resíduo obtido após realização dos procedimentos de centrifugação e segregação das fases separadas as amostras coletadas em tanque de resíduo.

Amostras	**Volume de água separada**	**% de água separada**	**Quantidade de resíduo final**	**% de resíduo**
Meio	5,5 mL	93,2	7,5 g	38,3
Fundo	3,7 mL	27,8	3,5 g	18,1

No entanto, não deve ser descartado que os maiores teores de sólidos e água observados nas amostras em função do ponto de coleta possam representar um sinergismo com relação a respostas de atenuação e velocidade do som verificadas.

Mais especificamente para o parâmetro de atenuação do som, é possível que tamanho de gota da fase aquosa dispersa possa influenciar no perfil observado. Dessa forma, foi avaliada a distribuição de tamanho de gotas para estas amostras. Neste caso, temos maiores valores para a amostra de fundo (Tabela 5.29), sendo uma justificativa plausível os maiores valores para atenuação do som verificados. Este mesmo comportamento foi observado para dispersão de óxido de silício com tamanho de 0,007 μm, corroborando esta afirmação.

É importante salientar que mesmo ao longo do tempo, não ocorreu variação significativa da velocidade de propagação do som, de forma que as amostras podem ser consideradas como estáveis (ou seja, não se observa separação de fases ao longo do tempo).

Tabela 5.29: Parâmetros Avaliados na Distribuição do Tamanho de Gota determinados para as amostras coletadas em tanque de resíduo.

Amostras	**D(0,1) (μm)**	**D (0,5) (μm)**	**D(0,9) (μm)**	**Índice de Polidispersão**
Meio	8,164	51,125	171,994	3,268
Fundo	9,354	89,409	348,405	2,084

5.2.2.2.4. Avaliação dos resultados obtidos de velocidade de propagação e atenuação do som.

Considerando todos os resultados discutidos até o momento, são apresentados basicamente dois cenários estabelecidos, sendo: 1) emulsões estáveis ao longo do tempo, não sendo observada variação significativa da velocidade e atenuação do som. 2) emulsões instáveis, onde rapidamente se observa um aumento da velocidade do som no meio, chegando a valores próximos ao da água utilizada no preparo das emulsões deste trabalho.

No caso do cenário 1, é possível avaliar as emulsões de forma comparativa em termos de estabilidade. Foi observado no decorrer do trabalho que menores velocidades de propagação do som estão relacionadas a sistemas menos estáveis. A princípio, menores atenuações também se relacionam a emulsões de menor de estabilidade. Porém, ao longo do estudo foi verificado que este parâmetro é mais sensível ao teor de sólidos e diâmetro de tamanho de gotas de água, de forma que tais variáveis podem interferir no comportamento da atenuação do som.

Considerando a aplicação da ferramenta acústica na avaliação de emulsões, tem-se uma contribuição significativa, tendo em vista a ausência de formas de avaliação diretas da estabilidade. Atualmente, conforme discutido na introdução, a forma de estudo de estabilidade é aplicação do chamado *bottle test*, que é um

ensaio desenvolvido para avaliação do desempenho de desemulsificantes (POINDEXTER et. al. 2005).

A adoção dos parâmetros de velocidade de propagação e atenuação em emulsões em função dos comportamentos observados neste trabalho possui diversas vantagens. Em função do tempo de análise e simplicidade do sistema, pode-se realizar uma determinação rápida da estabilidade de emulsões (de forma relativa) em laboratório ou até mesmo em campo. Dessa forma, pode ser considerada como uma alternativa a formas tradicionais de avaliação, sendo possível a otimização da dosagem ou formulação de desemulsificantes, com potencial de atuação e acompanhamento do processo em campo.

Tendo em vista os resultados os cenários até então estabelecidos e as possibilidade de aplicação da técnica de espectroscopia acústica, foi realizado um experimento para uma comprovação dos fenômenos de velocidade de propagação e atenuação do soim em emulsões. O experimento consiste da adição de diferentes concentrações de desemulsificante a uma emulsão, sendo medidas a velocidade e atenuação do som em cada uma das condições. O objetivo é a avaliação diminuição da estabilidade da emulsão em função da adição do insumo químico e respectivas diferenças observadas nas medidas acústicas.

A emulsão foi preparada contendo 50 % de água, nas mesmas condições (sem sólidos), a partir de uma amostra de petróleo diferente, denominada como X3. Foram adicionadas quantidades conhecidas de desemulsificante – copolímero de óxido de etileno e propileno (50, 100 e 200 ppm). Após a adição do insumo químico, o sistema era submetido à recirculação, com o acionamento da bomba peristáltica por 15 minutos, de forma a promover a mistura.

Os resultados de variação da velocidade de propagação do som em função da presença de desemulsificante estão apresentados na Figura 5.50.

Conforme ocorre a adição do insumo químico, verifica-se diminuição da velocidade de forma linear até 100 ppm, sugerindo diminuição da estabilidade do sistema. Quando a concentração atinge 200 ppm, observa-se aumento significativo da velocidade, logo após desligamento da circulação do sistema (Figura 5.51).

É importante mencionar que este comportamento só foi observado para este ponto. Além do aumento significativo da velocidade, foi também observada separação de fases ao longo do tubo por onde passa a amostra, confirmando a instabilidade da emulsão nesta condição.

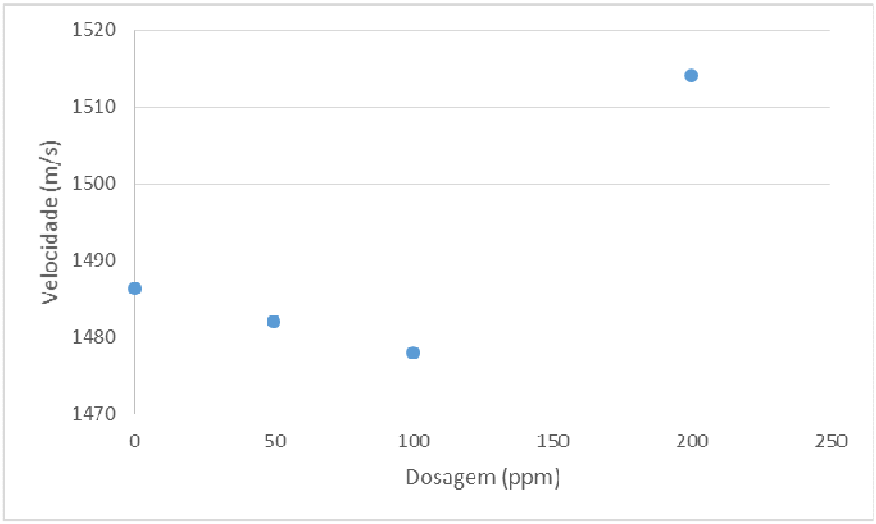


Figura 5.50: Variação da velocidade do som em amostra de emulsão em função da adição de desemulsificante.

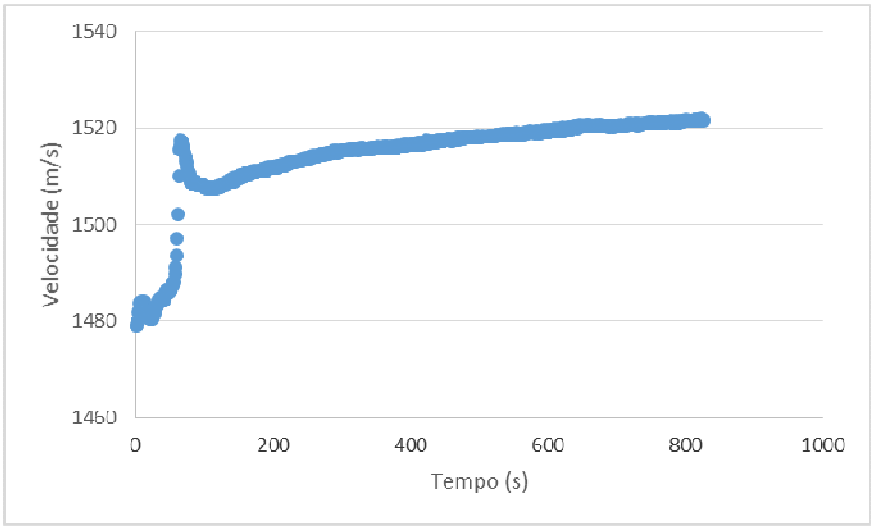


Figura 5.51: Variação da velocidade do som na amostra de emulsão contendo 200 ppm de desemulsificante, logo após interrupção da circulação.

No caso da atenuação do som, apresentada na Figura 5.52 o valor diminui significativamente para concentrações de 100 e 200 ppm. No caso da maior concentração, fica evidente a separação de fase aquosa, o que justifica a magnitude do valor de atenuação observado. No caso de 100 ppm, embora o valor de atenuação possua valor baixo (assim como a amostra de 200 ppm e a própria água – branco), a velocidade obtida não sugere separação de fases. É possível sugerir que nesta condição estamos no limiar da separação, de forma que temos tamanhos

de gota grandes. Ainda, também é possível observar que tais gotas estão próximas, mas que permanecem dispersas na fase oleosa. Com a adição de maior quantidade do tensoativo, o filme interfacial ainda estável remanescente finalmente é rompido, possibilitando a separação de fases.

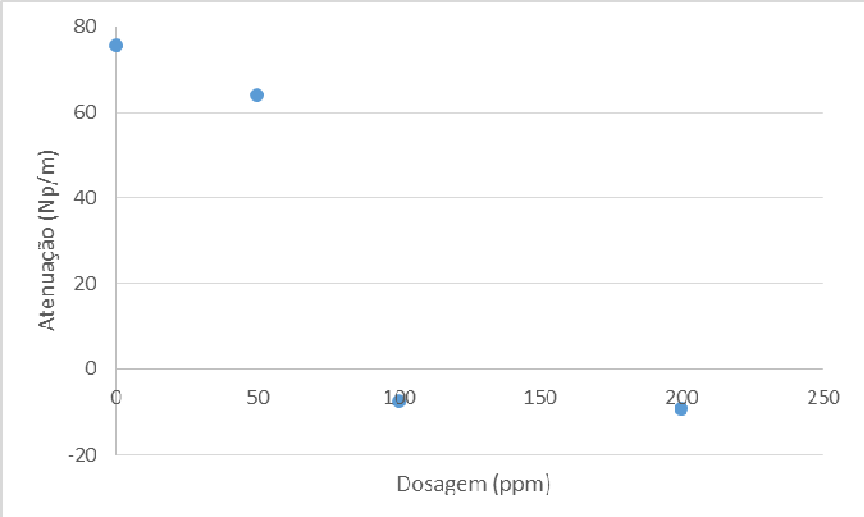


Figura 5.52 Variação da atenuação do som em amostra de emulsão em função da adição de desemulsificante.

Para comprovação dos dados obtidos e comentados acima, a avaliação de distribuição do tamanho de gota e viscosidade seriam úteis como ferramenta. No entanto, as amostras após adição de desemulsificante se tornam cineticamente instáveis, além do fato que o preparo da amostra para medição por espalhamento de luz poderia ainda mais contribuir para coalescência das gotas. Dessa forma, foi realizada uma avaliação qualitativa a partir da utilização de estereomicroscópio. Os dados estão podem ser observados na Figura 5.53.

Podemos observar que a amostra original possui gotas de diâmetro bastante reduzido. Com a adição de 50 ppm, claramente se observa um aumento do tamanho das gotas, provocado pela adição de desemulsificante, que atua na estabilidade do filme interfacial formado.

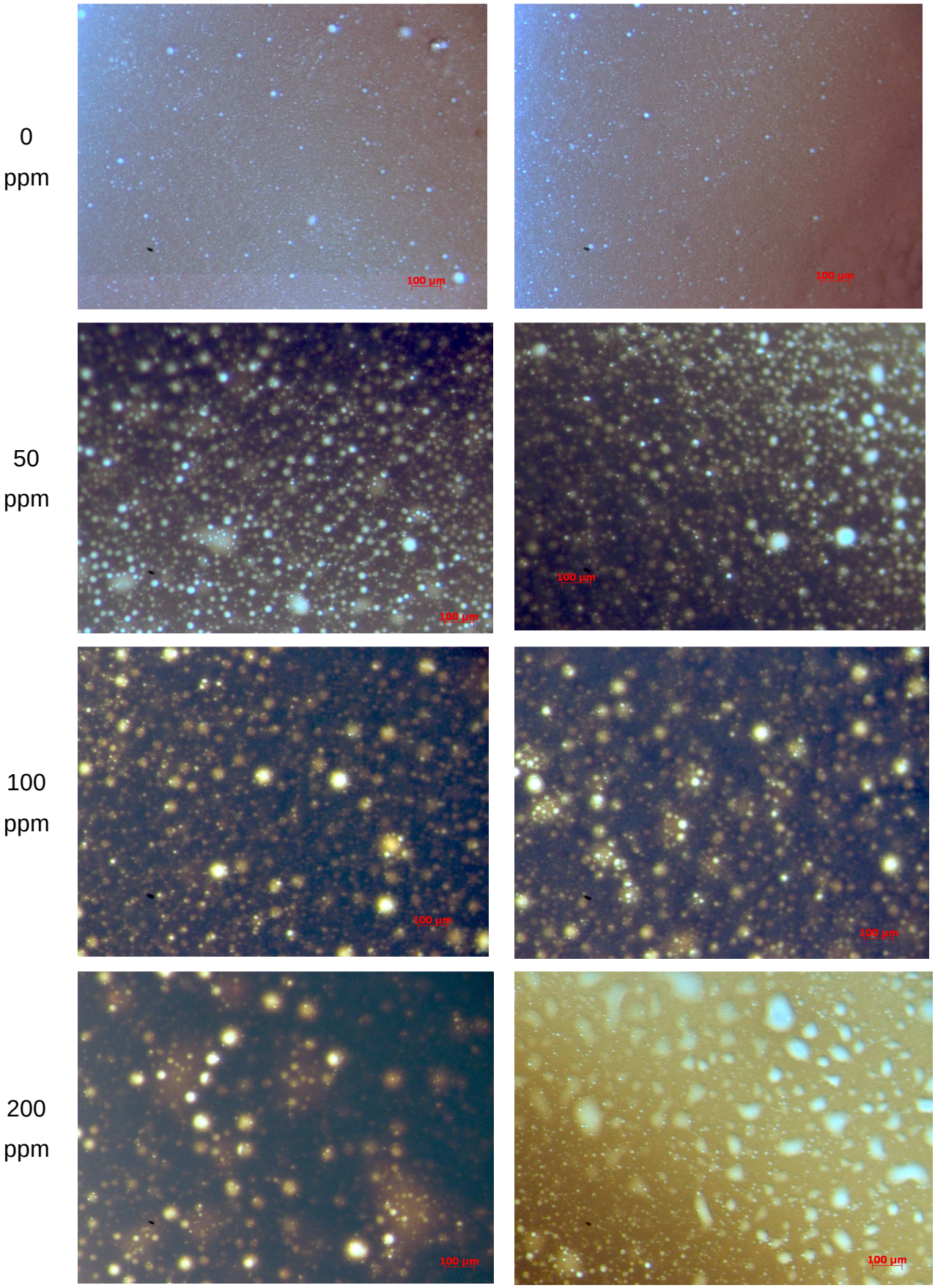


Figura 5.53: Avaliação do tamanho de gotas na emulsão em função da adição de diferentes concentrações de desemulsificante (imagens obtidas em regiões distintas)

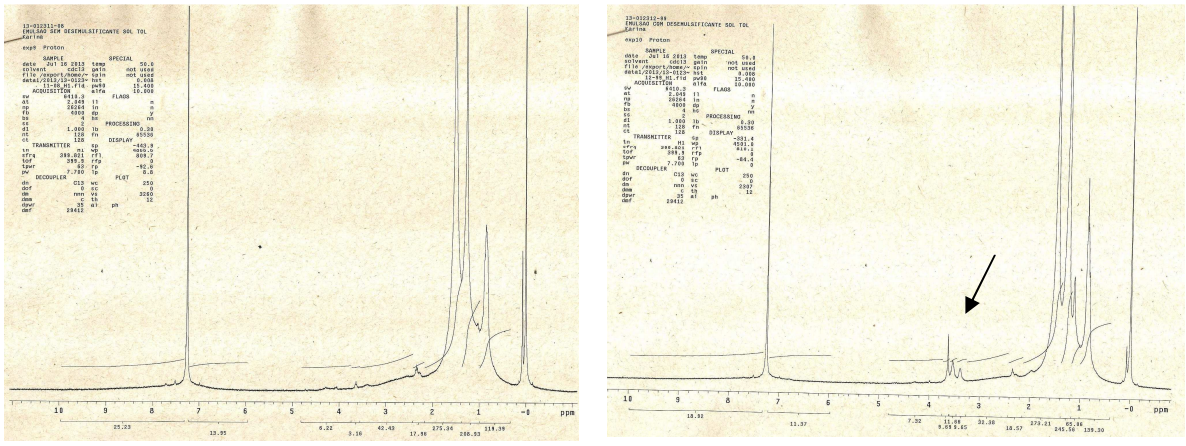
Aumentando-se a dosagem para 100 ppm, o efeito é mais pronunciado. Embora não se observe um aumento significativo do diâmetro de gotas, verifica-se um aumento no número de gotas maiores, associado a áreas onde pode ser ovbservada uma maior associação da fase continua (óleo), de coloração mais escura. Com 200 ppm, tem-se uma heterogeneidade acentuada para a emulsão. Na primeira imagem, visualizam-se gotas de diâmetro significativo associadas a regiões de fase dispersa ainda mais associadas. Na segunda imagem, a direita, pode ser verificado o efeito da coalescência, resultando em gotas de maior tamanho e posteriormente a separação de fases, confirmando os efeitos observados nas medições ultrassônicas.

Dessa forma, é possível a utilização dos parâmetros de velocidade e atenuação do som para avaliação da estabilidade das emulsões. Conforme ocorre a diminuição da velocidade (e provavelmente aumento do tamanho de gota) tem-se diminuição da estabilidade da emulsão. Isto ocorre até o limiar da separação de fases. A partir deste ponto, a velocidade aumenta, em função da presença de fase aquosa separada. A atenuação também pode auxiliar no acompanhamento da estabilidade. Sendo assim, medições de velociade e atenuação do som podem ser utilizadas na avaliação da estabilidade de emulsões em laboratório, e até mesmo em campo, considerando a facilidade de implementação deste tipo de abordagem como controle de processo (FISCHER et. al. 2006, LI et. al. 2004). Inclusive, é possível utilizar tais parâmetros como forma de acompanhamento na dosagem de desemulsificante em campo ou avaliação da estabilidade de interfaces água-óleo em dessalgadoras.

Adicionalmente, conforme discutido no item 5.1.1 (caracterização de borras), foi verificada para a amostra C1 (Tabela 5.3) uma quantidade significativa de desemulsificante. Uma das hipóteses levantadas está relacionada à concentração de tensoativo na interface, não havendo tempo suficiente para resolução das fases presentes. Isto resultaria eventualmente na formação de borras.

Para avaliar esta possiblidade, as emulsões preparadas sem a adição e com 200 ppm de desemulsificante foram centrifugadas a 8.000 RPM. Após este procedimento, foi separado o resíduo decantado de ambas (emulsão não resolvida). A emulsão sem adição do insumo químico resultou em uma quantidade significativamente maior quando comparada a amostra com 200 ppm do tensoativo. Isto é esperado considerando a ação do desemulsificante na interface água-óleo. Os

resíduos separados foram submetidos à secagem para eliminação do excesso de água e substâncias voláteis presentes. O resíduo seco foi submetido à extração sólido-líquido utilizando como solventes: ciclohexano, para solubilização do excesso de óleo e tolueno na sequência, para separação dos componentes polares presentes na interface não resolvida. O extrato solúvel em tolueno para a o resíduo separado na ausência de desemulsificante representa 0,4 % da amostra inicial, enquanto para o resíduo separado na presença de desemulsificante representa 1,0 % em massa. Os extratos obtidos em ambos os casos foram analisador por ressonância magnética nuclear de ^{1}H (RMN) para confirmação da eventual presença do tensoativo adicionado. Os espectros são apresentados na Figura 5.54.



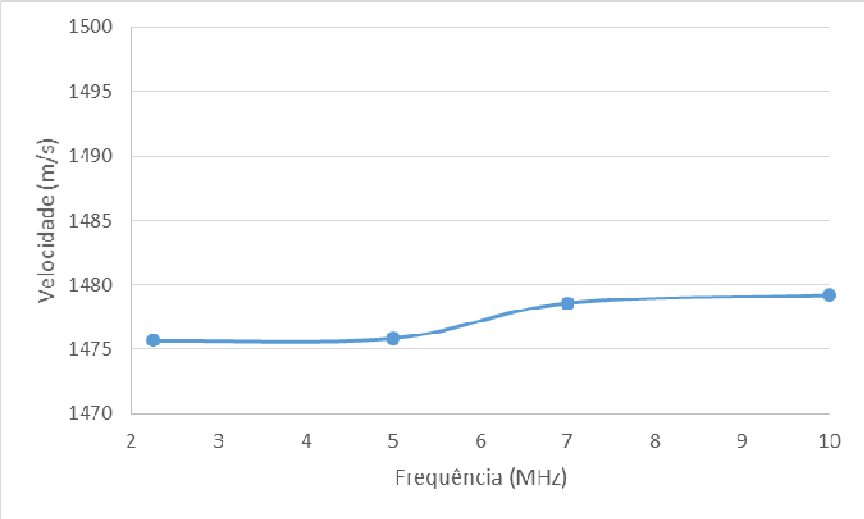
A B

Figura 5.54: Espectros de RMN ^{1}H da fração solúvel em tolueno obtida na extração do resíduo separado a partir da centrifugação das fases não resolvidas das emulsões (A) sem desemulsificante (B) com 200 ppm de desemulsificante.

A partir da interpretação do espectro, se observa na imagem (B), sinais na região entre 3 a 4 ppm, típicos de hidrogênios ligados a cadeias de carbono de estruturas de copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno. Estes sinais não foram observados para a amostra ausente do insumo químico. Este dado confirma corrobora a hipótese formulada anteriormente, ou seja, dosagens de desemulsificante fora de uma faixa ideal não resultam em uma separação otimizada, de forma a resultar uma fase residual emulsionada (contendo o respectivo insumo), que pode se acumular nos equipamento de separação.

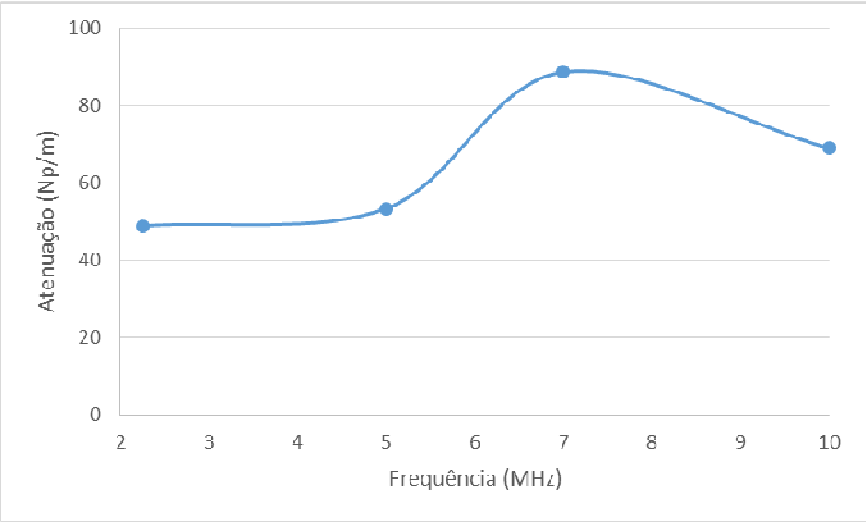
5.2.2.2.5. Avaliação de velocidade de propagação e atenuação do som em diferentes frequências

Como forma de avaliação preliminar da variação velocidade e atenuação do som em diferentes frequências, a emulsão contendo 1 % óxido de silício (0,5 a 10 μm) e preparada com 50 % de água a pH igual a 10 foi submetida a medições utilizando diferentes transdutores acoplados a célula de medição. Os resultados podem ser visualizados nas Figuras 5.55 e 5.56.



Figuras 5.55: Valores de velocidade obtidos em diferentes frequências obtidos para a emulsão contendo 1 % óxido de silício (0,5 a 10 μm) e preparada com 50 % de água a pH igual a 10.

Conforme pode ser observado na figura anterior, não há variações significativas nos valores de velocidade obtidos. Em um primeiro momento, avaliando os dados, é pouco provável que não haja alteração na velocidade em função da frequência. No entanto, Chanamai et. al. (2000) durante o estudo e monitoramento da formação de flóculos, a depender do tipo de sistema, também observou o mesmo tipo de comportamento em uma ampla faixa de frequências. Dessa forma, variações na velocidade em função da frequência são altamente dependentes das características do sistema em estudo.



Figuras 5.56: Valores de atenuação obtidos em diferentes frequências obtidos para a emulsão contendo 1 % óxido de silício (0,5 a 10 μm) e preparada com 50 % de água a pH igual a 10.

No caso da atenuação, se observam variações bastante significativas. Comportamentos como este também são relatados na literatura (CHANAMAI 1998, 2000), porém relações entre os valores de atenuação obtidos em diferentes frequências e a formação de flóculos somente foi possível em frequências mais elevadas (acima de 10 MHz). Sendo assim, outras frequências devem ser estudadas em trabalhos futuros, considerando a atenuação como forma de avaliação de estabilidade de emulsões.

6. Considerações Finais

Os resultados obtidos permitem as seguintes considerações:

- Foi evidenciada a consequência do arraste e presença de sólidos, sejam oriundos do reservatório ou formados ao longo do processo, na cadeia de produção e refino de petróleo. Tais sólidos podem se acumular em equipamentos, resultando na formação de borras e/ou resíduos com alta concentração de (sólidos) inorgânicos;
- A avaliação dos resultados obtidos nos procedimentos de filtração de petróleo indicam valores relativamente baixos para teor de sólidos (inferiores a 0,2 % em massa). Embora seja possível a associação de petróleos que possuem maiores teores de sólidos com a formação de resíduos nos respectivos sistemas onde estes petróleos estão presentes, não se tem um cenário favorável para a utilização da espectroscopia acústica, tendo em vista que esta técnica possibilita medições em amostras que possuam teores de sólidos maiores que 1 %;
- Os sólidos obtidos no procedimento de filtração via ultrassom possuem qualitativamente menor tamanho de partícula (quando comparados com procedimento ASTM). Supondo que os sólidos presentes em interfaces agua-óleo possuem menor tamanho de partícula, sugere-se que os sólidos obtidos a partir desta metodologia são mais compatíveis com sólidos encontrados em interfaces de emulsões mais estáveis. Porém, não e possível comprovar tal afirmação, pois as metodologias de separação empregadas neste trabalho (e inclusive as descritas na literatura) resultam na perturbação do sistema inicial, podendo alterar as respectivas propriedades das partículas.
- Foi observada relação linear entre o teor de sólidos presentes no petróleo e a atenuação do som para as dispersões de óxido de silício em óleo analisadas na faixa de concentração de 1 a 5 % em massa. Tanto a atenuação quanto a velocidade de propagação do som são parâmetros muito dependentes da homogeneidade do sistema, sendo bastante sensíveis a qualquer alteração no ambiente químico;
- Menores velocidades de propagação do som são observadas em emulsões menos estáveis. A medida que a instabilidade aumenta, a velocidade tende a diminuir, até o ponto onde ocorre a coalescência das gotas e separação de fases. A partir deste momento a velocidade aumenta significativamente. No caso da atenuação, alterações no diâmetro de gota influenciam significativamente no comportamento.

Considerando as amostras de emulsão preparadas na presença de sólidos, foi observado aumento da atenuação em função do aumento do diâmetro de tamanho de gotas. Em sistemas onde não o tamanho de gota não varia de forma significativa, observa-se diminuição da atenuação, sugerindo que em emulsões menos estáveis, o valor de atenuação tende a ser menor;

- Não foi verificada variação da velocidade de propagação do som ao longo do tempo para a maior parte das emulsões, sugerindo estabilidade dos respectivos sistemas. Em alguns casos, rapidamente ocorreu elevação da velocidade de propagação do som para valores próximos de 1500 m/s (próximo a velocidade no meio aquoso), com consequente separação de fases, o que indica a sensibilidade do parâmetro medido para monitoramento da instabilidade avaliada;

- As dispersões de sólidos em petróleo utilizadas no preparo das diferentes emulsões estudadas não resultaram em aumento de estabilidade. Pelo contrário, em muitas das amostras, foi observada uma diminuição da estabilidade. No caso dos dados obtidos para distribuição de tamanho de gota e viscosidade, não foram observadas variações significativas considerando a presença de sólidos. Com exceção das amostras contendo óxido de silício com tamanho de 0,007 μm e sólidos da amostra F. Nestes casos, ocorreu um aumento significativo do tamanho de gota e diminuição da viscosidade;

- A adição de sólidos da amostra F ao petróleo, mesmo com modificação pela adição de asfaltenos, não resultou em emulsões estáveis. Isto pode explicado em função da natureza dos sólidos. Considerando que a amostra F foi coletada no fundo de um tanque de armazenamento, os sólidos presentes provavelmente possuem maior densidade e tamanhos de partícula, o que favorece a decantação e dificulta a migração para interface;

- Para as emulsões preparadas a partir da adição de asfaltenos e sólidos modificados, o comportamento de velocidade de propagação do som verificado está relacionado ao grau de agregação dos asfaltenos adicionados ao sistema. Conforme ocorre a adição de asfaltenos ou sólidos modificados, há uma diminuição da velocidade observada em função do aumento da formação de espécies agregadas no meio. No caso da atenuação, foi observado aumento da atenuação na presença de sólidos modificados, devido ao aumento da concentração destas espécies;

- Não é possível estabelecer uma avaliação dos valores absolutos de velocidade e atenuação dom som de forma a verificar a estabilidade de emulsões. No entanto, é

possível a avaliação de forma relativa, ou seja, considerando uma determinada emulsão é possível a medição dos parâmetros acústicos em diferentes condições e estudar a estabilidade em função dos diferentes dados obtidos para a mesma amostra.

Outras etapas a serem realizadas em futuros trabalhos:

1. Realização dos estudos de determinação do teor de sólidos e estabilidade de emulsões por espectroscopia acústica a partir da utilização de transdutores de diferentes frequências, considerando inclusive valores superiores a 10 MHz;
2. Preparo de emulsões utilizando sólidos com características hidrofóbicas para avaliação do impacto na estabilidade das emulsões, e, principalmente nos valores de velocidade de propagação e atenuação do som nas mesmas condições aqui estudadas;
3. Medição dos parâmetros avaliados para diversas emulsões preparadas a partir de petróleos com diferentes características, de forma a se estabelecer e adequar um modelo de forma a prever estabilidade de emulsões, possibilitar um monitoramento mais preciso e avaliar os dados absolutos de velocidade e atenuação.

7. Referências Bibliográficas

ACEVEDO, S., BORGES, B., QUINTERO, F., PISCITELLY, V., GUTIERREZ, L. B. Asphaltene and other natural surfactants from cerro negro crude oil. Stepwise adsorption at the water/toluene interface: Film formation and hydrophobic effects. Energy and Fuels. 19, 1948-1953, 2005.

ADAMOWSKI, J. C., BUIOCHI, F., SIMON, C., SILVA, E. C. N., SIGELMANN, R. A. Ultrasonic measurement of density of liquids. Journal of Acoustic Society of America. 97, 1, 354-361, 1995.

ALI, M. F., ALQAM, M. H. The Role of Asphaltenes, Resins and Other Solids in the Stabilization of Water in Oil Emulsions and it's Effects on Oil Production in Saudi Fields. Fuel. 79, 1309-1316, 2000.

AMRO, M. M. Effect of Scale and Corrosion Inhibitors on Well Productivity in Reservoirs Containing Asphaltenes. 46, 243-252, 2005.

ANDREATTA, G., GONCALVES, C. C., BUFFIN, G., BOSTROM, N., QUINTELLA, C. M., LARIOS, F. A., PEREZ, E., MULLINS, O. C. Nanoaggregates and Structure-Function Relations in Asphaltenes. Energy and Fuels. 19, 1282-1289, 2005. (a)

ANDREATTA, G., BOSTROM, N., MULLINS, O. C. High-Q Ultrasonic Determination of the Critical Nanoaggregate Concentration of Asphaltenes and Critical Micelle Concentration of Standard Surfactants. Langmuir. 21, 2728-2736, 2005. (b)

ARDITTY, S., SCHMITT, V., LEQUEUX, F., CALDERON, F. L. Interfacial Properties in Solid-Stabilized Emulsions. The European Physical Journal B. 44, 381-393, 2005.

ASEKOMHE, S. O., CHIANG, R., MASLIYAH, J. H., ELLIOT, J. A. W. Some Observations on the Contraction Behavior of a Water-in-Oil Drop with Attached Solids. Industrial Engineering Chemical Research. 44, 1241-1249, 2005.

ASKE, N., KALLEVIK, H., SJOBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near infrared spectroscopy. Journal of Petroleum Science and Engineering. 36, 1-17, 2002.

ASTM D 4807-05 E. Standard Test Method for Sediment in Crude Oil by Membrane Filtration. 2005.

AVEYARD, R., BINKS, B. P., CLINT, J. H. Emulsions Stabilized Solely by Colloidal Particles. Advances in Colloid and Interface Science. 100-102, 503-546, 2003.

BENNETT, B., J., LAGER, A., LARTER, S. R. Polar non-hydrocarbons in crude oils and rock extracts. Recovery and impact of sample storage protocols. Journal of Petroleum Science and Engineering. 58, 367-374, 2007.

BINKS, B. Particles as Surfactants – Similarities and Differences. Current Opinion in Colloid and Interface Science. 7, 21-41, 2002.

BUCKIN, V., O´DRISCOLL, B., SMITH, C. Ultrasonic spectroscopy for material analysis. Recent advances. Spectroscopy Europe. 15, 20-25, 2003.

BUCKLEY, J. S. Effective Wettability of Minerals Exposed to Crude Oil. Current Opinion in Colloid and Interface Science. 6, 191-196, 2001.

BUCKLEY, J. S., LIU, Y. Some Mechanisms of Crude Oil/Brine/Solid Interactions. Journal of Petroleum Science and Engineering. 20, 155-160, 1998.

CALDERON, F. L., SCHMITT, V. Solid-Stabilized Emulsions. Current Opinion in Colloid and Interface Science. 13, 217-227, 2008.

H. CARRIER, H., PLANTIER, F., DARIDON, J-L., LAUGOURETTE, B., LUB, Z. Acoustic method for measuring asphaltene flocculation in crude oils. Journal of Petroleum Science and Engineering. 27, 111–117, 2000.

CARVALHO, R.M., PEREIRA, R. C. L., VAZ, B.G., OLIVEIRA, M. C. K. Waxy Crude Oil Emulsion Gel: Chemical Characterization of Polar Interface Components. Submetido, Energy and Fuels. 2013.

CHANAMAI, R., HERRMANN, N., MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic spectrosocopy study of flocculation and shear-induced floc disruption in oil-in-water emulsions. Journal of Colloid and Interface Science. 204, 268-276, 1998.

CHANAMAI, R., HERRMANN, N., MCCLEMENTS, D. J. Probing floc structure by ultrasonic spectroscopy, viscosimetry, and creaming measurements. Langmuir. 16, 5884-5891, 2000.

CHANAMAI, R., HORN, G.., MCCLEMENTS, D. J. Influence of oil polarity on droplet growth in oil-in-water emulsions stabilized by a weakly adsorbing biopolymer or a nonionic surfactant. Journal of Colloid and Interface Science. 247, 167-176, 2002.

CLOUD, R. W., MARSH, S. C., RAMSEY, B. L., OULTZ, R. A., POINDEXTER, M. K. Salt Spheres – Inorganic Structures Isolated from Petroleum-Based Emulsions. Energy and Fuels. 21, 1350-1357, 2007.

CORTINAS, F. A. Workshop de Lições Aprendidas no Processamento do Petróleo de Parque das Baleias. 2012.

CZARNECKI, J. Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2. Energy and Fuels. 23, 1253-1257, 2009.

DRUMMOND, C., ISRAELACHVILI, J. Fundamental Studies of Crude Oil-Surface Water Interactions and its Relationship to Reservoir Wettability. Journal of Petroleum Science and Engineering. 45, 61-81, 2004.

DUDÁSOVÁ, D., SIMON, S., HEMMINGSEN, P. V., SJOBLOM, J. Study of Asphaltenes Adsorption onto Different Minerals and Clays Part 1. Experimental Adsorption with UV depletion Detection. Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects. 317, 1-9, 2008.

DUDÁSOVÁ, D., FLATEN, G. R., SJOBLOM, J., OYE, G. Study of Asphaltenes Adsorption onto Different Minerals and Clays Part 2. Particle Characterization and Suspension Stability. Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects. 335, 61-72, 2009.

DUKHIN, A. S., PHILIP, J. G. “Ultrasound for characterizing colloids”. Elsevier. 2002

DUKHIN, A. S., GOETZ, P. J., WINES, T. H., SOMASUNDARAN. Acoustic and electroacoustic spectroscopy. Colloids and Surfaces A.: Physicochemical and Engineering Aspects. 173, 127-158, 2000.

ESE, M. H., KILPATRICK, P. K. Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and Their Salts: Model Compounds, Role of pH, and Soap: Acid Ratio. Journal of Dispersion Science and Technology. 25, 3, 253-261, 2004.

ESE, M. H., SELSBAK, C. M., HANNISDAL, A., SJOBLOM, J. Emulsions Stabilized by Indigenous Reservoir Particles: Influence of Chemical Additive. Journal of Dispersion Science and Technology. 36, 145-154, 2005.

EVDOKIMOV, I. N., ELISEEV, N. Y., AKHMETOV, B. R. Initial Stages of Asphaltene Aggregation in Dilute Crude Oil Solutions: Study of Viscosity and NMR relaxation. Fuel. 82, 817-823, 2003.

EVDOKIMOV, I. N., ELISEEV, N. Y., AKHMETOV, B. R. Asphaltene Dispersions in Dilute Oil Solutions. Fuel. 85, 1465-1472.

FINGAS, M., FIELDHOUSE, B. Studies on Crude Oil and Petroleum Product Emulsions: Water Resolution and Rheology. Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects. 333, 67-81, 2009.

FISCHER, D., SAHRE, K., ABDELRHIM, M., VOIT, B., SADHU, V. B., PIONTECK, J., KOMBER, H., HATSCHENREUTER, J. Process monitoring of polymers by in-line ATR-IR, NIR and Raman spectroscopy and ultrasonic measurements. Compres Rendus Chimie. 1416-1424, 2006.

FRIBERG, S. E. Some Emulsion Features. Journal of Dispersion Science and Technology. 28, 1299-1308, 2007.

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

GALLUP, D. L., CURIALE, J. A., SMITH, P. C. Characterization of Sodium Emulsion Soaps Formed from Production Fluids of Kutei Basin, Indonesia. Energy and Fuels. 21, 1741-1759, 2007.

GAWRYS, K. L., KILPATRICK, P. K. Asphaltenic Aggregates are Polydisperse Oblate Cylinders. Journal of Colloid and Interface Science. 288, 325-334, 2005.

GONCALVES, S., CASTILLO, J., FERNÁNDEZ, A., HUNG, J. Absorbance and Fluorescence Spectroscopy on the Aggregation Behavior of Asphaltene-Toluene Solutions. Fuel. 83, 1823-1828, 2004.

GOODENOUGH, T. I. J., RAJENDRAM, V. S., MEYER, S., PRÊTRE, D. Detection and quantification of insoluble particles by ultrasound spectroscopy. Ultrasonics. 43, 231-235, 2005.

GRAHAN, B. F., MAY, E. F., TRENGOVE, R. D. Emulsion Inhibiting Components in Crude Oil. Energy and Fuels. 22, 1093-1099, 2008.

GRUTTERS, M., DIJK, M. V., DUBEY, S., ADAMSKI, R., GELIN, F., CORNELISSE, P. Asphaltene Induced W/O Emulsion: False or True ? Journal of Dispersion Science and Technology. 28, 357-360, 2007.

GU, G., ZHANG, L., WU, X. A., XU, Z., MASLIYAH, J. H. Isolation and Characterization of Interfacial Materials in Bitumen Emulsions. Energy and Fuels. 20, 673-681, 2006.

HANNISDAL, A., ESE, M. H., HEMMINGSEN, P. V., SJOBLOM, J. Particle-Stabilized Emulsions: Effect of Heavy Crude Oil Components Pre-Adsorbed onto Stabilizing Solids. Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects. 276, 45-58, 2006.

HEADLEY, J. V., PERU, K. M., BARROW, M. P., DERRICK, P. J. The Characterization of Naphthenic Acids from Athabasca Oil Sands Using Electrospray Ionization: The Significant Influence of Solvents. Analytical Chemistry. 79, 6222-6229, 2007.

HIBBERD, D., HOLMES, A., GARROOD, M., TRAVIS, A. F., ROBINS, M., CHALLIS, R. Ultrasonic monitoring of oil-in-water emulsions undergoing depletion flocculation. Journal of Colloid and Interface Science. 193, 77-87, 1997.

HICKEY, S., LAWRANCE, M. J., HAGAN, S. A., BUCKIN, V. Analysis of the phase diagram and microstrucutral transitions in phospholipid microemulsion systems using high-resolution ultrasonic spectroscopy. Langmuir. 22, 5575-5583, 2006.

HIGUTI, R.T., ADAMOWSKI, J.C., Ultrasonic densitometer using a multiple reflection technique. IEEE Trans. Ultras., Ferroelec., Freq. Contr., 49, 9, 1260-1268, 2002.

HUNTER, T. N., PUGH, R. J., FRANKS, G. V., JAMESON, G. J. The Role of Particles in Stabilizing Foams and Emulsions. Advances in Colloid and Interface Science. 137, 57-81, 2008.

JADA, A., DEBIH, H., KHODJA, M. Montmorolillonite Surface Properties Modifications by Asphaltenes Adsorption. Journal of Petroleum Science and Engineering. 52, 305-316, 2006.

JIANG, T., HIRASAKI, G. J., MILLER, C. A., MORAN, K. Using Silicate and pH Control for Removal of the Rag Layer Containing Clay Solids Formed during Demulsification. Energy and Fuels. 22, 4158-4164, 2008.

KLOET, J. V., SCHRAMM, L. L., SHELFANTOOK, B. Application of the hydrophilic-Lipophilic Balance Concept to the Classification of Demulsifier and Bituminous Froth and its Components. Fuel Processing Technology. 75, 9-26, 2002.

KOKAL, S., AL-DOKHI, M. Case Studies of Emulsion Behavior at Reservoir Conditions. Society of Petroleum Engineers. SPE 105534, p. 312-317, 2008.

KOKAL, S., JURAID, J. A. Quantification of Various Factors Affecting Emulsion Stability: Watercut, Temperature, Asphaltene Content, Demulsifier Dosage and Mixing Different Crudes. Society of Petroleum Engineers. SPE 56641, 1-9, 1999.

KOKAL, S., WINGROVE, M. Emulsion Separation Index: From Laboratory to Field Case Studies. Society of Petroleum Engineers. SPE 63165, 1-12, 2000.

KOWALEWSKI, E., HOLT, T., TORSAETER, O. Wettability Alterations Due to an Oil Soluble Additive. Journal of Petroleum Science and Engineering. 33, 19-28, 2002.

LANGEVIN, D., POTEAU, S., HÉNAUT, I., ARGILLIER, J.F. Crude oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation. Oil and Gas Science and Technology – Rev. IFP. 59, 511-521, 2004.

LEHMANN, M., FIROUZKOUHI, F., A New Chemical Treatment to Inhibit Iron Sulfide Deposition. Society of Petroleum Engineers. SPE 114065, 1-31, 2008.

LI, M., WILKINSON, D., PATCHIGOLLA, K., MOUGIN, P., ROBERTS, K. J., TWEEDIE, R. On-line crystalization process parameter measurements using ultrasonic attenuation spectroscopy. Crystal Growth & Design. 4, 955-963, 2004.

LIU, L., EADINGTON, P., COGHLAN, D. Fluorescence Evidence of Polar Hydrocarbon Interaction on Mineral Surfaces and Application to Alteration of Reservoir Wettability. Journal of Petroleum Science and Engineering. 39, 275-285, 2003.

LIU, J., VERESPEJ, E., CORREDIG, M., ALEXANDER, M. Investigation of interactions between two different polysaccharides with sodium caseinate-stabilized emulsions using complementary spectroscopic techniques: Diffusing wave and ultrasonic spectroscopy. Food Hydrocolloids. 22, 47-55, 2008.

LYNNWORTH, L. C., LIU, Y. Ultrasonic flowmeters: Half-century progress report, 1955-2005. Ultrasonics**.** 44, 1371-1378, 2001.

LONG, Y., DABROS, T., HAMZA, H. Structure of Water/Solids/Asphaltenes Aggregates and Effect of Mixing Temperature on Settling Rate in Solvent-Diluted Bitumen. Fuel. 83, 823-832, 2004.

LONG, Y., DABROS, T., HAMZA, H. Stability and Settling Characteristics of Solvent-Diluted Bitumen Emulsions. Fuel. 81, 1945-1952, 2002.

MASON, T. J. “Applied Sonochemistry: the uses of power ultrasound in chemistry and processing”. Wiley-VCH. 2002

MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. The Effect of Aggregation in Model Heptane-Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions. Journal of Colloid and Interface Science. 196, 23-34, 1997.

MAGUAL, A., SZABO, G. H., MASLIYAH, J. H. Acoustic and Electroacoustic Spectroscopy of Water-in-Diluted-Bitumen Emulsions. Langmuir. 21, 8649-8657, 2005.

MARTINI, S. “Sonocrystalization of fats” Springer. 2013

MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Oil Emulsions. Journal of Colloid and Interface Science. 189, 242-253, 1997.

MCCLEMENTS, D. J., FAIRLEY, P. Ultrasonic pulse echo reflectometer. Ultrasonics. 29, 58-62, 1991.

MCCLEMENTS, D. J., POVEY, M. J. W. Ultrasonic analysis of edible fats and oils. Ultrasonics. 30, 383-388, 1992.

MCCLEMENTS, D. J. Ultrasonic measurements in particle size analysis. Encyclopedia of Analytical Chemistry – Particle Size Analysis. John Wiley & Sons Ltd. 1-8, 2000.

MCLEAN, J. D., KILPATRICK, P. K. Effects of Petroleum Resins on Asphaltene Aggregation and Water-in-Oil Emulsions Formation. Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects. 220, 9-27, 2003.

MEHL, A. Estudo do equilíbrio de fases de hidrocarbonetos e CO_2 supercrítico. 2009. 210 f. Tese (Doutorado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2009.

MESSINA, P. V., PIERONI, O., VERDINELLI, V., SCHULTZ, P. C. Regarding the Effect that Different Twin-Tailed Surfactant Have on a Solid Stabilized Petroleum Emulsion. Colloid Polymer Science. 286, 191-199, 2008.

MORAN, K., CZARNECKI, J. Competitive Adsorption of Sodium Naphthenates and Naturally Occurring Species at Water-in-Crude Oil Emulsion Droplet Surfaces. Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects. 292, 87-98, 2007.

MULLINS, O. C., BETANCOURT, S. S., CRIBBS, M. E., DUBOST, F. X., CREEK, J. L., ANDREWS, A. B., VENKATARAMANAN, L. The Colloidal Structure of Crude Oil and the Structure of Oil Reservoirs. Energy and Fuels. 21, 2785-2794, 2007.

NOUR, A. H., SULIMAN, A., HADOW, M. M. Stabilization Mechanisms of Water-in-Crude Oil Emulsions. Journal of Applied Sciences. 8, 1571-1575, 2008.

OLIVEIRA, A. G. Caracterização da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição. 2010. 125 f. Dissertação

(Mestrado em Engenharia Mecânica) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá. 2010.

PAN, C., FENG, J., TIAN, Y., YU, L., LUO, X., SHENG, G., FU, J. Interaction of Oil Components and Clay Minerals in Reservoir Sandstones. Organic Geochemistry. 36, 633-654, 2005.

PEREIRA, F. R. “Desenvolvimento de programas e métodos de interfaceamento para coleta de sinais ultrassônicos”. Rio de Janeiro: CEPUERJ. 2013; Relatório 039.

PEREIRA, J. C., LÓPEZ, I., SALAS, R., SILVA, F., FERNÁNDEZ, C., URBINA, C., LÓPEZ, J.C. Resins: The Molecules Responsible for the Stability/Instability Phenomena of Asphaltenes. Energy and Fuels. 21, 1317-1321, 2007.

PETERS, F., PETIT, L. A broad band spectroscopy method for ultrasound wave velocity and attenuation measurement in dispersive media. Ultrasonics. 41, 357-363, 2003.

POINDEXTER, M. K., CHUAI, S., MARBLE, R. A., MARSH, S. C. Solid content Dominates Emulsion Stability Predictions. Energy and Fuels. 19, 1346-1352, 2005.

POTEAU, S., ARGILLIER, J. F., LANGEVIN, D., PINCET, F., PEREZ, E. Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil-Water Interface. Energy and Fuels. 19, 1337-1341, 2005.

POVEY, M. J. W. “Ultrasonic techniques for fluids characterization” Academic Press, New York, 1997.

PRIEGO CAPOTE, F., CASTRO M. D. L. Analytical uses of ultrasound II. Detectors and detection techniques. Trends in Analytical Chemistry. 23, 829-838, 2004.

PRIEGO CAPOTE, F., CASTRO M. D. L. “Analytical applications of ultrasound” Elsevier, Netherlands, 2007.

RICHTER, A., BABICK, F., STINTZ, M. Polydisperse particle size characterization by ultrasonic attenuation spectroscopy in the micrometer range. Ultrasonics. 44, 483-490, 2006.

RONDON, M., BOURIAT, P., LACHAISE, J., SALAGER, J. L. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. Energy and Fuels. 20, 1600-1604, 2006.

SCHABRON, J. F., ROVANO Jr., J. F., PAULI, A. T., BEAMER, A. Initial studies using ultrasonic spectroscopy for monitoring changes in residua with pyrolysis. Fuel. 85, 2093–2105, 2006.

SJÖBLOM, J. “Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology”. Marcel Dekker, New York, 2001.

SJÖBLOM J., JOHNSEN E. E., WESTVIK, A., ASKE, N., AUFLEM, I. H., BRANDAL, O., HAVRE, T. E., SAETHER, O., KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. Advances in Colloid and Interface Science. 100-102, 399-473, 2003.

SNYDER, L. R. Classification of the solvent properties of common liquids. Journal of Chromatography. 92, 223-230, 1974.

SOUZA, I. A. G. A., PETRI, D. F. S., NETO, J. C. Q. Adsorção competitiva de inibidores de corrosão usado em poços de perfuração de petróleo sobre aço, esmectita e arenito. Química Nova. 32, 2009, 120-124.

STARK, J. L., ASOMANING, S. Synergies between asphaltene stabilizers and demulsifying agents giving improved demulsification of asphaltene-stabilized emulsions. Energy and Fuels. 19, 1342-1345, 2005.

SULLIVAN, A. P., KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability. Industrial Engineering Chemical Research. 41, 3389-3804, 2002.

SZTUKOWSKI, D. M., JAFARI, M., ALBOUDWAREJ, H., YARRANTON, H. W. Asphaltene Self-Association and Water-in-Hydrocarbon Emulsions. Journal of Colloid and Interface Science. 265, 179-186, 2003.

SZTUKOWSKI, D. M., YARRANTON, H. W. Oilfield Solids and Water-in-Oil Stability. Journal of Colloid and Interface Science. 285, 821-833, 2005.

TEIXEIRA, M. A. G., GONÇALVES, M. L. A. The combination of thermal analysis and supercritical extraction as a tool for characterization of mixed deposits and sludges. Journal of Petroleum Science and Engineering. 32, 249-255, 2001.

TEIXEIRA, M. A. G. Informação Pessoal. 2008

TRIPATHI, I., MOHANTY, K. K. Instability Due to Wettability Alteration in Displacements Through Porous Media. Chemical Engineering Science. 63, 5366-5374, 2008.

TURNER, M. S., SMITH, P. C. Controls on Soap Scale Formation, Including Naphthenate Soaps – Drivers and Mitigation. Society of Petroleum Engineers. SPE 94339, 1-14, 2005.

VARADARAJ, R., BRONS, C. Molecular Origins of Heavy Oil Interfacial Activity Part 1: Fundamental Interfacial Properties of Asphaltenes Derived from Heavy Crude Oils and Their Correlation to Chemical Composition. Energy and Fuels. 21, 195-198, 2007. (a)

VARADARAJ, R., BRONS, C. Molecular Origins of Heavy Oil Interfacial Activity Part 2: Fundamental Interfacial Properties of Model Naphthenic Acids and Naphthenic Acids Separated from Heavy Crude Oils. Energy and Fuels. 21, 199-204, 2007. (b)

VARADARAJ, R., BRONS, C. Molecular Origins of Heavy Oil Interfacial Activity Part 3: Characterization of the Complex Fluid Rag Layer Formed at Crude Oil-Water Interfaces. Energy and Fuels. 21, 1617-1621, 2007. (c)

VRALSTAD, T., FOSSEN, M, SJOBLOM, J., RANDHOL, P. Influence of Interfacial Tension on Seeded Calcium Carbonate Scale Precipitation: Effect of Adsorbed Asphaltenes. Journal of Dispersion Science and Technology. 29, 440-446, 2008.

VU, T. D., JHA, R., WU, S. Y., TANNANT, D. D., MASLIYAH, J. H., XU, Z. Wettability Determination of Solids Isolated from Oil Sands. Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects. 337, 80-90, 2009.

XIA, L., LI, S., CAO, G. Stability and Demulsification of Emulsions Stabilized by Asphaltenes or Resins. Journal of Colloid and Interface Science. 271, 504-506, 2004.

XU, X. A. Selective Creaming: A Novel Technique to isolate Interfacial Organics and Mineral Solids from Water-in-Oil Emulsions. Energy and Fuels. 22, 2346-2352, 2008.

YAN, N., GRAY, M. R., MASLIYAH, J. H. On Water-in-Oil Emulsions Stabilized by Fine Solids. Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects. 193, 97-107, 2001.

YAN, N., MASLIYAH, J. H. Desemulsification of Solids-Stabilized Oil-in-Water Emulsions. Colloids and Surfaces A. Physicochemical Engineering Aspects. 117, 15-25, 1998.

YAN, N., KURBIS, C., MASLIYAH, J. H. Continuous Desemulsification of Solids-Stabilized Oil-in-Water Emulsions by the Addition of Fresh Oil. Industrial Engineering Chemical Research. 36, 2634-2640, 1997.

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

YANG, X., CZARNECKI, J. Tracing Sodium Naphthenate in Asphaltenes Precipitated from Athabasca Bitumen. Energy and Fuels. 19, 2455-2459, 2005.

YEN, T. F. “Structure and Dynamics of Asphaltenes” Springer, New York. 1-20, 1998.

WHITBY, C. P., FORNASIERO, D., RALSON, J. Effect of Oil Soluble Surfactant in Emulsions Stabilised by Clay Particles. Journal of Colloid and Interface Science. 323, 410-419, 2008.

ZAHABI, A.; GRAY, M. R.; CZARNECKI, J.; DABROS, T. Flocculation of silica particles from a model oil solution. Effect of adsorbed asphaltenes. Energy and Fuels. 24, 3616-3623, 2010.

Anexo 1 – Analises realizadas em amostras adicionais de petróleo.

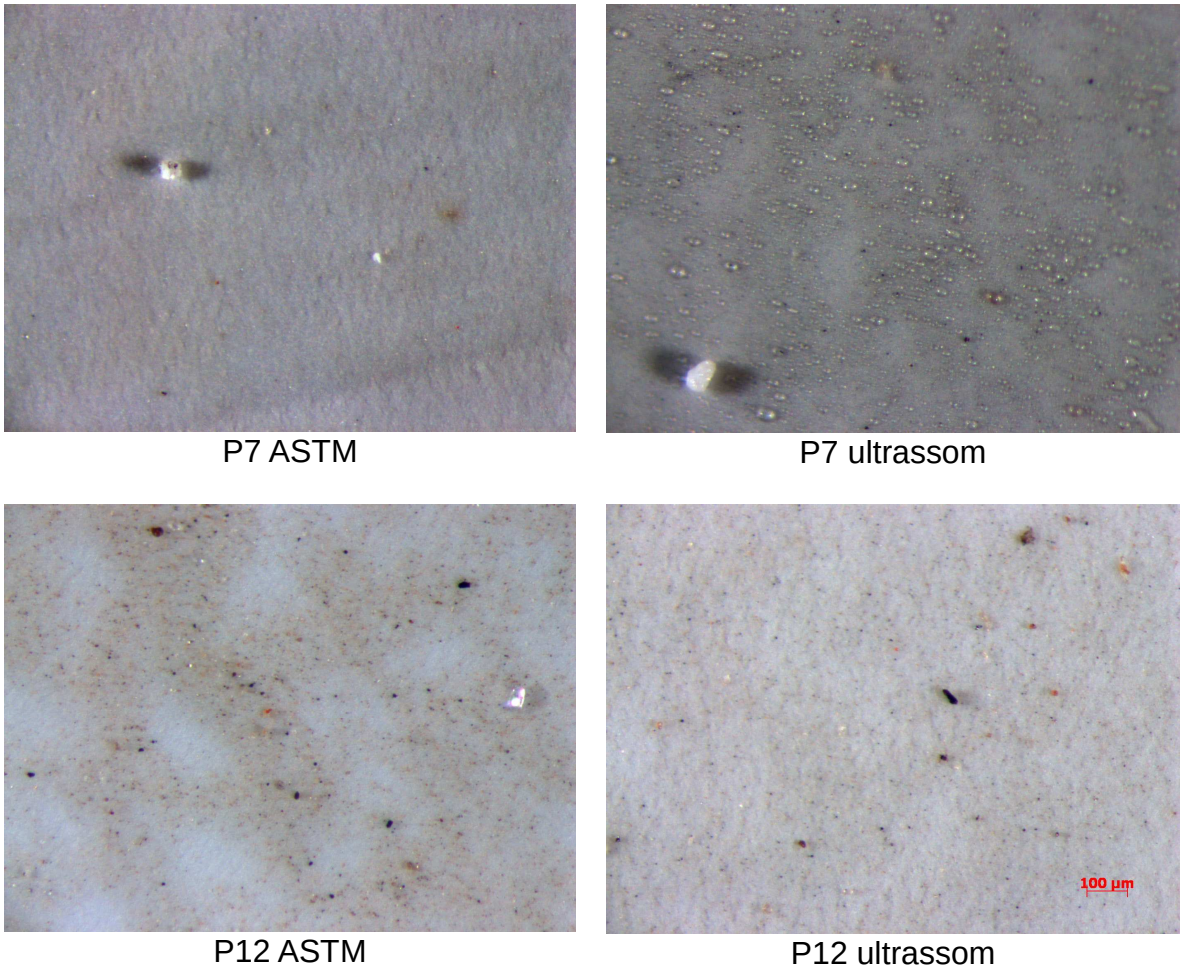
Tendo em vista as diferenças obtidas nos procedimentos via ASTM e ultrassom, foram realizados ambos os procedimentos para uma série de petróleos (diferentes dos analisados anteriormente). Os resultados estão apresentados na Tabela A1.1 seguir.

Tabela A1.1: Resultados obtidos para filtração dos demais petróleos via procedimento ASTM e ultrassom.

Petróleo	**Teor de Sólidos (Ultrassom)**	**Teor de Sólidos (ASTM)**
P7	0,04 %	0,01 %
P8	0,07 %	0,03 %
P9	0,07 %	0,03 %
P10	0,04 %	0,03 %
P11	0,10 %	0,03 %
P12	0,03 %	0,05 %
P13	0,02 %	0,03 %
P14	0,02 %	0,02 %
P15	0,10 %	0,06 %
P16	0,04%	0,06%

Os dados obtidos na Tabela A1.1 indicam uma tendência do procedimento via ultrassom em resultar em um teor de sólidos maior se comparado à metodologia ASTM. No entanto, da mesma forma como comentado anteriormente, tal diferença pode ser devida a repetibilidade do próprio método. Uma segunda possibilidade estaria relacionada ao efeito do ultrassom na desestabilização de emulsões. As gotículas de água coalesceriam, ficando maiores e seriam retidas pelo filtro (que

possui caráter hidrofóbico). A evaporação destas gotas resultaria em resíduo (sais solúveis), aumentando a massa obtida. Algumas membranas foram selecionadas para avaliação mais detalhada, conforme Figuras A1.1 e A1.2.



P7 ASTM P7 ultrassom

P12 ASTM P12 ultrassom

Figura A1.1: Imagens obtidas para as membranas oriundas das amostras de petróleo P7 e P12 filtradas utilizando metodologia via ASTM e ultrassom.

Em um dos casos, o teor de sólidos observado foi baixo, da ordem de 0,01 % em massa, não sendo observada a presença significante de partículas sólidas na membrana obtida (Amostra P7 – procedimento ASTM – Figura A1.1). No entanto, na maior parte das membranas obtidas em ambos os procedimentos com teor de sólidos acima de 0,03 %, foram observados gotículas de água. Nestes casos, devido à absorção de água dos sais presentes na membrana (provavelmente cloreto de sódio), são observadas gotículas de água espalhadas na membrana, como podemos

ver em um exemplo, também na Figura A1.1 (apenas nas membranas referentes às filtrações das amostras P7). Isto pode explicar a diferença significativa verificada em alguns casos entre os resultados oriundos do procedimento ASTM e ultrassom.

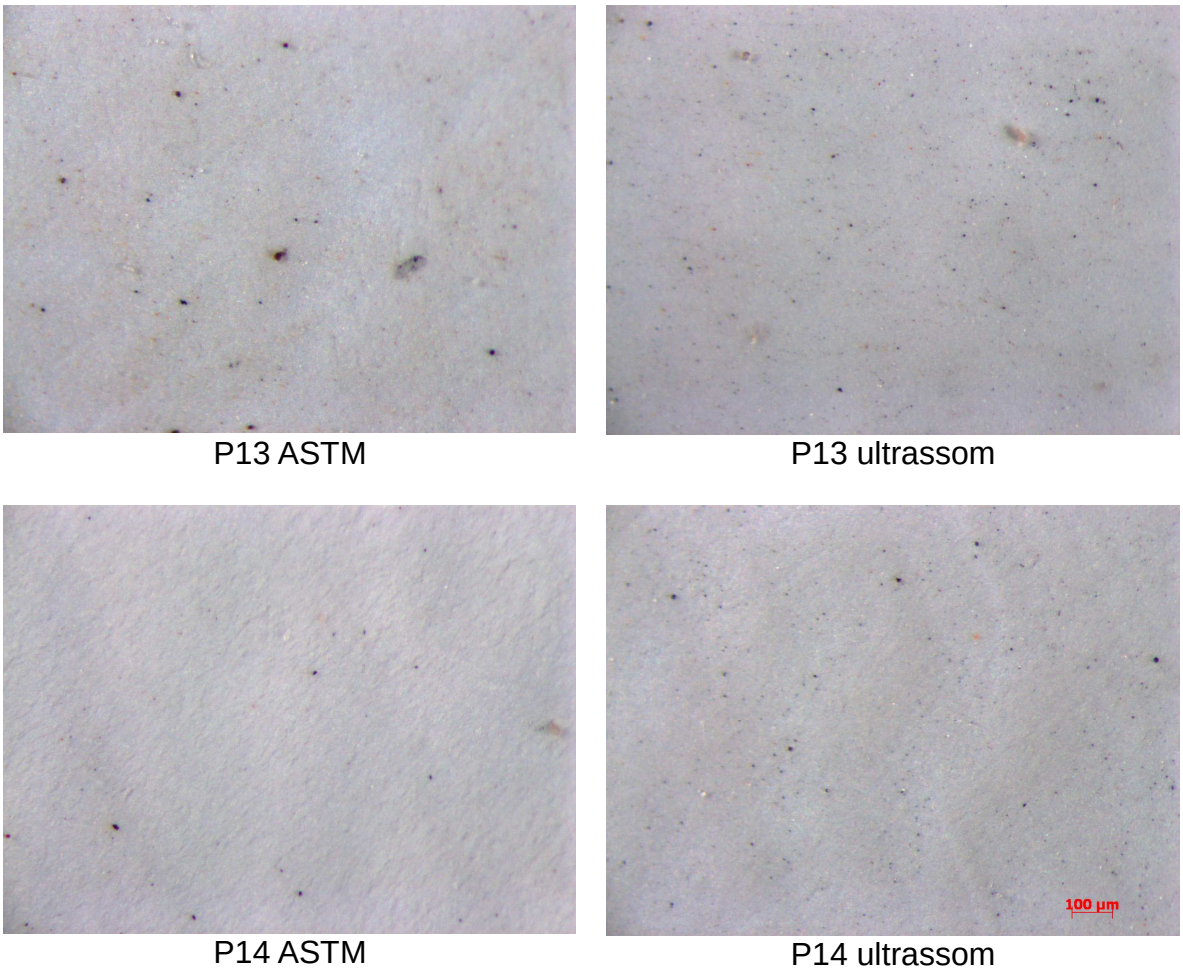
Ainda, a partir das observações efetuadas, é possível identificar quais amostras realmente possuem sólidos inorgânicos insolúveis, como o caso da amostra P12 (também na Figura A1.1). No caso da comparação das membranas oriundas da filtração do petróleo P12, é possível observar um efeito de agregação para o resultado do procedimento ASTM semelhante ao verificado na amostra P4, mas em uma intensidade menor.

No caso da amostra de petróleo P15, foi observada uma diferença significativa entre o teor de sólidos observado nos procedimentos via ASTM e ultrassom. A observação das membranas não resultou em nenhuma informação adicional. No entanto, a análise de EDS apresentou somente a presença de cloro e sódio, não sendo possível a obtenção de maiores informações a respeito dos sólidos presentes.

É importante salientar que um simples procedimento de extração ou lavagem das membranas com água poderia resultar na solubilização dos sais presentes e quantificação dos sólidos insolúveis (considerando que somente estes compostos são os responsáveis pela estabilização de emulsões). No entanto, tal abordagem não seria eficiente depois de realizada as filtrações, devido a pouca massa isolada em todos os casos. Uma solução mais consistente seria a lavagem da membrana logo após a filtração do solvente tolueno contendo a amostra.

Para as amostras de petróleo P13 e P14 não há diferenças significativas no teor de sólidos observados em ambas as metodologias. Porém a observação qualitativa indica informações interessantes com relação às membranas obtidas (Figuras A1.2 e A1.3).

Observando as Figuras A2.2 e A2.3 (principalmente esta última), observa-se qualitativamente que as membranas obtidas para a amostra P14 possuem uma quantidade de sólidos menor se comparadas à amostra P13. Inclusive no caso da análise de MEV da membrana obtida via ASTM não foram observados sólidos presentes, o que reforça a importância de uma análise auxiliar na avaliação dos resultados obtidos nos procedimentos de filtração.



P13 ASTM P13 ultrassom

P14 ASTM P14 ultrassom

Figura A1.2: Imagens obtidas para as membranas oriundas das amostras de petróleo P13 e P14 filtradas utilizando metodologia via ASTM e ultrassom.

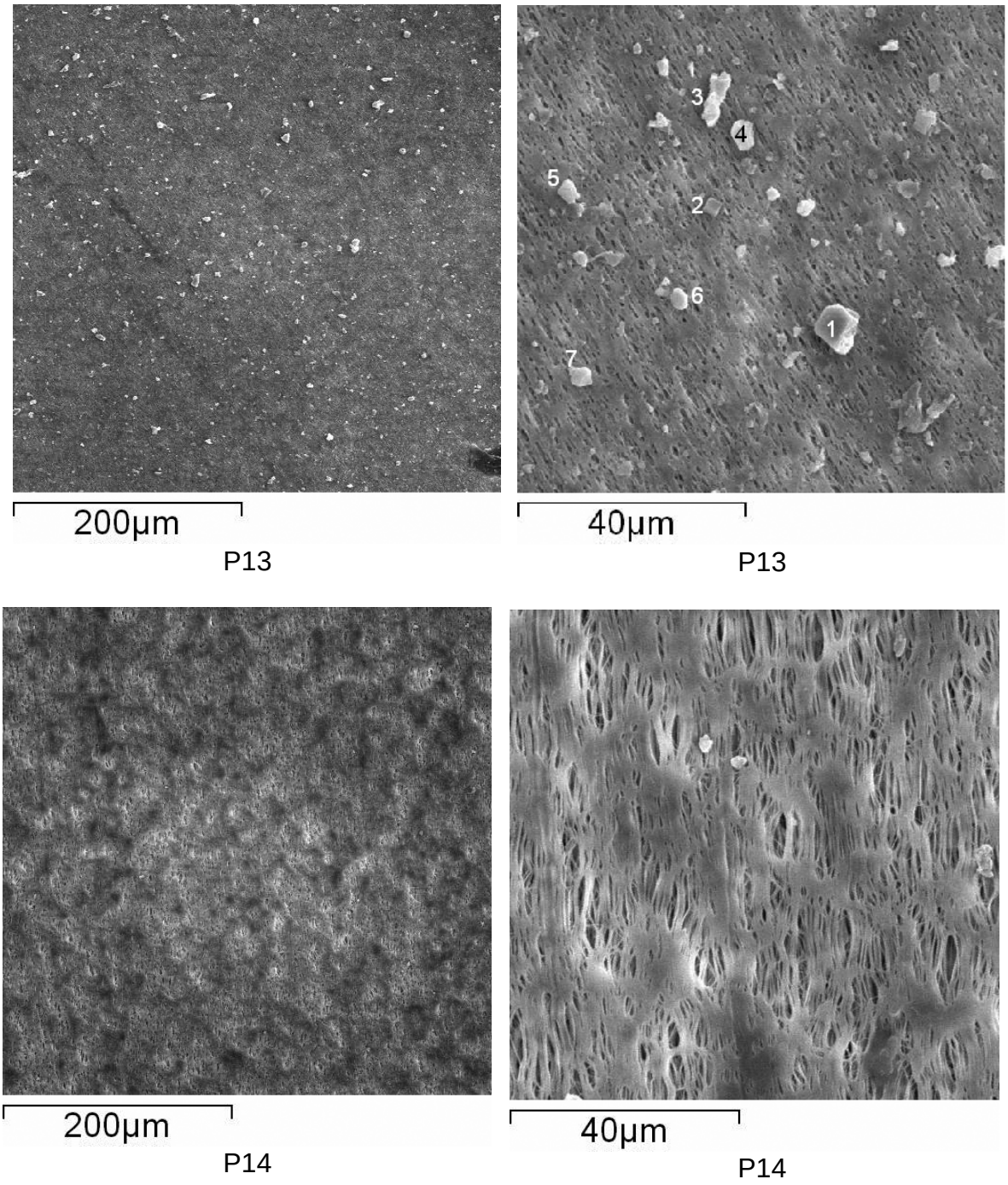


Figura A1.3: Imagens obtidas na análise de MEV das membranas oriundas das amostras de petróleo P13 e P14 filtradas utilizando metodologia via ultrassom (analise de EDS nos pontos selecionados na amostra P13 resultou na identificação dos elementos: sódio, cloro, cálcio, silício e ferro, enquanto que na amostra P14, os elementos: cálcio e enxofre).

Para o caso da amostra P16, é possível observar as membranas obtidas nos procedimentos de filtração e comparar qualitativamente as partículas retidas com uma emulsão contendo 70 % de água desta mesma amostra de petróleo observada também em esteromicroscópio (Figura A1.4). Embora a visualização da membrana sugira a presença de poucas partículas, verifica-se qualitativamente que o tamanho destas partículas é compatível com o tamanho das gotas observadas na emulsão, sugerindo que estes sólidos poderiam atuar na interface água-óleo e eventualmente contribuir para estabilização desta emulsão.

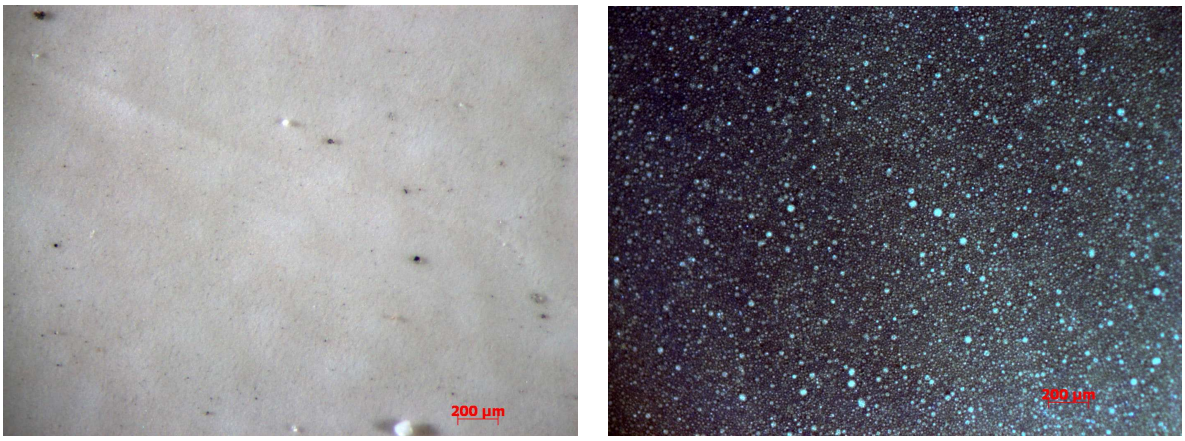


Figura A1.4: Comparação das imagens obtidas da membrana oriundas da amostra de petróleo P16 filtrada utilizando metodologia via ultrassom com uma emulsão água em óleo preparada com o mesmo petróleo.

Anexo 2: Avaliação da Estabilidade por Centrifugação

Desenvolvimento da ferramenta

Conforme comentado no capítulo referente à descrição dos métodos utilizados neste trabalho, a avaliação da estabilidade é um parâmetro relativamente subjetivo e difícil de ser avaliado. Na literatura, comumente se observa a utilização do teste de garrafa, que se baseia na adição de desemulsificante e verificação da separação de fases. Embora o teste seja funcional, temos uma dependência do desempenho do desemulsificante, que pode interagir de forma mais ou menos eficiente, a depender do HLB (balanço hidrofílico-lipofílico). Em função disto, foi desenvolvido um teste baseado na centrifugação, como forma de avaliar a separabilidade das fases e sem a adição de insumos químicos. Dessa forma, temos apenas a dependência entre separação e força centrifuga.

Para avaliação da eficiência do teste, emulsões foram sintetizadas nas mesmas condições, mas com petróleos específicos e de diferentes composições (Tabela A2.1). As amostras de emulsão (50 % água – salinidade 5 g/L) foram submetidas a diferentes velocidades de centrifugação (tempo de 1 hora e temperatura de 60 ^{o}C), conforme pode ser observado na Figura A2.1 (CARVALHO R. M. et. al 2013).

Conforme pode ser visualizado na Figura A2.1, a partir da aplicação do procedimento descrito, foi possível atribuir uma maior estabilidade a amostra Z3, pois praticamente não há separação de água após a realização da centrifugação. As amostras Z2, Z4 e Z5 podem ser consideradas como menos instáveis nas condições estudadas, devido à maior quantidade de água separada e mensurada.

As amostras Z2 e Z5 possuem um maior teor de n-parafinas, de forma que a temperatura utilizada no teste pode ser um fator determinante para a separação de fases observada. As centrifugações foram realizadas a uma temperatura de 60 ^{o}C

Tabela A2.1: Características dos petróleos utilizados para síntese de emulsões avaliadas no procedimento de separação por centrifugação.

Analíse	Petróleo				
	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5
API	29,8	28,4	26,9	27,4	26,6
TAN (mg KOH/g)	0,17	0,29	0,17	0,57	0,23
Saturados (%m/m)	51,1	56,2	47,9	50,3	51,2
Aromaticos (%m/m)	30,9	25,7	31,5	28,2	24,2
Resinas (%m/m)	16,6	17,1	18,4	20,6	23,1
Asfaltenos (%m/m)	1,4	1,0	2,2	0,9	1,5
Relação Resinas/Asfaltenos	11,9	17,1	8,4	22,9	15,4
% de n-parafinas	7,1	15,4	8,1	5,6	10,8
Temperatura Inicial de Precipitação de Parafinas	26,8	41,1	39,8	12,2	46,1

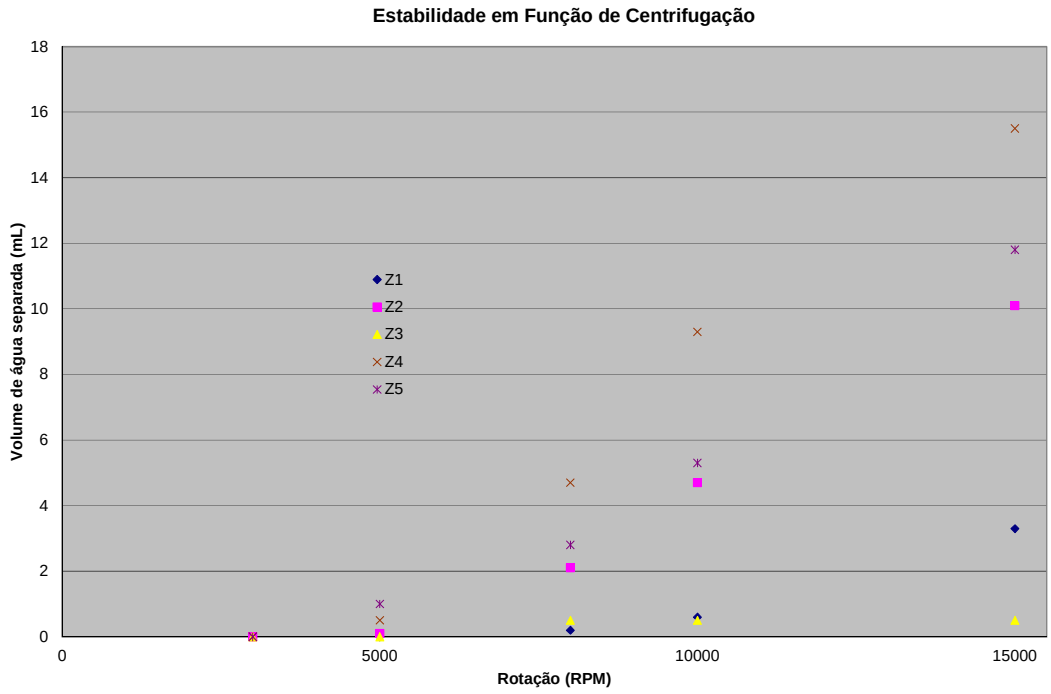


Figura A2.1: Volume de água separada em função da velocidade de centrifugação para as emulsões preparadas com petróleos descritos na Tabela A2.1.

A amostra Z4 apresenta uma maior relação entre resinas/asfaltenos enquanto as amostras Z1 e Z3 são as que possuem a menor relação, sugerindo a possibilidade de que esta seja uma possível explicação (CARVALHO, R. M. et. al. 2013). A relação entre resinas/asfaltenos já foi estudada anteriormente, sendo que, em alguns casos é relevante para estabilidade observada em alguns sistemas. Uma maior quantidade de resinas torna os asfaltenos mais estáveis e com maior afinidade ao óleo, enquanto que uma menor quantidade facilita a migração destas espécies à interface, tornando-as capazes de atuar neste meio (MCLEAN e KILPATRICK 1997, YANG et. al. 2007).

Embora, conforme descrito anteriormente, muito seja comentado a respeito da relação de resinas e asfaltenos em petróleos, não há relatos na literatura a respeito de estudo especifico em emulsões, mais especificamente na interface água-óleo. Isto ocorre devido à dificuldade de acesso a interfaces e analises especificas nas próprias emulsões, considerando a alta viscosidade observada.

Considerando tal limitação, a partir dos experimentos de centrifugação citados acima, foi possível a separação da interface água-óleo (no procedimento descrito, tem-se após a centrifugação a separação de três camadas, sendo: óleo superior, água inferior e emulsão não resolvida, sendo esta denominada como interface água-óleo). As interfaces obtidas para as emulsões Z4 e Z5 foram selecionadas, pois possuem características bastante similares entre si. A única diferença é a relação resinas/asfaltenos, que poderia explicar eventualmente a diferença de estabilidade observada entre elas. As interfaces foram submetidas ao mesmo procedimento de caracterização descrito na parte de descrição dos métodos. Os resultados estão descritos na Tabela A2.2.

A partir das análises das emulsões descritas, verifica-se que o teor da fração solúvel em tolueno é basicamente o mesmo para ambas. Isto sugere que não é possível atribuir a diferença da estabilidade ao teor de asfaltenos presente na interface. Também não é possível atribuir este comportamento a relação resinas/asfaltenos. Teoricamente a maior parte das resinas estariam presentes na fração solúvel em hexano, de forma que ao calcular a razão entre as frações (hexano e tolueno), não se observa diferenças quando comparamos ambas as emulsões. Estes resultados indicam que, embora tais espécies estejam presentes na interface (caso contrário não seriam observadas) não são as responsáveis pela maior estabilidade de um dado sistema. Outras características devem ser

consideradas no estudo. Uma delas é o teor de n-parafinas, que pode influenciar na facilidade de separação de um dado sistema. Neste caso, temos um maior teor de n-parafinas para amostra Z5, sendo uma possível explicação para maior estabilidade atribuída a esta emulsão (dificuldade de separação devido a maior viscosidade resultante pela presença de parafinas, e, que com a temperatura resulta na diminuição da viscosidade da emulsão).

Tabela A2.2: Resultados obtidos no procedimento de fracionamento das interfaces água-óleo obtidas a partir da centrifugação das emulsões Z4 e Z5.

Fração solúvel	**Rendimento**	
	4	**5**
Hexano	22,7 %	15,2 %
Tolueno	1,1 %	0,8 %
Relação entre rendimentos Hexano/Tolueno	21	19

Adaptação e aplicação do critério desenvolvimento para avaliação de estabilidade.

Para as emulsões avaliadas por espectroscopia acústica, foi observado que nas condições citadas anteriormente (1 hora, 60 ^{o}C), a separação era facilmente obtida para as velocidade de 15.000 RPM, de forma que não haveria condições de se avaliar a estabilidade na ausência/presença de sólidos, pois em todos os casos as emulsões poderiam ser consideradas como instáveis.

Dessa forma, os testes foram realizados em uma única condição, mais branda de forma que fosse possível avaliar a separação parcial de água e comparar com os demais resultados. Foram definidas as condições como sendo: 8000 RPM, 15 minutos a 25 ^{o}C. Os resultados obtidos para todas as amostras de emulsão estão descritos nas próximas páginas (as emulsões obtidas utilizando os sólidos da amostra F não foram consideradas devido à separação de fases observada ao longo da medição por ultrassom e também visualmente). Nos procedimentos realizados

também foi considerada a quantidade de resíduo com comportamento sólido, obtido ao final da centrifugação. Este resíduo se caracteriza como uma emulsão estável, sendo que, considerando os casos de formação de borra, seria a parcela da emulsão não resolvida que eventualmente decantaria em equipamentos e tanques e resultaria na formação de borras.