

## ESTUDO DO EFEITO DA ÁGUA EM EMULSÕES DE PETRÓLEO

Patrícia Hiromi Iida (Universidade Federal do Paraná - UFPR), Agnes de Paula Scheer<sup>1</sup> (UFPR), Regina Weinschutz (UFPR), Bruno Mendes dos Santos (UFPR)

<sup>1</sup> Av. Cel. Francisco H. dos Santos, 210 Centro Politécnico – Usinas Piloto B – Sala PP-07  
CEP 81531-970 Curitiba-PR (41) 3361-4489 agnesps@ufpr.br

As emulsões podem ser encontradas em quase todas as etapas de extração e produção do petróleo. A presença e a natureza da emulsão podem determinar o sucesso tanto econômico quanto técnico do processo em análise. A formação de emulsões de água em óleo, com alto índice de água, que tendem a ser estáveis e difíceis de serem “quebradas” é um dos principais problemas na recuperação e limpeza de um derramamento de petróleo no oceano. Elas também estão presentes durante a produção do petróleo, pois a água é bombeada juntamente com o óleo dos poços de petróleo. Na etapa de refino, o petróleo precisa ser dessalgado e para isso é adicionada água a fim de retirar os sais dissolvidos e freqüentemente este procedimento resulta em uma emulsão. Portanto, o objetivo deste trabalho é o estudo da formação de emulsões de petróleo na água salgada. Foram utilizadas para este estudo duas amostras de petróleo (Petróleo 1 e Petróleo 2). As emulsões obtidas foram comparadas em relação ao seu comportamento reológico e densidade e as variáveis estudadas foram: quantidade de água nas emulsões formadas com os petróleos, a concentração de sais e presença de tensoativos na fase aquosa. As emulsões dos diferentes petróleos se comportaram de maneira distinta em relação à presença de sais dissolvidos e do tensoativo. As emulsões formadas com Petróleo 1 são instáveis, ao passo que as formadas com Petróleo 2 são estáveis. A densidade se mostrou um parâmetro interessante a ser considerado na avaliação das emulsões formadas. Foi observado um comportamento reológico newtoniano para as emulsões de baixa concentração de água e um comportamento pseudo-plástico para emulsões de concentrações maiores de água.

*Emulsão A/O, água do mar, reologia, densidade*

### 1. INTRODUÇÃO

Uma emulsão é formada quando um líquido se dispersa em outro em forma de gotículas, sendo eles imiscíveis entre si (Schramm, 1992). Isto só é possível na presença de um agente emulsificante e de energia (mecânica ou não) suficiente para que ocorra a dispersão.

Na indústria petrolífera a emulsão está presente desde a perfuração do poço (fluido de perfuração) até a distribuição de seus derivados, podendo ser tanto um problema quanto uma solução. Toda esta vasta ocorrência deve-se à natureza oleosa do petróleo e também à sua composição (estimada em mais de 500 compostos). Alguns compostos podem formar filmes na interface óleo-água estabilizando as emulsões. Por consequência da existência de vários tipos de petróleo, a tendência de formar emulsões varia a cada tipo (Schramm, 1992). Isto dificulta em muito o trabalho de projetistas e engenheiros, pois a predição de seu comportamento nem sempre é acertada.

Atualmente há uma demanda de estudos sobre emulsões principalmente pela descoberta de novas reservas de petróleo pesado, que contém uma maior quantidade de asfaltenos e formam emulsões com mais facilidade. Estima-se que 40% da reserva brasileira de petróleo seja de petróleo pesado (Trevisan *et al.*, 2006).

Um problema mais grave relacionado às emulsões de petróleo é a poluição das águas por óleo. Estima-se que a contaminação das águas por petróleo e seus derivados seja de 3,2 milhões de toneladas por ano, das quais 92% são diretamente relacionadas às atividades humanas e 8% deste é devido a acidentes em tanques de armazenamento (Nicodem *et al.*, 1997). A formação de emulsões é o principal problema na recuperação e na limpeza de um derramamento. Essa dificuldade está relacionada com as propriedades da emulsão resultante: alta viscosidade e aumento de volume (Dalmazzone *et al.*, 1995).

Pretende-se com este estudo analisar a formação de emulsões de petróleo e água salgada. Será estudado o comportamento da mistura água/óleo em relação à composição do óleo, à composição da água, à quantidade de água presente na emulsão e à ação de compostos tensoativos, presentes originalmente no petróleo testado e aos intencionalmente adicionados.

### 2. REVISÃO DA LITERATURA

As emulsões podem ser classificadas em óleo em água (O/A), onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua; e água em óleo (A/O), onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua. O tipo mais comum de emulsão de petróleo é o de A/O, devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo.

## 2.1 Agentes Emulsificantes

O agente emulsificante facilita a emulsificação pela diminuição da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface entre a água e o óleo, dificultando a floculação e coalescência das gotículas (Schramm, 1992). Os agentes emulsificantes podem estar presentes tanto na água quanto no óleo. Dentre os presentes na água, destacam-se os sedimentos suspensos e particulados como as argilas. Já no petróleo estão presentes os asfaltenos, parafinas, resinas e compostos oxigenados (Lee, 1999).

Os asfaltenos são moléculas de alta massa molecular formadas por poliaromáticos condensados interconectados por enxofre, éter, cadeias alifáticas e anéis naftênicos. As extremidades dos discos são cadeias lineares (Sullivan e Kilpatrick, 2002). Vários heteroátomos também estão presentes, como o oxigênio, o nitrogênio e metais (principalmente níquel e vanádio). São insolúveis em n-alcenos e solúveis em aromáticos leves. Portanto, a razão alcenos/aromáticos em um petróleo é muito importante na determinação do tamanho das partículas de asfaltenos. Estudos demonstram que a remoção dos asfaltenos dos petróleos produz óleos que formam emulsões instáveis. No entanto não há uma correlação direta entre a quantidade de asfaltenos com a estabilidade das emulsões formadas (Lee, 1999). Os asfaltenos são responsáveis pela formação de emulsões estáveis, no entanto uma alta concentração de asfaltenos pode resultar em petróleos de alta viscosidade (>20.000 mPa.s) que não formam emulsões estáveis. Isto pode ser devido à baixa taxa de migração dos asfaltenos em óleos muito viscosos, a qual é insuficiente para estabilizar as emulsões (Fingas *et al.*, 2000). Fingas *et al.* (2000) também observaram que emulsões com menos de 3% de asfaltenos não formam emulsões estáveis.

As parafinas são alcanos de alta massa molecular. Elas não estabilizam emulsões sozinhas, pois são altamente hidrofóbicas não atuando na interface água-óleo. As resinas são estruturas semelhantes às moléculas de tensoativos típicos, com uma parte polar (hidrofílica) e outra apolar (hidrofóbica). No meio apolar do petróleo, a parte polar das resinas interage com centros polares da molécula de asfalto. Estes centros polares dos asfaltenos interagem também com outros semelhantes formando agregados de asfaltenos solvatados com resinas de tamanhos que variam de 10 a 50 Å. Alguns pesquisadores afirmam que resinas são incapazes de estabilizar uma emulsão sozinhas apesar da alta atividade superficial (Sullivan e Kilpatrick, 2002). No entanto, de acordo com Bobra *et al.* (1992), as resinas sozinhas podem atuar como agentes emulsificantes, mas juntamente com os asfaltenos o seu poder de emulsificação aumenta. Segundo Sullivan e Kilpatrick (2002) as resinas adsorvem rapidamente na interface das gotículas de água atrasando a coalescência das gotas, providenciando tempo suficiente para que os asfaltenos adsorvam e formem uma estrutura rígida que evita a coalescência das gotas por períodos bastante longos.

Os sólidos inorgânicos aumentam a estabilidade das emulsões quando asfaltenos e resinas adsorvem em sua superfície. Estes são encontrados no petróleo e alteram a molhabilidade da partícula, tornando-a mais hidrofóbica. O estado de solvatação dos asfaltenos influencia a molhabilidade da partícula, quanto mais solvatados maior o poder de modificar as partículas. Já as resinas sozinhas também modificam as partículas minerais, no entanto estas continuam com características hidrofílicas (Sullivan e Kilpatrick, 2002).

Os produtos da foto-oxidação do petróleo também atuam como agentes emulsificantes. Vários pesquisadores constataram que petróleos que não formavam emulsões estáveis passaram a formá-las após a exposição à luz. Isto se deve a formação de compostos tensoativos, tais como ácidos carboxílicos e aldeídos (Lee, 1999).

Outra classe de compostos emulsificantes é a de porfirinas metálicas. No petróleo essas porfirinas possuem quatro núcleos pirrol e um metal, geralmente níquel ou vanádio. Supõe-se que estes compostos se acomodam na interface água-óleo formando um filme que impede a coalescência das gotas (Lee, 1999).

## 2.2 Sais Dissolvidos

No processo de produção de petróleo geralmente a água, na forma emulsionada, possui elevada salinidade, causando vários problemas na produção, tais como a elevada viscosidade da emulsão (A/O) e corrosão. A composição de sais é variável, sendo os mais comumente encontrados os de sódio, magnésio e cálcio, sob a forma de cloretos e, em menor intensidade sulfatos (Oliveira, 2000).

Vários trabalhos tratam da emulsificação no derramamento de petróleo em água do mar, nos experimentos foram utilizadas águas do mar sintéticas simplificadas como no caso de Fingas *et al.* (2000), Sun e Shook (1996), que utilizaram apenas cloreto de sódio; Aomari *et al.*, (1998) utilizaram cloreto de sódio e cloreto de cálcio e Schorling *et al.* (1999), utilizaram uma salmoura contendo cloreto de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e sulfato de cálcio.

As emulsões formadas no mar são do tipo A/O e segundo Fingas *et al.* (1993) e Fingas (1995) são estáveis com conteúdo de 50% a 80% em volume de água, representando uma expansão de volume de 3 a 5 vezes do volume original. A densidade das emulsões formadas pode resultar maior que 1 g/mL e mais significativamente a viscosidade pode passar de alguns mPa.s (unidade de viscosidade) a 1000 mPa.s, um aumento típico de mil vezes.

Em seu trabalho Ghannan (2005) mostrou que uma concentração de 1% de NaCl na água utilizada para fazer a emulsão aumenta levemente a estabilidade da mesma. Já uma concentração de 5 % de NaCl melhora muito a estabilidade da emulsão formada. Ele concluiu que o aumento da força iônica pode reduzir a atração eletrostática entre as gotículas de água e que, portanto impedem a floculação e o coalescimento dessas gotículas.

### 2.3 Densidade das Emulsões

Uma relação linear entre a densidade e a quantidade de água presente nas emulsões de petróleo geralmente é utilizada para cálculos de escoamento multifásico. Entretanto, essa relação não é linear principalmente em altas concentrações de água. Evdokimov *et al.* (2005) estudaram a densidade das emulsões formadas na forma de densidade de excesso relativa (Equação 1):

$$\% \rho_R^E = \frac{\rho_{real} - \rho_{ideal}}{\rho_{ideal}} \times 100 \quad (1)$$

onde,  $\rho_{real}$  é a densidade medida da emulsão e  $\rho_{ideal}$  é calculada pela Equação (2):

$$\rho_{ideal} = \phi \cdot \rho_{\text{água}} + (1 - \phi) \cdot \rho_{\text{óleo}} \quad (2)$$

onde,  $\phi$  é a fração volumétrica de água na emulsão,  $\rho_{\text{água}}$  e  $\rho_{\text{óleo}}$  é a densidade da água e do óleo, respectivamente.

Foram observados desvios da densidade positivos e negativos, sendo que para quantidades de salmoura abaixo de 30% o desvio foi igual a zero para todas as emulsões testadas. Valores diferentes de zero foram observados em emulsões contendo 40, 50 e 60% de salmoura, com picos entre 45 e 55 %. Segundo os pesquisadores essa densidade relativa em excesso para essas quantidades de água é um indicativo das transformações que ocorrem previamente à inversão de fases. A maior densidade de excesso relativa encontrada no seu estudo foi de 2%.

### 2.4 Reologia de Emulsões

As emulsões, em baixas a moderadas concentrações da fase dispersa, apresentam um comportamento newtoniano. Para altas concentrações elas comportam-se como fluidos pseudo-plásticos. A viscosidade das emulsões depende dos seguintes fatores: viscosidade da fase contínua, fração volumétrica da fase dispersa, viscosidade da fase dispersa, tamanho médio das gotículas e distribuição do tamanho das gotículas, taxa de deformação, natureza e concentração do agente emulsificante e temperatura. Destes fatores, o mais importante é a fração volumétrica da fase dispersa, pois quando uma partícula é introduzida em um campo de escoamento, este se torna distorcido e conseqüentemente a dissipação da energia aumenta, aumentando a viscosidade do sistema. (Pal *et al.*, 1992).

### 2.5 Tensão Superficial e Interfacial

Os fenômenos de tensão superficial e interfacial são explicados pelas forças de Van der Waals. As moléculas no interior de um líquido estão, em média, sujeitas às mesmas forças de atração em todas as direções. Já as que se encontram na interface líquido-ar estão submetidas a forças de atração não-balanceadas das quais resultam em uma força em direção ao interior do líquido. Assim, as moléculas tendem a se deslocar para o interior do líquido contraindo-se espontaneamente. Isso explica a forma esférica adquirida por gotículas de líquidos (Shaw, 1970). Dessa forma pode-se definir uma tensão superficial, ou energia livre de superfície, como sendo o trabalho necessário para aumentar a superfície de uma unidade de área por um processo isotérmico e reversível. Tudo isso também é válido para a interface de dois líquidos imiscíveis. As tensões interfaciais possuem valores intermediários entre os valores de tensão superficial dos dois líquidos (Shaw, 1970). Uma baixa tensão interfacial entre dois líquidos imiscíveis facilita a formação de emulsões, pois facilita a criação e a estabilização de grandes áreas interfaciais.

## 3. METODOLOGIA

Para a realização do estudo foram feitas diferentes emulsões de água em petróleo (A/O) e estas foram analisadas quanto à densidade, comportamento reológico e tensão superficial/interfacial. Também foi adicionado um tensoativo a água para testar seu comportamento com relação à estabilidade das emulsões A/O.

### 3.1 Preparo das Amostras

Foram utilizadas 2 amostras diferentes de petróleo, designadas como P1 e P2. Estas foram gentilmente cedidas pela Refinaria Getúlio Vargas (REPAR). As propriedades dos petróleos utilizados são mostradas na Tabela 1.

Os dois tipos de água utilizadas foram a água destilada e a água do mar sintética, obtida de acordo com a norma ASTM D 1141/90, apenas com alterações no volume. Os sais contidos nesta água do mar sintética são: cloreto de sódio, cloreto de magnésio, sulfato de sódio, cloreto de cálcio, cloreto de potássio, bicarbonato de sódio, ácido bórico, cloreto de estrôncio e fluoreto de sódio, em diferentes quantidades. A densidade da água destilada é de 1,0010 g/cm<sup>3</sup> e da água do mar é de 1,0273 g/cm<sup>3</sup>, medidas no densímetro Anton-Paar DMA 35n a 20 °C.

Tabela 1. Propriedades dos petróleos.

Propriedade	P1	P2
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,8687	0,8981
Viscosidade (mPa.s)	10,40	51,05
Tensão Superficial (mN/m)	27,478	28,668
Asfaltenos (%)	1,0953	2,3253

O tensoativo testado foi um derivado nitrogenado do azeite de oliva. Ele foi adicionado na água em uma concentração de 1%. Em seguida foram geradas emulsões com 50% de fase aquosa e 50% de fase oléica.

As emulsões foram preparadas adicionando a água e petróleo cru em um erlenmeyer de 50 mL, em proporções volumétricas distintas resultando em um volume final de aproximadamente 20 mL. A água foi adicionada aos poucos e sob agitação. O agitador utilizado foi FISATOM modelo 713D com uma haste adaptada em forma de hélice de 16 mm de diâmetro e 8 mm de altura. O óleo e a água foram agitados por 10 minutos a uma taxa de rotação que variou de 1650 a 1680 rpm. As quantidades de água na emulsão foram de 10, 20, 30, 40, 50, 60% em volume para ambos os petróleos e para o P2 uma quantidade adicional de 70%.

### 3.2 Caracterização Reológica

As propriedades reológicas das emulsões foram estudadas utilizando um reômetro Haake Rheostress 600, utilizando um rotor de placas paralelas (PP35H) com 35 mm de diâmetro e abertura de 0,5 mm. A temperatura foi controlada durante a medição por um banho circulante Haake DC-30 e um controlador de temperatura universal da mesma marca, sendo essa mantida em 20°C. Para a obtenção das curvas de fluxos, a curva ascendente teve uma duração de 1 min, onde a taxa de cisalhamento variou de 0 a 300 s<sup>-1</sup> e para a curva descendente a duração foi de 1 min variando a taxa de cisalhamento de 300 a 0 s<sup>-1</sup>. Para ambas as medidas foram obtidos 25 pontos de tensão de cisalhamento, resultando num total de 50 pontos, dos quais foi feita uma média das tensões para valor de cada taxa. As análises reológicas foram realizadas 24 h após o preparo das emulsões. Os dados de taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento foram ajustados ao modelo reológico de Ostwald de Waele utilizando o Software ORIGIN 7.0<sup>®</sup>, sendo este modelo descrito na equação 3:

$$\tau = K\gamma^n \quad (3)$$

onde,  $\tau$  é a tensão de cisalhamento (Pa),  $\gamma$  é a taxa de cisalhamento (s<sup>-1</sup>),  $K$  é o coeficiente de consistência (Pa.s<sup>n</sup>) e  $n$  é o índice de comportamento do fluido (adimensional). A viscosidade relativa ( $\eta_r$ ) foi medida a uma taxa de cisalhamento de 100 s<sup>-1</sup>.

A análise do ajuste dos dados experimentais ao modelo Lei da Potência foi feita através dos parâmetros estatísticos coeficiente de determinação ( $R^2$ ) e chi-quadrado ( $\chi^2$ ). Quanto maior o valor de  $\chi^2$ , maior é a diferença entre as frequências observadas e esperadas. Portanto, para que o modelo apresente um bom ajuste aos dados experimentais este deve possuir valores de  $R^2$  próximos de 1 e valores de  $\chi^2$ .

### 3.2 Densidade

A emulsão gerada foi colocada em um banho a 20 °C, até que a temperatura da amostra se tornasse constante. A medida da densidade foi feita em um densímetro portátil Anton-Paar DMA 35n e as densidades de excesso relativa calculadas através das Equações 1 e 2.

### 3.2 Tensão Superficial e Interfacial

A tensão superficial dos dois petróleos, P1 e P2, assim como a dos dois tipos de água, destilada e do mar, foram medidas no tensiômetro Krüss K-12. Mediu-se também a tensão interfacial entre: a água destilada e o P1, a água do mar e o P1, a água destilada e o P2 e a água do mar e o P2.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Aparência das Emulsões

As emulsões de Petróleo 2 permaneceram estáveis por mais de 30 dias, apenas com uma pequena separação, mais acentuada nas emulsões de água do mar. Já as emulsões de Petróleo 1 eram instáveis e quebravam em menos de 24 horas. Um filme entre as gotas de água decantadas ficava bem visível no caso desse petróleo. No entanto, houve diferença entre as emulsões de Petróleo 1 feitas com água destilada e água do mar. As emulsões feitas com água do mar separavam menos água que as feitas com água destilada pois seus filmes eram mais resistentes. A cor das emulsões formadas era castanho bem escuro, praticamente preto, com exceção das de Petróleo 2 mais concentradas (70, 80%) que eram castanho mais claro.

### 4.2 Tensão Superficial e Interfacial

Os valores de tensão superficial e interfacial são mostrados na Tabela 2. Pode-se observar que a água do mar possui uma tensão superficial menor que a da água destilada. Por consequência disto, a tensão interfacial dos petróleos com a água do mar é menor que a tensão interfacial com a água destilada. Outro dado interessante é a acentuada diminuição da tensão interfacial do Petróleo 1 com água do mar em relação a tensão interfacial com água destilada, o que não ocorreu com o Petróleo 2, no qual a diminuição foi bem menor.

Tabela 2. Valores de tensão superficial e interfacial dos materiais utilizados para gerar as emulsões.

Petróleo	Água	Tensão Superficial (mN/m)		Tensão Interfacial (mN/m)
		Petróleo	Água	
1	Água destilada	27,478	70,35	17,0
1	Água do mar	27,478	61,77	9,4
2	Água destilada	28,668	70,35	13,0
2	Água do mar	28,668	61,77	12,7

### 4.3 Densidade

As densidades das emulsões, que foram medidas logo após a formação, são apresentadas na Figura 1 e as densidades relativas de excesso são apresentadas na Figura 2.

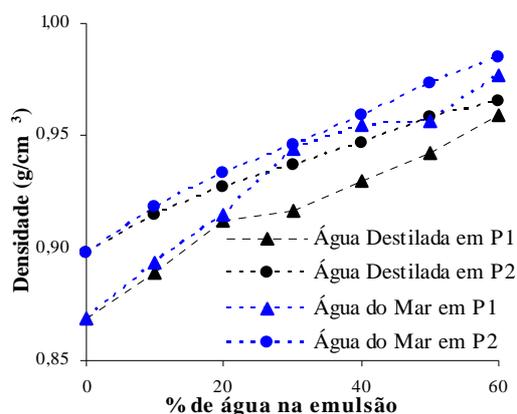


Figura 1. Densidade das emulsões logo após formação.

As medidas de densidade mostram que houve desvios da densidade para valores maiores que a da densidade ideal para os dois petróleos e para todas as concentrações de água, o que contraria o descrito por Evdokimov *et al.* (2005) na Seção 2.3. No entanto, deve-se ressaltar que as maneiras de geração de emulsão são distintas neste trabalho e no trabalho de Evdokimov *et al.* (2005), o que pode ter ocasionado tais discordâncias.

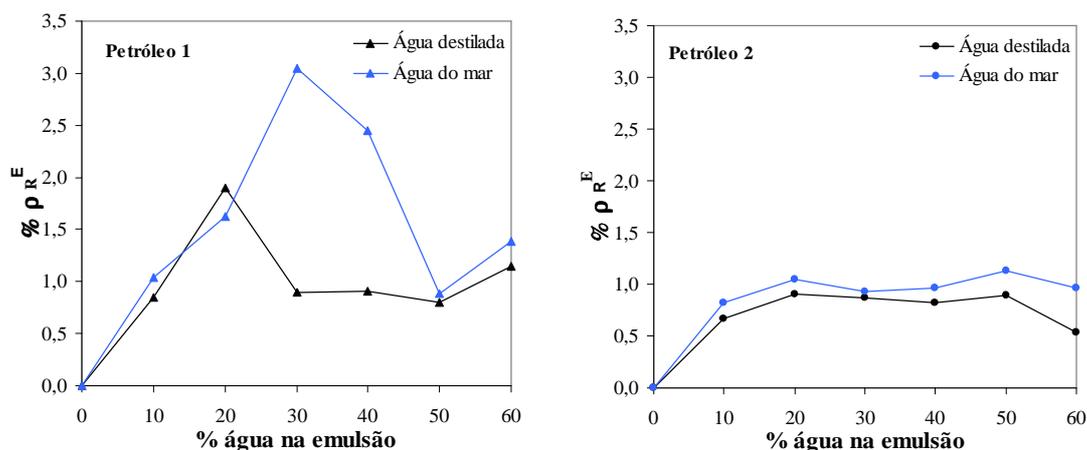


Figura 2. Densidades relativas de excesso das emulsões de P1 e P2.

#### 4.4 Reologia

As curvas de fluxo das emulsões obtidas após 24 h de envelhecimento são mostradas nas Figuras 3 e 4 e os parâmetros ajustados do modelo reológico (Equação 3) nas Tabelas 3, 4, 5 e 6. Observa-se que este modelo representou bem os dados experimentais, apresentando valores de  $R^2$  próximos de um e de  $\chi^2$  próximos de zero.

As emulsões apresentaram comportamento Newtoniano em baixas concentrações, e pseudo-plástico em concentrações mais altas. Algumas exibiram também tixotropia. Este comportamento está de acordo com Pal *et al.* (1992) que para altas concentrações da fase dispersa (água) o comportamento passa a ser não-Newtoniano.

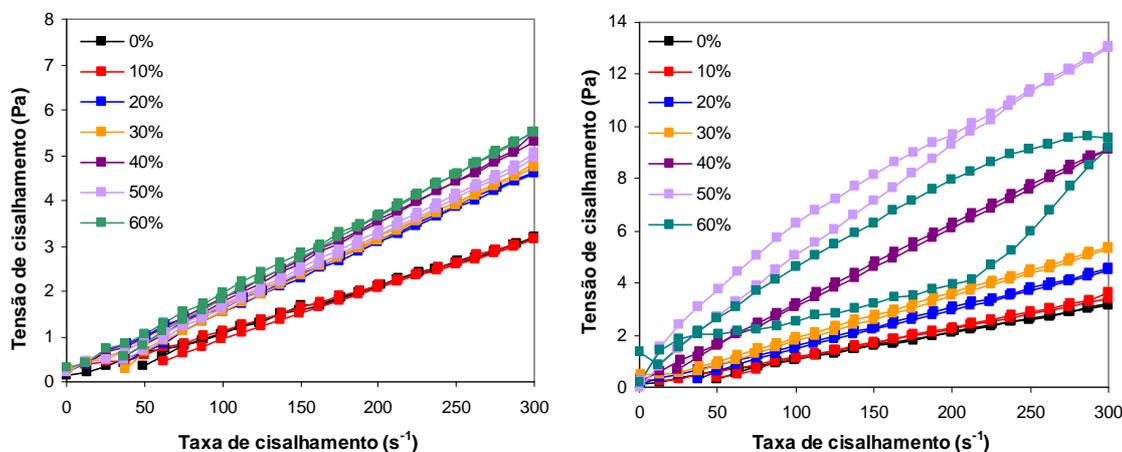


Figura 3. Curva de fluxo das emulsões de água destilada e água do mar em Petróleo 1 após 1 dia de envelhecimento.

Tabela 3. Índice de consistência (K), índice de comportamento (n), viscosidade e viscosidade relativa para as emulsões de água destilada e Petróleo 1.

% água	K (mPa.s <sup>n</sup> )	n	$\eta$ (mPa.s)	$\eta_r$	$\chi^2$	$R^2$
0	11,2 ± 0,4	0,989 ± 0,006	10,40	1,00	0,0004	1,00
10	9,6 ± 0,3	1,016 ± 0,005	10,36	1,00	0,0002	1,00
20	18,02 ± 0,55	0,972 ± 0,006	15,8	1,51	0,0007	1,00
30	15,5 ± 0,9	1,00 ± 0,01	16,05	1,54	0,0020	1,00
40	17,9 ± 0,8	0,998 ± 0,008	18,20	1,75	0,0020	1,00
50	16,23 ± 0,45	1,002 ± 0,005	16,7	1,61	0,0006	1,00
60	20,4 ± 0,9	0,981 ± 0,008	19,05	1,83	0,0020	1,00

Na Figura 3 observa-se que houve uma inversão na viscosidade das emulsões de água destilada em Petróleo 1, a curva de 50% ficou menos inclinada que a de 40% e também na viscosidade das emulsões de água do mar em Petróleo 1, a curva de 60% é menos inclinada que a de 50%. O esperado é que as emulsões mais concentradas sejam mais viscosas. Esta inversão pode ser explicada pela instabilidade dessas emulsões, que poderiam estar quebradas no momento da realização da medida.

Tabela 4. Índice de consistência (K), índice de comportamento (n), viscosidade e viscosidade relativa para as emulsões de água do mar e Petróleo 1.

% água	K (mPa.s <sup>n</sup> )	n	η (mPa.s)	η <sub>r</sub>	χ <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
0	11,2 ± 0,4	0,989 ± 0,006	10,40	1,00	0,0004	1,00
10	9,26 ± 0,55	1,04 ± 0,01	11,3	1,09	0,0010	1,00
20	15,4 ± 0,8	0,996 ± 0,009	15,45	1,49	0,0020	1,00
30	19,8 ± 0,3	0,980 ± 0,003	18,35	1,76	0,0002	1,00
40	36,4 ± 0,8	0,969 ± 0,004	31,5	3,02	0,0010	1,00
50	163 ± 2	0,768 ± 0,002	56,65	5,45	0,0010	1,00
60	170 ± 16	0,72 ± 0,02	35,7	3,43	0,0600	0,99

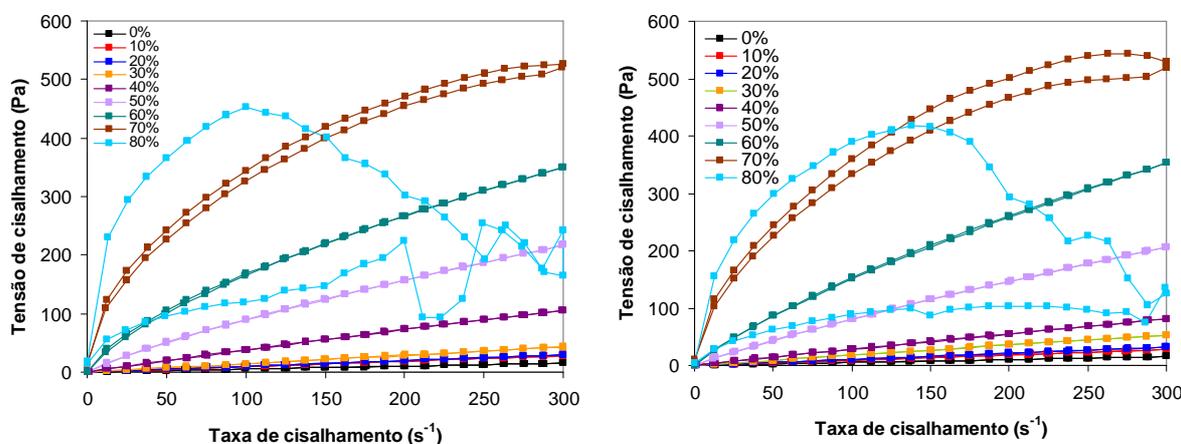


Figura 4. Curva de fluxo das emulsões de água destilada e água do mar em Petróleo 2 após 1 dia de envelhecimento.

Tabela 5. Índice de consistência (K), índice de comportamento (n), viscosidade e viscosidade relativa para as emulsões de água destilada e Petróleo 2.

% água	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	η (mPa.s)	η <sub>r</sub>	χ <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
0	53 ± 1	0,991 ± 0,003	51,05	1,00	0,0030	1,00
10	93,6 ± 0,5	0,9995 ± 0,0009	93,40	1,83	0,0007	1,00
20	95,15 ± 0,35	1,00835 ± 0,0007	98,85	1,94	0,0004	1,00
30	152 ± 1	0,989 ± 0,001	145	2,84	0,0030	1,00
40	502 ± 5	0,938 ± 0,002	365	7,15	0,0500	1,00
50	2150 ± 20	0,809 ± 0,002	835	16,36	0,2700	1,00
60	7190 ± 60	0,682 ± 0,002	1510	29,58	0,6600	1,00
70	41000 ± 2000	0,452 ± 0,009	2860	56,02	97,000	1,00

Tabela 6. Índice de consistência (K), índice de comportamento (n), viscosidade e viscosidade relativa para as emulsões de água do mar e Petróleo 2.

% água	K (Pa.s <sup>n</sup> )	n	η (mPa.s)	η <sub>r</sub>	χ <sup>2</sup>	R <sup>2</sup>
0	53 ± 1	0,991 ± 0,003	51,05	1,00	0,0003	1,00
10	96,5 ± 0,4	0,99015 ± 0,0007	92,25	1,81	0,0004	1,00
20	107,8 ± 0,5	0,9980 ± 0,0009	105	2,06	0,0008	1,00
30	190 ± 2	0,988 ± 0,002	180	3,53	0,0100	1,00
40	333 ± 3	0,964 ± 0,002	285	5,58	0,0200	1,00
50	1500 ± 20	0,864 ± 0,002	805	15,77	0,3400	1,00
60	4150 ± 70	0,780 ± 0,003	1510	29,58	2,1000	1,00
70	41000 ± 4000	0,46 ± 0,02	3455	67,68	320,00	0,99

A emulsão de 80% de água apresentou uma curva de fluxo que destoava do comportamento geralmente apresentado por fluidos. Isto pode estar relacionado com a quebra da emulsão resultante do cisalhamento da amostra, pois a concentração alta facilita a colisão das gotículas. Desta maneira, o ajuste ao modelo reológico não foi realizado para a emulsão a esta concentração.

#### 4.5 Efeito da Composição da Água

Foi observado que a estabilidade das emulsões de Petróleo 1 aumentou com a utilização da água do mar no lugar da água destilada. Isto ficou evidenciado na formação dos filmes rígidos mais resistentes, no pico de densidade de excesso relativa e também nos estudos reológicos. Um fato que pode ter colaborado com esta maior estabilidade das emulsões de água do mar, é que a tensão interfacial entre o Petróleo 1 e a água do mar é baixa, bem menor que a tensão entre o mesmo petróleo com a água destilada.

Como foi sugerido por Evdokimov *et al.* (2005), os altos valores de densidade de excesso são indicativos das transformações que ocorrem previamente à inversão (Seção 2.3). A diferença nas curvas de densidade de excesso relativa para as emulsões de Petróleo 1 podem ser explicadas com base nessa teoria. Enquanto o pico de densidade de excesso foi na concentração de 30% para a água do mar, para a água destilada foi na concentração de 20%. Então, com a utilização da água do mar, provavelmente as transformações pré-inversão ocorreram em concentrações maiores, ou seja, houve um aumento da quantidade de água que o óleo consegue estabilizar antes da inversão de fases.

Em relação à reologia, observa-se que os índices de comportamento ( $n$ ) das emulsões de água destilada são maiores que as suas correspondentes de água do mar para concentrações acima de 40% (Tabelas 3 e 4).

Acredita-se que a presença de íons colabore com a diminuição da atração eletrostática. A estabilidade por forças eletrostáticas pouco colaboram com a estabilidade de emulsões água-em-óleo, não influenciando emulsões estabilizadas por asfaltenos e/ou partículas sólidas inorgânicas. Esta teoria foi comprovada neste estudo, pois as emulsões de Petróleo 1 continuaram pouco estáveis mesmo com a adição de água do mar. Como o Petróleo 1 contém poucos asfaltenos e não houve adição de partículas sólidas no meio, os sais da água do mar aumentaram a repulsão entre as gotículas e concederam à emulsão uma estabilidade a floculação das gotas.

O diferencial de densidade entre o Petróleo 1 com a água do mar é maior que o diferencial do mesmo petróleo com água destilada. Quanto maior esse diferencial, mais rápido ocorre a agregação das gotículas. No entanto, as emulsões de água do mar demoram mais para separar que as emulsões de água destilada. Isto mostra que o *creaming* não é a etapa limitante deste processo, fazendo com que a diferença de densidade não influencie na estabilidade das emulsões de maneira muito acentuada na presença de outros mecanismos de estabilização.

Já as emulsões de Petróleo 2 não alteraram o comportamento com relação a composição da água. Isto pode ser observado nos índices de comportamento ( $n$ ) que, para a mesma concentração de água, foram semelhantes mesmo com a fase aquosa distinta. O mesmo ocorreu com a densidade relativa de excesso, onde o comportamento foi semelhante para as emulsões de água destilada e do mar.

Esta pequena diferença no comportamento é novamente explicada pela teoria de que as forças eletrostáticas pouco influenciam a estabilidade de emulsões estabilizadas por asfaltenos, sabendo que o Petróleo 2 contém o dobro de asfaltenos que o Petróleo 1.

#### 4.6 Efeito do Petróleo

As emulsões geradas com o Petróleo 2 apresentaram-se mais estáveis que as geradas com Petróleo 1 para todas as concentrações. Este comportamento já era esperado pela maior quantidade de asfaltenos presentes no Petróleo 2 e também pela sua viscosidade que é 5 vezes maior que a do Petróleo 1.

A quantidade de asfaltenos, citada por Fingas *et al.* (2000), como sendo a mínima para a formação de emulsões estáveis (3%) parece não se adaptar ao nosso caso. Isto pode decorrer da diferença entre os procedimentos de formação de emulsões.

A maior viscosidade do Petróleo 2 colaborou na maior estabilidade de suas emulsões, pois a viscosidade reduz a velocidade do coalescimento das gotículas. Já o efeito da densidade do petróleo é o seu diferencial com a densidade da fase aquosa. Os diferenciais são sempre maiores para o Petróleo 1 do que para o Petróleo 2. Este fato também colabora para a maior estabilidade das emulsões de Petróleo 2.

A tensão interfacial, a qual era esperada uma boa correlação com a estabilidade, se comportou de maneira distinta e deve ser melhor avaliada. Embora a tensão interfacial do Petróleo 1 com a água do mar ter sido menor que a do Petróleo 2 com a mesma água, as emulsões de água do mar em Petróleo 1 são instáveis ao passo que as com Petróleo 2 são estáveis.

Nas Tabelas 3, 4, 5 e 6 pode-se observar que a viscosidade relativa das emulsões de Petróleo 1 foram bem menores que as observadas nas emulsões de Petróleo 2. Este aumento da viscosidade pode ser um indicativo da estabilidade das emulsões.

Comparando-se os índices obtidos no ajuste à Lei da Potência das emulsões de água do mar em Petróleo 1 e 2, observa-se que o índice de consistência (K) das emulsões de Petróleo 2 são sempre maiores e que os índices de correlação (n) são menores para as concentrações mais altas de água.

#### **4.7 Efeito da Quantidade de Água**

A quantidade de água aumentou a densidade das emulsões formadas em todos os casos, conforme a Figura 1. Isto já era esperado, pois a água possui maior densidade que o óleo. No entanto não foi observado um comportamento linear da densidade com a quantidade de água, devendo-se atentar quanto a isso na predição da mesma industrialmente.

Outro resultado esperado era uma maior viscosidade das emulsões com o aumento da quantidade de água (Seção 2.4). Em alguns casos isto não foi observado, muito provavelmente por causa da instabilidade das emulsões, principalmente as de Petróleo 1.

#### **4.8 Efeito do Tensoativo**

As emulsões de Petróleo 1 tornaram-se mais estáveis com a adição do tensoativo, embora ainda houvesse separação de água em menos de 24 horas para as emulsões feitas com água destilada. As emulsões de água do mar com tensoativos apresentaram uma estabilidade grande, de pelo menos 7 dias. Isto pode ter sido influenciado pela solução de água do mar com tensoativo que se apresentou turva, com algum precipitado branco de pequenas dimensões. Este precipitado pode ter atuado na interface água-óleo, estabilizando a emulsão e alterando a sua coloração para um castanho mais claro.

As emulsões de água destilada em Petróleo 2 tornaram-se um pouco menos estáveis com a adição do tensoativo, formando gotículas visíveis a olho nu, mas ainda sem separação de água no fundo. Possivelmente, pela sua atividade interfacial, o tensoativo deve ter deslocado as moléculas de asfaltenos mantendo-as em solução, enquanto ele ocupava a interface. O tensoativo deve ter se alocado na interface e estabilizando a emulsão, pois tem características de emulsificante água-em-óleo (longa cadeia hidrofóbica da molécula), mas não no mesmo grau de estabilidade causada pelos asfaltenos contidos no óleo.

As emulsões de água do mar com e sem tensoativo comportaram-se de maneira semelhante, permanecendo estáveis por pelo menos 7 dias, sem a formação de gotículas maiores. Apenas as emulsões de água do mar com tensoativos apresentaram uma coloração castanha mais clara. Suspeita-se que o precipitado branco contido na solução de tensoativo tenha causado essa alteração de cor.

### **5. CONCLUSÃO**

A presença de sais na água emulsionada pode aumentar a estabilidade de uma emulsão ou não, dependendo do mecanismo de estabilização da mesma. Está relacionada à estabilização por diminuir a floculação e parece não influenciar uma emulsão estabilizada por asfaltenos e/ou partículas inorgânicas. Poucos são os trabalhos que comparam a presença de sais ou não na água, não avaliando a consequência da sua presença. A composição do petróleo é determinante para a formação ou não de uma emulsão estável, principalmente quanto a sua composição de asfaltenos e viscosidade. A medida da tensão interfacial deve ser melhor estudada em relação à estabilidade da emulsão. No entanto é uma ferramenta importante na comparação da estabilidade de diferentes soluções aquosas em relação a um mesmo óleo. A densidade relativa de excesso se mostrou um parâmetro interessante tanto para a comparação das emulsões de diferentes petróleos quanto para as diferentes fases aquosas. O tensoativo adicionado teve comportamento distinto em relação aos dois petróleos testados, em água destilada no Petróleo 1 a estabilidade foi aumentada, enquanto que no Petróleo 2 a estabilidade diminuiu. Já na água do mar, a formação de um precipitado branco com a adição do tensoativo aumentou a estabilidade das emulsões formadas. Foi observado que os diferentes métodos de gerar emulsões encontrados na literatura alteram fortemente as propriedades das emulsões formadas, dificultando a comparação das mesmas com dados existentes.

### **6. AGRADECIMENTOS**

Agradecemos ao PRH-24/ANP/MCT pelas bolsas de pesquisa e recursos que possibilitaram as pesquisas, ao Lacaut ets pela disponibilização de equipamentos, à Refinaria Getúlio Vargas (UN-REPAR) por fornecer as amostras de petróleo.

### **7. REFERÊNCIAS**

- AOMARI, N., GAUDU, R., CABIOC, F., OMARI, A. Rheology of water in crude oil emulsions. *Colloids and Surfaces*, v. 139, p. 13-20, 1998.
- DALMAZZONE, C., BOCARD, C., BALLERINI, D. IFP Methodology for Developing Water-in-Crude Oil Emulsion Inhibitors. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 2, n. 2/3, p. 145-150, 1995.
- EVDOKIMOV, I. N.; ELISEEV, N. Y.; IKTISANOV, V. A. Excess density in oilfield water-crude oil dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 285, p. 795-803, 2005.
- FINGAS, M., FIELDHOUSE, B., BOBRA, M., TENNYSON, E. The physics and chemistry of emulsions. In: Proceedings of the Workshop on Emulsion, 1993, Washington, E.U.A. *Proceedings...* Washington: Marine Spill Response Corporation, 1993.
- FINGAS, M. Water-in-oil emulsion formation: a review of physics and mathematical modeling. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 2, n. 1, p. 55-595, 1995.
- FINGAS, M. F.; FIELDHOUSE, B.; LANE, J.; MULLIN, J. V. Studies of water-in-oil emulsions: Long-term stability, oil properties, and emulsions formed at sea. In: Proceedings of the Twenty-Third Arctic and Marine Oil Spill Program Technical Seminar, 2000, Vancouver, Canadá. *Proceedings...* Ottawa: Environment Canada, p. 145-160, 2000.
- GHANNAN, M. T. Water-in-crude oil emulsion stability investigation. *Petroleum Science and Technology*, v. 23, p. 649-667, 2005.
- LEE, R. F. Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions. *Spill Science & Technology Bulletin*, v. 5, n. 2, p. 117-126, 1999.
- NICODEM, D. E., FERNANDES, M. C. Z., GUEDES, C. L. B., CORREA, R. J. Photochemical Processes and the Environmental Impact of Petroleum Spills. *Biogeochemistry*, v. 39, p. 121-138, 1997.
- OLIVEIRA, R. C. G. Novo Conceito de Dessalgação de Petróleo. *Boletim Técnico da Petrobrás*, v. 43, n. 2, p. 111-119, 2000.
- PAL, R.; YAN, Y.; MASLIYAH, J. Rheology of emulsions. In: SCHRAMM, L. L. *Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry*. Washington: ACS, p. 79-129, 1992.
- SCHORLING, P. C., KESSEL, D. G., RAHIMIAN, I. Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions. *Colloids and Surfaces A*, v. 152, p. 95-102, 1999.
- SCHRAMM, L. L. Petroleum emulsions: Basic Principles. In: SCHRAMM, L. L. *Emulsions: Fundamentals and applications in the petroleum industry*, Advanced Chemistry Series 231. Washington: ACS, p. 79-129, 1992.
- SHAW, D. J. *Introdução à química dos colóides e de superfícies*. São Paulo: Editora Edgard Blücher Ltda, 1970.
- SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 41, p. 3389-3404, 2002.
- SUN, R., SHOOK, C. A. Inversion of heavy crude-in-brine emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 14, p. 169-182, 1996.
- TREVISAN, O. V.; FRANÇA, F. A.; LISBOA, A. C. L. Heavy oil production in offshore fields: a technology development program devised for Brazil. In: RIO OIL & GAS EXPO AND CONFERENCE, 2006, Rio de Janeiro. *Anais...*Rio de Janeiro: IBP, 2006. 1 CD-ROM.

## STUDY OF THE EFFECT OF WATER IN PETROLEUM EMULSIONS

The water-in-oil emulsions can be found in all stages of extraction and production of petroleum. Its frequency and nature can define the economical and technical success of the analyzed process. The water-in-oil emulsions with high concentration of water as dispersed phase have a tendency to be stable and difficult to break and this is a main problem in oil spill at the sea. They are also present in the production of crude oil, where water is produced with oil in the oil wells. In the refinery, the oil must be desalted and, to this purpose, water is injected in the oil to remove the dissolved salts. This procedure usually results in the formation of emulsions. Therefore, the objective of this work is to study of the formation of crude-oil emulsions with brine. Two samples of crude were used for this study (Crude Oil 1 and Crude Oil 2). The emulsions were compared in relation to their rheological behavior and density and the studied variables were: concentration of water in emulsions, dissolved salts and presence of surfactants in the water. The emulsions of the different crude oils behaved distinctly with relation of presence of salts and surfactants. The emulsions formed with Crude Oil 1 are instable, whereas the emulsions formed with Crude Oil 2 are stable.

*water-in-oil emulsion, sea water, rheology, density*

Os autores são os únicos responsáveis pelo conteúdo deste artigo.