

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Estudo do Efeito da Lignina em Emulsões Água em Óleo  
de Petróleo Pesado**

**Study of the Effect of Lignin on Water in Oil Emulsions of Heavy Oil**

**Mayara da Silva**

**Dissertação de Mestrado em Química**

**Vitória  
2018**

Mayara da Silva

**Estudo do Efeito da Lignina em Emulsões Água em Óleo de  
Petróleo Pesado**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química

**Área de Concentração:** Química

**Linha de Pesquisa:** Química do Petróleo e Biocombustíveis

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras

**VITÓRIA  
2018**

# **Estudo do Efeito da Lignina em Emulsões Água em Óleo de Petróleo Pesado**

Mayara da Silva

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovado(a) em 16/02/2018 por:

---

**Prof. Dr. Paulo Roberto Filgueiras**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Orientador

---

**Prof. Dr. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro**  
Universidade Federal do Espírito Santo  
Examinador Interno

---

**Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Julia Tristão do Carmo Rocha**  
Centro Universitário do Espírito Santo  
Examinador Externo

Aos meus pais Alexandre e Rosilene por toda confiança e amor.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por possibilitar a realização de mais um sonho em minha vida. Sou grata pela presença dEle em todos os momentos e por ter me permitido chegar até aqui.

Aos meus amados pais Alexandre e Rosilene, que por muitas vezes renunciaram a seus próprios sonhos para que eu pudesse realizar os meus. O amor e a dedicação de vocês contribuíram muito na minha formação. Ao meu irmão Leandro por sempre acreditar e torcer por mim e ao meu sobrinho Danilo por todos os momentos felizes que me proporcionou.

Essa vitória é nossa. Serei eternamente grata a todos vocês!

Ao Marcelo pelo companheirismo em todos os momentos e por nunca desistir de mim. Seu amor, carinho e paciência foram fundamentais nessa caminhada. Essa vitória também é sua.

Aos queridos amigos do Laboratório de Caracterização e Processamento Primário: Francine e João Felipe pela amizade e colaboração desde o início do estágio; ao Dorval, Laíne e Rayane pela parceria, amizade e paciência. Muito obrigada a todos vocês por me ajudarem na elaboração deste trabalho e por todos os bons momentos compartilhados.

Aos queridos amigos que a UFES me deu: Ana Kelly, Carlos, Fernanda, Luma, Natã e Tamires. Obrigada pela amizade de cada um de vocês e pela alegria que me proporcionaram!

A Cristina Sad por todo o incentivo e empenho desde a graduação. Muito obrigada pelos ensinamentos, por toda a ajuda, paciência e suporte para a execução deste trabalho. Sua amizade é muito importante para mim.

Ao professor Dr. Paulo Roberto Filgueiras pela excelente orientação. Agradeço por toda atenção e dedicação durante essa caminhada.

Ao Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos/NCQP-Labpetro pela disponibilização dos equipamentos e materiais necessários para a realização deste projeto.

Ao Laboratório de Polímeros/NCQP-Labpetro e ao Vagne por fornecer a lignina modificada para este estudo. Ao professor Ricardo Kuster e ao Laboratório de Cromatografia/NCQP-Labpetro pelo fornecimento da saponina. Ao Laboratório de Instrumentação/NCQP-Labpetro pela disponibilização de equipamentos para a realização deste estudo.

À UFES e NCQP-Labpetro por toda estrutura fornecida para a elaboração deste trabalho.

À CAPES pela bolsa de estudos concedida.

“Consagre ao Senhor todas as tuas obras e teus planos serão bem-sucedidos”.

Provérbios 16:3

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| <b>FIGURA 1.</b> Exemplos de alcano alifático (a), ramificado (b) e cicloalcano (c). .....  | 23 |
| <b>FIGURA 2.</b> Estruturas químicas de hidrocarbonetos aromáticos. (a) Naftaleno. (b) Tolueno.....   | 24 |
| <b>FIGURA 3.</b> Exemplo de estruturas químicas de moléculas de asfaltenos .....  | 24 |
| <b>FIGURA 4.</b> Produção de óleos no Brasil de janeiro de 2016 a outubro de 2017. ....   | 27 |
| <b>FIGURA 5.</b> Diferentes tipos de emulsões.....  | 30 |
| <b>FIGURA 6.</b> Exemplos de dois efeitos que impedem a coalescência do filme resultante da presença de emulsificantes naturais adsorvidos na interface da gota de água: (a) repulsão estérica; (b) aumento da viscosidade interfacial..... | 33 |
| <b>FIGURA 7.</b> Estrutura para os agregados de asfaltenos na presença de resinas. ....   | 34 |
| <b>FIGURA 8.</b> Mecanismo de estabilização das emulsões.....   | 35 |
| <b>FIGURA 9.</b> Esquema de quebra da emulsão pela ação do desemulsificante. ....   | 36 |
| <b>FIGURA 10.</b> Estrutura dos alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico. ....   | 39 |
| <b>FIGURA 11.</b> Esquema básico do funcionamento de um microscópio ótico.....  | 45 |
| <b>FIGURA 12.</b> Esquema básico da microscopia com vídeo. (a) microscópio ótico; (b) câmera de vídeo; (c) computador com software de análise de imagens.....   | 47 |
| <b>FIGURA 13.</b> Titulador Karl Fischer Metrohm (modelo 870 KF titrino plus).....  | 49 |
| <b>FIGURA 14.</b> Viscosímetro Stabinger SVM 3000 fabricado pela Anton Paar.. ....  | 50 |
| <b>FIGURA 15.</b> Titulador automático, modelo 905 Titrand, fabricado pela Metrohm... ..  | 51 |
| <b>FIGURA 16.</b> Analisador de enxofre automático fabricante HORIBA modelo SFLA-2800.....  | 52 |
| <b>FIGURA 17.</b> Reômetro rotacional Anton Paar, modelo RheolabQC.....   | 53 |
| <b>FIGURA 18.</b> Reação de carboximetilação da lignina. ....   | 56 |
| <b>FIGURA 19.</b> Tubos cônicos de plástico com as emulsões para teste de separação gravitacional. ....   | 59 |
| <b>FIGURA 20.</b> Lâmina de vidro com a emulsão para leitura no microscópio ótico.....  | 60 |
| <b>FIGURA 21.</b> Microscópio Ótico Nikon modelo Eclipse LV100POL.....  | 60 |
| <b>FIGURA 22.</b> (a) Aspecto típico de uma emulsão A/O. (b) óleo com adição de 30% de fase aquosa e LIG a 3% m/v. ....   | 65 |
| <b>FIGURA 23.</b> Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com 10% (a) e 40% m/v (b) de água deionizada na rotação de 15000 rpm. ....   | 68 |

|  |    |
|--|----|
| <b>FIGURA 24.</b> (a) DTG médio das emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD) e (b) com água de formação (AF) em função da rotação em rpm para diferentes teores de água. ....  | 69 |
| <b>FIGURA 25.</b> DTG em $\mu\text{m}$ das emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) ( $5,5 \cdot 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e solução saturada de NaCl ( $2,7 \cdot 10^5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em função da porcentagem dos tipos de água adicionadas na rotação fixa de 5000 rpm em 3 minutos.....                     | 71 |
| <b>FIGURA 26.</b> Variância média da DTG em $\mu\text{m}$ das emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) ( $5,5 \cdot 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e solução saturada de NaCl ( $2,7 \cdot 10^5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em função da porcentagem dos tipos de água adicionadas na rotação fixa de 5000 rpm em 3 minutos. .... | 71 |
| <b>FIGURA 27.</b> Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: (a) 10% m/v de água deionizada (AD), (b) solução saturada de NaCl (SS) e (c) água de formação (AF) na rotação de 5000 rpm em 3 minutos, respectivamente.....   | 73 |
| <b>FIGURA 28.</b> Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: 10% m/v de fase aquosa (água formação e solução alcalina de (a) LIG na concentração de 0,5, (b) 3% m/v), (c) solução aquosa de LM na concentração de 0,5 e (d) 3% m/v na rotação de 5000 rpm em 3 minutos.....   | 78 |
| <b>FIGURA 29.</b> Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: 10% m/v de fase aquosa (água formação e solução alcoólica de (a) SAP na concentração de 0,5 e (b) 3% m/v) e na rotação de 5000 rpm em 3 minutos.....   | 79 |
| <b>FIGURA 30.</b> Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: 30% m/v de fase aquosa (água formação e solução alcalina de (a) LIG na concentração de 0,5, (b) 3% m/v) e solução aquosa de LM, na rotação de 5000 rpm em 3 minutos.....   | 80 |
| <b>FIGURA 31.</b> Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: 30% m/v de fase aquosa (água formação e solução alcoólica de (a) SAP na concentração de 0,5 e (b) 3% m/v, na rotação de 5000 rpm em 3 minutos. ....  | 81 |
| <b>FIGURA 32.</b> Espectro de FTIR da lignina in natura (LIG). ....  | 82 |
| <b>FIGURA 33.</b> Sobreposição dos espectros de FTIR da lignina eterificada (LM) e lignina in natura (LIG).....  | 83 |
| <b>FIGURA 34.</b> Espectro de FTIR da solução de saponina (SAP) dissolvida em metanol p.a. ....  | 83 |

**FIGURA 35.** Espectros de FTIR da amostra de petróleo desidratada e das emulsões A/O preparadas com volumes crescentes de 10, 20, 30 e 35% água deionizada e água de formação e das emulsões com 10 e 30% de fase aquosa (água de formação + solução alcalina de LIG, aquosa de LM ou alcoólica de SAP na concentração de 0,5 e 3% m/v) na rotação de 5000 rpm em 3 minutos. ....84

**FIGURA 36.** PCA das emulsões A/O, onde ○ = água deionizada (AD), □ = água de formação (AF), △ = lignina (LIG), ▽ = lignina modificada (LM), ▷ = saponina (SAP), ⬠ = óleo desidratado. ....86

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| <b>TABELA 1.</b> Classificação de petróleos segundo a densidade, em termos de °API. .25  | 25 |
| <b>TABELA 2.</b> Simplificação do preparo e siglas das emulsões do item 4.4.1. ....54  | 54 |
| <b>TABELA 3.</b> Simplificação do preparo e siglas das emulsões do item 4.4.4. ....58  | 58 |
| <b>TABELA 4.</b> Caracterização físico-química do petróleo utilizado com o desvio padrão (em parênteses). ....62   | 62 |
| <b>TABELA 5.</b> Condutividade elétrica (mS/cm) e resistividade ( $\Omega \cdot m$ ) dos dois tipos de água e solução saturada de NaCl utilizadas no preparo das emulsões A/O. ....64                                    | 64 |
| <b>TABELA 6.</b> Resultados obtidos para determinações de metais por ICP OES na amostra de água de formação (AF). ....64   | 64 |
| <b>TABELA 7.</b> Resultados obtidos para o teste de separação gravitacional a temperatura ambiente $20(\pm 3)^{\circ}C$ para as emulsões preparadas com água de formação e adição de lignina e saponina. ....67          | 67 |
| <b>TABELA 8.</b> Valores de desvio padrão ( $\sigma$ ) para cada uma das emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD) e água de formação (AF) em diferentes rotações. ....70   | 70 |
| <b>TABELA 9.</b> Valores de DTG e desvio padrão ( $\sigma$ ) para cada uma das emulsões preparadas com água de formação (AF 10 e 30) e com água de formação mais produtos (LIG, LM e SAP) na rotação de 5000 rpm. ....77 | 77 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AD – Água Deionizada

AF – Água de Formação

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

A/O - Emulsão água em óleo

A/O/A - Emulsão água em óleo em água

API – Instituto de Petróleo Americano (do inglês, *American Petroleum Institute*)

As/R – Asfaltenos/Resinas

As/Ar – Asfaltenos/Aromáticos

ASTM - Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês, *American Society for Testing and Materials*)

DTG – Distribuição do Tamanho de Gotas

EM - Emulsão

FTIR – Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

ICP-OES – Espectrometria de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês, *Inductively Coupled Plasma – Otic Emission Spectrometry*)

K – Constante da Célula

KF – Karl Fischer

LIG – Lignina *in natura*

LM – Lignina Modificada

MEOR – Recuperação de Óleo Microbiologicamente Melhorada (do inglês, *Microbial Enhanced Oil Recovery*)

MIR – Infravermelho Médio (do inglês, *Middle Infrared*)

NAT – Número de Acidez Total

NCQP-LABPETRO – Núcleo de Competências em Química do Petróleo

O/A - Emulsão óleo em água

O/A/O - Emulsão óleo em água em óleo

PCA – Análise por Componentes Principais (do inglês, *Principal Component Analysis*)

PEO – Poli (óxido de etileno)

PPO – Poli (óxido de propileno)

PETROBRÁS – Petróleo Brasileiro S. A.

RMN - Ressonância Magnética Nuclear

SAP - Saponina

SARA – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

SS – Solução Saturada de Cloreto de Sódio

UFES – Universidade Federal do Espírito Santo

## LISTA DE SÍMBOLOS

°API - Densidade API

$d$  - densidade relativa do óleo em relação à massa específica da água a 15,6 °C.

Pa·s - Pascal·segundo

MPa – Mega Pascal

μm – Micrômetro

μS – Microsiemens

D[4,3] – Volume Equivalente Médio

D[1,0] – Tamanho Médio

$dm$  – Diâmetro

$\sigma$  – Desvio padrão

$F_{calc}$  – Valor de F calculado da distribuição de Fischer Snedecor

$S^2$  – Variância amostral

$T_d$  – Valor de T calculado assumindo variâncias diferentes

$n$  – quantidade de dados no grupo

$\bar{X}$  – Média dos dados do grupo

$v_d$  – Número de graus de liberdade para o teste T assumindo variâncias diferentes

$T_e$  – Valor de t-student calculado assumindo variâncias equivalentes

$S_p$  – Desvio padrão ponderado

$v_e$  – Número de graus de liberdade para o teste t-student assumindo variâncias equivalentes

## RESUMO

As emulsões de petróleo do tipo água em óleo (A/O) estão presentes desde a perfuração do poço até o refino e causam diversos problemas. Os petróleos pesados possuem maiores quantidades de compostos polares que um petróleo leve e isso provoca a formação de emulsões com alta estabilidade. Tais emulsões precisam ser desidratadas para reduzir os impactos gerados. Assim, estudar e avaliar os fatores que afetam a estabilidade de uma emulsão é importante para a indústria do petróleo. Devido à falta de informações sobre a avaliação do comportamento de emulsões A/O através da adição de produtos naturais, no presente trabalho foi realizado um estudo sobre o efeito da adição de lignina em emulsões A/O de um petróleo pesado ( $^{\circ}\text{API}$  de 13,7) com teor de asfaltenos 7% m/m e 32% m/m de resinas. Inicialmente para verificar a distribuição do tamanho de gotas (DTG), selecionar a rotação mecânica ideal de trabalho e a influência do tipo de eletrólito na estabilidade, foram preparadas emulsões adicionando volumes de 10, 20, 30, 35 e 40% m/v de dois tipos de água (deionizada e formação) sob agitação mecânica de 2500, 5000, 10000 e 15000 rpm e uma solução saturada de NaCl adicionada ao óleo nos teores de 10, 20 e 30% m/v homogeneizadas na rotação de 5000 rpm. Escolhida as melhores condições de trabalho (5000 rpm) e devida à ocorrência natural de formação de emulsões A/O com água de formação, o preparo das emulsões para teste com produto natural consistiu na homogeneização do óleo com água de formação e adição de solução alcalina de lignina *in natura* na concentração de 0,5 e 3% m/v. Os teores de água de formação e lignina totalizavam os volumes de 10 e 30% m/v de fase aquosa nas emulsões. Adicionalmente, foram preparadas emulsões A/O com água de formação e adição de soluções de lignina modificada e saponina, nas concentrações de 0,5 e 3% m/v utilizando o mesmo procedimento das emulsões preparadas com lignina *in natura*. Os fatores avaliados foram o envelhecimento, temperatura, teor de água, tamanho de gota, concentração de sais e de produto natural adicionado. Os resultados mostraram que as emulsões formadas com água deionizada, água de formação ( $5,5 \cdot 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  de NaCl) e solução saturada de NaCl ( $2,7 \cdot 10^5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) apresentaram estabilidade mesmo após envelhecimento por 30 dias e ao serem submetidas a aquecimento. As emulsões preparadas com água de formação apresentaram maior valor de DTG do que as que foram preparadas com solução saturada de NaCl e água deionizada, respectivamente. Isso pode ter ocorrido devido a presença de íons de diferentes cargas na água de formação. Os resultados para as emulsões preparadas com adição de produtos naturais mostram que a lignina *in natura* e modificada se comportaram como um bom agente emulsificante quando adicionado em baixa concentração e quantidade. A saponina se apresentou como um bom emulsificador nas condições experimentais estabelecidas. A análise por componentes principais dos dados dos espectros de infravermelho mostraram que somente as emulsões preparadas com fase aquosa 30% m/v de água de formação e adição de saponina apresentaram comportamento diferente das demais emulsões avaliadas. Isto sugere que as emulsões preparadas saponina em alta concentração pode ter provocado alteração do perfil químico do petróleo estudado.

**Palavras-chave:** emulsão, petróleo pesado, estabilidade, homogeneidade, lignina, saponina.

## ABSTRACT

Water-in-oil (W/O) oil emulsions are present from well drilling to refining and cause various problems. Heavy oils have higher amounts of polar compounds than light petroleum and this causes the formation of emulsions with high stability. Such emulsions need to be dehydrated to reduce the impacts generated. Thus, studying and evaluating the factors that affect the stability of an emulsion is important for the oil industry. Due to the lack of information on the evaluation of the behavior of W/O emulsions by the addition of natural products, in this work a study was carried out on the effect of lignin addition on W/O emulsions of a heavy oil (gravity of 13.7) with asphaltene content 7 wt% and 32 wt% resins. Initially, to check the droplet size distribution (DSD), select the ideal mechanical rotation and the influence of the electrolyte type on the stability, emulsions were prepared by adding volumes of 10, 20, 30, 35 and 40% w/v of two types of water (deionized and formed) under mechanical stirring at 2500, 5000, 10000 and 15000 rpm and a saturated NaCl solution added to the oil at the rates of 10, 20 and 30% w/v homogenized in the rotation of 5000 rpm. When the best working conditions (5000 rpm) were chosen and due to the natural occurrence of formation of W/O emulsions with formation water in the oil exploration process, the preparation of the emulsions for testing with natural product consisted of the homogenization of the oil with water of formation and addition of alkaline lignin solution in natura at the concentration of 0.5 and 3% w/v. Formation and lignin water contents totaled the volumes of 10 and 30% w/v of aqueous phase in the emulsions. In addition, W/O emulsions were prepared with water of formation and addition of solutions of modified lignin and saponin, in the concentrations of 0.5 and 3% w/v they use the emulsions prepared with in natura lignin. The factors evaluated were aging, temperature, water content, drop size, salt concentration and added natural product. The results showed that the emulsions formed with deionized water, formation water ( $5.5 \cdot 10^4$  mg·L<sup>-1</sup> of NaCl) and saturated NaCl solution ( $2.7 \cdot 10^5$  mg·L<sup>-1</sup>) showed stability even after aging for 30 days and when subjected to heating. The emulsions prepared with formation water had a higher DSD value than those prepared with saturated NaCl solution and deionized water, respectively. This distinction between droplet sizes can be related to the presence of different charge ions in the formation water. The results for the emulsions prepared with addition of natural products showed that the in natura and modified lignin behaved as a good emulsifying agent when added in low concentration and quantity. The saponin presented as a good emulsifier under the established experimental conditions. The main component analysis of the infrared spectra data showed that only emulsions prepared with 30% w/v aqueous phase of water formation and addition of saponin presented different behavior than the other emulsions evaluated. This suggests that the emulsions prepared with deionized water, formation water and lignin addition (in natura and modified) did not change the chemical profile of the studied oil.

**Keywords:** emulsion, heavy oil, stability, homogeneity, lignin, saponin.

## SUMÁRIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO .....   | 19 |
| 2. OBJETIVOS .....  | 22 |
| 2.1 Objetivo Geral.....   | 22 |
| 2.2 Objetivos Específicos.....  | 22 |
| 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA .....  | 23 |
| 3.1 Petróleo .....  | 23 |
| 3.1.1 Petróleo Pesado.....  | 26 |
| 3.2 Emulsões na indústria do petróleo.....  | 29 |
| 3.3 Estabilidade das emulsões .....   | 31 |
| 3.3.1 Resinas e Asfaltenos .....  | 32 |
| 3.4. Tratamento de emulsões .....   | 35 |
| 3.4.1 Desemulsificantes .....   | 36 |
| 3.5 Bioprodutos.....  | 37 |
| 3.5.1 Lignina.....  | 38 |
| 3.5.2 Saponina .....  | 42 |
| 3.6 Técnicas utilizadas para o estudo de emulsões.....  | 42 |
| 3.6.1 Microscopia ótica .....   | 44 |
| 3.6.1.1 Microscopia com vídeo .....   | 46 |
| 4. METODOLOGIA .....  | 48 |
| 4.1 Amostra de petróleo.....  | 48 |
| 4.2 Tratamento e caracterização da amostra de petróleo.....   | 48 |
| 4.3 Caracterização do petróleo.....   | 49 |
| 4.3.1 Teor de água .....  | 49 |
| 4.3.2 Densidade API .....   | 49 |
| 4.3.3 Número de Acidez Total (NAT) .....  | 50 |
| 4.3.4 Teor de enxofre total.....  | 51 |
| 4.3.5 Viscosidade dinâmica.....   | 52 |
| 4.3.6 Análise de SARA.....  | 53 |
| 4.4 Preparo das emulsões .....  | 54 |
| 4.4.1 Preparo das emulsões A/O com dois tipos de água e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) ..... | 54 |
| 4.4.1.1 Medida de condutividade.....  | 55 |
| 4.4.2 Preparo da solução de lignina <i>in natura</i> e lignina modificada .....                           | 55 |
| 4.4.3 Saponina .....  | 56 |

|  |    |
|--|----|
| 4.4.4 Preparo das emulsões A/O com água de formação para teste de adição de lignina e saponina ..... | 57 |
| 4.5 Estabilidade das emulsões por separação gravitacional .....                                      | 58 |
| 4.6 Homogeneidade e estabilidade das emulsões por microscopia ótica.                                 | 59 |
| 4.7 Infravermelho médio (MIR) .....  | 61 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....  | 62 |
| 5.1 Caracterização do petróleo.....  | 62 |
| 5.2 Preparo das emulsões.....  | 63 |
| 5.2.1 Preparo das emulsões A/O com dois tipos de água e solução saturada de NaCl.....                | 63 |
| 5.2.1.1 Medida de condutividade.....   | 63 |
| 5.2.2 Preparo das emulsões A/O com água de formação para teste de adição de lignina e saponina ..... | 65 |
| 5.3 Estabilidade das emulsões por separação gravitacional .....                                      | 66 |
| 5.3.1 Emulsões A/O com dois tipos de água e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) .....        | 66 |
| 5.3.2 Emulsões A/O com água de formação para teste de adição de lignina e saponina.....              | 66 |
| 5.4 Homogeneidade e estabilidade das emulsões por microscopia ótica.                                 | 67 |
| 5.4.1 Emulsões A/O com dois tipos de água e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl) .....        | 67 |
| 5.4.2 Emulsões A/O com água de formação para teste de adição de lignina e saponina.....              | 77 |
| 5.5 Estudo do perfil do petróleo e suas emulsões por infravermelho médio (MIR)                       | 81 |
| 5.5.1 Análise Multivariada – PCA das emulsões .....  | 86 |
| 6. CONCLUSÃO.....  | 87 |
| 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....  | 89 |

## 1. INTRODUÇÃO

Os óleos não convencionais (pesados e extrapesados), principalmente os óleos pesados, representam uma parcela significativa da produção de petróleo brasileiro. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) classifica como óleo leve aquele que possui densidade API maior ou igual a 31, óleo médio entre 22,0 e 30,9, óleo pesado entre 10,0 e 21,9 e extrapesado com densidade API menor que 10.<sup>1</sup> Segundo dados do Anuário Estatístico de 2017 da ANP, o Brasil produziu cerca de 146 milhões de m<sup>3</sup> de petróleo no ano de 2016.<sup>2</sup> O estado do Espírito Santo nesse mesmo período atingiu uma produção de aproximadamente 23 milhões de m<sup>3</sup> de petróleo (15,8% da produção nacional), sendo que 13% foram referentes aos óleos pesados, com densidade API variando de 13,3 a 19,7.

Em consequência do grande consumo de petróleo associado a redução da produção dos óleos convencionais (óleos leves e médios), há a necessidade de investimentos e pesquisas na exploração, produção, transporte, escoamento e refino do petróleo não convencional.

Durante a etapa de extração do petróleo, uma grande quantidade de água pode estar associada ao óleo por consequências das próprias condições do reservatório ou devido ao método de recuperação secundária por injeção de água. Tal método tem a finalidade de manter a pressão no interior do reservatório forçando a extração de fluidos no poço. A injeção de vapor de água normalmente é utilizada para aumentar a temperatura interna no reservatório (recuperação terciária), reduzindo a viscosidade do óleo para facilitar seu escoamento, principalmente no caso de petróleos pesados.<sup>3</sup> O contato da água e do óleo na etapa de extração, juntamente com o escoamento turbulento devido a ação cisalhante criada pelas bombas e válvulas, associado a presença de emulsificantes naturais presentes no petróleo, favorece a formação de emulsões.

Emulsões do tipo água em óleo (A/O) são as mais comuns na indústria do petróleo por causa da natureza hidrofóbica dos agentes emulsificantes naturais presentes no óleo.<sup>4</sup> As resinas e os asfaltenos facilitam a emulsificação pela redução da tensão interfacial e pela formação de um filme rígido na interface óleo/água, devido à presença de grupos hidrofílicos funcionais em suas estruturas.<sup>5</sup> O filme

adsorvido em torno das gotículas dispersas ajuda a impedir a floculação (aproximação das gotas formando agregados) e coalescência (ruptura do filme da gota), favorecendo a formação de emulsões estáveis. As emulsões formadas com petróleo pesado apresentam maior teor de água emulsionado e estabilidade devido principalmente a composição desse tipo de óleo, caracterizada pela elevada quantidade de compostos polares (resinas e asfaltenos).<sup>6</sup>

Para transporte de óleos pesados e extrapesados, emulsões óleo em água (O/A) podem ser interessantes visando reduzir a viscosidade do fluido, facilitando o fluxo através dos dutos.<sup>7</sup> Porém, as emulsões devem ser quebradas antes das etapas de refino, pois podem causar problemas, como corrosão, formação de hidratos e também incrustações nas instalações.<sup>8</sup> O aumento da viscosidade ocasionado pela presença de água dispersa no óleo (emulsões A/O) causa uma elevação do custo energético e instabilidade no controle do processo.<sup>9</sup> Dessa forma, o óleo precisa ser desidratado durante o processamento primário para prosseguir nas etapas seguintes. Portanto, estudar e avaliar os fatores que afetam (aumentem ou reduzem) a estabilidade de uma emulsão é de grande importância para a indústria do petróleo.

O processamento primário que pode ser entendido como o tratamento de petróleo, consiste na separação da água e impurezas em suspensão para que o óleo possa seguir para a etapa do refino.<sup>10</sup> Existem vários métodos de separação das emulsões, sendo que o tratamento químico, a separação eletrostática, a separação gravitacional e o tratamento térmico são os mais utilizados na indústria do petróleo.<sup>11</sup> A separação gravitacional geralmente é utilizada conjuntamente com a utilização de desemulsificantes e em alguns casos com tratamento térmico<sup>10</sup>. Destaca-se que esses processos de separação são mais aplicáveis a petróleos convencionais. Em consequência, pesquisas sobre métodos alternativos que sejam mais apropriados e eficientes para os óleos não convencionais se tornam imprescindíveis.

A utilização de produtos verdes biodegradáveis pode ser alternativa ao tratamento de emulsões A/O de petróleo pesado. O uso desse tipo de produto na indústria do petróleo, especialmente o que são rejeitos de atividades industriais, ainda é pouco conhecido na comunidade científica. A lignina é um produto natural com atividade superficial e propriedade surfactante que pode ser utilizado na formulação de emulsões.<sup>12</sup> Parte desse material é originado como subproduto da

indústria de papel e celulose e não apresenta riscos ao meio ambiente. Poucos trabalhos são encontrados sobre o efeito de lignina em emulsões.<sup>13-17</sup> A maioria destes utilizam a lignina como surfactante em emulsões do tipo óleo em água (O/A).

Diante deste quadro, estudos voltados para a análise do comportamento das emulsões A/O de petróleos pesados quanto à formação, estabilidade e a quebra tornam-se necessárias para fornecer informações não somente acadêmicas, mas também para a escala industrial. Devido à falta de informações envolvendo a avaliação do comportamento de emulsões mediante a adição de lignina, e por ser um material de baixo custo e disponível em grande quantidade, torna-se interessante desenvolver pesquisas com o intuito de verificar sua aplicabilidade junto à cadeia de produção de petróleo, em especial o efeito de sua adição nas emulsões A/O de petróleo.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Estudar o efeito da adição de lignina em emulsões A/O de petróleo pesado.

### 2.2 Objetivos Específicos

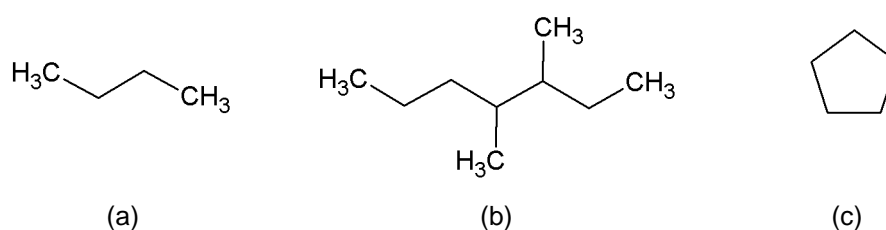
- Estudar o efeito da salinidade na estabilidade das emulsões A/O antes da adição de lignina;
- Estudar a estabilidade por separação gravitacional das emulsões A/O com e sem aquecimento, antes e após a adição de lignina;
- Estudar a homogeneidade e estabilidade das emulsões A/O antes e após a adição de lignina pela DTG por microscópica ótica;
- Adicionalmente, avaliar o efeito da adição de lignina modificada e saponina na estabilidade e homogeneidade das emulsões A/O;
- Relacionar a estabilidade das emulsões A/O com espectros na região do infravermelho médio (MIR – do inglês, “*Middle Infrared*”).

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 Petróleo

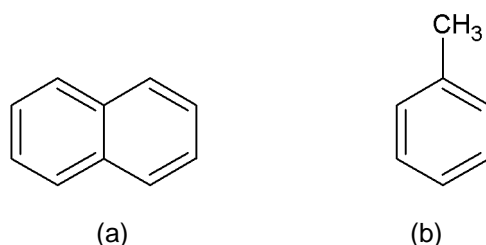
O petróleo pode ser definido como uma mistura de ocorrência natural constituída predominantemente por hidrocarbonetos, apresentando em menor quantidade enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais e outros elementos.<sup>18,19</sup> A grande variedade de hidrocarbonetos presentes em óleos obtidos de diferentes reservatórios implica nas propriedades físico-químicas dos mesmos. Isto acontece devido aos diferentes estágios de sedimentações durante a formação do petróleo. Geralmente, o petróleo depois de formado não se acumula na rocha na qual foi gerado, denominado rocha geradora ou rocha matriz. Sob a ação de pressões no subsolo, o petróleo migra até encontrar uma rocha porosa que, se cercada por uma rocha impermeável (rocha selante ou rocha capeadora), aprisiona o petróleo em seu interior. Essa rocha, na qual o petróleo se encontra aprisionado e acumulado, é denominada de reservatório, normalmente de origem calcária ou arenítica. O petróleo encontra-se em condições de ser extraído se os poros da rocha reservatório se comunicam entre si (intercomunicáveis) podendo formar, assim, a jazida comercial.<sup>20,21</sup>

Os principais grupos componentes dos óleos são hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos, asfaltenos e resinas. Os hidrocarbonetos saturados são compostos apolares nos quais os átomos de carbono estão unidos aos de hidrogênio por ligações covalentes simples (alcanos).<sup>22</sup> Tal classificação engloba os alcanos alifáticos de cadeia normal ou ramificados e os cicloalcanos (Figura 1). Na indústria do petróleo os alcanos são conhecidos como parafinas e os cicloalcanos como compostos naftênicos.<sup>23</sup>



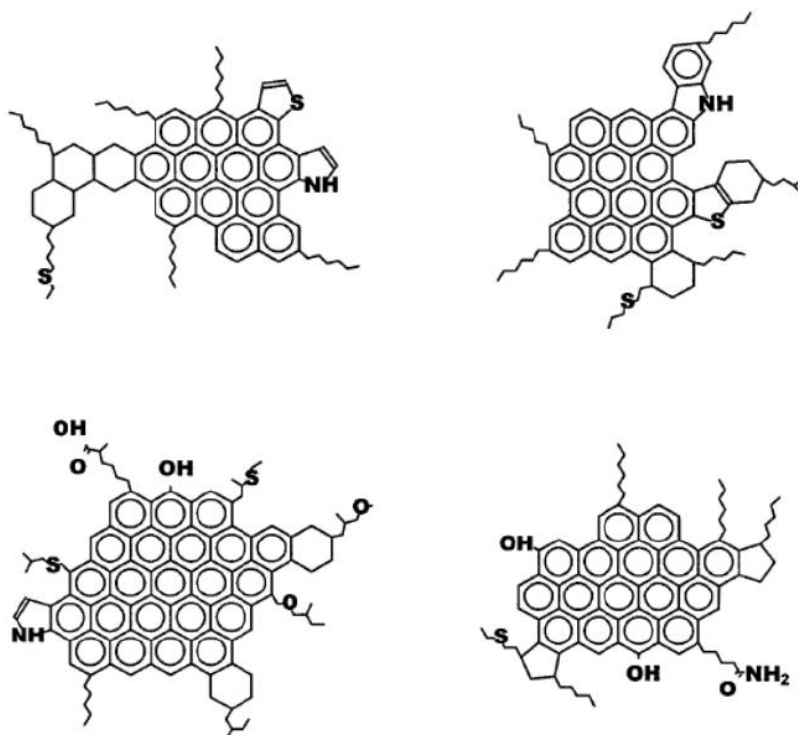
**Figura 1.** Exemplos de alcano alifático (a), ramificado (b) e cicloalcano (c).

Os hidrocarbonetos aromáticos são compostos cíclicos, insaturados.<sup>22</sup> Os que são encontrados no petróleo apresentam um ou mais anéis aromáticos em sua estrutura, que podem estar isolados, conjugados ou condensados.<sup>24</sup> Dois diferentes compostos aromáticos são mostrados na Figura 2.



**Figura 2.** Estruturas químicas de hidrocarbonetos aromáticos. (a) Naftaleno. (b) Tolueno.

Os asfaltenos são constituídos por moléculas policíclicas polares de alta massa molar contendo grande parte dos heteroátomos como nitrogênio, oxigênio e enxofre (Figura 3).<sup>23,25</sup> As resinas são similares aos asfaltenos, mas possuem massa molar menor.<sup>26</sup>



**Figura 3.** Exemplo de estruturas químicas de moléculas de asfaltenos.<sup>25</sup>

Em função do tipo e da predominância de cada grupo componente em sua composição, o petróleo pode ser classificado de acordo como:<sup>10,19</sup>

- Parafínico: possuem mais de 75% de parafinas e teores baixos de resinas e asfaltenos. São óleos leves e fluidos;
- Parafínico-naftênico: possuem de 50 – 70% de parafinas, mais de 20% de compostos naftênicos, teor de resinas e asfaltenos entre 5 e 15% e enxofre menor que 1%. São óleos mais densos e viscosos que os parafínicos;
- Naftênico: possuem mais de 70% de naftenos e baixo teor de enxofre;
- Aromático intermediário: apresentam mais de 50% de hidrocarbonetos aromáticos, teor de resinas e asfaltenos entre 10 e 30% e teor de enxofre superior a 1%;
- Aromático-naftênico: possuem mais de 35% de compostos naftênicos, teor de resinas e asfaltenos superiores a 25% e teor de enxofre entre 0,4 e 1%;
- Aromático-asfáltico: contém mais de 35% de resinas e asfaltenos, teor de enxofre entre 1 e 9%. São petróleos que apresentam elevada viscosidade e densidade.

Outra forma normalmente utilizada para classificar o petróleo é em função da sua densidade, expressa em termos da escala API (°API). A escala API é uma medida inversamente proporcional à densidade, definida pelo *American Petroleum Institute* (API) através da equação 1:<sup>19</sup>

$$^{\circ}API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (1)$$

onde  $d$  corresponde a densidade do óleo em relação a água a 15,6 °C. A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) adota a seguinte classificação representada na Tabela 1:

**Tabela 1.** Classificação de petróleos segundo a densidade, em termos de °API.<sup>1</sup>

| °API      | Tipo de Petróleo |
|-----------|------------------|
| ≥ 31      | Leve             |
| 22 – 30,9 | Médio            |
| 10 – 21,9 | Pesado           |
| < 10      | Extrapesado      |

Essas classificações são importantes para as etapas de exploração, transporte e refino do óleo. Nas etapas de exploração e transporte deve-se determinar a energia necessária para extração e transporte do fluido e quais tipos de óleos podem ser misturados. No refino, é de suma importância à determinação das classes predominantes de hidrocarbonetos para o correto destino do óleo a ser processado. A densidade em termos de °API pode ser correlacionada com outras propriedades com intuito de obter uma composição aproximada de hidrocarbonetos, informando sobre o conteúdo de frações leves e pesadas, além de ser uma medida crítica para refletir a qualidade do petróleo.<sup>27</sup> Algumas dificuldades para a indústria do petróleo são: o processamento do óleo pesado, devido à sua maior viscosidade e geralmente maior quantidade de componentes polares; e o tratamento da água emulsionada no petróleo. Devido à maior quantidade de componentes polares, os óleos pesados normalmente apresentam maior teor de água emulsionada e emulsões mais estáveis.

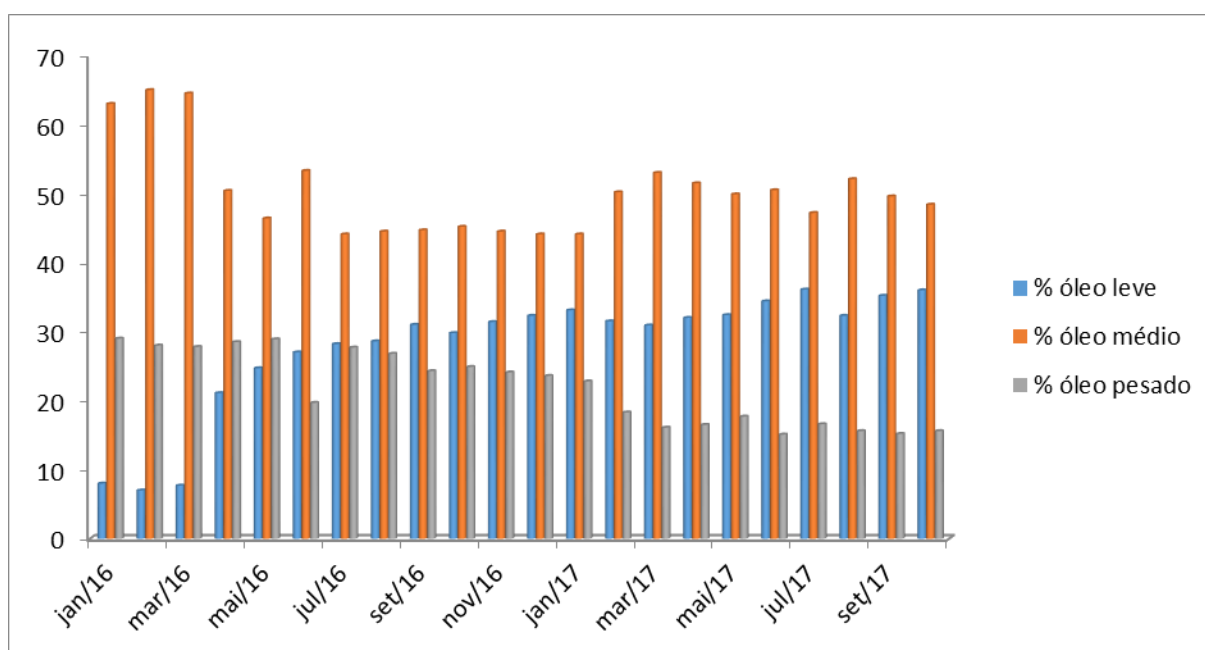
### 3.1.1 Petróleo Pesado

A composição química dos petróleos pesados normalmente apresenta maior proporção de compostos com alto ponto de ebulição, enxofre, oxigênio, nitrogênio, metais e compostos poliaromáticos.<sup>19</sup> Esse tipo de óleo, altamente viscoso, é produzido pela alteração de óleos nos reservatórios, a partir da atuação de processos como a biodegradação e a “*water washing*” (lavagem com água), fenômeno observado pela infiltração de águas de chuvas em um reservatório.<sup>28</sup> Os petróleos pesados possuem maior relação carbono/hidrogênio, maior quantidade de compostos aromáticos e tendem a ser mais viscosos que os óleos leve e intermediário.<sup>24</sup> A elevada viscosidade e densidade estão relacionadas principalmente à elevada quantidade de resinas e asfaltenos (polares) que esses óleos possuem.<sup>6</sup>

A ocorrência de petróleos pesados no Brasil e no mundo está aumentando, e devido à grande demanda por produção de petróleo e diminuição da produção dos óleos convencionais, há a necessidade de investimentos para a exploração do petróleo não convencional. Aproximadamente 55% das reservas mundiais são de

óleos não convencionais, compostos por óleos pesados, extrapesados, óleos de xisto e areias betuminosas.<sup>29</sup> No Brasil, entre o período de janeiro de 2016 a outubro de 2017, aproximadamente 50% da produção de petróleo foi constituída de óleos médios, 22% de óleo pesados e 28% de óleos leves (Figura 4).<sup>30</sup>

Devido a sua composição química, a extração do óleo pesado é mais complexa e onerosa que a do óleo leve e exige maiores esforços para extrair produtos utilizáveis no processo de refino.<sup>19,31</sup> A elevada densidade desses óleos implica também na elevação dos custos na produção e transporte do óleo até a refinaria.<sup>32</sup>



**Figura 4.** Produção de óleos no Brasil de janeiro de 2016 a outubro de 2017.<sup>30</sup>

Em consequência da significativa produção dos óleos pesados tanto no mundo quanto no Brasil (Figura 4), muitos estudos foram realizados para obtenção do conhecimento sobre propriedades físicas e composição química, bem como para o desenvolvimento de novas metodologias e soluções tecnológicas com a finalidade de superar os desafios associados à exploração, produção e transporte desse tipo de petróleo.

Hasan e colaboradores (2010)<sup>33</sup> investigaram diferentes métodos para reduzir a viscosidade de petróleo pesado com a intenção de melhorar as propriedades de fluxo. Foram avaliadas a taxa de cisalhamento, temperatura e concentração de óleo

leve no comportamento da viscosidade. O método que exibiu melhores resultados foi o de mistura do petróleo pesado com quantidade limitada de petróleo mais leve, que apresentou redução considerável na viscosidade de 96% a temperatura de 25 °C. Ghannam e colaboradores (2012)<sup>34</sup> analisaram as propriedades reológicas de um petróleo pesado misturado com um petróleo mais leve. Os resultados mostraram que a adição de 10% de óleo leve no pesado causou uma redução na viscosidade de 10 para 1,2 Pa·s a temperatura de 25 °C. Uma redução ainda maior (10 para 0,375 Pa·s) foi atingida com adição de 20% do óleo leve. Um estudo de revisão realizado por Santos e colaboradores (2014)<sup>35</sup> mostrou que apesar da existência de diferentes métodos para mobilidade de óleos viscosos, os térmicos e os de diluição com petróleos mais leves são os mais aplicados na indústria. Alguns novos procedimentos como inundação química e lubrificação das tubulações por onde o petróleo pesado é transportado, ainda necessitam de mais estudos e testes para implementação em um campo petrolífero. Bassane e colaboradores (2016)<sup>36</sup> avaliaram o efeito da temperatura e adição de gás condensado sobre a viscosidade dinâmica de petróleos pesados. Com um aumento de 20 °C na temperatura foi possível uma redução de 70% na viscosidade e uma concentração de 14% v/v de gás condensado foi necessário para causar redução de 75 a 95% da viscosidade dos petróleos estudados. Adições do gás condensado em concentrações superiores não provocaram reduções significativas.

Normalmente o petróleo é produzido juntamente com água que apresentam grandes teores de sais. A presença de água e sais pode causar uma série de problemas e inconvenientes em todo processo de produção, transporte e refino. Dessa forma, o petróleo precisa ser tratado (desidratado e dessalgado) para evitar tais dificuldades. O procedimento descrito na literatura para realização desse tratamento é bem aplicado a óleos leves e médios, além de fazer uso de reagentes tóxicos. Neste sentido, Sad e colaboradores (2015)<sup>37</sup> propuseram um novo método para dessalinização de petróleos pesados utilizando um desmulsificante. Com esse procedimento foi possível reduzir o teor de NaCl dos petróleos estudados de  $32,4 \cdot 10^3 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$  para valores inferiores a  $43 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ , sem provocar alteração nas propriedades físicas dos mesmos.

### 3.2 Emulsões na indústria do petróleo

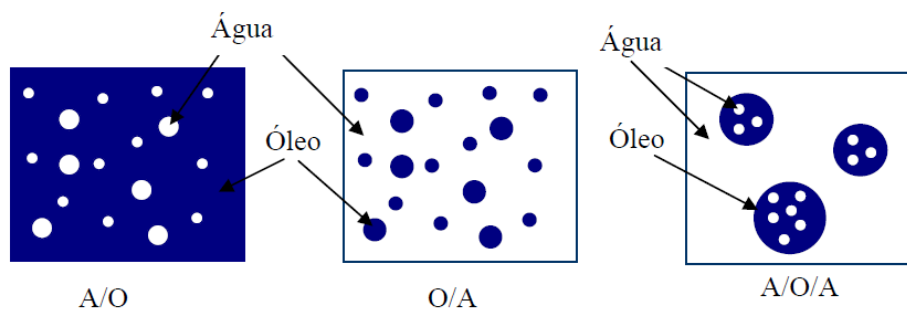
Durante a extração do petróleo a água pode estar associada ao óleo por consequência das próprias condições do reservatório (água de formação ou conata) ou pela sua injeção em operações de recuperação secundária. A injeção de vapor de água é um recurso normalmente utilizado para reduzir a viscosidade do óleo e manter a pressão no reservatório, facilitando o escoamento, especialmente para petróleos pesados.<sup>3</sup> O contato da água e do óleo, juntamente com o escoamento turbulento devido a ação cisalhante criada pelas bombas e válvulas, associado a presença de emulsificantes naturais, favorece a formação de emulsões estáveis.

Emulsões são definidas como uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal.<sup>38</sup> A fase da emulsão que se mantém na forma de gotículas dispersas é denominada fase descontínua (também chamada fase dispersa ou interna) e a fase que está ao redor das gotas é denominada fase contínua ou externa.

As emulsões compostas de fases óleo e água podem ser classificadas de três maneiras distintas: água em óleo, óleo em água e múltiplas, de acordo com a seguinte definição:<sup>39</sup>

- Água em óleo (A/O) – são emulsões nas quais a fase dispersa é representada pela água e a fase contínua pelo óleo;
- Óleo em água (O/A) – são emulsões nas quais a fase dispersa é representada pelo óleo e a fase contínua pela água;
- Trifásica (A/O/A) – são emulsões nas quais gotas de óleo dispersas em água possuem em seu interior gotículas de água;
- Trifásica (O/A/O) – são emulsões nas quais gotas de água dispersas em óleo possuem em seu interior gotículas de óleo.

A Figura 5 representa alguns tipos de emulsões.<sup>38</sup>



**Figura 5.** Diferentes tipos de emulsões.<sup>38</sup>

A maioria das emulsões produzidas na indústria do petróleo é do tipo A/O e estão presentes desde a extração até a etapa do refino. Essas emulsões são responsáveis por causar diversos problemas como, por exemplo, aumento da viscosidade que eleva custos de bombeamento e corrosão das tubulações. Os óleos pesados são propensos a formar emulsões A/O que apresentam alta estabilidade devida principalmente a presença de compostos com atividade interfacial e seu tratamento ainda é considerado um desafio.<sup>40</sup>

Devido à formação de emulsões durante a extração do petróleo, vários estudos na literatura têm sido realizados para o melhor entendimento desse sistema óleo-água. Auflem e colaboradores (2001)<sup>41</sup> fizeram uma investigação sobre a migração de espécies de superfície ativa para a interface de emulsões A/O de petróleo. Os autores observaram que são os componentes polares de menor massa molar (resinas) que migram para a interface das gotas, causando uma disputa com os componentes polares de maior massa molar (asfaltenos). Czarnecki e colaboradores (2005)<sup>42</sup> exibiram um modelo para a explicação do mecanismo de estabilização de emulsão A/O de petróleo. Segundo o modelo apresentado, as emulsões são estabilizadas por pelo menos duas espécies químicas (asfaltenos e outra de baixa massa molar) semelhantes a surfactantes. Além disso, eles observaram que a competição pela interface das gotas consiste na cinética de adsorção. Fingas e Fieldhouse (2009)<sup>43</sup> realizaram um estudo sobre misturas de água e petróleo com o intuito de verificar o tipo de emulsão A/O que formariam, analisando as propriedades reológicas das mesmas. A partir dos valores de viscosidades das emulsões formadas, elas foram classificadas em quatro grupos com propriedades físicas distintas: estável, instável, meso-estável e arrastado de água em óleo. Sandoval-Rodriguez e colaboradores (2014)<sup>44</sup> avaliaram o comportamento reológico de emulsões A/O de petróleos pesados e extrapesados.

As emulsões foram preparadas com no máximo 26% v/v de fase aquosa e submetidas a diferentes taxas de deformação com pressão de até 24,2 MPa, em um viscosímetro capilar. Os resultados deste estudo mostraram que as características estruturais das emulsões não são influenciadas pelo fluxo e pressão. As viscosidades das emulsões estudadas possuem comportamento exponencial em relação à pressão e a quantidade de água adicionada.

### 3.3 Estabilidade das emulsões

A estabilidade de uma emulsão, ou sua resistência à coalescência, é a capacidade da mesma em manter sua homogeneidade durante certo período de tempo. Essa propriedade física depende de uma série de fatores, tais como: o tipo de agente emulsificante<sup>45</sup>, compostos inorgânicos<sup>46-48</sup>, temperatura<sup>41,49</sup>, tamanho de gotas<sup>50-52</sup>, agitação e tempo.<sup>53,54</sup>

Os agentes emulsificantes são compostos que possuem uma região polar e uma porção apolar na mesma molécula e são caracterizados pela capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido.<sup>45</sup> Materiais inorgânicos também podem auxiliar na estabilização das emulsões A/O.<sup>46</sup> Sais e partículas sólidas finas presentes no petróleo bruto podem ser encontrados na interface óleo-água como resultado de interações iônicas com os asfaltenos e as resinas, aumentando ainda mais a estabilidade destas emulsões.<sup>47</sup> Esses compostos inorgânicos, tais como carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), sulfato de cálcio ( $\text{CaSO}_4$ ), argilas e areia são capazes de formar estruturas rígidas estericamente que por difusão na interface óleo/água podem prevenir a coalescência das gotas de água.<sup>48</sup>

A temperatura é uma variável importante na estabilização de emulsões, visto que ela afeta as propriedades físicas do óleo, da água, e do filme interfacial, além de alterar a solubilidade dos emulsificantes.<sup>49</sup> Ao aumentar a temperatura de um fluido sua viscosidade reduz de forma abrupta, o que permite a coalescência mais rápida das emulsões. Isto acontece porque a redução da viscosidade do óleo facilita à aproximação das gotas de água.<sup>45</sup>

O tamanho de gota está associado com a estabilidade de uma emulsão A/O. As gotículas formadas variam em tamanho causando uma distribuição do tamanho

de gotas (DTG). Uma DTG monodispersa de gotículas pequenas contribui para a estabilidade das emulsões, visto que DTG polidispersas podem resultar no crescimento de gotas grandes em função da aproximação de gotas menores.<sup>50</sup> Emulsões A/O com tamanho de gotas entre 1 e 10  $\mu\text{m}$  são classificadas como estáveis<sup>51</sup>, uma vez que, geralmente, quanto menor o tamanho da gota mais difícil é a ruptura do filme da mesma (coalescência) e o tempo de separação da água tende a ser maior. Acima de 10  $\mu\text{m}$  as emulsões A/O são menos estáveis, facilitando a coalescência.<sup>52</sup>

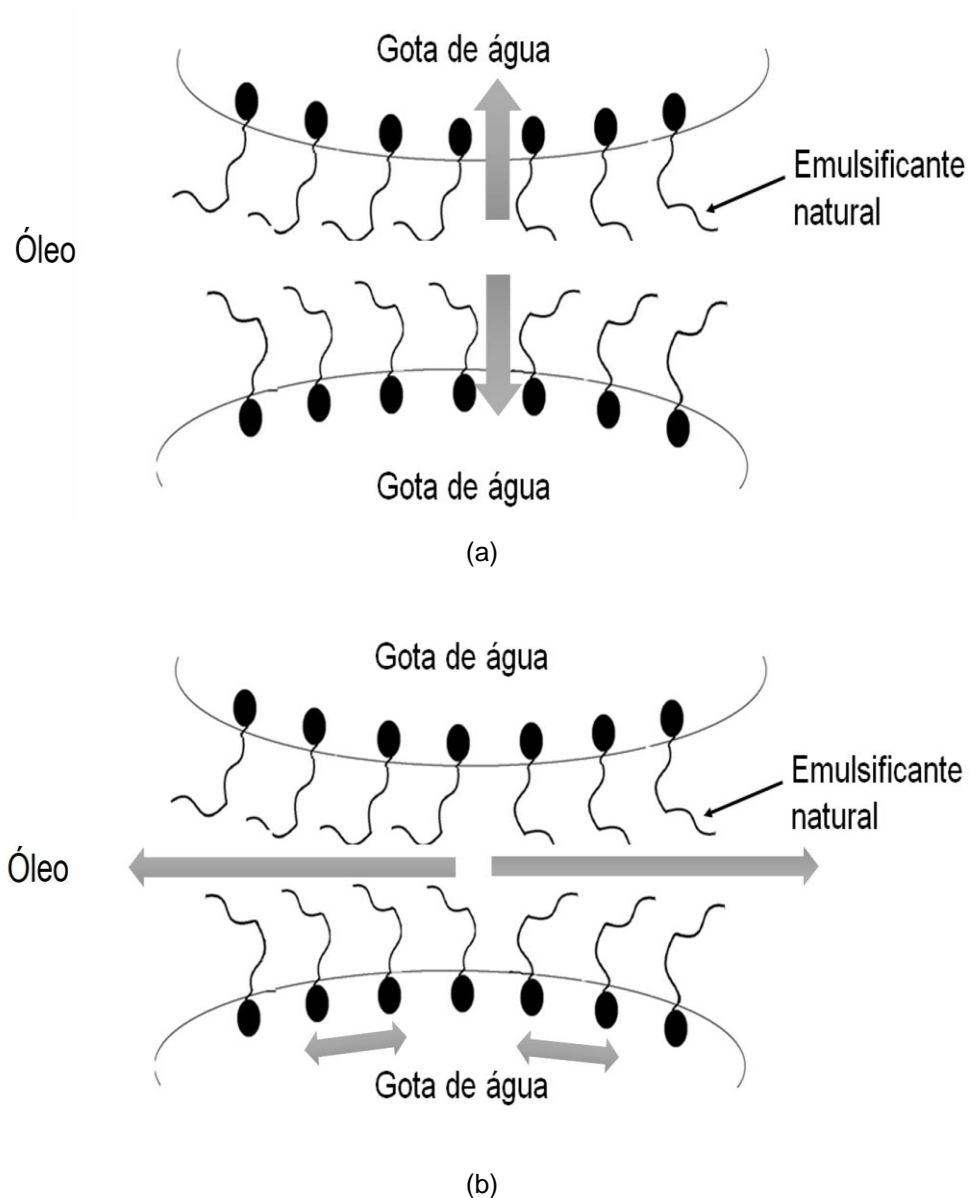
Em laboratório, emulsões óleo/água podem ser preparadas ou formadas através de agitação mecânica e algumas variáveis que estão envolvidas no processo influenciam a estabilidade e homogeneidade das emulsões. Duas dessas variáveis é a intensidade da agitação e o tempo de aplicação. A intensidade de agitação pode ser controlada pelo aumento da velocidade de rotação do agitador. Esta variável está relacionada com a redução do tamanho das gotas.<sup>54</sup> Quanto maior o tempo de agitação, menor será o tamanho das gotas, até atingirem um valor de diâmetro de gotas assintótico.<sup>54</sup> Ou seja, a partir de certo tempo não ocorrerá redução significativa do diâmetro de gota.

### 3.3.1 Resinas e Asfaltenos

Os emulsificantes naturais presentes no petróleo geralmente são compostos de alto ponto de ebulição e alta massa molar, destacando-se as resinas e os asfaltenos.<sup>49</sup> Esses compostos são moléculas policíclicas com características aromáticas e polares, além de possuírem heteroátomos em sua estrutura como N, S e O.<sup>23,25</sup> Eles podem ser definidos em termos de suas solubilidades em solventes orgânicos, onde as resinas são solúveis em heptano e os asfaltenos solúveis em tolueno. As resinas e os asfaltenos concentram-se na interface água/óleo formando um filme rígido que proporciona uma redução da tensão interfacial, contribuindo para a dispersão das gotas e estabilização da emulsão.<sup>45</sup>

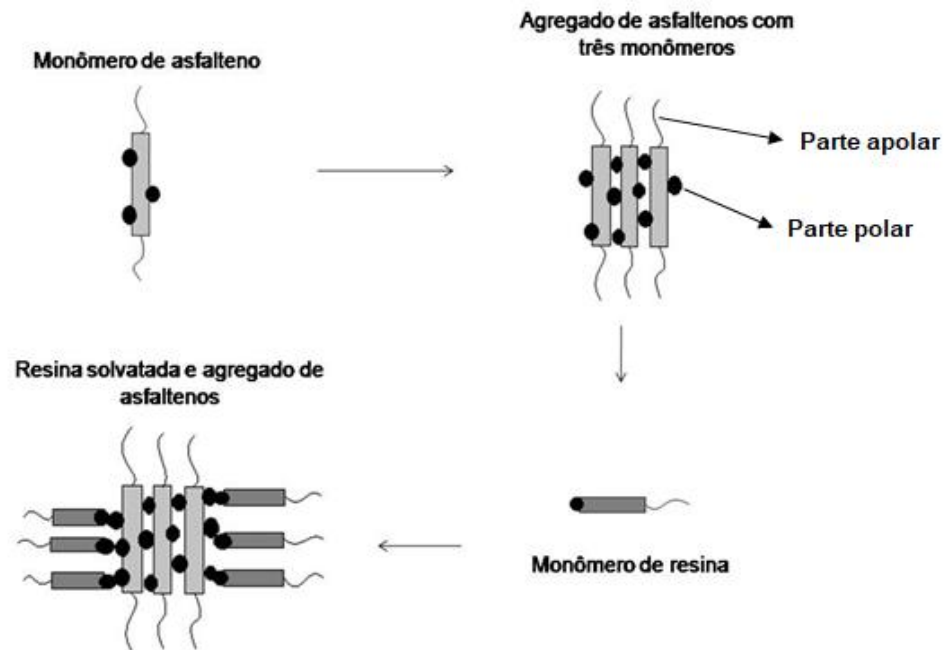
Existem dois efeitos responsáveis por impedir a coalescência das gotas. O primeiro é a repulsão estérica no qual a parte da cadeia lipofílica dos asfaltenos pode estender na fase óleo mantendo a interface numa distância suficiente para dificultar a coalescência (Figura 6.a). O segundo é o efeito da interação lateral entre

a fase óleo e os grupos hidrofóbicos dos asfaltenos, acarretando um aumento na viscosidade interfacial e aparente do filme na fase óleo entre as gotas de água (Figura 6.b).<sup>45,55</sup>



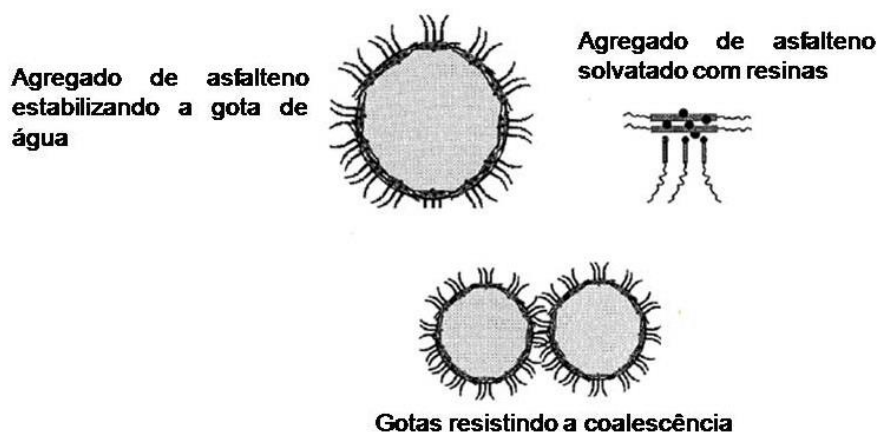
**Figura 6.** Exemplos de dois efeitos que impedem a coalescência do filme resultante da presença de emulsificantes naturais adsorvidos na interface da gota de água: (a) repulsão estérica; (b) aumento da viscosidade interfacial.<sup>55</sup>

As resinas apresentam grande tendência de se unir aos asfaltenos, formando micelas.<sup>56</sup> A parte polar das resinas interage com centros polares das moléculas de asfaltenos e estes interagem com outros similares formando agregados de asfaltenos solvatados com resinas no óleo (Figura 7).<sup>57</sup>



**Figura 7.** Estrutura para os agregados de asfaltenos na presença de resinas.<sup>57</sup>

Esses agregados adsorvem na interface das gotículas de água e formam uma estrutura rígida envolta das gotas, favorecendo a estabilidade das emulsões (Figura 8).<sup>58,59</sup> Fingas e colaboradores (2000)<sup>60</sup> destacam em seus estudos que altas concentrações de asfaltenos (maiores que 10%) podem resultar em petróleos de alta viscosidade e propensos a formação de emulsões instáveis. A elevada viscosidade do óleo pode diminuir a mobilidade dos asfaltenos a ponto de desestabilizar as emulsões. Sullivan e Kilpatrick (2002)<sup>58</sup> certificam que as resinas são incapazes de estabilizar uma emulsão se estiverem sozinhas, mas estudos realizados por Fingas e colaboradores (1993)<sup>53</sup> afirmam que as resinas podem agir como agentes emulsificantes, contudo, sua capacidade de emulsificação aumenta quando elas se unem aos asfaltenos.



**Figura 8.** Mecanismo de estabilização das emulsões.<sup>59</sup>

Elevados teores de resinas e asfaltenos nos óleos pesados, acoplada a presença de água nas etapas de produção, favorece a formação de emulsões que apresentam grande estabilidade, o que dificulta a desidratação do óleo durante o processamento primário para ser usado nas demais etapas de produção.

### 3.4. Tratamento de emulsões

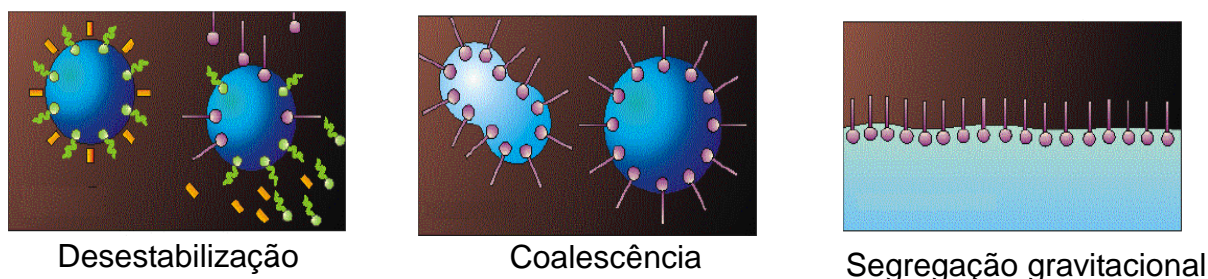
A água de formação produzida conjuntamente com o petróleo na forma de emulsão, geralmente apresenta alto teor de sal dissolvido. Devido a elevada salinidade, tais emulsões A/O podem causar problemas, como corrosão, formação de hidratos e incrustações nas instalações.<sup>8</sup> Além disso, o aumento da viscosidade ocasionado pela presença de água dispersa no óleo causa uma elevação do custo energético e instabilidade no controle do processo.<sup>9</sup> Importante ressaltar que a água presente no petróleo é considerada uma carga sem valor econômico e ao ser transportada com petróleo, sobrecarrega o sistema de bombeamento e oleodutos, onerando o custo do transporte. Assim, o óleo precisa ser desidratado durante o processamento primário para prosseguir nas etapas seguintes.

Os processos comumente utilizados para separação de fases das emulsões A/O e O/A nas unidades de produção de petróleo são: gravitacional, tratamento químico pelo uso de desemulsificantes, tratamento térmico e eletrostático.<sup>61</sup> O tempo necessário para a quebra de uma emulsão utilizando os tratamentos físicos e eletrocoalescentes são demasiadamente longos. Por isso, é comum fazer a

combinação de mais de um processo associado ao tratamento químico para encurtar o processo de desemulsificação.<sup>10</sup>

### 3.4.1 Desemulsificantes

Os desemulsificantes são surfactantes poliméricos não iônicos com uma parte lipofílica e outra parte hidrofílica, utilizados no tratamento químico para desestabilizar as emulsões A/O. Dentre os desemulsificantes existentes, destacam-se os comerciais à base de copolímeros de poli (óxido de etileno) (PEO) e poli (óxido de propileno) (PPO). É comum conter na formulação resinas de alquil fenol/formaldeído ou misturas de substâncias com diferentes superfícies ativas.<sup>62</sup> De maneira simplificada, os desemulsificantes adsorvem na interface água/óleo, substituindo o filme rígido dos surfactantes naturais presentes no petróleo (resinas e asfaltenos) por um filme mais fino, de fácil coalescência.<sup>63</sup> Depois, ocorre a sedimentação das gotas de água e separação das fases por ação gravitacional (Figura 9).<sup>64</sup>



**Figura 9.** Esquema de quebra da emulsão pela ação do desemulsificante.<sup>64</sup>

A eficiência do desemulsificante para cada sistema água-óleo dependerá da composição química e concentração da espécie adicionada, a proporção entre as partes hidrofílica e lipofílica e também da massa molar da cadeia polimérica.<sup>45</sup> Al-Sabagh e colaboradores (2009)<sup>65</sup> avaliaram a eficiência de formaldeídos polialquilfenóis etoxilados para tratar emulsões A/O sintéticas de petróleos asfáltênicos. Os autores verificaram melhores resultados de desemulsificação com o aumento da concentração, o comprimento da cadeia alquil do desemulsificante e o teor de água na emulsão. O desemulsificante na concentração de  $150 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , de massa molar 3800 e 40 unidades de óxido de etileno em sua estrutura, obteve eficiência de 100% de desemulsificação após 35 minutos. Ramalho e colaboradores

(2010)<sup>8</sup> avaliaram o desempenho de três bases de desemulsificantes comerciais do tipo copolímeros de poli (óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões A/O sintéticas de petróleo. Além disso, os autores investigaram a influência de cada base desemulsificante na dispersão dos agregados de asfaltenos. Os autores obtiveram melhor entendimento sobre o mecanismo de desemulsificação e a ação das bases desemulsificantes não alteraram o tamanho dos agregados de asfaltenos.

A utilização de produtos naturais para o tratamento químico de emulsões de petróleos ainda é pouco relatada na literatura. El-Ghazawy e colaboradores (2010)<sup>66</sup> utilizaram matérias primas disponíveis na região do Egito (soja, linhaça e óleos de mamona) como precursores para preparar desemulsificantes. Os óleos obtidos desses materiais foram submetidos a reações de hidrólise e esterificação com glicóis de polietileno ou copolímeros em bloco de óxido de etileno-propileno. Os desemulsificantes produzidos foram avaliados utilizando emulsões de três tipos de petróleos asfálticos com diferentes densidades. A adição desses desemulsificantes proporcionou redução da viscosidade das emulsões, e um deles na concentração de 300 mg·L<sup>-1</sup> apresentou desemulsificação com eficiência de 100% após 19 minutos.

Uma alternativa ao uso de produtos químicos para o tratamento de petróleos é a utilização de produtos verdes biodegradáveis. Com o intuito de buscar soluções econômicas e com o menor impacto ambiental, a indústria do petróleo tem investido em estudos que utilizam produtos naturais para recuperação avançada e outros processos industriais que visam melhorar a qualidade e também o aumento da produção do óleo.

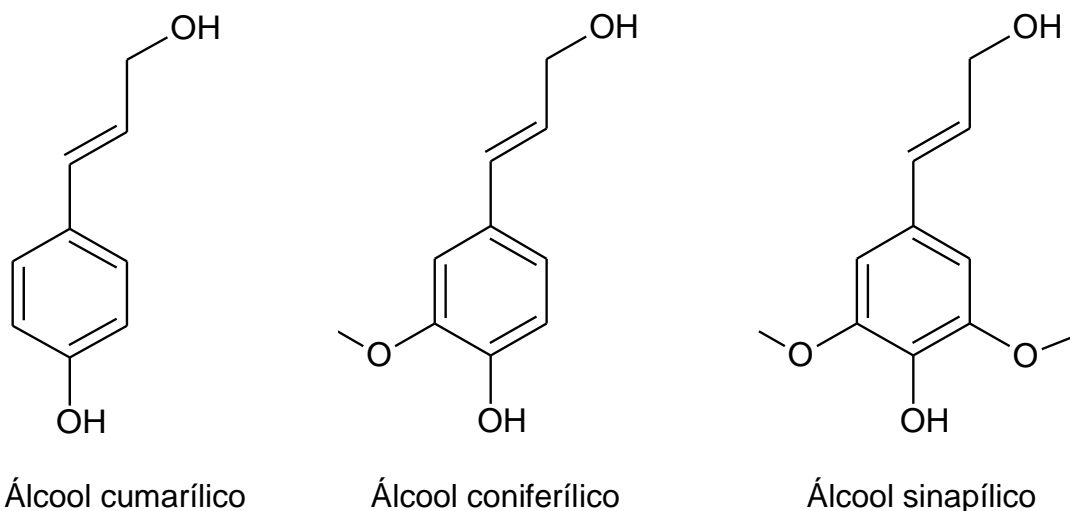
### **3.5 Bioprodutos**

As primeiras ideias sobre a utilização de bioprodutos foi sugerida em 1926 por Beckman<sup>67</sup>, onde microorganismos foram empregados para aumentar a produção de petróleo, dando início ao método promissor de recuperação de óleo microbiologicamente melhorada (MEOR). Os principais métodos de MEOR foram apresentados em 1947 por Zobell<sup>68</sup> que conseguiu uma patente sobre processo bacteriológico para tratamento de formação de terra de rolamento de fluidos. Dentre

as biotecnologias propostas para MEOR, os biosurfactantes tem grande destaque. Os biosurfactantes são agentes tensoativos de ocorrência natural oriundos de fontes microbianas, vegetais ou animais.<sup>69</sup> Devido a essa característica, eles são capazes de formar emulsões estáveis de água e óleo que são importantes para a recuperação e biodegradação do petróleo. A degradação de óleo bruto em água do mar por microorganismos já era bem conhecida e eficaz desde 1977, como relata o estudo de Colwell e Walker.<sup>70</sup> Em 1985 foi realizado um estudo por Chakrabarty<sup>71</sup> no qual um biosurfactante produzido a partir da bactéria *Pseudomonas aeruginosa* foi eficiente na dispersão do óleo em pequenas gotas em rios poluídos por petróleo. Francly e colaboradores (1991)<sup>72</sup> avaliaram a emulsificação de hidrocarbonetos por bactérias subterrâneas. No ano de 2003, McInerney e colaboradores<sup>73</sup> estudaram a produção microbológica de polímeros, como goma xantana para utilização como biosurfactante para emulsões de petróleo. Em 2012, Kaster e colaboradores<sup>74</sup> avaliaram o efeito das culturas de enriquecimento para estimular o crescimento de microorganismos que desempenhavam papel importante na superfície de interação entre o petróleo e a água.

### 3.5.1 Lignina

Os surfactantes naturais continuaram sendo utilizados na indústria do petróleo como alternativa aos produtos comerciais. Com o desenvolvimento de estudos sobre o uso de produtos naturais para a formulação de emulsões de petróleo, em 1999 a lignina foi mencionada na literatura como bom emulsificante para emulsões O/A de petróleo e derivados.<sup>16</sup> A lignina é uma macromolécula presente nos vegetais cuja principal função é auxiliar na sustentação e circulação de água nas plantas.<sup>12</sup> Ela tem origem na polimerização desidrogenativa de alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 10), sendo a segunda macromolécula de origem vegetal em abundância gerada pela natureza.<sup>12</sup> A estrutura química da lignina ainda não foi totalmente elucidada, mas sabe-se que a molécula possui grupos aromáticos e alifáticos com vários anéis fenilpropânicos substituídos.<sup>75</sup> Apesar disso, a estrutura específica da lignina depende da espécie da planta na qual ela é obtida.



**Figura 10.** Estrutura dos alcoóis cumarílico, coniferílico e sinapílico.<sup>12</sup>

Atualmente a lignina pode ser adquirida como subproduto da indústria de papel e celulose e também sucroalcooleiras, sendo que a maior quantidade da lignina extraída através do cozimento de fibras vegetais é queimada para geração de energia, atendendo a demanda do processo. O processo de polpação (sulfito, Kraft ou soda) utilizado para obtenção da celulose pode modificar a estrutura da lignina com relação a presente inicialmente na matéria prima original.<sup>76</sup> Devido a grande demanda sobre a produção de celulose, a lignina que é considerada um subproduto, pode ter outro destino que a simples queima para produção de energia.

A molécula de lignina possui uma variedade de grupos funcionais e devido a grande quantidade de sítios ativos, pode propiciar algumas possibilidades para modificação química e utilização como insumo químico para formação de produtos químicos aromáticos.<sup>14</sup> Na literatura, elas são relatadas como surfactantes poliméricos, e apesar de não possuírem estrutura química de moléculas anfifílicas convencionais, exibem atividade superficial<sup>62</sup> que depende do pH e da adição de eletrólitos.<sup>15,16</sup> É provável que a lignina adsorva na interface óleo-água formando um filme interfacial e devido a essa característica, ela pode ser utilizada para a formulação de emulsões.<sup>16</sup> As camadas de lignina adsorvidas sobre as gotas dão origem a uma estabilização mecânica, eletrostática e estérica.<sup>14</sup> A estabilidade de uma emulsão formada com lignina depende de uma série de fatores, tais como a massa molar da lignina, o pH e também da adição de eletrólitos.<sup>14</sup> No entanto, a funcionalização da lignina pode alterar suas propriedades tensoativas levando a diferentes efeitos sobre as emulsões A/O e O/A.

A maioria dos estudos encontrados na literatura sobre a utilização de lignina como potencial emulsificante são realizados com emulsões do tipo O/A. Tais emulsões são estudadas com o propósito de controlar viscosidade em óleo de perfuração de poços de fluidos e melhorar a eficiência de recuperação de petróleo. Askvik e colaboradores (1999)<sup>13</sup> investigaram a complexação entre lignossulfonato e surfactantes catiônicos (cloreto cetilpiridínico e brometo alquilmetilamônio) e a sua influência sobre a estabilidade de emulsões do tipo O/A de destilado de petróleo leve com frações de carbono na área de C9-C16. O complexo gerado pela associação do lignosulfonato com o cloreto de cetilpiridíneo apresentava cargas positivas e aumentou a estabilização eletrostática das emulsões, quando comparado às emulsões sem a adição do surfactante.

Gurdensen e colaboradores (2001)<sup>15</sup> avaliaram as propriedades emulsificantes de lignossulfonato sem modificação e lignosulfonato modificado com alumínio. A fase oleosa das emulsões O/A deste estudo foram preparadas por dissolução de asfaltenos em tolueno, obtido a partir de um petróleo bruto com densidade  $0,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Foram realizadas medidas de tensão interfacial entre as fases das emulsões e os autores observaram que o complexo de lignosulfonato com alumínio apresentou maior atividade interfacial em comparação ao lignosulfonato puro. A presença deste complexo mais os asfaltenos na interface óleo-água contribuíram ainda mais para a estabilidade das emulsões O/A.

Gurdensen e colaboradores (2001)<sup>14</sup> estudaram o efeito de diferentes eletrólitos e as propriedades de emulsificação de duas frações de lignosulfonato (de alto e baixa massa molar) e uma fração de lignina obtida do processo de polpação kraft. Os autores prepararam emulsões O/A cuja fase contínua era uma solução aquosa salina contendo lignossulfonato ou lignina kraft, na concentração de 2% e a fase dispersa um éter de carbono destilado com as frações de carbono na área de C9-C16. A condutividade elétrica, a caracterização das gotas e sua distribuição foram avaliadas nas emulsões. Os resultados mostraram que diferentes taxas de migração da fase dispersa sob influência da flutuabilidade afetam as mudanças de condutividade nas emulsões. A adição de NaCl nas emulsões preparadas com lignossulfonato de alta massa molar aumentou a floculação. Quanto a coalescência entre as gotas, as emulsões com lignosulfonato de baixa massa molar favoreceu o processo de separação das fases. As propriedades interfaciais das películas destas emulsões foram afetadas pela adição de íons metálicos ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Cr}^{3+}$ ). Já nas

emulsões preparadas com a lignina kraft, a adição de sais metálicos provocou um efeito ligeiramente desestabilizador, deslocando a DTG para diâmetros maiores.

Em 2004, Jiao<sup>77</sup> e colaboradores prepararam lignossulfonatos modificados a partir de lignina oriunda do subproduto da indústria de papel e celulose. Os autores observaram que os lignossulfonatos modificados apresentaram-se mais ativos do que os não modificados, com boa atividade na interface de emulsões de petróleo. Tais surfactantes seriam apropriados para operações de recuperação de óleo melhorada. Rojas e colaboradores (2009)<sup>16</sup> utilizaram dois tipos de ligninas oriundas de diferentes fontes (licor negro industrial obtido de processo kraft usado na digestão da planta *Pinus Caribaea* e outro obtido após digestão com soda do bagaço de cana-de-açúcar) e dois sais de sódio de lignina (kraft de pinho e uma forma purificada livre de materiais hemicelulósicos) para a formulação de emulsões do tipo O/A. A fase aquosa era composta por água destilada (pH e salinidade ajustada) e a fase oleosa por petróleo pesado e querosene. Os resultados da caracterização da lignina obtida do licor negro a partir do processo kraft mostraram que ela possui baixa tensão superficial e processo de adsorção lento em meios aquosos. Os autores verificaram que a atividade superficial das ligninas estudadas aumentou quando dissolvidas em solução aquosa básica. Foram avaliados a estabilidade, a DTG e o comportamento reológico das emulsões O/A preparadas com petróleo pesado e 1% de lignina em fase aquosa com diferentes pH. O aumento do pH provocou redução do tamanho de gota e a viscosidade obtida da análise reológica mostrou que as emulsões possuem comportamento pseudoplástico. A adição de lignina foi eficaz para estabilizar as emulsões O/A e seu comportamento é semelhante ao comportamento de agentes tensoativos comerciais.

Li e colaboradores em 2016<sup>17</sup> realizaram reações de carboximetilação em ligninas kraft e organossolve para torná-las solúveis em água. Tais ligninas carboximetiladas foram apropriadas para formação de emulsão O/A com betumes de altíssima viscosidade, querosene, diesel e combustível para aviação. As emulsões preparadas apresentaram grande estabilidade coloidal e com boas perspectivas para armazenamento, transporte e pulverização.

Poucos trabalhos são encontrados na literatura sobre uso de produtos naturais em emulsões de petróleo, especialmente aqueles que são rejeitos de atividades industriais. Estudos recentes sobre emulsões de petróleo contendo lignina, principalmente as emulsões do tipo A/O são escassos. Dessa forma,

pesquisas voltadas para avaliar o efeito da adição de lignina em emulsões A/O de petróleo (principalmente os pesados) tornam-se interessantes uma vez que esse composto tem efeito em emulsões, existe em grande quantidade e é um resíduo.

### 3.5.2 Saponina

No ano de 2003, outro biosurfactante mencionado foi a saponina.<sup>78</sup> As saponinas são glicosídeos anfipáticos que existem em algumas espécies de plantas, como a aroeira (*Schinus terebinthifolius*) e a quilaia (*Quillaja saponaria*).<sup>79</sup> Elas são consideradas surfactantes naturais, pois possuem uma mistura complexa de diferentes constituintes anfílicos (grupos de açúcar e fenólicos) que tem capacidade de formar micelas quando dispersas em água. Por conta disso, a saponina pode facilitar na formação e estabilidade de emulsões O/A.<sup>80</sup> Este biosurfactante pode remover metais pesados ou petróleo bruto de solos contaminados e aumentar a solubilidade de compostos aromáticos policíclicos em água.<sup>81,82</sup> Além disso, outros estudos mostram que as saponinas podem formar emulsões estáveis com pequena quantidade de óleo sob diferentes condições de pH, força iônica e temperatura.

## 3.6 Técnicas utilizadas para o estudo de emulsões

Diversas técnicas são utilizadas para o estudo das emulsões de petróleo. A estabilidade da emulsão A/O normalmente é avaliada por teste gravitacional térmico com ou sem desemulsificante<sup>65</sup>, reologia<sup>56,66</sup> e microscopia (ótica, transmissão eletrônica, eletrônica de varredura).<sup>83</sup> Outras técnicas como difração a laser<sup>84</sup>, ressonância magnética nuclear (RMN) de baixo campo<sup>85</sup>, espectroscopia de infravermelho médio<sup>86</sup> e também microscopia ótica<sup>83</sup> podem ser utilizadas para determinação da DTG.

Uma maneira de estudar a estabilidade das emulsões é analisar a distribuição do tamanho das gotas que a formam. A análise do tamanho de uma partícula é realizada baseada no princípio da descrição de um elemento tridimensional a partir de um único número. A forma geométrica que minimiza a superfície de contato entre dois meios maximizando o volume interno é descrito por uma esfera.<sup>87</sup> Propriedades

de uma esfera como massa, volume, área superficial e volume de uma partícula, ou de uma gota, podem ser representadas pelo seu diâmetro equivalente. No presente estudo, o diâmetro de partícula é o diâmetro das gotas de água nas emulsões A/O de petróleo pesado.

Técnicas diferentes de medidas de tamanho de partícula apresentam diferentes tamanhos médios. A técnica difração a laser, por exemplo, gera a distribuição D[4,3] que é uma medida de volume equivalente médio.<sup>88</sup> A microscopia ótica gera a distribuição D[1,0] que é uma medida de tamanho médio, definida pela (Equação 2):<sup>87</sup>

$$D[1,0] = \frac{\sum dm^1}{\sum dm^0} = \frac{\sum dm}{\sum n} \quad (2)$$

A média dos diâmetros é definida como distribuição D[1,0] porque está dividindo  $dm^1$  por  $dm^0$ , onde  $dm$  é o diâmetro médio. Para ilustrar esse cálculo, pode-se imaginar três esferas de diâmetros 1, 2 e 3 unidades, por exemplo. O tamanho médio encontrado dessas três esferas é 2, calculado através da soma de todos os diâmetros ( $\sum d = 1 + 2 + 3$ ) e dividindo pelo número de partículas ( $n = 3$ ). Em termos matemáticos, esta é a média D[1,0], pois os termos de diâmetro no numerador são de potência 1 ( $dm^1$ ) e não existe termos de diâmetro ( $dm^0$ ) no denominador.<sup>87</sup> A difração a laser pode gerar a distribuição D[4,3]. Essa técnica é baseada na passagem de um feixe de luz por um meio contendo partículas (ou gotas) que promovem o espalhamento desse feixe. A intensidade e o ângulo de espalhamento do feixe de luz incidente são relacionados com o tamanho das partículas. Quanto menor a gota, menor será o ângulo de difração.<sup>88</sup>

Em virtude da importância que a DTG tem para a estabilidade das emulsões, vários estudos são encontrados na literatura sobre este assunto. Sjoblom e colaboradores (2003)<sup>83</sup> apresentaram uma avaliação de diversas técnicas para a medição de DTG de emulsões A/O de petróleo. Sobre a microscopia, a obtenção das fotomicrografias de emulsões fornecem informações importantes, tais como o tamanho da gota, a concentração das fases e as interações entre as gotículas (como floculação e coalescência). Segundo este estudo, se uma emulsão A/O for irradiada por radiação infravermelho na região do próximo, as gotas de água espalharão

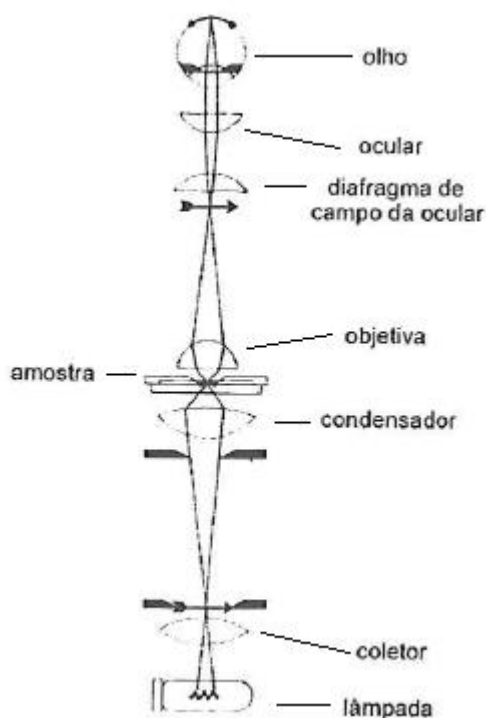
partes da luz incidida com uma intensidade proporcional ao raio da gotícula, possibilitando assim a determinação do tamanho da gota. Aichele e colaboradores (2009)<sup>89</sup> realizaram um estudo onde a técnica de RMN foi utilizada para determinação de DTG de emulsão A/O. Filho e colaboradores (2012)<sup>84</sup> avaliaram a relação entre o envelhecimento de emulsões A/O com diferentes fases oleosas (petróleo médio e asfaltenos) e sua estabilidade. A contribuição da variável DTG, teor de asfaltenos e viscosidade dinâmica das fases oleosas foram analisadas. Os resultados mostraram que a estabilidade das emulsões são afetadas pelo envelhecimento através de mudanças no filme interfacial. Características das emulsões quanto a DTG e viscosidade dinâmica não sofreram mudanças significativas. Plasencia e colaboradores (2013)<sup>90</sup> compararam a viscosidade efetiva, a inversão de fase e a DTG de emulsões em uma tubulação submetida a fluxo. Eles observaram que até 50% de fase aquosa nas emulsões, a DTG não afeta significativamente a viscosidade efetiva.

### **3.6.1 Microscopia ótica**

A teoria básica da microscopia tem fundamento na caracterização da imagem através de três parâmetros que são o aumento, a resolução e o contraste.<sup>91</sup> Para um sistema de microscopia ótica, o aumento é definido como a relação entre o tamanho e a imagem do objeto. A resolução é a capacidade de separar detalhes individualmente de uma única imagem e tem seu limite determinado pela menor distância entre dois pontos que podem ser diferenciados. Por fim, o contraste consiste na diferenciação de traços característicos da amostra sobre o plano de fundo. Este parâmetro surge da interação da amostra com a radiação.

A microscopia ótica é uma técnica visual que realiza medidas diretas da amostra por meio da análise de imagem.<sup>83</sup> Esta técnica possibilita a utilização da análise de imagem para obtenção de valores numéricos para o tamanho das partículas que compõe a amostra, além de fornecer informações importantes sobre a forma e a dispersão do sistema.<sup>87</sup> Por conta disso, a microscopia ótica pode oferecer maiores conhecimentos sobre a amostra em comparação com outras técnicas convencionais.<sup>92</sup>

Um microscópio óptico é formado basicamente por três sistemas: mecânico, magnificação (lentes) e iluminação. Além desses, ele também é composto por um sistema de documentação da imagem. O objetivo desses quatro componentes é iluminar, gerar uma imagem aumentada do objeto de estudo e observar ou fotografar.<sup>91</sup> A Figura 11 representa o caminho óptico da imagem em um microscópio óptico.<sup>91</sup>



**Figura 11.** Esquema básico do funcionamento de um microscópio óptico.<sup>91</sup>

O sistema mecânico é responsável pela movimentação da amostra que pode ser feita nas direções x e y em uma mesa giratória. Para focalizar uma imagem, pode-se movimentar o suporte da mesa na direção z.

O sistema de magnificação apresenta dois conjuntos de lentes convergentes que são a objetiva e a ocular. A objetiva se situa perto do objeto a ser analisado e é formada por um conjunto de lentes que possui pequena distância focal, fornecendo uma imagem real e aumentada do objeto. As oculares se situam próximo ao observador ou da câmera fotográfica e são como lupas, formando uma imagem virtual e aumentada da imagem real fornecida pela objetiva.<sup>91</sup>

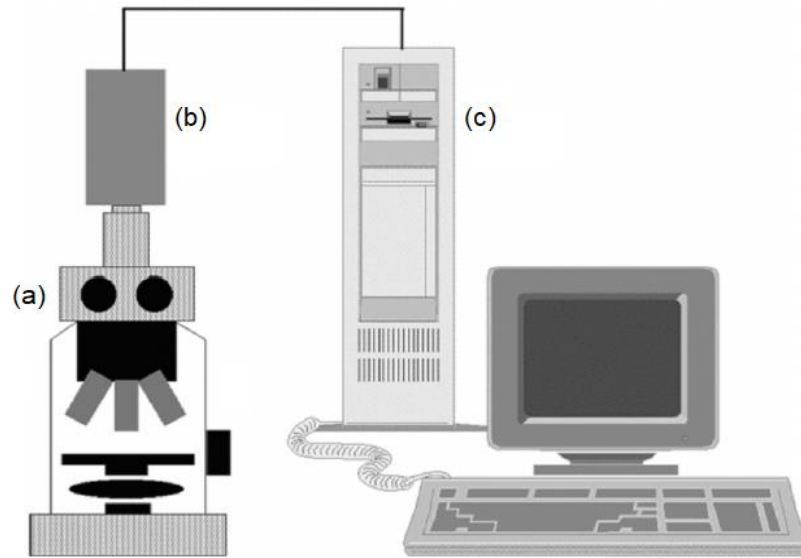
O sistema de iluminação de um microscópio é composto por uma fonte luminosa (lâmpada), ótica para colimação (condensadores), focalizadores e

acessórios. A maioria dos microscópios utilizam sistemas de iluminação de campo claro e campo escuro. No campo claro, a luz passa pelo eixo ótico através da objetiva em direção à amostra observada, que então é vista pela luz que reflete. No campo escuro, a luz que incide em direção à amostra não é coletada pela objetiva. Somente a luz que é refletida ou espalhada pelas características da amostra entra na objetiva. Nesse caso a amostra é vista com um fundo preto com as características refletidas ou espalhadas com brilho.<sup>91</sup>

### **3.6.1.1 Microscopia com vídeo**

A associação do poder de ampliação de um microscópio com a capacidade de tirar fotos de uma câmera de vídeo é chamada de microscopia com vídeo.<sup>83</sup> Os dados gerados são imagens que podem ser analisadas com auxílio de programas computacionais. Esses programas permitem uma análise qualitativa e quantitativa das amostras. A Figura 12 mostra um exemplo dessa associação.<sup>83</sup>

Para o caso de análise de emulsões A/O, a microscopia realiza medidas diretas de diâmetro de gota da fase dispersa por meio da análise de imagem.<sup>83</sup> Fotomicrografias de emulsões A/O fornecem informações importantes, tais como o tamanho da gota, a concentração das fases e as interações entre as gotículas (como floculação e coalescência). Essas informações são relevantes para o estudo da estabilidade e homogeneidade das emulsões.



**Figura 12.** Esquema básico da microscopia com vídeo. (a) microscópio óptico; (b) câmera de vídeo; (c) computador com software de análise de imagens.<sup>83</sup>

## 4. METODOLOGIA

O presente estudo foi realizado no Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos, localizado no Núcleo de Competências em Química do Petróleo (NCQP-LABPETRO), órgão suplementar do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo, UFES.

### 4.1 Amostra de petróleo

Neste estudo foi utilizada uma amostra de óleo pesado (densidade API de 13,7) proveniente de um campo *onshore* da Bacia Sedimentar do Espírito Santo. Esta amostra foi cedida pela PETROBRAS e armazenada em um galão de plástico.

### 4.2 Tratamento e caracterização da amostra de petróleo

O procedimento para coleta da amostra de óleo cru foi realizado seguindo a norma padrão ASTM D5854.<sup>93</sup> Antes da etapa de caracterização houve separação de água livre presente na amostra por decantação durante o período de 1 hora<sup>94</sup> e este foi desidratado com adição de 250 µL de desemulsificante comercial (composto de tensoativos contendo espécies oligoméricas de isopreno e propileno glicol) e centrifugados a 2000 rpm por 20 minutos a 60 °C.<sup>95</sup> Após este procedimento, o teor de água emulsionada no óleo foi quantificado por método padronizado<sup>96</sup> no qual confirmou-se que estava inferior a 1% (v/v). O óleo “desidratado” foi caracterizado quanto as propriedades físico-químicas: teor de água (ASTM D4377)<sup>96</sup>, densidade a 20 °C (ASTM D5002)<sup>97</sup>, gravidade API (ASTM D1250 e ISO 12185)<sup>98,99</sup>, número de acidez total (NAT) (ASTM D664)<sup>100</sup>, teor de enxofre total (ASTM D4294)<sup>101</sup>, viscosidade dinâmica a 50 °C (ASTM D4402)<sup>102</sup>, teor de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) (ASTM D6560 e ASTM D2549).<sup>103,104</sup>

## 4.3 Caracterização do petróleo

### 4.3.1 Teor de água

A determinação do teor de água foi realizada por titulação potenciométrica utilizando reagente de Karl Fischer (KF) sem piridina segundo a norma ASTM D4377.<sup>96</sup> A amostra de petróleo foi solubilizada com um solvente com 25% (v/v) metanol e 75% (v/v) de xileno e titulada com reagente de Karl Fischer em um titulador Metrohm (modelo 836 Titrand) com eletrodo duplo de platina (Figura 13).



**Figura 13.** Titulador Karl Fischer Metrohm (modelo 870 KF titrino plus). Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário –Labpetro/UFES.

### 4.3.2 Densidade API

A densidade da amostra de petróleo foi determinada de acordo com a norma ASTM D5002<sup>97</sup>, utilizando um viscosímetro digital Anton Paar (modelo Stabinger SVM 3000) com limite de detecção de  $0,0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 14). Segundo esta norma, após homogeneização da amostra e aquecimento na mesma temperatura do teste, são coletados 5 mL em uma seringa sem agulha, adequada ao equipamento. Esta seringa foi acoplada ao viscosímetro e aproximadamente 1 mL da amostra foi injetada no aparelho. A análise foi realizada em duplicata nas

temperaturas de 40 e 50 °C. Em seguida, a densidade API foi calculada segundo as normas ASTM D1250 e ISO 12185.<sup>98,99</sup> A densidade medida anteriormente nas temperaturas de 40 e 50 °C foi convertida para o seu valor equivalente a 20°C para o cálculo da densidade API.<sup>105</sup>



**Figura 14.** Viscosímetro Stabinger SVM 3000 fabricado pela Anton Paar. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – Labpetro/UFES.

#### 4.3.3 Número de Acidez Total (NAT)

A determinação do NAT foi realizada por titulação potenciométrica segundo a norma ASTM D664.<sup>100</sup> Uma porção de 20,0 (0,5) g da amostra de petróleo foi dissolvida em uma solução com 50% de tolueno, 49,5% de isopropanol e 0,5% de água ultrapura. Em seguida, a titulação do óleo foi realizada com uma solução alcoólica de hidróxido de potássio (KOH) em um titulador automático fabricante Metrohm modelo 836 Titrande (Figura 15).



**Figura 15.** Titulador automático, modelo 905 Titrando, fabricado pela Metrohm. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – Labpetro/UFES.

#### **4.3.4 Teor de enxofre total**

O teor de enxofre total no óleo foi determinado segundo a norma ASTM D4294<sup>101</sup> através da espectrometria de fluorescência de raios-X de energia dispersiva em um analisador automático fabricante HORIBA modelo SFLA-2800 (Figura 16). Foram construídas três curvas de calibração usando padrões de enxofre em óleo mineral da INSTRU-MED com concentrações de 0,005-0,100% (wt%), 0,05-1,00% (wt%) e 0,3-4,0% (wt%). Após a leitura da amostra, o equipamento seleciona automaticamente a curva de calibração de acordo com a amostra de petróleo analisada, e o teor de enxofre total é determinado.



**Figura 16.** Analisador de enxofre automático fabricante HORIBA modelo SFLA-2800. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – Labpetro/UFES.

#### 4.3.5 Viscosidade dinâmica

A viscosidade dinâmica do óleo foi determinada segundo a norma ASTM D4402<sup>102</sup> em um reômetro rotacional do fabricante Anton Paar (modelo RheolabQC) com um sistema de medição coaxial cilíndrico (Figura 17). O teste consistiu na transferência de aproximadamente 25 mL do óleo para um copo medidor. Este copo então foi inserido numa jaqueta térmica fixada a uma cabeça de medição com o eixo cilíndrico que mede a informação reológica. No total foram realizadas 100 leituras da mesma amostra de petróleo com taxa de cisalhamento variando entre 100 a 600 s<sup>-1</sup> a uma temperatura fixa de 50°C. A partir dos dados de taxa e tensão de cisalhamento, a viscosidade dinâmica da amostra foi determinada.



**Figura 17.** Reômetro rotacional Anton Paar, modelo RheolabQC. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – Labpetro/UFES.

#### 4.3.6 Análise de SARA

O teor de asfaltenos foi determinado seguindo a norma ASTM D6560.<sup>103</sup> Uma porção de teste do óleo foi misturada com n-heptano e aquecida até ferver por 60(±5) minutos sob-refluxo. Em seguida, os asfaltenos precipitados, juntamente com ceras, ficaram em repouso no escuro por 150 minutos. Após esse tempo, foram coletados no papel de filtro e as ceras foram removidas por lavagem com n-heptano no extrator. Os asfaltenos foram dissolvidos em tolueno a quente e em seguida o solvente foi evaporado por rotaevaporador. O asfalteno foi submetido a aquecimento em estufa a 120 °C até atingir massa constante e pesado. Os maltenos (saturados, aromáticos e resinas), na parte solúvel, foram analisados por cromatografia de eluição em conformidade com a norma ASTM D2549.<sup>104</sup>

## 4.4 Preparo das emulsões

### 4.4.1 Preparo das emulsões A/O com dois tipos de água e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl)

Para verificar a DTG e selecionar a rotação mecânica ideal de trabalho, foram preparadas as seguintes emulsões. O petróleo foi submetido a um aquecimento de aproximadamente 60 °C por 20 minutos para facilitar o processo de homogeneização e a transferência para um recipiente de vidro. Em seguida, as emulsões A/O foram preparadas adicionando-se volumes crescentes de 10, 20, 30, 35 e 40% de água deionizada (AD) ou água de formação (AF) ( $5,5 \cdot 10^4$  mg·L<sup>-1</sup> de NaCl) em base mássica. As emulsões foram homogeneizadas por agitação mecânica nas rotações de 2500, 5000, 10000 e 15000 rpm por 3 minutos em um agitador mecânico fabricante Polytron modelo PT 10-35 GT com haste PT-DA 30/2.

Com o intuito de verificar a influência do tipo de eletrólito na estabilidade e homogeneidade da emulsão, adicionalmente foi preparada uma solução saturada de NaCl (SS) ( $2,7 \cdot 10^5$  mg·L<sup>-1</sup>) e adicionados ao óleo em volumes crescentes de 10, 20 e 30% homogeneizadas na rotação de 5000 rpm no tempo fixo de 3 minutos.

A forma de preparo e as siglas das emulsões desse tópico estão simplificadas e apresentadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Simplificação do preparo e siglas das emulsões do item 4.4.1.

| Emulsão | Tipo de fase aquosa adicionada | Porcentagem de fase aquosa adicionada (%m/v) |
|---------|--------------------------------|--|
| AD 10   | Água deionizada (AD)           | 10   |
| AD 20   |                                | 20   |
| AD 30   |                                | 30   |
| AD 35   |                                | 35   |
| AD 40   |                                | 40   |
| AF 10   | Água de formação (AF)          | 10   |
| AF 20   |                                | 20   |
| AF 30   |                                | 30   |
| AF 35   |                                | 35   |
| AF 40   |                                | 40   |
| SS 10   | Solução saturada de NaCl (SS)  | 10   |
| SS 20   |                                | 20   |
| SS 30   |                                | 30   |

A confirmação do teor de água de todas as emulsões A/O preparadas foi realizada segundo a norma ASTM D4377.<sup>96</sup> Esta norma contempla valores de água até 2% m/m. Acima deste valor os resultados não estão cobertos pela norma. A água de formação utilizada foi obtida no processo de produção de petróleo e foi caracterizada previamente através da técnica de ICP OES para a determinação de metais presentes.<sup>106</sup>

#### 4.4.1.1 Medida de condutividade

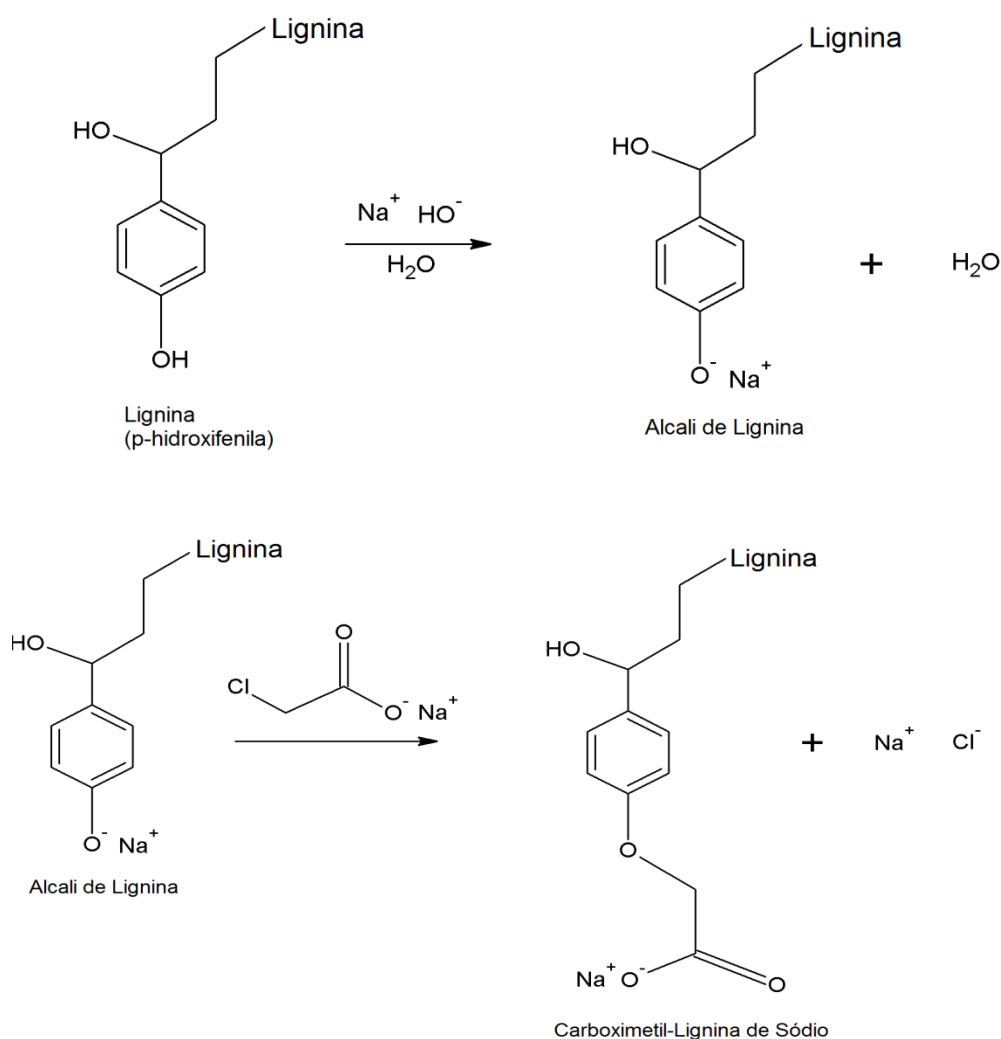
Com o intuito de verificar a concentração salina, foi determinada a condutividade das águas (AD e AF) e da SS. A medida de condutividade da AD foi feita em um Condutivímetro modelo mCA 105,1 com eletrodo cuja constante da célula (K) era de 0,1. O condutivímetro foi calibrado com uma solução padrão da marca MS Tecnopon, com valor de condutividade de  $146,9 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 20 °C. Para a AF e a SS, o condutivímetro foi calibrado com uma solução padrão da marca Analyser com valor de condutividade de  $1413 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$  a 20 °C. O eletrodo usado nestas medidas apresentava K igual a 1,0.

#### 4.4.2 Preparo da solução de lignina *in natura* e lignina modificada

A lignina *in natura* (LIG), resultante do processo de produção de papel e celulose, utilizada neste trabalho para adição em emulsões A/O, foi fornecida pela Empresa Fibria. A partir da LIG foram preparadas soluções alcalinas (pH~13) nas concentrações de 0,5 e 3% m/v.

A lignina modificada foi obtida em parceria com o Laboratório de Polímeros/NCQP-Labpetro. Para a modificação da lignina *in natura*, foi realizada uma reação de carboximetilação (Figura 18).<sup>107</sup> Essa modificação foi feita com o intuito de tornar a lignina *in natura* solúvel em água. Para isso, primeiramente foi feito um processo de purificação onde a lignina *in natura* foi lavada com água a 80 °C para remoção de resíduos de gordura e açúcares. A suspensão foi filtrada e a lignina seca numa estufa a 105 °C. Após esse procedimento, a lignina purificada foi submetida a uma reação de carboximetilação em duas etapas: uma reação com

hidróxido de sódio (NaOH), formando o álcali de lignina (sal), que em seguida, reage com ácido monocloroacético sob condições controladas.<sup>107</sup> O produto dessa reação foi denominado lignina modificada (LM). A partir da LM foram preparadas soluções aquosas nas concentrações de 0,5 e 3% m/v.



**Figura 18.** Reação de carboximetilação da lignina.<sup>107</sup>

#### 4.4.3 Saponina

A saponina foi obtida em parceria com o Laboratório de Cromatografia/NCQP-Labpetro. O produto natural saponina extraído da planta aroeira (*Schinus terebinthifolius*) foi utilizado com a finalidade estudar o efeito deste produto na estabilidade das emulsões de petróleo. O procedimento da extração ocorreu da

seguinte maneira: a planta aroeira foi triturada com etanol e deixada de repouso por duas semanas para extração. Após esse período, a mistura foi filtrada e rotaevaporada para recuperação do álcool etílico. O destilado de aroeira foi misturado com água e transferido para um funil de separação para realização de uma segunda extração com diclorometano. O extrato bruto da segunda extração foi solubilizado em etanol e água na proporção de 8:2 e transferido para um funil de decantação onde foi realizada uma partição com hexano. Depois de rotaevaporar para retirar o etanol, o extrato foi misturado com água e diclorometano na proporção de 7:3, e novamente realizou-se a partição. Por fim, o extrato passou por uma terceira rotaevaporação e obteve-se o produto denominado saponina (SAP). A SAP obtida no processo descrito acima foi dissolvida em metanol (p.a) e foram feitas soluções nas concentrações de 0,5 e 3% m/v.

#### **4.4.4 Preparo das emulsões A/O com água de formação para teste de adição de lignina e saponina**

Devido à ocorrência natural de formação de emulsões A/O com água de formação no processo de exploração de petróleos, foi selecionada para a realização do estudo a água de formação utilizada no item 4.4.1, caracterizada previamente conforme Tabela 6.<sup>106</sup>

O preparo dessas emulsões consistiu na homogeneização da amostra de petróleo com a mesma água de formação ( $5,5 \cdot 10^4$  mg·L<sup>-1</sup> de NaCl) utilizada na Seção 4.4.1. Foi adicionada em cada emulsão uma solução aquosa alcalina de LIG. As concentrações dessas soluções foram de 0,5 e 3% m/v.

Foram adicionados ao petróleo água de formação e as soluções com o produto acima citado, em base mássica, até totalizar os volumes de 10 e 30% de fase aquosa nas emulsões (ou seja, 9% de água de formação mais 1% de LIG e 20% de água de formação mais 10% de LIG). Nestas foram empregadas homogeneização mecânica na rotação de 5000 rpm por 3 minutos utilizando o mesmo agitador mecânico da Seção 4.4.1.

Adicionalmente, foram preparadas emulsões com adição de soluções de LM e SAP nas concentrações de 0,5 e 3% m/v, utilizando o mesmo procedimento do parágrafo anterior. A determinação do teor de água de todas as emulsões

preparadas foi realizada segundo a norma ASTM D4377.<sup>96</sup>

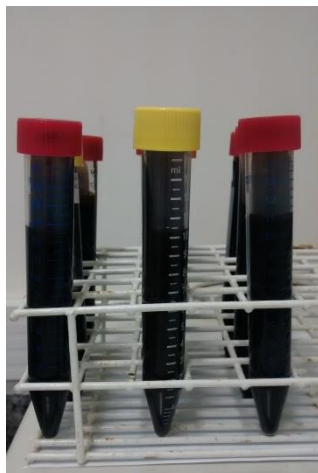
A forma de preparo e as siglas das emulsões desse tópico estão simplificadas e apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3.** Simplificação do preparo e siglas das emulsões do item 4.4.4.

| Emulsão    | Água de formação (AF) adicionada (%m/v) | Produto adicionado             | Quantidade de produto adicionado (%m/v) | Concentração solução do produto (%m/v) |
|------------|---|--------------------------------|---|--|
| EM10LIG0,5 | 9                                       | Lignina <i>in natura</i> (LIG) | 1                                       | 0,5                                    |
| EM10LIG3   |   |                                |   | 3,0                                    |
| EM30LIG0,5 | 20                                      |                                | 10                                      | 0,5                                    |
| EM30LIG3   |   |                                |   | 3,0                                    |
| EM10SAP0,5 | 9                                       | Saponina (SAP)                 | 1                                       | 0,5                                    |
| EM10SAP3   |   |                                |   | 3,0                                    |
| EM30SAP0,5 | 20                                      |                                | 10                                      | 0,5                                    |
| EM30SAP3   |   |                                |   | 3,0                                    |
| EM10LM0,5  | 9                                       | Lignina Modificada (LM)        | 1                                       | 0,5                                    |
| EM10LM3    |   |                                |   | 3,0                                    |
| EM30LM0,5  | 20                                      |                                | 10                                      | 0,5                                    |
| EM30LM3    |   |                                |   | 3,0                                    |

#### 4.5 Estabilidade das emulsões por separação gravitacional

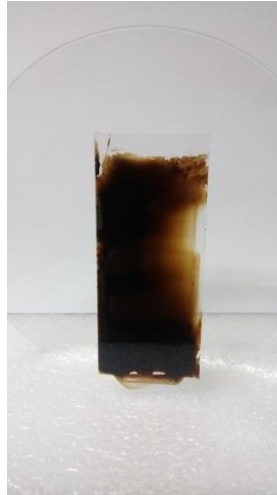
O estudo da estabilidade das emulsões consistiu na realização de testes por separação gravitacional a temperatura ambiente de 25(±3) °C e com aquecimento por 30 dias. Alíquotas de aproximadamente 10 mL de cada emulsão A/O foram colocadas em tubos cônicos de plástico (Figura 19) e monitoradas a 25(±3) °C em intervalos de tempo de 24 em 24 horas até totalizar 30 dias. Após esse tempo, foi investigada a ocorrência de separação de fases A/O. Em seguida, as emulsões foram aquecidas em um banho Maria. O aquecimento foi feito elevando a temperatura de 10 em 10 °C, iniciando com 30 °C e terminando em 80° C. A cada aumento de temperatura era aguardado um tempo de 10 minutos para que o equilíbrio térmico entre o banho Maria e a amostra fosse atingido. O teste acima serviu para verificar a ocorrência de separação de fases A/O. Caso não houvesse separação, a emulsão é considerada estável.



**Figura 19.** Tubos cônicos de plástico com as emulsões para teste de separação gravitacional.  
Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – Labpetro/UFES.

#### **4.6 Homogeneidade e estabilidade das emulsões por microscopia ótica**

As fotomicrografias das emulsões foram analisadas para verificar homogeneidade (tamanho, a forma e coalescência das gotas) e a estabilidade através da determinação da DTG. O procedimento consistiu no preparo de uma lâmina de vidro utilizada para realização das leituras das emulsões no microscópio ótico usando álcool isopropílico p.a como agente de limpeza. Após a certificação de que a lâmina estava em condições adequadas para a leitura, uma pequena alíquota de cada tipo de emulsão A/O preparada foi aplicada na lâmina. Devido às características intrínsecas da amostra de petróleo, o preparo da emulsão na lâmina consistiu na formação de um filme com espessura que permita a passagem da luz emitida pelo microscópio. O preparo do filme foi realizado através do arraste da emulsão com o auxílio de uma segunda lâmina de vidro. A Figura 20 ilustra uma lâmina pronta para leitura. Tal técnica foi utilizada por apresentar melhores resultados na análise da imagem das emulsões. Outros métodos foram testados, contudo, os resultados obtidos não foram satisfatórios. Este procedimento de preparo e aplicação da emulsão na lâmina foi realizado em triplicata.



**Figura 20.** Lâmina de vidro com a emulsão para leitura no microscópio ótico. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – Labpetro/UFES.

A aquisição das imagens foi realizada por meio de um microscópio ótico de luz polarizada, fabricado pela Nikon, modelo Eclipse LV100POL com objetiva LV100's CFI LU Plan Fluor EPI P 50x e câmera digital DS-Fi1 (Figura 21). Para calibração do sistema ótico foi utilizado uma lâmina micrométrica.



**Figura 21.** Microscópio Ótico Nikon modelo Eclipse LV100POL. Fonte: Laboratório de Caracterização e Processamento Primário – Labpetro/UFES.

A lâmina com a emulsão foi colocada na plataforma do microscópio e a objetiva de 50x foi selecionada para fornecer uma imagem real e aumentada da amostra. A posição da câmera digital foi ajustada para que a imagem fosse exibida corretamente no monitor de um computador e configurada para o modo de cena

apropriado para o método de microscopia. Feito isto, a plataforma foi movida para selecionar o alvo na amostra. Depois de selecionado, o brilho e o foco foram ajustados e a imagem, capturada. As fotomicrografias obtidas foram analisadas no software NIS-Elements D versão 3.2.

#### **4.7 Infravermelho médio (MIR)**

Foram realizadas medidas espectroscópicas na região do infravermelho médio da amostra de petróleo desidratada, de algumas emulsões preparadas na Seção 4.4.1 (com volumes crescentes de 10, 20, 30 e 35% de AD e AF), da LIG e das respectivas emulsões preparadas na Seção 4.4.4, utilizando um equipamento do fabricante Perkin Elmer, modelo Spectrum 400. Os espectros foram obtidos em absorbância, na região do médio, na faixa de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ , com uma varredura de 16 scans e resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ . As análises foram realizadas em triplicata. Adicionalmente foram realizadas as medidas da LM, da SAP e suas respectivas emulsões preparadas no item 4.4.4, nas mesmas configurações acima citado. Os espectros obtidos foram analisados, de forma direta, por sobreposição comprada ao espectro da amostra de petróleo desidratada. Uma interpretação mais elaborada por análise multivariada foi realizada utilizando o software MATLAB<sup>®</sup>, versão 6.0 (The Mathworks, Natick, USA). A partir dos dados obtidos dos espectros de infravermelho médio das emulsões e do petróleo desidratado, foi feita uma análise por componentes principais (PCA). Ao todo foram utilizados 49 espectros de emulsões e 3 referentes a amostra de petróleo desidratada. As características analisadas foram quantidade e tipo de água (AD e AF) e produto (LIG, LM e SAP) adicionado.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização do petróleo

A caracterização físico-química do petróleo utilizado neste trabalho, previamente desidratado, com teor de água menor que 1% v/v, foi realizada em conformidade com as normas técnicas citadas e estão apresentados na Tabela 4.

**Tabela 4.** Caracterização físico-química do petróleo utilizado com o desvio padrão (em parênteses).

| Propriedades                            | Resultado       | Método   |
|---|-----------------|--|
| Teor de água (% v/v)                    | 0,76 (0,04)     | ASTM D4377 <sup>96</sup>                           |
| Densidade à 20 °C (g·cm <sup>-3</sup> ) | 0,970 (0,003)   | ASTM D5002 <sup>97</sup>                           |
| Densidade API (°API)                    | 13,7 (0,5)      | ASTM D1250 <sup>98</sup> e ISO 12185 <sup>99</sup> |
| NAT (mg de KOH·g <sup>-1</sup> )        | 0,800 (0,03)    | ASTM D664 <sup>100</sup>                           |
| Teor de enxofre total (% m/m)           | 0,3478 (0,0001) | ASTM D4294 <sup>101</sup>                          |
| Viscosidade à 50 °C (Pa s)              | 2,732 (0,008)   | ASTM D4402 <sup>102</sup>                          |
| SARA (% m/m)                            |                 |  |
| Saturados                               | 36 (1)          | ASTM D2549 <sup>104</sup>                          |
| Aromáticos                              | 25 (1)          | ASTM D2549 <sup>104</sup>                          |
| Resinas                                 | 32 (1)          | ASTM D2549 <sup>104</sup>                          |
| Asfaltenos                              | 7 (1)           | ASTM D6560 <sup>103</sup>                          |

O processo de desidratação/dessalgação do óleo foi eficiente, uma vez que o teor de água no óleo foi de 0,76 % v/v, ou seja, inferior a 1% (v/v) (Tabela 4). Teor de água acima de 1% v/v, interfere na determinação das propriedades físico-químicas do óleo.<sup>94</sup> Destaca-se que o baixo valor de densidade API, 13,7 (elevada densidade 0,970 g·cm<sup>-3</sup>) e o alto valor de viscosidade dinâmica (2,732 Pa·s) são características de um óleo pesado. O resultado da análise de densidade realizado nas temperaturas de 40 e 50 °C foi convertido para o seu valor equivalente a 20 °C devido ao óleo estudado ser pesado, o que impossibilitou a medição no equipamento em temperaturas baixas. Esta alta viscosidade pode ser explicada principalmente pelo

alto teor de asfaltenos (7% m/m) encontrado no óleo.

As razões Asfaltenos/Resinas (As/R) e Asfaltenos/Aromáticos (As/Ar) no óleo foram maiores que 0,2 (Tabela 4). Fingas (2014)<sup>108</sup> destaca que petróleos que apresentam quantidades de asfaltenos superiores a 10% m/m e razão As/R superiores a 0,6 podem desestabilizar emulsões A/O, tornando-a instável com separação de fase. Neste estudo foi verificado que a quantidade de asfaltenos foi de 7% m/m e resinas 32% m/m com razão As/R de 0,22 desse modo, nota-se que o óleo estudado não se encontra nas condições de desestabilidade de emulsões proposta por Fingas.

## **5.2 Preparo das emulsões**

### **5.2.1 Preparo das emulsões A/O com dois tipos de água e solução saturada de NaCl**

No preparo das emulsões com a adição de AD e AF, os resultados mostraram que para as quantidades de 35 e 40% m/v, não houve formação de emulsão na rotação de 2500 rpm no tempo de 3 minutos, devido a elevada quantidade de água e a baixa velocidade de agitação, quando comparada com as demais velocidades que foram utilizadas no preparo das emulsões. Destaca-se ainda que a presença dos eletrólitos na água de formação pode ter influenciado na estabilidade das emulsões. Para as emulsões preparadas com SS, a rotação e quantidade de água adicionada escolhida (5000 rpm e 10, 20 e 30% m/v) foram eficientes para a formação das emulsões.

Considerando que o teor de água no óleo ficou abaixo de 1% v/v (0,76% v/v), os resultados mostraram que o teor de água real (% v/v) encontrado nas emulsões estava em concordância com os respectivos valores esperados (Anexo A).

#### **5.2.1.1 Medida de condutividade**

Os resultados (Tabela 5) mostram que a AF apresenta maior condutividade ( $577,0 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) em relação à SS e a AD. Esta maior condutividade iônica pode estar

relacionada com a quantidade e composição dos íons presentes no sistema.<sup>109</sup> A SS (formada exclusivamente de íons monovalentes) apresentou maior concentração de sal ( $27 \cdot 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) do que as demais e condutividade iônica inferior ( $134,4 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) em relação a AF. Deste modo, não apenas a concentração interfere na condutividade do meio, mas também as espécies presentes.<sup>110</sup> A AD apresentou menor valor de condutividade ( $1,09 \cdot 10^{-3} \text{ mS/cm}$ ) e elevada resistividade, indicando que esta possui pouca quantidade de íons.

**Tabela 5.** Condutividade elétrica (mS/cm) e resistividade ( $\Omega \cdot \text{m}$ ) dos dois tipos de água e solução saturada de NaCl utilizadas no preparo das emulsões A/O.

| <b>Tipo de água</b>    | <b>Condutividade<br/>(mS·cm<sup>-1</sup>)</b> | <b>Resistividade<br/>(<math>\Omega \cdot \text{m}</math>)</b> | <b>Concentração<br/>(mg·L<sup>-1</sup>)</b> |
|------------------------|---|---|---|
| Deionizada (AD)        | $1,09 \cdot 10^{-3}$                          | 9174,3  | <0.1  |
| Formação (AF)          | 577,0   | 0,0170  | $5,5 \cdot 10^4$                            |
| Saturada com NaCl (SS) | 134,4   | 0,0740  | $2,7 \cdot 10^5$                            |

Verifica-se que a AF apresenta diferentes tipos de íons metálicos em sua composição (Tabela 6), destacando-se o sódio ( $\text{Na}^+$ ) e cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ) em maior quantidade.

**Tabela 6.** Resultados obtidos para determinações de metais por ICP OES na amostra de água de formação (AF).<sup>106</sup>

| <b>Íons</b>      | <b>Água de Formação (mg·L<sup>-1</sup>)</b> |
|------------------|---|
| $\text{Ba}^{2+}$ | $125 \pm 4$                                 |
| $\text{Ca}^{2+}$ | $2787 \pm 95$                               |
| $\text{Fe}^{3+}$ | <0,1  |
| $\text{K}^+$     | $959 \pm 25$                                |
| $\text{Mg}^{2+}$ | $1025 \pm 25$                               |
| $\text{Mn}^{2+}$ | <0.1  |
| $\text{Na}^+$    | $41473 \pm 957$                             |
| $\text{Ni}^{2+}$ | $0,949 \pm 0,026$                           |
| $\text{Sr}^{2+}$ | $381 \pm 12$                                |
| $\text{V}^{2+}$  | <0,1  |

### 5.2.2 Preparo das emulsões A/O com água de formação para teste de adição de lignina e saponina

Durante a homogeneização do óleo com 30% m/v de fase aquosa (água de formação e solução alcalina de LIG na concentração de 0,5% m/v), a formação de emulsão ocorreu após 3:30 minutos, excedendo o tempo definido de 3 minutos. Para o óleo com adição de 30% de fase aquosa e LIG a 3% m/v, foi observado visualmente que o fluido estava desestabilizado e com aspecto diferente das outras emulsões formadas (Figura 22.a e b). Devido ao comportamento inesperado, foi realizada a repetição deste preparo, e como resultado, a nova emulsão apresentou comportamento visualmente semelhante à anterior.



**Figura 22.** (a) Aspecto típico de uma emulsão A/O. (b) óleo com adição de 30% de fase aquosa e LIG a 3% m/v.

Não houve formação de emulsão do óleo com adição de 30% de fase aquosa (água de formação e solução aquosa de LM na concentração de 0,5%) nas condições experimentais definidas (agitação em 5000 rpm por 3 minutos), e durante este preparo, foi notado uma desestabilização do fluido. Essa desestabilização foi semelhante àquelas citadas anteriormente. Nos demais preparos com adições de 10% m/v de fase aquosa com LIG e LM nas concentrações de 0,5 e 3% m/v, houve a formação de emulsão nas condições experimentais definidas.

No preparo das emulsões com SAP não foi observado instabilidade no fluido.

Os resultados da determinação do teor de água nas emulsões preparadas mostraram que o teor de água real (% v/v) encontrado estava em concordância com os respectivos valores teóricos adicionados.

### **5.3 Estabilidade das emulsões por separação gravitacional**

#### **5.3.1 Emulsões A/O com dois tipos de água e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl)**

As emulsões preparadas com AD, AF e SS permaneceram estáveis durante o período de 30 dias. Para o teste com aquecimento, nenhuma destas emulsões apresentaram separação de fases A/O, mostrando que elas continuavam estáveis mesmo sob o aumento da temperatura. Estes resultados demonstram que tais emulsões A/O apresentaram alta estabilidade.

#### **5.3.2 Emulsões A/O com água de formação para teste de adição de lignina e saponina**

Os resultados das emulsões com água de formação e adição de lignina (LIG e LM) e SAP estão apresentados na Tabela 7 para o teste de separação gravitacional a temperatura ambiente  $20(\pm 3)$  °C. Pode-se observar que as emulsões com 30% m/v de fase aquosa contendo soluções 3% m/v de LIG e LM apresentaram instabilidade com aproximadamente 8,33% de água separada do óleo, sendo que na primeira a separação das fases óleo água ocorreu em aproximadamente 1 hora após o preparo. Esses resultados demonstram que para as emulsões com alto teor de água de formação, a adição de uma concentração de 3% m/v de LIG e LM, provocou instabilidade. As emulsões com mesma quantidade de fase aquosa, porém contendo soluções de SAP, apresentou estabilidade durante o tempo do teste. Neste sentido, a adição de SAP na concentração de 3% m/v à emulsão com alto teor de água de formação não alterou a estabilidade da mesma.

Ao serem submetidas ao teste com aquecimento (30 dias depois do preparo), não foi observado aumento da quantidade de água livre nas emulsões durante o procedimento.

Importante destacar que não houve formação da emulsão com adição de 30% de fase aquosa (água de formação e solução aquosa de LM na concentração de 0,5%) nas condições experimentais definidas. Por conta disso, esta emulsão não foi submetida ao teste de estabilidade por separação gravitacional e não se encontra na

Tabela 7.

**Tabela 7.** Resultados obtidos para o teste de separação gravitacional a temperatura ambiente  $20(\pm 3)^{\circ}\text{C}$  para as emulsões preparadas com água de formação e adição de lignina e saponina.

| Emulsão    | Tempo de separação das fases A/O (dias) | Quantidade de água separada (%) | Estável |
|------------|---|---------------------------------|---------|
| EM10LIG0,5 |   |                                 | SIM     |
| EM10LIG3   |   |                                 | SIM     |
| EM10SAP0,5 |   |                                 | SIM     |
| EM10SAP3   |   |                                 | SIM     |
| EM30LIG0,5 |   |                                 | SIM     |
| EM30LIG3*  | 0                                       | 8,33%                           | NÃO     |
| EM30SAP0,5 |   |                                 | SIM     |
| EM30SAP3   |   |                                 | SIM     |
| EM10LM0,5  |   |                                 | SIM     |
| EM10LM3    |   |                                 | SIM     |
| EM30LM3    | 2                                       | 8,33%                           | NÃO     |

\*Ocorreu separação das fases óleo-água aproximadamente 1h após o preparo.

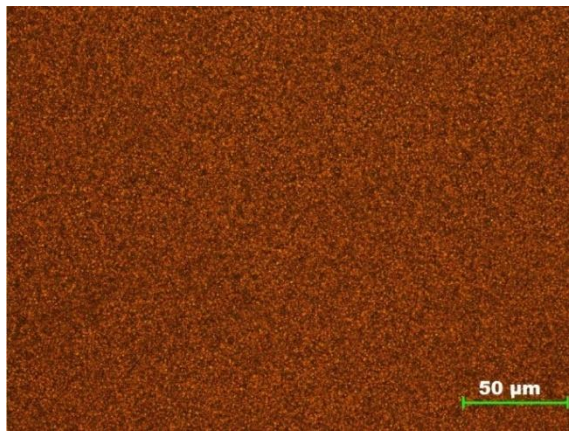
## 5.4 Homogeneidade e estabilidade das emulsões por microscopia ótica

### 5.4.1 Emulsões A/O com dois tipos de água e solução saturada de cloreto de sódio (NaCl)

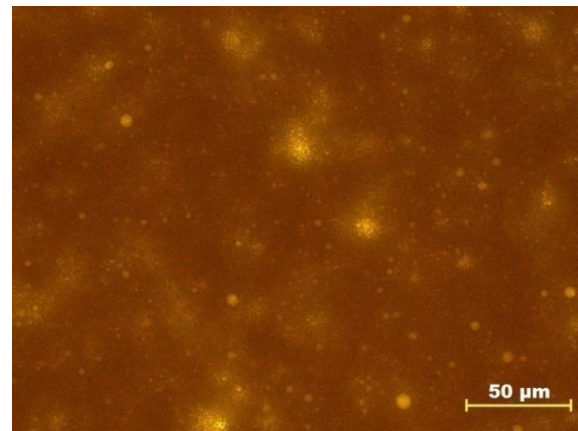
Para análise das imagens obtidas das emulsões A/O com adição de AD, AF e SS foram escolhidas as fotomicrografias das emulsões preparadas nas rotações de 5000 rpm pois na rotação de 2500 rpm não houve formação de emulsões nas quantidades de 35% e 40% m/v para os dois tipos de água. A rotação de 15000 rpm foi escolhida para verificar a influência do aumento da intensidade de agitação no formato das gotas das emulsões. A Figura 23, os Anexos B e C mostram as fotomicrografias obtidas destas emulsões preparadas com AD e AF, respectivamente.

O aumento na rotação mecânica (maior cisalhamento) tende a provocar a redução do tamanho de gota. Essa redução foi observada para as emulsões A/O preparadas com AD, AF e SS. Além disso, o aumento da porcentagem de água adicionada, no geral, resultou na formação de gotas com maior valor de diâmetro

equivalente (Figuras 23 - 25).



Emulsão A/O com 10% água deionizada e rotação 15000 rpm (a)

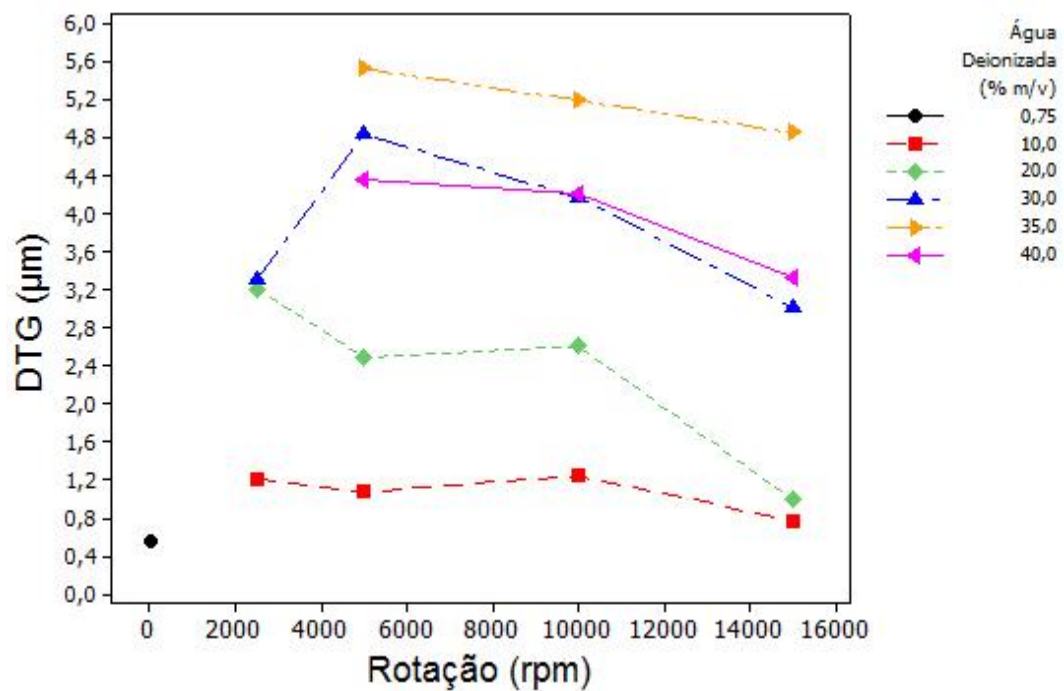


Emulsão A/O com 40% água deionizada e rotação 15000 rpm (b)

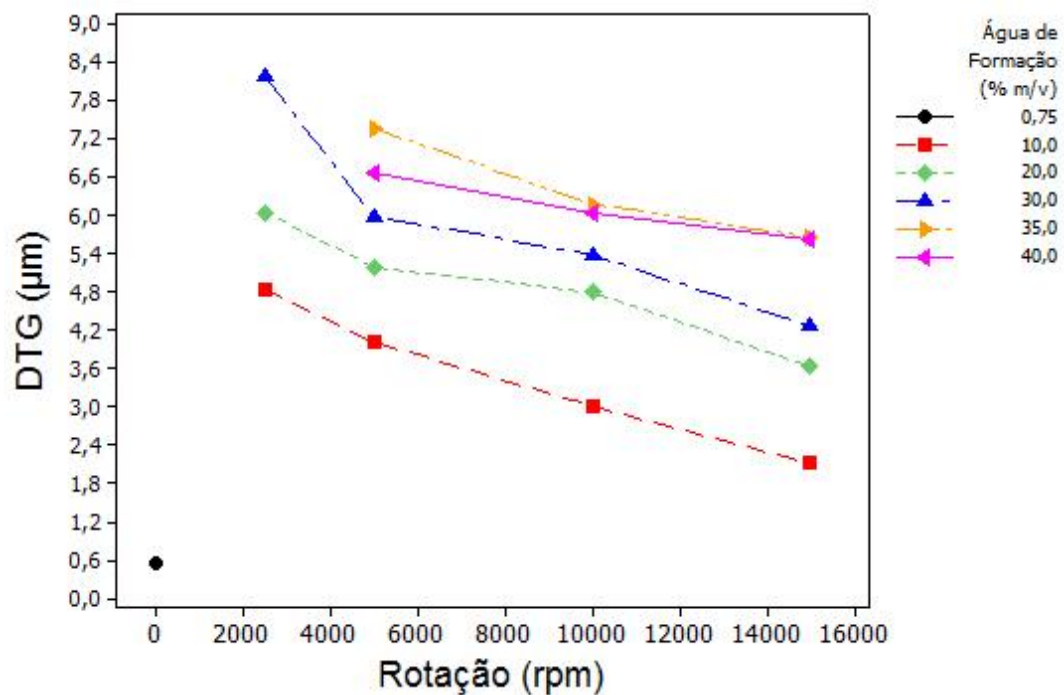
**Figura 23.** Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com 10% (a) e 40% m/v (b) de água deionizada na rotação de 15000 rpm.

Destaca-se que nenhuma destas emulsões apresentaram DTG médio superior a 10  $\mu\text{m}$ , indicando que são estáveis.<sup>51</sup> Apenas a emulsão preparada com 10% m/v de AD na rotação de 15000 rpm apresentou DTG menor que 1  $\mu\text{m}$  (0,76  $\mu\text{m}$ ). Esta emulsão pode ser considerada a mais estável, uma vez que, geralmente, quanto menor o tamanho da gota, mais estável tende a ser a emulsão.<sup>45</sup>

Os gráficos da Figura 24 mostram a relação entre a DTG, a rotação mecânica e a porcentagem de água adicionada. A partir dos resultados apresentados pelos gráficos observa-se uma redução não linear do tamanho de gota com o aumento da rotação para algumas emulsões. Isto ocorre nas emulsões com porcentagem de AD de 10, 20, 30 e 40% m/v (Figura 24.a). Para as emulsões preparadas com AF isto ocorre para as porcentagens de água adicionada de 20, 30 e 35% m/v (Figura 24.b). Tal fenômeno pode estar relacionado à elevação da temperatura da amostra durante o preparo da emulsão devido a aplicação do cisalhamento.



(a)



(b)

**Figura 24.** (a) DTG médio das emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD) e (b) com água de formação (AF) em função da rotação em rpm para diferentes teores de água.

As emulsões preparadas com AF apresentaram maior DTG médio em relação às emulsões preparadas com AD. Essa diferença provavelmente está relacionada à presença dos sais na AF. Estas emulsões nas porcentagens de água adicionada de

35 e 40% m/v apresentaram DTG com comportamento anômalo (Figura 24).

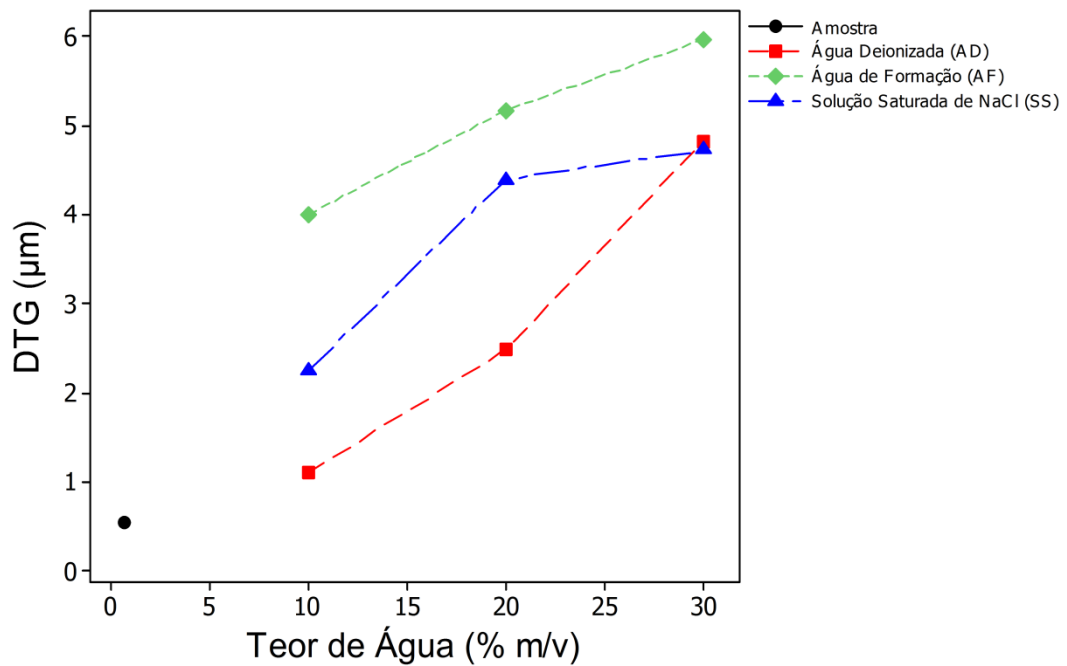
A homogeneidade dessas emulsões foi avaliada através do desvio padrão obtido a partir dos valores de diâmetro médio das gotas e também não foi observado coalescência das gotas para separação de fases água/óleo durante 30 dias. Em relação ao desvio padrão, quanto menor seu valor, mais homogênea será a DTG da emulsão. Os valores de desvio padrão dos pontos que compõem os gráficos da Figura 24 estão mostrados na Tabela 8. Os resultados mostraram que a maioria delas são homogêneas, visto que exceto para a emulsão AF 30 a 2500 rpm, os valores de desvio padrão apresentados são pequenos.

**Tabela 8.** Valores de desvio padrão ( $\sigma$ ) para cada uma das emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD) e água de formação (AF) em diferentes rotações.

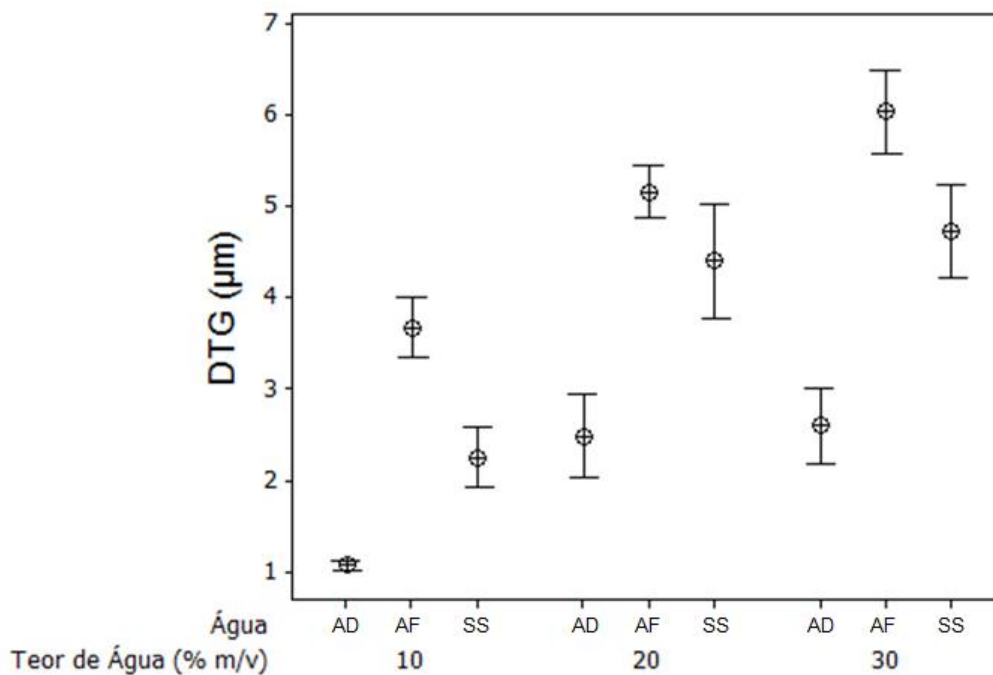
| Emulsão | $\sigma$ 2500 rpm | $\sigma$ 5000 rpm | $\sigma$ 10000 rpm | $\sigma$ 15000 rpm |
|---------|-------------------|-------------------|--------------------|--------------------|
| AD 10   | 0,22              | 0,21              | 0,29               | 0,12               |
| AD 20   | 0,54              | 1,43              | 1,03               | 0,16               |
| AD 30   | 1,66              | 1,06              | 1,12               | 1,86               |
| AD 35   | -                 | 2,27              | 1,38               | 0,11               |
| AD 40   | -                 | 1,70              | 1,60               | 1,42               |
| AF 10   | 2,10              | 1,61              | 0,14               | 0,61               |
| AF 20   | 2,63              | 1,34              | 2,10               | 2,15               |
| AF 30   | 4,29              | 2,44              | 1,78               | 1,03               |
| AF 35   | -                 | 2,96              | 2,82               | 2,01               |
| AF 40   | -                 | 2,51              | 2,15               | 2,09               |

Emulsões preparadas com 10% m/v de AD apresentaram-se mais homogêneas que as demais quantidades de água adicionadas e mais homogêneas que as emulsões preparadas com AF. Apenas a emulsão preparada com 30% m/v de AF a 2500 rpm apresentou desvio padrão superior as demais (4,29), o que demonstra que esta emulsão possui uma DTG menos homogênea.

Com o intuito de avaliar a influência dos sais sobre a DTG, foram comparados os tamanhos de gota e as variâncias média nas emulsões A/O com os dois tipos de água e da SS, (10, 20 e 30 % m/v) adicionadas na rotação fixa de 5000 rpm em 3 minutos (Figura 25). A variância média da DTG das emulsões mudou em função do teor e do tipo de água adicionado (Figura 26). No geral, quanto menor a variância, mais homogênea será a DTG.



**Figura 25.** DTG em µm das emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) ( $5,5 \cdot 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e solução saturada de NaCl (SS) ( $2,7 \cdot 10^5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em função da porcentagem dos tipos de água adicionadas na rotação fixa de 5000 rpm em 3 minutos.



**Figura 26.** Variância média da DTG em µm das emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) ( $5,5 \cdot 10^4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e solução saturada de NaCl ( $2,7 \cdot 10^5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ ) em função da porcentagem dos tipos de água adicionadas na rotação fixa de 5000 rpm em 3 minutos.

A influência dos sais sobre a estabilidade da emulsão ainda é pouco conhecida e tem levado a discordâncias na literatura. Ghannan (2005)<sup>111</sup> verificou que a concentração de 1% de NaCl na água aumenta levemente a estabilidade da

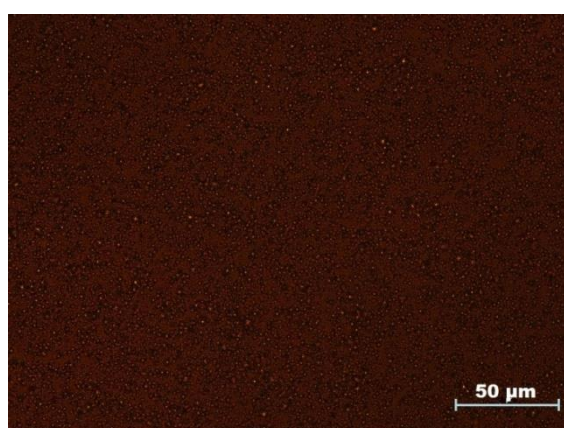
emulsão. Já uma concentração de 5% de NaCl melhora muito a estabilidade da emulsão formada. O autor concluiu que o aumento da força iônica pode reduzir a atração eletrostática entre as gotículas de água, impedindo a floculação e o colaescimento dessas gotículas. Perles e colaboradores (2012)<sup>112</sup> estudou o efeito dos cátions e da salinidade na eletrocoalescência das emulsões A/O, indicando que a estabilidade é aumentada até certo valor da força iônica que depende do sistema da emulsão em estudo.

As emulsões A/O preparadas com AD (com maior resistividade elétrica) apresentaram-se mais estáveis devido ao menor valor de DTG médio do que as emulsões preparadas com SS e a AF (Figura 25). Estes resultados obtidos estão de acordo com o estudo realizado por Moradi e colaboradores (2010)<sup>113</sup> que avaliou o efeito da salinidade nas emulsões de petróleo comparando duas emulsões com teores de 1 e 10% de salinidade da fase aquosa. O autor acompanhou a DTG das emulsões com o tempo e verificou que o aumento da salinidade diminuiu a estabilidade das emulsões para maiores valores de DTG. Estudos realizados por Perini e colaboradores (2012)<sup>114</sup> indicam que a resistência elétrica de emulsões A/O aumenta com o aumento da quantidade de água na emulsão A/O, tornando estas emulsões mais estáveis. Este resultado mostra que existe uma relação entre estabilidade e a resistividade das emulsões A/O. Dessa forma, a menor DTG média pode estar relacionada com o maior valor de resistividade apresentado pela AD.

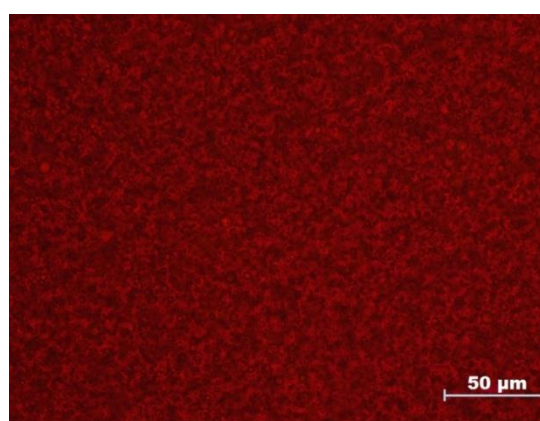
Os resultados obtidos de DTG das emulsões A/O (Figura 25) mostram que as emulsões preparadas com AF apresentaram DTG maior do que as preparadas com SS e AD. Essa diferença pode estar relacionada à quantidade de íons monovalentes, bivalentes e trivalentes que estão presentes na água de formação, conferindo a esta emulsão o menor valor de resistividade ( $0,0170 \Omega \cdot m$ ). Este menor valor de resistividade pode estar associado à menor estabilidade destas emulsões.<sup>114</sup>

Conforme Skoog (2014)<sup>110</sup> uma maior concentração de cargas em solução pode aumentar a interação dificultando a formação de gotas de menor diâmetro. A polaridade de uma solução está relacionada com a quantidade de íons de diferentes cargas. Assim, quanto mais íons mono, bi e trivalentes presentes, maior será a interação entre as gotas de água na emulsão e menor será a interação delas com o meio apolar do petróleo. Dessa forma, as gotículas provavelmente tendem a se aproximar mais, facilitando a coalescência, formando gotas com maior valor de diâmetro médio.

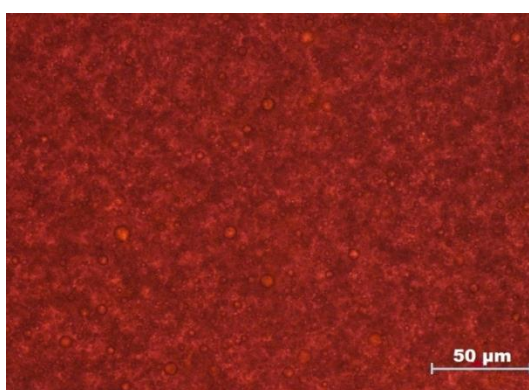
O valor de resistividade da SS ( $0,0740 \Omega \cdot m$ ) sugere que esta solução apresenta uma menor força iônica do que a AF. Isto pode indicar que as interações entre as gotas de SS na emulsão são menores que as presentes na AF, reduzindo a coalescência entre elas, fazendo que permaneçam mais afastadas e com maior interação com a fase contínua apolar do petróleo. Este resultado indica que o aumento da força iônica da fase aquosa pode facilitar a aproximação das gotas de água, deslocando a DTG para maiores valores de diâmetro.<sup>113</sup> Dessa forma, as emulsões preparadas com SS apresentaram DTG média inferior as emulsões preparadas com AF e DTG média superior as emulsões preparadas com AD (Figura 27).



Emulsão A/O com 10% m/v água deionizada e rotação 5000 rpm (a)



Emulsão A/O com 10% m/v solução saturada de NaCl e rotação 5000 rpm (b)



Emulsão A/O com 10% água de formação e rotação 5000 rpm (c)

**Figura 27.** Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: (a) 10% m/v de água deionizada (AD), (b) solução saturada de NaCl (SS) e (c) água de formação (AF) na rotação de 5000 rpm em 3 minutos, respectivamente.

Para avaliar os resultados obtidos no gráfico da Figura 26, foram realizados testes de ANOVA (Teste F e Teste T). Para comparação dos tamanhos de gota de cada emulsão, primeiro se avaliou a diferença na variância das amostras por meio da distribuição F de Snedecor, calculada de acordo com a equação 3:

$$F_{calc} = \frac{S_1^2}{S_2^2}, \text{ se } S_1^2 > S_2^2 \quad (3)$$

onde:  $F_{calc}$  = valor de  $F$  calculado;  $S^2$  = variância do grupo, onde (1) e (2) correspondem ao tipo de água adicionado (água deionizada (AD), formação (AF) e solução saturada de NaCl (SS)). O “Teste F” foi realizado para avaliar a homogeneidade da DTG das emulsões A/O nos grupos de análise com os teores de água de 10, 20 e 30% m/v: AF x AD, SS x AD e SS x AF. No Anexo D estão os resultados obtidos pelo “Teste F”. O valor de  $P(F \leq f)$  uni-caudal é utilizado para verificar se existe diferença nas variâncias da DTG. Se  $P(F \leq f)$  uni-caudal  $< 0,05$ , presume-se que as variâncias são diferentes e se  $> 0,05$ , as variâncias são similares. O “Teste F” para as emulsões com 10% de fase aquosa para todos os grupos de análise mostrou que existe diferença na variância ( $P(F \leq f)$  uni-caudal  $< 0,05$ ) da DTG (Anexo D). Nos grupos AF x AD (3,08 x 0,05) e SS x AD (0,82 x 0,05) a AD foi a mais homogênea com variância de 0,05 (Anexo D); no grupo SS x AF (0,82 x 3,08) SS apresentou menor valor de variância (Anexo D). As emulsões de todos os grupos de análise com 20% de fase aquosa não apresentaram diferença nas variâncias da DTG ( $P(F \leq f)$  uni-caudal  $> 0,05$ ) após serem submetidas ao “Teste F” (Anexo D). Por fim, para as emulsões com 30% de fase aquosa o teste mostrou que  $P(F \leq f)$  uni-caudal  $< 0,05$  e nos grupos SS x AD (1,47 x 7,33) e SS x AF (1,47 x 7,40), as preparadas com SS apresentaram DTG mais homogênea (Anexo D). No geral, as emulsões A/O preparadas com AF exibiram maior variância na DTG, podendo ser considerada menos homogênea que as demais. Os resultados acima citados podem ser observados na Figura 26 e estão concordantes com os resultados obtidos através da análise das fotomicrografias.

Para os grupos de análise que apresentaram  $P(F \leq f)$  uni-caudal  $< 0,05$  não se rejeita, ao nível de 95% de confiança, a hipótese da não homogeneidade das variâncias. Logo, presumindo variâncias diferentes, fez-se o “Teste T assumindo

variâncias diferentes”, calculado através da equação 4:

$$T_d = \frac{\overline{X}_1}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} - \frac{\overline{X}_2}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (4)$$

onde  $T_d$  = o valor de  $T$  calculado assumindo variâncias diferentes,  $n$  = quantidade de dados dos grupos,  $\overline{X}$  = média dos dados dos grupos,  $S^2$  = variância do grupo, onde (1) e (2) correspondem ao tipo de água adicionado (água deionizada (AD), formação (AF) e solução saturada de NaCl (SS)). O número de graus de liberdade é dado pela equação 5:

$$v_d = \frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{\frac{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2}{n_1 - 1} + \frac{\left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}{n_2 - 1}} \quad (5)$$

Foi realizado o teste “t-student assumindo variâncias diferentes” para avaliar a estabilidade através da DTG média das emulsões A/O nos grupos de análise com teor de água adicionado 10%: AF x AD, SS x AD e SS x AF; e 30%: SS x AD e SS x AF. Os resultados estão apresentados no Anexo E. Neste teste, é avaliado o valor de  $P(T \leq t)$  bi-caudal para verificar se há diferença estatisticamente significativa entre as médias, onde se o valor for  $< 0,05$ , então presume-se que as médias são diferentes e se  $> 0,05$ , as médias são similares. Todos os grupos de análises submetidos ao “Teste T assumindo variâncias diferentes” apresentaram diferenças estatisticamente significativas entre as médias, uma vez que o valor de  $P(T \leq t)$  bi-caudal foi  $< 0,05$ .

Avaliando o valor das médias da DTG entre os grupos, com teor de água 10%, AF x AD (3,67 x 1,07), SS x AD (2,25 x 1,07), SS x AF (2,25 x 3,67) observa-se que a AF apresentou maiores valores de DTG média, seguido pela SS e por último, a AD (Anexo E). Para os grupos de emulsões com 30% de fase aquosa, SS x AD (4,73 x 2,63) e SS x AF (4,73 x 6,04) nota-se a mesma tendência observada nos grupos de análise anteriores, onde a DTG média segue a seguinte ordem de tamanho: AF  $>$  SS  $>$  AD (Anexo E).

As emulsões A/O com 20% m/v de fase aquosa dos grupos de análise (AF x AD, SS x AD e SS x AF) e as emulsões com 30% m/v de fase aquosa do grupo AF x AD submetidos ao “Teste F”, apresentaram  $P(F \leq f)$  uni-caudal  $> 0,05$ , nas quais não se rejeita a hipótese de homogeneidade das variâncias (Anexo D). Não havendo diferença nas variâncias, fez-se o “Teste T assumindo variâncias equivalentes” obtido através da Equação 6:

$$T_e = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{S_p \cdot \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}}} \quad (6)$$

onde  $T_e$  = o valor de  $T$  calculado;  $n$  = quantidade de dados do grupos;  $S_p$  = desvio padrão ponderado, dado pela Equação 7:

$$S_p = \sqrt{\frac{(n_1 - 1) \cdot S_1^2 + (n_2 - 1) \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2}} \quad (7)$$

E o número de graus de liberdade é dado pela Equação 8:

$$v_e = n_1 + n_2 - 2 \quad (8)$$

No “Teste T assumindo variâncias equivalentes” também avalia-se o valor de  $P(T \leq t)$  bi-caudal, nas mesmas condições que o teste T anterior (assumindo variâncias diferentes).

Todos os grupos avaliados por este teste apresentaram  $P(T \leq t)$  bi-caudal  $< 0,05$ , ou seja, há diferença estatisticamente significativa entre as DTG das emulsões (Anexo F). Destaca-se que as emulsões A/O de 20 (AF x AD, SS x FW) e 30% (AF x AD), a AF apresentou maior DTG média que as demais com valores de 5,16 e 6,04  $\mu\text{m}$ , respectivamente (Anexo F). Estes resultados reafirmam que a presença de diferentes íons na água de formação (AF) influencia no tamanho de gotas das emulsões para diâmetros maiores.

### 5.4.2 Emulsões A/O com água de formação para teste de adição de lignina e saponina

As imagens obtidas das emulsões A/O com água de formação e adição de LIG, LM e SAP foram analisadas. Os resultados (Tabela 9 e Figuras 28, 29, 30 e 31) indicaram que, no geral, o aumento da quantidade de fase aquosa aumentou a DTG média das gotas.

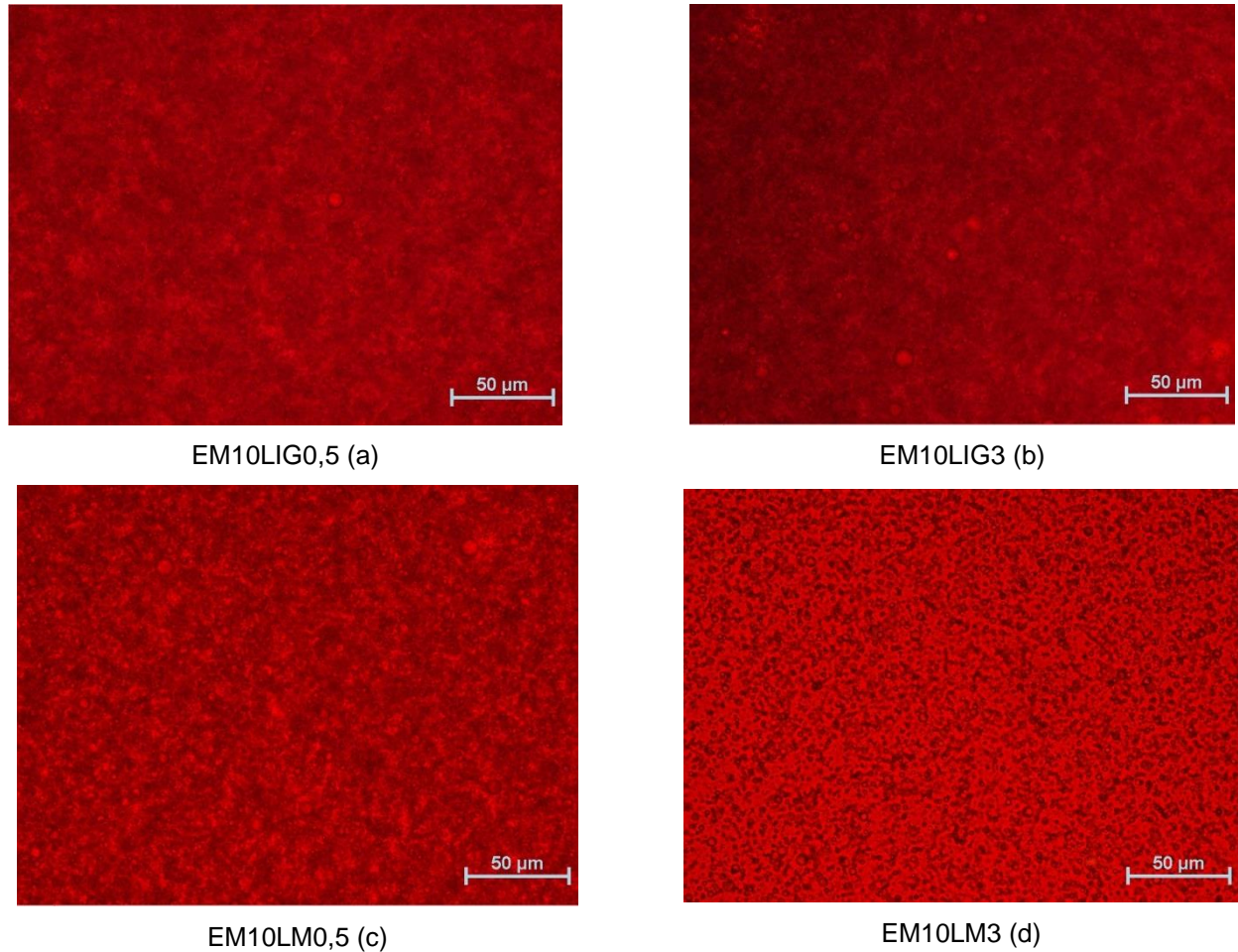
**Tabela 9.** Valores de DTG e desvio padrão ( $\sigma$ ) para cada uma das emulsões preparadas com água de formação (AF 10 e 30) e com água de formação mais produtos (LIG, LM e SAP) na rotação de 5000 rpm.

| Identificação | Produto adicionado             | Fase aquosa (%m/v) | DTG ( $\mu\text{m}$ ) | $\sigma$ ( $\mu\text{m}$ ) |
|---------------|--------------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------------|
| AF 10         | -                              | 10                 | 4,01                  | 1,61                       |
| EM10LIG0,5    | Lignina <i>in natura</i> (LIG) | 10                 | 2,47                  | 0,96                       |
| EM10LIG3      | Lignina <i>in natura</i> (LIG) | 10                 | 3,01                  | 1,56                       |
| EM10SAP0,5    | Saponina (SAP)                 | 10                 | 3,29                  | 1,32                       |
| EM10SAP3      | Saponina (SAP)                 | 10                 | 3,66                  | 2,03                       |
| AF 30         | -                              | 30                 | 5,97                  | 2,44                       |
| EM30LIG0,5    | Lignina <i>in natura</i> (LIG) | 30                 | 6,37                  | 2,28                       |
| EM30LIG3      | Lignina <i>in natura</i> (LIG) | 30                 | 17,7                  | 9,65                       |
| EM30SAP0,5    | Saponina (SAP)                 | 30                 | 4,43                  | 1,42                       |
| EM30SAP3      | Saponina (SAP)                 | 30                 | 6,28                  | 2,73                       |
| EM10LM0,5     | Lignina Modificada (LM)        | 10                 | 2,89                  | 1,01                       |
| EM10LM3       | Lignina Modificada (LM)        | 10                 | 2,62                  | 1,01                       |
| EM30LM3       | Lignina Modificada (LM)        | 30                 | 4,05                  | 1,32                       |

De acordo com os resultados da Tabela 9, a maioria das emulsões é homogênea, visto que a maioria dos valores de desvio padrão apresentados são pequenos. Nota-se que no geral, as emulsões preparadas apresentaram DTG média menor que 10  $\mu\text{m}$  e superior a 1  $\mu\text{m}$ , indicando que são estáveis.<sup>51</sup>

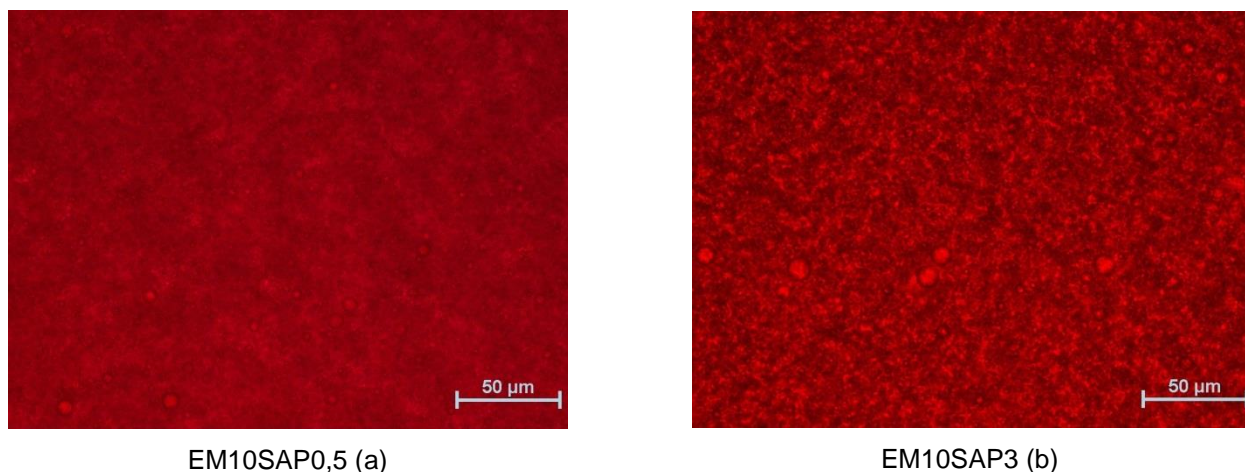
As emulsões do óleo com 10% m/v de fase aquosa com adição de 1% m/v lignina (LIG e LM) e SAP apresentaram DTG média inferior, em comparação a emulsão AF 10 (4,01  $\pm$  1,6)  $\mu\text{m}$ . Estes resultados indicam que a adição dos produtos reduziu o diâmetro das gotas, tornando-as mais estáveis do que a emulsão sem adição. Analisando a forma das gotas nas emulsões a partir das fotomicrografias observa-se a presença gotas com maior de diâmetro com AF (Figura 27.c) quando comparada as emulsões com adição de LIG e LM (Figura 28.a - d). Para as

emulsões com adição de 1% m/v de SAP (Figuras 29.a e b), essa comparação não pode ser totalmente válida.



**Figura 28.** Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: 10% m/v de fase aquosa (água formação e solução alcalina de (a) LIG na concentração de 0,5, (b) 3% m/v), (c) solução aquosa de LM na concentração de 0,5 e (d) 3% m/v na rotação de 5000 rpm em 3 minutos.

Apesar de a DTG média ser inferior ( $3,29 \pm 1,32$ ) µm e ( $3,66 \pm 2,03$ ) µm, ela tem valor próximo da DTG da emulsão AF 10.



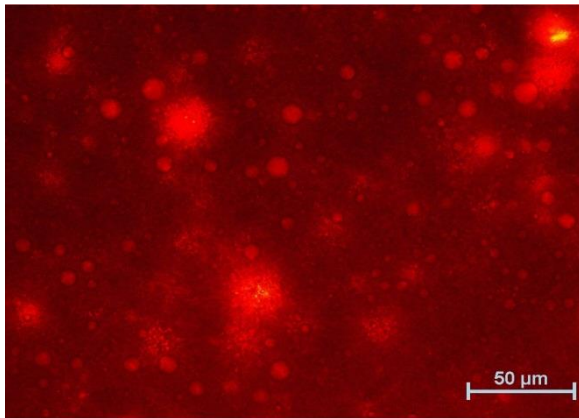
**Figura 29.** Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: 10% m/v de fase aquosa (água formação e solução alcoólica de (a) SAP na concentração de 0,5 e (b) 3% m/v) e na rotação de 5000 rpm em 3 minutos.

O aumento da concentração das soluções de LIG e SAP de 0,5 para 3% m/v promoveu aumento na DTG média das gotas (Tabela 9). O mesmo comportamento não foi observado para as emulsões com solução de LM, uma vez que a DTG média diminuiu com o aumento da concentração da solução. Este resultado pode ser observado nas fotomicrografias das Figuras 28 e 29.

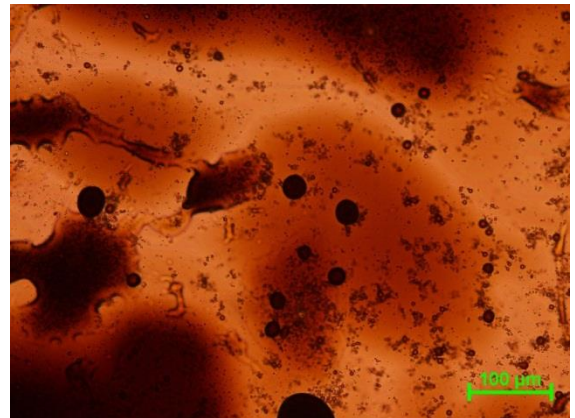
As emulsões do óleo com 30% m/v de fase aquosa com adição de 10% m/v de lignina (LIG e LM) e SAP apresentaram DTG média superior em relação às emulsões com 10% m/v de fase aquosa (adição de 1% m/v dos produtos) (Tabela 9). Esse resultado indica que o aumento da fase aquosa aumentou a DTG média das gotas.

A emulsão EM30LIG0,5 apresentou DTG média superior ( $6,37 \pm 2,28 \mu\text{m}$ ) e a EM30LM3 inferior ( $4,05 \pm 1,32 \mu\text{m}$ ) em comparação com a emulsão AF 30 ( $5,97 \pm 2,44 \mu\text{m}$ ). Este resultado indica que a adição de maior quantidade de LIG na concentração de 0,5% m/v pode ter desestabilizado a emulsão inicialmente composta de água de formação. Em contrapartida, adição de 10% m/v de LM na concentração de 3% m/v, pode ter estabilizado a emulsão. O Anexo C.e e a Figura 30 mostram as fotomicrografias destas emulsões. Destaca-se que a emulsão EM30LIG3 que separou as fases óleo-água aproximadamente 1 hora após o preparo (item 5.3.2), apresentou DTG média de ( $17,7 \pm 9,65 \mu\text{m}$ ) (Tabela 9). Este resultado indica que o aumento da concentração da solução alcalina de LIG de 0,5 para 3% m/v provocou instabilidade e não homogeneidade para esta emulsão. A partir da análise estrutural (forma) da gota por fotomicrografia, pode-se obter o mesmo

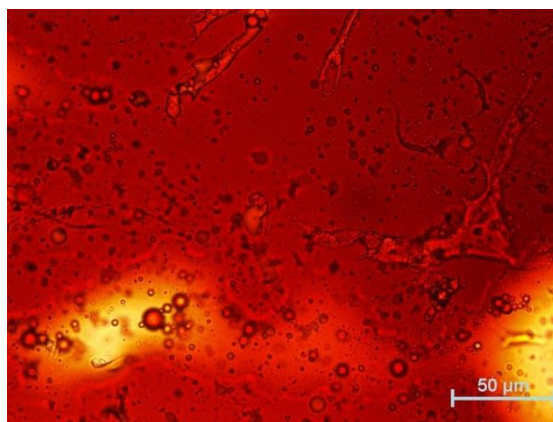
resultado (Figura 30.b). Para as emulsões com adição de 10% de SAP nota-se que o aumento da concentração da solução alcóolica de SAP provocou o aumento da DTG média em comparação a emulsão EM30SAP0,5 ( $4,43 \pm 1,4$ )  $\mu\text{m}$  e a AF 30 ( $5,97 \pm 2,44$   $\mu\text{m}$ ). Este resultado pode ser observado nas fotomicrografias do Anexo C.e e na Figura e 31.



EM30LIG0,5 (a)

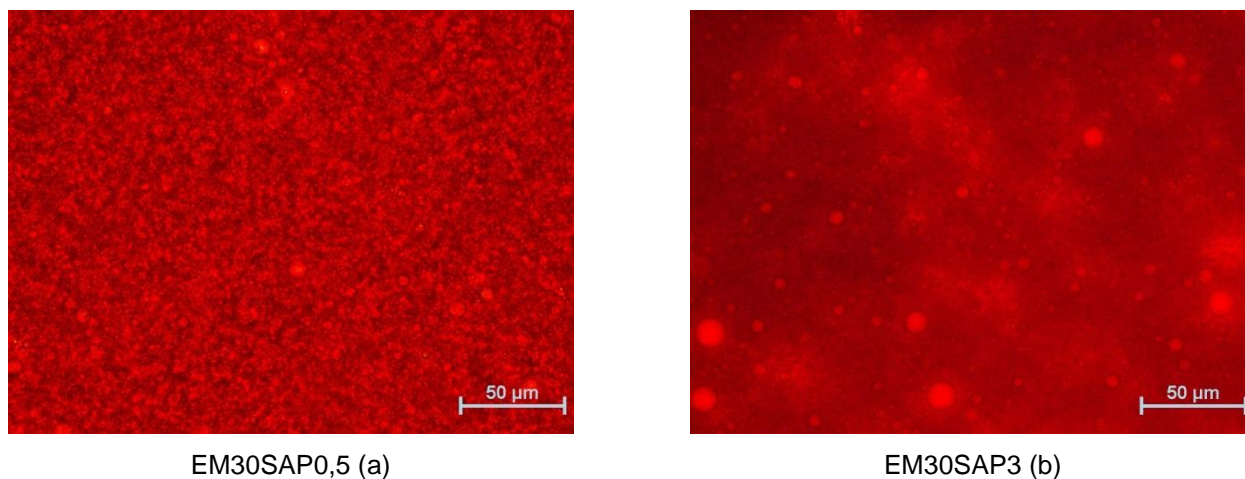


EM30LIG3 (b)



EM30LM3 (c)

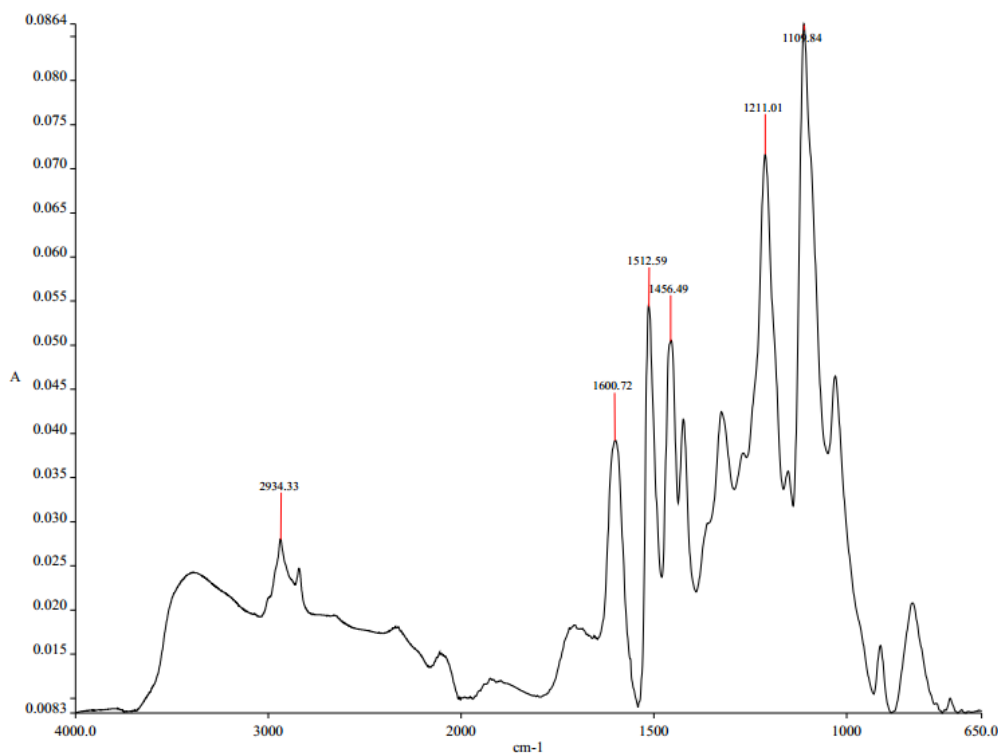
**Figura 30.** Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: 30% m/v de fase aquosa (água formação e solução alcalina de (a) LIG na concentração de 0,5, (b) 3% m/v) e solução aquosa de LM, na rotação de 5000 rpm em 3 minutos.



**Figura 31.** Fotomicrografias das emulsões A/O preparadas com: 30% m/v de fase aquosa (água formação e solução alcoólica de (a) SAP na concentração de 0,5 e (b) 3% m/v, na rotação de 5000 rpm em 3 minutos.

## 5.5 Estudo do perfil do petróleo e suas emulsões por infravermelho médio (MIR)

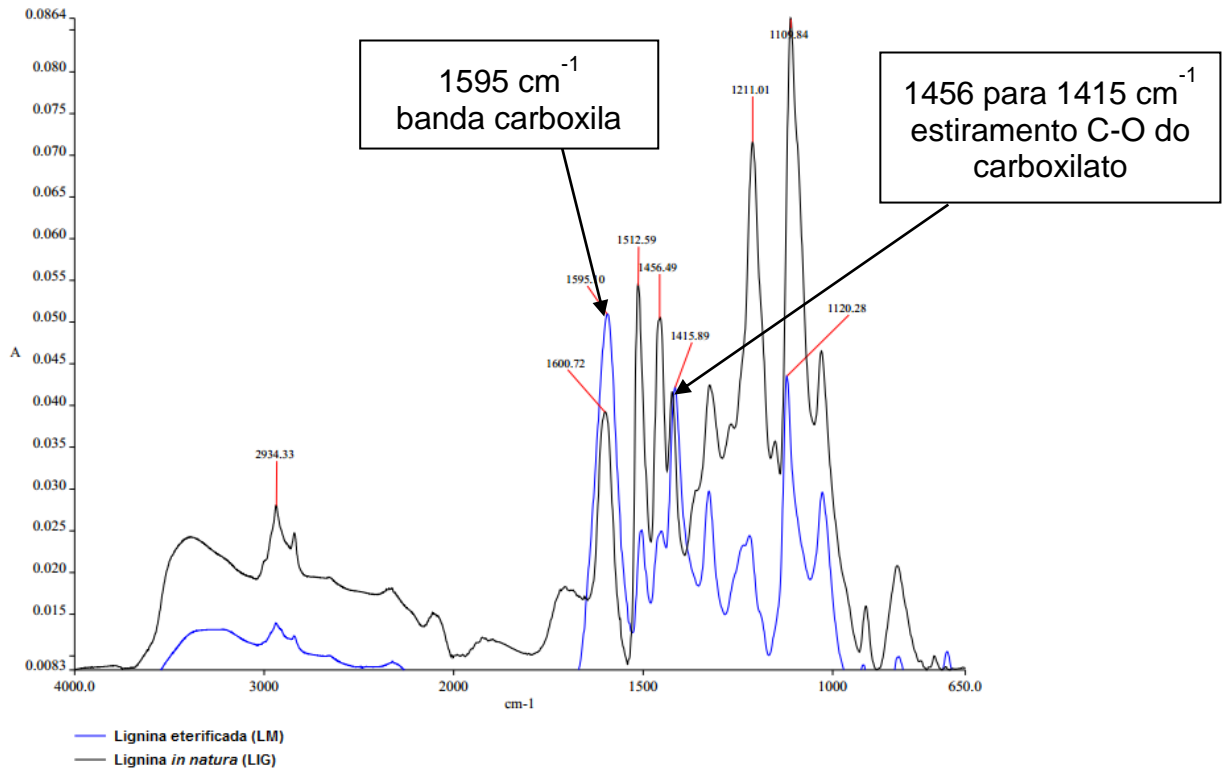
Os espectros de infravermelho da LIG, LM, SAP, do óleo e suas emulsões são apresentados nas Figuras 32 a 35. O espectro da LIG (Figura 32) mostra que a estrutura da LIG apresenta várias moléculas de  $-OH$ , oriundas dos precursores álcoois cumarílico, coniferílico e sinapílico (item 3.5.1.). Essas moléculas de  $OH$  podem ser vistas no espectro, que revelou a presença de uma banda larga entre  $4000-3000\text{ cm}^{-1}$ .



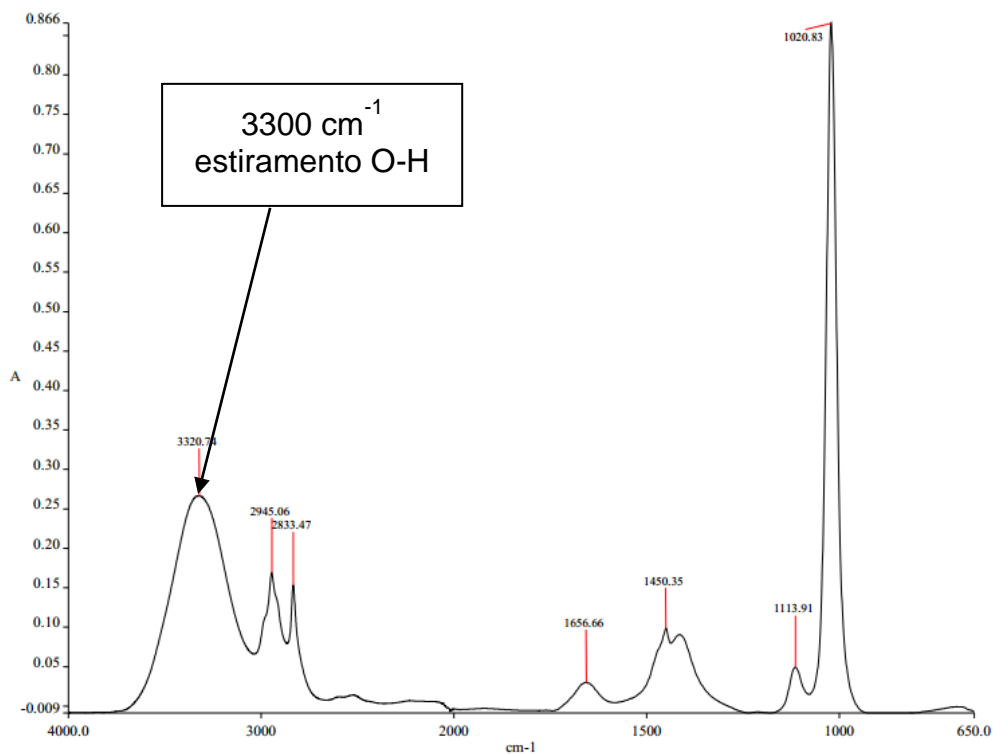
**Figura 32.** Espectro de FTIR da lignina in natura (LIG).

Foi realizada a análise de FTIR da LM e a Figura 33 mostra a sobreposição dos espectros da LIG e LM. Observa-se que ocorreu deslocamento referente à deformação axial da banda –OH da LIG para LM e também a intensidade da banda OH da LM reduziu em relação à lignina não modificada pois ocorre a substituição dos grupos OH por grupos carboxilato ( $\text{RCOO}^-$ ). O espectro da LM possui uma banda carboxila de alta intensidade em  $1595,10 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>115</sup> Outra alteração importante foi o deslocamento da banda em  $1456,49 \text{ cm}^{-1}$  da LIG para  $1415,89 \text{ cm}^{-1}$  da LM que é atribuída ao estiramento C-O do grupo carboxilato. Estes fatos podem evidenciar que a modificação química na estrutura da LIG pela reação de carboximetilação foi realizada.

O espectro de IV da solução de SAP dissolvida em metanol p.a na Figura 34 revelou a presença de uma banda larga próxima a  $3300 \text{ cm}^{-1}$  ( $3320,74 \text{ cm}^{-1}$ ) que é referente ao estiramento do O-H ligado via ligação de hidrogênio. A banda do grupo -OH e as outras bandas presentes, exceto a localizada em  $1656,66 \text{ cm}^{-1}$ , são similares ao espectro do metanol p.a.<sup>116</sup> Este resultado justifica a presença de metanol na solução de SAP.



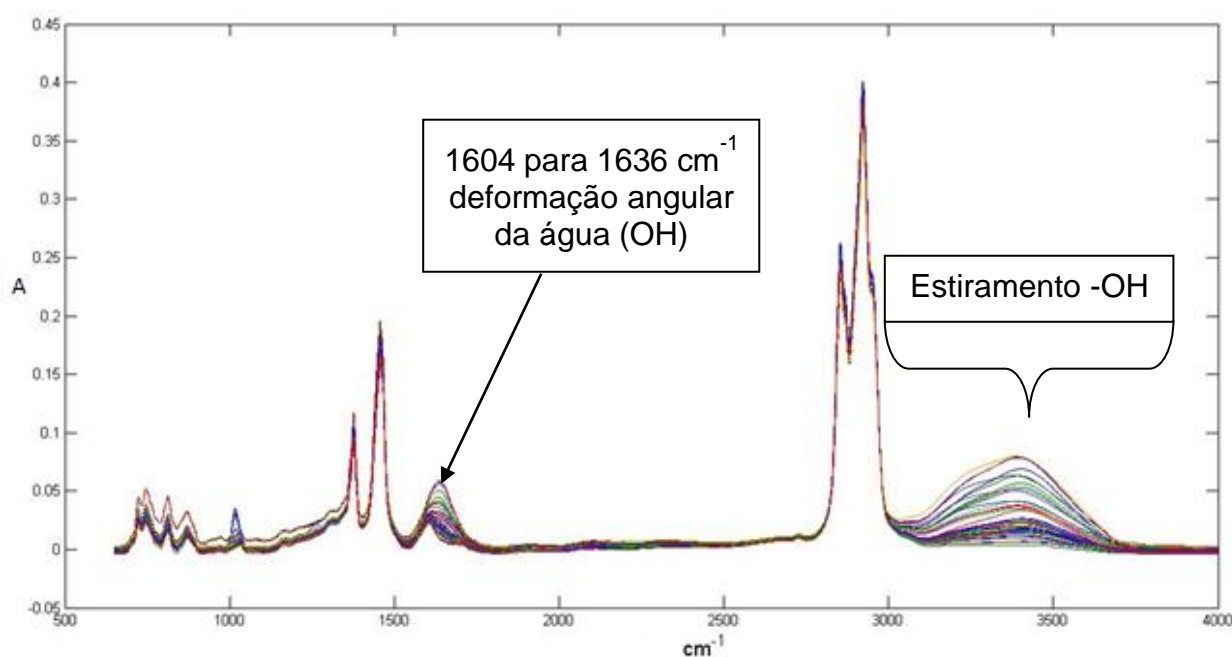
**Figura 33.** Sobreposição dos espectros de FTIR da lignina eterificada (LM) e lignina in natura (LIG).



**Figura 34.** Espectro de FTIR da solução de saponina (SAP) dissolvida em metanol p.a.

Os espectros de IV da Figura 35 mostram o perfil da amostra de petróleo desidratado, das emulsões A/O preparadas com AF e AD em diferentes volumes de

fase aquosa e também das emulsões A/O com AF e adição de LIG, LM e SAP. Os espectros foram sobrepostos para melhor visualização e análise. Observa-se que ocorre a presença de bandas referente à deformação axial do grupo  $-OH$  na faixa de  $3400-3300\text{ cm}^{-1}$ . No geral, nota-se que a intensidade da banda OH aumenta em relação ao espectro da amostra de petróleo desidratado. Isto ocorre conforme a quantidade de fase aquosa das emulsões aumenta (Figura 35).



**Figura 35.** Espectros de FTIR da amostra de petróleo desidratada e das emulsões A/O preparadas com volumes crescentes de 10, 20, 30 e 35% água deionizada e água de formação e das emulsões com 10 e 30% de fase aquosa (água de formação + solução alcalina de LIG, aquosa de LM ou alcoólica de SAP na concentração de 0,5 e 3% m/v) na rotação de 5000 rpm em 3 minutos.

A adição de AD e AF não modificou o perfil químico da amostra de petróleo desidratado, uma vez que não houve alteração das bandas referentes aos compostos pertencentes ao petróleo desidratado. Destaca-se que a única alteração significativa nos espectros foi o aparecimento e aumento da intensidade da banda OH. Este resultado pode indicar que a presença de água e sais emulsionados ao petróleo estudado não modificou o perfil químico do mesmo.

Sobre o efeito da adição dos produtos (LIG, LM e SAP) nas emulsões A/O de petróleo com AF, a Figura 35 mostra que a adição de LIG na concentração de 0,5 e 3% m/v em emulsões com 10% m/v de fase aquosa (EM10LIG0,5 e EM10LIG3) não alterou o perfil químico do petróleo desidratado. Observa-se que a mudança significativa no espectro foi um pequeno aumento de intensidade da banda referente

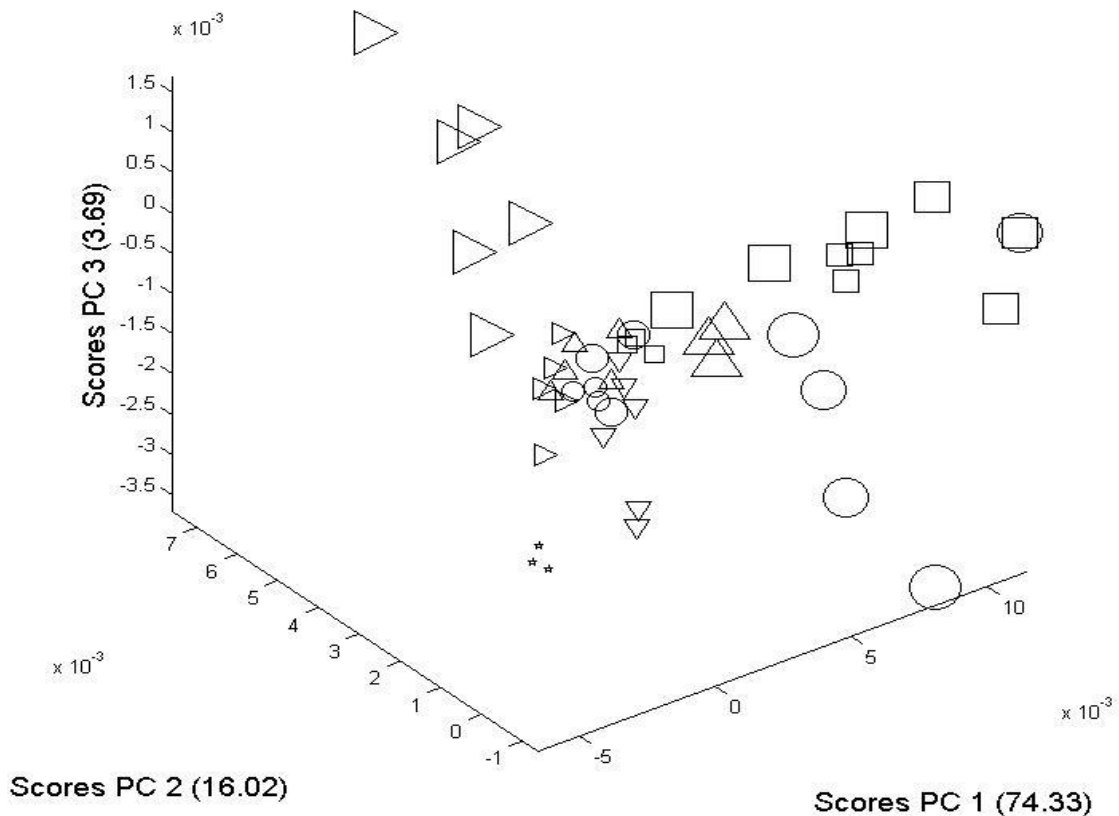
ao estiramento OH em  $3394,62\text{ cm}^{-1}$ , justificando a adição de 10% m/v de fase aquosa nas emulsões.

A sobreposição dos espectros das emulsões com adição de 30% m/v de fase aquosa e solução de LIG somente na concentração de 0,5% m/v mostrou que tal adição provocou aumento da intensidade da banda OH em  $3385,99\text{ cm}^{-1}$  em comparação às emulsões só com adição de AF. Além disso, identifica-se que houve deslocamento e aumento da intensidade da banda em  $1603,98\text{ cm}^{-1}$  do petróleo desidratado para  $1635,99\text{ cm}^{-1}$  da EM30LIG0,5, que pode ser referente aos grupos pertencentes na LIG. Assim, a adição de maior quantidade de AF e LIG na emulsão pode ter alterado o perfil químico da amostra de petróleo.

Foram também analisadas o perfil químico da adição de LM e SAP nas emulsões A/O (Figura 35). Os espectros das emulsões EM30LM0,5 e com 30% de fase aquosa não são mostrados uma vez que não formou e, a EM30LM3 separou fase óleo-água dois dias após preparo. Observa-se que não houve mudança do perfil químico do petróleo estudado com a adição de LM nas concentrações de 0,5 e 3% m/v, exceto pelo aumento da intensidade da banda OH em  $3394,62\text{ cm}^{-1}$  referente a presença de 10% de fase aquosa. A adição de LM também não alterou o perfil químico em comparação a emulsão com 10% de AF. A adição de SAP não alterou o perfil químico do petróleo desidratado, exceto pelo pequeno aumento da intensidade da banda OH em  $3394,62\text{ cm}^{-1}$  que justifica a presença de 10% de fase aquosa na emulsão. Também, em comparação a emulsão com AF, não houve mudanças significativas do perfil químico. A adição de maior quantidade (10% m/v) de solução alcoólica de SAP ocasionou aumento da intensidade da banda OH em comparação a AF 30. Foi observado um pequeno deslocamento da banda em  $3382,01\text{ cm}^{-1}$  de AF 30 para  $3396,13\text{ cm}^{-1}$  de EM30SAP0,5. Também foi identificado o deslocamento e aumento da intensidade da banda em  $1603,98\text{ cm}^{-1}$  do espectro da amostra de petróleo desidratada para  $1626,71\text{ cm}^{-1}$  de EM30SAP0,5, que pode ser justificado pela presença de metanol nas emulsões. Esses resultados podem ser indícios de que a adição de solução alcoólica de SAP alterou o perfil químico da emulsão somente com AF.

### 5.5.1 Análise Multivariada – PCA das emulsões

As características analisadas para a realização da PCA das emulsões foram quantidade e tipo de água (AD e AF) e produto (LIG, LM e SAP) adicionado. O gráfico dos scores da PCA (Figura 36) mostra o resultado do tratamento dos dados, em 3D. O tamanho dos marcadores (símbolos) está relacionado ao teor de água na emulsão. Observa-se que as emulsões preparadas com 30% m/v de AF e adição de SAP ( $\triangleright$ ) apresentaram comportamento diferenciado das demais emulsões, visto que este grupo encontra-se afastado. Os outros grupos, por estarem agrupados na mesma direção, possuem características semelhantes. Este resultado pode sugerir que a adição dos dois tipos de água (AD e AF) e lignina (LIG e LM) em emulsão A/O do petróleo estudado não provocou alteração no perfil químico do mesmo.



**Figura 36.** PCA das emulsões A/O, onde  $\bigcirc$  = água deionizada (AD),  $\square$  = água de formação (AF),  $\triangle$  = lignina (LIG),  $\nabla$  = lignina modificada (LM),  $\triangleright$  = saponina (SAP),  $\pentagon$  = óleo desidratado.

## 6. CONCLUSÃO

Em termos do efeito da salinidade e dos tipos de eletrólitos na estabilidade e homogeneidade das emulsões A/O preparadas com água deionizada, água de formação e solução saturada com NaCl, estas apresentam DTG média entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ , indicando que permanecem estáveis mesmo após envelhecimento por 30 dias e sob efeito de aquecimento. Vale destacar que para estas emulsões, o aumento do cisalhamento induz a redução do tamanho das gotas e o aumento da quantidade de água adicionada resulta na formação de gotas com maior DTG média. As emulsões preparadas com água de formação apresentam maior DTG média que as demais. Isto pode estar relacionado à quantidade de íons de diferentes cargas presentes na água de formação. A resistividade da fase aquosa está relacionada com a estabilidade e homogeneidade das emulsões A/O.

As emulsões A/O preparadas com água de formação para teste de adição de lignina *in natura*, no geral, apresentaram-se estáveis com DTG entre 1 e 10  $\mu\text{m}$ . A maioria apresentou estabilidade mesmo após envelhecimento e aquecimento. Isto denota que a solução alcalina de lignina *in natura* é um bom agente emulsificante quando adicionado na quantidade de 1% m/v. Já a emulsão com 30% de fase aquosa (20% m/v de água de formação e 10% m/v de lignina *in natura* na concentração de 3% m/v) apresentou resultado diferente do esperado, com DTG média superior a 10  $\mu\text{m}$  e separação de fases óleo-água, sendo considerada instável.

Para os testes suplementares, a adição de 10% m/v de lignina modificada provocou um aumento na instabilidade da emulsão A/O com água de formação. Importante constatar que nessas condições a lignina modificada não se apresentou como agente emulsificante quando adicionado na quantidade 10% m/v. As emulsões preparadas com água de formação e adição de saponina dissolvido em metanol apresentaram-se estáveis, como esperado.

A análise do perfil espectroscópico no infravermelho médio (MIR) das emulsões A/O com água deionizada e água de formação, quando comparado ao óleo desidratado, mostra um aumento da intensidade da banda OH (justificando a adição de água). Após adição dos dois tipos de água no óleo não foi observado, por análise de sobreposição de espectros, alteração no perfil espectroscópico e este resultado pode indicar que as emulsões são estáveis. Por sobreposição de

espectros de forma direta, comparado ao espectro das emulsões com água de formação, não foi observada mudança no perfil químico das emulsões preparadas com adição de lignina modificada. A pequena alteração observada no espectro de infravermelho das emulsões preparadas com adição de saponina pode ser justificada pela presença do metanol.

A análise por componentes principais realizadas com os dados dos espectros de infravermelho médio das emulsões mostrou que somente as emulsões preparadas com adição de 10% m/v de saponina apresentou comportamento diferente das demais, podendo inferir que a adição desse produto natural possivelmente alterou o perfil químico do petróleo utilizado no estudo.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Portaria 9, de 21/01/2000. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/?id=582#p>. Acessado em 02 de dezembro de 2017.
2. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico 2017. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/3819-anuario-estatistico-2017>. Acessado em 02 de dezembro de 2017.
3. MERIEM-BENZIANE, M.; ABDUL-WAHAB, S. A.; BENAICHA, M.; BELHADRI, M. Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow. *Fuel*, **95**, 97-107, 2012.
4. KOKAL, S.L. Crude oil emulsions. In: LAKE, L.W. (ed) *Petroleum Engineering Handbook*, v. 1, chapter 12, Texas, Society of Petroleum Engineers, 2006.
5. YANG, X.; TAN, W.; BU, Y. Demulsifications of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method. *Energy Fuels*, **23**, 481-486, 2009.
6. KRALOVA, I.; SJOBLUM, J.; OYE, G.; SIMON, S.; GRIMES, B. A.; PASO, K. Heavy crude oils/ particle stabilized emulsions. *Adv. Colloids Interface Sci.*, **169**, 106-127, 2011.
7. MARTINEZ-PALOU, R.; CERÓN-CAMACHO, R.; CHÁVEZ, B.; VALLEJO, A. A.; NEGRETE-VILLANUEVA, D.; CASTELLANOS, J.; KARAMATH, J.; REYES, J.; ABURTO, J. Demulsification of heavy crude oil-in-water emulsions: A comparative study between microwave and thermal heating. *Fuel*, **113**, 407–414. 2013.
8. RAMALHO, J. B. V. S., LECHUGA, F. C., LUCAS, E. F., Effect of the structure of commercial poly (ethylene oxide-b-propylene oxide) demulsifier bases on the demulsification of water-in-crude oil emulsions: elucidation of the demulsification mechanism. *Quimica Nova*, **33**, 1664-1670, 2010.

9. COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**. Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.
10. THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Rio de Janeiro: Editora. Interciência, Petrobrás, 2001.
11. EOW, J.S.; GHADIRI, M. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplets in Oil: a Review of the Current Understanding. *Chemical Engineering Journal*, **84**,173-192, 2001.
12. SILVA, L. G. **Produção e caracterização de complexos de carboximetil lignina-metais a partir de lignina de bagaço de cana-de-açúcar e sua aplicação em estudos cinéticos de remoção de corantes de soluções aquosas**. Tese de Doutorado. Uberlândia, Universidade Federal de Uberlândia, 2014.
13. ASKIVIK, K. M.; GUNDERSEN, S. A.; SJOBLOM, J.; MERTA, J.; STENIUS, P. Complexation between lignosulfonates and cationic surfactants and its influence on emulsion and foam stability. *Colloids Surfaces A*, **159**, 89-101, 1999.
14. GUNDERSEN, S. A.; SAETHER, O.; SJOBLOM, J. Salt effects on lignosulfonate and Kraft lignin stabilized O/W-emulsions studied by means of electrical conductivity and video-enhanced microscopy. *Colloids Surfaces A*, **186**, 141-153, 2001.
15. GUNDERSEN, S. A.; ESE, M. H.; SJOBLOM, J. Langmuir surface and interface films of lignosulfonates and Kraft lignins in the presence of electrolyte and asphaltenes: correlation to emulsion stability. *Colloids Surfaces A*, **182**, 199-218, 2001.
16. ROJAS, O. J.; BULLÓN, J.; YSAMBERTT, F.; FORGIARINI, A.; ARGYROPOULOS, D. S.; SALAGER, J.L. Lignins as emulsion stabilizers. *Materials, Chemicals, and Energy from Forest Biomass*, **12**, 182-199, 2009.
17. LI, SHUAI.; OGUNKOYA, D.; FANG, T.; WILLOUGHBY, J.; ROJAS, O. J. Carboxymethylated lignins with low surface tension toward low viscosity and highly

stable emulsions of crude bitumen and refined oils. *Journal of Colloid and Interface Science*, **482**, 27-38, 2016.

18. ASTM International. ASTM D-4175. Standard Terminology Relating to Petroleum, Petroleum Products, and Lubricants. In: Annual Book of Standards. West Conshohocken, PA, USA. American Society for Testing and Materials, 2000.

19. SPEIGHT, J.G. Handbook of Petroleum Analysis. United States of America: Editora. Wiley Interscience, 2001.

20. CORRÊA, O. L. S. Noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia. Rio de Janeiro: Ed. Interciência, 2004, p. 4-12.

21. TISSOT, B.P.; WELTE, D.H. Petroleum formation and occurrence. 2ªEd. Berlin Heidelberg, New York Tokyo: Editora Springer-Verlag, 1984.

22. SOLOMOS, G.; FRYHLE, C. Química Orgânica. Livros Técnicos e Científicos. 7ªEd. Rio de Janeiro: Editora S. A. v.1, 2001.

23. SZKLO, A. S.; ULLER, V. C. BONFÁ, M. R. P. Fundamentos do refino de petróleo: tecnologia e economia. 2ª Ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora Interciência, 2008.

24. RIAZI, M.R. Characterization and Properties of Petroleum Fractions. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 2005.

25. DELGADO, J. G. Asfaltenos: Composición, Agregación, Precipitación. Cuaderno, FIRP S-369-A, Mérida, Venezuela, 2006.

26. ASKE, NARVE. Characterization of Crude Oil Components, Asphaltenes Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis. These Dsc, Thronheim, Norway, 2002.

27. SPEIGHT, J.G. Handbook of Petroleum Product Analysis. New Jersey: Editora

Wiley Interscience, 2002.

28. PETERS, K. E.; MOLDOWAN, J. M.; *The Biomarker Guide – Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*. Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 2003.

29. ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Estudo Temático: Tendências de Longo Prazo no Cenário Energético Mundial: Agência Internacional de Energia: WEO 2013. Rio de Janeiro: 2014. 23p

30. Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis. Boletim mensal da produção de petróleo e gás natural. Superintendência de desenvolvimento e produção – SDP. Junho, 2017.

31. ALBOUDWAREJ, H. Highlighting Heavy Oil. *Oilfield Rev.*, **17**, 34-53, 2006.

32. TREVISAN, O. V.; FRANÇA, F. A. Elements of a Heavy Oil Technology Development Program. *Terræ*, **6(1)**, 21-29, 2009.

33. HASAN, S. W. S.; GHANNAM, M. T.; ESMAIL, N. Heavy crude oil viscosity and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, **89**, 1095-1100, 2010.

34. GHANNAM, M. T.; HASAN, S. W.; ABU-JDAYIL, B.; ESMAIL, B. Rheological properties of heavy e light crude oil mixtures for improving flowability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **81**, 122-128, 2012.

35. SANTOS, R. G.; LOH, W.; BANNWART, A. C.; TREVISAN, V. O. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **31**, 571-590, 2014.

36. BASSANE, J. F. P.; SAD, C. M. S.; NETO, D. M. C.; SANTOS, F. D.; SILVA, M.; TOZZI, F. C.; FILGUEIRAS, P. R.; CASTRO, E. V. R.; ROMÃO, W.; SANTOS, M. F. P.; SILVA, J. O. R.; LACERDA JUNIOR, V. Study of the effect of temperature and gas condensate addition on the viscosity of heavy oils. *Journal of Petroleum Science and*

*Engineering*, **142**, 163-169, 2016.

37. SAD, C. M. S.; SANTANA, I. L.; MORIGAKI, M. K.; MEDEIROS, E. F.; CASTRO, E. V. R.; SANTOS, M. F. P.; FILGUEIRAS, P. R.; New methodology for heavy oil desalination. *Fuel*, **150**; 705-710, 2015.

38. SALAGER, J. L. Recuperacion Mejorada del Petroleo. Cuaderno FIRP S357-C Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela, 2005.

39. SCHRAMM, L. L. Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. Weinheim: Editora Wiley VHC Veriag GmbH and Co. KGaA, 2005.

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

41. AUFLEM, I. H.; KALLEVIK, H.; WESTVIK, A.; SJOBLUM, J. Influence of pressure and solvency on the separation of water-in-crude-oil emulsions from the North Sea. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **31**, 1-12, 2001.

42. CZARNECKI, J.; MORAN, K. On the stabilization mechanism of water-in-oil emulsions in petroleum systems. *Energy & Fuels*, **19**, 2074-2079, 2005.

43. FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: water resolution and rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **333**, 67-81, 2009.

44. SANDOVAL-RODRIGUEZ, L.; CAÑAS-MARÍN, W. A.; MARTINEZ-REY, R. Rheological behavior of water-in-oil emulsions of heavy and extra-heavy live oils: experimental evaluation. *Ciencia, Tecnología y Futuro*, **5**, 5-24, 2014.

45. KOKAL, S. Crude oil emulsion: A state-of-art review. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2002, Texas, Estados Unidos, 77497.

46. POINDEXTER, M. K.; MARSH, S. C. Inorganic solid content governs water-in-crude oil emulsion stability predictions. *Energy Fuels*, **23**, 1258–1268, 2009.
47. CLOUD, R. W.; MARSH, S. C.; RAMSEY, B. L.; PULTZ, R. A.; POINDEXTER, M.K. Salt Spheress Inorganic Structures Isolated from Petroleum-Based Emulsions. *Energy & Fuels*, **21**, 1350-1357, 2006.
48. RAOUF-ABDEL, M. E. Crude oil emulsions – Composition Stability and Characterization. Janeza Trdine 9, 51000 Rikeja, Croatia, 2012.
49. CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, UNIT, Aracaju, 2007. 22p
50. MURGICH, J. Molecular recognition and molecular mechanics of micelles of some model asphaltenes and resins. *Energy and Fuels*, **10**, 68–78, 1996.
51. MIKULA, R. J. Emulsion characterization. In: L.L. Schramm (Ed.), *Emulsions Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry*. Advances in Chemistry Series 231. American Chemical Society, Washington,DC, pp.79-129, 1992.
52. BORGES, G. R. **Desenvolvimento de metodologia para avaliação em tempo real de distribuição de tamanho de gota e teor de água de emulsões de petróleo sob pressão**. UNIT, Aracaju, 2011.
53. FINGAS, M., FIELDHOUSE, B., BOBRA, M., TENNYSO, E. The physics and chemistry of emulsions. In: Walker, A.H., Ducey, D.L., Gould, J.R., Nordvik, A.B. (Eds.), *Formation and Breaking of Water-in-Oil Emulsions: Workshop Proceedings*, 1993, Washington DC. MSRC Corporation. p. 97-104.
54. SALAGER, J. L. Emulsionacion – Influencia de lãs variables de agitación, formulación y composición. Cuaderno FIRP 732 Universidad de los Andes. Mérida, Venezuela, 1994.

55. SALAGER, J. L. The fundamental basis for the action of a chemical dehydrant. Influence of the physical and chemical formulation on the stability of an emulsion. *International Chemical Engineering*, **30**, 103-16, 1990.
56. SPIECKER, P.M.; GAWRYS, K.L.; KILPATRICK, P.K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. *J. Colloid Interface Sci.*, **267**, 178–193, 2003.
57. DAWE, R. A. Modern Petroleum Technology: Upstream. 6<sup>a</sup> Ed. New York: Editora John Wiley & Sons, Inc, 2001. vol. 1.
58. SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P.K. The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability. *Industrial e Engineering Chemistry Research*, **41**, 3389-3404, 2002.
59. MCLEAN, J.D.; KILPRATRICK, P. K. Effects of asphaltene aggregation in model heptanes-toluene mixtures on stability of water-in-oil emulsions. *J Colloid Interface Sci.*, **196(1)**, 23-24, 1997.
60. 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 Progam Technical Seminar, 2000, Vancouver, Canada. p. 145-160.
61. ZOLFAGHARI, R.; FAKHRU'L-RAZI, A.; ABDULLAH, L. C.; ELNASHAIE, S. E. H.; PENDASHTEH, A. Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Separation and Purification Technology*, **170**, 377–407, 2016.
62. LIU, G.; XU, X.; GAO, J. Study on the compatibility of asphaltic crude oil with the electric desalting emulsifiers. *Energy Fuels*, **17**, 543–548, 2003.
63. WU, J.; XU, Y.; DABROS, T.; HAMZA, H. Effect of EO and PO positions in nonionic surfactants on surfactant properties and demulsification performance.

*Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects.*, **252(1)**, 79-85, 2005.

64. KUNERT, R. Processamento primário de petróleo. Recursos Humanos. Universidade Petrobras. Escola de Ciências e Tecnologia E&P, 2007.

65. AL-SABAGH, A. M.; EL-DIN, M. R. N.; FOTOUH ABO-EL, S.; NASSER, N. M. Investigation of the demulsification efficiency of some ethoxylated polyalkylphenol formaldehydes based on locally obtained materials to resolve water-in-oil emulsions. *J. Disp. Sci. Technol.* **30**, 267-276, 2009.

66. EI-GHAZAWY, R. A.; AL-SABAGH, A. M.; KANDILEM, N. G.; NOOR EL-DIN, M. R. Synthesis and preliminary demulsification efficiency evaluation of new demulsifiers based on fatty oils. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **31**, 1423–1431, 2010.

67. DONALDSON, E.C.; CHILIONGARIAN, G.V.; Yen, T.F. Enhanced Oil Recovery II: Processes and Operations. Elsevier science Ltd., 1989.

68. ZOBELL, C.E. Bacteriological Process for the Treatment of Fluid-Bearing Earth Formations. USA Patent 2,413,278, US Patent Office, 1946.

69. FINNERTY, W. R. Biosurfactants in environmental biotechnology. *Current Opinion in Biotechnology*, **5**, 291-295, 1944.

70. COLWELL R.R.; WALKER J.D. Ecological aspects of microbial degradation of petroleum in the marine environment. *CRC Crit Rev Microbiol*, **5**, 423-445, 1977.

71. CHARKRABARTY A. M.; Genetically-Manipulated Microorganisms and their Products in the Oil Service Industries. *Trends Biototechnology*, **3**:32-38, 1985.

72. FRANCY, D.S.; THOMAS, J.M.; RAYMOND, R.L.; Ward CH: Emulsification of Hydrocarbons by Subsurface Bacteria. *J Ind Microbiol*, **8**, 237-246, 1991.

73. MCLNERNEY, M.J.; HAN, S.O.; MAUDGALYA, S.; MOUTTAKI, H.; FOMS BEE,

M.; KNAPP, R.; NAGLE, D.; JACKSON, B.E.; STAUDT, M.; FRYE, W. Development of More Effective Biosurfactants for Enhanced Oil Recovery. U.S. Department of Energy, Tulsa, Oklahoma. DOE/BC/15113e2. 2003.

74. KASTER, K.M.; HIORTH, A.; KJEILEN-EILERTSEN, G.; BOCCADORO, K.; LOHNE, A.; BERLAND, H.; STAVLAND, A.; BRAKSTAD, O.G. Mechanisms involved in microbially enhanced oil recovery. *Trans. Porous Med.* **91**, 59-79, 2012.

75. RAMIRES, E. C.; OLIVEIRA, F.; FROLLINI, E. Composites Based on Renewable Materials: Polyurethane-Type Matrices from Forest Byproduct/Vegetable Oil and Reinforced with Lignocellulosic Fibers. *J. Appl. Polym. Sci.*, **129(4)**, 2224-2233, 2013.

76. LORA, J. Industrial commercial lignins: Sources, properties and applications. In: BELGACEM, M. N.; GANDINI, A. (Ed.). *Monomers, polymers and composites from renewable resources*. Amsterdam: Elsevier, 2008. p. 225-241.

77. JIAO, YH.; QIAO, WH.; LI, ZS, CHENG, LB. A study on the modified lignosulfonate from lignin. *Energy Sources*, **26**, 409-414, 2004.

78. URUM, K.; GRIGSON, S.; PEKDEMIR, T.; MCMENAMY, S. A comparison of the efficiency of different surfactants for removal of crude oil from contaminated soils. *Chemosphere*, **62**, 1403-1410, 2006.

79. TU, Y.; YANG, C.; CHENG, Y.; ZENG, G.; LU, L.; WANG, L. Effect of saponins on n-hexane removal in biotrickling filters. *Bioresource Technology*, **175**, 231–238, 2015.

80. McCLEMENTS, D. J.; GUMUS, C. E. Natural emulsifiers—Biosurfactants, phospholipids, biopolymers, and colloidal particles: Molecular and physicochemical basis of functional performance. *Advances in Colloid and Interface Science*, **234**, 3-26, 2016.

81. URUM, K.; PEKDEMIR, T. Evaluation of biosurfactants for crude oil contaminated soil washing. *Chemosphere*, **57**, 1139-1150, 2004.

82. MULLIGAN, C.N. Recent advances in the environmental applications of biosurfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **14 (5)**, 372–378, 2009.
83. SJOBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, O.; HAVRE, T. E.; SAETHER, O.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our current understanding of water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **100**, 399–473, 2003.
84. FILHO, D. C. M.; RAMALHO, J. B. V. S.; SPINELLI, L. S.; LUCAS, E. F. Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamic viscosity and stability. *Colloids and Surfaces*, **396**, 208-212, 2012.
85. SILVA R. C.; CARNEIRO G. F.; BARBOSA, L. L.; LACERDA Jr. V.; FREITAS J. C. C.; CASTRO E. V. R. Studies on crude oil-water biphasic mixtures by low-field NMR. *Magn Reson Chem.*, **50**, 85-8, 2012.
86. ARAUJO, A. M.; SANTOS, L. M.; FORTUNY, M.; MELO, R. L. F. V.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS A. F. Evaluation of Water Content and Average Droplet Size in Water-in-Crude Oil Emulsions by Means of Near-Infrared Spectroscopy. *Energy & Fuels*, **22(5)**, 3450- 3458, 2008.
87. RAWLE, A. The importance of particle size to the coating industry Part I: Particle size measurement. *Advances in colour science and technology*, **5**, n. 1-12, 2002.
88. RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para determinação da distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo por difração a laser. Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 1999.
89. AICHELE, C. P.; CHAPMAN, W. G.; RHYNE, L. D.; SUBRAMANI, H. J.; House, W. V. Analysis of the Formation of Water-in-Oil Emulsion. *Energy & Fuels*, **23(7)**, 3674-3680, 2009.
90. PLASENCIA, J.; PETTERSEN, B.; NYDAL, O. J. Pipe flow of water-in-crude oil emulsions: Effective viscosity, inversion point and droplet size distribution. *Journal of*

*Petroleum Science and Engineering*, **101**, 35-43, 2013.

91. MANNHEIMER, W. A. **Microscopia dos Materiais**. Rio de Janeiro, 2002.

92. KING, R. P. **Measurement of Particle Size Distribution by Image Analyser**, *Powder TechnoL*, **39**, 279-289, 1984.

93. ASTM D5854. Standard Practice for Mixing and Handling of Liquid of Petroleum and petroleum products. ASTM International. West Conshohocke. 2002 (Reapproved 2005).

94. SAD, C. M. S.; SANTANA, I. L.; MORIGAKI, M. K.; MEDEIROS, E. F.; CASTRO, E. V. R.; SANTOS, M. F. P.; FILGUEIRAS, P. R.; New methodology for heavy oil desalination. *Fuel*, **150**, 705-710, 2015.

95. SAD, C. M. S.; MORIGAKI, M. K.; MEDEIROS, E. F.; CASTRO, V. R.; VICENTE, E. M. A. Dehydration of Petroleum Using Commercial Demulsifiers and Centrifugation. 5th Ibero-American Congress of Analytical Chemistry and 2nd Uruguayan Congress of Analytical Chemistry, 2012, Montevideo.

96. ASTM D4377. Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. ASTM International. West Conshohocken. 2000 (Reapproved 2011).

97. ASTM D5002, Standard test method for density of crude oils by digital density analyzer. West Conshohocken, PA, USA: American Society for Testing and Materials, 1999.

98. ASTM D1250-08, Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables, West Conshohocken ASTM International, PA, 201, 2013.

99. ISO 12185. Crude petroleum and petroleum products — Determination of density — Oscillating U-tube method, 1996.

100. ASTM D664. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2011

101. ASTM D4294. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry. ASTM International. West Conshohocken. 2008.

102. ASTM D4402. Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2015.

103. ASTM D6560. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2012.

104. ASTM D2549. Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography. ASTM International. West Conshohocken, PA. 2002 (Reapproved 2012).

105. DIAS, J. C. M.; AGUIAR, P. F. A statistical method for acceptance of crude oil viscosity-temperature curves. *Brazilian journal of petroleum and gas*, **5(1)**, 019-024, 2011.

106. Universidade Federal do Espírito Santo – UFES. Vitória - ES- SAD, C. M. S. Method for Extraction of Petroleum Salts by Indirect Application of Ultrasonic Waves. BR nº 20140278214.

107. DE SOUZA, S. C. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de açúcar.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

108. FINGAS, M. F. Water-in-oil Emulsions: Formation and Prediction. *Journal of Petroleum Science Research*, **3**, 1, 2014.

109. BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. *Electrochemistry: principles, methods and applications*. Coimbra: Almedina, 1996. xxxiii, 471 p.
110. SKOOG, D. A. *Fundamentos de química analítica*. São Paulo: Cengage Learning, 2014.
111. GHANNAN, M. T. Water-in-crude oil emulsion stability investigation. *Petroleum Science and Technology*, **23**, 649-667, 2005.
112. PERLES, C. E.; VOLPE, P. L. O.; BOMBARD, A. J. F. Study of the cation and salinity effect on electrocoalescence of water/crude oil emulsions. *Energy Fuels*, **26**, 6914-6924, 2012.
113. MORADI, M.; ALVARADO, V.; HUZURBAZAR. S. Effect of salinity on water-in-crude oil emulsion: evaluation through drop-size distribution prox. *Energy Fuels*, **25**, 260-268, 2011.
114. PERINI, N.; PRADO, A. R.; SAD, C. M. S.; CASTRO, E. V. R.; FREITAS, M. B. J. G. Electrochemical impedance spectroscopy for in situ petroleum analysis and water-in-oil emulsion characterization. *Energy Fuels*, **91**, 224–228. 2012
115. PAVIA, D. L.; KRIZ, G. S. *Introdução à espectroscopia*. São Paulo: Cengage Learning, 2010. xvi, p. 700.
116. SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. *Identificação espectrométrica de compostos orgânicos*. 3. ed. - Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979. p.299.

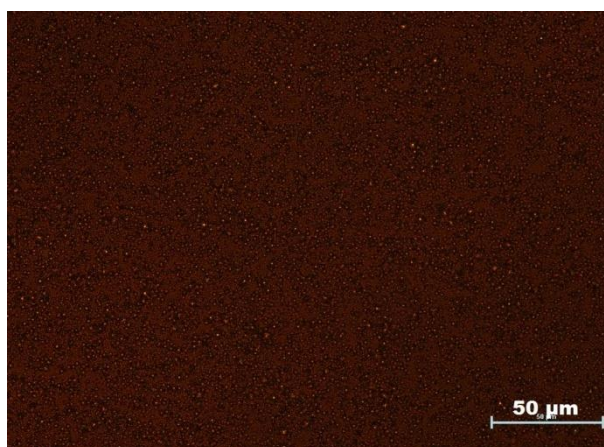
## ANEXO A

Teor de água nas emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD), água de formação (AF) e solução saturada de NaCl (SS)

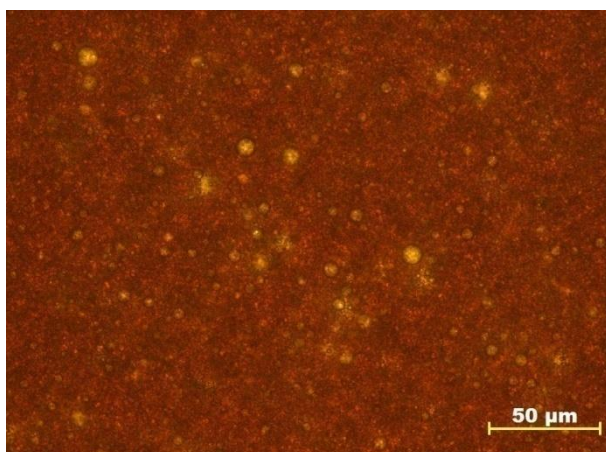
| Emulsão | Água Adicionada (%m/v) | Teor Água medido pelo KF (%v/v) | Eficiência (%) |
|---------|------------------------|---------------------------------|----------------|
| AD 10   | 10                     | 9,60 ± 0,02                     | 95,8           |
| AD 20   | 20                     | 20,72 ± 0,01                    | 96,5           |
| AD 30   | 30                     | 30,77 ± 0,01                    | 97,5           |
| AD 35   | 35                     | 34,74 ± 0,02                    | 99,3           |
| AD 40   | 40                     | 42,47 ± 0,02                    | 94,2           |
| AF 10   | 10                     | 10,51 ± 0,01                    | 95,1           |
| AF 20   | 20                     | 21,44 ± 0,02                    | 93,3           |
| AF 30   | 30                     | 31,82 ± 0,02                    | 94,3           |
| AF 35   | 35                     | 35,64 ± 0,03                    | 98,2           |
| AF 40   | 40                     | 42,48 ± 0,03                    | 94,2           |
| SS 10   | 10                     | 8,99 ± 0,01                     | 88,8           |
| SS 20   | 20                     | 17,37 ± 0,01                    | 84,9           |
| SS 30   | 30                     | 24,85 ± 0,01                    | 79,3           |

## ANEXO B

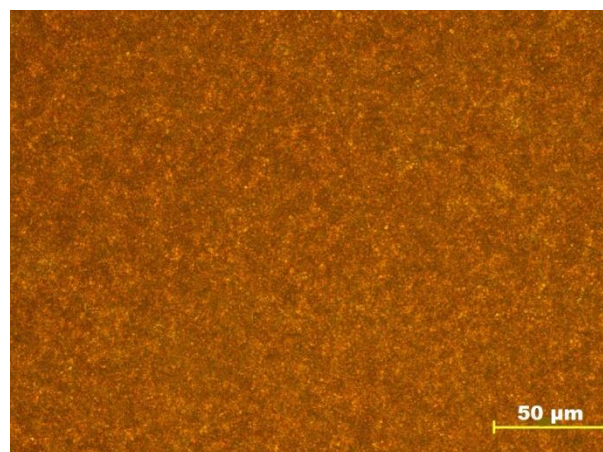
Fotomicrografias (a – h) das emulsões A/O preparadas com água deionizada (AD) para diferentes teores de fase dispersa (água) variando de 10 a 40% m/v nas rotações de 5000 e 15000 rpm.



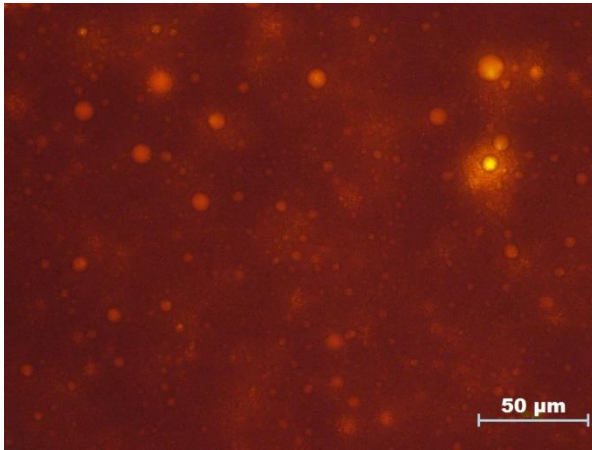
Emulsão A/O com 10% água deionizada e rotação 5000 rpm (a)



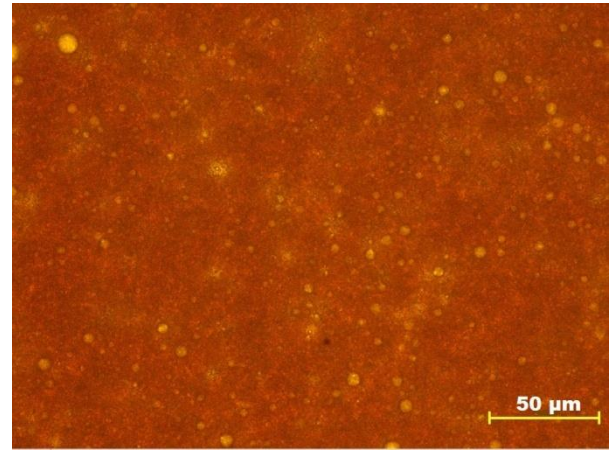
Emulsão A/O com 20% água deionizada e rotação 5000 rpm (b)



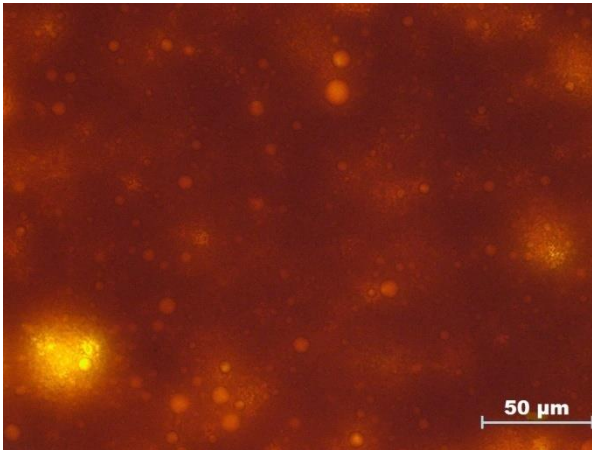
Emulsão A/O com 20% água deionizada e rotação 15000 rpm (c)



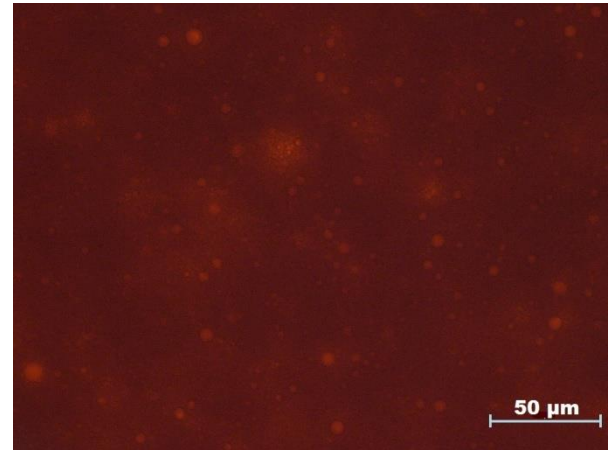
Emulsão A/O com 30% água deionizada e rotação 5000 rpm (d)



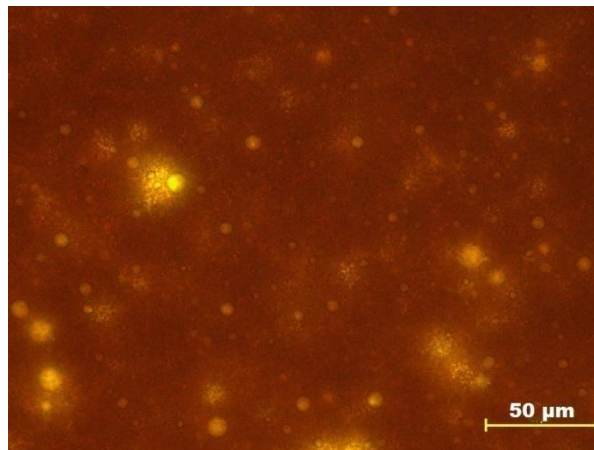
Emulsão A/O com 30% água deionizada e rotação 15000 rpm (e)



Emulsão A/O com 35% água deionizada e rotação 5000 rpm (f)



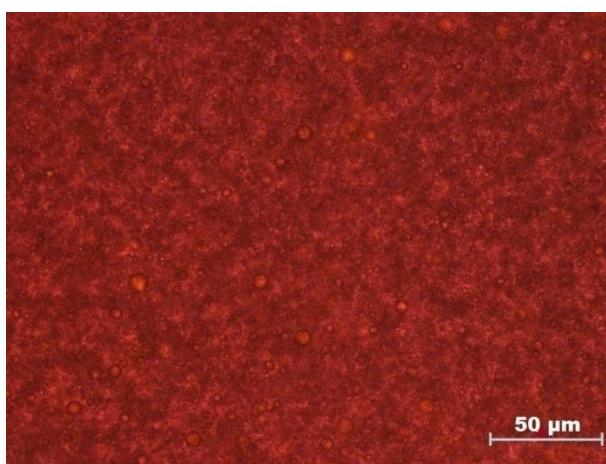
Emulsão A/O com 35% água deionizada e rotação 15000 rpm (g)



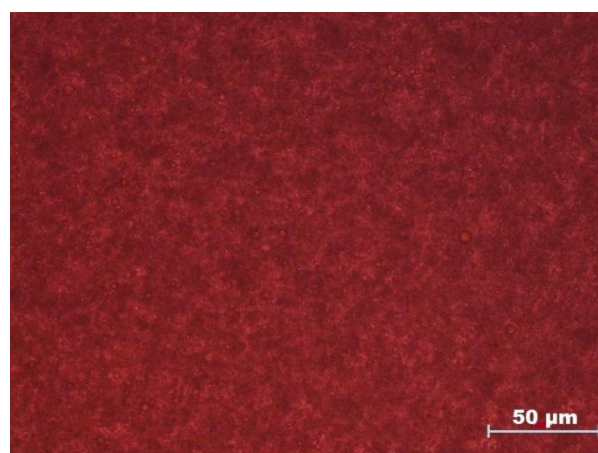
Emulsão A/O com 40% água deionizada e rotação 5000 rpm (h)

## ANEXO C

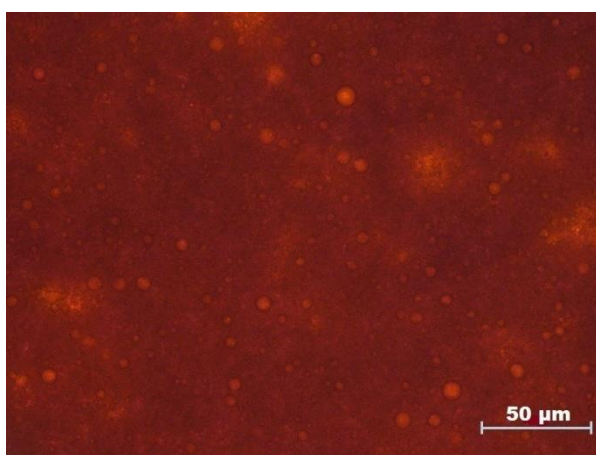
Fotomicrografias (a - j) das emulsões A/O preparadas com água de formação (AF) para diferentes teores de fase dispersa (água) variando de 10 a 40% m/v nas rotações de 5000 e 15000 rpm.



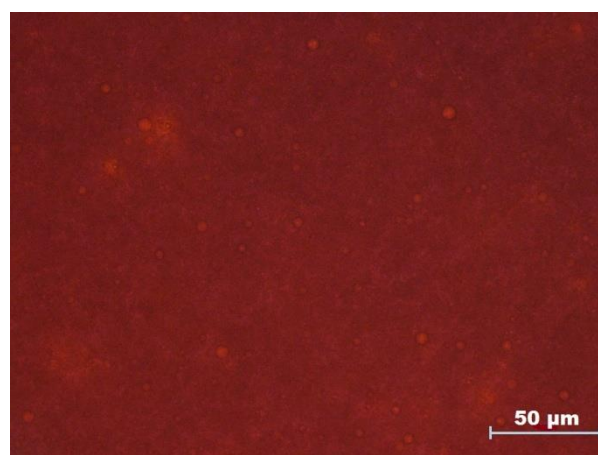
Emulsão A/O com 10% água de formação e rotação 5000 rpm (a)



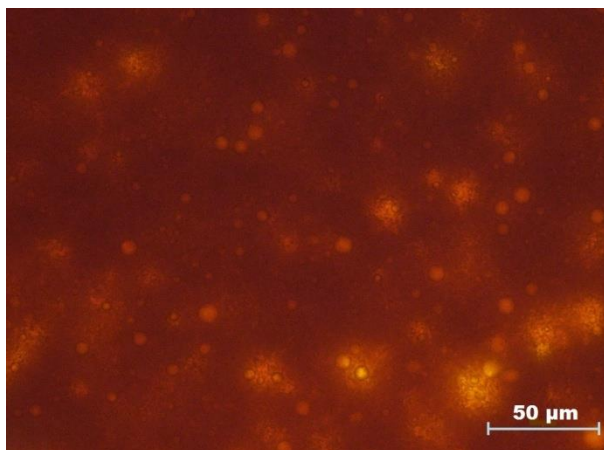
Emulsão A/O com 10% água de formação e rotação 15000 rpm (b)



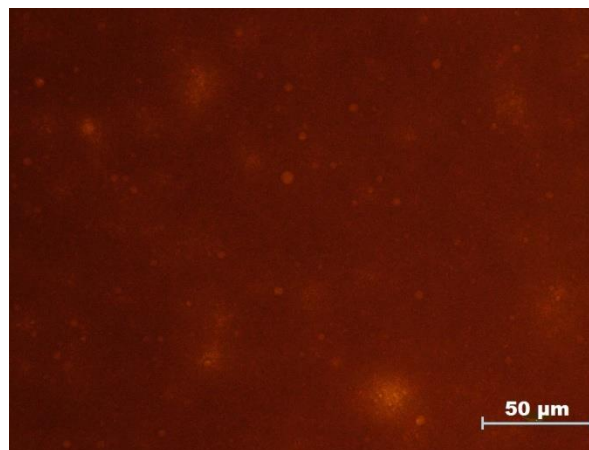
Emulsão A/O com 20% água de formação e rotação 5000 rpm (c)



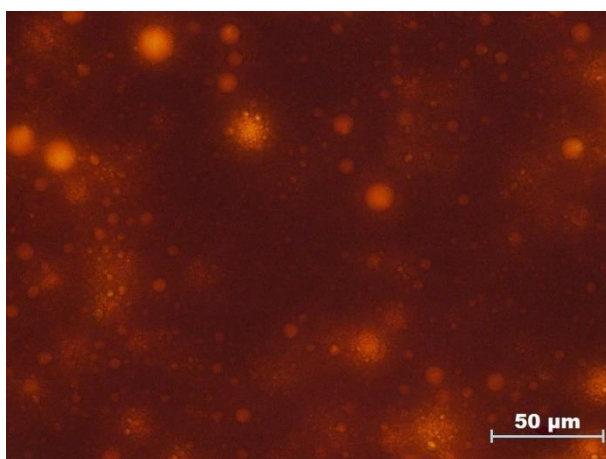
Emulsão A/O com 20% água de formação e rotação 15000 rpm (d)



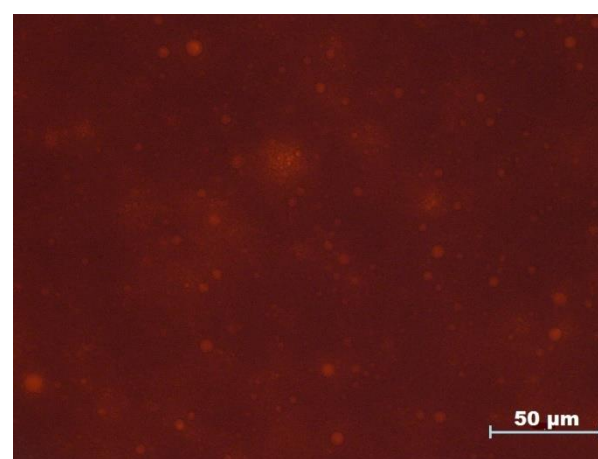
Emulsão A/O com 30% água de formação e rotação 5000 rpm (e)



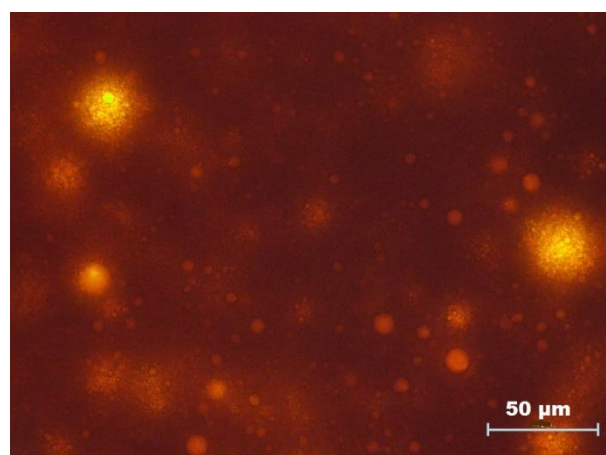
Emulsão A/O com 30% água de formação e rotação 15000 rpm (f)



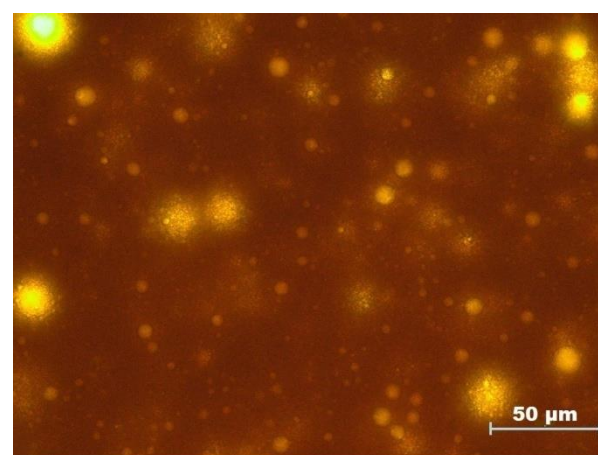
Emulsão A/O com 35% água de formação e rotação 5000 rpm (g)



Emulsão A/O com 35% água de formação e rotação 15000 rpm (h)



Emulsão A/O com 40% água de formação e rotação 5000 rpm (i)



Emulsão A/O com 40% água de formação e rotação 15000 rpm (j)

## ANEXO D

Resultados Teste F de duas amostras dos grupos de análise: emulsões A/O com água de formação (AF) e água deionizada (AD), solução saturada (SS) e AD, SS e AF, nos teores de 10, 20 e 30% m/v.

|                              | 10% m/v   |           | 20% m/v   |           | 30% m/v   |           |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                              | <i>AF</i> | <i>AD</i> | <i>AF</i> | <i>AD</i> | <i>AF</i> | <i>AD</i> |
| <b>Água</b>                  |           |           |           |           |           |           |
| <b>Variância</b>             | 3,08      | 0,05      | 1,90      | 2,06      | 7,40      | 7,33      |
| <b>P(F&lt;=f) uni-caudal</b> | <0,05     |           | 0,37      |           | 0,49      |           |
| <b>Água</b>                  | <b>SS</b> | <b>AD</b> | <b>SS</b> | <b>AD</b> | <b>SS</b> | <b>AD</b> |
| <b>Variância</b>             | 0,82      | 0,05      | 2,39      | 2,06      | 1,47      | 7,33      |
| <b>P(F&lt;=f) uni-caudal</b> | <0,05     |           | 0,33      |           | <0,05     |           |
| <b>Água</b>                  | <b>SS</b> | <b>AF</b> | <b>SS</b> | <b>AF</b> | <b>SS</b> | <b>AF</b> |
| <b>Variância</b>             | 0,82      | 3,08      | 2,39      | 1,90      | 1,47      | 7,40      |
| <b>P(F&lt;=f) uni-caudal</b> | <0,05     |           | 0,21      |           | <0,05     |           |

## ANEXO E

Resultados Teste T assumindo variâncias diferentes de duas amostras do grupo de análise: emulsões A/O com água de formação (AF) e água deionizada (AD) no teor de 10% m/v, solução saturada de NaCl (SS) e AD, SS e AF nos teores de 10 e 30% m/v.

|                              | 10% m/v   |           | 20% m/v   |           | 30% m/v   |           |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| <b>Água</b>                  | <b>AF</b> | <b>AD</b> | <b>AF</b> | <b>AD</b> | <b>AF</b> | <b>AD</b> |
| <b>Média</b>                 | 3,67      | 1,07      | -         | -         | -         | -         |
| <b>P(T&lt;=t) bi-caudal</b>  | <0,01     |           | -         |           | -         |           |
| <b>Água</b>                  | <b>SS</b> | <b>AD</b> | <b>SS</b> | <b>AD</b> | <b>SS</b> | <b>AD</b> |
| <b>Média</b>                 | 2,25      | 1,07      | -         | -         | 4,73      | 2,63      |
| <b>P(T&lt;=t) bi-caudal</b>  | <0,01     |           | -         |           | <0,01     |           |
| <b>Água</b>                  | <b>SS</b> | <b>AF</b> | <b>SS</b> | <b>AF</b> | <b>SS</b> | <b>AF</b> |
| <b>Média</b>                 | 2,25      | 3,67      | -         | -         | 4,73      | 6,04      |
| <b>P(T&lt;=t) uni-caudal</b> | <0,01     |           | -         |           | <0,01     |           |

## ANEXO F

Resultados Teste T assumindo variâncias equivalentes de duas amostras dos grupos de análise: emulsões A/O com água de formação (AF) e água deionizada (AD) nos teores de 20 e 30% m/v, solução saturada de NaCl (SS) e AD no teor de 20% m/v

|                              | 10% m/v   |           | 20% m/v   |           | 30% m/v   |           |
|------------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|                              | <i>AF</i> | <i>AD</i> | <i>AF</i> | <i>AD</i> | <i>AF</i> | <i>AD</i> |
| <b>Água</b>                  |           |           |           |           |           |           |
| <b>Média</b>                 | -         | -         | 5,16      | 2,48      | 6,04      | 2,63      |
| <b>P(T&lt;=t) bi-caudal</b>  | -         | -         | <0,01     |           | <0,01     |           |
| <b>Água</b>                  | <i>SS</i> | <i>AD</i> | <i>SS</i> | <i>AD</i> | <i>SS</i> | <i>AD</i> |
| <b>Média</b>                 | -         | -         | 4,40      | 2,48      | -         | -         |
| <b>P(T&lt;=t) bi-caudal</b>  | -         | -         | <0,01     |           | -         |           |
| <b>Água</b>                  | <i>SS</i> | <i>AF</i> | <i>SS</i> | <i>AF</i> | <i>SS</i> | <i>AF</i> |
| <b>Média</b>                 | -         | -         | 4,40      | 5,16      | -         | -         |
| <b>P(T&lt;=t) uni-caudal</b> | -         | -         | <0,01     |           | -         |           |