



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA  
INSTITUTO DE QUIMICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUIMICA**

**JOHANA INES RODRIGUEZ RUIZ**

**EFEITO DA TEMPERATURA, CONCENTRAÇÃO, POLARIDADE DO  
MEIO E DE SURFACTANTE SOBRE A REOLOGIA E MORFOLOGIA  
DE EMULSÕES COM PETRÓLEO ORIUNDO DE  
CAMPOS MADUROS**

Salvador  
2007

**JOHANA INES RODRIGUEZ RUIZ**

**EFEITO DA TEMPERATURA, CONCENTRAÇÃO, POLARIDADE DO  
MEIO E DE SURFACTANTE SOBRE A REOLOGIA E MORFOLOGIA  
DE EMULSÕES COM PETRÓLEO ORIUNDO DE  
CAMPOS MADUROS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora: Profa Dra Vera Lucia Cândia Souza Santos

Co-orientadora: Profa Dra Maria Cecília Azevedo Esperidião

Salvador  
2007

---

**Ruiz, Johana Inês Rodriguez**

**Efeito da temperatura, concentração, polaridade do meio e de surfactante sobre a reologia e morfologia de emulsões com petróleo oriundo de campos maduros / Johana Inês Rodriguez Ruiz. Salvador : J.I.R.Ruiz. 2007**

**160f.**

Orientadora: Profa Dra Vera Lucia Cândia Souza Santos

Co-orientadora: Profa Dra Maria Cecília Azevedo Esperidião

Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal da Bahia Instituto de Química  
2007

1.Surfactantes Poliméricos 2. Petróleo emulsificado 3. Reologia de emulsões.  
I. Universidade Federal da Bahia Instituto de Química. II. Santos Vera Lucia Cândia Souza. Esperidião Maria Cecília Azevedo.

---

*A EDGARDO E A VIOLETA  
A DIOS.*

*Lo que puede el sentimiento no lo ha podido el saber  
ni el mas claro proceder ni el mas ancho pensamiento  
todo lo cambia el momento cuál mago condescendiente  
nos aleja dulcemente de rencores y violencias  
solo el amor con su ciencia nos vuelve tan inocentes.*

*Violeta Parra.*

## AGRADECIMENTOS

A Professora Doutora Vera Lucia Cândia Souza Santos pela orientação e oportunidade de realização deste trabalho.

A Professora Doutora Maria Cecília Azevedo Esperidião também pela orientação desta pesquisa, de quem aprendi muito e espero continuar aprendendo, tanto profissional quanto pessoalmente.

Aos companheiros do LAPOL que colaboraram comigo sempre, especialmente, Fabiano, Linda, Pedro e Zaelma. Agradeço em especial a aquelas pessoas que me ofereceram a sua amizade em troca de nada como Ilma, Lucimar e Marinalva.

Aos funcionários da biblioteca setorial de química por sua atenção e paciência.

A todos os funcionários pela sua colaboração incondicional em especial a Cristóvão, Rosemario, Vilberto e a Wilson.

Ao Professor Humberto Testagrossa pelas conversas do dia a dia em química.

Ao programa CTPetro/FINEP/CNPq e à CAPES pelas bolsas concedidas nos diferentes estágios de realização deste trabalho.

Agradezco especialmente a mis padres Eduardo, Néstor e Narcisa, a todos mis tíos e a mis hermanos, por todo lo que han dado y por haberme ayudado a alcanzar todos mis sueños.

A Edgardo e Violeta, mi pedacito de cielo, mis amores.

A DEUS, porque tudo é dele, toda honra e toda gloria, e é dele a vitória alcançada em minha vida.

## RESUMO

Durante a extração e transporte do petróleo proveniente de campos maduros existem dois grandes problemas que são: a formação de depósitos orgânicos e a presença de água emulsificada. Estes causam obstrução total ou parcial da seção transversal das tubulações e um acréscimo considerável na viscosidade do óleo, gerando por várias vezes longas interrupções. Um dos métodos usados para resolver o problema durante a extração é a injeção de fluidos quentes, de surfactantes e solventes, em geral tóxicos e facilmente inflamáveis. Por estes motivos, neste trabalho, investigou-se a influência da adição de diluentes e de surfactantes sobre o comportamento reológico, estabilidade e morfologia de emulsões de um petróleo contendo água. Verificamos a influência da temperatura, concentração e polaridade do meio e do surfactante.

Foram sintetizados dois surfactantes não iônicos, a base de poli (dimetilsiloxano), um polar, PDMS-éster (SP) e o outro apolar, PDMS-hidrocarboneto (SA). Eles foram analisados por FTIR, solubilidade, DSC, TGA, CMC e propriedades interfaciais. O petróleo utilizado e o seu respectivo depósito parafínico foram caracterizados quanto à distribuição de átomos de carbono das parafinas, FTIR, ponto de fluidez, morfologia dos cristais, comportamento reológico e determinação da TIAC. Foram preparadas emulsões contendo entre 40 e 44% de petróleo com e sem surfactantes, a fase dispersa foi água-diluyente e água-mistura de diluentes. Os diluentes foram heptano, etilenoglicol (E), silicone (S) e glicerol (G). Os modelos de Bingham, Herschell-Bulkley e Casson foram ajustados à curva da dependência da tensão com a taxa de cisalhamento (a várias temperaturas, concentrações, tipo de diluyente e de surfactante). A influência de cada componente da emulsão sobre os parâmetros das equações foi avaliada através de matriz de correlação.

Foi observado que todas as emulsões, com e sem surfactantes apresentaram comportamento pseudoplástico. As suas viscosidades foram de 7 a 100 vezes menores do que a do petróleo. Elas dependeram do tipo e concentração dos diluentes e surfactantes. Não se observou correlação entre viscosidade e tamanho de gotas da fase dispersa. A dependência da viscosidade com a temperatura evidenciou que as emulsões solubilizaram as parafinas. A 30 °C, as emulsões petróleo/heptano/ diluyente/água com etilenoglicol seguiram o modelo de Herschell-Bulkley e aquelas com glicerol seguiram o modelo de Casson. A 40, 50 e 60 °C, o modelo de Casson descreveu o comportamento das emulsões com etilenoglicol e com glicerol. Todas as emulsões com surfactante seguiram o modelo de Herschell-Bulkley em todas as concentrações e temperaturas investigadas. As diferenças de comportamento reológico entre as emulsões de etilenoglicol/surfactante apolar e glicerol/surfactante polar foram atribuídas às diferenças de estrutura química e molecular dos diluentes e surfatantes.

## ABSTRACT

In the extraction and transportation of petroleum from mature field there are two big problems: the formation of organic deposits and the presence of emulsified water. They cause total and partial obstruction in the pipeline and increase the oil viscosity. To resolve these problems, it is injected hot fluids, surfactants and solvents, in general toxics and inflamabeis. For these reasons, we have investigated the influence of the addition of diluents and surfactants on the rheologic behavior, stability and morphology of petroleum/ water emulsions. It was verified the influence of temperature, concentration and polarity of the medium and surfactant.

Two surfactants were synteized, based on poly(dimetilsiloxane), PDMS, a polar, poly(dimetilsiloxane)-esther (SP) and another, apolar, poly(dimetilsiloxane)-hydrocarbon, (SA). They were analyzed by FTIR, solubility test, DSC, TGA, CMC and surfaces properties. The petroleum and their deposit were characterized by paraffin distribution, FTIR, pour point, crystal morphology, rheologic behavior and TIAC. The emulsions have 40 to 44 % of petroleum, water and diluent or diluents mixture, with or without surfactant. The diluents were heptane, etilenoglicol (E), PDMS and glycerol(G). The Bingham, Herschell-Bulkley e Casson models were used to describe the dependence of shear stress on shear rate (at diferent temperatures, concentrations, kind of diluents and surfactants). The effect of each component of the emulsion on the equation paramiters was estimated by the matrix of correlation.

It was observed that, the emulsions with or without surfactant shows pseudo-plastic behavior. Their viscosities were 7 to 100 times smaller than that of petroleum. The viscosities depended on the kind and concentration of the diluents and surfactants. There was no correlation among viscosity and droplets size of the dispersed phase. The dependence of the viscosity on the tenperature evidenced that the paraffins were solubilized. The petroleum/heptane/diluent/water emulsions with etileneglicol follow the Herschell-Bulkley model while the emulsions with glycerol follow the Casson model at 30 °C. At 40, 50 and 60 °C, the Casson model describes the behavior of both emulsions. All emulsions with surfactant follow the Herschell-Bulkley model at all concentrations and temperatures investigated. The diferences of behavior among etilenoglicol /apolar surfactant and gliceol/polar surfactant were atributted to diferences of molecular and chemical structure of the surfactants and diluents.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 3.1 Número de possíveis isômeros dos hidrocarbonetos   | 26 |
| Figura 3.2 Surfactantes poliméricos sintetizados pela BASF  | 43 |
| Figura 3.3 Geometrias de micelas propostas a partir de dados experimentais  | 45 |
| Figura 3.4 Efeito da concentração do surfactante sobre a tensão superficial do dodecilsulfato de sódio. CMC $9,1 \times 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$               | 47 |
| Figura 3.5 Efeito da concentração do surfactante sobre a tensão superficial do surfactante de silicone-copoliol. CMC 0,5%                                       | 47 |
| Figura 3.6 Determinação da CMC do lauril sulfato de sódio por diferentes métodos. Efeito da concentração do surfactante sobre as propriedades físicas indicadas | 48 |
| Figura 3.7 Efeito da concentração sobre a absorbância do surfactante de silicone-copoliol. CMC 0,5%. (método do desvio da absorbância)                          | 49 |
| Figura 3.8 Efeito da concentração sobre a absorbância do surfactante dodecilsulfato de sódio. (método do modelo sigmoidal)                                      | 49 |
| Figura 3.9 Representação esquemática do papel do grupo hidrófobo na determinação da efetividade da adsorção de um surfactante                                   | 52 |
| Figura 3.10. O método da ascensão capilar   | 55 |
| Figura 3.11. Método de Wilhelmy para a medida da tensão superficial   | 55 |
| Figura 3.12. Fotomicrografias dos diferentes tipos de emulsões de petróleo e água.  | 56 |
| Figura 3.13. Observação microscópica de emulsões água em óleo   | 59 |
| Figura 3.14. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento de sistemas (a) Petróleo (b) petróleo 80%-solução aquosa do surfactante 20%                 | 61 |
| Figura 3.15 Ilustração das definições de viscosidade  | 63 |
| Figura. 3.16. Variação da viscosidade com a temperatura de misturas petróleo água   | 64 |
| Figura 3.17. Reogramas de diversos tipos de fluidos   | 66 |
| Figura 3.18. Representação esquemática de transição sol-gel em fluidos tixotrópicos   | 69 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 5.1. Montagem da aparelhagem usada na reação de síntese do surfactante PDMS-ester  | 76  |
| Figura 5.2. Montagem para a reação de síntese do surfactante PDMS-hidrocarboneto  | 77  |
| Figura 6.1. Espectro no Infravermelho do PDMS-ester sintetizado   | 87  |
| Figura 6.2 Espectro no infravermelho do PDMS-ester sintetizado por Liu e colaboradores  | 87  |
| Figura 6.3. Espectro no infravermelho do PDMS na região de 600 a 4000 $\text{cm}^{-1}$  | 88  |
| Figura 6.4. Espectro no infravermelho do PDMS-HC mostrando as absorções a 2925 e 2856 $\text{cm}^{-1}$ do grupo $-\text{CH}_2$  | 89  |
| Figura 6.5. Espectros de infravermelho na região 3000-2800 $\text{cm}^{-1}$ do surfactante PDMS-HC e do PDMS. Linha vermelha: PDMS, linha preta: PDMS-HC.   | 90  |
| Figura 6.6. Curvas obtidas por DSC e TGA do surfactante PDMS-ester  | 92  |
| Figura 6.7. Variação da tensão superficial com a concentração em escala normal e semi-logarítmica do surfactante PDMS-ester a $19,80 \pm 0,15$ °C. ( $t_1$ , $t_2$ e $t_3$ são os parâmetros de ajuste), ( $A_1$ , $A_2$ e $A_3$ são os coeficientes da equação determinados a partir destes parâmetros). | 95  |
| Figura 6.8. Aumento da absorção com a concentração para o surfactante PDMS-ester, a $19,80 \pm 0,15$ °C   | 96  |
| Figura 6.9. Curvas de absorbância versus concentração do surfactante PDMS-ester em soluções aquosas, nos comprimentos de onda entre 292 e 300 nm, a $19,80 \pm 0,15$ °C   | 96  |
| Figura 6.10. Curva de absorbância versus concentração do surfactante PDMS-ester em solução aquosa ( $\lambda = 298$ nm) para determinação de CMC, a $19,80 \pm 0,15$ °C   | 96  |
| Figura 6.11. Cromatograma de padrões (vermelho), do petróleo (rosa) e do depósito (preto).  | 100 |
| Figura 6.12 Distribuição por número de átomos de carbono das parafinas contidas no petróleo e no depósito parafínico.   | 101 |
| Figura 6.13. Espectro de FTIR do petróleo do recôncavo baiano   | 101 |
| Figura 6.14. Espectro de FTIR do depósito parafínico  | 102 |
| Figura 6.15. Curva de análise de DSC do petróleo do recôncavo baiano  | 104 |
| Figura 6.16. Curva de análise de DSC do depósito parafínico   | 104 |

|   |     |
|---|-----|
| Figura 6.17. Morfologia dos cristais do (a) petróleo (a 25 <sup>0</sup> C) e do depósito parafínico (b a g) sob resfriamento de 79 até 25 <sup>0</sup> C. Fotos c a g com polarizador e analisador cruzados | 105 |
| Figura 6.18. Curva de fluxo do petróleo do Recôncavo Bahiano nas temperaturas indicadas (°C).   | 107 |
| Figura 6.19. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para a amostra de petróleo nas temperaturas (°C) indicadas.   | 108 |
| Figura 6.20. Viscosidade aparente em função da temperatura nas diversas taxas de cisalhamento e determinação de TIAC para a taxa de 89,4 s <sup>-1</sup> .  | 109 |
| Figura 6.21a. Micrografias das emulsões com petróleo/água/glicerol sem e com surfactante  | 111 |
| Figura 6.21b. Micrografias das emulsões com petróleo/água/etilenglicol sem e com surfactante  | 112 |
| Figura 6.22. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões PH2A4, PE2A4, PS2A4 e petróleo puro nas temperaturas de 70, 60°C.  | 114 |
| Figura 6.23 . Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões PH2A4, PE2A4, PS2A4 e petróleo puro nas temperaturas de 50 e 40°C.  | 115 |
| Figura 6.24. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões PHA1E3, PHA2E2, PHA1G3, PHA2G2 nas temperaturas de 30, 40 e 50°C.  | 118 |
| Figura 6.25. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões a 30, 40 e 500 C PHA2G2, PHA2G2SA500, PHA2G2SP1000, PHA1G3, PHA1G3SP500, PHA1G3SA1000                                  | 123 |
| Figura 6.26. Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões a 30, 40 e 500 C. PHA2E2, PHA2E2SA1000, PHA2E2SP500, PHA1G3, PHA1E3SA500, PHA1E3SP1000                                 | 124 |
| Figura 6.27. Influência da temperatura e a quantidade de solvente na viscosidade plástica de Bingham nas emulsões PHAE e PHAG.  | 130 |
| Figura 6.28. Influência da temperatura e a quantidade de solvente no índice de consistência de Herschell-Bulkley nas emulsões PHAE e PHAG.  | 130 |
| Figura 6.29. Influência da temperatura e a quantidade de solvente na  |     |

|   |     |
|---|-----|
| viscosidade limite de Casson nas emulsões PHAE e PHAG.  | 131 |
| Figura 6.30. Coeficientes de correlação para os sistemas com surfactantes na temperatura de 30°C. | 134 |
| Figura 6.31. Coeficientes de correlação para os sistemas com surfactantes na temperatura de 40°C. | 135 |
| Figura 6.32. Coeficientes de correlação para os sistemas com surfactantes na temperatura de 50°C. | 136 |

### LISTA DE TABELAS

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 3.1 Classificação dos petróleos segundo Tissot e Welte  | 28  |
| Tabela 3.2 Métodos para a solução do problema de deposição   | 37  |
| Tabela 3.3 Grupos hidrofílicos comuns encontrados em surfactantes comerciais   | 41  |
| Tabela 5.1. Volume (mL) usado no preparo das emulsões petróleo 40%, água 40%, diluente 20%.                                      | 82  |
| Tabela 5.2. Volume (mL) usado no preparo das emulsões petróleo 44%-heptano 16% - água – diluente                                 | 82  |
| Tabela 5.3. Volume (mL) usado no preparo das emulsões com PDMS-ester (SP) e PDMS-hidrocarboneto (SA)                             | 83  |
| Tabela 6.1. Principais números de ondas das absorções do surfactante PDMS-ester e suas atribuições com base na literatura        | 86  |
| Tabela 6.2. Principais números de onda das absorções do surfactante PDMS-HC e suas atribuições segundo a literatura.             | 90  |
| Tabela 6.3. Solubilidade dos surfactantes PDMS-ester e PDMS-HC na concentração de 0,1g/mL, a 25 °C, nos diluentes.               | 91  |
| Tabela 6.4. Valores da tensão superficial do surfactante PDMS-ester a 19,8°C   | 93  |
| Tabela 6.5. Propriedades interfaciais do surfactante PDMS-ester, a 19,80 °C.   | 97  |
| Tabela 6.6. Número de onda e atribuição das bandas de absorção no infravermelho da amostra de petróleo e do depósito parafínico. | 102 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 6.7. Dados da determinação do ponto de fluidez do petróleo.  | 103 |
| Tabela 6.8. Parâmetros dos modelos de Bingham, Herchel-Bulkley e Casson em função da temperatura e para taxas de cisalhamento entre 80 a 7000 s <sup>-1</sup> . | 107 |
| Tabela 6.9. Viscosidade [mPa.s] das emulsões e do petróleo, a 84,6 s <sup>-1</sup> em função da temperatura.  | 117 |
| Tabela 6.9A. Viscosidade [mPa.s] das emulsões PHA2G2 com surfactantes, a 84,6 s <sup>-1</sup> em função da temperatura.   | 119 |
| Tabela 6.9 B. Viscosidade [mPa.s] das emulsões PHA2E2 com surfactantes, a 84,6 s <sup>-1</sup> em função da temperatura.  | 120 |
| Tabela 6.10. Parâmetros dos modelos de Bingham, Herschell-Bulkley e Casson para as emulsões PH2A4, PE2A4 e PS2A4  | 127 |
| Tabela 6.11. Parâmetros dos modelos de Bingham, Herschell-Bulkley e Casson para as emulsões PHA1E3, PHA2E2, PHA1G3, PHA2G2                                      | 129 |
| Tabela 6.12. Variação do coeficiente de correlação  | 132 |
| Tabela 6.13. Matriz de correlação dos sistemas com surfactantes na temperatura de 30°C.   | 137 |
| Tabela 6.14. Matriz de correlação dos sistemas com surfactantes na temperatura de 40°C.   | 138 |
| Tabela 6.15. Matriz de correlação dos sistemas com surfactantes na temperatura de 50°C.   | 139 |
| Tabela 6.16. Parâmetros dos modelos de Bingham, Herschell-Bulkley e Casson para as emulsões PHA1E3, PHA2E2, PHA1G3, PHA2G2 om surfactantes                      | 141 |

## SUMARIO

|   |    |
|---|----|
| 1. INTRODUÇÃO   | 18 |
| 2. OBJETIVOS  | 22 |
| 3. REVISÃO BIBLIOGRAFICA                                      | 23 |
| 3.1 PETRÓLEO  | 23 |
| 3.1.1 Composição, fracionamento e identificação               | 23 |
| 3.1.2 Classificação do petróleo                               | 28 |
| 3.2 DEPÓSITO PARAFINICO                                       | 29 |
| 3.2.1 Composição  | 29 |
| 3.2.2 Mecanismo de deposição                                  | 30 |
| 3.2.3 Métodos usados na solução do problema de deposição      | 32 |
| 3.2.3.1 Métodos mecânicos                                     | 32 |
| 3.2.3.2 Métodos térmicos                                      | 33 |
| 3.2.3.3 Métodos bacterianos                                   | 33 |
| 3.2.3.4 Métodos magnéticos                                    | 34 |
| 3.2.3.5 Métodos químicos                                      | 35 |
| 3.3 SURFACTANTES  | 39 |
| 3.3.1 Conceituação  | 39 |
| 3.3.2 Classificação dos surfactantes                          | 40 |
| 3.3.3 Surfactantes poliméricos                                | 42 |
| 3.3.4 Concentração micelar critica (CMC)                      | 45 |
| 3.3.5 Propriedades interfaciais                               | 50 |
| 3.3.6 Eficiencia e efetividade                                | 51 |
| 3.3.7 Aplicações na industria do petróleo                     | 52 |
| 3.3.8 Métodos utilizados para a medição da tensão superficial | 53 |
| 3.4 EMULSÕES  | 56 |
| 3.4.1 Definições e morfologia                                 | 56 |
| 3.4.2 Transporte de petróleo                                  | 60 |
| 3.5 REOLOGIA  | 62 |
| 3.5.1 Viscosidade   | 62 |
| 3.5.2 Variáveis que afetam a viscosidade                      | 63 |
| 3.5.3 Classificação reológica dos fluidos                     | 65 |
| 3.5.3.1. Fluidos newtonianos                                  | 65 |
| 3.5.3.2 Fluidos não- newtonianos                              | 65 |
| 3.5.4 Fluidos dependentes do tempo                            | 68 |
| 4. METODOLOGIA  | 69 |
| 4.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SURFACTANTES                 | 69 |

|  |    |
|--|----|
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO DEPÓSITO PARAFÍNICO  | 69 |
| 4.3 EFEITO DA POLARIDADE DO MEIO DILUENTE, DA NATUREZA QUÍMICA DO SURFACTANTE E DA TEMPERATURA SOBRE A ESTABILIDADE, REOLOGIA E MORFOLOGIA DAS EMULSÕES    | 70 |
| 4.4 MODELOS PARA DESCREVER A DEPENDÊNCIA DA TENSÃO COM A TAXA DE CISALHAMENTO ( A VÁRIAS TEMPERATURAS, CONCENTRAÇÕES E TIPO DE DILUENTE E DE SURFACTANTE). | 70 |
| 5. PARTE EXPERIMENTAL  | 71 |
| 5.1 PRODUTOS QUÍMICOS  | 71 |
| 5.2 EQUIPAMENTOS   | 72 |
| 5.3 SINTESE DOS SURFACTANTES   | 73 |
| 5.3.1 Síntese de PDMS-ester  | 73 |
| 5.3.2 Síntese de PDMS-hidrocarboneto   | 75 |
| 5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SURFACTANTES  | 76 |
| 5.4.1 Análise por FTIR   | 76 |
| 5.4.2 Teste de solubilidade  | 77 |
| 5.4.3 Análise térmica por DSC e TGA  | 77 |
| 5.4.4 Determinação da CMC por medidas de tensão interfacial  | 77 |
| 5.4.5 Determinação da CMC por espectroscopia na região UV  | 78 |
| 5.4.6 Propriedades interfaciais do surfactante PDMS-ester  | 79 |
| 5.5 CARACTERIZAÇÃO DO OLEO E DO DEPÓSITO PARAFINICO  | 79 |
| 5.5.1 Distribuição de parafinas por número de átomos de carbono utilizando cromatografia gasosa  | 79 |
| 5.5.2 Análise por FTIR   | 80 |
| 5.5.3 Análise térmica por DSC  | 80 |
| 5.5.4 Ponto de fluidez   | 80 |
| 5.5.5 Morfologia dos cristais  | 81 |
| 5.5.6 Comportamento reológico e determinação da TIAC (Temperatura inicial de apareamento dos cristais)   | 81 |
| 5.6 PREPARO DE EMULSÕES AGUA EM ÓLEO   | 82 |
| 5.6.1 Emulsão petróleo 40%, água 40%, diluente 20%   | 82 |
| 5.6.2 Emulsão petróleo 44%- heptano 16% - água – diluente  | 82 |
| 5.6.3 Emulsão petróleo 44%- heptano 16%– água - diluente com surfactante PDMS-ester (SP) e PDMS-hidrocarboneto (SA)  | 83 |
| 5.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA DAS EMULSÕES  | 83 |
| 5.7.1 Estabilidade das emulsões  | 83 |

|   |     |
|---|-----|
| 5.7.2 Morfologia das emulsões   | 84  |
| 5.7.3 Comportamento reológico   | 84  |
| 6. RESULTADOS   | 85  |
| 6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SURFACTANTES   | 85  |
| 6.1.1 Análise por FTIR  | 85  |
| 6.1.2 Teste de solubilidade   | 91  |
| 6.1.3 Análise térmica por DSC e TGA   | 91  |
| 6.1.4 Determinação da concentração micelar critica (CMC)  | 92  |
| 6.1.5 Propriedades interfaciais do surfactante PDMS-ester   | 97  |
| 6.2 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO E DO DEPÓSITO PARAFÍNICO   | 99  |
| 6.2.1 Distribuição de parafinas por número de átomos de carbono   | 99  |
| 6.2.2 Análise por FTIR  | 101 |
| 6.2.3 Análise térmica por DSC   | 103 |
| 6.2.4 Ponto de fluidez  | 103 |
| 6.2.5 Morfologia  | 105 |
| 6.2.6 Comportamento reológico e determinação de TIAC  | 106 |
| 6.3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA DAS EMULSÕES   | 110 |
| 6.3.1 Estabilidade das emulsões   | 110 |
| 6.3.2. Morfologia das emulsões  | 110 |
| 6.3.3 Propriedades reológicas: Dependência da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento e composição das emulsões a diferentes temperaturas | 113 |
| 6.3.3.1 Emulsões petróleo 40% - diluente-20%, água 40%  | 113 |
| 6.3.3.2 Emulsões petróleo 44% - heptano 16% – diluente – água   | 116 |
| 6.3.3.3 Emulsões petróleo 44%- heptano 16% – glicerol – água – com surfactante  | 118 |
| 6.3.3.4 Emulsões petróleo 44%- heptano 16% – etilenoglicol – água – com surfactante   | 120 |
| 6.3.4 Comportamento reológico das emulsões: Dependência da viscosidade aparente com a temperaturas para diferentes taxas de cisalhamento          | 125 |
| 6.3.4.1 Emulsões petróleo 40%, diluente 20%, água 40%.  | 125 |
| 6.3.4.2 Emulsões petróleo 44% - heptano 16% – diluente – água   | 125 |
| 6.3.4.3 Emulsões petróleo 44% - heptano 16% – diluente – água- com surfactante  | 126 |
| 6.4. MODELOS PARA A DEPENDÊNCIA DA TENSÃO COM A TAXA DE   | 126 |



|   |     |
|---|-----|
| CISALHAMENTO ( A VÁRIAS TEMPERATURAS E COMPOSIÇÕES)                         |     |
| 6.4.1 Emulsões petróleo 40%, diluente 20%, água 40%.                        | 126 |
| 6.4.2 Emulsões petróleo 44% - heptano 16% – diluente – água                 | 128 |
| 6.4.3 Emulsões petróleo 44% - heptano 16% – diluente – água-<br>surfactante | 131 |
| 6.4.3.1. Matriz de correlação   | 131 |
| 6.4.3.2. Modelos Reológicos   | 140 |
| 7. CONCLUSÕES   | 142 |
| 8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS   | 145 |
| 9. BIBLIOGRAFIA   | 146 |
| 10. ANEXOS  | 153 |

## 1. INTRODUÇÃO

O petróleo extraído de campos maduros vem acompanhado de uma quantidade substancial de água. A água co-produzida pode ser originada do próprio reservatório ou injetada no estágio de recuperação secundária do óleo<sup>1</sup>. Na Bacia do Recôncavo, Bahia, em 2002 existiam em torno de 100 campos, tendo de 30 a 60 anos de produção, que se encontram em estágio avançado de exploração por injeção de água ou de gás. Estes apresentam produção em declínio e alguns deles podem estar próximos de seus limites económicos. Campos maduros é uma denominação dada a campos que apresentam estas características<sup>2</sup>.

A quantidade de poços que co-produz água e cuja produção é em torno de 15 barris/dia está aumentando consideravelmente, em diversos países incluindo o Brasil. Nestes, são dados incentivos visando o aumento de produção destes poços<sup>2</sup>. A presença de água gera uma variedade de problemas, como, aumento de custo no bombeamento e transporte da água, aparecimento de corrosão nos dutos, bombas e em outros equipamentos e principalmente, um acréscimo considerável na viscosidade do óleo<sup>1</sup> dificultando o seu transporte através das linhas de transmissão.

O óleo bruto e a água são imiscíveis entre si. Durante o bombeamento e transporte são submetidos a cisalhamento e queda de pressão o que gera a formação de uma emulsão água em óleo, A/O, estável. A literatura registra que esta

emulsão é estabilizada pela presença de asfaltenos, partículas sólidas e parafinas precipitadas contidas no óleo <sup>1, 3, 4</sup>. Em concentrações entre 50 a 60% de óleo, o sistema separa em duas fases <sup>1</sup>.

Diversos estudos têm sido conduzidos <sup>5</sup> de modo a prevenir a formação de emulsão A/O ou mesmo promover a formação de emulsões óleo em água, O/A, de baixa viscosidade; teoricamente a concentração em que isto ocorre é em torno de 75% de água. Dependendo do surfactante e co-surfactante usado podem formar microemulsões <sup>6, 7, 8</sup> que podem reduzir a viscosidade do petróleo <sup>9</sup> em até 1000 vezes e, portanto são promissoras. O emprego de diversos surfactantes com o objetivo de reduzir a viscosidade do óleo tem sido objeto de varias patentes <sup>10</sup>. As emulsões O/A contudo geram problemas operacionais de remoção da água, de corrosão e aumento de custos <sup>8, 9, 11</sup>.

Outro importante fenômeno que pode ocorrer no escoamento da emulsão petróleo – água é o acúmulo do óleo nas paredes dos dutos <sup>12, 13</sup>. Isto ocorre quando a molhabilidade da superfície inverte de água molhável para óleo molhável devido à coalescência das gotículas de óleo, inicialmente fracamente adsorvidas na superfície. As gotículas crescem à medida que os compostos de massa molar baixa vão evaporando ou migrando para fora das gotículas, e ao mesmo tempo, as moléculas do surfactante fracamente ligadas vão sendo substituídas por espécies de mais alta massa molecular, tais como asfaltenos <sup>6</sup>. A deposição de óleo nas paredes dos dutos e colunas portanto está associada à atividade interfacial dos componentes polares contidos no óleo como os asfaltenos e as resinas <sup>13</sup>.

Durante a extração e transporte do petróleo proveniente de campos maduros do Recôncavo Bahiano existe um sério problema que é a formação de depósitos orgânicos nas paredes dos dutos e colunas. Estes causam obstrução total ou parcial da secção transversal da tubulação, gerando por várias vezes longas interrupções no transporte do óleo. Os depósitos parafínicos são constituídos predominantemente de parafinas de cadeias longas precipitadas, além de asfaltenos, resinas e parte do próprio petróleo aprisionado no depósito, e materiais inorgânicos. O processo de deposição depende da quantidade de parafinas, da presença e do tipo de emulsão, das condições de temperatura e de cisalhamento na tubulação <sup>5</sup>. As parafinas precipitadas também geram aumento considerável na viscosidade do óleo bruto <sup>14</sup>. A transportabilidade do óleo pode ser melhorada utilizando superfícies que apresentam menor fricção com o óleo e que sejam menos susceptíveis à deposição das parafinas.

No caso específico de poços produtores de petróleo do Recôncavo Baiano são inúmeras as intervenções de limpeza para desobstrução das colunas de produção devido à deposição de parafinas resultando em sua obstrução completa. Quando isso ocorre, são enviadas sondas ou é feita a substituição de equipamentos dos dutos e/ou da coluna parafinada. As ações que são atualmente realizadas para garantir a continuidade operacional do poço são a circulação de fluidos quentes e/ou a injeção de solventes. Os solventes de parafina são compostos voláteis de baixo ponto de fulgor e alta toxidez, como hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Estes causam dificuldades quanto à segurança de operação. Na prática, usa-se uma mistura de n-parafina líquida contendo as frações de mais alta massa molecular, a 20 e 30% em volume, injetada <sup>15</sup> a 120 °C.

A garantia de produção e de transporte do óleo bruto é fortemente dependente da viscosidade do meio líquido. Esta é influenciada por fatores físico-químicos que modificam a natureza química do meio como, solubilidade, energia livre de superfície, tensão interfacial, estabilidade e equilíbrio entre fases, gerando assim mudanças no comportamento reológico do fluido.

Neste trabalho, investigou-se a influência da temperatura, concentração e polaridade do meio e da adição de surfactante sobre as propriedades reológicas e morfológicas de emulsões e do petróleo oriundo de campos maduros.

## 2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi investigar a influência da polaridade do meio e do surfactante, da concentração e temperatura sobre as propriedades reológicas e morfológicas de emulsões com petróleo oriundo de campos maduros.

Os objetivos específicos foram:

- 1) Sintetizar e caracterizar dois surfactantes não iônicos de diferentes graus de polaridade.
  
- 2) 2.1. Estudar o efeito da polaridade e da concentração do meio diluente e do surfactante sobre a estabilidade, morfologia e reologia de emulsões.  
  
2.2. Estudar o efeito da temperatura sobre a reologia de emulsões
  
- 3) Investigar modelos para descrever o comportamento reológico (dependência da tensão de cisalhamento com a taxa de cisalhamento) a várias temperaturas e composições.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 PETRÓLEO

##### ***3.1.1. Composição, fracionamento e identificação***

O petróleo também chamado de óleo bruto é uma mistura extremamente complexa de hidrocarbonetos nos quais a composição, e conseqüentemente as propriedades físico-químicas, variam continuamente desde estruturas parafínicas simples até moléculas compostas de um grande número de átomos de carbono, heteroátomos e metais. Diante disto, a caracterização do petróleo utiliza métodos para subdividi-lo através de processos de separação em frações com propriedades físico-químicas, tanto quanto possível, homogêneas.

Os constituintes do petróleo e as suas frações podem ser classificados em dois grandes grupos, os hidrocarbonetos e os heterocompostos. Os hidrocarbonetos somente contem carbono e hidrogênio, os heterocompostos contem também enxofre, nitrogênio, oxigênio, vanádio, níquel e ferro. A sua formula geral é  $C_nH_{2n+z}X_aY_bZ_c$ , no qual X, Y e Z são heteroátomos, z é a deficiência de hidrogênios e a, b e c são as quantidades de heteroátomos.<sup>16</sup>

Os hidrocarbonetos podem ser divididos nos seguintes tipos:

- a) Alcanos acíclicos (parafinas), ramificados ou normais (também chamados iso- ou normais). Formula geral =  $C_nH_{2n+2}$ .

- b) Alcanos cíclicos (naftenos), mononafteno ou polinaftenos. Estes podem ter uma ou mais parafinas ligadas ao anel. Os anéis naftenicos contém cinco ou seis átomos de carbono. Formula geral =  $C_nH_{2n}$  para os mononaftenos;  $C_nH_{2n-2}$  para os di-naftenos;  $C_nH_{2n-4}$  para os tri-naftenos; etc.
- c) Alcenos (olefinas), podem ser ramificados, normais ou cíclicos. Os óleos brutos e os produtos derivados diretamente do petróleo através da destilação não contém olefinas. Os produtos processados, especialmente aqueles obtidos por craqueamento térmico ou catalítico, podem conter grandes quantidades de olefinas. Formula geral =  $C_nH_{2n}$  para as mono-olefinas,  $C_nH_{2n-2}$  para di-olefinas ou mono-olefinas naftenicas.
- d) Aromáticos, contem no mínimo um anel benzênico. Estes podem ter uma ou mais parafinas ou naftenos ligadas ao anel. As moléculas que contem um anel benzênico são classificadas como mono-aromaticos, com dois anéis como di-aromáticos. Formula geral =  $C_nH_{2n-6}$  para mono-aromaticos alquil-substituidos,  $C_nH_{2n-8}$  para monoaromaticos com um anel naftenico.

Os hetero-compostos são classificados de acordo com o heteroátomo presente na molécula.

- a) Compostos de enxofre: estes compostos estão presentes em maior concentração que os outros hetero-compostos. Sua presença nos produtos do petróleo são indesejáveis, especialmente, o sulfeto de hidrogênio e os mercaptanos devido ao mal cheiro. Poucas quantidades de enxofre podem



ter um efeito prejudicial sobre os catalisadores usados nos processos de conversão. Se o produto for usado como combustível, o enxofre pode ser convertido a  $\text{SO}_2$  ou  $\text{SO}_3$ , os quais são muito prejudiciais para o meio ambiente.

- ❖ Tiols (mercaptanos),  $\text{R—S—H}$ , R é um substituinte alquila.
- ❖ Sulfitos,  $\text{R—S—R}'$ , e disulfitos  $\text{R—S—S—R}'$ .
- ❖ Tiofenos,  $\text{R—C}_4\text{H}_3\text{S}$ , benzotiofenos,  $\text{R—C}_8\text{H}_5\text{S}$ , dibenzotiofenos,  $\text{R—C}_{12}\text{H}_7\text{S}$  e benzonaftotiofenos  $\text{R—C}_{16}\text{H}_9\text{S}$ .

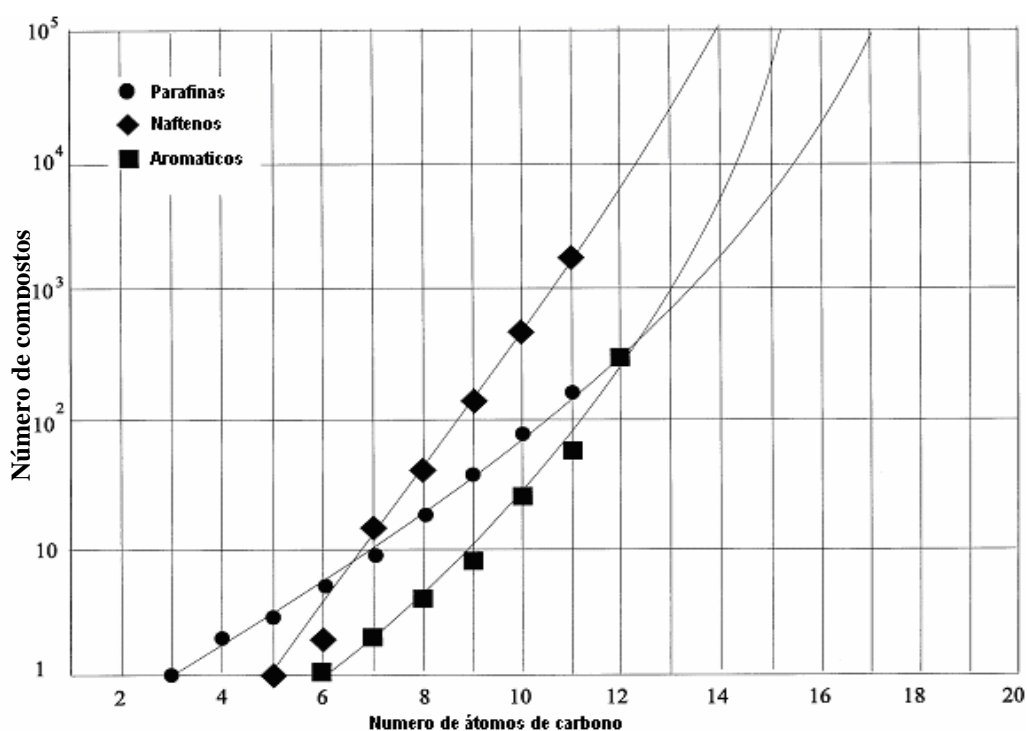
b) Compostos nitrogenados: estes estão presentes em concentrações menores que os compostos de enxofre.

- ❖ Compostos básicos: piridina, quinolinas, benzoquinolinas.
- ❖ Compostos neutros ou debilmente básicos: Pirroles, índoles, carbazoles, amidas, compostos tipo porfirinas.
- ❖ Compostos ácidos: ácidos indol-carboxílicos.

c) Compostos oxigenados: existem cinco grupos de compostos oxigenados, alguns dos quais podem estar presentes com os seus respectivos ácidos ou sais: ácidos naftênicos, fenóis, ácidos graxos furanos e fenil-cetonas.

d) Compostos que contêm metais: vanádio, níquel e ferro estão presentes em concentrações muito baixas nos complexos orgânicos. Os tipos mais comuns de complexos presentes são as porfirinas.

Os hidrocarbonetos de massa molar mais elevados não são facilmente separados e identificados, e geralmente define-se estes constituintes como frações de determinadas propriedades físicas como temperatura de ebulição, massa molecular ou densidade. O fracionamento é obtido por destilação convencional ou simulada, por exemplo, cromatografia gasosa.



**Figura 3.1.** Possíveis isômeros dos hidrocarbonetos em função do número de átomos de carbono <sup>16</sup>.

Novas técnicas experimentais permitem caracterizar mais detalhadamente as frações do petróleo em termos de constituintes parafínicos, naftênicos e aromáticos (análise PNA), Figura 3.1. Uma alternativa para identificar e caracterizar a fração pesada é através do comportamento de solubilidade, o que classifica as frações em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA).

O fracionamento primário é feito por destilação, que se baseia na volatilidade dos componentes. Um fracionamento secundário pode ser gerado com base na polaridade dos compostos. O resíduo da destilação geralmente exige a separação de quatro classes diferentes de compostos: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos - SARA.<sup>17</sup>

Os métodos utilizados empregam técnicas de precipitação seletiva e/ou técnicas cromatográficas. Das quatro classes de compostos, somente os saturados são distinguíveis dos outros componentes da mistura com base em critérios objetivos. A ausência de ligações duplas nesta classe de compostos conduz a uma fácil diferenciação e, conseqüente, separação dos componentes aromáticos em virtude da diferença de polaridade.

O restante do resíduo é composto de aromáticos e hetero-aromáticos de variados graus de condensação, substituições alquilas e funcionalidades. A distinção entre as frações aromáticas, resinas e asfaltenos é inerentemente arbitrária e deve ser feita no intuito de promover a separação entre eles. Este ponto é ilustrado pela precipitação de asfaltenos, na qual a composição do precipitado é fortemente influenciada pela natureza do solvente precipitante e condições operacionais, uma vez que é composto por moléculas que diferem significativamente em suas características químicas (massa molar, aromaticidade, funcionalidade, etc).

Entre as técnicas utilizadas para a identificação dos compostos do petróleo encontramos a cromatografia de fluido supercrítico (SFC), cromatografia

líquida de media pressão (MPLC), que associadas a procedimentos prévios de separação, permitem a identificação dos principais componentes do petróleo e seus derivados.<sup>18</sup> Na análise estrutural, a ressonância magnética nuclear de prótons (<sup>1</sup>H-NMR) se apresenta como uma ferramenta útil na identificação de prótons olefínicos e aromáticos e também na identificação de prótons metílicos e metilénicos (CH<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>). Enquanto que, por análise de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pode confirmar-se a intensidade relativa das bandas dos grupos CH<sub>2</sub> e CH<sub>3</sub>.

### 3.1.2 Classificação do petróleo

O petróleo pode ser classificado<sup>19</sup> com base nos teores de hidrocarbonetos presentes no mesmo: alcanos (compostos parafínicos), cicloalcanos (naftênicos), e aromáticos mais compostos de nitrogênio, enxofre e oxigênio (resinas e asfaltenos), considerando adicionalmente o teor de enxofre. A Tabela 3.1 mostra esta classificação.

**Tabela 3.1.** Classificação dos petróleos segundo Tissot e Welte<sup>19</sup>

| Tipo de petróleo          | Concentração no petróleo (>210°C) |               | Teor de enxofre |
|---------------------------|-----------------------------------|---------------|-----------------|
| Parafínicos               | S>50%                             | P>N e P>40%   | <1%             |
| Parafínicos-naftênicos    |                                   | P≤40% e N≤40% |                 |
| Naftênicos                |                                   | N>P e N>40%   |                 |
| Aromáticos intermediários | S≤50%                             | P>10%         | >1%             |
| Aromáticos asfálticos     |                                   | P≤10% e N≤25% |                 |
| Aromáticos naftênicos     |                                   | AA≥50%        | P≤10% e N≥25%   |

Obs: S = saturados; P = parafinas; N= naftênicos, AA = aromáticos + resinas + asfaltenos.

## 3.2. DEPÓSITO PARAFÍNICO

### 3.2.1. Composição

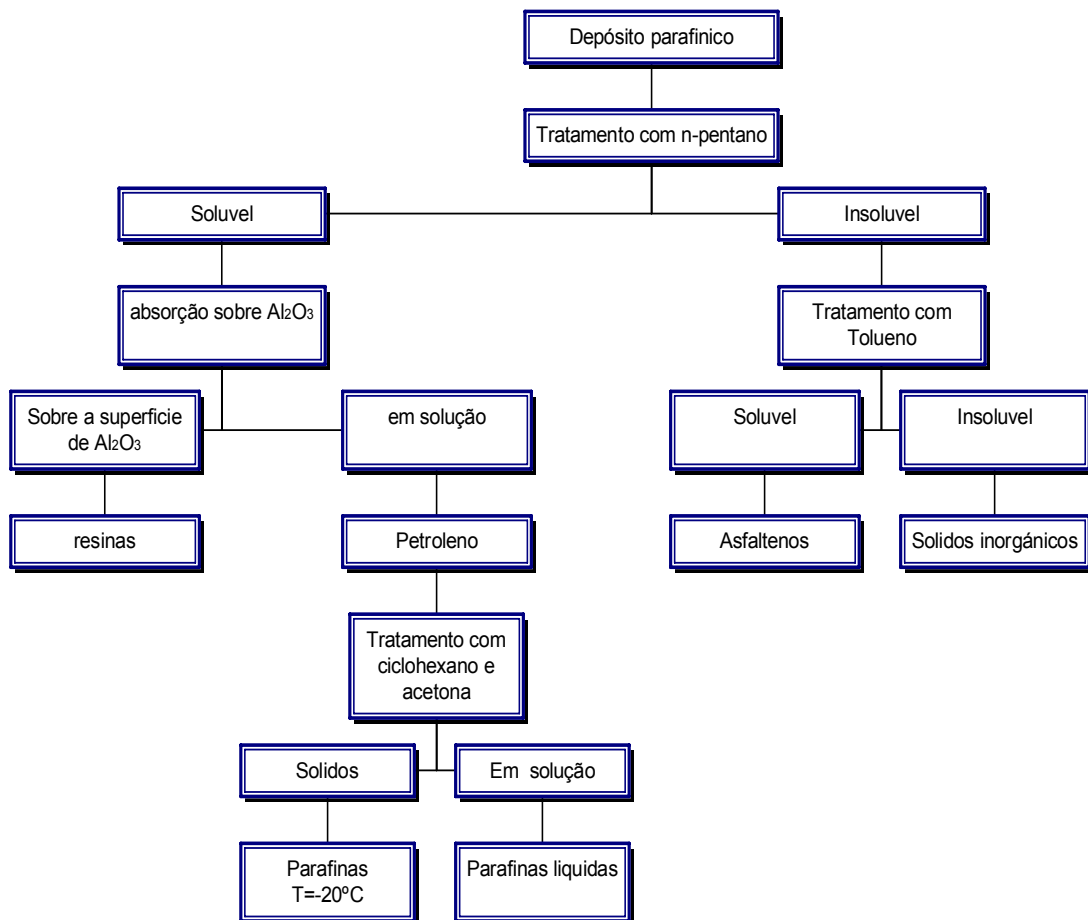
Nas condições de temperatura e pressão nas quais o petróleo se encontra nos reservatórios, as parafinas de alta massa molar são mantidas em solução pelos componentes mais leves. Na medida em que o petróleo deixa o reservatório, a sua temperatura decresce, diminuindo a solubilidade das parafinas de alta massa molar, neste contexto, cada componente parafínico torna-se menos solúvel, até que a cristalização se inicia, este começo de cristalização é conhecido, do ponto de vista termodinâmico, como ponto de névoa. Uma outra denominação dada, decorrente de observação em microscópio ou de análise reológica é de temperatura inicial de aparecimento dos cristais (TIAC).

Os depósitos parafínicos estão compostos de hidrocarbonetos parafínicos predominantemente, mas existem outras frações orgânicas presentes no petróleo como resinas e asfaltenos; Além destas frações, podem também estar presentes materiais de origem inorgânica, como areia, argila e resíduos do processo de corrosão.

Os depósitos são misturas multicomponentes de hidrocarbonetos saturados de alta massa molar predominantemente parafinas no intervalo de  $C_{18}$ - $C_{65}$ <sup>20</sup>. Por análise de difração de raios X pode-se verificar que os depósitos de parafina que têm uma distribuição contínua de átomos de carbono, formam uma solução sólida de estrutura ortorrômbica<sup>21</sup>.

O Esquema 3.1 mostra as frações que são obtidas pela separação de um depósito parafínico por diferença de solubilidade.

**Esquema 3.1.** Frações obtidas a partir da separação de depósitos de parafinas por solubilidade.



### 3.2.2. Mecanismo de deposição <sup>22</sup>

Quando o óleo bruto entra em contato com uma superfície fria, as frações de parafina precipitam formando um aglomerado de cristais ortorrômbicos. Os cristais de n-parafinas floculam durante a cristalização formando uma camada de gel sobre o duto. A rede intercruzada formada pelos cristais retém o óleo líquido no gel,

e serve como um meio poroso que permite a difusão das n-parafinas entre o óleo em escoamento no duto e a fase líquida do gel que está depositado. As n-parafinas mais pesadas são dirigidas por uma diferença de solubilidade do óleo em escoamento para o depósito enquanto que, as mais leves difundem da fase líquida do depósito para óleo em escoamento.

A n-parafina de maior número de átomos de carbono que difunde para fora do depósito define o número de carbono crítico (NCC). A difusão das moléculas no depósito leva a uma conseqüente precipitação de n-parafina de alta massa molar dentro da matriz do gel. Enquanto que, o envelhecimento do processo causa um aumento na fração sólida do depósito resultando em um gel muito mais duro e de difícil remoção.

O processo de deposição pode ser resumido nas seguintes etapas:

- ❖ Formação de uma camada incipiente do gel sobre a superfície, devido à rápida precipitação das moléculas de n-parafina.
- ❖ Difusão de moléculas de n-parafinas que tem um número maior de átomos de carbono maior que o número de carbono crítico à camada de gel.
- ❖ Precipitação de moléculas de n-parafina na interface incrementando a espessura da camada de gel.

- ❖ Penetração das moléculas de n-parafina através da fase líquida da matriz do gel.
- ❖ Precipitação das moléculas difundidas dentro do depósito, incrementando a fração sólida do gel.
- ❖ Contra-difusão das moléculas de n-parafinas que tem um número de carbonos menor que o número de carbono crítico (CCN) para fora da camada de gel.

### ***3.2.3. Métodos usados na solução do problema de deposição***

#### *3.2.3.1 Métodos mecânicos*

A remoção mecânica dos depósitos pela passagem de Pigs (este artefato recebeu este nome porque sai muito sujo da linha de produção). O Pig é um artefato de forma cilíndrica com diâmetro um pouco maior da linha obstruída, normalmente de poliuretano de alta ou baixa densidade. Ainda é uma das ferramentas mais utilizadas pela indústria para remover por arraste, depósitos de parafina em linhas de petróleo. A passagem de Pigs é considerada uma operação de risco, pois existe a possibilidade do gradiente de pressão disponível para deslocar o Pig não ser suficiente para vencer as forças de contato entre este e a parede e as forças necessárias para remover o depósito de parafina <sup>23</sup>.



Entre outros métodos mecânicos utilizados encontramos o uso de ondas ultra-sônicas utilizadas para promover a homogeneidade dos cristais de parafina <sup>24</sup>.

#### 3.2.3.2 Métodos térmicos

Entre os principais métodos térmicos encontramos o isolamento térmico das linhas de produção que é feito para evitar a perda de calor para o meio exterior, para garantir que o perfil térmico da linha de escoamento seja tal que a temperatura da linha será sempre superior a TIAC do petróleo <sup>25</sup>. O aquecimento elétrico da linha de produção é para evitar que o petróleo experimente uma temperatura inferior ou igual à temperatura de precipitação das parafinas. O sistema de geração de nitrogênio (SGN), consiste de uma mistura equimolar de duas soluções aquosas de sais nitrogenados que reagem entre si gerando uma grande quantidade de calor, que amolece e fluidifica o depósito.

#### 3.2.3.3 Métodos bacterianos

O tratamento microbiano utilizado na década passada, já há sido comprovado como uma alternativa efetiva para prevenir e remover os depósitos parafínicos. Uma importante característica deste tratamento é incrementar a quantidade de material volátil e solubilizar as parafinas precipitadas <sup>26</sup>. Estas parafinas podem ser removidas da superfície por dois mecanismos:

- a) Dispersão: ocorre quando os produtos metabólicos das bactérias, tais como ácidos graxos e álcoois atuam soltando os depósitos parafínicos. Em fluxos fluidos os depósitos parafínicos se quebram separadamente e são removidos,

por exemplo, desde a superfície da rocha. Uma vez em suspensão, a parafina pode quebrar-se novamente ou pode continuar no sistema como uma suspensão sólida.

- b) Solubilização: quando a bactéria incrementa a solubilização no óleo pelo aumento da quantidade de compostos voláteis no óleo, aumentando a solubilidade de parafinas de cadeia longa prevenindo assim posteriores deposições de parafinas.

#### *3.2.3.4 Métodos magnéticos*

Quando o petróleo está em um campo magnético adequado, as moléculas de parafina tendem a alinhar-se nos seus pólos ao longo da direção do campo magnético, isto leva a um distúrbio no processo de aglomeração dos cristais. Como resultado das moléculas de parafinas estarem submetidas a esse campo magnético, produzem forças do tipo dipolo que geram uma força de repulsão entre as moléculas levando a mudanças no comportamento reológico e nas propriedades morfológicas.

Foram testados magnetos de Nd-Fe-B <sup>27</sup> e intensidades de campos magnéticos acima de 0,85 T, por Oliveira e Gonzalez (0,23-0,83T) com uma geometria de campo magnético permanente, e diferentes tempos de exposição mostrando que existe uma clara relação entre a intensidade do campo magnético, o tempo de exposição e a redução da viscosidade do petróleo. Tanto a viscosidade e a tensão de cisalhamento se reduzem com o tratamento magnético, a quantidade de parafinas leves aumenta depois do tratamento magnético, fazendo os depósitos

amolecerem e como consequência facilita a limpeza das linhas de produção. Um incremento da presença de sais no conteúdo do petróleo faz com que o efeito magnético sobre o petróleo aumente.

#### *3.2.3.5 Métodos químicos*

Os tipos de substâncias químicas utilizados na inibição, remoção e solubilização dos depósitos estão divididos principalmente em três tipos: solventes, surfactantes e inibidores. Estes atuam como modificadores dos cristais de parafinas e/ou diminuidores do ponto de fluidez que acentuam algumas propriedades do petróleo <sup>28, 29</sup>. Os revestimentos nos dutos, geralmente poliméricos, reduzem a aderência das parafinas à superfície.

Entre as muitas propriedades inerentes dos produtos químicos utilizados na prevenção e remoção de depósitos parafínicos estão, a habilidade de interferir com o mecanismo de formação do cristal do depósito, a capacidade de formar cristais menores ou fazer com que este processo de formação dos cristais seja muito mais lento nas linhas de produção, além disso, o produto deve ser adsorvido na superfície metálica, e fazer com que estas se tornem oleofóbicas.

Os solventes atuam dissolvendo a parafina e devem ser utilizados quentes, sempre que possível, uma vez que a temperatura aumenta a solubilidade da cera e consequentemente sua taxa de remoção. Um dos melhores solventes é o sulfeto de carbono, mas devido a sua toxicidade, alta inflamabilidade e custo, não são

utilizados no campo, sendo utilizado apenas como padrão em laboratório para fins de comparação com outros solventes. Já foram utilizados, gasolina e querosene, benzeno, destilados pesados na remoção dos depósitos e restauração dos poços, mistura de xileno com dispersantes solúveis em água, e uma mistura de alifáticos e aromáticos, com e sem tensoativos.

Dispersantes, não previnem a precipitação da parafina, mas recobrem as partículas reduzindo sua tendência a se aderir umas às outras ou à superfície.

Os tensoativos são utilizados para solubilizar óleos e parafinas na limpeza de poços e tubulações. Algumas formulações podem ser usadas para a remoção como também na prevenção de depósitos. Já foram utilizadas misturas de detergentes com água quente para melhorar as condições de molhabilidade do petróleo nas tubulações, ocasionando um aumento da produção.

Na Tabela 3.2 está mostrado um resumo dos métodos utilizados para a remoção e solubilização de depósitos parafínicos.

**Tabela 3.2.** Métodos para a solução do problema de deposição de parafinas.

| MÉTODOS  | MODO DE ATUAÇÃO E SISTEMA UTILIZADO   |
|--|---|
| <b>1. MÉTODOS MECANICOS</b>  |   |
| Ondas ultra-sônicas <sup>24</sup>  | Promover a homogeneidade de nos tamanhos dos cristais, (n-Docosano em heptano)          |
| Freqüências sônicas no intervalo de 25-600Mc/seg <sup>30</sup>   | Destruição dos depósitos de parafina, (Soluções de parafina em querosene)               |
| Remoção mecânica <sup>31</sup>   | Remoção mecânica das parafinas, (Dutos de petróleo)                                     |
| <b>2. MÉTODOS TERMICOS</b>   |   |
| Aquecimento da linha de gás-lift <sup>32</sup>   | Aquecimento de fluidos e aumento na pressão (Recuperação de petróleo e gás natural)     |
| Bombeamento de água quente (75°C) <sup>33</sup>  | Permite a mobilidade e permeabilidade do óleo. (Linhas de produção de óleo bruto)       |
| Uso de resistência elétrica cerâmica <sup>34</sup>   | Prevenção da deposição de parafinas. (Dutos)  |
| Vapor a 180°C <sup>35</sup>  | Remoção do depósito parafínico. (Depósito parafínico)                                   |
| Aquecimento com impedância elétrica <sup>36</sup>  | Controle da deposição de parafinas. (Poço de petróleo)                                  |
| <b>3. MÉTODOS BACTERIANOS</b>  |   |
| Biosurfactantes do tipo lipopeptídeos <sup>37</sup>  | Diminuição da tensão interfacial. (Reservatórios)                                       |
| Biosurfactantes BS 1-15, BC 1-3, SBC1 <sup>26</sup>  | Degradação de hidrocarbonetos contidos em depósitos parafínicos sólidos e semi-sólidos. |
| <b>4. MÉTODOS MAGNETICOS</b>   |   |
| Magnetos Nd-Fe-B <sup>27</sup>   | Controle na deposição de parafinas. (Óleo bruto)  |
| Campos magnéticos alternados <sup>38</sup>   | Controle na deposição de parafinas  |
| Campos magnéticos superiores a 1T <sup>39</sup>  | Redução da viscosidade aparente. (Misturas de parafinas e óleo bruto)                   |
| <b>5. MÉTODOS QUIMICOS</b>   |   |
| <b>5.1 Solventes</b>   |   |
| Solvente KNII-6 <sup>40</sup> , Orto-xileno <sup>41</sup> , xilenos <sup>42</sup> , Solvente Volzhskii3 <sup>43</sup>  | Remoção de depósitos parafínicos.   |
| Compostos aromáticos <sup>44</sup>   | Redutores do ponto de amolecimento Tanques de armazenamento                             |
| <b>5.2 Surfactantes</b>  |   |
| Surfactantes Triton-X, SPAN/TWEEN <sup>45</sup>  | Redução da cristalinidade dos depósitos   |
| Surfactantes preparados a partir de ácidos graxos com uréia P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> e NaOH <sup>46</sup> .       | Diminuição da tensão interfacial, diminuição do ponto de fluidez do petróleo.           |
| Surfactantes não iônicos derivados do poli (óxidos de alquilenos) e derivados do poli (óxido de etileno) <sup>47</sup> | Solubilização dos depósitos   |
| Surfactantes OS20 e OP10 <sup>48</sup>   | Inibidores de depósitos parafínicos   |
| Demulsificadores Disolvan 4411, Prokinor 2948, separol 5084 e DE2-57 <sup>49</sup>                                     | Inibidores de deposição Campos de petróleo  |

|   |   |
|---|---|
| Trietoxialquilaminodicarboxiditiofosfato de sódio, diacilaminodicarboxiditiofosfatos de sódio, cálcio e bário <sup>50</sup>   | Redução da deposição de parafinas<br>Petróleos com conteúdos de parafina de 10.3%   |
| RC6H40(CH2CH2)nH (R=nonil, octil, dodecil, heptil) e R(CH2CH2O)Nh R= C8-C18 n=150 <sup>51</sup>   | Redução da viscosidade, formação de filme hidrofílico na superfície metálica dos dutos. Óleos altamente viscosos                  |
| Emulsificador aniônico, catiônico e não iônico com polietileno de MM>6000 <sup>52</sup>   |   |
| Surfactantes hidrofóbicos provenientes de ácidos graxos C21-25 condensados com mono, di, trietanolaminas <sup>53</sup> .  | Diminuição do ponto de fluidez e da viscosidade do petróleo.<br>Petróleo com 24% de parafinas                                     |
| <b>5.3 Inibidores</b>   |   |
| $\alpha$ -olefinas lineares com compostos saturados do tipo acrílico, vinílico e maléico <sup>54</sup>  | Diminuição do ponto de fluidez Óleo diesel  |
| Copolímero de anidrido maléico e éster $\alpha$ -alquil-olefínico <sup>55</sup>   | Inibidor (diminuição do ponto de nevoa) Óleo bruto (I, II)  |
| Copolímeros de etileno-acetato de vinila <sup>56</sup> , esterificados com cloretos de acila <sup>57</sup> .  | Diminuição do ponto de fluidez, mudança na composição, e ponto de nevoa. Destilados médios de petróleo, (C20/C22/C24) óleo diesel |
| Hidrocarbonetos contendo grupos carbonílicos. <sup>58</sup>   | Dutos de petróleo   |
| Alquilarensulfonatos e alquileter sulfatos de PEG <sup>59</sup>   | Prevenção da formação de depósitos de resinas, asfaltenos e parafinas Campos de petróleo  |
| Copolímeros del éster acrílico e metacrílico <sup>60</sup>  | Diminuição do ponto de fluidez  |
| Poliisobutileno de alta massa molar <sup>61</sup>   | Prevenção e controle da deposição, diminuição da camada depositada nas paredes.   |
| Poliacrilamida e fibra de vidro <sup>62</sup>   | Mudança da molhabilidade dos dutos e linhas de descarga   |
| Copolímeros de etileno, acetato de vinila, di (C20-C22) fumarato de alquila, vinil behenato <sup>63</sup>   | Diminuição do ponto de fluidez Dutos  |
| Inibidor solúvel em água WPI-F2 <sup>64</sup>   | Inibição da deposição e redutor da viscosidade Dutos  |
| SNPKh-7215 copolímero em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno <sup>65</sup>   | Diminuição da velocidade de deposição   |
| <b>4.4 Revestimentos nos dutos</b>  |   |
| poli (fluoreto de vinilideno), poli (fluoreto de vinilideno)-co-clorotrifluoretileno, borracha de silicone vulcanizada, poliuretano, resina alquídica, resina epoxida, copolímero de acrilato de metila e estireno. <sup>66</sup> | Redução da aderência de parafinas à superfícies.<br>Óleo bruto, asfalto, ozocerita.   |

### 3.3. SURFACTANTES

#### 3.3.1. *Conceituação*

Os surfactantes são moléculas anfipáticas constituídas de uma porção hidrofóbica e uma porção hidrofílica. A porção apolar é freqüentemente uma cadeia de hidrocarboneto enquanto a porção polar pode ser iônica (aniônica ou catiônica), não-iônica ou anfotérica.

Os surfactantes constituem uma classe importante de compostos químicos amplamente utilizados em diversos setores industriais. A grande maioria dos surfactantes disponíveis comercialmente é sintetizada a partir de derivados de petróleo. Entretanto, o crescimento da preocupação ambiental entre os consumidores dos surfactantes, combinado com novas legislações de controle do meio ambiente levou à procura por surfactantes naturais como alternativa aos produtos existentes. Esta tendência é movida pela necessidade de produtos mais brandos, pela necessidade de substituição de compostos não biodegradáveis (alquil-benzenos ramificados) e pelo aumento da especificidade dos produtos <sup>67</sup>.

A maior utilização dos surfactantes se concentra na indústria de produtos de limpeza (sabões e detergentes), na indústria de petróleo e na indústria de cosméticos e produtos de higiene. Atualmente, nos países industrializados 70-75% dos surfactantes consumidos são de origem petroquímica, enquanto que nos países em desenvolvimento os compostos de origem natural predominam.

Um surfactante adsorve na interface líquido—líquido como um filme interfacial orientado, o que leva à diminuição na energia livre interfacial permitindo uma maior área de contato entre as fases. A formação de um filme molecular, ordenado nas interfaces, reduz a tensão interfacial e superficial, sendo responsável pelas propriedades únicas dos surfactantes. Estas propriedades fazem os surfactantes serem adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases <sup>68</sup>.

### **3.3.2. Classificação dos surfactantes**

Os surfactantes podem ser classificados quanto ao seu uso como emulsificadores, agentes espumantes, agentes molhantes e dispersantes. A classificação química dos surfactantes baseia-se na natureza do grupo hidrofílico, neste caso definem-se quatro grandes grupos <sup>67</sup>.

- ❖ Aniônicos: o grupo hidrofílico tem uma carga negativa, por exemplo, o grupo carboxílico, sulfonato ou sulfato. Os surfactante aniônicos são bons e estáveis agentes espumantes, mas tem a desvantagem de serem susceptíveis à presença de minerais e à mudanças de pH.
  
- ❖ Catiônicos: o grupo hidrofílico possui uma carga positiva, haletos de amônio quaternário. Os surfactantes catiônicos são bons agentes molhantes em médio ácido, mas não tem ação detergente em soluções alcalinas.



- ❖ Não-iônicos: neste caso o grupo hidrofílico não tem carga e a sua solubilidade em água é derivada dos grupos altamente hidrofílicos presentes, como no poli (óxido de etileno), açúcares ou grupos similares. Estes surfactantes são compatíveis com outros surfactantes e são menos sensíveis à presença de eletrólitos no sistema.
- ❖ Anfotéricos: também chamados Zwitterionicos, a molécula deste tipo de surfactante tem uma carga negativa e uma positiva na cadeia principal, exemplo deste tipo de surfactantes são as sulfobetainas ( $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ).

Os principais grupos hidrofílicos presentes nos surfactantes comerciais <sup>67</sup> mais comuns são mostrados na Tabela 3.3.

**Tabela 3.3.** Grupos hidrofílicos comuns encontrados em surfactantes comerciais <sup>67</sup>.

|                      |  |
|----------------------|--|
| SULFONATO            | $\text{R-SO}_3^-\text{M}^+$  |
| SULFATO              | $\text{R-SO}_4^-\text{M}^+$  |
| CARBOXILATO          | $\text{R-COO}^-\text{M}^+$   |
| AMONIO               | $\text{R}_x\text{H}_y\text{N}^+\text{X}^-$ (X= 1-3, Y=3-1)   |
| AMONIO QUATERNÁRIO   | $\text{R}_4\text{N}^+\text{X}^-$   |
| BETAINAS             | $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$  |
| SULFOBETAINAS        | $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$  |
| POLIOXIETILENO (POE) | $\text{R-OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$  |
| SACAROSE             | $\text{R-O-C}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_3\text{-O-C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4$  |
| POLIPEPTIDEO         | $\text{R-NH-CHR-CO-NH-CHR}'\text{-CO-...-CO}_2\text{H}$  |
| POLIGLICIDEO         | $\text{R-(OCH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{OH}]\text{CH}_2)_n\text{...-CH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{OH}]\text{CH}_2\text{OH}$ |

### **3.3.3. Surfactantes poliméricos**

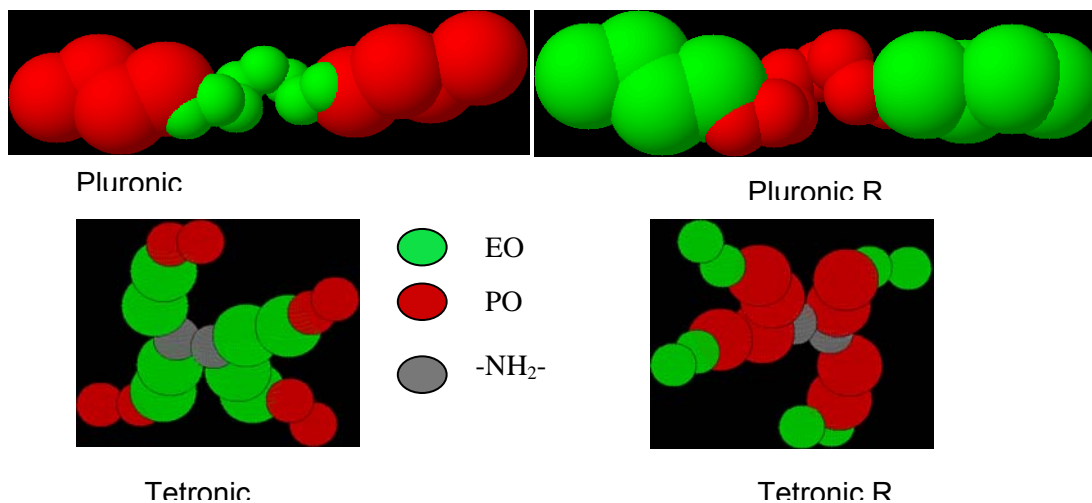
Os surfactantes poliméricos têm atraído uma considerável atenção nos últimos anos, sendo muito utilizados como emulsificadores e dispersantes. A efetividade destas moléculas como dispersantes e emulsificantes está baseado na estabilização das partículas por um mecanismo de estabilização estérica.

Este tipo de surfactante tende a ocupar uma posição estável na interface produzindo emulsões de alta estabilidade e tamanhos de gotas controlados, a princípio, um número infinito de estruturas poliméricas são necessárias para produzir uma estabilização estérica.

O tipo mais simples de surfactante polimérico é homopolímero que somente possuem uma unidade que se repete em um arranjo seqüencial simples. Os homopolímeros têm baixa atividade interfacial nas interfaces ar – líquido e líquido – líquido, no entanto podem ser adsorvidos na interface sólido – líquido, são exemplos de homopolímeros o poli (óxido de etileno)(PEO), poli (vinil pirrolidona) (PVP) e o poli (ácido acrílico) (PAA).

Entre alguns grupos poliméricos polares que podem ser descritos como não iônicos e que são muito utilizados na síntese de surfactantes poliméricos são: o poli (óxido de etileno) (PEO) e o poli (óxido de propileno) (PPO). A única classe de surfactantes não iônicos que tem sido desenvolvida como resultado das técnicas modernas de polimerização em bloco são os copolímeros de óxido de polialquileno. Nesta classe de surfactantes, a hidrofobicidade deriva-se de um dos blocos

poliméricos. A estrutura de alguns destes surfactantes sintetizados pela BASF <sup>69</sup> é mostrada na Figura 3.2.



**Figura 3.2.** Surfactantes poliméricos sintetizados pela BASF <sup>69</sup>.

Os surfactantes de silicone são regularmente oligômeros e polímeros estruturalmente derivados do poli (dimetilsiloxano) no qual os grupos metila são parcialmente substituídos por grupos aniônicos. Estes surfactantes tem uma grande variedade de aplicações devido às suas propriedades como, estabilidade térmica, baixa tensão superficial resistência aos raios UV <sup>70</sup>, versatilidade, baixo custo e vantagens tecnológicas.

Dependendo de sua estrutura, os surfactantes de silicone apresentam atividade superficial não somente na água, mas também em solventes orgânicos. Eles apresentam uma grande variedade de massas molares e estruturas (linear, ramificado, etc.). A grande variedade de rotas sintéticas conduz também a um grande número de produtos com propriedades diferentes.

O grupo hidrofóbico do poli (dimetilsiloxano) (PDMS) funcionalizado com um ou mais grupos polares podem produzir materiais solúveis em água. Estes surfactantes são muito efetivos na interface líquido-ar <sup>67</sup>, resultando em um rápido processo de molhamento em superfícies de baixa energia, devido a que as cadeias de poli (dimetilsiloxano) tem muitos grupos metila (CH<sub>3</sub>) cuja energia coesiva é muito baixa quando comparada com os grupos metileno <sup>71</sup>. A aplicação dos surfactantes de silicone esta atribuída à sua elevada atividade superficial e à sua baixa toxidez. Os surfactantes de silicone podem ser utilizados em emulsões com uma grande variedade de componentes lipofílicos, o que é uma grande vantagem.

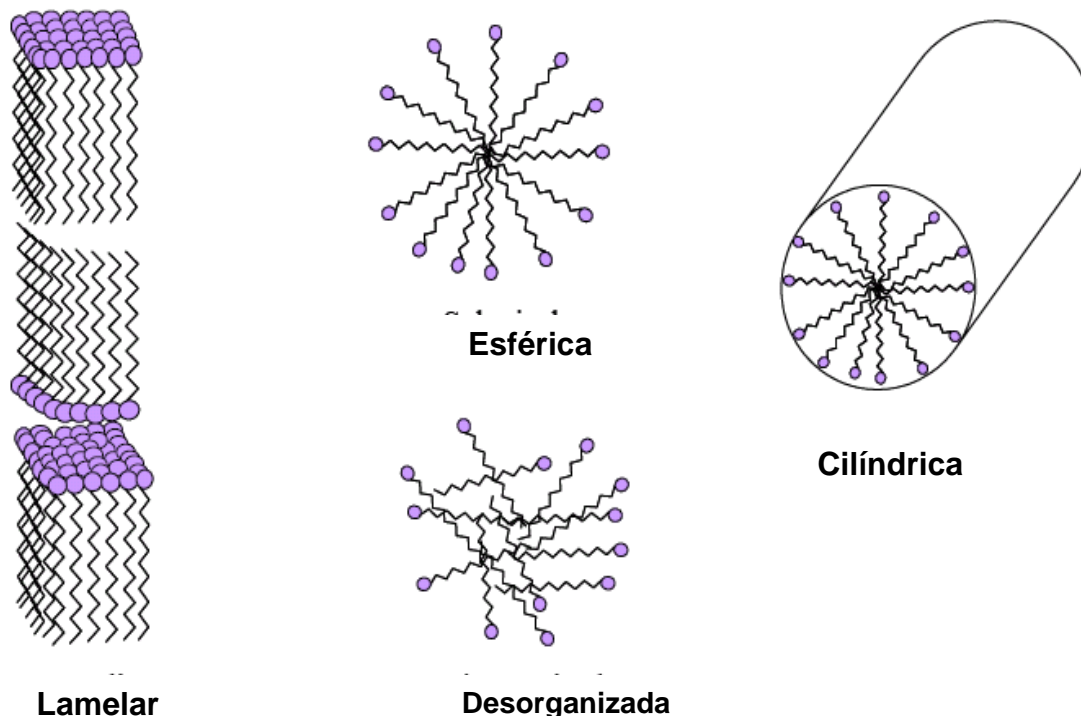
Algumas das suas grandes aplicações estão na manufatura de espumas de plásticos, como agente dispersante e em produtos de cuidado pessoal.

O uso de surfactantes de silicone na preparação de microemulsões não é comum, na década passada alguns polímeros com segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos foram sugeridos como emulsificadores para a estabilização de emulsões múltiplas, por isto surgiu a produção e uso de novos surfactantes poliméricos para a estabilização de emulsões água/óleo/água.

Entre estes surfactantes encontramos aqueles baseados em poli (siloxano) com enxerto de poli (óxido de etileno). Os poliésteres de PEG e PDMS apresentam boa atividade superficial <sup>72</sup>, são solúveis em água, mas é preciso determinar o comprimento ideal da cadeia de PEG, já que este aumento pode diminuir atividade superficial.

### 3.3.4. Concentração Micelar Crítica (CMC)

Os surfactantes apresentam em sua estrutura molecular uma região hidrofóbica, constituída por uma longa cadeia de hidrocarbonetos (de 8 a 18 átomos de carbono) e uma região hidrofílica, que é um grupo polar ou iônico. Quando presentes em soluções aquosas de baixas concentrações, as moléculas dos surfactantes encontram-se na superfície da água, formando o filme superficial, ou no interior da solução, isoladas ou aos pares. Com o aumento da concentração formam-se as micelas, agregados de 50 ou mais monômeros que adotam diferentes geometrias como podem ser observadas na Figura 3.3.



**Figura 3.3.** Geometrias de micelas propostas a partir de dados experimentais <sup>68</sup>.

Normalmente, o filme superficial formado é bem homogêneo e não aceita mais nenhuma molécula quando a solução atinge uma determinada concentração chamada de concentração micelar crítica (CMC). Aumentando-se a concentração acima da CMC, nota-se que a tensão superficial permanecerá constante pois a força de coesão das moléculas na superfície é pouco modificada <sup>67</sup>.

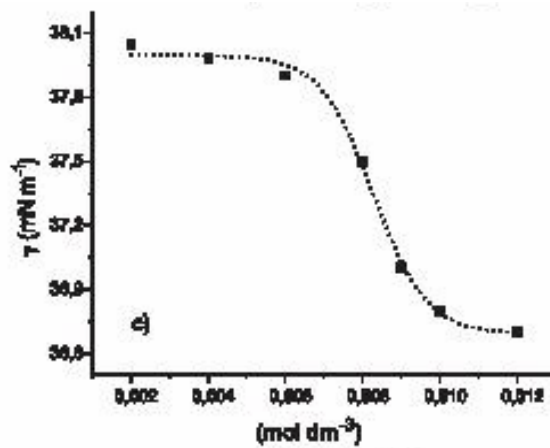
As Figuras 3.4 e 3.5 ilustram dois exemplos típicos de variação de tensão superficial com a concentração, onde se podem observar três regiões distintas. Em baixas concentrações, a tensão superficial praticamente não é alterada. Quando ocorre a formação do filme superficial a tensão diminui acentuadamente até o ponto onde se inicia a formação de micelas. A terceira região da curva representa a região em que a tensão superficial de novo permanece mais ou menos constante indicando que o máximo de adsorção foi encontrado.

A CMC é a concentração na qual a tensão superficial é a mais baixa e a partir da qual as micelas começam a se formar. Ela portanto, se encontra no ponto de transição entre a segunda e terceira região.

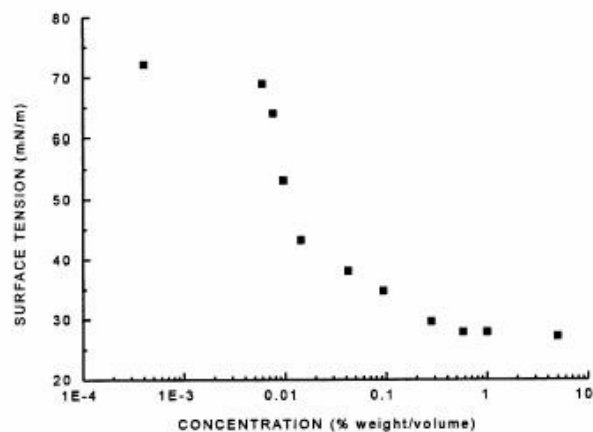
A CMC tem sido determinada a partir do segundo ponto de inflexão da curva, (Figura 3.4).<sup>73, 74</sup> No caso de alguns surfactantes a base de silicone, devido ao seu caráter lipofílico, a CMC tem sido determinada como a concentração em que a tensão superficial é reduzida ao mais baixo valor possível, e é denominada de CMC relativa, (Figura 3.5) <sup>73</sup>.

Além de medidas de tensão superficial, a CMC de um surfactante pode também ser determinada através do estudo da variação de propriedades físicas tais

como: condutância elétrica, pressão osmótica, viscosidade, índice de refração e espectros de absorção no UV em função da concentração (Figura 3.6) <sup>72, 75</sup>.

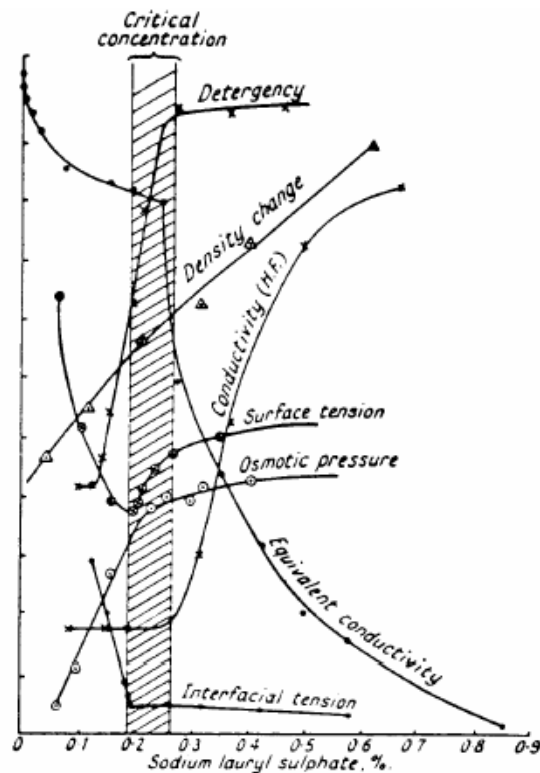


**Figura 3.4.** Efeito da concentração do surfactante sobre a tensão superficial do dodecil sulfato de sódio. CMC =  $9,1 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>.<sup>74</sup>



**Figura 3.5.** Efeito da concentração do surfactante sobre a tensão superficial do surfactante de silicone-copoliol. CMC = 0,5%.<sup>73</sup>

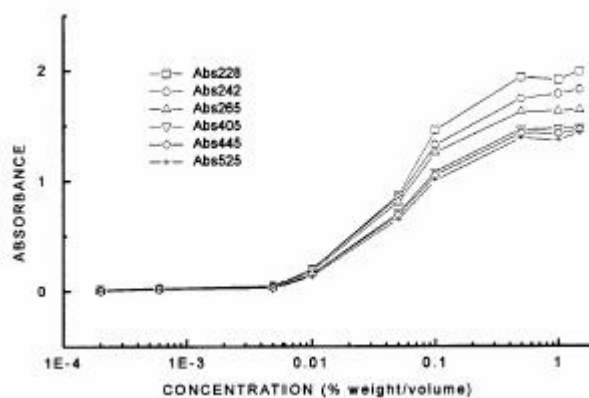
A determinação da CMC por espectroscopia na região do UV-visível é feita considerando-se a concentração a partir da qual a absorbância, em um comprimento de onda pré-determinado, permanece constante (método do desvio da absorbância) ou decresce com o aumento da concentração, indicando a formação de agregados (Figura 3.7) <sup>73, 76</sup>.



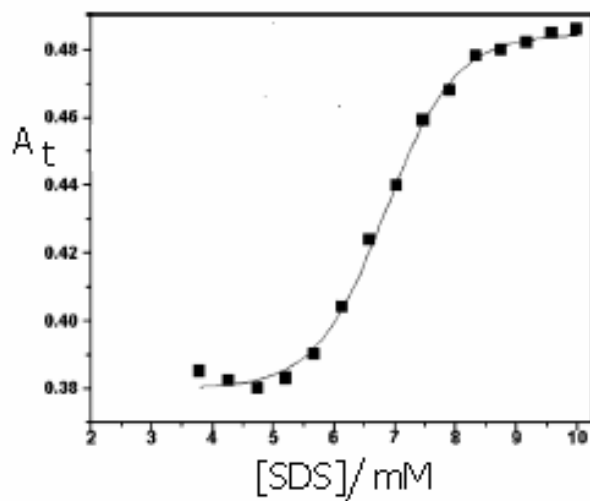
**Figura 3.6.** Determinação da CMC do lauril sulfato de sódio por diferentes métodos. Efeito da concentração do surfactante sobre as propriedades físicas indicadas <sup>75</sup>.

Em um outro método (Figura 3.8), a CMC é determinada, a partir da curva de absorbância versus concentração, ajustando os pontos a um modelo sigmoideal. O centro da sigmoidea ( $x_0$ ) corresponde à CMC <sup>77, 78</sup>.





**Figura 3.7.** Efeito da concentração sobre a absorbância do surfactante de silicone-copoliol. CMC = 0,5%. (método do desvio da absorbância) <sup>73</sup>.



**Figura 3.8.** Efeito da concentração sobre a absorbância do surfactante dodecilsulfato de sodio (método do modelo sigmoide) <sup>77, 78</sup>.

### 3.3.5. Propriedades interfaciais

Em concentrações abaixo da concentração micelar crítica, a tensão superficial varia linearmente com o aumento do logaritmo neperiano da concentração (Eq 3.1).

$$\gamma = -\Gamma RT \ln c \quad (3.1)$$

A equação (3.1) é chamada de isoterma de adsorção de Gibbs, onde  $\gamma$  é a tensão superficial (dina/cm),  $\Gamma$  é a concentração máxima na superfície,  $R$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura absoluta e  $c$  é a concentração em fração mássica.

A pressão na superfície na concentração micelar crítica ( $\pi_{CMC}$ ) descreve quanto o surfactante diminuiu a tensão interfacial e é calculada pela equação (3.2), onde  $\gamma_0$  é a tensão interfacial da água pura.

$$\pi_{CMC} = \gamma_0 - \gamma_{CMC} \quad (3.2)$$

Os valores de  $\Gamma$  e da área mínima ( $\text{\AA}^2$ / molécula) ocupada pela molécula de surfactante na interfase ar – líquido ( $\Lambda$ ) podem ser calculadas pelas equações (3.3) e (3.4).

$$\Gamma = -\frac{1}{2,303RT} \frac{d\gamma}{d \log c} \quad (3.3)$$

$$\Lambda = \frac{1}{\Gamma N} \quad (3.4)$$

onde  $N$  é o número de Avogadro,  $d\gamma / d(\log c)$  é a inclinação da reta imediatamente anterior à CMC. A energia livre padrão de micelização,  $\Delta G_{mic}^0$ , e a energia livre padrão de adsorção,  $\Delta G_{ads}^0$ , podem ser calculadas segundo a equação de Clausius-Clapeyron,

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln c_{CMC} \quad (3.5)$$

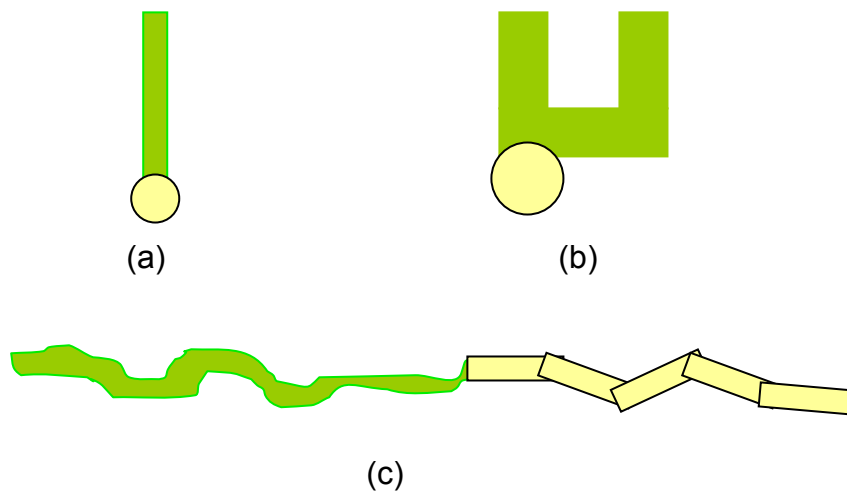
$$\Delta G_{ads}^0 - \Delta G_{mic}^0 = (\pi_{CMC}) (\Lambda_{CMC}) \quad (3.6)$$

### 3.3.6. Eficiência e Efetividade<sup>67</sup>

Quando se discute a performance de um surfactante na diminuição da tensão superficial de uma solução é necessário considerar dois aspectos, a concentração do surfactante requerida para produzir uma dada diminuição da tensão superficial (20 mN/m<sup>2</sup>, valor padrão) e a redução máxima na tensão superficial que pode ser obtida, independentemente da concentração do surfactante presente.

A eficiência de um surfactante é diretamente relacionada à termodinâmica da transferência da cadeia do surfactante ao volume da interface, é de esperar-se que modificações na cadeia possam alterar esta característica.

Enquanto que o efeito da estrutura molecular sobre a eficiência de alguns surfactantes é primariamente termodinâmica, a efetividade está mais relacionada com o tamanho das porções hidrofílicas e hidrofóbicas das moléculas adsorvidas. Considerando a adsorção de moléculas em uma interface, o máximo número de moléculas que pode encaixar-se em uma área dada depende da área ocupada por cada molécula como pode ser visto na Figura 3.9.



**Figura 3.9.** Representação esquemática do papel do grupo hidrófobo na determinação da efetividade da adsorção de um surfactante: (a) n-alquílica - área determinada pelo grupo da cabeça. (b) ramificado - área determinada pelo volume da cauda relativa á cabeça. (c) Não iônica poli (óxido de etileno) (POE) - área determinada pelo enrolamento da cadeia do POE

67 .

### **3.3.7. Aplicações na indústria do petróleo <sup>75</sup>**

Atualmente os surfactantes poliméricos estão sendo muito utilizados na indústria do petróleo, pelas suas propriedades estes podem solucionar problemas de:

- Limpeza de dutos parafinados
- Facilitar o transporte do petróleo
- Fluidos de perfuração
- Recuperação avançada
- Inibidores de deposição de asfaltenos e parafinas
- Remediação de solos impactados por óleos.

### ***3.3.8. Métodos utilizados para a medição da tensão superficial*** <sup>79</sup>

Os métodos para a medida da tensão superficial, ou tensão interfacial líquido - gás podem ser divididos em:

- Estáticos: os métodos da ascensão capilar e da gota pendente.
- Dinâmicos: estes podem estar subdivididos em dois grupos, métodos nos quais a superfície se encontra em movimento durante a medida, como os métodos de escoamento e das ondas capilares e métodos nos quais a superfície é rompida durante o processo de medida: método do Anel de Du Nuoy e método da lâmina ou de Wilhelmy.

Nesta seção explicaremos o método da ascensão capilar e o método da lâmina ou de Wilhelmy.

O método da ascensão capilar baseia-se na medida da altura  $h$  da ascensão ou depressão capilar, mostrado na Figura 3.10. Se o raio do tubo capilar for suficientemente pequeno para que se possa considerar o menisco como sendo hemisférico, a tensão superficial será calculada a partir da seguinte equação:

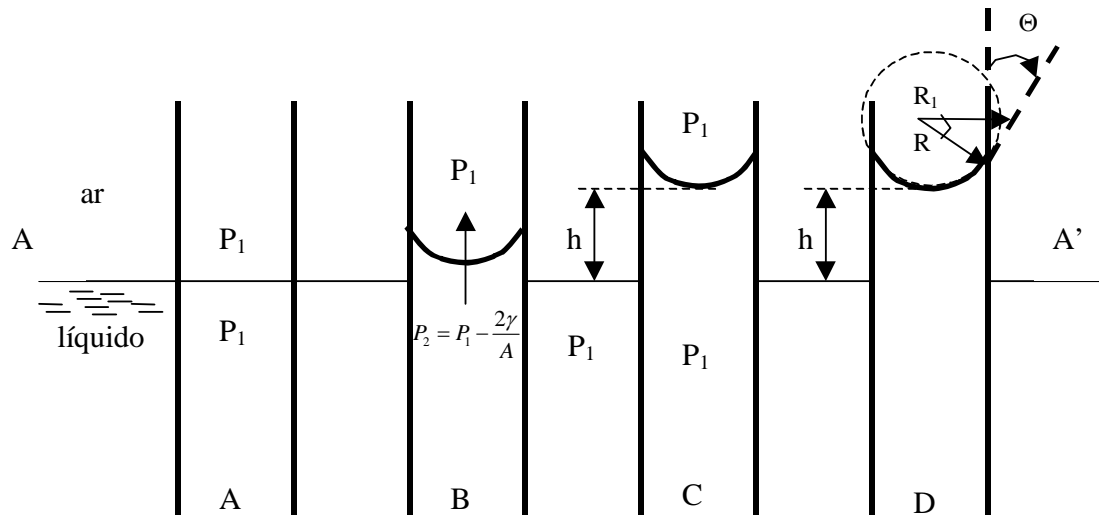
$$\gamma = \frac{R\Delta\rho gh}{2} \quad (3.7)$$

onde,  $\gamma$  é a tensão superficial,  $R$  o raio interno do capilar,  $\Delta\rho$  é a diferença entre as densidades do líquido e da fase gasosa e  $g$  é a aceleração da gravidade. Em medidas mais exatas, ao valor de  $h$  adiciona-se o termo  $R/3$ , levando em consideração que a superfície do menisco não é plana.

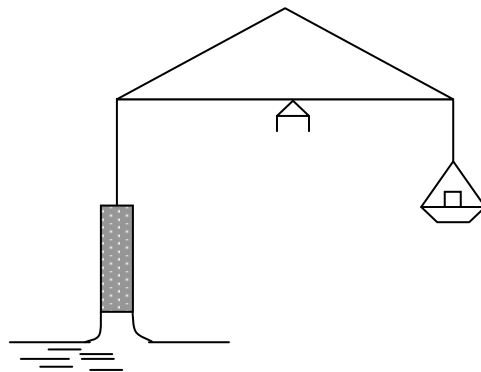
O método da lamina de Wilhelmy, apresenta algumas variantes. Usa-se uma lamina delgada de platina, mica ou vidro imersa no líquido e suspensa em um dos braços da balança, e determina-se o peso necessário para se destacar a lamina do líquido. Admitindo que o ângulo de contato seja igual a zero, temos:

$$W_{total} = W_{lâmina} + \gamma p \quad (3.8)$$

Em que,  $W_{total}$  e  $W_{lâmina}$  são os pesos totais e da lâmina respectivamente, e  $p$  é o perímetro onde atua a tensão superficial. Este método permite determinações com exatidão ao redor de 0,1% sem a necessidade de fatores de correção.



**Figura 3.10.** O método da ascensão capilar <sup>79</sup>. (A) As pressões acima e abaixo de uma superfície plana são iguais. (B) Em virtude do compromisso entre a tendência da superfície permanecer horizontal e plana e a de manter-se paralela às paredes do tubo, forma-se um menisco côncavo, e desfaz-se a igualdade de pressões acima e abaixo da superfície. (c) A diferença de pressões é compensada pelo peso da coluna líquida no capilar. (D) Relação entre o raio do tubo capilar e o menisco esférico e o ângulo de contato.



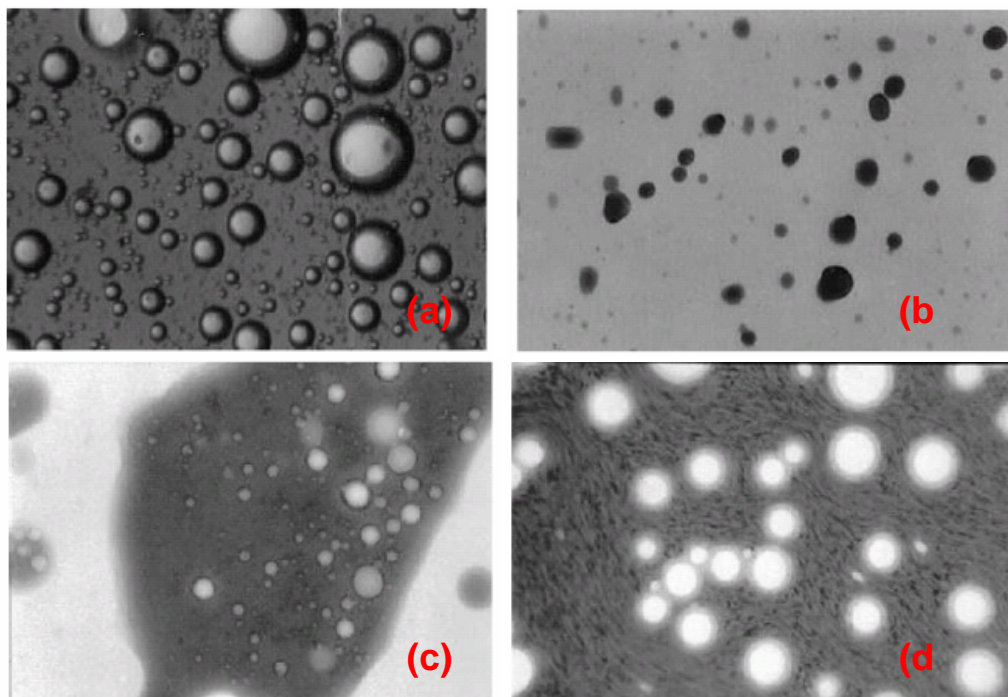
**Figura 3.11.** Método de Wilhelmy para a medida da tensão superficial <sup>79</sup>

### 3.4. EMULSÕES

#### 3.4.1. Definições e morfologia

Uma emulsão é um sistema disperso, formado por dois líquidos imiscíveis, quase sempre acompanhado de um agente emulsificante, que estabiliza cineticamente o sistema. Quando o óleo é a fase dispersa, a emulsão é chamada de “emulsão óleo em água” (O/A), e quando o meio disperso é o aquoso, a emulsão é chamada de “emulsão água em óleo” (A/O).

Existem também emulsões múltiplas que são muito mais complexas, consistem em gotas minúsculas suspensas em gotas muito maiores que por vez estão suspensas em uma fase contínua. Na Figura 3.12, podem-se observar os diferentes tipos de emulsões.



**Figura 3.12.** Fotomicrografias dos diferentes tipos de emulsões de petróleo e água.

(a) água em óleo, (b) óleo em água, (c) água em óleo em água, (d) emulsões com sólidos. <sup>80</sup>



A água é misturada ao petróleo de duas maneiras: na primeira, a água é proveniente da mesma jazida; e na segunda, a água é oriunda dos diferentes processos de recuperação do petróleo. A água e o petróleo não estão em geral emulsionados em condições de reservatório, a formação da emulsão é consequência do bombeamento, transporte e expansão dos fluidos produzidos.

A quantidade de água emulsificada em óleo bruto em muitos processos de produção pode variar entre menos que 1 a mais do 60% em alguns casos. O intervalo mais comum de água emulsificada em óleos leves com grau API > 20 está entre 5 a 20% em volume, e para óleos pesados está entre 10 e 35% <sup>81</sup>.

A propriedade física mais importante de uma emulsão é a sua estabilidade. Entende-se por estabilidade de uma emulsão a capacidade da mesma em manter a sua homogeneidade durante um certo período de tempo.

A estabilidade de emulsões é controlada pelo tipo e quantidade de agentes surfactantes e/ou sólidos finamente divididos, que atuam comumente como emulsificantes. Estes formam filmes interfaciais ao redor das gotas da fase dispersa e cria uma barreira que retarda ou previne a coalescência das gotas. Estudos de emulsões A/O mostram que as gotas tem uma ampla variação de tamanhos, estes variam entre 1 e 1000  $\mu\text{m}$ . Emulsões que tem tamanhos de gotas menores são usualmente mais estáveis.

A presença, quantidade e natureza dos agentes emulsificantes determinam se uma emulsão será formada e a estabilidade desta, se o petróleo e água não contem

um agente emulsificante, o óleo e a água podem formar uma dispersão que pode separar instantaneamente devido a coalescência das gotas dispersas. Se o agente emulsificante está presente, uma emulsão muito estável pode-se formar <sup>81</sup>.

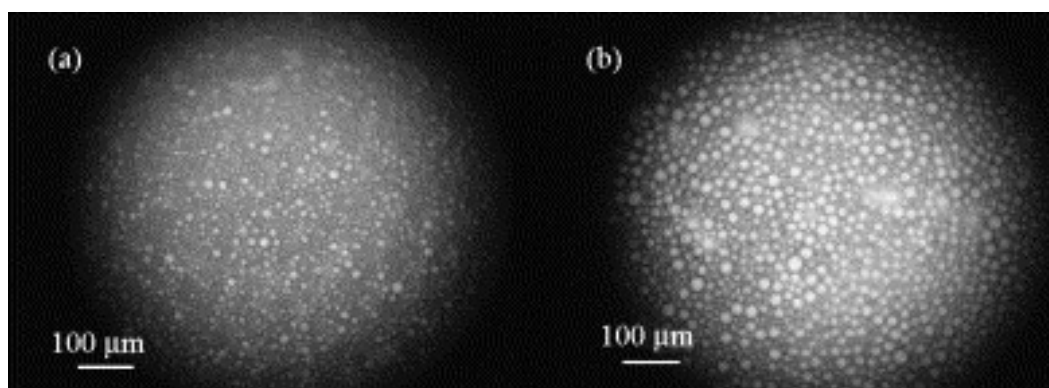
Algumas emulsões estáveis podem levar semanas ou meses para se separarem sem tratamento químico ou até mesmo nunca se separarem. Outras emulsões instáveis podem se separar em suas fases originais dentro de poucos minutos.

A razão pela qual as partículas dispersas coalescem e quebram a emulsão depende de alguns parâmetros estudados por Manning e colaboradores <sup>82</sup> e são principalmente a tensão interfacial, o envelhecimento da emulsão, a viscosidade da fase contínua e a temperatura. É de se esperar que a estabilidade de uma emulsão diminua com o aumento da temperatura, porque a viscosidade da fase contínua diminui e a velocidade de colisão entre as gotas emulsificadas aumenta produzindo a coalescência das gotas e a posterior separação destas.

A estabilidade das emulsões água em óleo está relacionada à rede interfacial que rodeia as gotas de água.<sup>83</sup> As propriedades reológicas dessas interfaces são fortemente dependentes da natureza do solvente utilizado na diluição, concentração do óleo e as concentrações de compostos polares (resinas e asfaltenos) presentes no petróleo.

Dicharry e colaboradores <sup>83</sup> estudaram a estabilidade de emulsões de petróleo e de frações provenientes do petróleo, nas micrografias de emulsões água

em óleo (Figura 3.13 (a) petróleo, (b) fração > 520 (resíduo da destilação sucessiva do petróleo na temperatura de 520°C)) pode-se observar que as gotas tem um diâmetro máximo que varia entre 20 e 30  $\mu\text{m}$ , mas considerando a distribuição do tamanho das gotas de água, o diâmetro médio das gotas de água é muito menor na emulsão com o petróleo do que na emulsão com a fração >520°C.<sup>83</sup>



**Figura 3.13.** Observação microscópica de emulsões água em óleo. (a) petróleo, (b) Fração de petróleo >520°C<sup>83</sup>.

As microemulsões são sistemas dispersos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos, formados a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos, normalmente imiscíveis, na presença de surfactantes (tensoativos e co-tensoativos)<sup>84</sup>.

As principais características das microemulsões estão relacionadas com a baixa tensão interfacial, alta estabilidade e seu alto poder de solubilização de substâncias tanto aquosas quanto oleosas. Estas propriedades estão intimamente relacionadas às moléculas anfífilas que compõem a formação das microgotículas microemulsionadas.

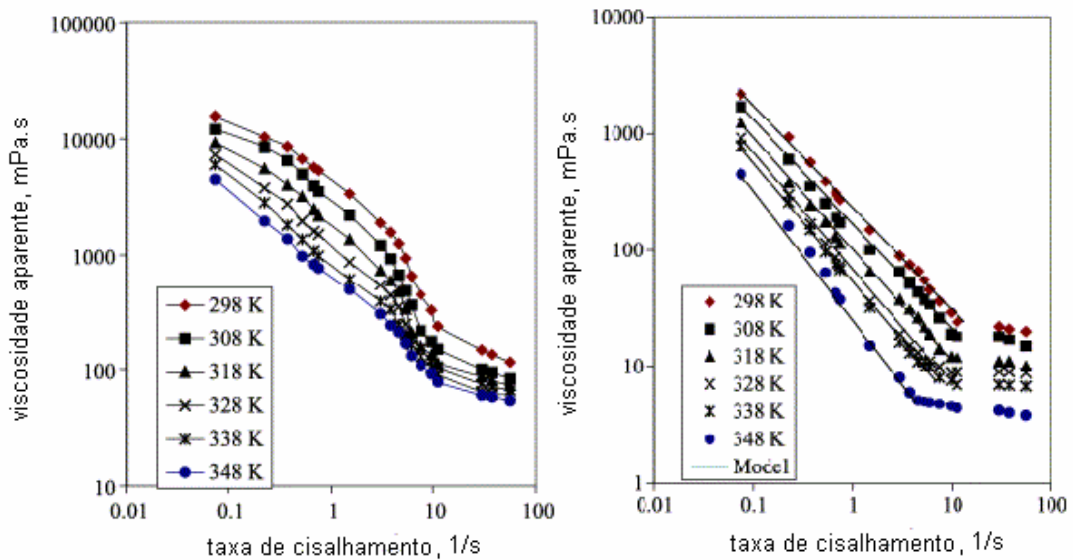
Para as formulações ricas em óleo, onde as microgotículas são denominadas inversas, a membrana em volta da fase dispersa aquosa é constituída por moléculas anfifílicas separadas por cotensoativos. De modo que as cabeças polares dos tensoativos estejam voltadas para a água e conseqüentemente as caudas apolares encontrem-se dirigidas para o óleo. Já as formulações ricas em água, onde as microgotículas são ditas diretas a membrana circunda a fase dispersa oleosa, seguindo a orientação preferencial das partes distintas dos tensoativos. nas microemulsões o tamanho das gotículas da fase variam entre 5 e 60  $\mu\text{m}$ .

### ***3.4.2. Transporte de petróleo***

Óleos muito viscosos apresentam grandes dificuldades no seu transporte através de dutos. Para aumentar a mobilidade destes óleos é necessário diminuir a viscosidade, algumas vezes este processo é feito por aquecimento, mistura destes óleos com óleos mais leves ou hidrocarbonetos no estado gasoso. Outra alternativa, é utilizar surfactantes para emulsificar esses óleos e transporta-los na forma de uma emulsão de baixa viscosidade <sup>9</sup>.

Muitos estudos têm sido focados na viscosidade destas emulsões utilizando surfactantes não iônicos, a vantagem deste tipo de surfactantes é que não são afetados pela salinidade da água, são relativamente de baixo custo, as emulsões podem ser facilmente separadas, após o transporte, e não produzem nenhum tipo de resíduo orgânico indesejável que possa afetar as propriedades do óleo.

Al- Roomi e colaboradores<sup>9</sup> sintetizaram um surfactante para modificar as propriedades de fluxo de um petróleo de alta viscosidade, este surfactante apresenta um alto potencial na diminuição da viscosidade. Na Figura 3.14 é mostrada a comparação da viscosidade do petróleo com a emulsão produzida com uma solução aquosa do surfactante, neste caso a viscosidade da emulsão é de 5 a 10 vezes menor do que a viscosidade do petróleo utilizado.



**Figura 3.14.** Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento de sistemas (a) Petróleo (b) petróleo 80%- solução aquosa do surfactante 20%<sup>9</sup>.

### 3.5. REOLOGIA

Reologia é a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoá, quando está submetida a esforços produzidos por forças externas. O escoamento de um fluido é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa de deformação em função das forças ou tensões aplicadas. A maioria dos líquidos apresenta comportamento reológico que se situa entre líquido e sólido, ou seja, são viscoelásticos.

#### 3.5.1. Viscosidade

A viscosidade pode definir-se como uma medida da resistência à deformação do fluido. A força por unidade de área que se requer para o movimento de um fluido se define como tensão de cisalhamento:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (3.8)$$

Segundo Newton, a tensão de cisalhamento é proporcional ao gradiente de velocidade, assim

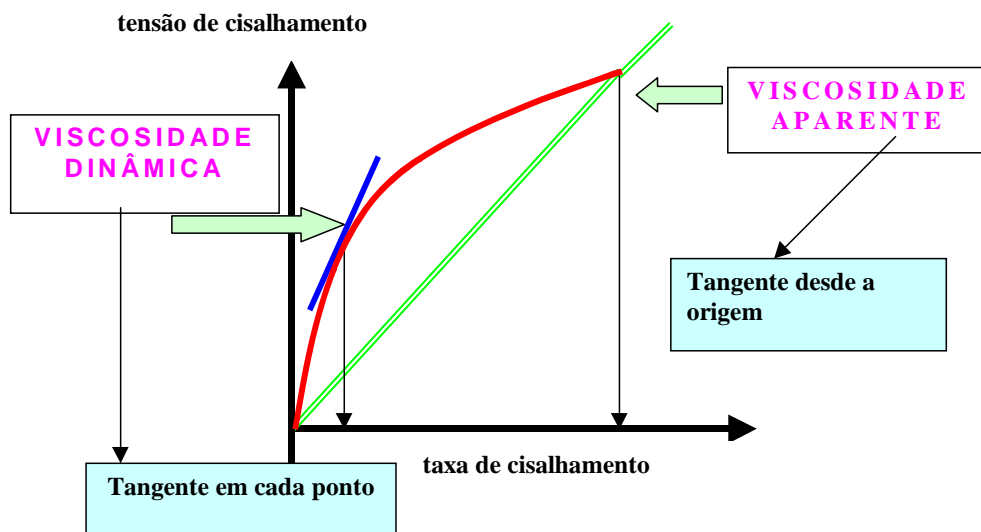
$$\tau = \mu \frac{du}{dy} = \mu(\dot{\gamma}) \quad (3.9)$$

a viscosidade pode então definir-se como a relação entre a tensão de cisalhamento

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.10)$$

e a taxa cisalhante:

Existem três tipos de viscosidade, dinâmica, cinemática e aparente. Na curva de fluxo representada na Figura 3.15, a viscosidade dinâmica é a tangente em cada ponto da curva. A viscosidade aparente é a relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. A viscosidade cinemática é a relação entre a viscosidade dinâmica e a densidade do fluido utilizado <sup>85</sup>.



**Figura 3.15** Ilustração das definições de viscosidade.

### **3.5.2. Variáveis que afetam a viscosidade**

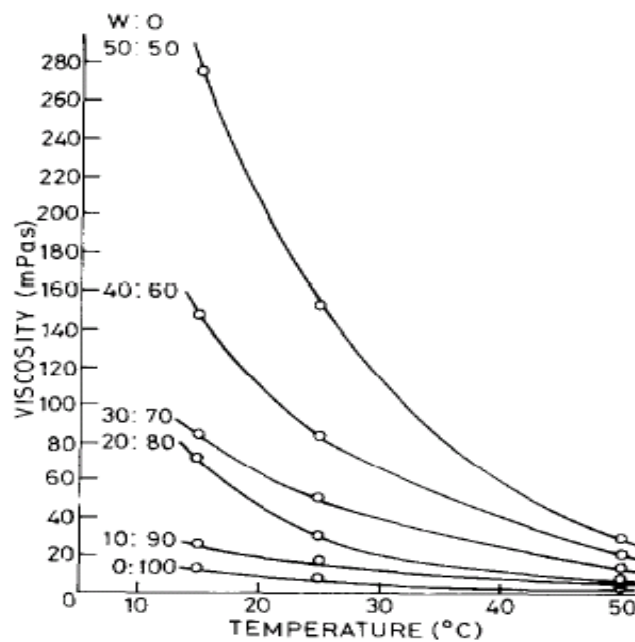
A viscosidade dos materiais pode ser afetada significativamente por variáveis como a taxa de cisalhamento, a temperatura, a pressão e o tempo em que o cisalhamento é aplicado. A viscosidade de líquidos newtonianos diminui linearmente com a temperatura. Isto é devido ao fato de que, conforme aumenta a temperatura, as forças viscosas são superadas pela energia cinética, dando lugar a uma diminuição da viscosidade. Este comportamento pode ser avaliado com a equação de Arrhenius:

$$\mu = A \cdot e^{\frac{B}{T}} \quad (3.11)$$

Sendo:  $\mu$  : viscosidade dinâmica [mPa·s] e A e B: constantes dependentes do líquido, T é a temperatura absoluta.

As mudanças de viscosidade com a pressão são muito pequenas para pressões próximas à atmosférica. Para a maioria dos casos, o efeito da pressão se ignora na hora de fazer medições com o viscosímetro.

Na Figura 3.16, mostra-se a variação da viscosidade com a temperatura de emulsões água em óleo <sup>1</sup> com diferentes proporções de petróleo e água. A viscosidade aumenta com o aumento da quantidade de água e este acréscimo é tanto maior quanto menor a temperatura.



**Figura. 3.16.** Variação da viscosidade com a temperatura de misturas petróleo-água <sup>1</sup>.



### **3.5.3. Classificação reológica dos fluidos**

#### *3.5.3.1. Fluidos newtonianos*

Os fluidos Newtonianos em experimentos conduzidos à temperatura e pressão constantes apresentam uma relação linear entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento. Os fluidos newtonianos são definidos pela equação **(3.9)**. O reograma ( $\sigma \times \gamma$ ) de um fluido newtoniano é linear, passa pela origem, e a sua inclinação é igual à viscosidade única do fluido. Exemplos deste tipo de fluidos são o ar, a água, o mel, a glicerina, silicone, etc.

#### *3.5.3.2. Fluidos não newtonianos*

Todo fluido cuja relação entre a tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento depende da taxa de cisalhamento é denominado não-Newtoniano. Estes fluidos são classificados conforme o aspecto do reograma e a correlação com alguma equação ou modelos matemáticos. A viscosidade destes fluidos não é única e varia com a magnitude da taxa de cisalhamento.

As emulsões água em óleo (petróleo) têm comportamento não newtoniano e o desvio deste comportamento aumenta com o aumento da quantidade de água adicionada e com a diminuição do tamanho das gotas da emulsão. As curvas de fluxo são lineares a taxas de cisalhamento altas, indicando a quebra das estruturas nestas taxas.

Entre os modelos matemáticos aplicados aos fluidos encontramos os modelos de Bingham, Ostwald de Waale, Herschell-Buckley e Casson, representados pelas equações (3.12) a (3.15). As curvas de fluxo destes modelos são mostradas na Figura 3.17.

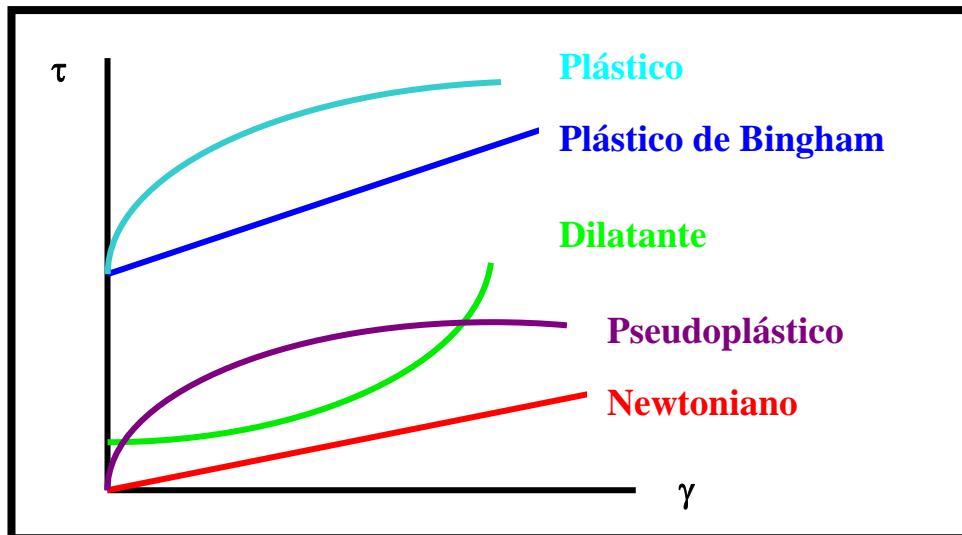


Figura 3.17. Reogramas de diversos tipos de fluidos.

- ❖ *Modelo de Bingham*: o fluido Binghamiano ou plástico ideal requer a aplicação de uma tensão mínima, denominada tensão limite de escoamento, para que haja alguma deformação. Quando submetidos a uma tensão menor que esta tensão mínima os fluidos se comportam como sólidos, a equação matemática que define o fluido Binghamiano é:

$$\tau = \mu_p \dot{\gamma} + \tau_L \quad 3.12$$

Onde  $\mu_p$  e  $\tau_L$  são denominados viscosidade plástica e tensão limite de escoamento respectivamente.

- ❖ Modelo de Ostwald de Waale: este fluido é definido pela equação (3.13) os parâmetros reológicos são o índice de consistência  $K$  e o índice de comportamento ou de fluxo  $n$ ,  $n$  é uma grandeza adimensional, indica fisicamente o afastamento do comportamento do fluido considerado com relação ao modelo newtoniano. O índice de fluxo é o delineado entre os fluidos pseudoplásticos e dilatantes, quando é igual a unidade tem-se o caso trivial do fluido Newtoniano, para valores de  $n > 1$  os fluidos são dilatantes e os fluidos são pseudoplásticos quando  $n < 1$ . O índice de consistência  $K$ , indica o grau de resistência do fluido durante ao escoamento. Os fluidos pseudoplásticos apresentam um decréscimo acentuado de viscosidade quando a taxa de deformação é aumentada, os fluidos dilatantes ao contrario dos pseudoplasticos, apresentam comportamento de viscosidade crescente com o acréscimo da taxa de deformação.

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n \quad (3.13)$$

- ❖ Modelo de Herschel-Bulkley (H-B): este tipo de fluido também é conhecido como fluido de potencia com limite de escoamento, este modelo tem três parâmetros reológicos, a equação que o define é a seguinte:

$$\tau = K(\dot{\gamma})^n + \tau_0 \quad (3.14)$$

Este tipo de fluido é uma extensão do fluido de Ostwald, ao qual se adiciona um novo parâmetro,  $\tau_0$ , que é denominado de tensão limite de escoamento real. Este parâmetro é a força externa aplicada a um determinado sistema, necessária para ultrapassar a força de coesão desse sistema.

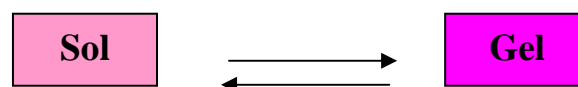
- ❖ Modelo de Casson: este modelo é empregado para analisar o comportamento reológico dos fluidos de perfuração é definido através da equação:

$$\tau^{1/2} = (\mu_{\infty}\dot{\gamma})^{1/2} + \tau_0^{1/2} \quad (3.15)$$

Onde  $\mu_{\infty}$  é a viscosidade limite a altas taxas de cisalhamento e  $\tau_0$  é a tensão limite de escoamento.

#### 3.5.4. Fluidos dependentes do tempo

Os fluidos dependentes do tempo são classificados em reopéticos e tixotrópicos. Eles são reopéticos quando a tensão cisalhante aumenta com o tempo, mantendo-se a mesma velocidade de deformação. Já os fluidos tixotrópicos apresentam o efeito contrario, a tensão de cisalhamento diminui com o tempo de aplicação de uma certa taxa de cisalhamento. A tixotropia é um fenômeno conhecido e desejável para muitas industrias, alguns fluidos de perfuração e pastas de cimento são exemplos de fluidos tixotrópicos. As moléculas dos fluidos tixotrópicos quando são deixados em repouso agregam-se dando lugar á formação de um gel. Porém, os fluidos recuperam a sua fluidez retornando ao estado sol, quando sob condições dinâmicas, caracterizando a tixotropia como um fenômeno isotérmico e reversível.



**Figura 3.18.** Representação esquemática de transição sol-gel em fluidos tixotrópicos

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SURFACTANTES**

Foram sintetizados dois surfactantes não iônicos, a base de poli (dimetilsiloxano) (PDMS, silicone) do tipo PDMS-éster e PDMS-hidrocarboneto. Os produtos das reações foram analisados por:

- 1) Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, FTIR. para identificação dos produtos das reações.
- 2) Teste de solubilidade em água e nos diluentes.
- 3) Análise térmica por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) para investigação de estabilidade.
- 4) Medida de tensão interfacial do PDMS-éster para a determinação de: concentração micelar crítica (CMC) e propriedades interfaciais.

### **4.2. CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO DEPÓSITO PARAFÍNICO**

Uma amostra de petróleo do Recôncavo Baiano e de depósito parafínico recolhido do Campo de Madre Deus foram caracterizados quanto a:

- 1) Distribuição de parafinas por número de átomos de carbono
- 2) Espectros de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

- 3) Ponto de fusão e ponto de fluidez
- 4) Morfologia dos cristais
- 5) Comportamento reológico e determinação da TIAC.

#### **4.3. EFEITO DA TEMPERATURA E DA POLARIDADE E CONCENTRAÇÃO DO MEIO DILUENTE E DOS SURFACTANTES SOBRE A ESTABILIDADE, MORFOLOGIA E REOLOGIA DAS EMULSÕES.**

Este estudo compreendeu o preparo e caracterização de emulsões contendo teor de petróleo mais baixo do que de água e diluente (entre 40 e 44% de petróleo). Foram preparadas emulsões com e sem surfactantes. A fase dispersa foi água-diluente e água-mistura de diluentes. Os diluentes foram heptano, etilenoglicol, silicone e glicerol. As emulsões foram investigadas quanto à estabilidade física, morfologia e comportamento reológico.

#### **4.4. MODELOS PARA DESCREVER A DEPENDÊNCIA DA TENSÃO COM A TAXA DE CISALHAMENTO ( A VÁRIAS TEMPERATURAS, CONCENTRAÇÕES E TIPO DE DILUENTE E DE SURFACTANTE).**

Foram determinados os parâmetros viscosidade plástica ( $\mu_p$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_L$ ) da equação de Bingham, índice de consistência (K), índice de comportamento ou de fluxo (n) e tensão limite de escoamento real ( $\tau_0$ ) da equação de Herschell-Bulkley, viscosidade limite ( $\mu_{sc}$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ) da equação de Casson.

## 5. PARTE EXPERIMENTAL

### 5.1 PRODUTOS QUIMICOS

- Petróleo do Recôncavo baiano, fornecido pela empresa PETROBRAS-UNBA.
- Depósito parafínico, fornecido pela empresa PETROBRAS-UNBA.
- n- Heptano Puríssimo, Merck.
- n- Heptano P.A, Quimex.
- Glicerol P.A, Nuclear.
- Etilenoglicol P.A, Vetec.
- Álcool Etílico 95% P.A, Quimex.
- Hexatriacontano, (C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>) 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich.
- Nonadecano (C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>) 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich.
- Dodecosano (C<sub>22</sub>H<sub>46</sub>) 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich.
- Octacosano (C<sub>28</sub>H<sub>58</sub>) 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich.
- Tetracontano (C<sub>40</sub>H<sub>82</sub>) 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich.
- Dotetracontano (C<sub>42</sub>H<sub>86</sub>) 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich.
- Tetratetracontano (C<sub>44</sub>H<sub>90</sub>) 99,9 % de pureza, Sigma-Aldrich.
- Polidimetilsiloxano comercial, viscosidade 350 cps, Synth.
- Isopropóxido de titânio, Sigma-Aldrich.
- Clorodimetiloctilsilano, Aldrich Chemical.Co
- Peróxido de benzoila, Sigma-Aldrich.
- Acido fumarico, Synth

- Anidrido maléico P.S, Vetec.
- PEG polietilenoglicol (massa molecular ponderal media 3350 g/mol) marca SIGMA-ALDRICH.

## 5.2 EQUIPAMENTOS

- Cromatografo GC-17 A, Shimadzu.
- Reometro de torque Rheotest, 2.1, Haake.
- Microscópio ótico Olympus com câmera digital acoplada a computador.
- Espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, Perkin Elmer Spectrum BX.
- Calorímetro exploratório diferencial (DSC), Shimadzu.
- Tensiometro e medidor de ângulo de contato Dataphysics DCAT 21.
- Espectrômetro de UV CARY 500 Versão 8.01.
- Estufa a vácuo Mod 099EV FANEM.
- Balança analítica BP 211 D Sartorius.
- Banho termostatico Lauda Ecoline RE 204. (precisão de  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ )
- Banho termostatico DC 50 Haake. (precisão de  $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$ )



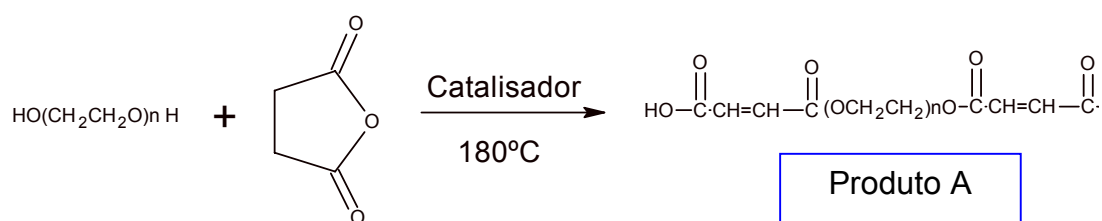
## 5.3 SÍNTESE DOS SURFACTANTES

### 5.3.1 Síntese de PDMS-ester

A preparação foi feita em 4 etapas.

- **Etapa 1**

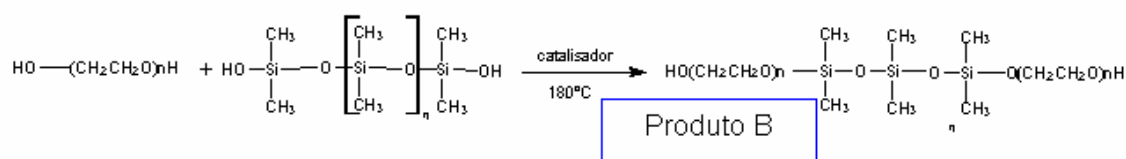
Reação de polietilenoglicol (PEG) com anidrido maléico, em presença de catalisador (isopropil-óxido de titânio). A mistura foi aquecida gradualmente até 180°C em atmosfera de nitrogênio por 8 horas obtendo-se o produto A (esquema 5.1). A montagem da aparelhagem da reação 1 é mostrada na Figura 5.1.



**Esquema 5.1.**

- **Etapa 2**

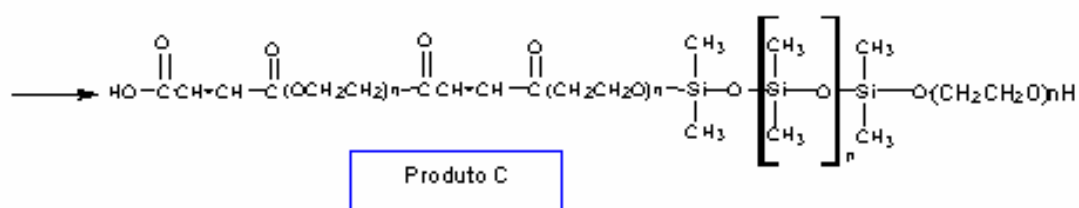
Um mol de PEG reage com um mol de PDMS, em presença de catalisador (isopropil-óxido de titânio) a 180°C por 6 horas dando o produto B (esquema 5.2).



Esquema 5.2.

- **Etapa 3**

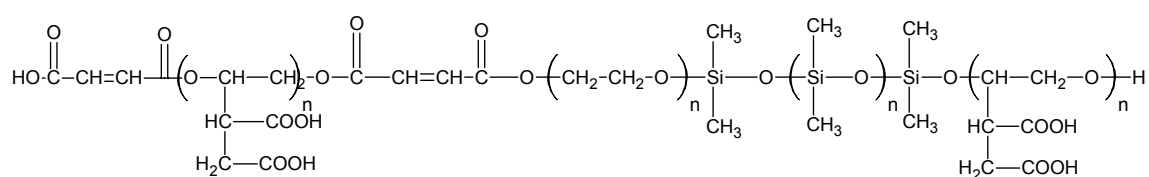
O produto A reage com o Produto B, a 130°C por 8 horas para dar o produto C.



Esquema 5.3.

- **Etapa 4**

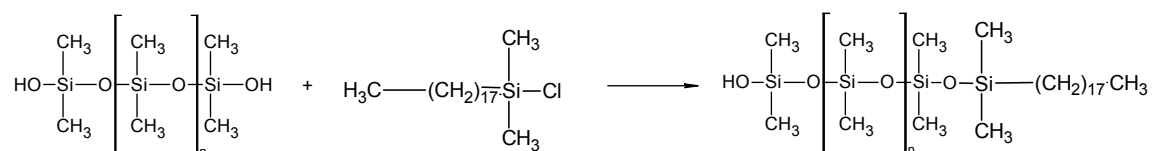
O produto C reage com 2 moles de ácido fumárico em presença de catalisador (peróxido de benzoila) a 90°C por 2 horas, para dar o surfactante com a seguinte estrutura:



Esquema 5.4.

### 5.3.2 Síntese de PDMS-hidrocarboneto

O surfactante poli(dimetilsiloxano) – octildimetilsilano foi sintetizado mediante reação de sililação direta do poli(dimetilsiloxano) com o cloroctildimetilsilano liberando-se ácido clorídrico (HCl). O esquema da aparelhagem usado na reação é mostrado na Figura 5.2. Um mol de PDMS e um mol de octildimetil clorosilano foram misturados, agitados mecanicamente e gradualmente aquecidos até 120° C por 6 horas.



Esquema 5.5

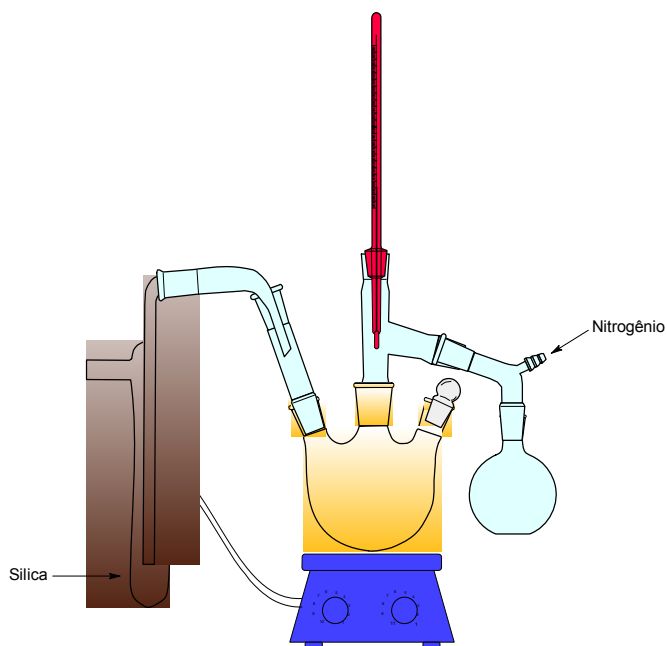
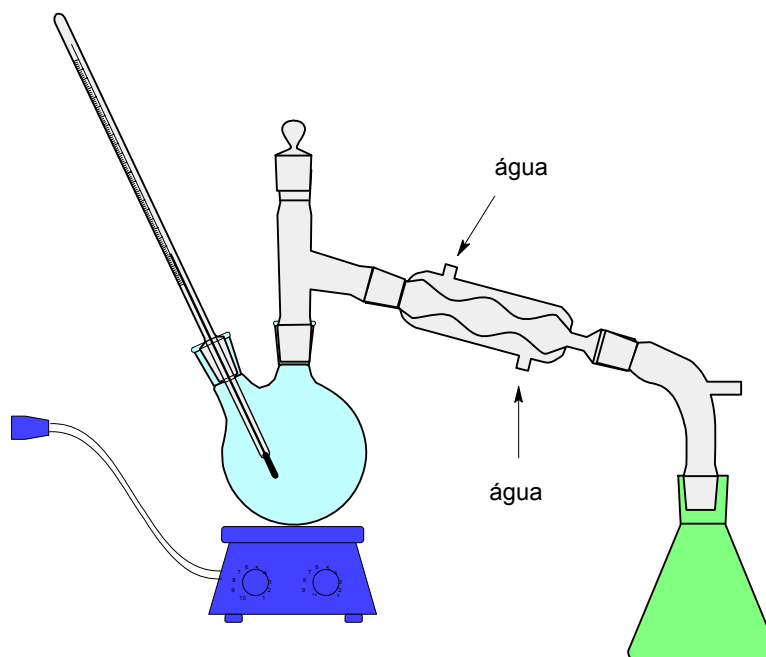


Figura 5.1. Montagem da aparelhagem usada na reação de síntese do surfactante PDMS-éster.



**Figura 5.2.** Montagem para a reação de síntese do surfactante PDMS-hidrocarboneto.

## **5.4 CARACTERIZAÇÃO DOS SURFACTANTES**

### **5.4.1 Análise por FTIR**

Em cada uma das etapas da reação de síntese do surfactante PDMS-ester foram obtidos espectros na região de infravermelho para identificação dos produtos. Um mg de amostra foi dispersa em 100 mg de KBr e prensada para formação de pastilha. A análise do surfactante PDMS-hidrocarboneto foi feita seguindo a mesma metodologia para o surfactante PDMS-ester.

#### **5.4.2 Teste de solubilidade**

A solubilidade do surfactante em água, PDMS, heptano, etilenglicol e glicerol foi observada colocando-se 0,1 gramas do surfactante, sob agitação em um tubo de ensaio contendo 1 mL do solvente à temperatura ambiente (26°C). O teste visa caracterizar os surfactantes como hidrofílicos ou lipofílicos

#### **5.4.3 Análise térmica por DSC e TGA**

. As transições térmicas e estabilidade térmica dos surfactantes PDMS-ester foi investigada por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). No DSC, utilizou-se uma massa de aproximadamente 5 miligramas em panela de alumínio. A amostra foi submetida a um programa de aquecimento, a 10°C por minuto, desde 23° até 400°C, sob atmosfera de nitrogênio. No TGA, utilizou-se uma massa de 2,5 miligramas em cela de platina, o programa de aquecimento foi de 10°C por minuto desde 23° até 400°C, sob atmosfera de nitrogênio.

#### **5.4.4 Determinação da CMC por medidas de tensão interfacial**

Por ser uma propriedade superficial, a tensão superficial é extremamente sensível à presença de impurezas por isso, a limpeza da placa de platina e dos recipientes utilizados são de máxima importância. Quando soluções aquosas são medidas, em geral, o procedimento de enxaguar bem a placa e os recipientes com água bi-destilada é suficiente para limpeza adequada.

Na primeira medida a ser realizada, a placa é lavada com água bi-destilada e depois aquecida rapidamente na zona oxidante da chama de um bico de gás butano. Nas medidas que se seguem, com a mesma solução, apenas a lavagem com água bi-destilada é suficiente

A concentração micelar crítica CMC para o surfactante PDMS-ester foi medida utilizando o método de Wilhelmy. Foram preparadas soluções no intervalo de concentrações entre  $1 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^5$  mg/L e medida a tensão superficial ( $\gamma$ ) de cada solução na temperatura de  $19,80 \pm 0,15$  °C.

No método de Wilhelmy mede-se a força necessária para destacar uma placa de platina-irídio da superfície do líquido, este método permite determinações com exatidão ao redor de 0,1%, sem a necessidade de fatores de correção<sup>79</sup>.

#### ***5.4.5 Determinação da CMC por espectroscopia na região UV***

Foram obtidos espectros na região UV-Vis do surfactante PDMS-ester entre 200-700 nm de 30 soluções aquosas no intervalo de  $1 \times 10^{-4}$  e  $1 \times 10^5$  mg/L. A CMC foi determinada, a partir da curva de absorbância versus concentração, usando o método de ajuste dos pontos a um modelo sigmoidal. De acordo com a literatura, o centro da sigmoidea ( $x_0$ ) corresponde à CMC<sup>77, 86</sup>.

#### **5.4.6. Propriedades interfaciais do surfactante PDMS-ester**

Á partir do gráfico de tensão interfacial versus concentração do surfactante em água, foram determinados os valores de  $\gamma_0$  e  $\gamma_{CMC}$  (tensões interfaciais da água e da solução na CMC);  $\pi_{CMC}$ , a pressão na superfície na CMC;  $\Delta G^{\circ}_{mic}$  e  $\Delta G^{\circ}_{ad}$ , as energias livres de miscelização e de adsorção respectivamente;  $\Lambda_{CMC}$  é área mínima ocupada pela molécula ( $\text{Å}^2$ / molécula);  $pC_{20}$ , o negativo do logaritmo da concentração do surfactante ( $C_{20}$ ) necessária para conseguir uma diminuição da tensão superficial de 20mN/m.

### **5.5 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E DO DEPÓSITO PARAFÍNICO**

Esta caracterização tem por objetivo documentar as principais características do petróleo e do seu respectivo depósito.

#### **5.5.1 Distribuição de parafinas por número de átomos de carbono utilizando cromatografia gasosa**

Uma massa de aproximadamente de 0,05g de petróleo ou do depósito parafínico foi dissolvida em 1mL de heptano, por aquecimento em banho termostático até 60 °C. Foi mantida por 10 minutos nesta temperatura e depois foi centrifugada para precipitar o material inorgânico. Um microlitro desta solução foi injetada no cromatógrafo com detector de ionização em chama (FID), coluna capilar Ultra-Alloy DX-30 de fase estacionária de carborano-silano (15m x 0,25 mm x 0,15 $\mu$ m). Foi utilizado hélio como gás de arraste, a temperatura da coluna foi incrementada linearmente de 100 até 400°C a uma taxa de 15°C por minuto. As temperaturas do detector e do injetor foram 420 e 350°C, respectivamente. A distribuição de parafinas calcula-se normalizando os picos dos hidrocarbonetos

obtidos, o hidrocarboneto em maior proporção atribui-se 100 unidades, os demais picos são proporcionais a este.

### ***5.5.2 Análise por FTIR***

As amostras foram preparadas por dispersão e mistura em KBr, seguida de prensagem para obter uma pastilha e análise no espectrofotômetro. As condições foram: 16 varreduras e resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

### ***5.5.3 Análise térmica por DSC***

As transições térmicas do petróleo foram determinadas por DSC, uma massa de aproximadamente 5 miligramas foi pesada e colocada em uma panela de alumínio, em seguida a amostra foi submetida a um programa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto desde  $23^{\circ}$  até  $400^{\circ}\text{C}$ . Esta análise foi feita em atmosfera de nitrogênio.

### ***5.5.4 Ponto de fluidez***

A amostra de petróleo ou do depósito parafínico foi aquecida até  $71^{\circ}\text{C}$  para solubilizar as parafinas que podiam estar precipitadas. A partir desta temperatura a amostra foi resfriada a  $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  e a cada intervalo de  $5^{\circ}\text{C}$  foi verificada a fluidez da amostra. Abaixo de  $33^{\circ}\text{C}$ , a amostra foi resfriada a intervalos de  $2^{\circ}\text{C}$  e verificou-se a fluidez.



Para verificar a fluidez, o tubo da amostra foi inclinado levemente por alguns segundos e observou-se se ocorria ou não o escoamento da amostra. Este procedimento foi feito até que a amostra deixou de escoar, a esta temperatura foram somados 2°C para obter o ponto de fluidez.<sup>87</sup>

#### ***5.5.5 Morfologia dos cristais***

A formação dos cristais de parafinas contidas no petróleo e no depósito foi observada em microscópio ótico. Uma pequena massa de petróleo ou de depósito foi colocada em uma lâmina de vidro, sobre um sistema de aquecimento, e aquecida até uma temperatura em torno de 70°C, em seguida deixou-se resfriar ao ar até o aparecimento dos cristais de parafina.

#### ***5.5.6 Comportamento reológico do petróleo e determinação da TIAC (Temperatura inicial de aparecimento dos cristais)***

As análises foram realizadas em um Reômetro Rheotest RV 2.1 com sistema de Cone e Placa, utilizando o cone K2 de ângulo de fenda cuneiforme de 0,3° e 24 mm de diâmetro. As medidas foram feitas nas temperaturas de 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70 e 80°C. O tempo para a leitura foi de 1min e 30s para cada taxa de cisalhamento. Foram utilizadas taxas de cisalhamento entre 86,4 e 6999 s<sup>-1</sup>. A quantidade de amostra utilizada para cada análise foi de 0,07 g.

A TIAC do petróleo foi determinada através da inclinação das curvas de logaritmo neperiano da viscosidade versus o inverso da temperatura.

## 5.6 PREPARO DE EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO

As emulsões sintéticas foram preparadas sob alta velocidade de rotação usando um liquidificador, mantendo a mesma velocidade e tempo de mistura (1,5 min) para todas as amostras. O óleo foi adicionado na temperatura ambiente, seguido dos demais componentes nas proporções dadas nas Tabelas 5.1 a 5.3.

### 5.6.1 Emulsão petróleo 40%, água 40%, diluente 20%

**Tabela 5.1.** Volume (mL) usado no preparo das emulsões.

| <b>Emulsão</b> | <b>Petróleo<br/>(P)</b> | <b>Água<br/>(A)</b> | <b>Heptano<br/>(H)</b> | <b>Etilenoglicol<br/>(E)</b> | <b>Silicone<br/>(S)</b> |
|----------------|-------------------------|---------------------|------------------------|------------------------------|-------------------------|
| PH2A4          | 40                      | 40                  | 20                     | -                            | -                       |
| PE2A4          | 40                      | 40                  | -                      | 20                           | -                       |
| PS2A4          | 40                      | 40                  | -                      | -                            | 20                      |

### 5.6.2 Emulsão petróleo 44%- heptano 16% - água - diluente

**Tabela 5.2.** Volume (mL) usado no preparo das emulsões

| <b>Emulsão</b> | <b>Petróleo<br/>(P)</b> | <b>Heptano<br/>(H)</b> | <b>Água<br/>(A)</b> | <b>Etilenglicol<br/>(E)</b> | <b>Glicerol<br/>(G)</b> |
|----------------|-------------------------|------------------------|---------------------|-----------------------------|-------------------------|
| PHA1E3         | 44                      | 16                     | 10                  | 30                          |                         |
| PHA2E2*        | 44                      | 16                     | 20                  | 20                          |                         |
| PHA1G3*        | 44                      | 16                     | 10                  |                             | 30                      |
| PHA2G2*        | 44                      | 16                     | 20                  |                             | 20                      |

As emulsões com \* foram analisadas também por microscopia.

### 5.6.3 Emulsão petróleo 44%- heptano 16%– água - diluente.

Com surfactante PDMS-ester (SP) e PDMS-hidrocarboneto (SA).

**Tabela 5.3.** Volume (mL) usado no preparo das emulsões com PDMS-ester (SP) e PDMS-hidrocarboneto (SA).

| Nome da Emulsão | Petróleo (P) | Heptano (H) | Água (A) | Etilenoglicol (E) | Glicerol (G) |
|-----------------|--------------|-------------|----------|-------------------|--------------|
| PHA1E3SA500*    | 44           | 16          | 10       | 30 (SA-500)       | -            |
| PHA1E3SP1000*   | 44           | 16          | 10       | 30 (SP-1000)      | -            |
| PHA2E2SP500*    | 44           | 16          | 20       | 20 (SP-500)       | -            |
| PHA2E2SA1000*   | 44           | 16          | 20       | 20 (SA-1000)      | -            |
| PHA1G3SP500*    | 44           | 16          | 10       | -                 | 30 (SP-500)  |
| PHA1G3SP1000    | 44           | 16          | 10       | -                 | 30 (SP-1000) |
| PHA2G2SA500*    | 44           | 16          | 20       | -                 | 20 (SA-500)  |
| PHA1G3SA1000    | 44           | 16          | 10       | -                 | 30 (SA-1000) |

500 e 1000 referem-se às concentrações dos surfactantes SA e SP em ppm.. As emulsões com \* foram analisadas também por microscopia.

## 5.7 CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA DAS EMULSÕES

### 5.7.1 Estabilidade das emulsões

Um volume de 10mL das emulsões preparadas no item 5.6, contidas em um cilindro graduado, à temperatura ambiente, foram testadas quanto à sua estabilidade observando se havia separação ou não das fases a cada 24 horas por 15 dias.

### **5.7.2 Morfologia das emulsões**

Imediatamente após o preparo das emulsões listadas nas Tabelas 5.2 e 5.3 fez-se observação em microscópio óptico de 1 gota de amostra depositada sobre uma lâmina de vidro. As análises foram conduzidas nas emulsões marcadas com \* nas Tabelas 5.2 e 5.3.

### **5.7.3 Comportamento reológico**

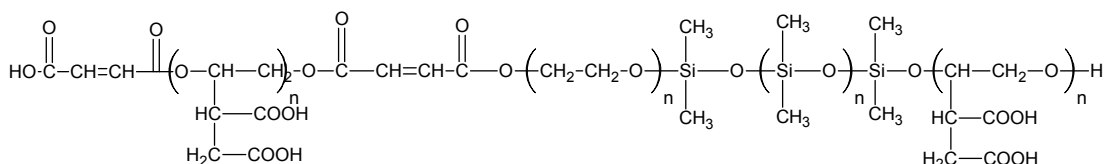
As curvas de fluxo do petróleo foram obtidas em um reômetro de torque de cilindros concêntricos utilizando-se o cilindro S1 que é mais adequado para fluidos com viscosidade alta (relação dos raios dos cilindros  $r/R=0,98$ ) e cujo volume de amostra é de 25 mL. As medidas foram feitas em temperaturas entre 20 e 70°C e em taxas de cisalhamento variando entre 23 e 1900 s<sup>-1</sup>, sempre da temperatura mais alta até a mais baixa e com a mesma velocidade de resfriamento de 3°C/min. As leituras de torque foram realizadas após 1,5 minutos em cada taxa de cisalhamento.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS SURFACTANTES

#### 6.1.1 Análise por FTIR

A estrutura esperada para o PDMS-ester segundo a literatura<sup>72</sup> é:



O produto obtido após a síntese foi um sólido de cor amarela. No espectro do PDMS-ester mostrado na Figura 6.1 podem ser vistas as bandas de absorção com máximos a  $3422\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao estiramento do O-H, uma banda intensa com máximo em  $2886\text{ cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento do  $-\text{CH}_2$ , uma banda larga de media intensidade em  $1734\text{ cm}^{-1}$  devido á absorção por grupos C=O de grupos  $-\text{COOH}$ , superposta à banda de deformação axial do C=O do éster, o que é confirmado pela presença de uma outra banda em  $1242\text{ cm}^{-1}$  correspondente à banda de deformação axial do C-O do éster.

O espectro do surfactante do PDMS-ester sintetizado confere com o surfactante obtido por Liu e colaboradores<sup>72</sup> mostrado na Figura 6.2. Contudo

observa-se maior intensidade relativa das absorções  $A(1242) / A(1280)$ , referentes às quantidades de grupos C-O-C relativas a grupos Si-O-Si, no surfactante sintetizado neste trabalho do que no surfactante da literatura. evidenciando maior quantidade de ester no surfactante sintetizado.

Neste composto também podem ser vistas as bandas de absorção organo-silício, localizadas em 1113 e 842  $\text{cm}^{-1}$ , as quais se originam pelos estiramentos Si-O-Si e  $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ , respectivamente. Estas bandas aparecem um pouco deslocadas quando comparadas com as bandas mostradas pelo poli (dimetil-siloxano) (PDMS) da literatura <sup>88, 89</sup> (Figura 6.3) evidenciando a influencia da mudança de envolvimento químico devido à presença os grupos polares. A Tabela 6.1 mostra as bandas de absorção registradas pelo surfactante PDMS-ester sintetizado.

**Tabela 6.1.** Principais números de ondas das absorções do surfactante PDMS-ester e suas atribuições com base na literatura<sup>72</sup>.

| $\nu(\text{cm}^{-1})$ | DESCRIÇÃO                                 |
|-----------------------|---|
| 2886,05               | Estiramento C-H do $\text{CH}_2$          |
| 1734,31               | Estiramento C=O                           |
| 1280,63               | Deformação assimétrica Si-CH <sub>3</sub> |
| 1242,45               | Estiramento C-O-C                         |
| 1113,92               | Estiramento Si-O-Si                       |
| 1060,04               | Estiramento Si-O-Si                       |
| 843,03                | Estiramento $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$  |

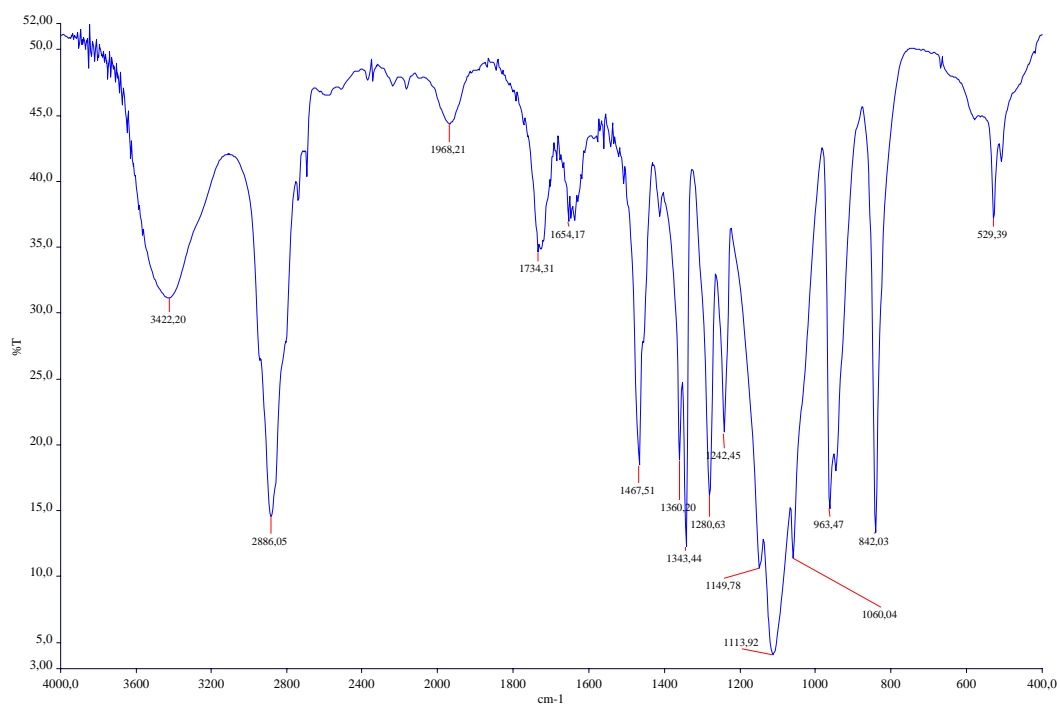


Figura 6.1. Espectro no infravermelho do PDMS-ester sintetizado.

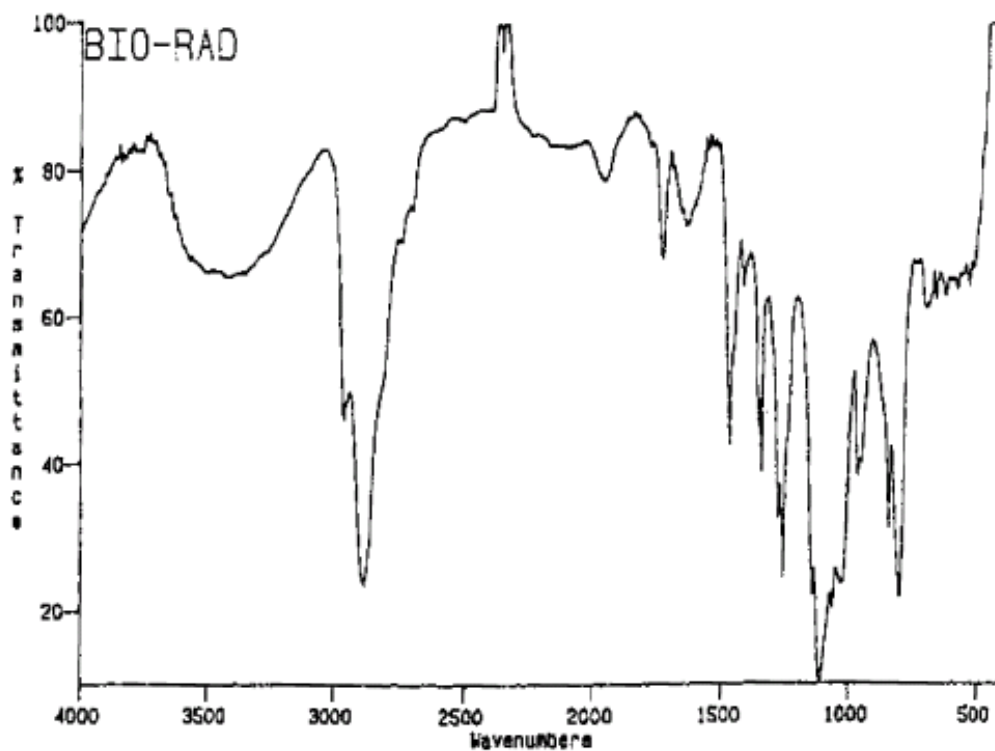


Figura 6.2 Espectro no infravermelho do PDMS-ester sintetizado por Liu e colaboradores <sup>72</sup>.

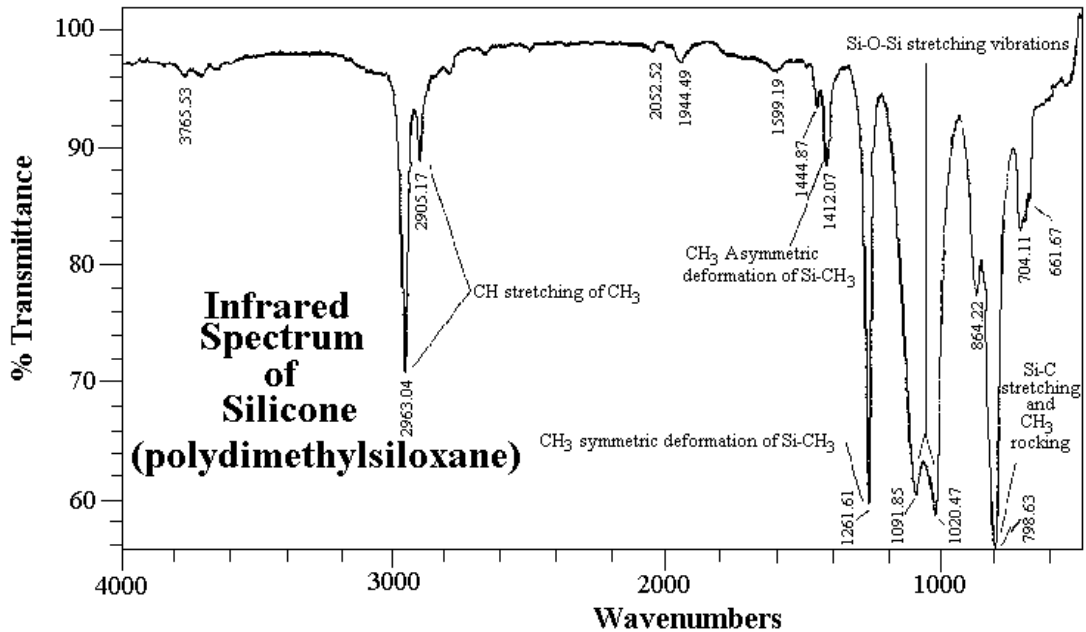
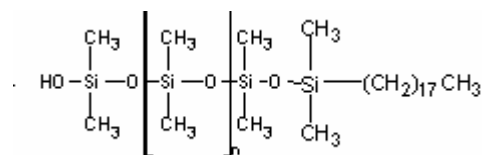


Figura 6.3. Espectro no infravermelho do PDMS<sup>89</sup> na região de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

A estrutura esperada para o PDMS-HC é dada a seguir. O produto obtido após a síntese foi um líquido incolor e viscoso.

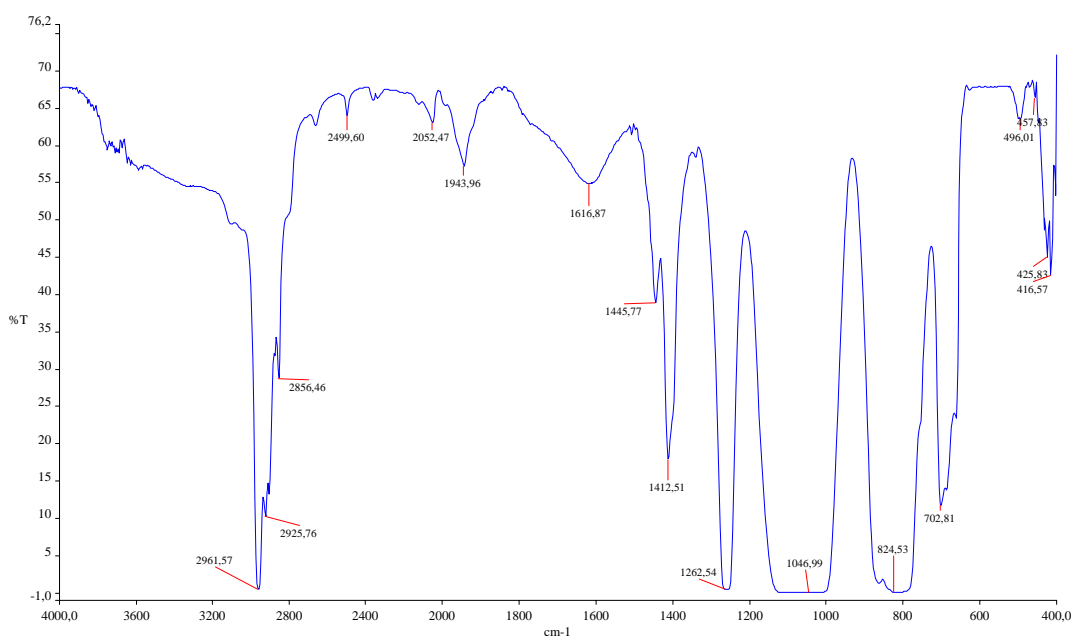


Na Figura 6.4 é dado o espectro do surfactante PDMS-HC. Neste espectro, observam-se as bandas em 2925 e 2856  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes a estiramentos assimétrico e simétrico provenientes de grupos  $-\text{CH}_2$  do hidrocarboneto. Também se observam duas bandas intensas a 1080  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento Si-O-Si) e 810  $\text{cm}^{-1}$  (estiramento  $\text{CH}_3\text{-Si-CH}_3$ ), a Tabela 6.2 resume as

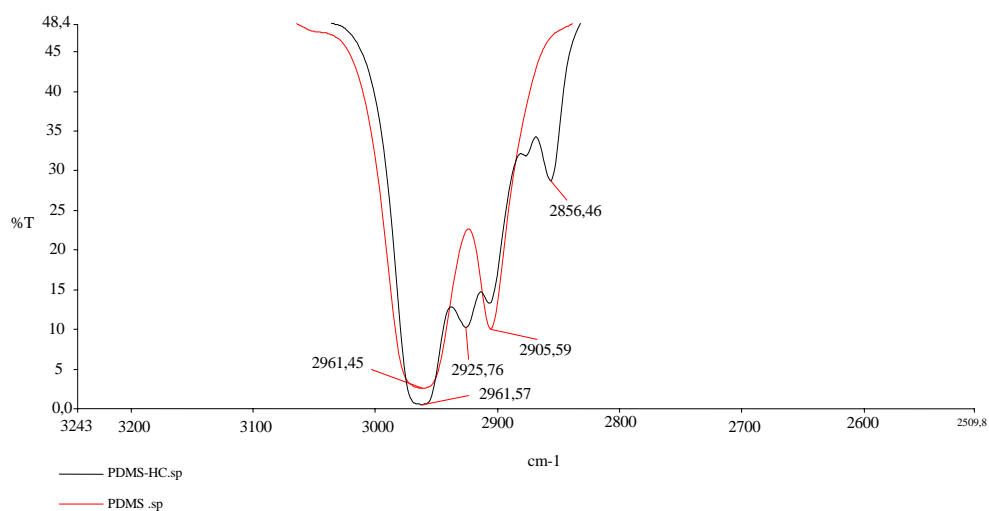


principais absorções do surfactante PDMS-HC. A formação do composto foi comprovada pelo aparecimento da absorção por grupos (-CH<sub>2</sub>) presentes no hidrocarboneto.

Na Figura 6.5 é mostrado o espectro do surfactante PDMS-HC e o espectro do poli(dimetilsiloxano). Na região entre 2800 e 3000 cm<sup>-1</sup>, observam-se as bandas a 2925 e 2856 cm<sup>-1</sup> correspondentes a estiramentos assimétrico e simétrico provenientes de grupos -CH<sub>2</sub>. Estes grupos não estão presentes no espectro do PDMS, pois PDMS não tem grupos -CH<sub>2</sub>. Durante a reação observou-se a liberação de ácido clorídrico (HCl), proveniente da reação entre o cloro do cloro silano e o hidrogênio do PDMS. Estes resultados confirmam a identidade do produto obtido na reação.



**Figura 6.4.** Espectro no infravermelho do PDMS-HC mostrando as absorções a 2925 e 2856 cm<sup>-1</sup> do grupo -CH<sub>2</sub>.



**Figura 6.5.** Espectros de infravermelho na região 3000-2800 cm<sup>-1</sup> do surfactante PDMS-HC e do PDMS. Linha vermelha: PDMS, linha preta: PDMS-HC.

**Tabela 6.2.** Principais números de onda das absorções do surfactante PDMS-HC e suas atribuições segundo a literatura<sup>88</sup>.

| $\nu$ (cm <sup>-1</sup> ) | DESCRIÇÃO                                       |
|---------------------------|---|
| 2961,57                   | Estiramento CH <sub>3</sub>                     |
| 2925,76                   | Estiramento assimétrico -CH <sub>2</sub>        |
| 2856,46                   | Estiramento simétrico -CH <sub>2</sub>          |
| 1412,51                   | Deformação assimétrica Si-CH <sub>3</sub>       |
| 1262,54                   | Deformação simétrica Si-CH <sub>3</sub>         |
| 1046,99                   | Estiramento Si-O-Si                             |
| 824,53                    | Estiramento CH <sub>3</sub> -Si-CH <sub>3</sub> |

### 6.1.2 Testes de solubilidade

A solubilidade dos surfactantes sintetizados foi medida em diferentes solventes como se especifica na Tabela 6.3. As solubilidades destes surfactantes nos diferentes solventes são diferentes entre si. O PDMS-ester (que é polar) é solúvel em compostos polares (água, etilenglicol e glicerol) e o PDMS-HC (que é apolar) é solúvel em compostos apolares (heptano e silicone), como esperado.

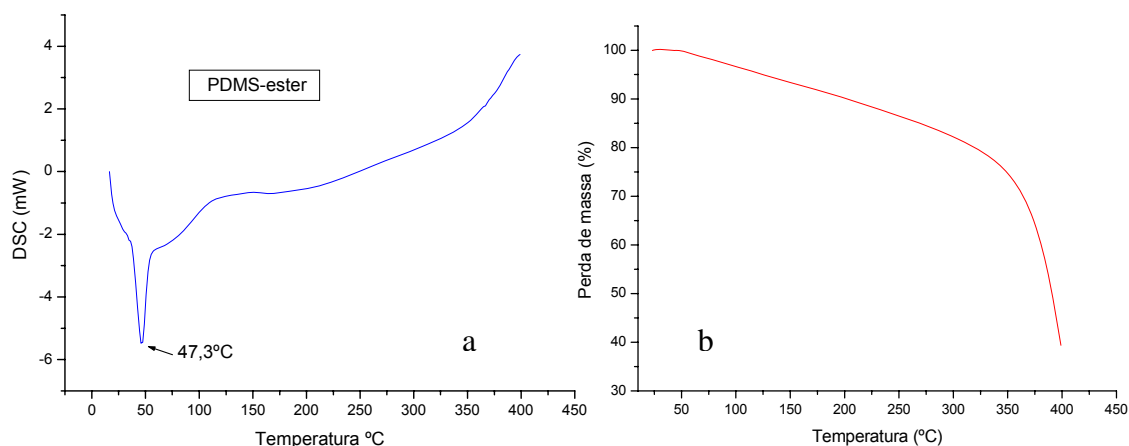
Estas diferenças de solubilidade são devidas às diferenças teor dos grupos liofílicos e liofóbicos presentes em cada surfactante e indicam que estes compostos podem ser empregados em sistemas com diferentes polaridades.

**Tabela 6.3.** Solubilidade dos surfactantes PDMS-ester e PDMS-HC na concentração de 0,1g/m, a 25 °C, nos diluentes.

| <i>Diluentes</i> | <i>PDMS-ester</i> | <i>PDMS-HC</i> |
|------------------|-------------------|----------------|
| Água             | Solúvel           | Insolúvel      |
| Silicone         | Insolúvel         | Solúvel        |
| Heptano          | Insolúvel         | Solúvel        |
| Etilenglicol     | Solúvel           | Insolúvel      |
| Glicerol         | Solúvel           | Insolúvel      |

### 6.1.3 Análise térmica por DSC e TGA

Na curva de DSC (Fig 6.6a) observa-se uma endoterma com máximo a 47,3 °C correspondente ao ponto de fusão do surfactante PDMS-ester. Na curva de TGA (Fig 6.6b) pode-se observar 20 % de perda de massa entre 80 e 300°C devido à hidrólise de algumas ligações presentes no surfactante e evaporação de água residual. A degradação completa ocorre a partir de 350°C. Estes resultados mostram que o PDMS-ester é estável na temperatura de trabalho (<80°C).



**Figura 6.6.** Curvas obtidas por DSC e TGA do surfactante PDMS-ester

#### 6.1.4 Determinação da concentração micelar crítica (CMC)

Na Tabela 6.4 e na Figura 6.7 são dadas as tensões superficiais de soluções aquosas do surfactante PDMS-ester em função da concentração. Na curva em escala normal observa-se que na concentração mais baixa de  $1 \times 10^{-4}$  mg/L a tensão superficial da solução do surfactante é próxima à da água pura<sup>90, 91</sup> (72,94 mN/m a 20°C). A medida que a concentração do surfactante aumenta nota-se uma acentuada diminuição da tensão superficial das soluções e a curva tende a atingir um patamar. Os pontos da curva foram ajustados à uma equação de decaimento exponencial com três parâmetros ( $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$ ), (Figura 6.7). Estes parâmetros foram determinados usando-se o aplicativo Origin ajustando-os por simulação até obter o melhor coeficiente de correlação.

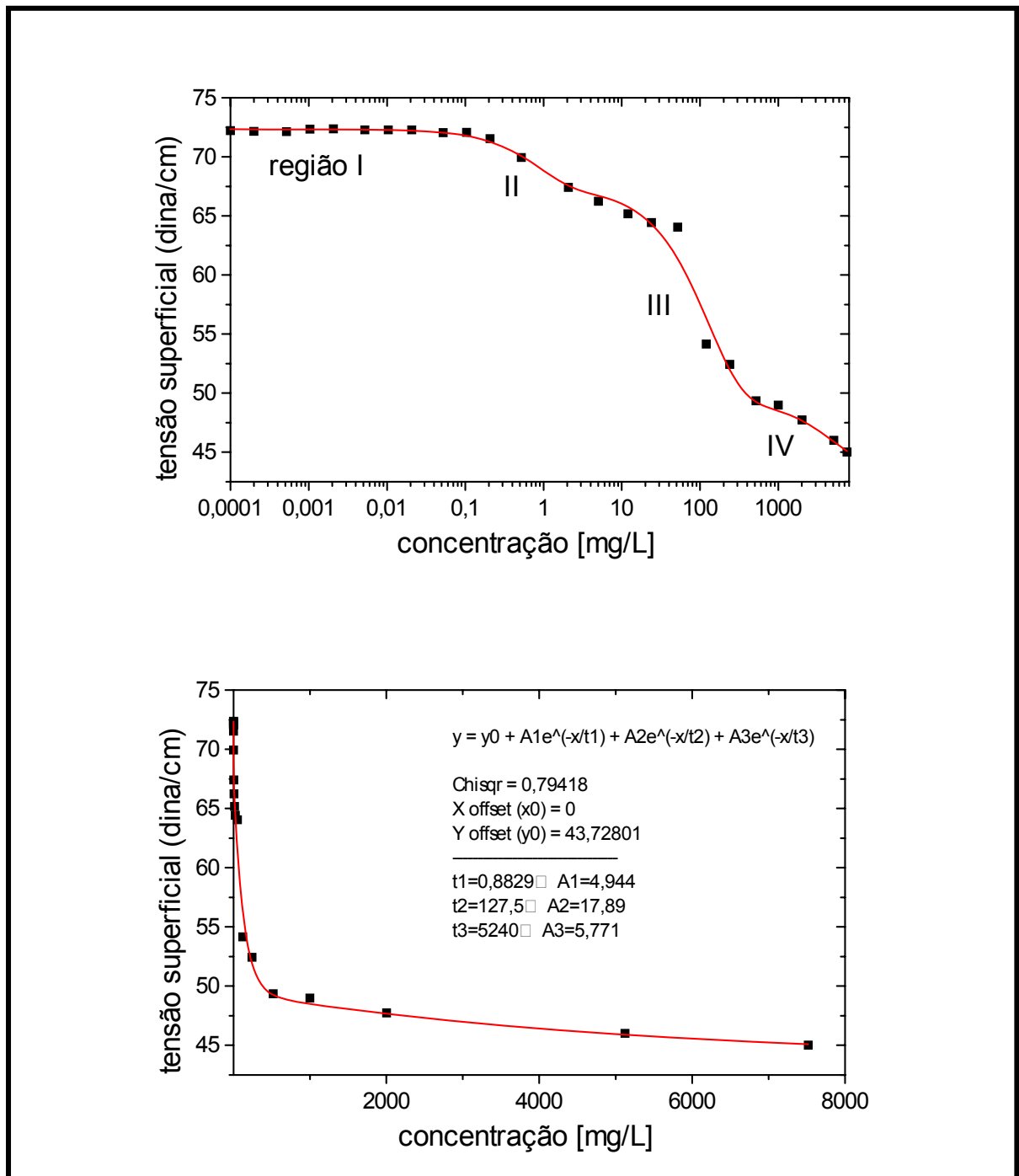
A partir das curvas obtidas pode-se observar que o modo de atuação do surfactante na interface líquido-ar é complexo e depende da concentração do surfactante. A baixas concentrações, a tensão superficial diminui com o aumento da concentração mais suavemente na região II do que na região III. Isto pode ser

atribuído à complexidade de sua estrutura química e às interações entre os grupos hidrofílicos e hidrofóbicos com a água. Comportamentos complexos em surfactantes neutros têm sido observados na literatura. <sup>72, 76, 86</sup>

A CMC é determinada como a concentração na transição da região III para a IV, o que dá um intervalo aproximado entre 500 a 1000 mg/L. Para determinar o valor único será usado o método do ajuste sigmoidal da curva de absorvância versus concentração no parágrafo a seguir. Liu e colaboradores <sup>72</sup> indicaram que não se observa uma mudança brusca na inflexão da curva de tensão superficial versus concentração neste tipo de surfactantes como se observa em surfactantes tradicionais devido à presença de micelas mononucleares, contudo os seus estudos se limitaram à intervalos de concentração correspondentes à região I e II e pelo nosso experimento a mudança brusca de inclinação ocorre na região III.

**Tabela 6.4.** Valores da tensão superficial do surfactante PDMS-ester a 19,8 °C

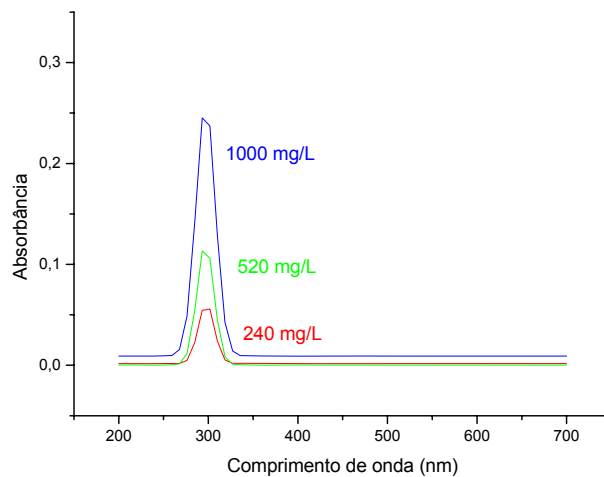
| Concentração<br>[mg/L] | SFT [mN/m] | ±     | T [°C] | Concentração<br>[mg/L] | SFT<br>[mN/m] | ±     | T [°C] |
|------------------------|------------|-------|--------|------------------------|---------------|-------|--------|
| 1,04E-04               | 72,224     | 0,015 | 19,8   | 2,08204                | 67,402        | 0,03  | 19,85  |
| 2,08E-04               | 72,151     | 0,012 | 19,8   | 5,0251                 | 66,228        | 0,028 | 19,85  |
| 5,21E-04               | 72,134     | 0,017 | 19,83  | 12,012                 | 65,182        | 0,023 | 19,83  |
| 0,00104                | 72,332     | 0,01  | 19,77  | 24,024                 | 64,429        | 0,019 | 19,86  |
| 0,00208                | 72,354     | 0,015 | 19,78  | 52,051                 | 64,042        | 0,013 | 19,83  |
| 0,00521                | 72,288     | 0,018 | 19,8   | 120,12                 | 54,151        | 0,03  | 19,81  |
| 0,01041                | 72,269     | 0,016 | 19,85  | 240,24                 | 52,44         | 0,02  | 19,82  |
| 0,02082                | 72,275     | 0,016 | 19,78  | 520,51                 | 49,348        | 0,016 | 19,81  |
| 0,05205                | 72,044     | 0,015 | 19,81  | 1000,98                | 48,98         | 0,018 | 19,82  |
| 0,1041                 | 72,062     | 0,011 | 19,81  | 2001,96                | 47,734        | 0,015 | 19,82  |
| 0,2082                 | 71,537     | 0,009 | 19,82  | 5122,6                 | 45,802        | 0,017 | 19,95  |
| 0,52051                | 69,946     | 0,019 | 19,81  | 7519,2                 | 45,484        | 0,029 | 19,93  |



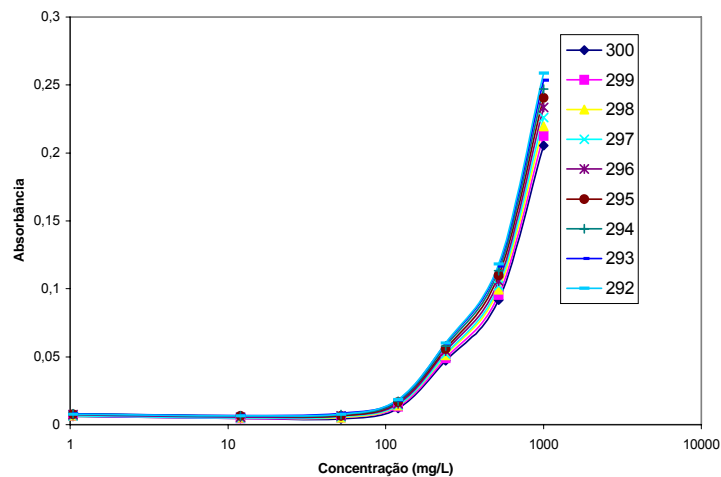
**Figura 6.7.** Variação da tensão superficial com a concentração em escala normal e semi-logarítmica do surfactante PDMS-ester a  $19,80 \pm 0,15$  °C. ( $t_1$ ,  $t_2$  e  $t_3$  são os parâmetros de ajuste), ( $A_1$ ,  $A_2$  e  $A_3$  são os coeficientes da equação determinados a partir destes parâmetros).

A medição da absorvância em um comprimento de onda determinado pode levar à determinação da concentração micelar crítica (CMC). Nas Figuras 6.8

e 6.9 são dadas as curvas de absorvância de soluções aquosas de PDMS-ester em função do comprimento de onda e da concentração nos comprimentos de onda entre 292 e 300 nm, respectivamente. Neste intervalo, existe um máximo de absorção a  $\lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm}$ .



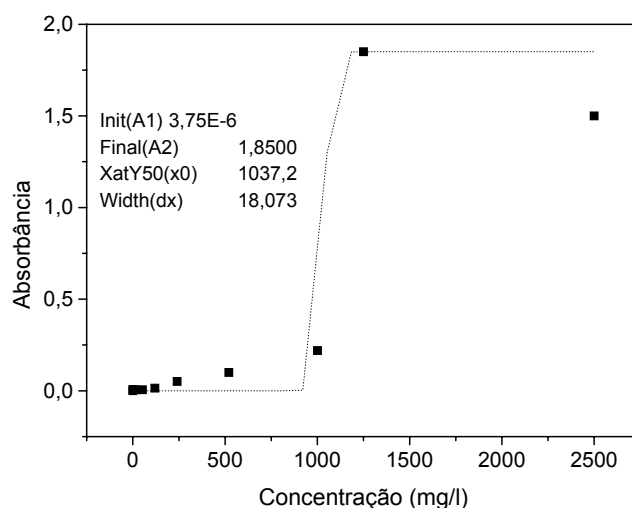
**Figura 6.8.** Aumento da absorção com a concentração para o surfactante PDMS-ester, a  $19,80 \pm 0,15 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 6.9.** Curvas de absorvância versus concentração do surfactante PDMS-ester em soluções aquosas, nos comprimentos de onda entre 292 e 300 nm, a  $19,80 \pm 0,15 \text{ }^\circ\text{C}$ .

A CMC é calculada para dados neste comprimento de onda máximo. A linearidade (Lei de Beer) é satisfeita nos comprimentos de onda mencionados com coeficientes de correlação acima de 0,990, nas concentrações entre 120 e 1250 mg/l.

Na Figura 6.10 é mostrado o ajuste dos dados ao modelo sigmoidal para a determinação da CMC. De acordo com a literatura,  $X$  é a concentração do surfactante,  $A_i$  e  $A_f$  são as assintotas, inicial e final,  $X_0$  é o centro da sigmoidea, o que corresponde à CMC <sup>77, 86</sup>. A CMC calculada dessa forma tem um valor de 1037,2 mg/L, valor um pouco maior ao intervalo proporcionado pela curva da tensão superficial em função da concentração.



**Figura 6.10.** Curva de absorbância versus concentração (mg/L) do surfactante PDMS-ester em solução aquosa ( $\lambda = 298$  nm) para determinação de CMC, a  $19,80 \pm 0,15$  °C.



### 6.1.5 Propriedades interfaciais do surfactante PDMS-ester

O valor de  $d\gamma / d(\log c)$  no intervalo de concentração da região III da Figura 6.7 foi igual a  $-11,32$  mN/m. Usando  $R = 8,31 \times 10^3$  mN.m.K<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup> e  $T = 293,2$  K, o valor de  $\Lambda_{CMC}$  foi calculado a partir das equações (3.3) e (3.4) do Capítulo 3. Na Tabela 6.5 são dadas as propriedades interfaciais do surfactante PDMS-ester.

**Tabela 6.5.** Propriedades interfaciais do surfactante PDMS-ester, a 19,80 °C.

| Propriedades interfaciais                      |   |
|--|---|
| $\gamma_o$                                     | 72,94 mN/m                                  |
| $\gamma_{CMC}$                                 | 48,9 mN/m                                   |
| $\pi_{CMC} = \gamma_o - \gamma_{CMC}$ (eq 3.2) | 24,04 mN/m                                  |
| CMC  | 1037,2 mg / L ( $7,5 \times 10^{-5}$ mol/l) |
| $\Delta G^{\circ}_{mic}$ (eq 3.5)              | -23,5 KJ/mol                                |
| $\Delta G^{\circ}_{ad}$ (eq 3.6)               | -23,5 KJ/mol                                |
| $\Lambda_{CMC}$ (eq 3.4)                       | 82 Å <sup>2</sup> / molécula                |
| $pC_{20} = -\log C_{20}$                       | 4,81  |

$\gamma_o$  e  $\gamma_{CMC}$  são as tensões interfaciais da água e da solução na concentração micelar crítica (CMC),  $\pi_{CMC}$  é a pressão na superfície na CMC,  $\Delta G^{\circ}_{mic}$  e  $\Delta G^{\circ}_{ad}$  são as energias livres de miscelização e de adsorção,  $\Lambda_{CMC}$  é a área mínima ocupada pela molécula (Å<sup>2</sup>/ molécula),  $pC_{20}$  é o negativo do logaritmo da concentração do surfactante ( $C_{20}$ ) necessária para conseguir uma diminuição da tensão superficial de 20mN/m.

O surfactante PDMS-ester possui uma área interfacial de 82 Å<sup>2</sup>/molécula.

Tipicamente uma molécula de surfactante pode ocupar uma área entre 30 a 120 Å<sup>2</sup>/molécula, como observado na literatura: 38 a 119 Å<sup>2</sup>/molécula<sup>92</sup>, 43 a 92

$\text{Å}^2/\text{molécula}^{93}$ , 57 a  $109 \text{ Å}^2/\text{molécula}$  entre 25 e  $55 \text{ }^\circ\text{C}^{94}$ . Abdel-Aziem e outros verificaram que a área interfacial aumenta com o aumento de temperatura  $^{94}$ .

A adsorção do surfactante na interfase ar/água é um processo espontâneo, já que é promovido pela diminuição da energia livre, o surfactante satisfaz totalmente a sua dupla finalidade orientando-se na superfície e afastando os grupos hidrofóbicos da água.

A eficiência do surfactante PDMS-ester foi calculada  $^{95}$  como  $pC_{20}$ , o negativo do logaritmo de  $C_{20}$  (a concentração do surfactante necessária para conseguir uma diminuição da tensão superficial de  $20\text{mN/m}$ ).

O valor de  $C_{20}$  obtido foi  $213 \text{ mg/L}$  ( $1,554 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) ( $pC_{20}=4,81$ ). Esta concentração serve como indicador da eficiência da adsorção do surfactante, já que a redução da tensão superficial da solução pelo surfactante depende da substituição de moléculas na interface solução/vapor. A eficiência é determinada predominantemente pelos grupos hidrofóbicos do surfactante enquanto que, os grupos hidrofílicos têm a capacidade de solubilizar o surfactante na solução.

A grande quantidade de grupos hidrofílicos no surfactante PDMS-ester podem ser os responsáveis por sua mais alta eficiência quando comparado com alguns surfactantes tradicionais, por exemplo, surfactantes catiônicos  $^{94}$  entre 25 a  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $pC_{20}$  entre 1,6 e 2,3) e não iônicos à base de polissacarídeos com ligações ester ( $pC_{20}$  entre 1,2 e 3,9)  $^{93}$ .

A eficiência do PDMS-ester é comparável à dos surfactantes heterogemeos contendo grupos terminais de íon amonium e carboxilatos ( $pC_{20}$  entre 4 e 7, a  $25^{\circ}C$ )<sup>96</sup>, aos surfactantes gêmeos à base de polissacarídeos com ligações polipeptídias ( $pC_{20}$  entre 5 e 8)<sup>92</sup> e surfactantes anfifílicos contendo grupos NO e COOH ( $pC_{20}$  entre 4,9 e 6 a  $25^{\circ}C$ )<sup>97</sup>. Segundo Abdel-Aziem e outros, a eficiência ( $pC_{20}$ ) dos surfactantes catiônicos decresce com o aumento da temperatura.

## 6.2 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO E DO DEPÓSITO PARAFÍNICO

### 6.2.1 Distribuição de parafinas por número de átomos de carbono

Na Figura 6.11 são dados os cromatogramas de padrões, do petróleo e do depósito. As quantidades relativas de cada parafina no petróleo e no depósito são dadas na Figura 6.12. Foi feita uma normalização das parafinas em função do número de átomos de carbono considerando que a parafina em maior proporção em fração de massa na amostra toma o valor de 100 unidades.

Para a amostra de petróleo, pode-se observar que o número de átomos de carbono nas parafinas varia entre 14 e 43, com teores maiores de parafinas em  $C_{18}$ ,  $C_{19}$ ,  $C_{23}$ . Na amostra de depósito parafínico, o número de átomos de carbono nas parafinas varia entre 14 e 53, com teores maiores das parafinas  $C_{29}$ ,  $C_{31}$ ,  $C_{37}$ , evidenciando que o depósito é mais rico em frações de maior massa molar do que o petróleo, como esperado.

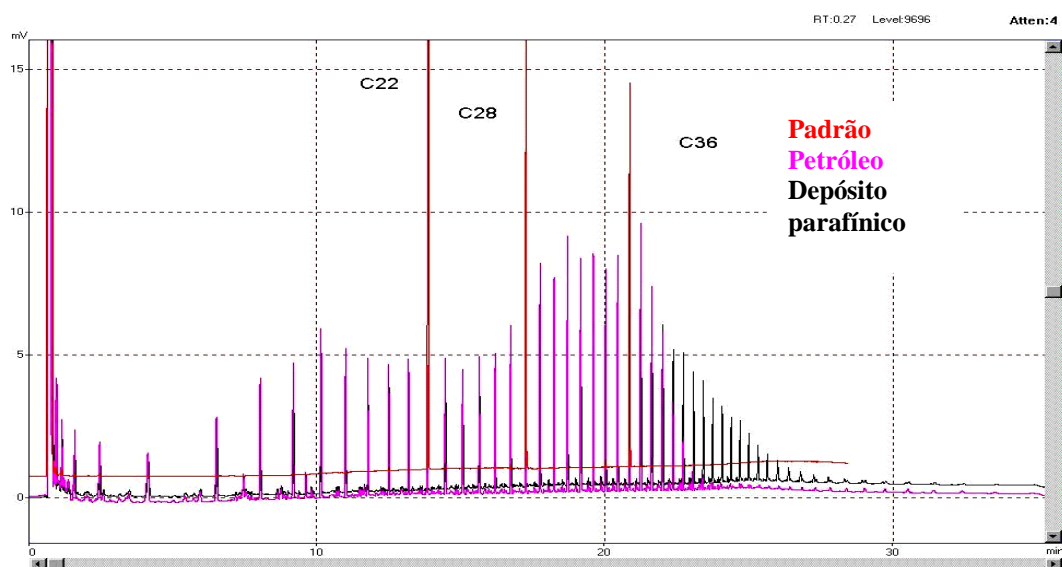


Figura 6.11. Cromatograma de padrões (vermelho), do petróleo (rosa) e do depósito (preto).

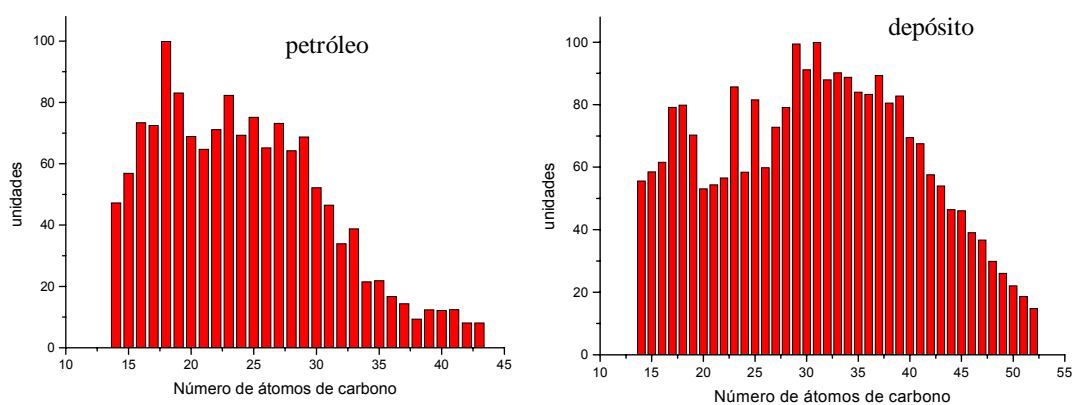
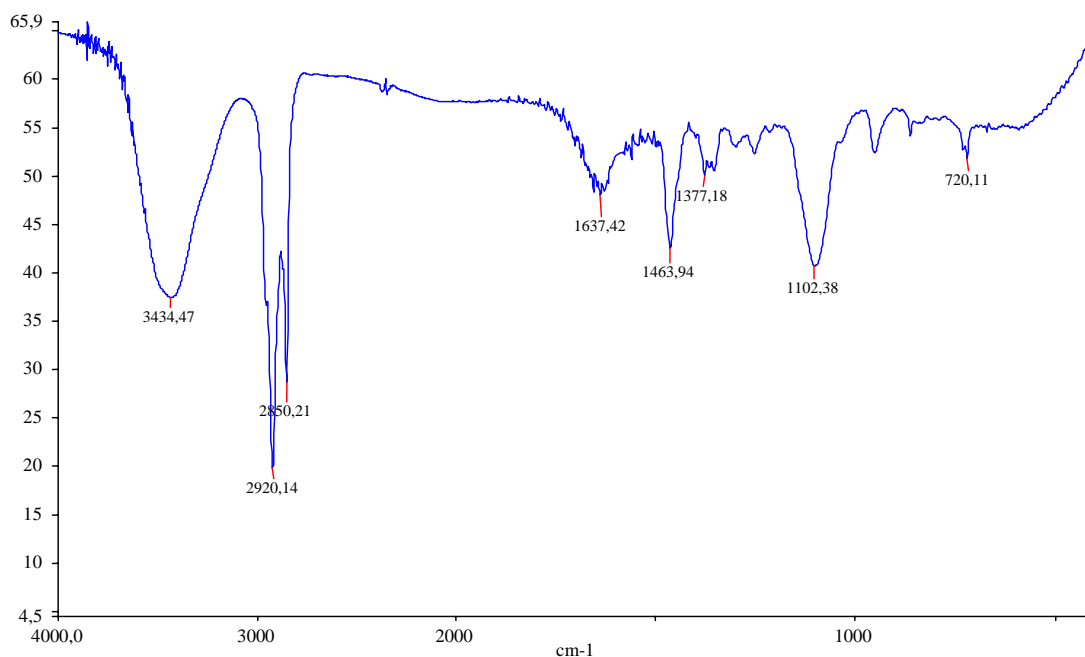


Figura 6.12 Distribuição por número de átomos de carbono das parafinas contidas no petróleo e no depósito parafínico.

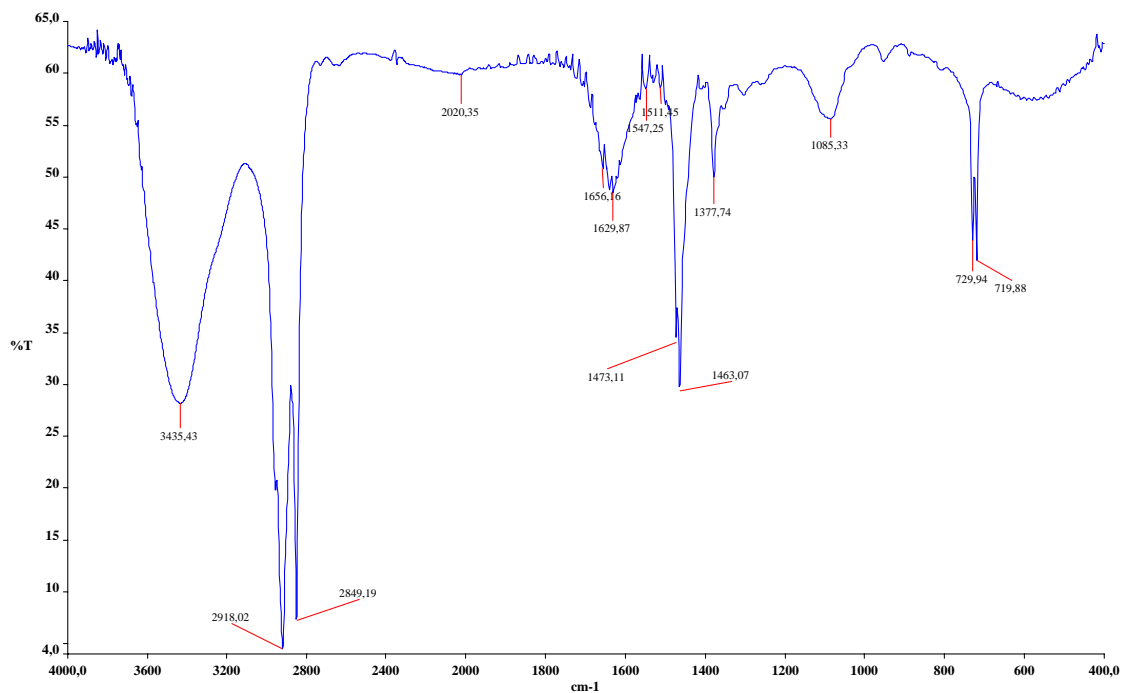
### 6.2.2 Análise por FTIR

Nos espectros de absorção no infravermelho mostrados nas Figuras 6.13 e 6.14 evidenciam-se as bandas características dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ , entre 2800 e 3000  $\text{cm}^{-1}$ , a 1463, 1377 e 720  $\text{cm}^{-1}$ , dos hidrocarbonetos contidos no petróleo e no depósito. As frequências destes grupos estão resumidas na Tabela 6.6.

A banda que aparece a 720  $\text{cm}^{-1}$  está associada à existência de grupos metilenos de cadeia longa (LCM)<sup>88</sup>, quando na cadeia hidrocarbônica existem mais de quatro grupos  $\text{CH}_2$  ligados. Nos espectros também se observa uma banda larga entre 3500 e 3100  $\text{cm}^{-1}$ , esta banda é característica do grupo hidroxila não associado, que evidentemente se deve à presença de uma grande quantidade de água presente no petróleo.



**Figura 6.13.** Espectro de FTIR do petróleo do recôncavo baiano



**Figura 6.14.** Espectro de FTIR do depósito parafínico

**Tabela 6.6.** Número de onda e atribuição das bandas de absorção no infravermelho da amostra de petróleo e do depósito parafínico.

| $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) | DESCRIÇÃO                                     |
|----------------------------|---|
| 2920 /2918                 | Estiramento C-H assimétrico                   |
| 2850 /2845                 | Estiramento C-H simétrico                     |
| 1637 /1619                 | Deformação angular C-H assimétrica            |
| 1464                       | Deformação angular C-H                        |
| 1377                       | Deformação angular C-H simétrica              |
| 1102 /1085                 | Deformação angular C-H                        |
| 720                        | Vibrações C-C de $-(\text{CH}_2)_n$ , $n > 4$ |

No espectro de infravermelho do depósito parafínico, pode-se observar que a absorção a  $720 \text{ cm}^{-1}$  (grupos  $-(\text{CH}_2)_{n>4}$ ) quando comparada à absorção a

1377  $\text{cm}^{-1}$  (grupos  $\text{CH}_3$ ) é maior do que no petróleo evidenciando a presença de maior quantidade de parafinas lineares de mais alta massa molar no depósito, conforme observado por cromatografia gasosa.

### 6.2.3 Análise térmica por DSC

As curvas obtidas por DSC para as amostras de petróleo e de depósito são dadas nas Figuras 6.15 e 6.16, respectivamente. Os picos de fusão do petróleo são observados a 37 e 50 °C. O depósito parafínico apresenta dois picos de fusão, com máximos em 72,53 e 105 °C, evidenciando a predominância de parafinas de cadeias longas nas amostras analisadas.

### 6.2.4 Ponto de fluidez

O ponto de fluidez do petróleo foi de 27°C (25°C + 2°C) (Tabela 6.7). Este ponto de fluidez está de acordo com o limite inferior da faixa de fusão encontrada pela curva de DCS indicando que todas as parafinas estão precipitadas causando dificuldade no escoamento abaixo desta temperatura.

**Tabela 6.7.** Dados da determinação do ponto de fluidez do petróleo.

| TEMPERATURA °C | OBSERVAÇÕES                          |
|----------------|--------------------------------------|
| 73 - 58        | Líquido                              |
| 53 - 43        | Fluido um pouco viscoso              |
| 38             | Fluido mais viscoso                  |
| 33-27          | Fluido com resistência ao escoamento |
| 25             | Não esco                             |

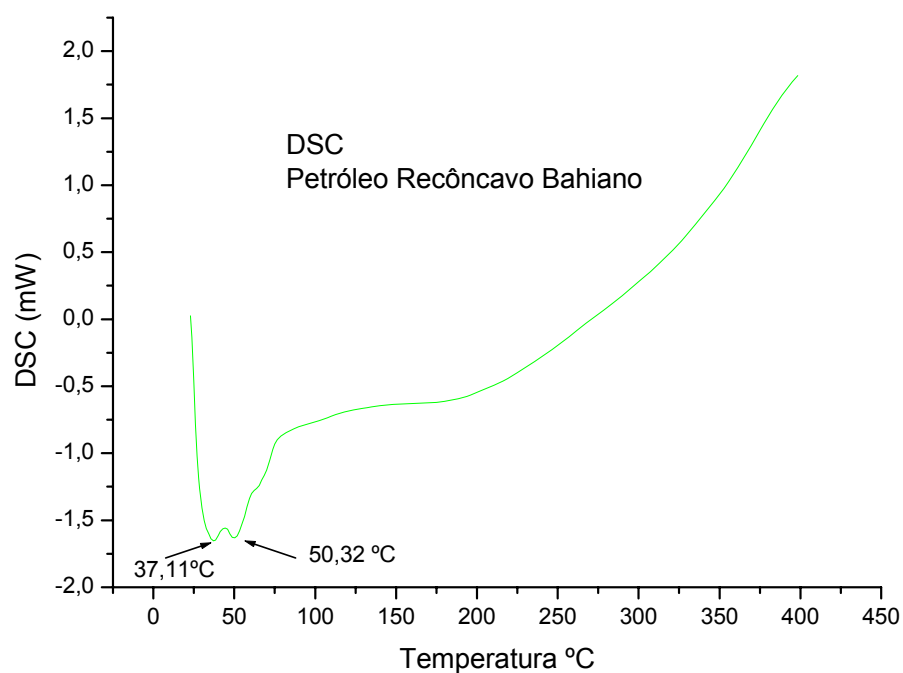


Figura 6.15. Curva de análise de DSC do petróleo do recôncavo baiano

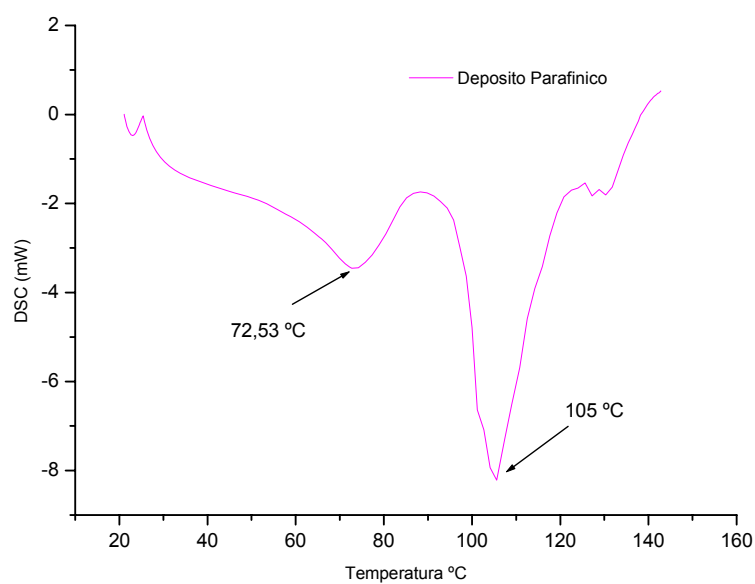
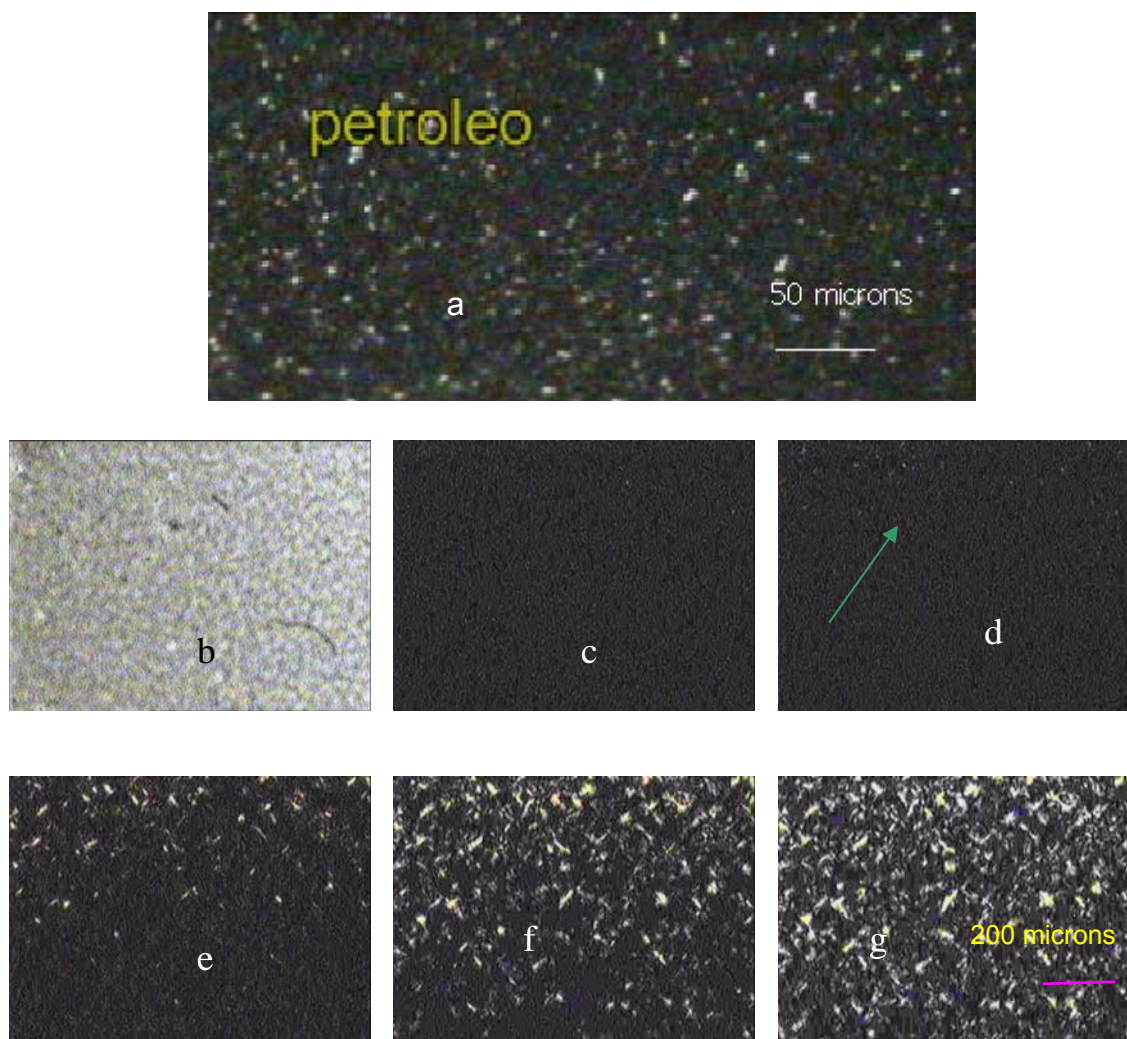


Figura 6.16. Curva de análise de DSC do depósito parafinico



### 6.2.5 Morfologia

Os resultados da análise por microscopia ótica do petróleo e do depósito são dados na Figura 6.17. As fotografias do depósito estão em ordem decrescente de temperatura, iniciando na fusão do depósito parafinico, temperatura em torno de  $70^{\circ}\text{C}$  (b), em (c), início do resfriamento, em (d) e (e), o início da formação dos cristais, em (f) e (g), a cristalização e observação da forma dos cristais de parafina, à temperatura ambiente. A fotografia do petróleo também foi obtida por resfriamento até a temperatura ambiente. Os cristais do depósito têm a forma de agulha e foram bem maiores do que aqueles do petróleo.



**Figura 6.17.** Morfologia dos cristais do (a) petróleo ( $25^{\circ}\text{C}$ ) e do depósito parafinico (b a g) sob resfriamento de  $79$  até  $25^{\circ}\text{C}$ . Fotos c a g com polarizador e analisador cruzados.

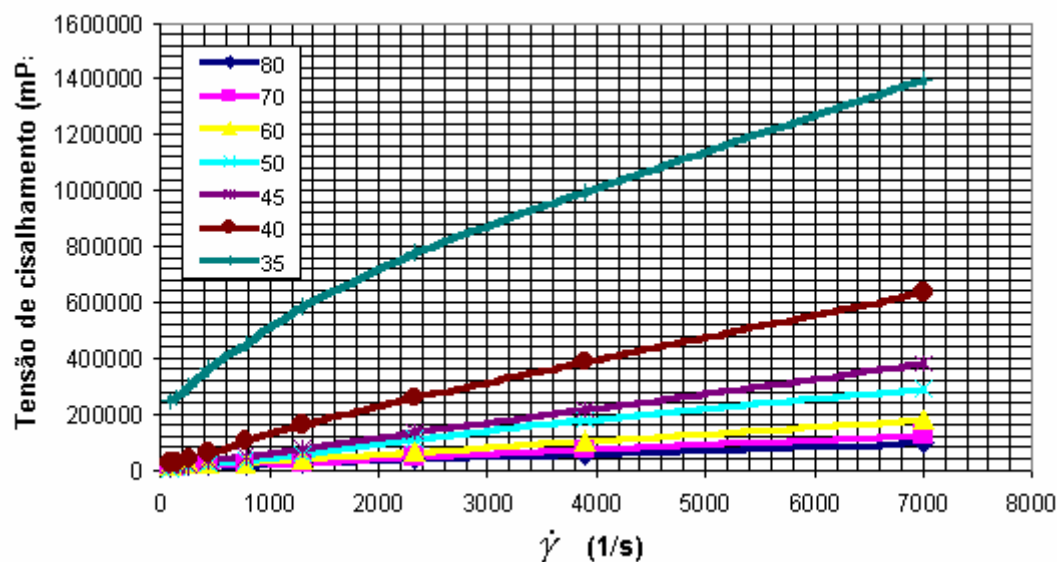
### **6.2.6 Comportamento reológico do petróleo e determinação de TIAC**

O comportamento reológico do petróleo depende intensamente da natureza e da quantidade dos diversos componentes presentes. Óleos parafínicos com uma alta concentração de resinas e asfaltenos tem sido descritos freqüentemente como fluidos de Ostwald (lei da potência), mas petróleos parafínicos seguem o modelo de Bingham <sup>98</sup>.

Na representação gráfica dos dados experimentais da tensão cisalhante em função da taxa de cisalhamento para cada uma das temperaturas estudadas (80-35°C) mostrada na Figura 6.18 pode-se observar que o petróleo do Recôncavo Baiano apresenta um comportamento reológico não-newtoniano na faixa de taxa de cisalhamento investigada, a viscosidade depende da taxa de cisalhamento. A seleção de um modelo reológico foi feita considerando a presença de uma tensão limite de escoamento ( $\sigma_0$ ), a existência deste parâmetro permite escolher entre três modelos possíveis Bingham, Herchel-Bulkley e Casson.

Na Tabela 6.8 são dados os parâmetros de cada modelo com o valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ). A partir destes dados concluiu-se que o melhor modelo para descrever o comportamento do petróleo na faixa de temperatura entre 80-40°C é o modelo de Bingham, abaixo desta temperatura, o petróleo se comporta como um fluido de Herchell-Bulckley (H-B). Na literatura há registros de que o petróleo é um fluido Binghamiano <sup>9</sup>. A diferença entre nosso resultado e o da literatura se deve à faixa de taxa de cisalhamento investigada, que é muito maior neste experimento. O modelo de H-B descreve bem o comportamento Binghamiano

a baixas taxas e o desvio deste comportamento a taxas mais altas. Outro fator que deve ter influência é a provável diferença de composição entre as amostras de



petróleo.

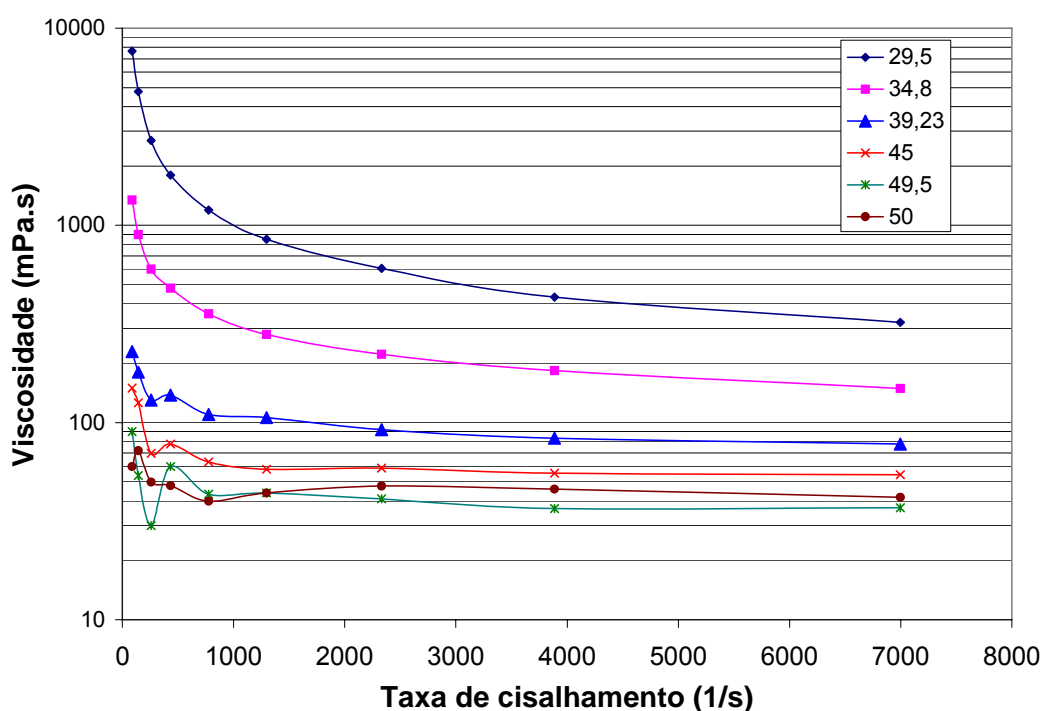
**Figura 6.18.** Tensão de cisalhamento versus taxa de cisalhamento ( $\dot{\gamma}$ ) do petróleo do Recôncavo Baiano nas temperaturas indicadas ( $^{\circ}\text{C}$ ).

**Tabela 6.8.** Parâmetros dos modelos de Bingham, Herschel-Bulkley e Casson em função da temperatura e para taxas de cisalhamento entre 80 a 7000  $\text{s}^{-1}$

| Temperatura<br>( $^{\circ}\text{C}$ ) | Bingham    |             |        | Herschel-Bulkley |       |        | Casson            |             |        |
|---------------------------------------|------------|-------------|--------|------------------|-------|--------|-------------------|-------------|--------|
|                                       | $\mu_p$ () | $\tau_L$ () | $R^2$  | $K$ ()           | $n$   | $R^2$  | $\mu_{\infty}$ () | $\tau_0$ () | $R^2$  |
| 80                                    | 12,3       | 8628,9      | 0,9899 | 33,2             | 0,882 | 0,8694 | 762,1             | 0,51        | 0,8914 |
| 70                                    | 16,8       | 6479,5      | 0,9962 | 12,8             | 1,036 | 0,9695 | 345,2             | 0,64        | 0,9561 |
| 60                                    | 23,3       | 13603       | 0,9950 | 98,1             | 0,806 | 0,9330 | 1185,3            | 0,53        | 0,9135 |
| 50                                    | 42,4       | 3638,3      | 0,9963 | 32,0             | 1,038 | 0,9895 | 89,4              | 0,91        | 0,9918 |
| 45                                    | 53,2       | 8463,7      | 0,9996 | 63,0             | 0,978 | 0,9895 | 313,3             | 0,78        | 0,9782 |
| 40                                    | 89,2       | 27953       | 0,9943 | 133,4            | 0,963 | 0,9900 | 593,3             | 0,78        | 0,9869 |
| 35                                    | 167,7      | 294905      | 0,9748 | 854,8            | 0,831 | 0,9937 | 33637             | 0,41        | 0,9745 |

Bingham:  $\mu_p$  = viscosidade plástica;  $\tau_L$  = limite de escoamento. Herschell-Bulkley:  $K$ = índice de consistência;  $n$ = índice de fluxo;  $\tau_0$  = limite de escoamento real. Casson:  $\mu_\infty$  = viscosidade limite;  $\tau_0$  = limite de escoamento,  $R^2$  = coeficiente de correlação.

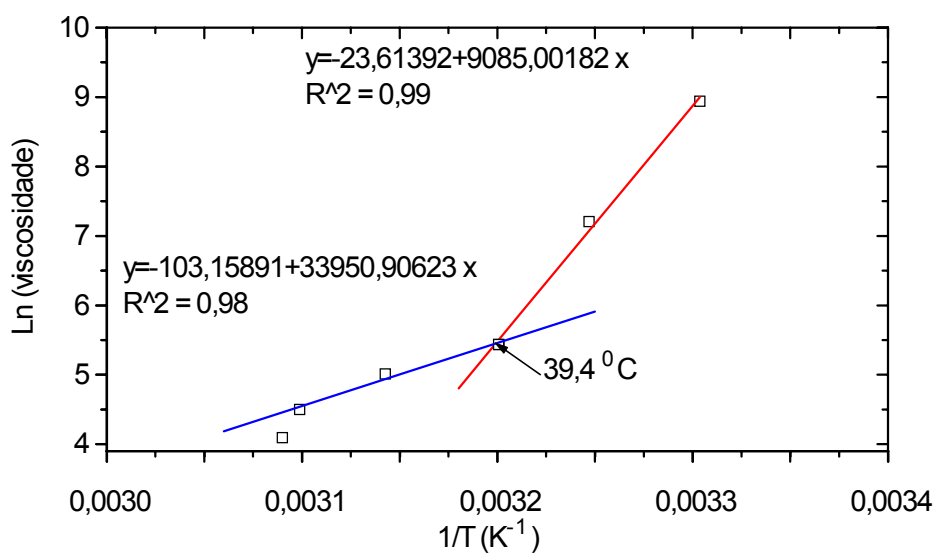
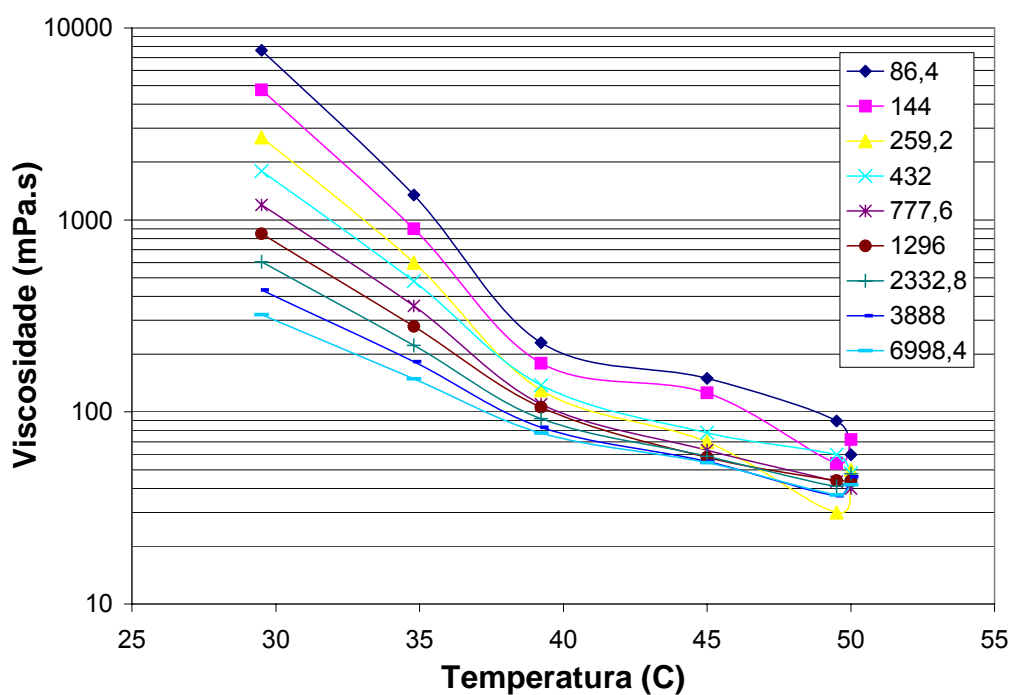
Nas Figuras 6.19 e 6.20 são dadas as curvas de viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento e em função da temperatura, respectivamente. Nestes gráficos, observa-se que a viscosidade aparente diminui quando se aumenta a taxa de cisalhamento, contudo as diferenças entre elas quando a temperatura varia são mais pronunciadas abaixo da TIAC (39,4 °C) (Figura 6.20) evidenciando-se que as parafinas estão precipitadas.



**Figura 6.19.** Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para a amostra de petróleo nas temperaturas (°C) indicadas.

A TIAC do petróleo foi determinada a partir das curvas do logaritmo neperiano da viscosidade em função do inverso da temperatura para as taxas de cisalhamento de 86,4 s<sup>-1</sup> e 144 s<sup>-1</sup> (não mostrado). A TIAC é determinada pela

interseção das duas curvas do gráfico ou de forma aproximada pela mudança brusca nas propriedades reológicas (viscosidade) dos petróleos com o decréscimo da temperatura devido à cristalização de parafinas<sup>99</sup>. Nas taxas superiores à  $432 \text{ s}^{-1}$ , as mudanças de inclinação são menos acentuadas e não devem ser usadas para a determinação da TIAC.



**Figura 6.20.** Viscosidade aparente do petróleo em função da temperatura nas diversas taxas de cisalhamento e determinação de TIAC para a taxa de  $86,4 \text{ s}^{-1}$ .

### **6.3.CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA DAS EMULSÕES**

#### **6.3.1 Estabilidade das emulsões**

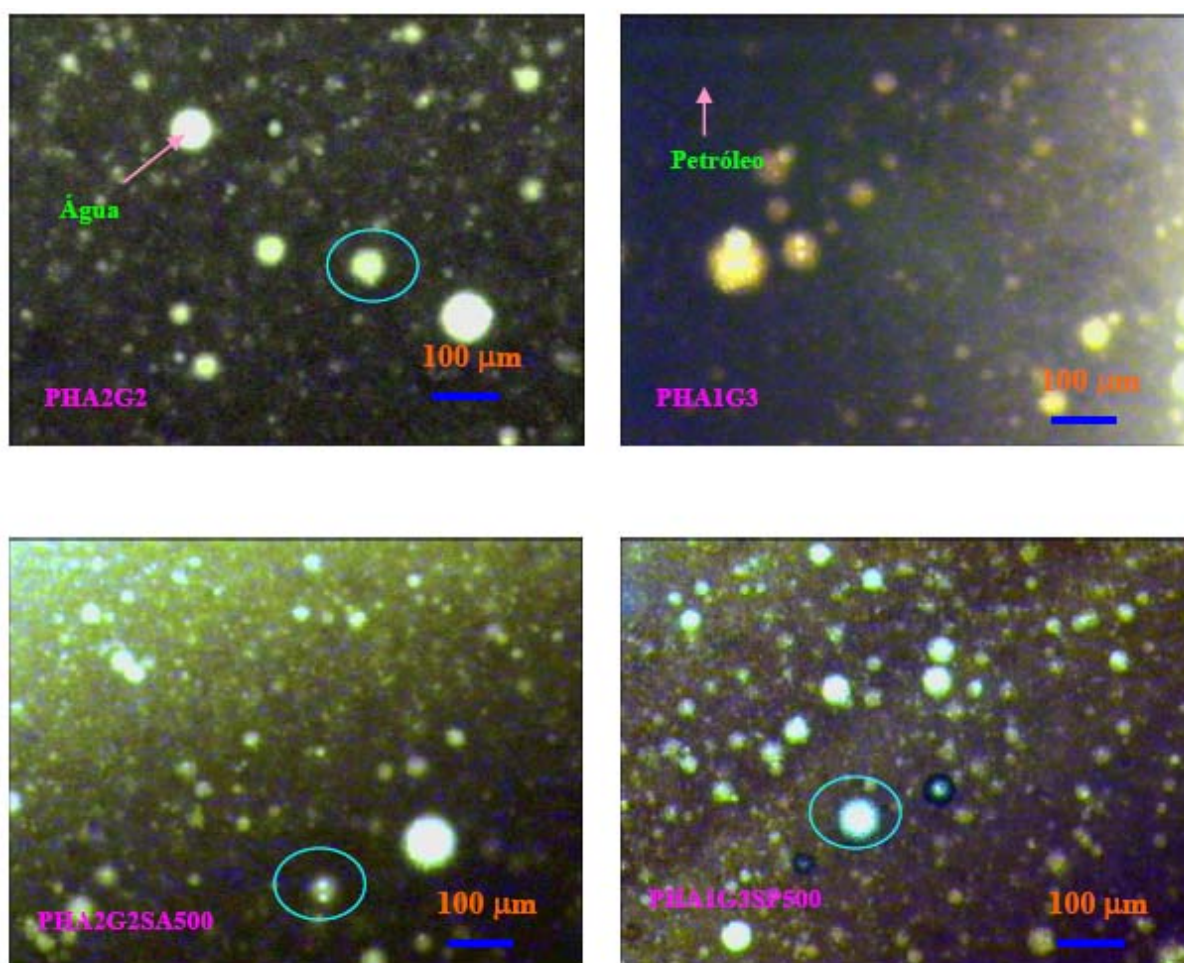
Nos sistemas contendo petróleo/heptano/diluyente/água sem e com surfactantes não se observou separação de fase durante o tempo especificado no experimento nem após um ano de preparo, logo, estas emulsões são estáveis na temperatura ambiente. Nos sistemas PE2A4, PS2A4 e PH2A4 ocorreu a separação de fase à temperatura ambiente e à  $50^{\circ}\text{C}$ .

#### **6.3.2 Morfologia das emulsões**

O tamanho das gotas de água na emulsão foi observado por microscopia ótica, as gotas da fase água possuem forma esférica e foram imóveis quando observadas no microscópio. Também se notou a presença de bolhas de ar que não apresentavam forma definida e se movimentavam. Foi observado na emulsão PHA2E2 que algumas gotas da fase água emulsionadas no óleo continha óleo emulsionado dentro delas como é mostrado na Figura 6.21 a e b. Estas emulsões são denominadas de emulsões água em óleo em água A/O/A.<sup>7</sup>

Na emulsão PHA2E2SA1000, observa-se que a fase dispersa é constituída de óleo e água contendo numerosas gotículas de água dentro do óleo. Estas emulsões foram as que apresentaram tamanho de gotas muito maior do que as demais. Excetuando-se estas emulsões, aparentemente por observação visual,

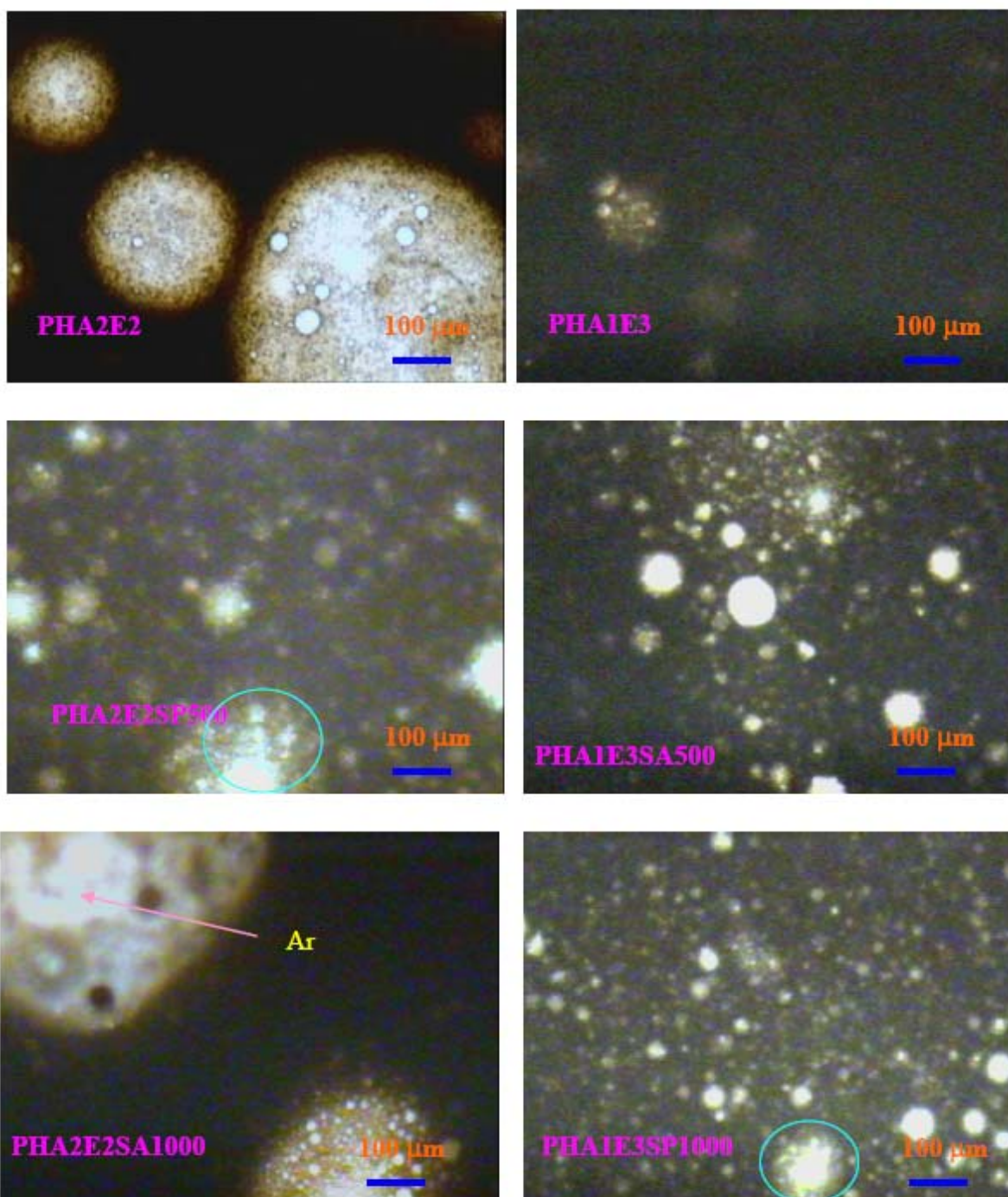
as que apresentaram maior tamanho médio das gotas em ordem decrescente foram:  
 PHA1E3 > PHA2G2 = PHA1E3SA500 = PHE2A2SP500 > PHA1G3 =  
 PHA1G3SP500 > PHA1E3SP1000. = PHA2G2SA500.



**Figura 6.21a.** Micrografias das emulsões com petróleo/água/glicerol sem e com surfactante. PHA2G2, PHA1G3, PHA2G2SA500., PHA1G3SP500..

Em todas as amostras existem diferentes tamanhos de gotas da fase aquosa que variam entre 5 e 60 micrometros (exceto PHA2E2 e PHA2E2SA1000). Este intervalo de tamanho de gotas classifica estas emulsões como microemulsões<sup>84</sup>. A adição do surfactante reduziu o tamanho das gotas

evidenciando a sua ação. As gotas pequenas produzem alta estabilidade, como foi observado. No caso das gotas maiores, estas tendem a sedimentar rapidamente provocando a separação da água e a instabilidade da emulsão. Contudo, isto não foi observado com PHA2E2 e PHA2E2SA1000.





**Figura 6.21b.** Micrografias das emulsões com petróleo/água/etilenglicol sem e com surfactante.

**6.3.3 Propriedades reológicas: Dependência da viscosidade aparente com a taxa de cisalhamento e composição das emulsões a diferentes temperaturas.**

**6.3.3.1 Emulsões petróleo 40% - diluente-20%, água 40%.**

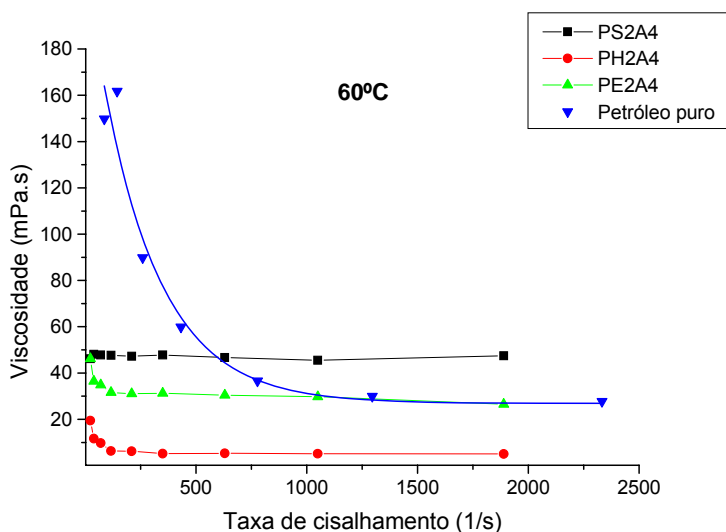
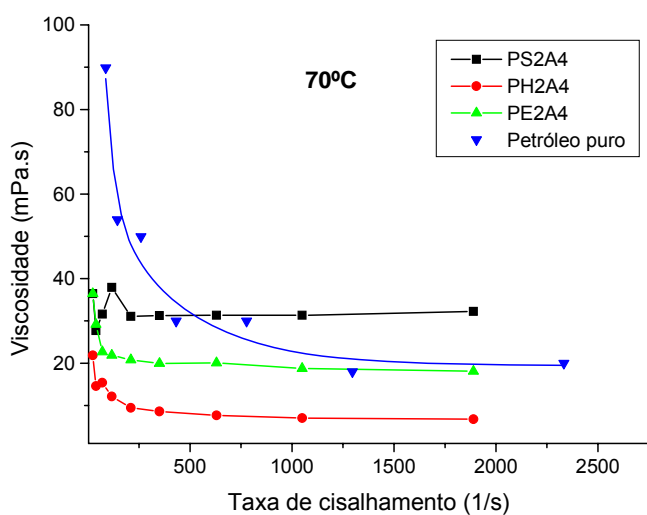
O comportamento da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para os sistemas petróleo 40%, diluente, água é dado nas Figuras 6.22 e 6.23. Os diluentes foram heptano (H), etileno glicol (E) e silicone (S). Nestes gráficos pode-se observar que nas temperaturas de 70 e 60°C, a viscosidade do petróleo é sempre maior do que a viscosidade das emulsões nas taxas de cisalhamento inferiores a 600 s<sup>-1</sup>. Nas taxas de cisalhamento mais altas, a viscosidade do petróleo é muito próxima à viscosidade da emulsão PE2A4 e inferior à da emulsão PS2A4.

A 50 e 40° C, a viscosidade da emulsão PS2A4 é maior do que a viscosidade do petróleo em todo o intervalo de taxas. Este comportamento se deve à separação de fase que foi observada nestas temperaturas devido à imisibilidade entre a água e o silicone. A viscosidade da emulsão PE2A4 é menor (a 50 ° C, em todas as taxas) ou igual (a 40° C, em taxas maiores do que 100 s<sup>-1</sup>) à do petróleo.

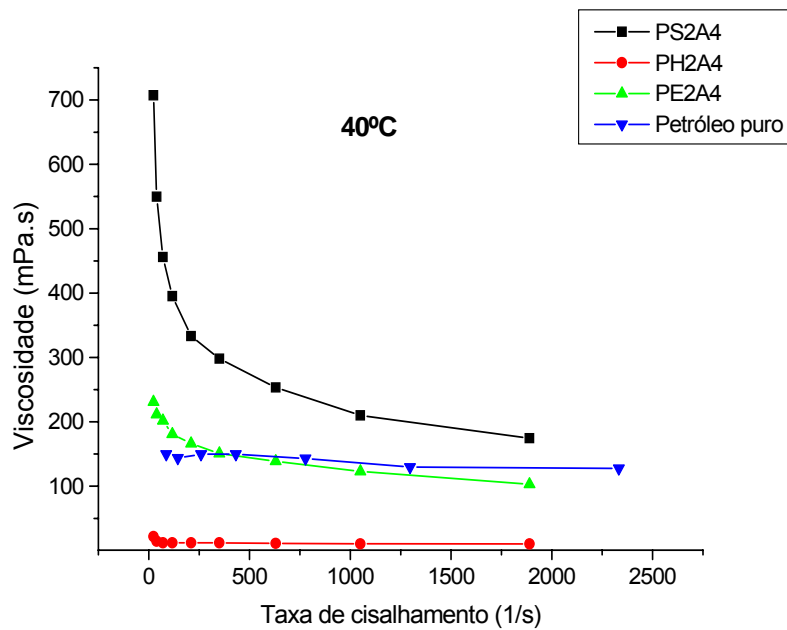
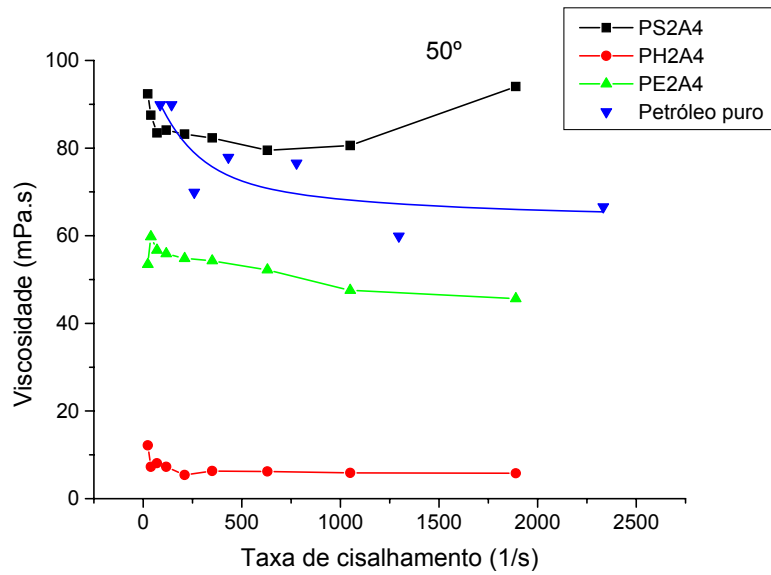
Na temperatura de 30°C não foi possível medir, com o sistema de medida utilizado, a viscosidade das emulsões PE2A4, PS2A4 e do petróleo puro devido ao

fato das parafinas já estarem precipitadas, o que causa elevação da viscosidade da ordem de 100 vezes.

A emulsão PH2A4 apresentou os menores valores da viscosidade em todas as taxas e temperaturas. Isto se deve ao fato do heptano ser um bom solvente para o petróleo e para as parafinas contrabalançando o efeito que a água tem de aumentar a viscosidade do petróleo e diminuindo a temperatura de precipitação das parafinas de maior massa molar.



**Figura 6.22.** Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões PH2A4, PE2A4, PS2A4 e petróleo puro nas temperaturas de 70, 60°C. Água (A), petróleo (P), heptano (H), etileno glicol (E) e silicone (S). Proporção diluente /água 20/40.



**Figura 6.23.** Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões PH2A4, PE2A4, PS2A4 e petróleo puro nas temperaturas de 50 e 40°C. Água (A), petróleo (P), heptano (H), etileno glicol (E) e silicone (S). Proporção diluente /água 20/40.

Destes resultados pode-se concluir que as emulsões apresentam menor taxa de variação da viscosidade com a taxa de cisalhamento, entre 50 a 70 °C, do que o petróleo. As viscosidades são menores do que as do petróleo, exceto no caso do silicone (40 a 50 °C), contudo ainda são muito altas a 30 °C. Em vista destes resultados optou-se por investigar uma mistura de diluentes contendo heptano.

#### 6.3.3.2 *Emulsões petróleo 44% - heptano 16% – diluente – água*

Nestas emulsões, a concentração de petróleo e de heptano foi mantida constante em 60% e a concentração de diluente e de água variaram nas proporções 10/30 e 20/20. Os diluentes foram (E) etilenoglicol e (G) glicerol.

O comportamento da viscosidade com a taxa de cisalhamento para as emulsões é mostrado na Figura 6.24. A 30, 40 e 50 °C, a viscosidade das emulsões com glicerol aumenta com o aumento do teor de glicerol. A viscosidade das emulsões com etilenoglicol aumenta como aumento do teor de etilenoglicol a 30 °C, diminui como o aumento de etilenoglicol a 40 °C e são aproximadamente iguais entre si a 50 °C.

A comparação entre as viscosidades das emulsões com aquelas do petróleo é dada na Tabela 6.9. Os valores são para a taxa de  $86,4 \text{ s}^{-1}$ . No caso das emulsões eles foram obtidos por interpolação.

**Tabela 6.9.** Viscosidade aparente [mPa.s] das emulsões e do petróleo, a  $84,6 \text{ s}^{-1}$  em função da temperatura.

| T (°C) | PHA2E2 | PHA1E3 | PHA2G2 | PHA1G3 | petróleo |
|--------|--------|--------|--------|--------|----------|
| 50     | 86     | 91     | 65     | 95     | 80       |
| 40     | 185    | 117    | 140    | 188    | 250      |
| 30     | 600    | 1064   | 371    | 672    | 7500     |

Água (A), petróleo (P), heptano (H), etileno glicol (E) e glicerol (G). água/diluyente = 10/30, 20/20.

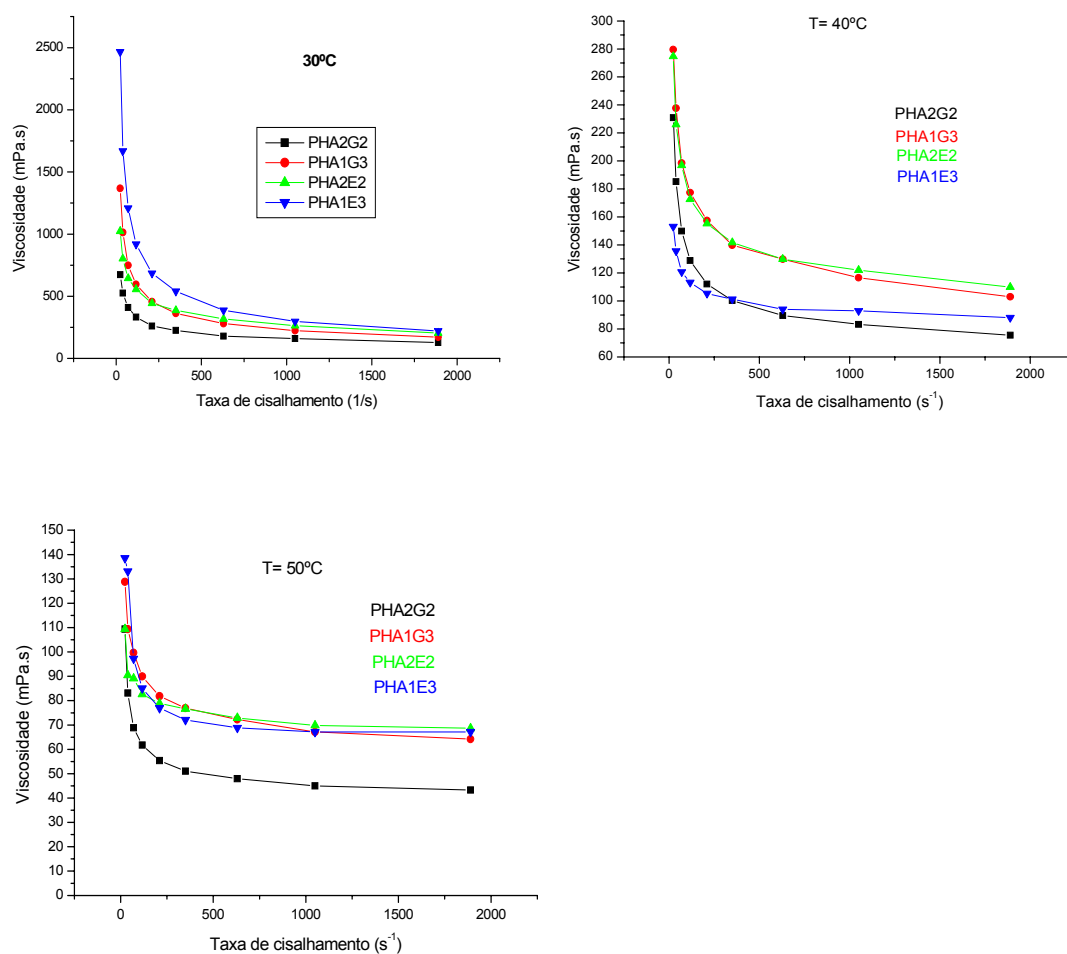
Pode-se observar que:

1- A emulsão PHA2G2 tem a menor viscosidade entre todas as emulsões nas temperaturas de 30 e 50°C. A 30°C, a viscosidade é 20 vezes menor do que a do petróleo.

2- Todas as emulsões apresentaram valores de viscosidade inferiores à do petróleo a 30 e 40°C e muito próximas entre si e com o petróleo à 50°C.

3- A viscosidade das emulsões PHA1G3 e PHA2E2 são muito próximas entre si, nas três temperaturas.

As observações feitas nesta taxa de cisalhamento também foram verificadas em todo o intervalo de taxas medida (Figura 6.24)



**Figura 6.24.** Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões PHA1E3, PHA2E2, PHA1G3, PHA2G2 nas temperaturas de 30, 40 e 50°C.. Água (A), petróleo (P), heptano (H), etileno glicol (E) e glicerol (G). água/diluyente = 10/30, 20/20.

### 6.3.3.3 Emulsões petróleo 44%- heptano 16% – glicerol – água – com surfactante

Na Figura 6.25 são dados os gráficos da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para as emulsões com e sem surfactante nas temperaturas de 30, 40 e 50°C.

**Para o sistema PHA2G2:** As viscosidades das emulsões com surfactantes são superiores ou iguais às da emulsão PHA2G2, em todas as temperaturas e taxas (Tabela 6.9A). Assim, estes surfactantes não atuaram da forma desejada que foi diminuir a viscosidade da emulsão PHA2G2.

**Tabela 6.9A.** Viscosidade aparente [mPa.s] das emulsões PHA2G2 e PHA1G3 com surfactantes, a  $84,6 \text{ s}^{-1}$  em função da temperatura.

| T<br>(°C) | PHA2G2 | PHA2G2<br>SA500 | PHA2G2<br>SP1000 | PHA1G3 | PHA1G3<br>SP500 | PHA1G3<br>SA1000 | petróleo |
|-----------|--------|-----------------|------------------|--------|-----------------|------------------|----------|
| 50        | 65     | 80              | 68               | 95     | 80              | 76               | 80       |
| 40        | 140    | 175             | 143              | 188    | 131             | 176              | 250      |
| 30        | 371    | 410             | 558              | 672    | 302             | 388              | 7500     |

Água (A), petróleo (P), heptano (H), etileno glicol (E) e glicerol (G). água/diluyente = 10/30, 20/20.

**Para o sistema PHA1G3:** Na emulsão PHA1G3, a  $30^\circ\text{C}$ , observou-se decréscimo na viscosidade da ordem de 45% com a adição de SA1000 e de 62% com a adição de SP500 a  $23 \text{ s}^{-1}$ . A  $84,6 \text{ s}^{-1}$ , também observa-se decréscimo na viscosidade em todas as temperaturas com relação ao PHA1G3, evidenciando que estes surfactantes atuam também em temperaturas inferiores à TIAC. Apenas a emulsão PHA1G3SP500 (302 mPa.s) a 30 e 40 apresentou viscosidade menor do que PHA2G2 (371 mPa.s), ou seja, aumentando-se o teor de glicerol aumenta-se a viscosidade da emulsão, contudo, esta pode ser reduzida pela adição do surfactante.

**6.3.3.4. Emulsões petróleo 44%- heptano 16% – etilenoglicol – água – com surfactante**

Os gráficos da viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões com e sem surfactante nas temperaturas de 30, 40 e 50 °C são dados na Figura 6.26.

**Sistema PHA2E2** A 30 °C, a adição de SA1000 e SP500 causou decréscimo na viscosidade da ordem de 63% para o SA e de 30% para o SP a  $23 \text{ s}^{-1}$ . A emulsão PHA2E2SA1000 teve menor viscosidade (377 mPa.s) do que PHA1G3SP500 (523 mPa.s). que foi a emulsão com glicerol de menor viscosidade. Na Tabela 6.9 B e Figura 6.26). pode-se observar que a  $84,6 \text{ s}^{-1}$ , todas as emulsões têm viscosidade inferiores à do PHA2E2, em todas as temperaturas. O melhor desempenho foi da emulsão com SA1000.

**Tabela 6.9 B.** Viscosidade aparente [mPa.s] das emulsões PHA2E2 e PHA1E3 com surfactantes, a  $84,6 \text{ s}^{-1}$  em função da temperatura.

| T (°C) | PHA2E2 | PHA2E2 SP500 | PHA2E2 SA1000 | PHA1E3 | PHA1E3 SA500 | PHA1E3 SP1000 | petróleo |
|--------|--------|--------------|---------------|--------|--------------|---------------|----------|
| 50     | 86     | 64           | 72            | 91     | 57           | 84            | 80       |
| 40     | 185    | 134          | 74            | 117    | 108          | 92            | 250      |
| 30     | 600    | 410          | 299           | 1064   | 294          | 260           | 7500     |

Água (A), petróleo (P), heptano (H), etileno glicol (E) e glicerol (G). água/diluyente = 10/30, 20/20.

**Sistema PHA1E3:** A viscosidade da emulsão PHA1E3 é drasticamente reduzida, a 30 °C, com a adição dos surfactantes, da ordem de 80 % para o SA500 (498 mPa.s) e 87% para o SP1000 (328 mPa.s), a  $23 \text{ s}^{-1}$  (Figura 6.26). Portanto, a



emulsão PHA1E3SP1000 foi a que apresentou maior decréscimo na viscosidade, 30 °C e 23 e 84,6 s<sup>-1</sup>. Com relação à viscosidade do petróleo puro (aproximadamente 8000 mPa.s, Figura 6.19), a viscosidade do PHA1E3SP1000 representa uma redução da ordem de 96%. Nas temperaturas mais altas também se observa valores de viscosidade menores do que as da emulsão sem o surfactante. O mesmo comportamento foi observado a 84,6 s<sup>-1</sup> (Tabela 6.9B)

Dos resultados obtidos pode-se concluir que:

i) No caso da emulsão com etilenglicol, a 20%, o melhor surfactante foi o PDMS-HC (SA) a 1000 ppm (emulsão PHA2E2SA1000). A 30%, ambos foram efetivos, sendo o PDMS-ester (SP) a 1000 ppm melhor.

ii) No caso da emulsão com glicerol, a 30%, o melhor surfactante foi o PDMS-ester (SP) a 500 ppm (PHA1G3SP500). A 20%, ambos não foram efetivos.

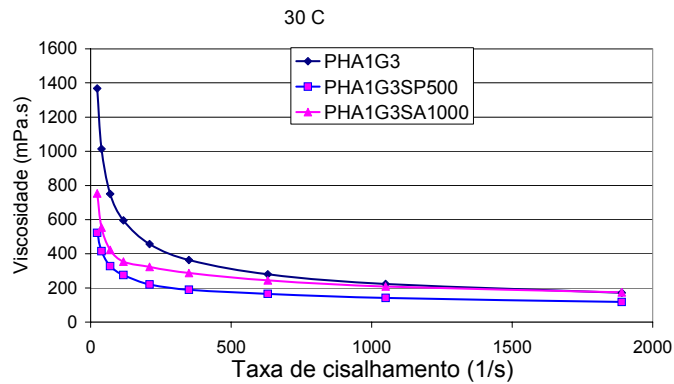
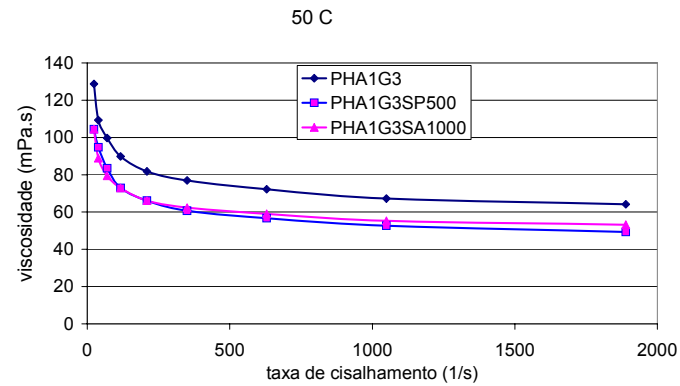
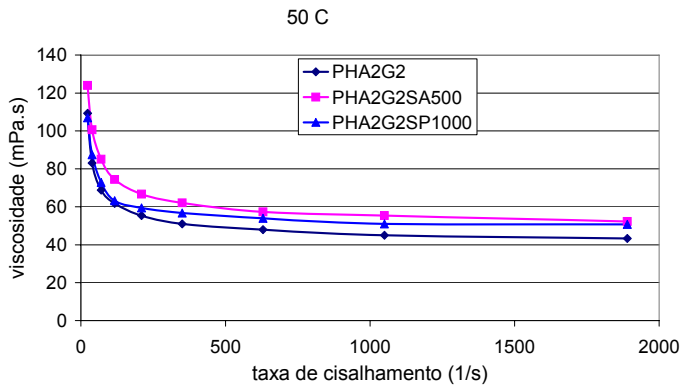
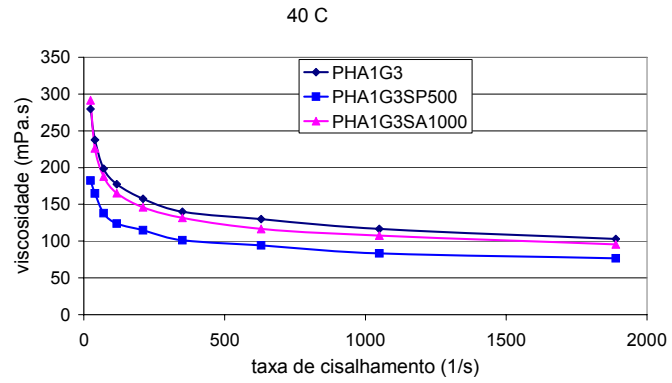
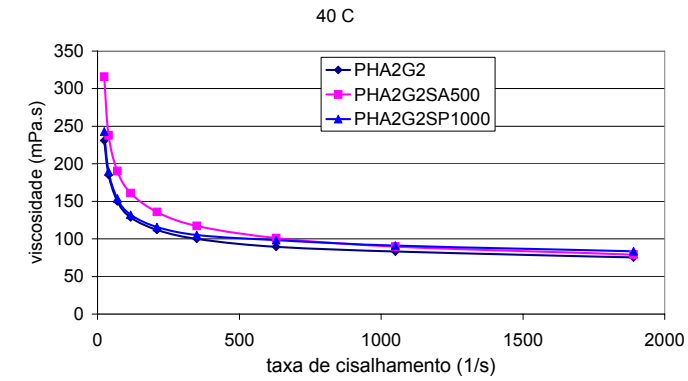
iii) A 30°C, todas as emulsões com glicerol apresentaram valores de viscosidade maiores do que as emulsões com etilenglicol, excetuando-se a emulsão PHA2E2SP500.

iv) Todas as emulsões com etilenglicol e surfactantes (SA e SP) apresentaram viscosidades inferiores às da emulsão sem surfactante. Contudo, não se observou relação entre este comportamento e a variação no tamanho das gotículas da fases dispersa.

v) Na emulsão com glicerol (PHA1G3) com surfakctante, a viscosidade diminuiu com relação a viscosidade da emulsão sem surfactante, mas não se observou variação no tamanho das gotículas da fases dispersa.

Estudos desenvolvidos por Oldroyd <sup>100</sup> revelaram que a viscosidade de uma emulsão aumenta com a diminuição do tamanho das gotas presentes na fase dispersa, sendo este comportamento mais pronunciado quando a fração volumétrica da fase dispersa é superior a 20%.

vi) Os valores de decréscimo máximo de viscosidade obtido com relação ao petróleo foi da ordem de 25 a 30 vezes a  $84,6 \text{ s}^{-1}$  e de até 100 vezes a  $23 \text{ s}^{-1}$ , o que é bastante significativo considerando-se que o petróleo usado possui elevado teor de parafinas de massa molar alta. Al- Roomi e colaboradores obtiveram diminuição da viscosidade (a  $1 \text{ s}^{-1}$ ) da ordem de 10 vezes usando apenas água e um surfactante, em emulsões A/O. Redução da ordem de 100 vezes foi obtida por Zaki <sup>8</sup> em microemulsões O/A (taxa de cisalhamento não especificada), usando um surfactante solúvel no petróleo.



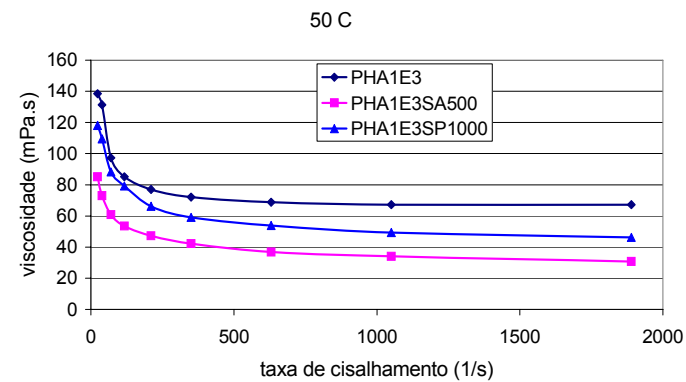
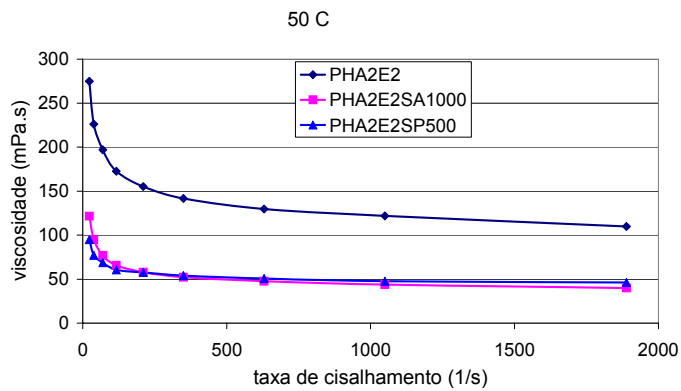
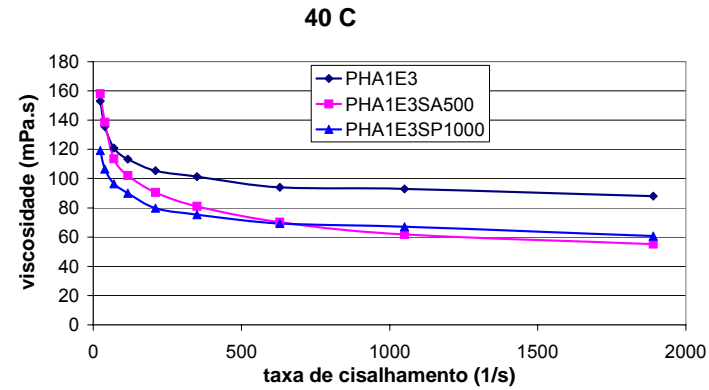
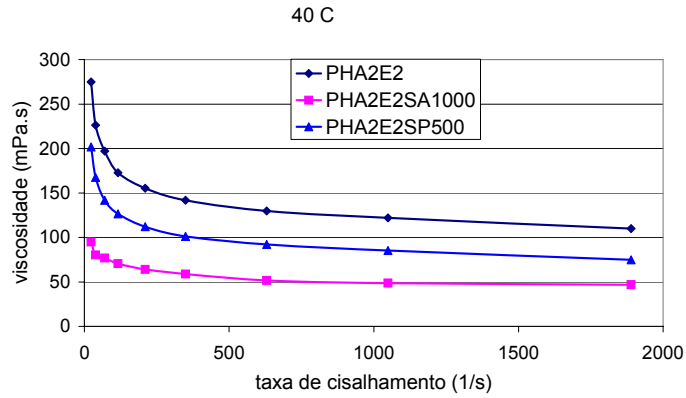
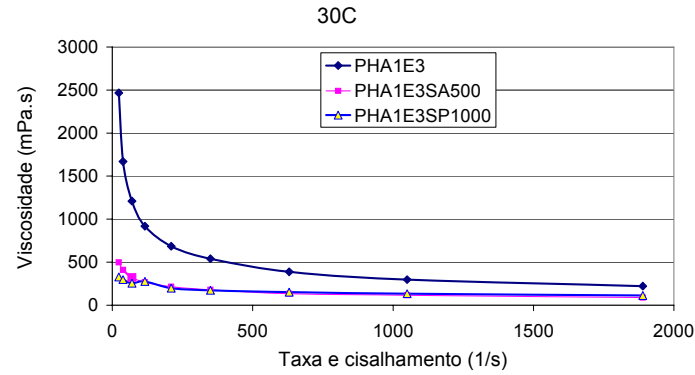
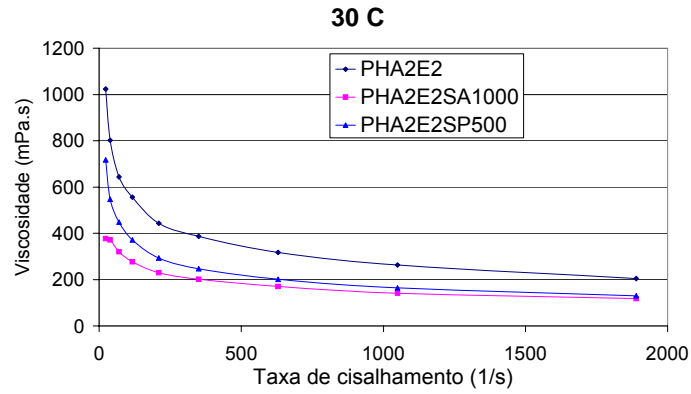
**Figura 6.25.** Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões a 30, 40 e 50<sup>0</sup> C  
 PHA2G2  
 PHA2G2SA500  
 PHA2G2SP1000.

PHA1G3  
 PHA1G3SP500,  
 PHA1G3SA1000

kkkkkkkkk

**Figura 6.26.** Viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento para as emulsões a 30, 40 e 50<sup>o</sup> C  
 PHA2E2  
 PHA2E2SA1000  
 PHA2E2SP500.

PHA1E3  
 PHA1E3SA500,  
 PHA1E3SP1000



### **6.3.4 Comportamento reológico das emulsões: Dependência da viscosidade aparente com a temperaturas para diferentes taxas de cisalhamento.**

#### **6.3.4.1 Emulsões petróleo 40%- diluente 20%- água 40%..**

As Figuras A1-A3 (ANEXO-A) mostram o comportamento da viscosidade aparente com a temperatura das emulsões PH2A4, PS2A4 e PE2A4. Na emulsão PH2A4, a viscosidade praticamente não varia com a temperatura entre 40 e 70° C. A viscosidade das emulsões PS2A4 e PE2A4 decrescem com o decréscimo da temperatura.

#### **6.3.4.2 Emulsões petróleo 44% - heptano 16% – diluente – água**

O comportamento da viscosidade com a temperatura das emulsões PHA2E2, PHA1E3, PHA2G2 e PHA1G3 é mostrado nas Figuras B1-B4 (ANEXO B). A emulsão PHA1E3 mostra um decréscimo acentuado da viscosidade ao passar de 30 para 40 °C, acima desta temperatura a viscosidade varia muito suavemente com a temperatura. Esta inflexão entre 30 para 40 °C sugere que partículas de parafinas estão precipitadas (TIAC abaixo de 40 °C ) formando cristais grandes capazes de influenciar na viscosidade.

Nas emulsões PHA2E2, PHA2G2 e PHA1G3 não se observa a esperada inflexão nas curvas (a dependência do log da viscosidade com a temperatura é linear) sugerindo que o tamanho das partículas de parafinas precipitadas é muito pequeno de modo que elas não estão influenciando de modo significativo na variação da

viscosidade com a temperatura. Desta forma não é possível determinar a TIAC das parafinas por medidas de viscosidade.

#### *6.3.4.3 Emulsões petróleo 44%- heptano 16%- diluente – água – com surfactante*

O mesmo comportamento das emulsões PHA2E2, PHA2G2 e PHA1G3 (Figuras C1-C8 no (ANEXO C) com relação à dependência com a temperatura foi observado nas emulsões PHA2G2SA500, PHA2G2SP1000, PHA1G3SP500, PHA1E3SA500, PHA2E2SP500. As emulsões, PHA1E3SP1000 e PHA2E2SA1000, comportam-se de forma diferente das emulsões anteriores e apresentam acréscimo da viscosidade quando passa de 40 para 50<sup>o</sup>C, evidenciando maior inclinação da curva entre 30 e 40<sup>o</sup>C do que entre 40 e 50<sup>o</sup>C.

### **6.4. MODELOS PARA A DEPENDÊNCIA DA TENSÃO COM A TAXA DE CISALHAMENTO ( A VÁRIAS TEMPERATURAS E COMPOSIÇÕES)**

#### ***6.4.1. Emulsões petróleo 40%, diluente 20%, água 40%.***

As curvas de tensão versus taxa de cisalhamento foram ajustadas aos modelos de Bingham, Herschell-Bulkley (H-B) e Casson, os resultados obtidos estão na Tabela 6.10 . A seleção do modelo que melhor descreve os dados experimentais se baseou no valor do coeficiente de correlação (o mais alto está indicado em azul na Tabela 6.10) e no significado físico dos coeficientes das equações.

A emulsão PH2A4 comporta-se como fluido de Casson a 30 °C e como fluido de Bingham a 40, 50 e 60 °C. A literatura registra que emulsões A/O e O/A, sem diluentes tem comportamento pseudoplástico e é descrito por uma lei de potência <sup>9</sup>. O modelo de Casson se aproxima do modelo de Bingham a baixas taxas.

A emulsão PS2A4, comporta-se como fluido Newtoniano a 60 e 70 °C (como o silicone) pois apresentaram valores negativos ou próximos a zero para as tensões limites de escoamento, o que não têm significado físico e o índice de fluxo de H-B é próximo a 1 (com confiabilidade de 98%). Isto é evidenciado na Figura 6.22. A 50 e 40 °C, PS2A4 segue o modelo de H-B, com valor de tensão limite de escoamento mais alto do que da emulsão PE2A4.

A emulsão PE2A4 segue o modelo de H-B em todas as temperaturas. Globalmente, considerando todas as emulsões em conjunto, o melhor modelo foi o de Casson.

**Tabela 6.10.** Parâmetros dos modelos de Bingham, Herschell-Bulkley e Casson

| Emulsão | T°C | Bingham |          |        | Herschell-Bulkley |         |          |        | Casson         |          |        |
|---------|-----|---------|----------|--------|-------------------|---------|----------|--------|----------------|----------|--------|
|         |     | $\mu_p$ | $\tau_L$ | $R^2$  | K                 | n       | $\tau_0$ | $R^2$  | $\mu_{\infty}$ | $\tau_0$ | $R^2$  |
| PH2A4   | 30  | 19,7    | 5822,6   | 0,9847 | 80,6              | 0,8332  | 3243,4   | 0,9752 | 12,7           | 2592,9   | 0,9965 |
|         | 40  | 10,3    | 320,5    | 0,9992 | 10,4              | 1,002   | 215,33   | 0,9949 | 9,7            | 27,8     | 0,9987 |
|         | 50  | 5,8     | 133,2    | 0,9992 | 7,4               | 0,9619  | 91,1     | 0,9898 | 5,4            | 12,8     | 0,9974 |
|         | 60  | 4,9     | 252,57   | 0,9994 | 2,0               | 1,11241 | 370,6    | 0,987  | 4,1            | 64,1     | 0,9934 |
| PS2A4   | 40  | 169,2   | 28756    | 0,9785 | 555,3             | 0,8613  | 9166,5   | 0,9945 | 137,7          | 7300,8   | 0,9916 |
|         | 50  | 91,7    | -2417,8  | 0,9933 | 78,2              | 1,0109  | 203,9    | 0,9990 | 89,6           | 17,9     | 0,9961 |
|         | 60  | 47,1    | -72,8    | 0,9995 | 48,7              | 0,9947  | -12,8    | 0,9999 | 46,7           | 0,13     | 0,9997 |
|         | 70  | 32,0    | -66,9    | 0,9995 | 53,3              | 0,9234  | -305,78  | 0,9952 | 31,7           | 0,27     | 0,9989 |
| PE2A4   | 40  | 102,8   | 10818    | 0,9844 | 251,6             | 0,898   | 1712,5   | 0,9956 | 93,2           | 1546,1   | 0,9925 |
|         | 50  | 45,6    | 1575,5   | 0,9977 | 64,7              | 0,9613  | 48,6 (?) | 0,9985 | 44,5           | 67,8     | 0,9982 |
|         | 60  | 26,8    | 1025,3   | 0,9956 | 29,2              | 0,9971  | 383,4    | 0,9989 | 25,8           | 59,4     | 0,9982 |
|         | 70  | 17,9    | 585,7    | 0,9992 | 18,4              | 1,0003  | 407,7    | 0,9993 | 16,8           | 56,0     | 0,9993 |

Bingham:  $\mu_p$  = viscosidade plástica;  $\tau_L$  = limite de escoamento. Herschell-Bulkley: K= índice de

consistência; n= índice de fluxo;  $\tau_0$  = limite de escoamento real. Casson:  $\mu_{\infty}$ = viscosidade limite;  $\tau_0$  =

limite de escoamento.

Os sistemas petróleo 40% - diluente - água apresentaram diferentes comportamentos reológicos. A viscosidade do sistema é fortemente dependente da viscosidade do diluente e das interações que podem ser formadas com a água presente no sistema. A presença de silicone produz interações de caráter repulsivo entre os componentes da emulsão traduzindo-se em maiores valores de viscosidade e de tensão limite de escoamento.

#### **6.4.2. Emulsões petróleo 44% - heptano 16% – diluente – água.**

A Tabela 6.11 mostra os parâmetros de Bingham, Herschell-Bulkley e Casson para as emulsões PHA1E3, PHA2E2, PHA1G3, PHA2G2.

As emulsões com etileno glicol a 30<sup>0</sup> C comportam-se como fluido de H-B. A 40 e 50<sup>0</sup> C, considerando a composição e temperatura em conjunto, o melhor modelo é o modelo de Casson;

No gráfico mostrado na Figura 6.27, pode-se observar que a viscosidade plástica de Bingham é pouco influenciada pela quantidade de EG mas aumenta acentuadamente com o decréscimo da temperatura. O índice de consistência (parâmetro da equação de Herschell-Bulkley) Figura 6.28, das emulsões com etilenoglicol são maiores do que o índice das emulsões com glicerol quando se compara nas mesmas condições. Nas duas emulsões, o índice de consistência aumenta com o decréscimo de temperatura (como esperado para sistemas que formam estruturas como gel) e aumenta com o aumento da quantidade de diluente, em temperaturas iguais e inferiores a 40<sup>0</sup>C. Isto evidencia a formação de estruturas quando se atinge estas temperaturas, devido à cristalização das parafinas e maior



interação entre diluente e a água. Na Figura 6.29, pode-se observar que a viscosidade limite de Casson, decresce muito suavemente com o aumento da concentração de etilenoglicol e decresce com o aumento de temperatura

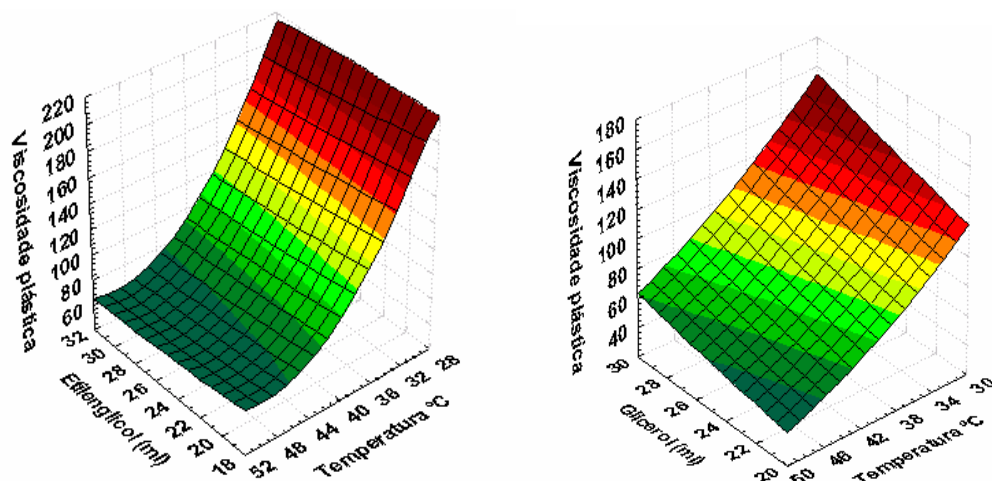
As emulsões com glicerol seguem o modelo de Casson em todas as temperaturas e composições. O índice de fluxo aumenta com o aumento da temperatura, como esperado. Todos os valores de  $n$  foram menores que a unidade indicando comportamento pseudoplástico para todos os sistemas.

A viscosidade plástica aumenta com o aumento da quantidade de glicerol e com o decréscimo da temperatura. Na Figura 6.29, pode-se observar que a viscosidade limite de Casson, aumenta discretamente com o aumento da concentração de glicerol (comportamento contrário ao que é observado na presença de etilenoglicol) e decresce com o aumento da temperatura.

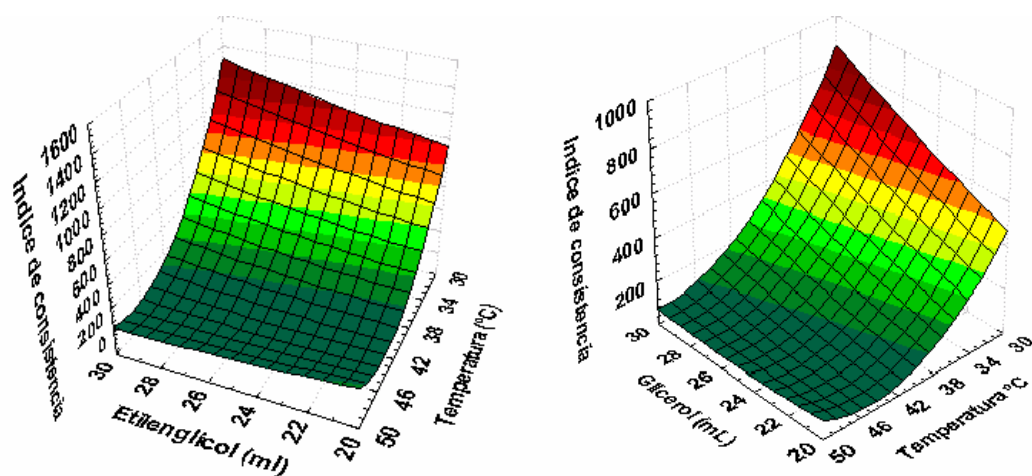
**Tabela 6.11.** Parâmetros dos modelos de Bingham, Herschell-Bulkley e Casson para as emulsões PHA1E3, PHA2E2, PHA1G3, PHA2G2

| Emulsão | T°C | Bingham |          |        | Herschell-Bulkley |        |          |        | Casson  |          |        |
|---------|-----|---------|----------|--------|-------------------|--------|----------|--------|---------|----------|--------|
|         |     | $\mu_p$ | $\tau_L$ | $R^2$  | K                 | $n$    | $\tau_0$ | $R^2$  | $\mu_x$ | $\tau_0$ | $R^2$  |
| PHA1E3  | 30  | 192,1   | 86614    | 0,9454 | 1352              | 0,7771 | 44966    | 0,9826 | 114,4   | 43048    | 0,9822 |
|         | 40  | 87,5    | 3133,1   | 0,9992 | 119,1             | 0,9626 | 1221,8   | 0,9997 | 81,8    | 289,9    | 0,9998 |
|         | 50  | 66,5    | 1287,6   | 0,9989 | 92,2              | 0,959  | -461,1   | 0,8976 | 65,7    | 24,6     | 0,9845 |
| PHA2E2  | 30  | 196,6   | 43984    | 0,9654 | 884,6             | 0,8233 | 13992    | 0,9915 | 152,1   | 13308    | 0,9865 |
|         | 40  | 108,5   | 8189,1   | 0,9961 | 190,6             | 0,9337 | 3106,3   | 0,9986 | 96,2    | 1292,6   | 0,9991 |
|         | 50  | 68,1    | 1820,3   | 0,9996 | 87,3              | 0,9694 | 685,13   | 0,9995 | 64,6    | 133,1    | 0,9999 |
| PHA1G3  | 30  | 155,7   | 51993    | 0,9603 | 894,9             | 0,7941 | 23505    | 0,9853 | 103,7   | 21972    | 0,9870 |
|         | 40  | 101,5   | 9645,3   | 0,9929 | 210,7             | 0,9142 | 23213    | 0,9977 | 88,6    | 1699     | 0,9979 |
|         | 50  | 63,3    | 3226,2   | 0,9986 | 99,6              | 0,945  | 1169,1   | 0,9993 | 57,8    | 394,3    | 0,9997 |
| PHA2G2  | 30  | 121,5   | 25167    | 0,9799 | 444,8             | 0,8459 | 10589    | 0,9918 | 91,3    | 8190     | 0,9945 |
|         | 40  | 73,7    | 6702,8   | 0,9966 | 136,4             | 0,9266 | 3132     | 0,9983 | 62,7    | 1370     | 0,9996 |
|         | 50  | 42,5    | 2294,6   | 0,9993 | 59,7              | 0,9577 | 1329,8   | 0,9997 | 37,6    | 364,4    | 0,9999 |

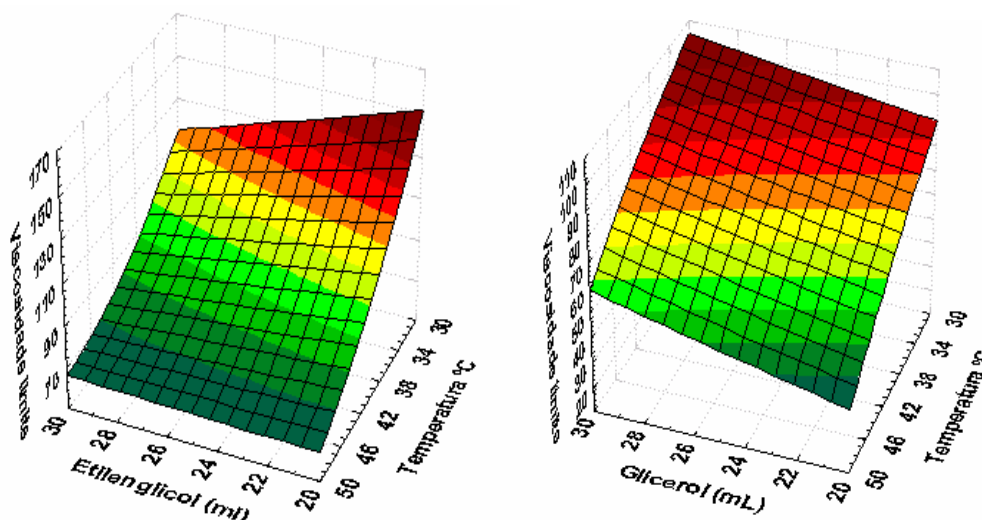
Bingham:  $\mu_p$ =viscosidade plástica  $\tau_L$  = limite de escoamento., Ostwald de Waalle: K= índice de consistência,  $n$ = índice de comportamento ou de fluxo. Herschell-Bulkley: K= índice de consistência,  $n$ = índice de comportamento ou de fluxo,  $\tau_0$  = limite de escoamento real. Casson:  $\mu_x$  = viscosidade limite,  $\tau_0$  = limite de escoamento.



**Figura 6.27.** Influência da temperatura e a quantidade de solvente na viscosidade plástica de Bingham nas emulsões PHAE e PHAG.



**Figura 6.28.** Influência da temperatura e a quantidade de solvente no índice de consistência de Herschel-Bulkley nas emulsões PHAE e PHAG.



**Figura 6.29.** Influência da temperatura e a quantidade de solvente na viscosidade limite de Casson nas emulsões PHAE e PHAG.

#### 6.4.3. Emulsões petróleo 44% - heptano 16% – diluente – água- surfactante.

**6.4.3.1. Matriz de correlação:** Para analisar simultaneamente a correlação entre as variáveis dos sistemas com surfactantes foi feita uma matriz de correlação para cada temperatura utilizada (30, 40 e 50°C), as variáveis (água, etilenglicol, glicerol, surfactante SP e surfactante SA) foram correlacionadas com as respostas (viscosidade plástica ( $\mu_P$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_L$ ) de Bingham, índice de consistência (K), índice de comportamento ou de fluxo (n) e tensão limite de escoamento real ( $\tau_0$ ) de Herschell-Bulkley, viscosidade limite ( $\mu_\infty$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ) de Casson). Dependendo do módulo do coeficiente de correlação  $r$ , a correlação pode ser perfeita, forte, media, fraca ou pode não existir correlação (Tabela 6.12). As matrizes são mostradas nas Tabelas 6.13 - 6.15, na diagonal das tabelas a correlação é sempre igual a 1,0 (porque se está correlacionando a variável

com ela mesma). O coeficiente de correlação  $r$  pode variar entre  $-1$  e  $1$ , sendo a correlação positiva ou negativa.

**Tabela 6.12.** Variação do coeficiente de correlação

|          |          |          |          |          |          |          |          |          |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| -1       | -0,95    | -0,50    | -0,10    | 0        | 0,10     | 0,50     | +0,95    | +1       |
| Negativa | Negativa | Negativa | Negativa | ausência | Positiva | Positiva | Positiva | Positiva |
| Perfeita | Forte    | Media    | Fraca    |          | Fraca    | Media    | Forte    | perfeita |

Na temperatura de  $30^{\circ}\text{C}$  (Tabela 6.13. e Figura 6.30), pode-se observar que o diluente etilenoglicol apresenta uma correlação negativa média para todos os parâmetros, com exceção do índice de consistência de Herchell-Bulkley, indicando que a presença ou o aumento da quantidade de etilenglicol no sistema provoca uma diminuição dos parâmetros estudados. O glicerol tem um comportamento justamente oposto ao do etilenoglicol, ou seja, tem uma correlação positiva com todos os parâmetros exceto com o índice de consistência de H-B. Neste caso, o índice H-B, diminui com o aumento da concentração de glicerol, como também, do surfactante SP (PDMS-ester). No caso do etilenoglicol, o índice aumenta como o aumento da concentração de EG e do surfactante SA. O índice de consistência K, indica o grau de resistência do fluido durante ao escoamento. assim. esta resistência aumenta com o aumento da concentração de EG e do surfactante SA e diminui com o aumento da concentração de glicerol e do surfactante SP.

A tensão limite de escoamento decresce com o aumento das concentrações de EG e do surfactante SA. O que sugere que a adição destes componentes inibe a formação de estruturas na emulsão. No caso do glicerol e o surfactante SP, a

tensão limite aumenta com o aumento da concentração .evidenciando fortes interações entre eles.

A presença de água provoca um aumento na viscosidade plástica ( $\mu_P$ ), na tensão limite escoamento ( $\tau_L$ ) de Bingham, no índice de consistência (K), na tensão limite de escoamento real ( $\tau_0$ ) de H-B, e na tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ) de Casson. Apresenta uma interação negativa com índice de fluxo (n) e não há correlação com a viscosidade limite ( $\mu_\infty$ ) de Casson.

O aumento da quantidade de glicerol e do surfactante PDMS-HC (SA) provocam um aumento no índice de fluxo, quanto mais n se aproxima da unidade mais o sistema se aproxima do comportamento newtoniano, da emulsão (em PHA1G3SA1000  $n=0,9182$ ).

Na temperatura de 40° C (Tabela 6.14 e na Figura 6.31), o comportamento do EG continua sendo o oposto do comportamento de glicerol. Nesta temperatura, o EG tem correlação positiva com o índice de fluxo e o glicerol tem correlação negativa. O comportamento dos parâmetros do surfactante SA se inverte com relação ao comportamento a 30 C. A 40° C, se evidencia uma maior interação entre os surfactantes e os diluentes devido ao aumento na temperatura, por exemplo, a presença de água, glicerol e SP provocam a diminuição do índice de fluxo (n), (na emulsão PH2G2SP1000,  $n= 0,8272$ ). O etilenglicol em conjunto com o surfactante SA provocam uma diminuição na viscosidade plástica e na viscosidade limite ( $\mu_\infty$ ).

Nas emulsões com surfactante, o etilenoglicol/SA e glicerol/SP apresentam correlações opostas com relação ao índice de consistência de Herschell-Bulkley e tensão limite de escoamento de Bingham, a 30 e 40°C.

Na medida em que a temperatura aumenta, a 50° C (Tabela 6.15 e na Figura 6.32) aumentam os coeficientes de correlação para a água e para o surfactante SP, quer seja, positiva ou negativamente. A presença de água, glicerol e surfactante SP aumentam o índice de fluxo e a tensão limite de escoamento, na emulsão PHA2G2SP1000 é o mais próximo da unidade ( $n=0,9961$ ). Nesta temperatura, o surfactante SP e o etilenglicol não apresentam correlação com o índice de consistência.

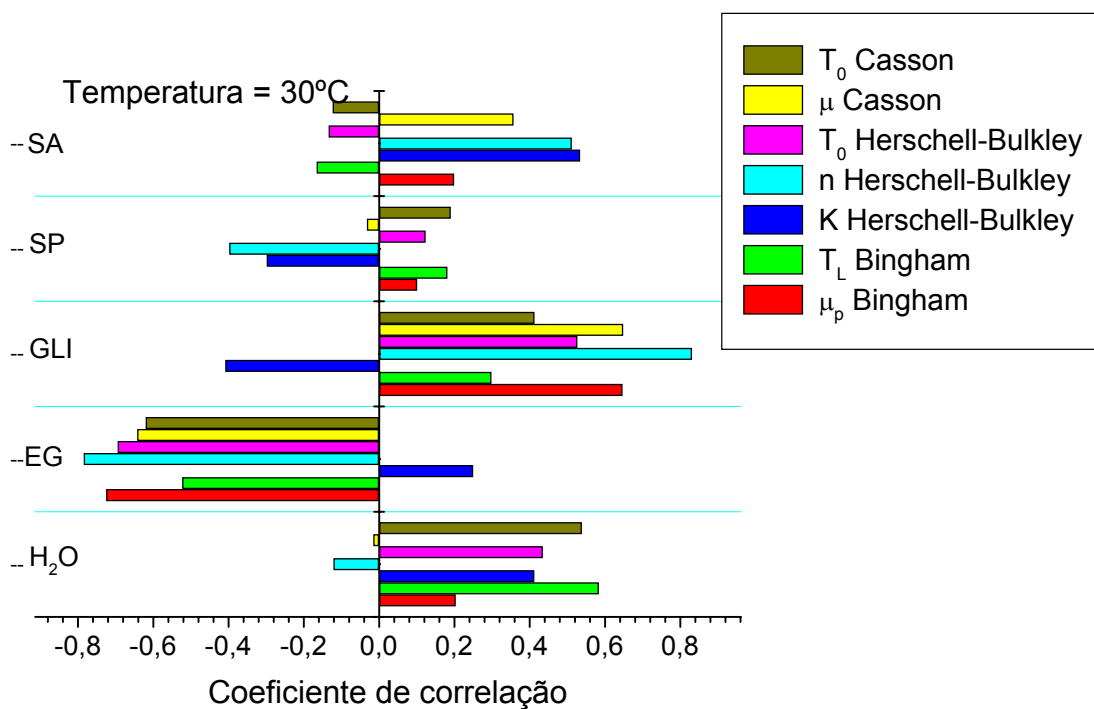
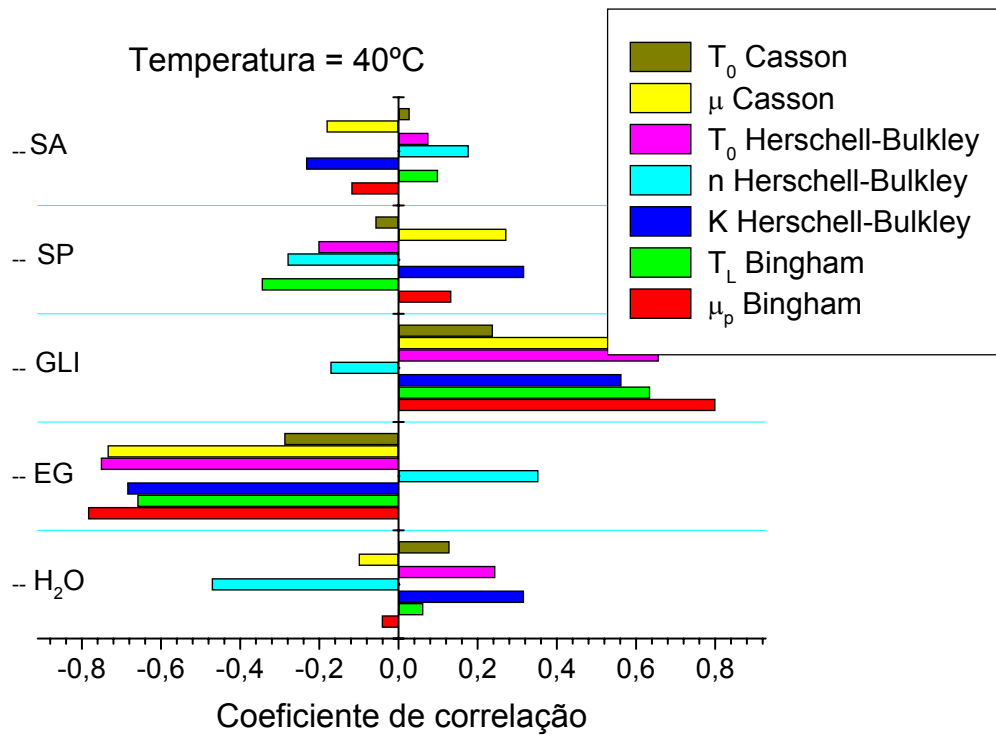
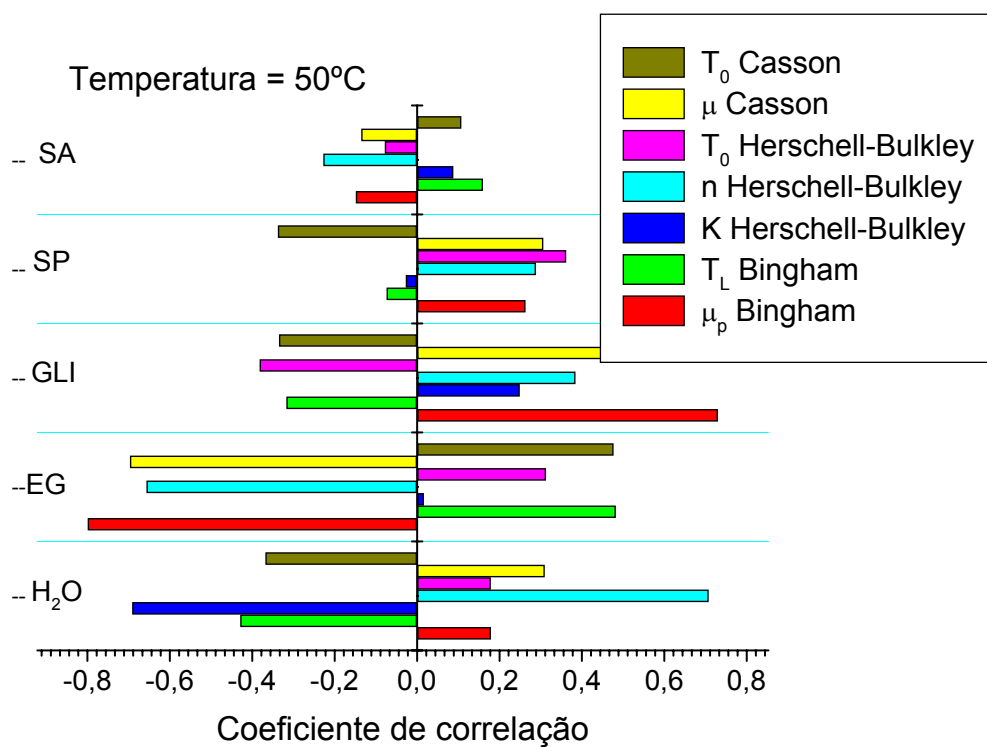


Figura 6.30. Coeficientes de correlação para os sistemas com surfactantes a 30°C.

(viscosidade plástica ( $\mu_p$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_L$ ) de Bingham, índice de consistência ( $K$ ), índice de comportamento ou de fluxo ( $n$ ) e tensão limite de escoamento real ( $\tau_0$ ) de Herschell-Bulkley, viscosidade limite ( $\mu_c$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ) de Casson).



*Figura 6.31. Coeficientes de correlação para os sistemas com surfactantes a 40°C*  
 (viscosidade plástica ( $\mu_p$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_L$ ) de Bingham, índice de consistência ( $K$ ), índice de comportamento ou de fluxo ( $n$ ) e tensão limite de escoamento real ( $\tau_0$ ) de Herschell-Bulkley, viscosidade limite ( $\mu_\infty$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ) de Casson).



**Figura 6.32.** Coeficientes de correlação para os sistemas com surfactantes a 50° C

(viscosidade plástica ( $\mu_p$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_L$ ) de Bingham, índice de consistência ( $K$ ), índice de comportamento ou de fluxo ( $n$ ) e tensão limite de escoamento real ( $\tau_0$ ) de Herschell-Bulkley, viscosidade limite ( $\mu_c$ ) e tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ) de Casson).



Tabela 6.13. Matriz de correlação dos sistemas com surfactantes na temperatura de 30°C.

|              | AGUA     | EG       | GLI      | SP       | SA       | $\mu_P$  | $\tau_L$ | K        | $\eta$   | $\tau_0$ | $\mu_\infty$ | $\tau_0$ |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|----------|
| AGUA         | 1        | -0,19245 | -0,19245 | -1E-17   | -6,9E-18 | 0,203453 | 0,583832 | 0,412203 | -0,12105 | 0,435027 | -0,0153883   | 0,538436 |
| EG           | -0,19245 | 1        | -0,92593 | 0,058026 | -0,05803 | -0,72498 | -0,52304 | 0,249924 | -0,78483 | -0,6944  | -0,64264     | -0,62016 |
| GLI          | -0,19245 | -0,92593 | 1        | -0,05803 | 0,058026 | 0,646673 | 0,298323 | -0,40858 | 0,831425 | 0,526959 | 0,6485623    | 0,412913 |
| SP           | -1E-17   | 0,058026 | -0,05803 | 1        | -0,81818 | 0,100939 | 0,18141  | -0,29837 | -0,39821 | 0,123604 | -0,0324781   | 0,190105 |
| SA           | -6,9E-18 | -0,05803 | 0,058026 | -0,81818 | 1        | 0,199329 | -0,16584 | 0,534003 | 0,511932 | -0,13381 | 0,3572595    | -0,12348 |
| $\mu_P$      | 0,203453 | -0,72498 | 0,646673 | 0,100939 | 0,199329 | 1        | 0,585925 | -0,15367 | 0,735313 | 0,625783 | 0,883625     | 0,706679 |
| $\tau_L$     | 0,583832 | -0,52304 | 0,298323 | 0,18141  | -0,16584 | 0,585925 | 1        | -0,27421 | 0,207695 | 0,960576 | 0,1607239    | 0,986365 |
| K            | 0,412203 | 0,249924 | -0,40858 | -0,29837 | 0,534003 | -0,15367 | -0,27421 | 1        | -0,04221 | -0,365   | 0,0403287    | -0,28948 |
| $\eta$       | -0,12105 | -0,78483 | 0,831425 | -0,39821 | 0,511932 | 0,735313 | 0,207695 | -0,04221 | 1        | 0,376926 | 0,8297171    | 0,329858 |
| $\tau_0$ HB  | 0,435027 | -0,6944  | 0,526959 | 0,123604 | -0,13381 | 0,625783 | 0,960576 | -0,365   | 0,376926 | 1        | 0,237196     | 0,968676 |
| $\mu_\infty$ | -0,01539 | -0,64264 | 0,648562 | -0,03248 | 0,35726  | 0,883625 | 0,160724 | 0,040329 | 0,829717 | 0,237196 | 1            | 0,312758 |
| $\tau_0$ C   | 0,538436 | -0,62016 | 0,412913 | 0,190105 | -0,12348 | 0,706679 | 0,986365 | -0,28948 | 0,329858 | 0,968676 | 0,312758     | 1        |

**Tabela 6.14.** Matriz de correlação dos sistemas com surfactantes na temperatura de 40°C.

|              | AGUA     | EG       | GLI      | SP       | SA       | $\mu_P$  | $\tau_L$ | K        | $\eta$   | $\tau_0$ | $\mu_\infty$ | $\tau_0$ |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|----------|
| AGUA         | 1        | -0,19245 | -0,19245 | -1E-17   | -6,9E-18 | -0,04253 | 0,062909 | 0,316988 | -0,47188 | 0,244714 | -0,1005      | 0,129083 |
| EG           | -0,19245 | 1        | -0,92593 | 0,058026 | -0,05803 | -0,78448 | -0,66006 | -0,6853  | 0,353846 | -0,752   | -0,73499     | -0,28857 |
| GLI          | -0,19245 | -0,92593 | 1        | -0,05803 | 0,058026 | 0,800853 | 0,635844 | 0,563296 | -0,17222 | 0,657806 | 0,773678     | 0,238883 |
| SP           | -1E-17   | 0,058026 | -0,05803 | 1        | -0,81818 | 0,133369 | -0,34565 | 0,317633 | -0,28063 | -0,20259 | 0,272727     | -0,0587  |
| SA           | -6,9E-18 | -0,05803 | 0,058026 | -0,81818 | 1        | -0,11901 | 0,10016  | -0,23374 | 0,17791  | 0,075964 | -0,18182     | 0,028456 |
| $\mu_P$      | -0,04253 | -0,78448 | 0,800853 | 0,133369 | -0,11901 | 1        | 0,763497 | 0,714271 | -0,22569 | 0,788729 | 0,981289     | 0,648356 |
| $\tau_L$     | 0,062909 | -0,66006 | 0,635844 | -0,34565 | 0,10016  | 0,763497 | 1        | 0,538526 | -0,1865  | 0,94836  | 0,629467     | 0,775677 |
| K            | 0,316988 | -0,6853  | 0,563296 | 0,317633 | -0,23374 | 0,714271 | 0,538526 | 1        | -0,84135 | 0,739263 | 0,711406     | 0,601174 |
| $\eta$       | -0,47188 | 0,353846 | -0,17222 | -0,28063 | 0,17791  | -0,22569 | -0,1865  | -0,84135 | 1        | -0,44153 | -0,22943     | -0,35729 |
| $\tau_0$ HB  | 0,244714 | -0,752   | 0,657806 | -0,20259 | 0,075964 | 0,788729 | 0,94836  | 0,739263 | -0,44153 | 1        | 0,674186     | 0,806976 |
| $\mu_\infty$ | -0,1005  | -0,73499 | 0,773678 | 0,272727 | -0,18182 | 0,981289 | 0,629467 | 0,711406 | -0,22943 | 0,674186 | 1            | 0,572785 |
| $\tau_0$ C   | 0,129083 | -0,28857 | 0,238883 | -0,0587  | 0,028456 | 0,648356 | 0,775677 | 0,601174 | -0,35729 | 0,806976 | 0,572785     | 1        |

**Tabela 6.15.** Matriz de correlação dos sistemas com surfactantes na temperatura de 50°C.

|              | AGUA     | EG       | GLI      | SP       | SA       | $\mu_P$  | $\tau_L$ | K        | $\eta$   | $\tau_0$ | $\mu_\infty$ | $\tau_0$ |
|--------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|--------------|----------|
| AGUA         | 1        | -0,19245 | -0,19245 | -1E-17   | -6,9E-18 | 0,179537 | -0,42902 | -0,69129 | 0,707645 | 0,179018 | 0,310049     | -0,36814 |
| EG           | -0,19245 | 1        | -0,92593 | 0,058026 | -0,05803 | -0,79953 | 0,482204 | 0,016658 | -0,65686 | 0,312993 | -0,69665     | 0,47695  |
| GLI          | -0,19245 | -0,92593 | 1        | -0,05803 | 0,058026 | 0,730427 | -0,31707 | 0,24942  | 0,384483 | -0,3819  | 0,577313     | -0,33525 |
| SP           | -1E-17   | 0,058026 | -0,05803 | 1        | -0,81818 | 0,263084 | -0,07385 | -0,02749 | 0,288515 | 0,361926 | 0,306585     | -0,33789 |
| SA           | -6,9E-18 | -0,05803 | 0,058026 | -0,81818 | 1        | -0,14832 | 0,159826 | 0,088035 | -0,22747 | -0,07835 | -0,13543     | 0,107409 |
| $\mu_P$      | 0,179537 | -0,79953 | 0,730427 | 0,263084 | -0,14832 | 1        | -0,32571 | 0,24033  | 0,629317 | -0,00658 | 0,952003     | -0,7961  |
| $\tau_L$     | -0,42902 | 0,482204 | -0,31707 | -0,07385 | 0,159826 | -0,32571 | 1        | 0,708644 | -0,80686 | 0,657765 | -0,23782     | -0,00694 |
| K            | -0,69129 | 0,016658 | 0,24942  | -0,02749 | 0,088035 | 0,24033  | 0,708644 | 1        | -0,59805 | 0,288169 | 0,198434     | -0,23724 |
| $\eta$       | 0,707645 | -0,65686 | 0,384483 | 0,288515 | -0,22747 | 0,629317 | -0,80686 | -0,59805 | 1        | -0,2     | 0,645075     | -0,50704 |
| $\tau_0$ HB  | 0,179018 | 0,312993 | -0,3819  | 0,361926 | -0,07835 | -0,00658 | 0,657765 | 0,288169 | -0,2     | 1        | 0,125183     | -0,37273 |
| $\mu_\infty$ | 0,310049 | -0,69665 | 0,577313 | 0,306585 | -0,13543 | 0,952003 | -0,23782 | 0,198434 | 0,645075 | 0,125183 | 1            | -0,93707 |
| $\tau_0$ C   | -0,36814 | 0,47695  | -0,33525 | -0,33789 | 0,107409 | -0,7961  | -0,00694 | -0,23724 | -0,50704 | -0,37273 | -0,93707     | 1        |

#### **6.4.3.2. Modelos Reológicos**

A Tabela 6.16 mostra os valores dos parâmetros de Bingham, Herschell-Bulkley Casson obtidos para as emulsões contendo glicerol e etilenglicol como solvente na presença dos surfactantes PDMS-ester e PDMS-HC.

As emulsões se comportaram como fluidos de Herschell-Bulckley, no intervalo da taxa de cisalhamento considerado, em todas as temperaturas e concentrações analisadas. Todos as emulsões mostraram um valor de  $n$  menor que um, evidenciando um comportamento pseudoplástico. Na temperatura de 50°C, as emulsões com glicerol mostraram valores do índice de fluxo  $n$  maiores do que 0,94. No caso da emulsão PHA2G2SP1000 este valor foi de 0,9961, o que determina que nesta temperatura esta emulsão tem um comportamento próximo ao Binghamiano

As emulsões que apresentaram menor índice de consistência na temperatura de 30° foram PHA2G2SA500 e PHA1G3SA1000 (355,4 e 362,6 respectivamente). A 40°C, os menores valores para este parâmetro foram conseguidos quando o solvente utilizado foi o etilenoglicol, nas emulsões PHA1E3SP1000 e PHA2E2SA1000 (108,8 e 91,5) demonstrando que o etilenoglicol e o surfactante PDMS-hidrocarboneto foram mais eficientes na diminuição do valor do índice de consistência a 40°C.

**Tabela 6.16.** Parâmetros dos modelos de Bingham, Herschell-Bulkley e Casson para as emulsões PHA1E3, PHA2E2, PHA1G3, PHA2G2 c om surfactantes.

| Emulsão      | T°C | Bingham |          |        | Herschell-Bulkley |        |          |        | Casson       |          |         |
|--------------|-----|---------|----------|--------|-------------------|--------|----------|--------|--------------|----------|---------|
|              |     | $\mu_p$ | $\tau_L$ | $R^2$  | K                 | n      | $\tau_0$ | $R^2$  | $\mu_\infty$ | $\tau_0$ | $R^2$   |
| PHA1E3SA500  | 30  | 81,6    | 22154    | 0,9597 | 453,7             | 0,7987 | 7418,3   | 0,9839 | 0,023        | 24000    | 0,87490 |
|              | 40  | 53,8    | 5992,1   | 0,9919 | 131,1             | 0,8951 | 1829,3   | 0,9958 | 0,019        | 8463,5   | 0,9188  |
|              | 50  | 30,1    | 2831,6   | 0,9954 | 63,9              | 0,9098 | 1019,3   | 0,9970 | 0,011        | 4373,4   | 0,9296  |
| PHA2E2SP500  | 30  | 122,9   | 29639    | 0,9685 | 603,4             | 0,8112 | 10317    | 0,9901 | 0,036        | 33007,6  | 0,8872  |
|              | 40  | 73,8    | 6737,2   | 0,9931 | 147,7             | 0,9185 | 2303,8   | 0,9982 | 0,026        | 10381,6  | 0,9250  |
|              | 50  | 45,6    | 2000,2   | 0,9992 | 59,2              | 0,9702 | 1008,5   | 0,9994 | 1,61         | 192,3    | 0,9990  |
| PHA1E3SP1000 | 30  | 110,0   | 15423    | 0,9843 | 605,2             | 0,7839 | 1140,8   | 0,9952 | 0,037        | 19560,8  | 0,9008  |
|              | 40  | 60,3    | 3533,6   | 0,9966 | 108,8             | 0,9281 | 908,6    | 0,9990 | 0,023        | 6877,1   | 0,9316  |
|              | 50  | 44,9    | 3811,1   | 0,9982 | 86,6              | 0,9163 | 1977,8   | 0,9991 | 1,463        | 0,27     | 0,9987  |
| PHA2E2SA1000 | 30  | 114,1   | 19487    | 0,9778 | 4553              | 0,8375 | 4127,6   | 0,9861 | 0,04         | 23113,1  | 0,8897  |
|              | 40  | 45,9    | 2688,5   | 0,9984 | 91,5              | 0,9131 | 684,5    | 0,9985 | 0,017        | 53,8     | 0,9361  |
|              | 50  | 39,1    | 3363,9   | 0,9968 | 65,3              | 0,9403 | 1677,4   | 0,9988 | 1,29         | 0,525    | 0,9994  |
| PHA1G3SP500  | 30  | 113,6   | 19299    | 0,9846 | 355,4             | 0,8643 | 7715,3   | 0,9944 | 0,04         | 23793,1  | 0,9140  |
|              | 40  | 75,3    | 6247,4   | 0,9952 | 144,3             | 0,9246 | 1987,9   | 0,9968 | 0,027        | 1008,3   | 0,9266  |
|              | 50  | 48,5    | 3023,2   | 0,9979 | 79,6              | 0,9419 | 1105     | 0,9976 | 1,69         | 91,7     | 0,9997  |
| PHA2G2SA500  | 30  | 127,1   | 27728    | 0,9806 | 479,9             | 0,8423 | 12066    | 0,9893 | 0,038        | 32277,7  | 0,9104  |
|              | 40  | 76,3    | 10214    | 0,9927 | 189,2             | 0,8907 | 4546,1   | 0,9974 | 0,025        | 13818    | 0,9282  |
|              | 50  | 51,4    | 2770     | 0,9991 | 72,4              | 0,9587 | 1502,6   | 0,9994 | 1,768        | 105,84   | 0,9987  |
| PHA1G3SA1000 | 30  | 169,6   | 26395    | 0,9833 | 362,6             | 0,9182 | 11641    | 0,9953 | 0,055        | 32975    | 0,9995  |
|              | 40  | 93,7    | 9023,3   | 0,9945 | 186,8             | 0,9181 | 3652,4   | 0,9985 | 0,033        | 13782    | 0,9296  |
|              | 50  | 52,4    | 2413,2   | 0,9990 | 79,3              | 0,9491 | 939,6    | 0,9995 | 1,856        | 218,6    | 0,9993  |
| PHA2G2SP1000 | 30  | 151,6   | 38954    | 0,9812 | 580,7             | 0,8361 | 19888    | 0,9779 | 0,04         | 44012    | 0,9181  |
|              | 40  | 82,1    | 6333     | 0,9973 | 289,8             | 0,8278 | 3307,5   | 0,9983 | 0,03         | 10977    | 0,9402  |
|              | 50  | 49,8    | 1762,2   | 0,9998 | 52,6              | 0,9961 | 1352,7   | 0,9996 | 1,747        | 235,5    | 0,9975  |

Bingham:  $\mu_p$ =viscosidade plástica  $\tau_L$  = limite de escoamento. Herschell-Bulkley: K= índice de consistência, n= índice de comportamento ou de fluxo,  $\tau_0$  = limite de escoamento real. Casson:  $\mu_\infty$  = viscosidade limite,  $\tau_0$  = tensão limite de escoamento.

## 7. CONCLUSÃO

1- Em todas as emulsões a fase contínua foi a fase óleo. A viscosidade foi de 7 a 100 vezes menor do que a do petróleo. As emulsões sem heptano e surfactante foram instáveis a 25 e 50 °C.

2- Exceto em PHA2G2, observou-se que a adição dos surfactantes polares e apolares levaram à diminuição da viscosidade em todas as temperaturas investigadas. Exceto em PHA2E2SA1000, observou-se que tanto o surfactante polar quanto o apolar foram efetivos em diminuir o tamanho das gotas da emulsão e o sistema forma microemulsões.

3- A relação entre viscosidade e o tamanho das gotas foi diferente nas diferentes emulsões. As viscosidades das emulsões PHA2G2 com surfactante (polar e apolar) foram maiores do que a viscosidade da mesma emulsão sem surfactante enquanto que, o tamanho das gotas foi menor. Nas emulsões contendo proporções de água/EG de 10/30 e 20/20 e água/glicerol de 10/30 (PHA1E3, PHA2E2, PHA1G3), a viscosidade e o tamanho das gotas das emulsões com surfactante foram menores (ou igual. no caso de PHA2E2SA1000 ) do que na emulsão sem surfactante.

4- Dentre as emulsões com surfactante, PHA2E2SA1000 foi a que apresentou maior tamanho de gotas e morfologia complexa, constituída de uma fase dispersa contendo óleo disperso na fase água e gotículas de fase água dispersa neste óleo.

Com relação a PHA2E2, a adição do surfactante apolar teve como efeito aumentar a quantidade de óleo da fase aquosa dispersa e diminuir a viscosidade.

5- Dentre as emulsões com surfactante, PHA1E3SP1000 foi a que apresentou menor viscosidade e menor tamanho de gotas.

6- A dependência da viscosidade com a temperatura evidencia que as emulsões solubilizam as parafinas.

7- As emulsões petróleo/heptano/diluyente/água seguem modelos reológicos. diferentes entre si a 30 °C, as emulsões em que o diluyente é o etilenoglicol seguem o modelo de Herschell-Bulkley e aquelas com glicerol seguem o modelo de Casson.. A 40, 50 e 60 °C, o modelo de Casson descreve o comportamento das emulsões com etilenoglicol e com glicerol. Em conjunto pode-se considerar que o modelo de Casson descreve o comportamento de todas as emulsões com diluyente. No caso das emulsões com surfactante, polar e apolar, todas comportam-se como fluido de Herschell-Bulkley e apresentam comportamento pseudo-plástico.

8- O comportamento das emulsões é mais influenciado pela natureza química do diluyente do que pelo tipo de surfactante.

9- O aumento da concentração de etilenoglicol e de surfactante apolar, a 30 C. diminui a tensão limite de escoamento, diminuindo assim as interações de natureza atrativa entre os componentes em repouso, e aumenta o índice de consistência (ou seja, a resistência do fluido ao escoamento).

10- O aumento da concentração de glicerol e do surfactante polar, a 30 C. aumenta a tensão limite de escoamento, aumentando assim as interações de natureza atrativa entre os componentes em repouso, e diminui o índice de consistência (ou seja, a resistência do fluido ao escoamento).

11- A tensão limite de escoamento de Bingham, a 30<sup>0</sup>C, no etilenoglicol/SA, diminui com o aumento da concentração de etilenoglicol e SA. No glicerol, a tensão limite de escoamento de Bingham, a 30<sup>0</sup>C, aumenta com o aumento da concentração de glicerol e SP. As diferenças de comportamento entre o EG/SA e glicerol/SP podem ser atribuídas às diferenças de estrutura química e molecular. No glicerol, a quantidade e disposição dos grupos hidroxilas com relação aos átomos de carbono favorecem às interações entre eles e com as hidroxilas do surfactante, em condições de repouso. No caso do etilenoglicol, as interações entre as hidroxilas do diluente e os grupos apolares do surfactante são repulsivas favorecendo à não formação de estruturas, em repouso;

12- Utilizando o método da matriz de correlação é possível identificar facilmente a influência de cada componente sobre os parâmetros reológicos da emulsão, por exemplo: a presença de água. a 30<sup>0</sup> C provoca um aumento na viscosidade plástica ( $\mu_P$ ), na tensão limite escoamento ( $\tau_L$ ) de Bingham, no índice de consistência (K), na tensão limite de escoamento real ( $\tau_0$ ) de H-B, e na tensão limite de escoamento ( $\tau_0$ ) de Casson e apresenta uma interação negativa com índice de fluxo (n), como tem sido observado na prática.



## 8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- 1- Investigar a ação de co-surfatantes sobre a reologia e morfologia.
- 2- Investigar o efeito da concentração sobre a reologia e morfologia para valores maiores do que 1000 ppm.
- 3- Investigar a influência de sais sobre a reologia e morfologia .
- 4- Investigar a influência da natureza das superfícies, em conjunto com os surfactantes , sobre a deposição de parafinas.

## 9. BIBLIOGRAFIA

- 
1. THOMPSON, D.G.; TAYLOR, A.S.; GRAHAM, D.E. Emulsification and demulsification related to crude oil production. **Colloids and Surfaces**. v. 15, p. 175-189, 1985.
  2. BATISTA, C.R.J.; ROCHA, P.S; ARAÚJO, F.L.E. **Campos maduros de petróleo-Definição para efeitos regulatórios.**, Comunicação privada (2002).
  3. AOMARI, N. et al. Rheology of water in crude oil emulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v.139, p.13-20, 1998.
  4. AHMED, N.S. et al. Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation. **Fuel**. v. 78, p. 593-600, 1999.
  5. OLIVEIRA, R. C; CARVALHO, Carlos H. Influência do tipo de emulsão sobre o escoamento e o processo de deposição orgânica de petróleos. **Boletim Técnico PETROBRAS**, Rio de Janeiro. v. 41, p. 153-159, 1998.
  6. ISRAELACHVILI, J. The science and applications of emulsions-an overview. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v.91, p.1-8,1994.
  7. AUSTAD, T. et al. Chemical flooding of oil reservoirs. Part 9. Dynamic adsorption of surfactant onto sandstone cores from injection water with and without polymer present. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v.127, p.69-82, 1997.
  8. ZAKI, N. N. Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transporttion of viscous crude oils. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v.125, p.19-25, 1997.
  9. AL-ROOMI, Y. et al. Use of novel surfactant for improving the transportability / transportation of heavy/viscous crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 42, p. 235-243, 2004.
  10. RIVAS, H.; VENTRESA, M.L.; SANCHEZ,G. German patent 4 220 289. 1993.
  11. COSULTCHI, A. et al. Petroleum solid adherence on tubing surface. **Fuel**, v. 80, p. 1963-1968, 2001.
  12. AMEY, M.S. et al. Cement-lined pipes for water lubrication transport of heavy oil. **Int. J. Multiph Flow**, v. 32, p. 207-221, 1996.
  13. SANTOS, R. et al. Contact angle measurements and wetting behavior of inner surfaces of pipelines exposed to heavy crude oil and water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v.51 p.9-16, 2006.

- 
14. PEDERSEN, K.; RONNINGSEN H. Effect of precipitated wax on viscosity- A model for predicting non-Newtonian viscosity of crude oils. **Energy & Fuels**. v. 14, p. 43-51. 2000.
15. SOUZA. P. C. A parafina e a sua influência na operação de oleodutos. Comunicação privada -Petrobrás.
16. BEENS, J; BRINKMAN, A. The role of gas chromatography in compositional analyses in the petroleum industry. **Trens in analytical chemistry**. v. 19, n. 4, p. 260-275, 2000.
17. VAZQUEZ, D; MANSOORI, A. Identification and measurement of petroleum precipitates. **Journal of Petroleum Science and Engineering** v. 26, p. 49-55, 2000.
18. LOPEZ. E; BRANDÃO, U. Identificação e Distribuição dos Principais Grupos de Compostos Presentes nos Petróleos Brasileiros. **Boletim Técnico da PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v. 45, p. 21-25, 2002.
19. TISSOT B. P.; WELTE D.H. **Petroleum formation and occurrence**. 2ed. Rev. e aum. Berlin: Springer-Verlag, 1984. p.375-423.
20. SRIVASTAVA, S. et al. Phase-transition studies in n-alkanes and petroleum-related waxes—A review. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. v.54, n. 6, p. 639-670, 1993.
21. DIRAND,M. et al. Multicomponent paraffin waxes and petroleum solid deposits: structural and thermodynamic state. **Fuel**. v. 77, n.12, p. 1253-1260, 1998.
22. SINGH, P.; YOUYEN, A; FOGLER, S. Existence of a critical carbon number in the aging of a wax-oil gel. **AIChE Journal**. v. 47, p. 2111-2124. 2001
23. MACHADO, A; BORJA, F. Relatório PETROBRAS/CENPES/DIPILOT N° 650-17303, 1995.
24. MARTINEZ, K. et al. International Symposium on Industrial Crystallization, 14th, Cambridge, United Kingdom, Sept. 12-16, 1999 (1999).
25. PAPALEO, C; ESTEVAN, J. III ETIEAP. PETROBRAS, Rio de Janeiro, p. 159-169, 1991.
26. LAZAR, I. et al. The use of naturally occurring selectively isolated bacteria for inhibiting paraffin deposition. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. v. 22, p. 161-169, 1999.
27. TUNG, N. et al. Perspective for using Nd–Fe–B magnets as a tool for the improvement of the production and transportation of Vietnamese crude oil with high paraffin content **Physica B Condensed Matter**. v. 327, p. 443-447. 2003.
28. SUNIL, K. Spec. Chem v. 9, n.5, p. 321-326. 1989.

- 
29. PRICE, R. J. Inst. Pet v.57, p. 554. 1971.
30. ANDRIASOV, R; IL'SKII, A; PANTELEEV, G. V. **Effect of vibration on paraffin-deposit destruction.** Trudy - Moskovskii Institut Neftekhimicheskoi i Gazovoi Promyshlennosti im. I. M. Gubkina. v. 55, p. 206-212, 1965.
31. KUMAR, T. **Augmentation of production by optimization of mechanical deparaffination frequency of oil wells.** India. ISSN: 0378-9535. 1988.
32. TER-SARKISOV, R. et al. **Method for operation of oil wells or oil-and-gas wells.** Russ RUXXE7 RU 2212523 C2 20030920. 2003.
33. NAZAROV, S. **Positioning and usage of pressure wells in flooding high-paraffin oil fields.** USSR. ISSN: 0445-0108. 1969.
34. TRASCA, N; TURCITU, P; TENCHIU, S. **Apparatus for prevention of paraffin deposition.** Romania. RO 79450 B 19820630. 1982.
35. DOMINOV, V; NOVIKOV, V. **Determination of the paraffinization period in Kienogopsk petroleum wells after thermal and chemical deparaffinization.** USSR. ISSN: 0452-9316. 1976.
36. BOSCH, F; SCHMITT, K; EASTLUND, B. **Evaluation of downhole electric impedance heating systems for paraffin control in oil wells.** Canada., ISSN: 0093-9994. 1992.
37. MCINERNEY, M. et al. **Microbially enhanced oil recovery: Past, present, and future.** USA. CAN 142:319308. 2002.
38. GILYAZOV, R. et al. **Control of paraffin deposition from petroleum by using alternating magnetic field.** Russia. ISSN: 0207-2351. 2001.
39. ROCHA, N. et al. A preliminary study on the magnetic treatment of fluids. **Petroleum Science and Technology.** v.18, p. 33-50, 2000.
40. NEZHEVENKO, V; PONOMAREV, G; ROZENBERG, V. **Use of a reagent to eliminate paraffin deposits.** USSR. ISSN: 0452-9324. 1968.
41. MULLAGALY, T; BABALYAN, G; KOVYAZIN, A. **Effect of surfactants on the deposition of paraffin in the drilling zone of a well.** URSS CAN 64:51023. 1965.
42. MANDAL, A; BHATTACHARYA, V. **Revival of oil production from Linch field of Cambay Basin by solvent stimulation technique.** India CODEN: 65DOAW. 1997.
43. DOMINOV, V; NOVIKOV, V. G. **Determination of the paraffinization period in Kienogopsk petroleum wells after thermal and chemical deparaffinization.** USSR.ISSN: 0452-9316. 1976.

- 
44. KNOX, J; ARNOLD, B; WATERS, A. **Control of paraffin and asphalt deposition**. US 3276519 19661004. 1966.
45. SUNGSOOK, A. et al. **Emulsion characterization for reduced wax deposition**. Ahn, US CODEN: 69FGKM . 2004.
46. ASHIMOV, M. et al. **Effect of petroleum-soluble surface-active agents on the prevention of paraffin deposits**. USSR 31GMAE.1975.
47. GOLDMAN, M; NATHAN, C. **Prevention of paraffin deposition**. US 2817635 19571224. 1957.
48. NEKRASOVA, L; AZANOVA, T. **Removing and preventing the formation of resin-paraffin deposits**. USSR CODEN: 53GPAP. 1983.
49. NIKOLAEVA, T; KAMENEV, O; PANIKHINA, V. **Possibility of using some surfactants as paraffin deposit inhibitors**. USSR CODEN: 53VRA4. 1983.
50. SULTANOV, B. et al. **Petroleum-soluble surface active agents for control of paraffin deposits**. AZNKAY ISSN: 0365-8554. 1975.
51. LAXMI, S; SRIVASTAVA, S; IYENGAR, M. **Influence of nonionic surfactants on the production of petroleum crudes**. IJOTA8 ISSN: 0019-5669. 1973.
52. BUCARAM, S; MORTIMER, A. **Paraffin deposition inhibition in oil**. US 3722592 19730327. 1973.
53. ASHIMOV, M. et al. **Synthesis of hydrophobic surfactants, and their use for protecting pipelines from the paraffin deposition**. USSR. ISSN: 0365-8554. 1971.
54. LETOFFÉ, J. et al. Antagonism between cloud point and cold filter plugging point depressants in a diesel fuel. **Fuel**. v. 74, n.12, p.1830-1833, 1995.
55. GARCIA, M. et al. The effect of paraffinic fractions on crude oil wax crystallization. **Petroleum Science and Technology**. v. 19, n.1-2. p.189-196, 2001.
56. SILVA, C; ALVARES, D; LUCAS, E. Performance evaluation of (ethylene-co-vinyl acetate) copolymers as pour point reducing agents for petroleum middle distillates. **Petroleum Science and Technology**. v. 22, n.9-10, p. 1213-1225. 2004.
57. SILVA, C; ALVARES, D; LUCAS, E. New Additives for the Pour Point Reduction of Petroleum Middle Distillates. **Energy and fuels**. v.18, p. 599-604, 2004.
58. SIROTKINA, E. et al. **Multifunctional inhibiting additive**. Russ. RUXXE7 RU 2215822 C2 20031110 . 2003.
59. BOGOMOL'NYI, E. et al. **Alkylarenesulfonates and PEG alkyl ether sulfates as inhibitors for paraffin deposition in petroleum wells and petroleum equipment**. Russia RUXXE7 RU 2159788 C1 20001127. 2000.

- 
60. ALVARES, D.; LUCAS, E. Chemical structure effect of (meth) acrylic ester copolymers and modified poly (ethylene-co-vinyl acetate) copolymer on paraffin deposition prevention in crude oil. **Petroleum Science and Technology**. v.18, p.195-202. 2000.
61. RZAEV, A. **Use of polymers to control deposition of paraffin and salts**. USSR. CAN 83:118147.1973.
62. MINGAREEV, R. et al. **Composition for prevention of paraffin deposits**. URSS URXXAF SU 432274 19740615.1974.
63. AARON, C; EDWARDS, A; TESSIER, K. **Oil compositions with polymeric pour point depressants**. S. African. SFXXAB ZA 6807819 19690526. 1969.
64. SUN, X; CUI, X. **Study on application of paraffin deposition inhibitors for water-containing petroleum**. Rep. China. ISSN: 1001-0645. 1996.
65. SULTANOV, B. et al. **Paraffin deposition in oil-field equipment at the Kyursangya and Karabagly fields**. USSR ISSN: 0365-8554. 1988.
66. ZHANG, X. et al. Wettability effect of coatings on drag reduction and paraffin deposition prevention in oil. **Journal of Petroleum Science & Engineering**. v.36, p.87-95. 2002.
67. MYERS, D. **Surfactants science and technology**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons. 1999.
68. MYERS, D. **Surfaces, Interfaces and Colloids, Principles and Applications**. 2.ed. New York: John Wiley & Sons. 1999.
69. WU, J. et al. Effect of EO and PO positions in nonionic surfactants on surfactant properties and demulsification performance. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v.252, p. 79-85, 2005.
70. STURMER, A et al; **Tenside Surfactants Detergents**. v.31, p.90, 1994.
71. SHAFRIN, E; ZISMAN, W. Constitutive relations in the wetting of low energy surfaces and the theory of the retraction method of preparing monolayers **Journal of Physical Chemistry**. v.64, p.519, 1960.
72. LIU, H. et al. Synthesis and surface activity of polyethylene glycol–maleic anhydride–polydimethylsiloxane polyester surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**. v. 215, n.1-3, p. 213-219. 2003.
73. BACHERIZO, I. et al. Measurement of dynamic surface tension to determine critical micellar concentration in lipophilic silicone surfactants. **IL Fármaco**. v.55, p.583-589. 2000.

- 
74. BEHRING, J. et al. Adaptação no método do peso da gota para determinação da tensão superficial: um método simplificado para a quantificação da CMC de surfactantes no ensino da química. **Química Nova**. v. 27, n.3, p.492-495. 2004.
75. SCHRAMM, L; MARANGONI, G. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Chapter 1. Surfactants and Their Solutions: Basic Principles. 1 ed. Cambridge University Press. 2000.
76. MORAES, S., L.; OLIVEIRA M.O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, v.27, p. 701-704, 2004.
77. FURTON, K; NORELUS, A. Determining the critical micelle concentration of aqueous surfactant solutions. **Journal of chemical education**. v. 70, n.3, p. 254-257, 1993.
78. GARGI, B; INDRANIL, C; SATYA, P. Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration (cmc) and indexing micellar polarity. **Journal of Colloid and Interface Science**. v. 294, p. 248–254. 2006.
79. RABOCKAI, T. **Físico-química de superfícies**, Secretaria geral da organização dos estados americanos. Programa regional de desenvolvimento científico e tecnológico. Washinton. 1979
80. KOKAI, S. Crude oil emulsions: A state of the art Review, **SPE Production & facilities**. 2005.
81. BRADLEY, H. **Petroleum Engineering Handbook**. Chapter 19 crude oil emulsions. 1 ed. Society of Petroleum Engineers. 1987.
82. MANNING, F.; THOMPSON, R. **Oilfield Processing**. Penn Well Publishing Company. University of Tulsa. Tulsa, Oklahoma. 1995.
83. DICHARRY, C. et al. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology. **Journal of colloid and interface science**. v. 297, p.785-791, 2006.
84. SCHRAMM, L. L. 1992, " **Petroleum Emulsions**".
85. VIEIRA, J. C. **Reologia e viscosimetria**. Petrobras. Serviço de recursos humanos (SEREC), 1991.
86. BASU RAY, G.; CHAKRABORTY, I; MOULIK, S. Pyrene absorption can be a convenient method for probing critical micellar concentration (cmc) and indexing micellar polarity. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.294, p.248–254, 2006.
87. MACHADO, A L. **Estudo da influência de copolímeros de etileno-acetato de vinila (EVA) sobre as propriedades de escoamento do petróleo e na inibição da**

---

**deposição de parafinas.** 1999. 123f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) - IMA/UFRJ, Rio de Janeiro.

88. SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, Francis., **Spectrometric Identification of Organic Compounds.** 7 ed. Wiley .2005.

89. West Coast Analytical Service, Inc (WCAS). Espectro de FTIR do PDMS. Disponível em: <<http://www.wcaslab.com/tech/tech2.htm>>

90. GAONKAR, A; NEUMAN, R. The uncertainty in absolute values of surface tension of water. **Colloids and surfaces.** v. 27, p. 1-14, 1987.

91. KAYSER, W. Temperature dependence of the surface tension of water in contact with its saturated vapor. **Journal of Colloid and Interface Science.** v. 56, p.622-627. 1972.

92. YOSHIMURA, T; ISHIHARA, K; ESUMI, K. Sugar-Based Gemini Surfactants with Peptide Bonds, Synthesis, Adsorption, Micellization, and Biodegradability, **Langmuir.** v.21, p.10409-10415. 2005.

93. CASTRO,M.; KOVENSKY, J.; FERNANDEZ, A. New Family of Nonionic Gemini Surfactants.Determination and Analysis of Interfacial Properties **Langmuir.** v.18, p. 2477-2482, 2002.

94. ABDEL-AZIEM M. A. O; NAGUI A. A.K. Surface and Thermodynamic Parameters of Some Cationic Surfactants. **Journal of Chemical & Engineering Data.** v. 43, p. 117-120, 1998.

95. ROSEN, M. J; **Surfactants and interfacial phenomena.** 3 ed. New York Wiley-Interscience;, 1975

96. YOSHIMURA, T.; NYUTA, K.; ESUMI, K. Zwitterionic Heterogemini Surfactants Containing Ammonium and Carboxylate Headgroups. 1. Adsorption and Micellization. **Langmuir.** v. 21, p. 2682-2688, 2005.

97. MULLER, P. et al. Novel amphiphiles with preorganized functionalities—formation of Langmuir-films and efficiency in mineral flotation. **Advances in Colloid and Interface Science.** v.114-115 , p. 291-302 , 2005.

98. MATVEENKO, V; KIRSANOV, E; REMIZOV, S. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects** v. 101, p.1-7, 1995.

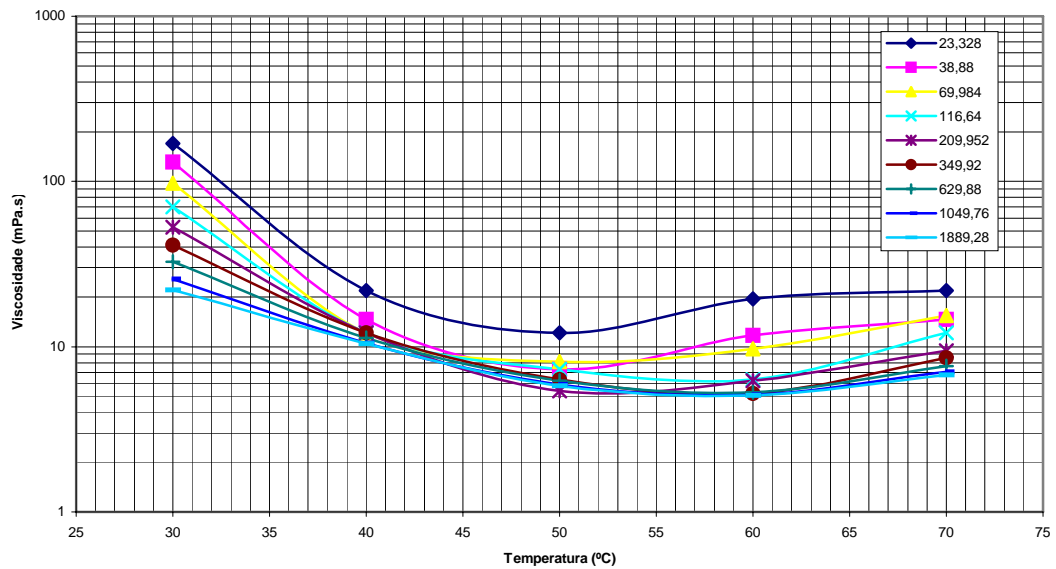
99. VIEIRA, C; RODRIGUES, J, (2000) Avaliação das Metodologias para a determinação da Temperatura inicial de Aparecimento de Cristais. **Rio Oil & Gas Expo and Conference**, Paper IBP 07600, RJ.

100 . OLDROY, J.G. The effect of interfacial stabilising films on the elastic and viscous properties of emulsions. **Proceedings of the Royal society, Series A.** v. 232, p. 567, 1995.

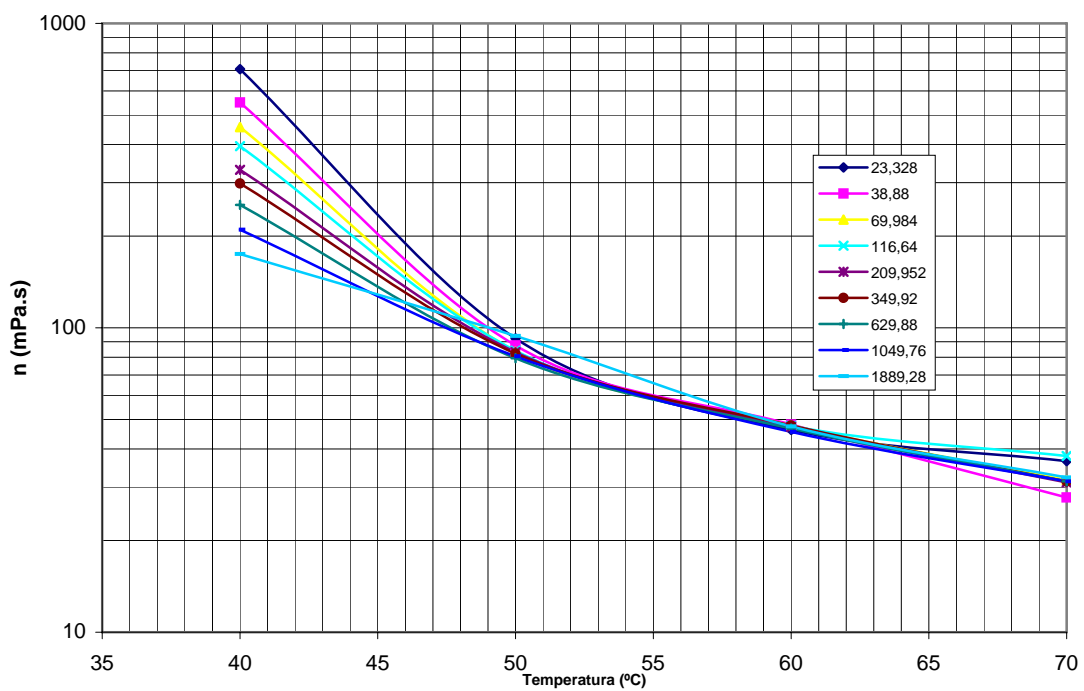




**ANEXO A - Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura emulsões petróleo 40% -diluente- água.**



**Figura A.1.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PH2A4



**Figura A.2.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PS2A4

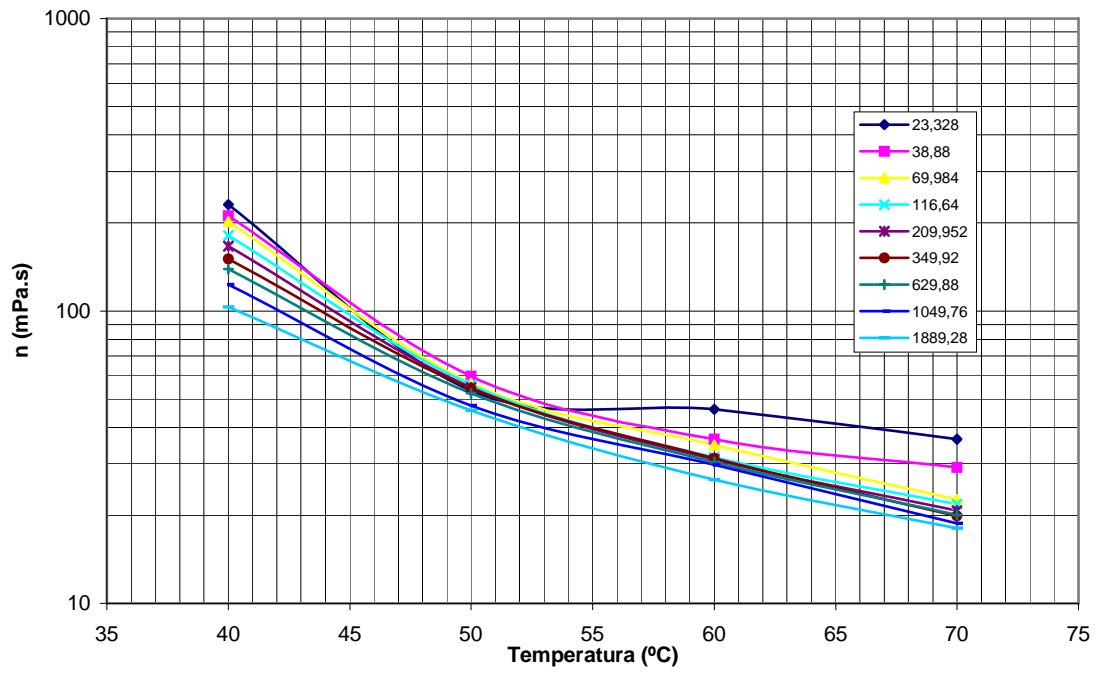
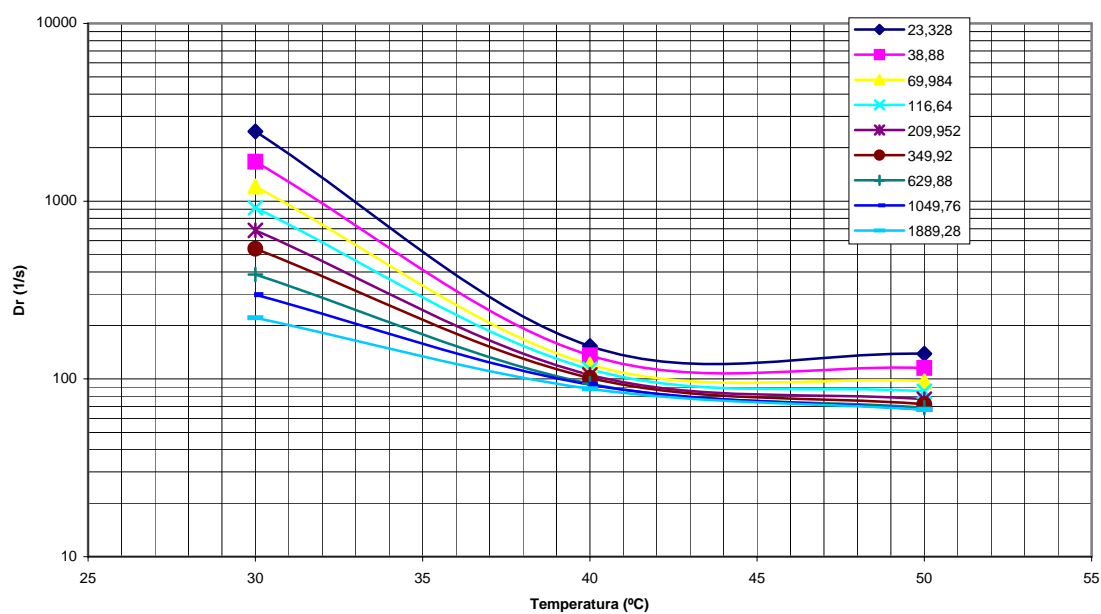
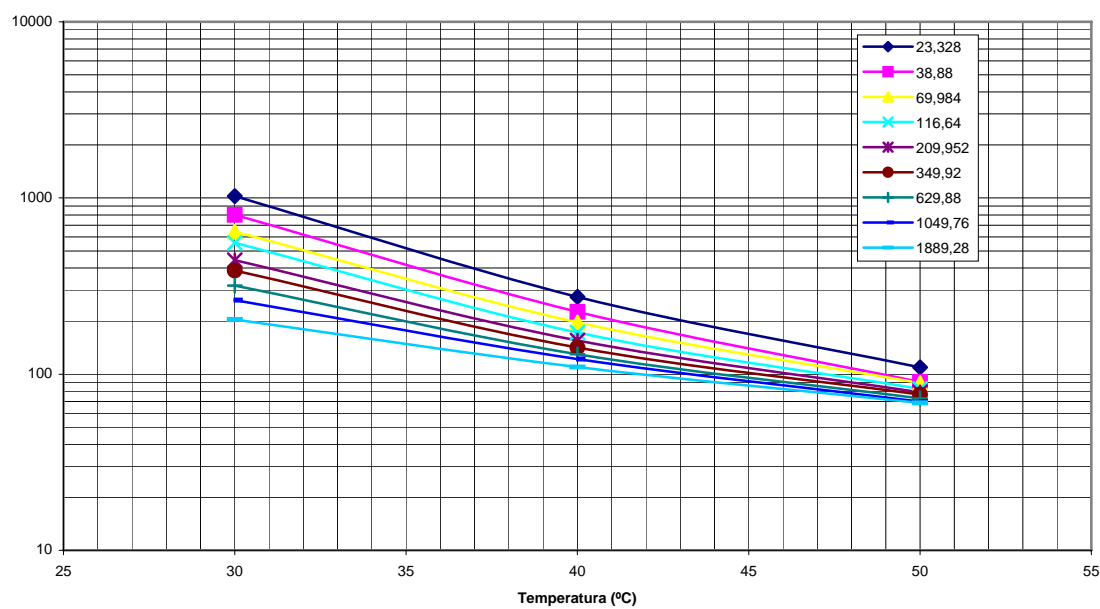


Figura A.3. Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PE2A4

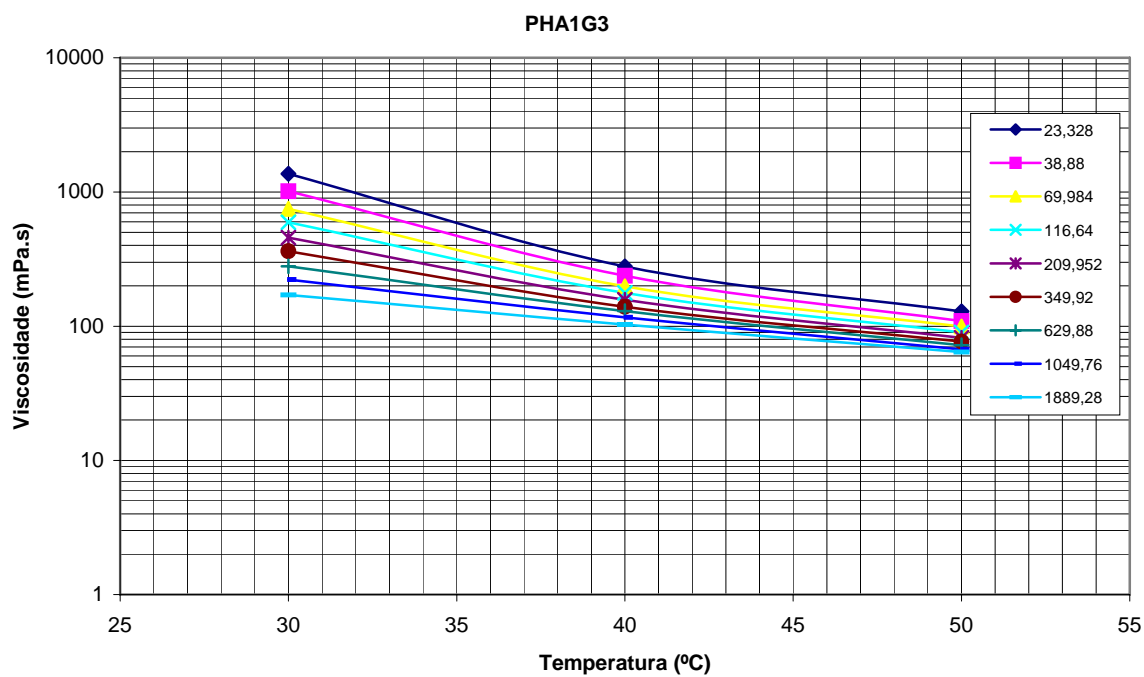
**ANEXO B - Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura emulsões petróleo 44% - heptano – diluente – água**



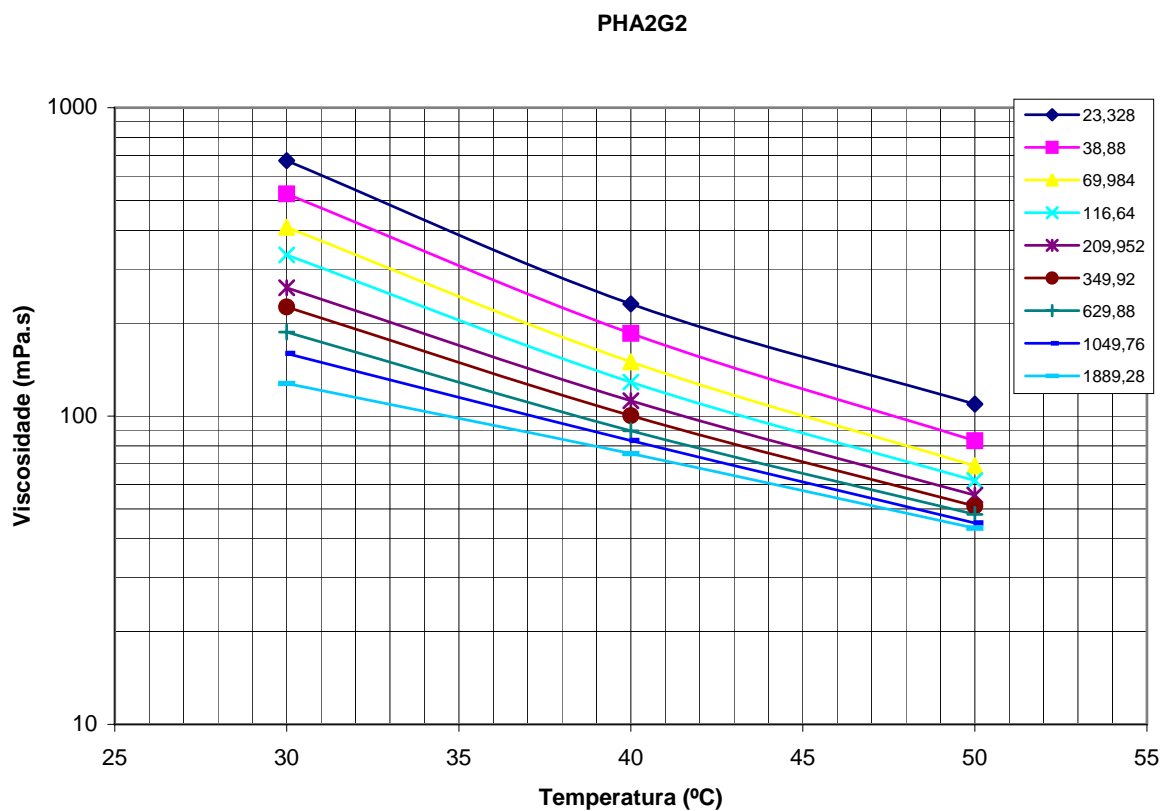
**Figura B.1.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA1E3



**Figura B.2.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA2E2

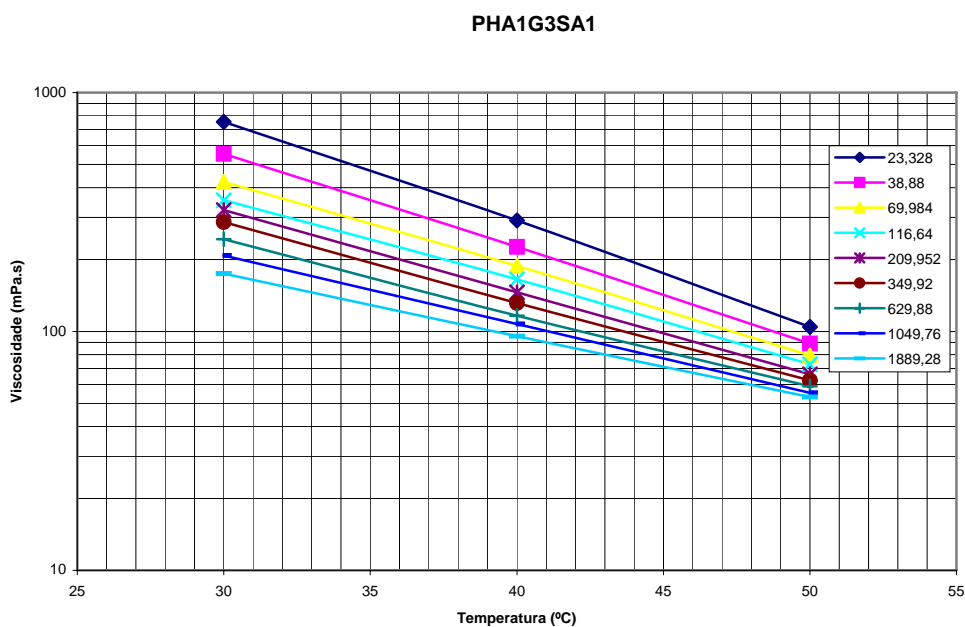


**Figura B.3.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA1G3

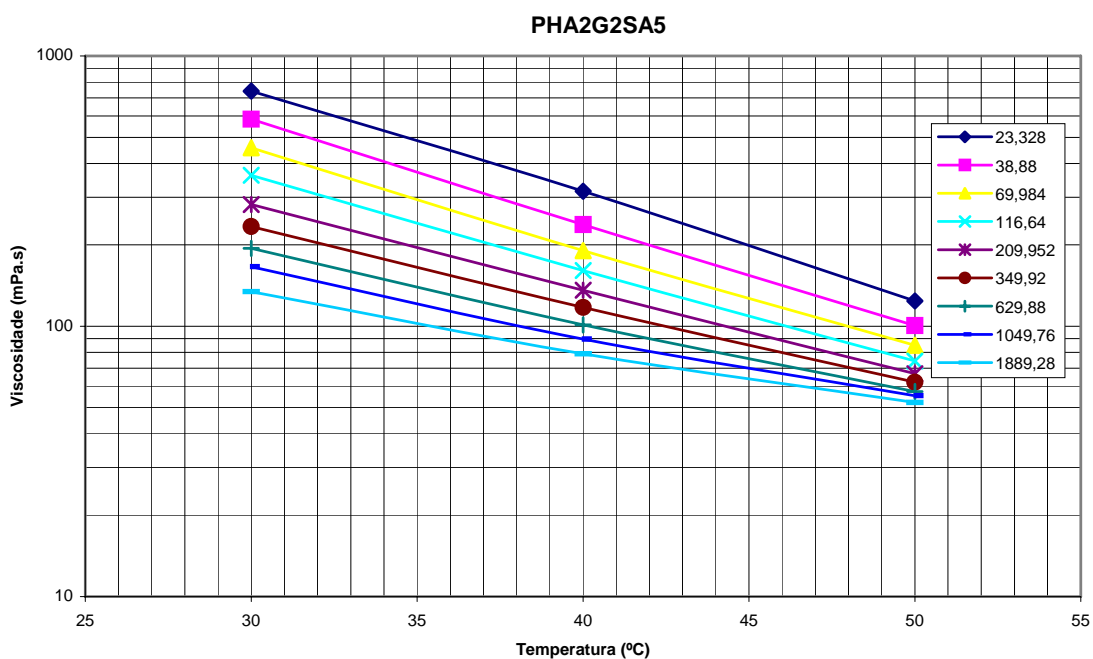


**Figura B.4.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA2G2

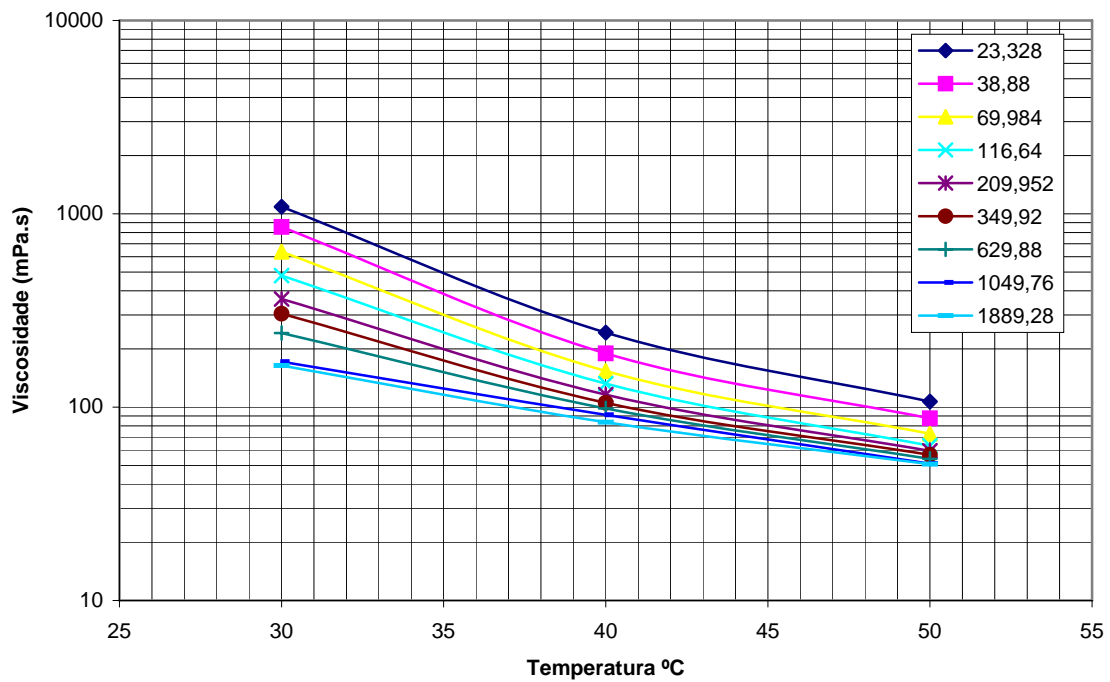
**ANEXO C - Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura de emulsões  
petróleo 44%- heptano – diluente – água – com surfactante**



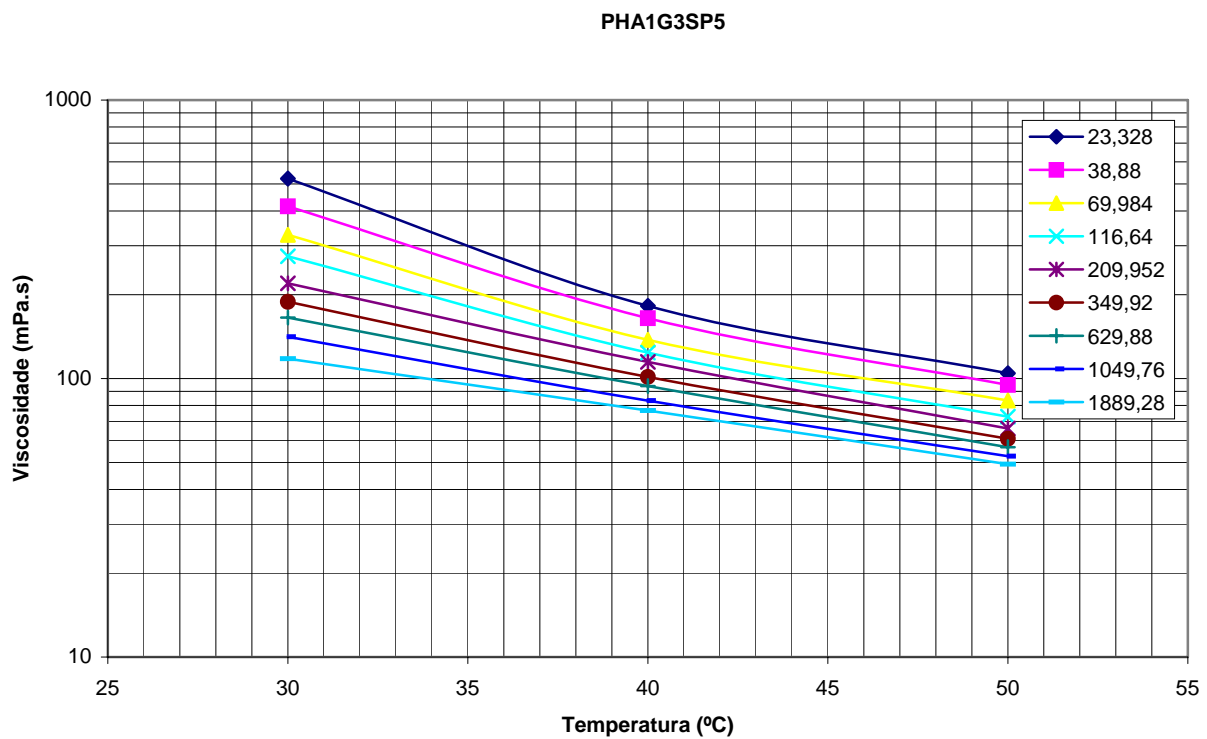
**Figura C-1.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA1G1SP1000



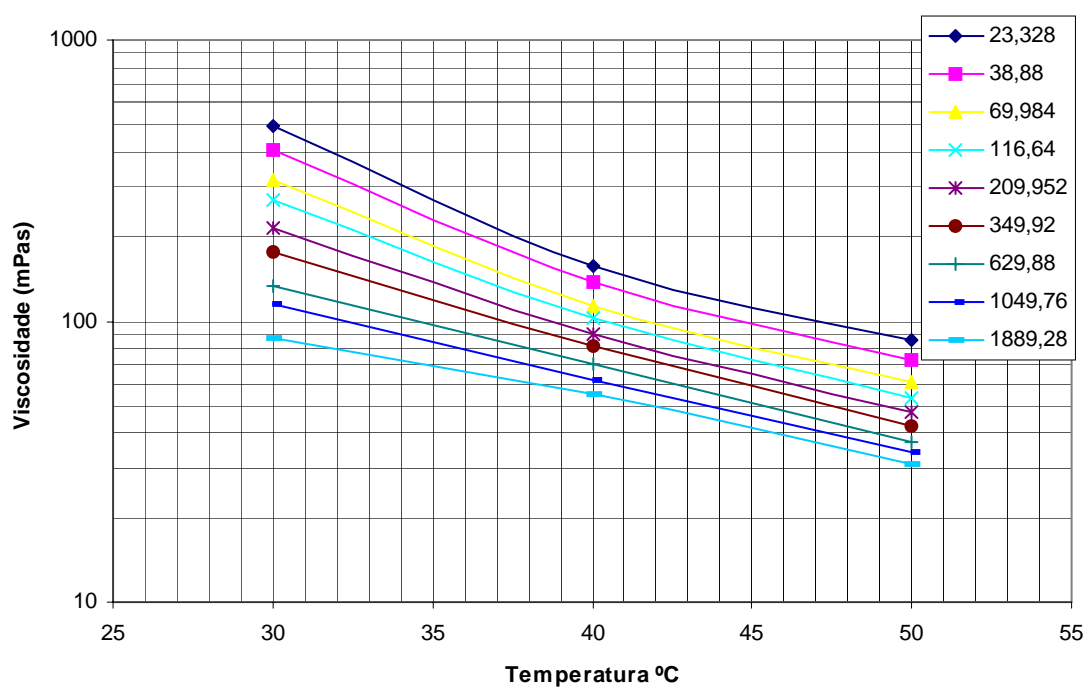
**Figura C-2.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA2G2SA500



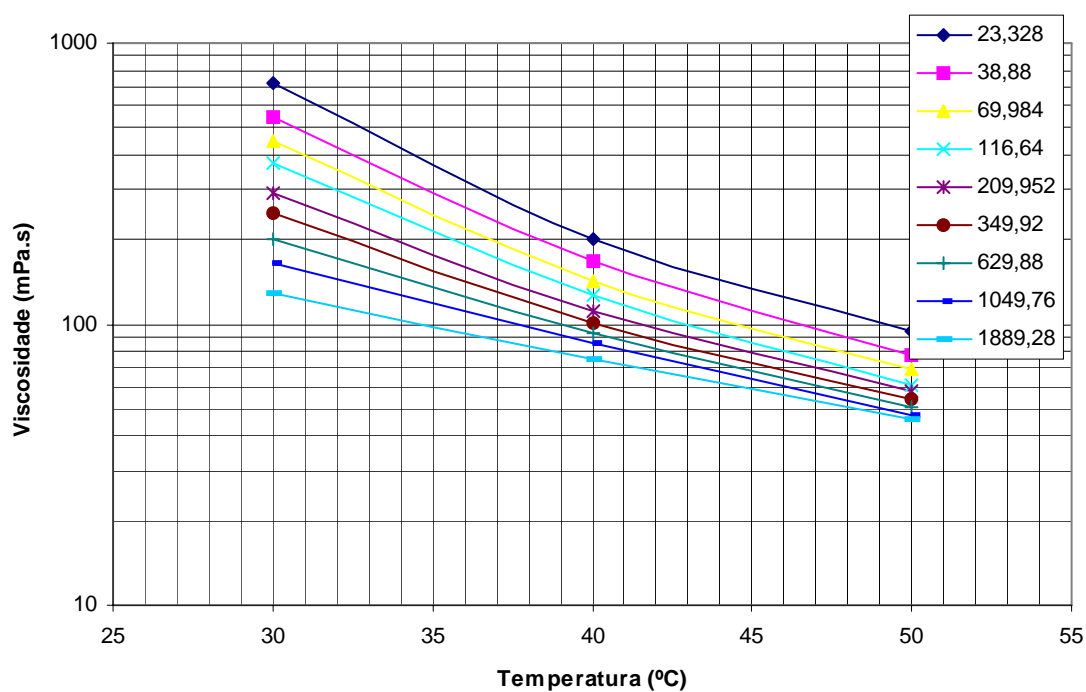
**Figura C-3.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA2G2SP1000



**Figura C-4.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA1G3SP500

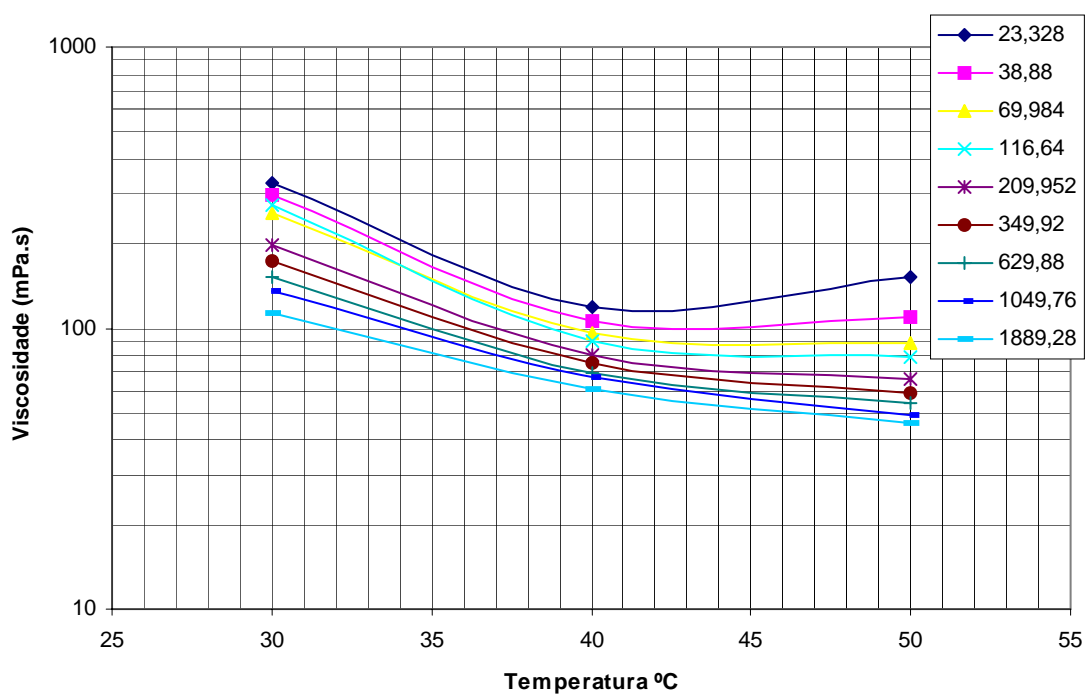


**Figura C-5.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA1E3SA500

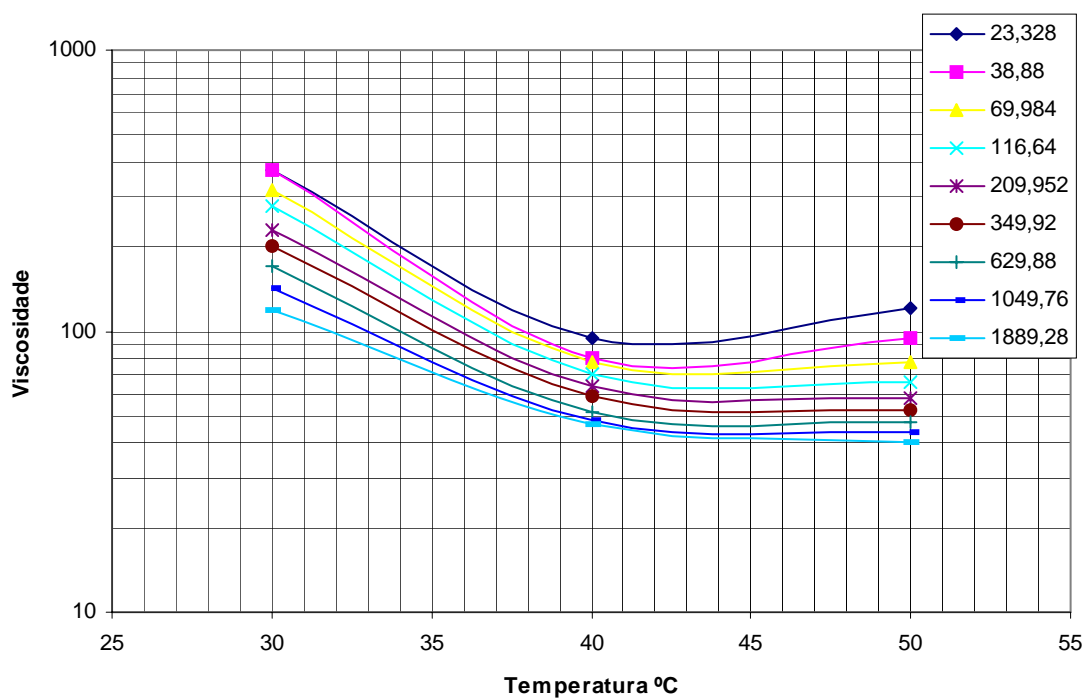


**Figura C-6.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA2E2SP500





**Figura C-7.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA1E3SP1000



**Figura C-8.** Comportamento da viscosidade aparente com a temperatura da emulsão PHA2E2SA1000