



Latin American Journal of Energy Research – Lajer (2021) v. 8, n. 1, pp. 86–95
<https://doi.org/10.21712/lajer.2021.v8.n1.p86-95>

Emulsões de petróleo bruto: efeito do conteúdo aquoso e da adição de sistemas auto-organizáveis com surfactante

Crude oil emulsions: effect of water content and of self-assembly systems addition

Rejane de Castro Santana^{1,*}, Carolina Castro Freitas Prado^{2,*}, Ricardo Ayupe de Souza Mendonça²

¹ Departamento de Química, Universidade Federal de Viçosa – UFV, campus Viçosa, MG, Brasil

² Bach. em Engenharia Química, Universidade Federal de Viçosa – UFV, campus Viçosa, MG, Brasil

² Bach. em Engenharia Química, Universidade Federal de Viçosa – UFV, campus Viçosa, MG, Brasil

*Autor para correspondência, E-mail: rejane.santana@ufv.br

Received: 16 June 2021 | Accepted: 07 July 2021 | Published online: 11 July 2021

Resumo: Emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo (A/O) podem apresentar viscosidade elevada, sendo necessário técnicas que viabilizem sua exploração e escoamento. Como alternativa, propõe-se a adição de microemulsões óleo-em-água (O/A) em emulsões de petróleo A/O. Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis capazes de alterar a curvatura do filme interfacial da região água/óleo, modificando a estabilidade e viscosidade do sistema. Assim, os objetivos deste trabalho foram a avaliar o efeito do conteúdo aquoso e da incorporação de sistemas auto-organizáveis nas propriedades das emulsões de petróleo bruto. Inicialmente o petróleo foi caracterizado quanto à densidade em diferentes temperaturas. Emulsões de petróleo, com diferentes concentrações (10-50% m/m) de salmoura (27.870 ppm NaCl) foram produzidas e caracterizadas. De acordo com os resultados de tamanho de gotas e de estabilidade cinética, a inversão de fases de emulsão A/O para O/A ocorreu na concentração de 30% (v/v) de salmoura. Todas as emulsões de petróleo apresentaram distribuição do tamanho de gotas do tipo lognormal e comportamento Newtoniano, com viscosidade variando de 25,6 a 46,0 mPa.s. Posteriormente foi avaliada a formação de microemulsão em 42% do diagrama pseudo-ternário composto por água, xileno e surfactante/co-surfactante (Triton/butanol). Microemulsão formada por 10% (m/m) água, 81% (m/m) Triton/butanol e 9% (m/m) xileno e solução de surfactante formada por 10% (m/m) água e 90% (m/m) Triton/butanol foram adicionadas à emulsão A/O de petróleo com 20% (v/v) de salmoura. Observou-se que não houve redução significativa na viscosidade, porém houve redução do tamanho das gotas das emulsões do óleo mostrando o efeito da adição de sistemas auto-organizáveis na microestrutura de emulsões de petróleo.

Palavras chave: microemulsão, microestrutura, reologia, estabilidade, Triton-X-100.

Abstract: Water-in-oil emulsions of crude oil can present high viscosity, requiring techniques to viabilize their exploration and flow. As an alternative, oil-in-water microemulsions can be added on petroleum emulsions. Microemulsions are thermodynamically stable systems that modify the curvature of the water/oil interfacial film, changing the stability and viscosity of these systems. Thus, the objectives of this work was to evaluate the effect of aqueous solution content and of the self-assembly systems incorporation on crude oil emulsions properties. Initially, crude oil was characterized by density measurements in different temperatures. Crude oil emulsions were produced with different concentrations (10-50% w/w) of brine solutions (27,870 ppm). According to the results of droplet size and kinetic stability, phase inversion from W/O to O/W occurred at 30% (v/v) of brine solution. All emulsions showed lognormal droplet size distribution and Newtonian behavior, with viscosity ranging from 25.6 to 46.0 mPa.s. Subsequently, microemulsion formation was observed on 42% of pseudo-ternary diagram composed of water, xylene, and surfactant/co-surfactant (Triton/butanol). Microemulsion composed by 10% (w/w) water, 81%(w/w) Triton/butanol and 9% (w/w) xylene and surfactant solution composed by 10% (w/w) water and 90% (w/w) Triton/butanol were added on W/O emulsion composed by crude oil and 20 % (w/w) of brine solution. No

viscosity reduction was observed. However, droplet size decreased, showing the effect of self-assembly system use on crude oil emulsion microstructure.

Keywords: microemulsion, microstructure, rheology, stability, Triton-X-100.

1. Introdução

As emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis compostos por duas fases imiscíveis ou parcialmente imiscíveis, como óleo e água. Nesse sistema, após a agitação das fases na presença de surfactante(s), uma das fases fica dispersa em gotículas em outra fase contínua. As emulsões podem ser do tipo A/O, no qual a água é a fase dispersa e o óleo, a fase contínua, e o tipo O/A, onde o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua (Schramm, 1992). Os surfactantes são moléculas anfifílicas cuja principal função é diminuir a tensão interfacial entre duas fases. O Triton X-100, por exemplo, é um surfactante não-iônico cuja fórmula molecular é $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, em que n está entre 9 e 10.

Já as microemulsões são sistemas isotrópicos compostos por uma mistura de surfactante, co-surfactante, fase oleosa e fase aquosa. Os surfactantes se auto-organizam, formando estruturas ordenadas caracterizadas por regiões hidrofóbicas e hidrofílicas alternadas. Assim, as microemulsões caracterizam-se como sistemas termodinamicamente estáveis, que macroscopicamente apresentam apenas uma fase fluida e translúcida (Santos et al., 2017a). A formulação de microemulsões pode ser encontrada a partir da construção de diagramas pseudo-ternários, onde se identifica a região, ou seja, as composições de surfactante, co-surfactante, fase aquosa e fase apolar, capazes de produzir espontaneamente uma única fase translúcida.

Emulsões de petróleo são formadas devido à presença de surfactantes naturalmente encontrados no óleo, como asfaltenos e resinas, e devido ao cisalhamento que ocorre ao longo de todo processo (Santana, Silva, Beraldo, 2017; Santos et al., 2017b), desde o reservatório, assim como no escoamento do fluido pelas tubulações e válvulas, até as refinarias (Hasan, Ghannam e Esmail, 2010; Langevin et al., 2004).

O surgimento das emulsões altera as propriedades do petróleo, incluindo a reologia, estabilidade cinética, condutividade e tamanho de partícula (Fonseca et al., 2016). A viscosidade aparente da emulsão aumenta quando a porcentagem de água aumenta até que um valor máximo seja alcançado. Depois de atingido este ponto, a viscosidade começa a diminuir com a adição de água no sistema, devido principalmente à presença de água livre e/ou a formação de emulsões inversas (O/A) (Fonseca et al., 2016). O ponto em que esse fenômeno ocorre é chamado de ponto de inversão de fase (EIP, *emulsion inversion point*).

Para minimizar problemas causados pela formação das emulsões A/O durante a produção de petróleo, diferentes métodos são utilizados para reduzir a viscosidade do petróleo, como diluição com óleos leves ou álcool, aquecimento, e adição de produtos químicos capazes de modificar a microestrutura e consequente viscosidade do petróleo (Hasan et al., 2010; Santos et al., 2017b), como partículas sólidas (Mendes, Santos e Santana, 2019; Pena, Silva e Santana, 2018) e microemulsões (Hasan, et al., 2010; Santos, et al., 2017b). A incorporação de soluções de surfactante e seus sistemas auto-organizáveis, como microemulsões, pode induzir a um novo arranjo das moléculas, fazendo com que o surfactante se distribua na interface da gota da emulsão de petróleo, modificando a tensão interfacial e, conseqüentemente, as propriedades do fluido, como viscosidade (Santos et al., 2017a).

Desta forma, os objetivos deste trabalho são construir um diagrama pseudo-ternário de sistema formado por xileno, Triton X-100, butanol e água para identificar a região formadora de microemulsão, e avaliar o efeito da adição de salmoura e de sistemas auto-organizáveis nas propriedades da emulsão A/O de petróleo bruto, incluindo sua estabilidade cinética, comportamento reológico e tamanho de gota.

2. Metodologia

2.1. Material

O petróleo bruto utilizado foi extraído do território brasileiro. Os demais reagentes utilizados, Triton X-100 (Neon, Brasil), butanol (Synth, Brasil), xileno (Synth, Brasil) e cloreto de sódio (Dinâmica, Brasil), são de grau analítico.

2.2. Metodologia

2.2.1. Construção do diagrama pseudo-ternário e preparo das soluções de surfactante

Para construir o diagrama pseudo-ternário, foram preparados sistemas contendo diferentes concentrações de água deionizada, xileno (fase apolar), surfactante (Triton X-100) e co-surfactante (butanol), na proporção de 2:1 (surfactante: co-surfactante). As amostras foram preparadas variando a concentração de água na mistura, de 10% a 90% (m/m) com incrementos de 10% (m/m), por consequência, variando as concentrações dos demais componentes, de forma a produzir os sistemas que representam o diagrama pseudo-ternário completo. Os sistemas foram preparados (pesados) em frascos de vidro, agitados em agitador magnético por 15 minutos e mantidos em repouso por 24 horas. Após esse período foi avaliada a aparência visual do sistema, se houve ou não a separação de fases.

2.2.2. Análise de tamanho de partícula das microemulsões

Os sistemas previamente preparados que apresentaram aparência visual homogênea, translúcida e sem separação de fases foram caracterizadas quanto ao tamanho de partícula em um Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instruments, Reino Unido), para confirmar a microestrutura do tipo microemulsão. Para medição, foi utilizada cerca de 1 mL de cada amostra, sem diluição, em uma cubeta célula capilar (DTS1070) à temperatura ambiente (25°C).

2.2.3. Determinação da densidade e do grau API do petróleo

A densidade do petróleo bruto foi obtida utilizando densímetro digital (Schmidt Haensch, Alemanha), com grau de exatidão para a densidade e a temperatura de $\pm 0,0005 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ e $\pm 0,001 \text{ K}$, respectivamente. A densidade foi analisada no intervalo de temperaturas de 293,15 K a 359,65 K, com incrementos de 5 K. As medidas foram realizadas em duplicata. A Eq. (1) foi ajustada aos dados obtidos, onde ρ é a densidade ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) e T é a temperatura (K). Os parâmetros a e b indicam os coeficientes angular e linear da reta, respectivamente.

$$\rho = aT + b \quad (1)$$

O Grau API (em inglês, API Gravity) foi calculado de acordo com a Eq. (2), em que d representa a razão entre a densidade do petróleo e densidade à 60°F. O valor de referência à 60°F para densidade da água é de $999,03 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ (Weast, 1984).

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad (2)$$

2.2.4. Preparo da emulsão de petróleo e soluções de surfactante

Foram preparadas emulsões compostas de petróleo bruto e salmoura (27.870 ppm NaCl), conforme proposto por Santos et al. (2017a), variando o conteúdo da fase aquosa de 10% a 50% (v/v) na emulsão. As emulsões foram produzidas em homogeneizador do tipo rotor-estator Ultra-Turrax (IKA® T25 digital) a 9500 rpm por 5 minutos.

Dois sistemas auto-organizáveis contendo surfactante (ME e SOL) foram adicionados, na concentração de 1000 ppm, à emulsão de petróleo com 20% (v/v) de salmoura. A mistura foi agitada no Ultra-Turrax (IKA® T25 digital) a 9500 rpm, por 5 minutos. ME se refere a uma microemulsão de composição 10% (m/m) água, 9% (m/m) xileno e 81% (m/m) mistura Triton/butanol 2:1, enquanto SOL se refere ao sistema composto por 10% (m/m) água e 90% (m/m) mistura Triton/butanol 2:1.

2.2.5. Estabilidade cinética

A estabilidade das emulsões de petróleo com diferentes concentrações de salmoura foi avaliada em uma proveta de 25 mL, medindo-se o volume da fase aquosa separada na parte inferior ao longo de 16 horas após a sua produção, em duplicata. O índice de cremação (IC) foi calculado pela Eq. (3) onde V_{fs} (mL) é o volume da fase inferior separada e V_t (mL) o volume total da emulsão (Couto, 2014).

$$IC(\%) = \frac{V_{fs}}{V_t} 100\% \quad (3)$$

2.2.6. Análise reológica

Emulsões de petróleo foram avaliadas em reômetro rotacional de cilindros coaxiais (RN 4.1, Rheotest Medingen GmbH, Alemanha) acoplado a um banho termostático com circulação de água (RE206, Lauda, Alemanha) na temperatura de 25 °C. O fluido foi submetido a uma taxa de deformação no intervalo de 0 a 300 s⁻¹ utilizando três passos para garantir a análise em estado estacionário: rampa de subida (crescente), rampa de descida (decrecente) e outra rampa de subida (crescente) em estado estacionário. A análise foi feita em triplicata.

O modelo linear que descreve um fluido Newtonianos, Eq. (4), foi ajustado às curvas de escoamento obtidas na segunda rampa de subida (crescente), relacionando a tensão de cisalhamento (τ , Pa) com a taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$, s⁻¹) por meio da viscosidade dinâmica (μ , Pa.s) dos fluidos.

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (4)$$

2.2.7. Análise de microscopia e distribuição de tamanho de gotas

A microestrutura das emulsões de petróleo foi avaliada em microscópio Primo Star iLED (Zeiss, Alemanha) com sistema de captura de imagens AxioCam ERc5s (Zeiss, Alemanha). O diâmetro de 500 gotas foi medido (Santana et al., 2011) utilizando o software ImageJ (Versão 1.52a, *National Institute of Mental Health*) (ImageJ, 2021). O diâmetro médio de Sauter (d_{32} , μm) foi então calculado a partir da Eq. (5), onde n_i é a frequência de aparição das gotas em determinado diâmetro e d_i (μm) é o diâmetro da gota medida.

$$d_{32} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (5)$$

A distribuição do tipo lognormal foi ajustada aos dados experimentais de distribuição de tamanho de gotas. Para isso foi utilizado o teste de Kolmogorov-Smirnov, com 5% de significância, no *software* Statística 11.0 (Statsoft Inc. Tulsa, USA). A distribuição lognormal (Eq. 6) é definida por dois parâmetros: o parâmetro de forma (μ^*) e o parâmetro de escala (σ). A média (M) e o desvio padrão (DP) para a distribuição lognormal são calculados pelas Eqs. (7) e (8).

$$f(x; \mu^*, \sigma) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(\ln(x) - \mu^*)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (6)$$

$$M = \exp(\mu^* + 0,5\sigma^2) \quad (7)$$

$$DP = \sqrt{\exp((2\mu^* + \sigma^2)(\exp(\sigma^2) - 1))} \quad (8)$$

2.2.8. Teste de Tukey

O teste de Tukey foi realizado no *software* Statística 11.0 (Statsoft Inc. Tulsa, USA) para nível de significância de 5%, com o intuito de comparar as médias dos valores de viscosidade e do diâmetro médio de gotas (d_{32}).

3. Resultados e discussões

3.1. Caracterização do petróleo bruto

A Figura 1 apresenta o comportamento da densidade ($\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) em função da temperatura. Houve uma pequena redução de 873,7 kg·m⁻³ a 293 K para 840,7 kg·m⁻³ a 328 K, de acordo com o comportamento linear descrito pela Eq. (9) ($R^2 = 0,992$). A partir de 330 K, a temperatura apresentou maior influência na redução da densidade, como descrito na Eq. (10) ($R^2 = 0,994$). A partir das Eqs. (9) e (2), respectivamente, determinou-se a densidade do petróleo bruto igual a 878,68 kg·m⁻³ a 15,5°C (288,65 K) e o valor do °API igual a 29,38, classificando o fluido como óleo do tipo médio.

$$\rho = -0,857T + 1126,1 \quad (9)$$

$$\rho = -10,718T + 4409 \quad (10)$$

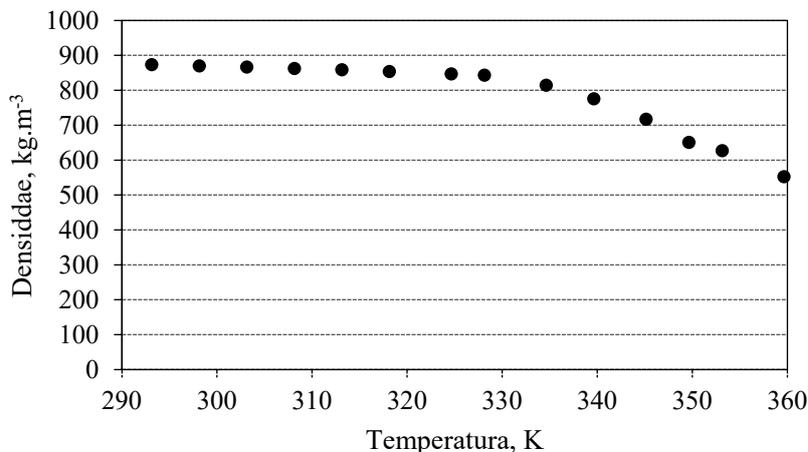


Figura 1. Densidade do petróleo bruto em função da temperatura.

3.2. Diagrama pseudo-ternário

Os sistemas produzidos com diferentes concentrações de Triton X-100, xileno, butanol e água apresentaram três aspectos visuais distintos utilizados para a construção do diagrama pseudo-ternário (Figura 2): formação de uma única fase com aspecto translúcido, formação de uma única fase com aspecto turvo e formação de duas fases separadas.

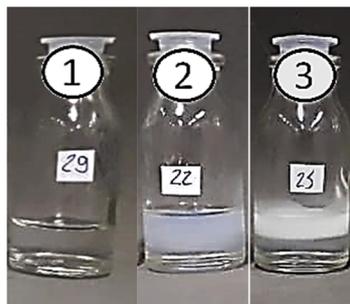


Figura 2. Aspectos visuais típicos observados nos sistemas com diferentes concentrações de Triton X-100, xileno, butanol e água: (1) única fase com aspecto translúcido, (2) única fase com aspecto turvo e (3) duas fases separadas.

A Figura 3 apresenta o diagrama pseudo-ternário. Observa-se a predominância de sistemas com duas fases separadas (55% da área do diagrama), enquanto sistemas com uma fase translúcida compreende 42% da área do diagrama. Sistemas com elevada concentração de água apresentaram separação de fase enquanto sistemas com elevada concentração de surfactante/co-surfactante (Triton/Butanol) apresentaram aspecto visual de uma fase translúcida sem separação de fase. Os sistemas inicialmente classificados com aparência visual de uma fase translúcida foram avaliados quanto ao tamanho de partícula, a fim de confirmar a estrutura do tipo microemulsão nestes sistemas, ou seja, tamanho de partículas entre 5 e 100 nm (Santos et al., 2017a).

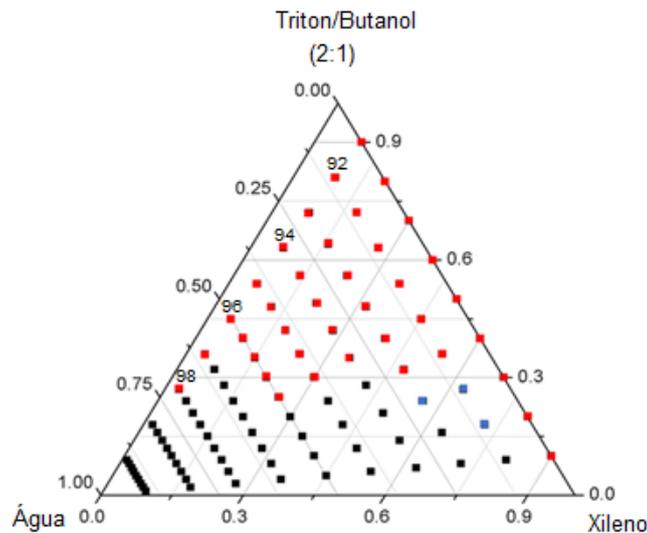


Figura 3. Diagrama pseudo-ternário para o sistema contendo xileno, água e Triton/butanol: (■) sistema com única fase de aspecto translúcido, (■) sistema de única fase com aspecto turvo, (■) sistema com separação de fases.

Para exemplificar, a Figura 4 apresenta a distribuição do tamanho de partículas dos sistemas identificados na Figura 3 como 92 (10% de água, 9% de xileno e 81% da mistura Triton/butanol 2:1), 94 (30% de água, 7% de xileno e 63% da mistura Triton/butanol 2:1), 96 (50% de água, 5% de xileno e 45% da mistura Triton/butanol 2:1) e 98 (70% de água, 3% de xileno e 27% da mistura Triton/butanol 2:1). Foi confirmado que os sistemas apresentaram tamanho de partícula na faixa de microemulsão de 1 a 60 nm. Observa-se uma maior frequência de partículas de tamanhos maiores com o aumento da concentração de água. Nota-se que para o pico do sistema 92, cerca de 8,5% das gotas apresentaram diâmetro igual a 10,1 nm. Para os outros pontos destacados, estes valores foram aproximadamente: 8,94% das gotas com 10,1 nm, 11,00% das gotas com 13,5 nm e 14,43% das gotas com 13,5 nm, respectivamente. O sistema nomeado como ME (ponto 92 identificado no diagrama) foi avaliado como EVR de emulsões de petróleo, já que este sistema apresentou estrutura do tipo microemulsão e contém reduzida quantidade de água, não dificultando etapas posteriores de separação do conteúdo aquoso durante o processamento e refino do petróleo.

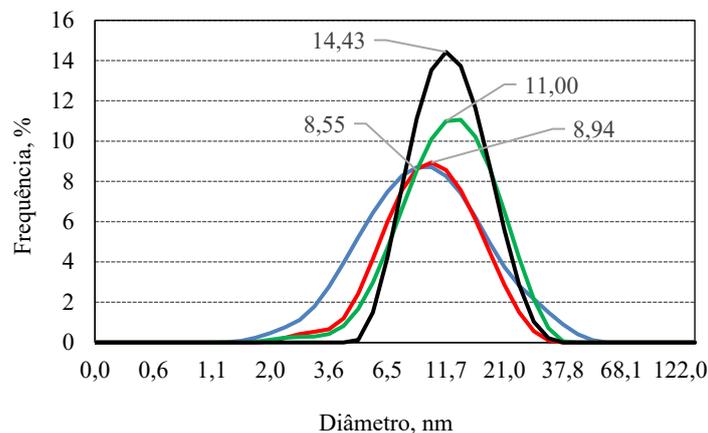


Figura 4. Curva de distribuição do tamanho de gotas para as amostras (—) 92, (—) 94, (—) 96 e (—) 98.

3.3. Caracterização das emulsões de petróleo bruto: efeito do conteúdo aquoso

Os resultados de estabilidade cinética, viscosidade e diâmetro médio de Sauter (d_{32}) das emulsões adicionadas de salmoura estão apresentados na Figura 5.

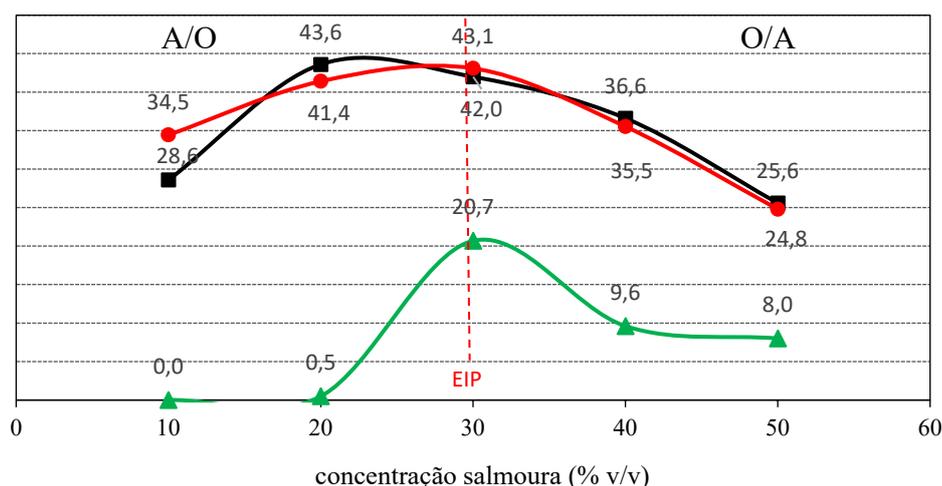


Figura 5. Resultados de (■) viscosidade (mPa·s) (●) diâmetro médio de Sauter d_{32} (μm) e (▲) índice de cremação das emulsões com diferentes concentrações de salmoura.

Emulsões com baixas concentrações de salmoura (10% e 20%) não apresentaram separação de fases relevante, enquanto a emulsão com 30% apresentou a maior separação, com índice de cremação de 21% (v/v) indicando que esta concentração é o ponto em que ocorre a inversão da emulsão, no qual as gotículas de água que antes estavam dispersas no óleo, na forma de emulsão A/O, se sedimentaram. As emulsões com 40% e 50% também separaram de fase, entretanto com menores valores de IC (<10%), quando comparados com a de 30%.

Quanto ao comportamento reológico, todas as emulsões de petróleo apresentaram comportamento Newtoniano ($R^2 > 0,99$). A viscosidade aumentou com o incremento de salmoura de 10 a 20% (v/v), de 28,60 mPa·s para 43,60 mPa·s. Os sistemas de 20% e 30% de salmoura apresentaram valores de viscosidade estatisticamente iguais e a partir desse valor houve uma queda gradativa na viscosidade atingindo 25,60 mPa·s na emulsão com 50% de salmoura. Esse comportamento pode ser explicado pela inversão de fase da emulsão A/O para O/A que ocorre com o aumento do conteúdo aquoso no sistema. O incremento de água em uma emulsão A/O provoca o aumento da sua viscosidade, conseqüentemente um aumento na perda de carga por fricção. Este aumento na viscosidade ocorre até determinada concentração de água, em que há o ponto de inversão de fase, em que o sistema passa a apresentar estrutura do tipo emulsão O/A, com queda na viscosidade.

O diâmetro médio de Sauter (d_{32}) das emulsões variou de 24,8 a 43,09 μm . O sistema contendo 30% (v/v) de salmoura apresentou maior diâmetro médio, enquanto a partir dos incrementos de 40% e 50% de salmoura ocorreu uma redução do diâmetro das gotas, indicando que a inversão de fases de emulsões A/O para emulsões O/A já ocorreu nas emulsões com 30% de salmoura. Além disso, os valores de diâmetro médio obtidos corroboram o resultado de estabilidade cinética, visto que a emulsão com menor estabilidade (30% v/v de salmoura) apresentou o maior diâmetro médio, ou seja, houve a coalescência das gotas seguida de separação de fases.

Observa-se assim que o índice de cremação, a viscosidade e o tamanho de gotas, apresentaram comportamento semelhante (Figura 5), ou seja, aumentaram com o incremento do conteúdo aquoso até o limite na inversão de fases, seguida da redução do valor da propriedade em concentrações maiores de salmoura. A partir da análise conjunta dos resultados pode-se identificar o EIP (ponto de inversão) na concentração de 30% de salmoura, pois nessa região encontram-se os maiores valores de viscosidade. Abaixo dessa concentração encontra-se a região de emulsão A/O e acima desse valor, emulsão O/A.

As emulsões apresentaram distribuição de frequência do tamanho de gotas do tipo lognormal (Figura 6). O sistema sem salmoura (óleo bruto) apresentou o maior valor de desvio da distribuição, ou seja, o óleo bruto possui gotas de tamanho distribuídos em uma ampla faixa de tamanho. As amostras com 20% e 30% de salmoura têm maior frequência de tamanho de gotas entre 30 e 40 μm , fazendo com que a curva apresente um menor valor de desvio padrão (DP), porém maior média (M) da distribuição lognormal (Tabela 1). Tal comportamento está de acordo com os maiores valores de diâmetro médio das gotas (d_{32}) apresentados na Figura 5.

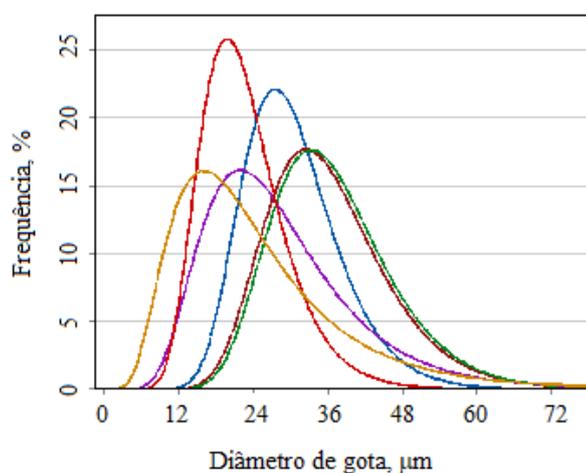


Figura 6. Distribuição lognormal do tamanho de gotas das emulsões com diferentes concentrações de salmoura: (—) 0%, (—) 10%, (—) 20%, (—) 30%, (—) 40% e (—) 50%.

Tabela 1. Média do tamanho de gota e desvio padrão obtidos pelo modelo de lognormalidade para diferentes concentrações de salmoura na emulsão.

Concentração de salmoura (% v/v)	M (μm)	DP
0	24,69	2,88
10	30,39	1,25
20	36,26	1,30
30	37,05	1,29
40	28,40	1,86
50	22,66	1,34

3.4. Caracterização da emulsão A/O de petróleo bruto adicionada de sistemas auto-organizáveis contendo surfactantes

Para avaliar a influência da adição de sistemas contendo surfactante nas propriedades da emulsão de petróleo foi selecionada a emulsão contendo 20% (v/v), já que este sistema apresentou microestrutura do tipo A/O e maior valor de viscosidade. A Tabela 2 apresenta os resultados da análise reológica e ao tamanho de gotas das emulsões A/O adicionadas ou não de microemulsão ME ou de solução de surfactante SOL. Os sistemas apresentaram comportamento reológico do tipo Newtoniano (relação linear com $R^2 > 0,99$) e distribuição de gotas do tipo lognormal, mesmo após as adições de sistemas contendo surfactante.

Tabela 2. Viscosidade, diâmetro médio de Sauter (d_{32}) e valores de média do tamanho de gota e desvio padrão obtidos pelo modelo de lognormalidade para as emulsões de petróleo contendo 20%(v/v) salmoura adicionado ou não de microemulsão (ME) e solução de surfactante (SOL) (*Médias seguidas de mesma letra nas colunas não diferem entre si pelo teste de Tukey).

Amostra	Viscosidade (mPa.s)	d_{32} (μm)	M (μm)	DP
20%	$43,6 \pm 8,3^A$	$41,40 \pm 3,9^A$	36,26	1,30
20% + ME	$40,9 \pm 3,3^A$	$33,54 \pm 2,1^B$	27,77	1,31
20% + SOL	$42,2 \pm 2,4^A$	$33,81 \pm 2,2^B$	28,65	1,36

A adição de sistemas auto-organizáveis contendo surfactante nas emulsões de petróleo diminuiu o diâmetro das gotas, incluindo o diâmetro médio de Sauter (d_{32}) e a média da distribuição lognormal (Tabela 4). As distribuições de frequência do tamanho de gotas do tipo lognormal são apresentados na Figura 9. Percebe-se que as curvas de distribuição de gotas para as amostras de 20% + ME e 20% + SOL se sobrepõem. Já a viscosidade não foi significativamente influenciada pela adição de ME ou SOL à emulsão A/O de petróleo, apesar da diminuição do diâmetro das gotas. Hasan et al. (2010) também avaliou o uso do

surfactante Triton-X-100 na concentração de 1000 ppm e encontrou uma redução de 35% da viscosidade. Em seu trabalho não houve a adição de solução aquosa (salmoura) ao petróleo bruto. Já Santos et al. (2017a) obteve uma redução de 28% da viscosidade, utilizando diferentes surfactantes (Ultrol® L70 e Ultranex® NP80).

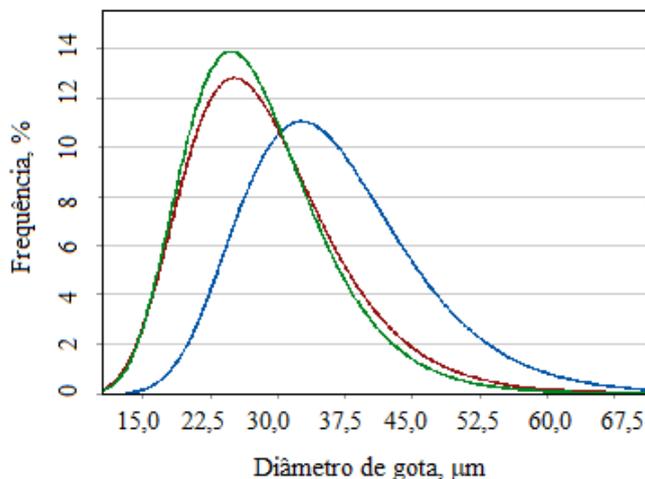


Figura 7. Distribuição do tamanho de gotas no modelo de lognormalidade para as amostras: contendo (—) 20% salmoura, (—) adicionado de microemulsão (ME) e (—) solução de surfactante (SOL).

4. Conclusões

- O petróleo bruto utilizado neste trabalho pode ser classificado como óleo médio, com valor de °API igual a 29,38 e densidade de 878,68 kg.m⁻³ a 60 °F, sendo que a densidade diminuiu linearmente com a temperatura;
- A partir da análise conjunta do tamanho de gotas, estabilidade cinética e viscosidade, concluiu-se que a inversão de fases de emulsão A/O para O/A ocorreu na concentração de 30% (v/v) de salmoura;
- Todas as emulsões de petróleo apresentaram comportamento Newtoniano, com viscosidade variando de 25,60 a 46,00 mPa·s, além de distribuição de gotas do tipo lognormal;
- Sistemas compostos por Triton-X-100, butanol, xileno e água produziram microemulsões em 42% da área do diagrama pseudo-ternário produzido, mostrando que existem várias composições que podem ser futuramente avaliadas como redutores de viscosidade e assim reduzir os custos energéticos associados à formação de emulsões A/O na indústria petrolífera.
- Não houve redução significativa na viscosidade da emulsão de petróleo adicionada de microemulsão O/A ME ou solução de surfactante SOL. Entretanto, o tamanho das gotas diminuiu após a adição de ambos sistemas auto-organizáveis, mostrando o efeito da sua atuação na interface água óleo da emulsão A/O de petróleo bruto.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Universidade Federal de Viçosa pela infraestrutura, em especial o Laboratório de Embalagens (DTA) pela disponibilização do Zetasizer, e Laboratório de Biocombustíveis (DEA) pela disponibilização do reômetro rotacional e microscópio ótico.

Referências bibliográficas

Fonseca, MB, Pereira, ML, Justiniano, MR, Santana, RC (2016) ‘Geração de emulsões de petróleo A/O e O/A sem a adição de surfactantes’, *Latin American Journal of Energy Research*, v. 3, n. 1, pp.10-16. <<http://dx.doi.org/10.21712/lajer.2016.v3.n1.p10-16>>

Hasan, SW, Ghannam, MT, Esmail, N. (2010) ‘Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation’, *Fuel*, v. 89, n. 5, p. 1095-1100. <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.021>>.

ImageJ (2021). Image Processing and Analysis in Java. <<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>>.

Langevin, D, Poteau, S, Hénaut, I, Argillier, JF (2004). ‘Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation’ *Oil & Gas Science and Technology*, v. 59, n. 5, p. 511-521. <<http://doi.org/10.2516/ogst:2004036>>.

Mendes, ACS, Santos, VS, Santana, RC (2019) ‘Emulsion inversion of crude oil by solid particle and surfactante addition’, *Brazilian Journal of Petroleum and Gas*, v. 13, n. 1, p. 39-46. <<http://dx.doi.org/10.5419/bjpg2019-0004>>.

Pena, GO, Silva, CAS, Santana, RC (2018) ‘Crude oil-in-water emulsification using solid particle for pipeline transportation’, *The Journal of Engineering and Exact Sciencer*, v. 4, n. 1, p. 59-64. <<https://doi.org/10.18540/jcecvl4iss1pp0059-0064>>.

Santana, RC, Perrechil, FA, Sato, ACK, Cunha, RL. (2011) ‘Emulsifying properties of collagens fibers: Effect of pH, protein concentration and homogenization pressure’, *Food Hydrocolloids*, v. 25, n. 4, p. 604-612. <<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.07.018>>.

Santana, RC, Silva, CAS e Beraldo, CS (2017). *Emulsões de Petróleo*, 1ª Ed., OmniScriptum Publishing Group, Beau Bassin.

Santos, ICL, Martelloti, RR, Oliveira, PF e Mansur, CRE (2017a) ‘Development of microemulsions to reduce the viscosity of crude oil emulsions’, *Fuel*, v. 210, p. 684-694. <<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.08.088>>.

Santos, ICVM, Oliveira, PF e Mansur, CRE (2017b) ‘Factors that affect crude oil viscosity and techniques to reduce it: a review’, *Brazilian Journal of Petroleum and gas*, v.11, p. 115-130. <<https://doi.org/10.5419/bjpg2017-0010>>

Weast, RC (1984) *Handbook of Chemistry and Physics*. 64 Ed. CRC press.