

INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CAMPUS VILA VELHA
BACHARELADO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

LARISSA DE PAULO DIAS

BARBARA PIFFER PECINI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UM PADRÃO DE ASFALTENO NA
ESTABILIDADE DE EMULSÕES A/O E CARACTERIZAÇÃO POR FTIR**

VILA VELHA
2024

LARISSA DE PAULO DIAS
BARBARA PIFFER PECINI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE ADIÇÃO DE UM PADRÃO DE ASFALTENO NA
ESTABILIDADE DE EMULSÕES A/O E CARACTERIZAÇÃO POR FTIR**

Trabalho Conclusão do Curso de Graduação em bacharel Química Industrial do Instituto Federal do Espírito Santo como requisito para a obtenção do Título de Bacharel em Química Industrial.

Orientadora: Profa. Dra. Eliane Valéria de Barros

Coorientador: Prof. Dr. Wanderson Romão

VILA VELHA
2024

(Biblioteca do Campus Vila Velha)

D541e Dias , Larissa de Paulo .

Estudo da influência da adição de um padrão de asfalteno na estabilidade de emulsões a/o e caracterização por FTIR / Larissa de Paulo Dias , Barbara Piffer Pecini . - 2024.
60 f. : il.

Orientador: Eliane Valéria de Barros
Coorientador: Wanderson Romão

TCC (Graduação) Instituto Federal do Espírito Santo, Campus Vila Velha, Curso de Química Industrial, 2024.

1. Petróleo. 2. Espectroscopia de infravermelho. 3. Misturas (Química). I. Barros , Eliane Valéria de. II. Romão, Wanderson . III.Título IV. Instituto Federal do Espírito Santo.

CDD: 665.538

Bibliotecário/a: Quezia Barbosa de Oliveira Amaral CRB6-ES nº 590

LARISSA DE PAULO DIAS
BARBARA PIFFER PECINI

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE UM PADRÃO DE ASFALTENO NA
ESTABILIDADE DE EMULSÕES A/O E CARACTERIZAÇÃO POR FTIR**

Este Trabalho Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de Bacharel e aprovado em sua forma final pelo Curso Química Industrial.

Vila Velha, 28 de junho de 2024.

Banca Examinadora:

Profa. Dra. Eliane Valéria de Barros
Instituto Federal do Espírito Santo
Orientadora

Prof. Dr. Wanderson Romão
Instituto Federal do Espírito Santo
Coorientador

Profa. Dra. Verônica Santos de Moraes
Instituto Federal do Espírito Santo

Profa. Dra. Lindamara Maria de Souza
Universidade Federal do Espírito Santo



ATA DE DEFESA Nº 2/2024 - VIT-CCTMM (11.02.35.01.09.02.20)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 03/07/2024 18:41)

ELIANE VALERIA DE BARROS
PROFESSOR DO ENSINO BASICO TECNICO E TECNOLOGICO
VIT-CCTMM (11.02.35.01.09.02.20)
Matrícula: 2534447

(Assinado digitalmente em 04/07/2024 07:55)

VERONICA SANTOS DE MORAIS
PROFESSOR DO ENSINO BASICO TECNICO E TECNOLOGICO
VVL-CCTQ (11.02.34.01.08.02.06)
Matrícula: 2776030

(Assinado digitalmente em 04/07/2024 19:38)

WANDERSON ROMAO
DIRETOR
REI-DRPE (11.02.37.15.02)
Matrícula: 1947330

(Assinado digitalmente em 03/07/2024 18:54)

LINDAMARA MARIA DE SOUZA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ***,868.847-**

(Assinado digitalmente em 03/07/2024 19:23)

BARBARA PIFFER PECINI
DISCENTE
Matrícula: 9999350824

(Assinado digitalmente em 03/07/2024 19:27)

Larissa de Paulo Dias
DISCENTE
Matrícula: 999934160

Visualize o documento original em <https://sipac.ifes.edu.br/documentos/> informando seu número: 2, ano: 2024, tipo: **ATA DE DEFESA**, data de emissão: 03/07/2024 e o código de verificação: **6d9c2deaa3**

Este trabalho é dedicado aos nossos colegas de classe e aos nossos queridos pais.

AGRADECIMENTOS

Ao soberano Deus por nos conceder saúde, sabedoria e proteção.

Aos nossos pais que nos presentearam com a vida, momentos felizes e a determinação necessária para as superações diárias e vitórias conquistadas.

Aos nossos companheiros, Edson e Matheus pelo amor, cuidado, companheirismo e compreensão.

A nossa orientadora, Prof^a. Dr^a. Eliane Valéria de Barros pela confiança e dedicação a nós depositada para a construção deste trabalho. Gratidão por muito contribuir para a nossa formação.

Aos membros da banca examinadora, Prof^a. Dr^a. Verônica Santos de Moraes e Prof^a. Dr^a. Lindamara Maria de Souza pelo aceite do convite.

Ao IFES, pelo ensino público, gratuito e de excelência.

Ao CENPES pela disponibilização das amostras e financiamento de parte da pesquisa.

À todas as equipes dos conjuntos de laboratórios do CMVV-IFES, em especial aos colegas Bruno Siqueira, Alan, Marcos Petroni, Amanda, Marcos Valério, Anna Clara, Yanna e Bruno Fioresi.

Ao grupo do Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos no Núcleo de Competências em Química de Petróleo (NCQP) - LABPETRO - UFES pelas análises físico-químicas, em particular a Dr^a. Cristina M. S. Sad e a Dr^a. Mayara da Silva.

Ao nosso coorientador, Prof^o. Dr^o. Wanderson Romão pelo apoio e pelo material, equipamento e estrutura para execução deste trabalho.

Aos nossos amigos, Alana, Alicy, Beatriz, Camila, Carolina, Ingrid, Ísis, Karla, Magno, Maria Júlia, Nathália, Rodolfo e Suzanne, pelos conselhos, apoio e amizade.

A psicóloga Dr^a. Michelli Santório cuja orientação e apoio foram fundamentais para a realização deste trabalho.

Aos membros do círculo de oração da Igreja Assembleia de Deus em Vera Cruz pelas orações e carinho.

*“Porque nele foram criadas todas as coisas
que há nos céus e na terra, visíveis e invisíveis,
sejam tronos, sejam dominações,
sejam principados, sejam potestades.
Tudo foi criado por ele e para ele.”
Colossenses 1:16*

RESUMO

O presente trabalho propõe avaliar a influência da adição de um padrão de asfalto (mineral gilsonita) na estabilidade de emulsões água em óleo (A/O) de óleo intermediário, através das caracterizações físico-químicas e FTIR. As emulsões foram preparadas com 50% (v/v) de água salina 50 g L^{-1} , mediante a adição do mineral gilsonita em diferentes concentrações. A gilsonita é um mineral betuminoso de alta pureza e alto ponto de fusão, solúvel em solventes aromáticos e alifáticos com alto teor de asfaltos (79,7% m/m). Os parâmetros avaliados foram: separação gravitacional, temperatura e distribuição do tamanho de gotas (DTG). Os resultados mostraram que as emulsões preparadas com a adição da gilsonita apresentaram estabilidade em relação a variação do tempo e da temperatura enquanto a emulsão sem a adição de gilsonita apresentou estabilidade em relação ao tempo e instabilidade em relação a variação de temperatura, na faixa de 60 a 80°C. Em relação à média da DTG, os resultados revelaram variações significativas no diâmetro de gota em função da concentração de gilsonita, quanto maior a concentração de gilsonita, menor foi o diâmetro médio das gotas, esse resultado demonstra um comportamento de emulsão estável. A caracterização da composição química por espectroscopia de infravermelho foi fundamental para identificar e compreender o comportamento dos componentes presentes na interface água-óleo.

Palavras-chave: Petróleo; Emulsão; Asfaltos; Gilsonita; FTIR

ABSTRACT

The present work proposes to evaluate the influence of adding an asphaltene standard (gilsonite mineral) on the stability of water-in-oil (W/O) emulsions of intermediate oil, through physicochemical characterizations and FTIR. The emulsions were prepared with 50% (v/v) saline water at 50 g L⁻¹, with the addition of gilsonite at different concentrations. Gilsonite is a high-purity bituminous mineral with a high melting point, soluble in aromatic and aliphatic solvents, and has a high asphaltene content (79.7%wt). The evaluated parameters were: gravitational separation, temperature, and droplet size distribution (DSD). The results showed that the emulsions prepared with the addition of gilsonite exhibited stability with respect to time and temperature variations, while the emulsion without gilsonite addition showed stability over time but instability with respect to temperature variations in the range of 60 to 80°C. Regarding the DSD average, the results revealed significant variations in droplet diameter as a function of gilsonite concentration; the higher the gilsonite concentration, the smaller the average droplet diameter. This result demonstrates a stable emulsion behavior. The chemical composition characterization by infrared spectroscopy was fundamental to identify and understand the behavior of the components present at the water-oil interface.

Keywords: Petroleum; Emulsion; Asphaltenes; Gilsonite; FTIR

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Principais tipos de emulsões. Fonte: Adaptado de Schramm. (2006) | 18 |
| Figura 2. Ilustração da floculação, sedimentação e coalescência de emulsão A/O. Fonte: Adaptado de Nieves. (1987) | 21 |
| Figura 3. Representação da estrutura dos asfaltenos no (a) modelo ilha e (b) modelo arquipélago Fonte: Adaptado de Tukhvatullina. (2013) | 26 |
| Figura 4. Modelo Yen-Mullins para a molécula de asfalteno e seus agregados. Fonte: Adaptado de MULLINS. (2010)..... | 27 |
| Figura 5. Separação gravitacional 0% m/m gilsonita variando com a temperatura. Fonte: Elaborado pelas autoras | 35 |
| Figura 6. Fotomicrografia, com ampliação de 50x de cada emulsão. Sendo (a) 0% m/m, (b) 0,5% m/m, (c) 1,0% m/m, (d) 1,5% m/m e (e) 3,0% m/m de gilsonita. Fonte: Elaborado pelas autoras. | 38 |
| Figura 7. Espectro de infravermelho médio (FTIR) na região de 4000 a 650 cm^{-1} . Amostra do óleo cru, xileno e de MI variando a concentração de gilsonita. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 40 |
| Figura 8. Espectro de infravermelho médio (FTIR) na região de 4000 a 650 cm^{-1} . Amostra do óleo cru e do MI do resíduo variando a concentração de gilsonita. Fonte: Elaborado pelas autoras | 42 |
| Figura 9. Espectro de infravermelho médio (FTIR) na região de 4000 a 650 cm^{-1} . Amostra do óleo cru e do MI do resíduo variando a concentração de gilsonita. Fonte: Elaborado pelas autoras. | 43 |
| Figura A1. Separação gravitacional 0% m/m gilsonita variando com o tempo. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 55 |
| Figura A2. Separação gravitacional 0,5% m/m gilsonita variando com o tempo. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 55 |
| Figura A3. Separação gravitacional 0,5% m/m gilsonita variando com a temperatura. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 56 |
| Figura A4. Separação gravitacional 1,0% m/m gilsonita variando com o tempo. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 56 |
| Figura A5. Separação gravitacional 1,0% m/m gilsonita variando com a temperatura. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 57 |
| Figura A6. Separação gravitacional 1,5% m/m gilsonita variando com o tempo. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 57 |
| Figura A7. Separação gravitacional 1,5% m/m gilsonita variando com a temperatura. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 58 |
| Figura A8. Separação gravitacional 3,0% m/m gilsonita variando com o tempo. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 58 |
| Figura A9. Separação gravitacional 3,0% m/m gilsonita variando com a temperatura. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 59 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1. Valores médios e desvios padrão do DTG para cada Emulsão A/O. Fonte: Elaborado pelas autoras | 36 |
| Tabela 2. Massa dos resíduos antes/após a centrifugação. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 39 |
| Tabela 3. Percentual em massa recuperado de MI após Dean-Stark. Fonte: Elaborado pelas autoras..... | 40 |
| Tabela A1. Tabela de correlação no infravermelho Fonte: Elaborado pelas autoras | 60 |

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A/O - Emulsão de água em óleo

A/O/A - Emulsão água em óleo em água

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

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

CENPES/PETROBRAS – Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello

CNAC - Concentração crítica de nanoagregados de asfaltenos

DTG – Distribuição do Tamanho de Gotas

Fe - Ferro

FTIR – Fourier *transform-infrared spectroscopy* – espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

IFES - Instituto Federal do Espírito Santo

MI- Material Interfacial

N - Nitrogênio

NaCl- Cloreto de Sódio

O - Oxigênio

PETROBRÁS - Petróleo Brasileiro S. A.

(R/A) – Relação de resinas aos asfaltenos

S - Enxofre

SARA - Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

UFES - Universidade Federal do Espírito Santo

LISTA DE SÍMBOLOS

g – grama

g/L - grama por Litro μg

- micrograma

m – massa

mL– mililitro

% m/m – porcentagem em massa

pH – potencial de hidrogênio

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 16 |
| 2. REFERENCIAL TEÓRICO | 18 |
| 2.1 EMULSÃO | 18 |
| 2.1.1 ESTABILIDADE DE EMULSÕES E O EFEITO DA TEMPERATURA..... | 20 |
| 2.2 MATERIAL INTERFACIAL..... | 23 |
| 2.3 ASFALTENOS | 25 |
| 2.4 MINERAL GILSONITA..... | 28 |
| 2.5 CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÕES E MATERIAL INTERFACIAL APLICANDO A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 29 |
| 3. OBJETIVO..... | 31 |
| 3.1 OBJETIVO GERAL..... | 31 |
| 3.2 OBJETIVO ESPECÍFICOS | 31 |
| 4. METODOLOGIA..... | 31 |
| 4.1 MATERIAIS E REAGENTES | 31 |
| 4.2 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO | 32 |
| 4.3 PREPARO DAS EMULSÕES A/O | 32 |
| 4.4 SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL..... | 33 |
| 4.5 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS (DTG)..... | 33 |
| 4.6 SEPARAÇÃO DE FASES E ISOLAMENTO DE MATERIAL INTERFACIAL (MI)..... | 33 |
| 4.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR) | 34 |
| 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 34 |
| 5.1 SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL..... | 34 |
| 5.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS (DTG)..... | 36 |
| 5.3 ISOLAMENTO DO MATERIAL INTERFACIAL E FTIR..... | 38 |
| 6. CONCLUSÃO..... | 44 |
| 7. REFERÊNCIA..... | 45 |

1. INTRODUÇÃO

Petróleo (do latim *petroleum*, que significa "óleo de pedra") é definido como "todo e qualquer hidrocarboneto líquido em seu estado natural" de acordo com a Agência Nacional de Petróleo (ANP), em seu artigo 6 da Lei nº 9478/97. Ademais, origina-se a partir da matéria orgânica depositada junto com os sedimentos no fundo do mar tendo em sua composição impurezas tais como: compostos sulfurados, nitrogenados, oxigenados, organometálicos, resinas e asfaltenos (MARTINEZ e MCMICHAEL, 1999).

A composição do petróleo determina várias propriedades físico-químicas, como viscosidade e densidade. Portanto, é útil classificar o petróleo com base em sua composição química. Se o óleo contiver predominantemente compostos saturados (alcanos) como pentano, octano e dodecano, ele pode ser classificado como um fluido de petróleo leve ou intermediário. A presença significativa de compostos aromáticos de baixa massa molecular, como tolueno, nafteno e benzeno, também pode ser encontrada nesses casos, sem alterar sua classificação (RIAZI, 2005; MANSOORI, 2009; SPEIGHT, 2021). Em paralelo, um petróleo com maior teor de moléculas de alta massa molar, como asfaltenos, aromáticos pesados, mercaptanas e resinas, pode ser classificado como óleo pesado, dependendo da quantidade desses componentes pesados. A diferença na quantidade de cada componente resulta em diferentes propriedades, onde espécies mais pesadas contribuem para a diminuição da fluidez e o aumento da densidade e viscosidade (FAKHER, 2020).

Atualmente, a principal forma de classificar o petróleo é com base no seu $^{\circ}\text{API}$, que é inversamente proporcional à densidade do petróleo, ou seja, um $^{\circ}\text{API}$ mais baixo indica um óleo mais pesado, enquanto um $^{\circ}\text{API}$ mais alto corresponde a um óleo mais leve e de maior valor comercial (RIAZI, 2005 e DA MATA *et al.*, 2020).

Sendo assim, a produção e exploração de petróleo enfrenta desafios devido à complexidade do fluido em questão. Dentre essas dificuldades, destaca-se a formação de emulsões de água em óleo (A/O), que são sistemas de misturas conhecido como colóides (VELAYATI e NOURI, 2021). A presença de águas nos reservatórios torna-se evidente devido à existência de aquíferos ou provenientes de mecanismos de recuperação secundária pela injeção de água, comprometendo para a formação de emulsões estáveis (VELAYATI e NOURI, 2021).

Além disso, a extração envolve grandes quantidades de água de formação e a injeção artificial de surfactantes. Emulsões ainda mais estáveis são formadas sob ação de fatores como cisalhamento, aquecimento e extrusão, e são estabilizadas principalmente pelos surfactantes naturais do petróleo, como os asfaltenos e resinas (HANG, 2022 e CORONA, 2023).

Os surfactantes possuem ação efetiva na estabilização das emulsões água e óleo (A/O), pois se concentram na interface (material interfacial, MI) formando um filme que proporciona uma redução da tensão interfacial, contribuindo para a dispersão das gotas e estabilização da emulsão (KOKAL e ARAMCO, 2002).

Neste sentido, a composição molecular do MI determina a estabilidade da emulsão e identifica os compostos químicos que contribuem desproporcionalmente para a camada interfacial (JARVIS *et al.* 2015). Portanto, conhecer a composição química do MI do petróleo pode ser a chave para elucidar os mecanismos por trás da estabilidade da emulsão e rigidez interfacial (WU, 2003).

AKBARZADEH *et al.*, (2005) argumenta que a dificuldade em separar os asfaltenos em classes químicas distintas dificulta determinar quais propriedades químicas contribuem para o seu comportamento físico no petróleo bruto. Além disso, os métodos extrativos são laboriosos e requerem um consumo significativo de solventes (LÓPEZ-LINHARES *et al.* 2006), com baixa recuperação e reprodutividade.

Diante disso, o presente estudo pretende avaliar a estabilidade de emulsões A/O sob o efeito da adição de um mineral de ocorrência natural, a gilsonita, com alto teor de asfaltenos e caracterizá-las com a técnica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 EMULSÃO

Na indústria petrolífera, as emulsões podem ser encontradas em quase todas as etapas da cadeia produtiva, desde a exploração até o refino (VELAYATI e NOURI, 2021). As emulsões são uma mistura de dois líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal (VELAYATI e NOURI, 2021). A fase da emulsão que se mantém na forma de gotículas dispersas é denominada fase descontínua/interna e a fase que está ao redor das gotas é denominada fase contínua/externa. Além dos dois líquidos imiscíveis, para a formação de uma emulsão são necessários mais dois fatores básicos que são aplicação de energia (sob forma de agitação ou ultrassom) e a presença de um agente emulsificante, normalmente conhecido como surfactante ou tensoativo (SCHRAMM, 2006).

As emulsões compostas de fases óleo e água podem ser classificadas de três maneiras distintas (**Figura 1**) de acordo com as seguintes definições:

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

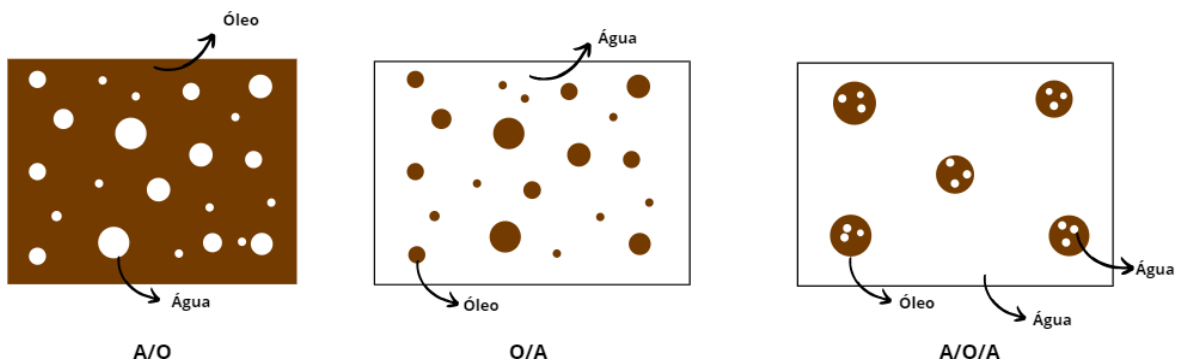


Figura 1. Principais tipos de emulsões (Adaptado de Schramm, 2006).

A água (de formação) pode estar presente junto ao óleo devido às próprias condições do reservatório ou ao método de recuperação secundária por injeção de água. Durante o trajeto do reservatório até a superfície, o contato entre a água e o óleo, combinado com o fluxo turbulento criado pela ação de bombas e válvulas, e a presença de emulsificantes naturais, ou outros fatores, favorece a formação de emulsões estáveis (ASKE, 2002).

Essas tubulações por onde passam as emulsões geralmente estão sujeitas a intensas condições de pressão e temperatura. Devido a essas circunstâncias, os óleos podem sofrer alterações na composição química, especialmente na solubilidade de alguns compostos. Isso provavelmente pode resultar em mudanças na estabilidade das emulsões (AUFLEM, 2001).

Um dos primeiros registros sobre emulsões na indústria petrolífera ocorreu quando ROBERTS (1926) descreveu que as emulsões nos campos de petróleo variam de extremamente instáveis a extremamente estáveis. Com base no comportamento das emulsões em uma centrífuga manual, ele as classificou em três categorias:

- Aquelas que contêm apenas água e óleo: em repouso, geralmente separam-se facilmente em fases de óleo e água, sem necessidade de tratamento químico.
- Aquelas que apresentam uma fase de emulsão, com ou sem água e óleo: são consideradas emulsões verdadeiras e necessitam de tratamento químico para recuperação do óleo.
- Aquelas que podem ou não ter fases de emulsão e água, mas que apresentam óleo com alta turbidez após a centrifugação.

Atualmente, sabe-se que a maioria das emulsões produzidas na indústria do petróleo são do tipo água-em-óleo (A/O) devido à natureza hidrofóbica dos emulsificantes naturais presentes no óleo (SCHRAMM, 2006) .

A literatura afirma que compostos como resinas, ácidos naftênicos e, principalmente, asfaltenos são considerados emulsificantes que mais se destacam na formação e estabilização das emulsões do tipo água-em-óleo. A interação entre esses compostos e as gotículas de água na interface óleo-água é bloqueada, formando um filme adsorvido em torno das gotículas dispersas. Esse filme torna as emulsões

extremamente estáveis, impedindo a floculação e a coalescência (HANG, 2022; KILPATRICK *et al.*, 2001; KRALOVA *et al.*, 2011).

Dessa maneira, essas emulsões podem causar sérios problemas de corrosão e obstrução em equipamentos de plantas e oleodutos, gerando desafios operacionais e de segurança na produção de campos petrolíferos (HANG, 2022).

2.1.1 ESTABILIDADE DE EMULSÕES E O EFEITO DA TEMPERATURA

A estabilidade de uma emulsão pode ser definida como a capacidade de manter sua homogeneidade ao longo do tempo. Essa propriedade física pode ser influenciada por diversos fatores intrínsecos e extrínsecos, como temperatura, viscosidade, agitação, tempo, tamanho das gotas (forma e morfologia), densidade, concentração, pH, presença de sólidos, sais inorgânicos, pressão e emulsificantes naturais nas interfaces como o principal fator de estabilização das emulsões de petróleo, reduzindo assim a probabilidade de coalescência entre as gotas (AUFLEM, 2002 e ELSHARKAWY *et al.*, 2014).

Os agentes emulsificantes apresentam em suas moléculas regiões polares e apolares que lhes conferem um caráter anfifílico (hidrofóbico e hidrofílico), isto é dupla afinidade, tanto pela fase polar como pela fase apolar (SCHRAMM, 2006).

As emulsões por representarem sistemas termodinamicamente instáveis, são suscetíveis a uma variedade de fatores que influenciam a separação das fases de água e óleo (DA SILVA, 2022). Imediatamente após a dispersão das gotículas na fase contínua, elas continuam a se chocar devido ao movimento browniano (que é o movimento constante de partículas que estão em suspensão em um líquido, resultado de movimentos térmicos moleculares) (SILVIO, 2005 e DA SILVA, 2022). Como resultado, as gotículas de água em uma emulsão A/O têm a tendência de se flocular, coalescer e se separar do óleo, conforme mostrado na **Figura 2**. Além disso, as discrepâncias de densidade entre os líquidos da fase contínua e dispersa também contribuem para esses fenômenos.

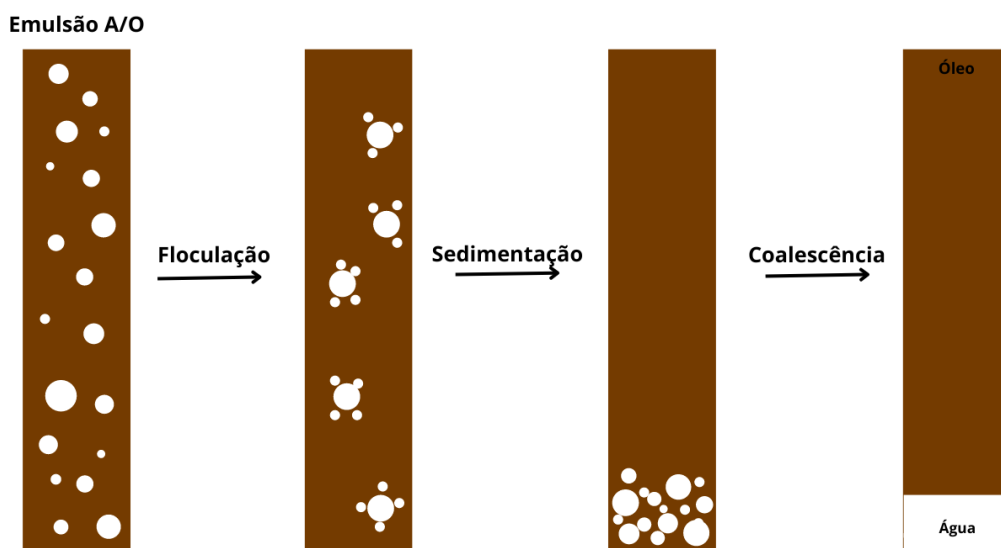


Figura 2. Ilustração da floculação, sedimentação e coalescência de emulsão A/O. (Adaptado de Nieves, 1987).

A floculação ocorre quando duas ou mais gotas se aproximam e formam agregados devido a uma fraca energia de interação, podendo ser compactados ou formados por estrutura espalhada (PETSEV, 2004). No entanto, as gotas permanecem separadas por uma película fina do filme interfacial, o que significa que não há ruptura desse filme interfacial. A sedimentação gravitacional pode acontecer antes da floculação e antes, depois ou simultaneamente da coalescência. A coalescência ocorre pelo rompimento do filme interfacial da gota, é a união de duas ou mais gotículas dispersas em um líquido para formar uma dimensão maior. É um processo irreversível devido a ruptura efetiva do filme interfacial. Após esses processos, pode ocorrer a separação das fases água-óleo (SOUZA, 2014; DA SILVA, 2022; FRANZOL e REZENDE, 2015).

Em termos de propriedades reológicas das emulsões água-em-óleo (A/O), sabe-se que estas são influenciadas pela fração volumétrica da distribuição de tamanho de gota (DTG), fatores termodinâmicos e composição química da interface óleo e água (OLIVEIRA, 2018). Além destes, os sais da água de formação, presentes na emulsão, podem ser encontrados na interface A/O como resultado de interações iônicas com ácidos naftênicos, asfaltenos e as resinas, aumentando ainda mais a estabilidade destas emulsões. Sólidos finos como CaCO_3 e SO_4^{2-} também podem estar presentes nos sistemas de emulsão, formando filmes resistentes na interface em pH alto o suficiente para formar naftenato de cálcio (PEREIRA, 2014; SIMON, 2015).

A literatura reporta resultados bastante controversos quanto ao efeito da salinidade no comportamento interfacial do petróleo bruto (LASHKARBOLOOKI e AYATOLLAHI, 2018). Em geral, afirma-se que no modelo hidrocarbonetos/sistemas aquosos, a tensão interfacial aumenta à medida que aumenta a salinidade (LASHKARBOLOOKI e AYATOLLAHI, 2018).

Neste âmbito, MUNHOZ E SOLLING (2017) avaliaram o efeito da adição de soluções salinas em emulsões de A/O e observaram que o aumento da concentração de sal aumentou a estabilidade da emulsão, tendo efeito no tamanho de gota.

LASHKARBOLOOK E AYATOLLAHI (2018) avaliaram um possível efeito sinérgico entre íons salinos e a extração de resinas e asfaltenos de um petróleo ácido na tensão interfacial. Os autores observaram que existe uma maior afinidade do asfalteno à superfície do petróleo ácido e soluções aquosas, na presença de íons, na redução da tensão interfacial. Assim, o comportamento do petróleo bruto em função da concentração do sal pode ser atribuído a diferentes propriedades reológicas de resinas e asfaltenos na interface da salmoura/óleo.

O tamanho das gotas está intimamente ligado à estabilidade e homogeneidade de uma emulsão (SOUZA, 2014). Segundo MORADI *et al.* (2011), as gotículas formadas variam em tamanho, geralmente medido pelo diâmetro, resultando em uma distribuição do tamanho de gotas (DTG), que é crucial, pois influencia a floculação, a coalescência e a resistência à sedimentação, podendo afetar o controle da estabilidade.

Uma DTG monodispersa, composta por gotículas pequenas, favorece a estabilidade das emulsões, enquanto distribuições polidispersas podem levar ao crescimento de gotas maiores devido à aglomeração de gotas menores. Emulsões A/O com tamanho de gotícula entre 1 e 10 μm são consideradas estáveis (DA SILVA *et al.*, 2018).

LEE (1999) afirma que concentrações suficientemente altas de surfactantes também favorecem emulsões estáveis.

A temperatura pode influenciar significativamente a estabilização de emulsões, impactando as propriedades físicas do óleo, da água, do filme interfacial e a solubilidade de ambas as fases. Nesse contexto, o aumento da temperatura da emulsão reduz a viscosidade do meio, o que é essencial, para aumentar a velocidade de sedimentação das gotas, facilitando a aproximação das gotas de água e,

consequentemente, acelerando o processo de sedimentação (KOKAL e ARAMCO, 2002). Também eleva a taxa de colisão das gotas (devido ao aumento do movimento browniano) e a diferença de densidade entre as duas fases, permitindo a dissolução dos emulsificantes, facilitando a drenagem, a ruptura e a diminuição da rigidez do filme interfacial. Além disso, aumenta a mobilidade das gotas, promovendo sua coalescência (CUNHA *et al.*, 2008).

OLIVEIRA (2010) demonstrou que a temperatura apresenta uma correlação com a viscosidade por meio de equações que consideram uma diminuição exponencial da viscosidade conforme a temperatura aumenta, sendo aplicáveis ao petróleo bruto segundo a norma ASTM D341.

GHANNAM (2005) investigou o impacto da temperatura na estabilidade de uma emulsão água em óleo (A/O) dentro da faixa de 13 a 40 °C. A pesquisa revelou que, em temperaturas mais altas, ocorre uma redução na viscosidade do óleo e, consequentemente, uma diminuição na estabilidade da emulsão, devido ao aumento das colisões entre gotículas de água, o que facilita a separação do óleo e da água.

FRISING *et al.*, (2006) destacam que a temperatura é amplamente reconhecida como um fator benéfico na desestabilização de uma emulsão água em óleo. Esta desestabilização ocorre devido à alteração da tensão interfacial, resultante das modificações na adsorção de emulsificantes na interface e da redução na viscosidade da fase contínua.

FRANZOL e REZENDE (2015) mencionam que o processo de separação em emulsões pode ser acelerado submetendo as amostras a temperaturas mais elevadas, como 40°C, o que aumenta a quantidade de choques moleculares e acelera a separação de fases. Além disso, a elevação da temperatura impacta na energia cinética do sistema, afetando o equilíbrio termodinâmico. Por outro lado, para reduzir a probabilidade de coalescência, a cinética pode ser desacelerada com o aumento da viscosidade, tamanho uniforme das gotículas e solubilidade.

2.2 MATERIAL INTERFACIAL

O material interfacial é composto por moléculas concentradas na interface entre água e óleo. Devido a essa característica, espera-se que estejam associadas ao processo de emulsificação. Há diversas metodologias para extrair esses materiais interfaciais, uma delas é o método de destilação Dean-Stark (PEREIRA *et al.*, 2014).

A metodologia de destilação Dean-Stark é aplicada em análises químicas e na extração de materiais interfaciais de emulsões. É um método utilizado para separar e medir a quantidade de água em uma mistura de líquidos imiscíveis. A amostra é misturada com um solvente hidrocarboneto, como o xileno, e aquecida. À medida que a mistura ferve, o azeótropo formado entre o solvente e a água condensa no condensador e goteja para a armadilha. A água, sendo mais densa, separa-se e acumula-se no fundo da armadilha, enquanto o solvente retorna ao balão para continuar a extração da água (PEREIRA *et al.*, 2014).

SZTUKOWSKI E YARRANTON (2005) e YANG *et al.* (2007), estudaram o impacto dos sólidos na interface das emulsões. Eles descobriram que emulsões estabilizadas por sólidos finos e asfaltenos apresentavam maior estabilidade quando a proporção de área de fração era de 2:1 de asfalteno para sólidos.

As características do filme de asfaltenos são consideravelmente influenciadas pela aromaticidade da fase oleosa, pela concentração de asfaltenos e pelo tempo de envelhecimento, enquanto as propriedades do filme de resinas são muito menos afetadas por esses fatores. Nos sistemas mistos de asfaltenos e resinas, a proporção de resinas em relação aos asfaltenos (R/A), a aromaticidade da fase oleosa e o tempo de envelhecimento determinam as propriedades do filme (YANG *et al.*, 2007).

Há uma forte correlação entre o teor de asfalteno e a resistência da emulsão. As partes polares das moléculas de asfalteno interagem entre si, formando agregados ou micelas, que são altamente polares. As resinas, por outro lado, são menos polares e constituídas por moléculas menores, com uma extremidade hidrofílica composta por grupos funcionais e a outra extremidade hidrofóbica formada por cadeias alquílicas. No petróleo bruto, as resinas se conectam às micelas de asfalteno na extremidade polar, enquanto a extremidade apolar da resina interage com o próprio petróleo. As resinas solvatam os agregados de asfalteno, mantendo-os em suspensão coloidal no óleo. A aromaticidade do óleo também aumenta a solvência desses agregados de asfalteno. Esses agregados coloidais podem ser ativos na interface se a interação do asfalteno com a interface da água for favorecida em relação à interação com as resinas e compostos aromáticos na fase do petróleo bruto (YANG *et al.*, 2007).

ELSHARKAWY *et al.*, (2012), descobriu experimentalmente que as resinas sozinhas não conseguem estabilizar uma emulsão. Entretanto, elas adsorvem rapidamente a interface das gotas de água, adiando a coalescência e aumentando o

tempo para que o asfaleno migre para a interface e se adsorve na superfície, formando um filme rígido que impede a fusão das gotas. Dessa forma, qualquer fator que perturbe a interação entre asfalenos enfraquece o filme interfacial e facilitará a união das gotículas.

A caracterização e manipulação de materiais interfaciais em emulsões água-óleo são cruciais para entender e controlar a estabilidade dessas emulsões, especialmente em sistemas contendo asfalenos. Métodos como a destilação Dean-Stark têm se mostrado eficazes na extração e análise desses componentes. Estudos indicam que a estabilidade das emulsões é significativamente influenciada pela interação entre asfalenos e resinas, além da composição e aromaticidade da fase oleosa. A compreensão dessas interações é fundamental para desenvolver estratégias que previnam a formação de emulsões estáveis, minimizando problemas operacionais na indústria de óleo e gás.

2.3 ASFALTENOS

O asfaleno foi definido pela primeira vez como o “resíduo de destilação de betume insolúvel em álcool e solúvel em terebintina” pelo químico Boussingault (1837). No entanto, esta definição foi posteriormente modificada devido a limitação da presença de asfaleno ao betume, e que mais tarde isso foi considerado incorreto. Torna-se difícil de generalizar o asfaleno a uma família específica devido suas diferentes estruturas, dessa maneira, eles são definidos como “componentes mais pesados dos fluidos de petróleo que são insolúveis em n-alcanos leves, como n-pentano ou n-heptano, mas solúveis em aromáticos como o tolueno” (GOUAL, 2012 e FACKER *et al.*, 2020). Eles são componentes do petróleo com maior massa molar contribuindo significativamente para a alta viscosidade e a tendência à coqueificação. Também apresentam natureza predominantemente aromática e de maior polaridade, são formados por anéis aromáticos policondensados, com substituições naftênicas e cadeias laterais alifáticas. Por outro lado, na sua composição possuem um elevado conteúdo de heteroátomos N, O e S, e traços de metais, Fe, V, cujas proporções dependem da origem do petróleo (FACKER *et al.*, 2020; HASSANZADEH e ABDOUSS, 2022).

Este grupo de compostos é responsável pelo aumento de viscosidade e densidade no petróleo, devido à sua estrutura de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos de alta massa molecular, sendo as maiores moléculas do petróleo. Apesar dessas

características definidas, na literatura existem diversos modelos estruturais que descrevem os asfaltenos.

Dentre esses modelos, destacam-se o “continental” e “arquipélago” (FAKHER *et al.*, 2020 e GRAY, 2022). O modelo “continental”, também denominado de “ilha”, descreve os asfaltenos como estruturas com um centro policíclico aromático de alta densidade eletrônica e cadeias alifáticas periféricas (**Figura 3**). Por outro lado, o modelo “arquipélago” consiste em centros aromáticos conectados por cadeias alifáticas, tornando a densidade eletrônica mais distribuída e homogênea ao longo de sua estrutura (TUKHVATULLINA, 2013). Sendo assim, para este modelo é esperada uma menor solubilidade em solventes orgânicos polares, tendo em vista sua menor polaridade.

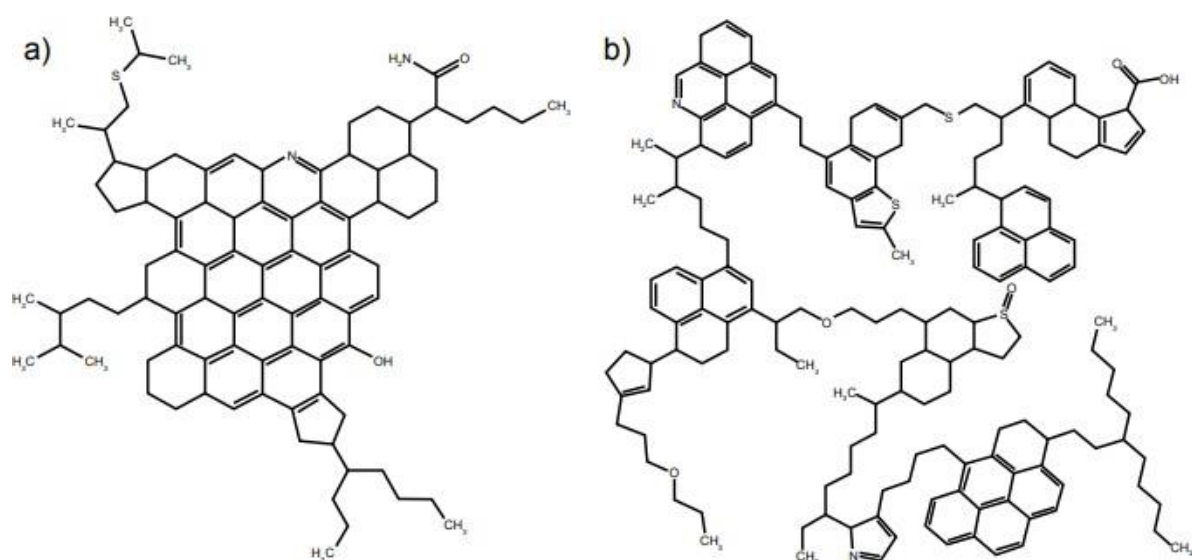


Figura 3. Representação da estrutura dos asfaltenos no (a) modelo ilha e (b) modelo arquipélago (Adaptado de Tukhvatullina *et al.*, 2013).

O modelo Yen-Mullins descreve a estrutura dos asfaltenos quando dispersos no petróleo. Neste modelo, os núcleos aromáticos dos asfaltenos são sobrepostos, formando nano agregados, conforme **Figura 4**, que se aglomeram na forma de colóides. Assim, os asfaltenos são descritos como colóides nanométricos com núcleos aromáticos sobrepostos e cercados de cadeias alifáticas.

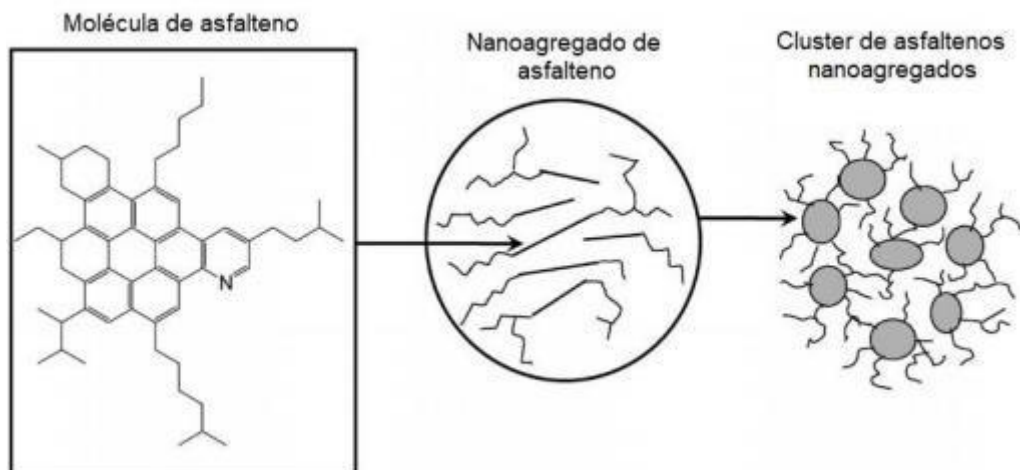


Figura 4. Modelo Yen-Mullins para a molécula de asfalto e seus agregados. (Adaptado de MULLINS, 2010).

De acordo com o modelo de Mullins, os asfaltos possuem, em sua composição, um núcleo poliaromático condensado, que inclui pelo menos 7 anéis aromáticos condensados, cercados por cadeias alifáticas. Os asfaltos são vistos como partículas coloidais, capazes de formar nanoagregados. Assim, foi estabelecido um parâmetro chamado concentração crítica de nanoagregados de asfaltos (CNAC). Esse parâmetro indica a concentração mínima na qual os nanoagregados começam a se formar (MULLINS, 2012).

Medidas feitas utilizando métodos de fluorescência obtiveram a concentração de 0,05 g/L como sendo o início da agregação de moléculas de asfalto, enquanto para o CNAC obteve-se a concentração de 0,1 g/L (MULLINS, 2011). Os estudos mostraram que a agregação ocorre pelo empilhamento desordenado dos núcleos poliaromáticos, formando os nanoagregados, com um número de agregação igual a seis. Em concentrações significativamente maiores que a CNAC, como ocorre nos óleos mais pesados, pode ocorrer um processo secundário de agregação, gerando partículas ainda maiores, resultantes da associação entre os nanoagregados. Essas partículas, chamadas clusters, possuem número de agregação de aproximadamente oito (MULLINS, 2011).

Os asfaltos não são uma classe de compostos químicos bem compreendida (QIAO *et al.*, 2017 e QIAO *et al.* 2016), por serem definidos como uma classe de solubilidade os tornam inerentemente e difíceis de estudar porque suas propriedades

mudarão dependendo do tipo de óleo e do procedimento de precipitação (QIAO *et al.*, 2017).

Outra característica dos asfaltenos é que eles interagem fortemente com outras frações do petróleo, os maltenos, através de forças intermoleculares como ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals e interações π - π . Essas interações tornam a separação física e química dos asfaltenos um processo complicado. As metodologias tradicionais de extração de asfaltenos, como a precipitação com n-alcenos, podem não ser totalmente eficazes e muitas vezes resultam em co-precipitação de outras frações do petróleo, comprometendo a pureza dos asfaltenos extraídos (MULLINS *et al.*, 2007).

Neste âmbito, estudos exploratórios a respeito das atividades dos asfaltenos na interface A/O podem auxiliar na compreensão de fatores que estabilizam as emulsões. Entretanto, estudos preditivos com asfaltenos se tornam limitados devido à dificuldade de conseguir um padrão em quantidade representativa, pois a obtenção destas espécies, em geral, é feita a partir da extração do petróleo (TISSOT e WELTE, 1984).

2.4 MINERAL GILSONITA

O mineral gilsonita possui características de um mineral de natureza betuminosa pouco volátil, de alta pureza e alto ponto de fusão. Embora se assemelhe ao carvão ou ao asfalto, suas propriedades químicas são significativamente diferentes. Classificada como asfaltita, o gilsonita é solúvel em solventes aromáticos e alifáticos, além de ser compatível com o asfalto de petróleo. Por essa compatibilidade única, ele é frequentemente usado para endurecer produtos petrolíferos mais macios. Possui em sua composição química em termos de SARA: 1,6% m/m de saturados, 0% m/m de aromáticos, 18,7% m/m de resinas e 79,7% m/m de asfaltenos. O mineral possui uma rica quantidade de carbono (84,36% em peso) e pouca quantidade de nitrogênio (3,25% em peso) e enxofre (0,27% em peso) (NCIRI *et al.*, 2014).

As principais características do FTIR são as fortes absorções alifáticas, com o número de onda de 2.920 e 2.850 cm^{-1} , devido ao alongamento C – H assimétrico e simétrico. Já os picos mais fracos nos espectros, 1427, 875, 863 e 721 cm^{-1} , podem ser atribuídos aos carbonatos (calcita, CaCO_3 , e a dolomita, $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) (NCIRI *et al.*, 2014).

Sendo assim, pretende-se usar o mineral gilsonita a fim de compreender o comportamento da emulsão. Essa compreensão é necessária para o desenvolvimento de estratégias de gerenciamento de produção eficazes, bem como para a otimização de processos industriais envolvendo emulsões A/O. Além disso, permite o desenvolvimento de aditivos ou tratamentos específicos para controlar ou minimizar os efeitos adversos dos asfaltenos na emulsão.

2.5 CARACTERIZAÇÃO DE EMULSÕES E MATERIAL INTERFACIAL APLICANDO A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

A espectroscopia de infravermelho estuda a vibração dos átomos de uma molécula quando recebe a interferência de radiação, abrangendo comprimentos de onda de aproximadamente 0,7 a 1000 micrômetros, dividido em infravermelho próximo, médio e distante (GRIFFITHS e HASETH, 2007). O espectro de infravermelho obtém-se geralmente pela passagem da radiação infravermelha (IV) através da amostra e pela determinação da radiação incidente absorvida a uma determinada energia. A energia de cada banda num espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de um grupo específico da molécula analisada. Para que uma molécula apresente absorção infravermelho deve possuir uma característica específica: a molécula precisa que o momento dipolar sofra uma variação durante a vibração (THERMO NICOLET, 2021).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, FTIR (do inglês, *Fourier transform infrared spectroscopy*), é o método de espectroscopia no infravermelho mais utilizado. Uma vez que a elevada sensibilidade, resolução, e rapidez de registro apresentam-se como as grandes vantagens da FTIR. Este método é baseado na interferência da radiação entre dois feixes resultando em um interferograma, que é o registro do sinal produzido pela combinação das múltiplas frequências possíveis de obter com a transformada de Fourier. A conversão do interferograma para espectro é conseguida pelo tratamento matemático com transformadas de Fourier (THERMO NICOLET, 2021).

Na espectroscopia de infravermelho os espectros são normalmente representados com os eixos sendo absorbância/transmitância por número de onda (inverso ao

comprimento de onda), expressos em unidades de cm^{-1} . As regiões do infravermelho podem ser divididas em três regiões principais: a de infravermelho-distante ou FIR ($<400 \text{ cm}^{-1}$), de infravermelho-médio ou MIR ($400-4000 \text{ cm}^{-1}$) e de infravermelho-próximo ou NIR ($4000-13000 \text{ cm}^{-1}$). A região do infravermelho-médio é a mais relevante quando se tem como interesse a identificação de compostos orgânicos pois, o espectro obtido é típico para cada composto, e poderá mesmo afirmar-se que não existem dois espectros idênticos para compostos diferentes. Contudo, quando são considerados materiais complexos, obtém-se um espectro difícil para a compreensão e com bandas sobrepostas. Portanto, a interpretação é difícil e geralmente, apenas a classe dos constituintes principais consegue ser identificada (GRIFFITHS e HASETH, 2007).

A metodologia de amostragem mais comumente utilizada na espectroscopia de infravermelho por FTIR é a reflectância total atenuada (ATR), que permite a medição rápida e fácil de uma grande variedade de tipos de amostras, incluindo líquidos, sólidos, pós, semissólidos e pastas. Na amostragem por ATR, a radiação infravermelha passa através de um cristal e é refletida internamente uma ou mais vezes na interface entre o cristal e a amostra. A luz refletida é então direcionada ao detector FTIR. Durante essa reflexão interna, parte da luz IV penetra na amostra e pode ser absorvida, criando o que se chama de onda evanescente. A profundidade de penetração dessa onda na amostra depende da diferença entre os índices de refração da amostra e do cristal ATR. Para acomodar diferentes tipos de amostras e requisitos variados de comprimento de caminho, utilizam-se diferentes materiais com índices de refração distintos como sensores ATR (AGILENT, 2024).

A técnica de FTIR tem sido utilizada para caracterização de emulsões e materiais interfaciais, proporcionando uma análise detalhada da composição molecular e das interações químicas presentes. A FTIR permite identificar os componentes químicos das emulsões, como os surfactantes, através da obtenção de espectros de absorção que revelam as vibrações específicas das ligações químicas (STUART, B., 2004).

Esta técnica é crucial para entender a estrutura e a estabilidade das emulsões, identificando alterações na composição e nas interações intermoleculares ao longo do tempo.

3. OBJETIVO

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a influência da adição de um padrão de asfalto na estabilidade de emulsões água/petróleo através das caracterizações físico-químicas e espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar as emulsões A/O com adição de um padrão de asfalto (mineral gilsonita);
- Avaliar o efeito da adição de asfalto na estabilidade das emulsões A/O por meio de medidas de coalescência gravitacional (com e sem aquecimento) e distribuição de tamanho de gota (DTG) por microscopia ótica;
- Isolar os materiais interfaciais (MI) das emulsões A/O pelo método Dean-Stark;
- Caracterizar o petróleo de referência e os materiais interfaciais por espectroscopia de infravermelho.

4. METODOLOGIA

4.1 MATERIAIS E REAGENTES

Todos os produtos químicos eram de alto grau de pureza (para análise). O cloreto de sódio sendo fornecido pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda, Indaiatuba, Brasil. O xileno fornecido pela Neon Comercial Reagentes Analíticos Ltda, Suzano, Brasil.

Para realização da destilação Dean-Stark os materiais utilizados foram, um balão de fundo redondo, uma manta aquecedora, um condensador e uma armadilha de Dean-Stark. Todos sendo fornecidos pelo Centro Multiusuário para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação de Vila Velha (CMVV).

4.2 SELEÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO

Para a realização do estudo foi selecionada uma amostra de petróleo oriunda de um campo de produção localizado na bacia sedimentar da costa brasileira, fornecida pelo CENPES/PETROBRAS (Rio de Janeiro, Brasil).

O óleo foi caracterizado previamente quanto às seguintes propriedades físico-químicas: teor de água (ASTM D4377), densidade a 20°C (ASTM D5002), °API (ASTM D1250 e ISO 12185), viscosidade dinâmica a 60°C (ASTM D4402), teor de enxofre total (ASTM D4294), IST (ASTM D6470 modificada), NAT (ASTM D664), SARA (ASTM D6560 e ASTM D2549), separação gravitacional, distribuição do tamanho de gotas - DTG (microscopia óptica), e tensão interfacial contra uma solução salina e água deionizada (ARASHIRO, 1999 e ARASHIRO, 2000). Dessa forma, foi classificado como um óleo intermediário, com °API de $30,72 \pm 0,01$, com baixos teores de compostos pesados, como asfaltenos e resinas.

Os ensaios físico-químicos foram realizados no Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos no Núcleo de Competências em Química de Petróleo (NCQP) - Labpetro/UFES (Vitória, Brasil).

4.3 PREPARO DAS EMULSÕES A/O

Foram preparadas 5 emulsões A/O em diferentes concentrações (0, 0,5, 1,0, 1,5 e 3,0 %m/m). Para isso foi adicionado o padrão de asfalto (gilsonita) diretamente ao óleo cru previamente aquecido a aproximadamente a 60°C por 1h, para facilitar o processo de homogeneização. Para a solubilização, utilizou o agitador mecânico do fabricante IKA modelo T25 digital Ultra Turrax, na aplicação de 4000 rpm por 2 minutos. Após a primeira homogeneização, as amostras foram aquecidas novamente a 60°C por 5 minutos. A fim de alcançar uma boa homogeneização, esse procedimento de cisalhamento e aquecimento foi realizado em 5 repetições para cada uma das amostras.

A fase aquosa foi preparada com solução salina 50 g/L de NaCl, e esta solução foi preparada a partir de água deionizada e aquecida a 60°C. Após o preparo da solução, adicionou-se a fase aquosa a fase oleosa e a homogeneização e cisalhamento consistiram na aplicação de 8000 rpm por 3 minutos.

4.4 SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL

Para avaliação da estabilidade das emulsões (0, 0,5, 1,0, 1,5 e 3,0% m/m) foram feitos primeiramente testes para verificação de separação de fases A/O por separação gravitacional. Após o preparo das emulsões, alíquotas de aproximadamente 50 mL de cada emulsão A/O foram colocadas em tubos de centrífuga cônicos e monitorados em intervalo de tempo de 10 minutos por um total de 1 hora. Em seguida, as amostras foram então aquecidas em banho maria, aumentando a temperatura em intervalos de 10°C, iniciando em 30°C e terminando em 80°C.

4.5 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS (DTG)

As fotomicrografias foram obtidas, após o preparo das emulsões A/O, para verificar o tamanho, forma, coalescência e a estabilidade através da determinação da média da distribuição do tamanho de gotas - DTG (μm). O procedimento inicia-se com a preparação de uma lâmina de vidro, utilizada para a leitura das emulsões no microscópio óptico, empregando álcool isopropílico p.a. como agente de limpeza. Após certificar-se de que a lâmina está em condições adequadas para a leitura, aplica-se uma pequena alíquota de cada tipo de emulsão preparada na lâmina. A análise foi realizada com contagem mínima de 80 gotas para obtenção do diâmetro médio de gotas (DA SILVA e CAVALCANTI, 2023).

A aquisição das imagens foi realizada por meio de um microscópio óptico de luz polarizada, fabricado pela Nikon (modelo Eclipse LV100POL), com objetiva LV 100's CFI LU Plan Fluor EPI P 50x e câmera digital DS-Fi1 acoplada, para fornecer uma imagem real e aumentada da amostra. As fotomicrografias obtidas foram analisadas no software NIS-Elements D versão 3.2.

4.6 SEPARAÇÃO DE FASES E ISOLAMENTO DE MATERIAL INTERFACIAL (IM)

Para separação de fases, a centrífuga foi previamente aquecida a 9.500 rpm a 60°C por 10 minutos. Em seguida, as emulsões foram pesadas junto ao tubo e levadas para centrifugação a 9.500 rpm por 2 horas.

Após a centrifugação, as fases óleo, água e emulsão foram separadas e analisadas. A água separada (água livre) e o sobrenadante (óleo) foram removidos, e a fase sólida (emulsão) foi separada. Pesou-se 2 g da fase sólida das emulsões,

exceto a de 0%, que obteve uma quantidade menor (1,3 g). Todas as fases sólidas foram submetidas ao procedimento de destilação Dean-Stark com 80 mL de xileno para remover a água restante do sólido. Em seguida, a fim de remover os sais, as amostras foram pesadas e levadas para centrífuga a 1600 rpm por 20 minutos. Por fim, para remoção do xileno, as amostras foram tratadas no rota-evaporador aproximadamente à 60°C até evaporar todo o solvente (PEREIRA *et al.*, 2014).

4.7 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO (FTIR)

Todas as emulsões, o óleo cru, o xileno e a gilsonita foram submetidas às análises de FTIR sendo realizadas em um espectrômetro FTIR, Cary 630, da Agilent Technologies (Santa Clara, EUA), com o acessório de refletância total atenuada (ATR) e janela de reflexão de diamante. O comprimento de onda foi definido de 4000 a 650 cm^{-1} , sendo obtido 32 acumulações. A metodologia de preparação do equipamento começou limpando o cristal com acetona para fazer o *scan* do ambiente. Em seguida, a amostra foi adicionada sobre cristal e os espectros foram processados usando o software MicroLab.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL

O estudo investigou a estabilidade de emulsões água em óleo (A/O) utilizando separação gravitacional como método de avaliação, variando o tempo e a temperatura. No intervalo de 1 hora, à temperatura ambiente (25°C), todas as emulsões analisadas permaneceram estáveis, sem apresentar separação de fase aquosa (**Figuras A1, A2, A4, A6 e A8**). Este resultado revela que as emulsões foram efetivamente estabilizadas pela presença de partículas sólidas, asfaltenos e parafinas no óleo, que interagem na interface óleo-água (FINGAS *et al.*, 1994 e HANG, 2022).

Também não foi observado para as emulsões com gilsonita (0,5, 1,0, 1,5 e 3,0 %m/m) separação de fases, mesmo sob o acréscimo de temperatura, 30°C à 80°C (**Figuras A3, A4, A7 e A9**). Contudo, ao elevar a temperatura do sistema para a emulsão 0% m/m (sem adição de gilsonita) apresentou sinais de separação de fases a partir de 60°C, tornando-se mais evidente a 80°C (**Figura 5**).

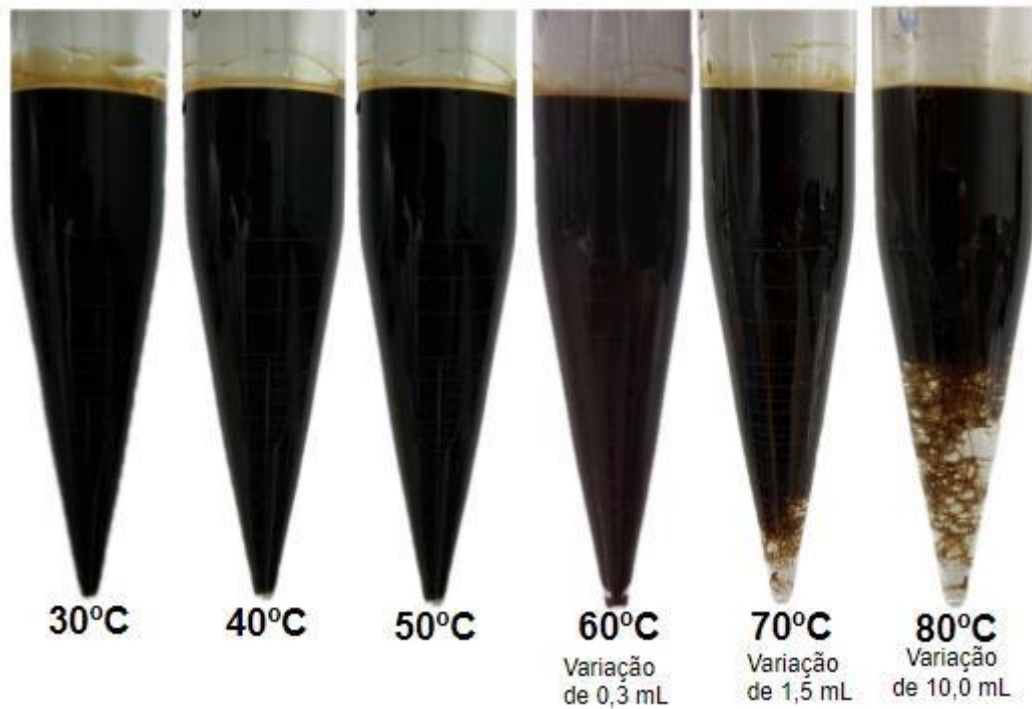


Figura 5. Separação gravitacional 0% m/m gilsonita variando com a temperatura.

Esse fenômeno pode ser atribuído ao aumento da energia cinética das moléculas, que intensifica os choques moleculares e desestabiliza a emulsão, favorecendo a coalescência das gotículas de água (FRANZOL e REZENDE, 2015). Além disso, a redução da viscosidade do sistema e o aumento do movimento browniano contribuem para esse efeito (FRANZOL e REZENDE, 2015; DALVIN, 2011).

Por outro lado, as emulsões contendo gilsonita mostraram-se estáveis em todas as temperaturas analisadas. A explicação para a estabilidade dessas emulsões está na elevação da viscosidade do sistema pela presença de gilsonita, impedindo a coalescência das gotículas de água mesmo com o aumento da temperatura (FRANZOL e REZENDE, 2015). Assim, a presença de gilsonita na emulsão foi determinante para sua estabilidade ao evitar a separação de fases A/O (DA SILVA *et al.*, 2018).

Portanto, conclui-se que a adição de gilsonita influenciou na estabilidade das emulsões A/O, impedindo a separação de fases mesmo em condições de temperatura elevada.

5.2 DISTRIBUIÇÃO DO TAMANHO DE GOTAS (DTG)

A avaliação do tamanho das gotículas em uma emulsão e sua distribuição estatística contribui para a descrição e análise de propriedades macroscópicas como morfologia, tamanho das gotículas, estabilidade da emulsão e verificação de sólidos. É importante ressaltar que não é suficiente apenas conhecer a distribuição de tamanho das gotículas (DTG), mas também compreender as propriedades físico-químicas. Estas últimas exercem maior influência sobre as características da emulsão (DE OLIVEIRA, 2010).

A análise visual das fotomicrografias (**Figura 6**) em relação à morfologia da emulsão A/O e a determinação da média da DTG foram conduzidas para obter dados sobre a estabilidade e homogeneidade dessas emulsões.

Os resultados obtidos da média da DTG das emulsões A/O, estão descritos na **tabela 1**, e os valores variaram entre $10,39 \pm 3,93$ a $14,09 \pm 5,42$ μm . A análise dos resultados revela variações significativas no tamanho das gotas de emulsões A/O em função da concentração de gilsonita.

Observou-se que quanto maior a concentração de gilsonita, menor foi o diâmetro médio das gotas. Esse resultado demonstra um comportamento de emulsão estável, comprovando os parâmetros descritos na literatura de que tamanhos de gotículas para serem considerados estáveis precisam estarem entre 1 e 10 μm (DA SILVA *et al.*, 2018).

Tabela 1. Valores médios e desvios padrão do DTG para cada Emulsão A/O.

| Emulsão (% gilsonita) | DTG (μm) (sd)* |
|--------------------------|--------------------------------|
| 0 | 11,38 (7,45) |
| 0,5 | 14,01 (4,09) |
| 1,0 | 14,09 (5,42) |
| 1,5 | 12,76 (3,13) |
| 3,0 | 10,39 (3,93) |

*Desvio padrão

Fonte: Elaborado pelas autoras.

Além dos dados teóricos, as fotomicrografias (**Figura 6**) nos oferecem informações mais claras sobre o comportamento das gotas. Durante a análise observou-se na lâmina uma rápida coalescência da emulsão 0% (sem adição de gilsonita), o que dificultou na determinação do tamanho de gotas.

A análise das imagens microscópicas na **Figura 6(a)** revela que as interações entre as gotas resultaram em processos de floculação, promovendo a coalescência de glóbulos maiores.

A floculação refere-se à aglomeração de partículas dispersas em um meio líquido, levando à formação de agregados maiores, chamados de glóbulos. Esse processo ocorre quando as gotas colidem umas com as outras devido a forças intermoleculares, como atrações de Van der Waals, resultando na formação de aglomerados de tamanho aumentado (ORTEGA *et al.*, 1997).

Por outro lado, a dispersão observada nas **Figuras 6 (b-e)** indicam uma distribuição mais uniforme das gotas na emulsão, com diâmetros menores em comparação com a condição floculada. A presença de gilsonita nestas emulsões desempenha um papel crucial ao interagir com a superfície das gotículas de água.

A gilsonita adsorve na interface das gotas formando uma camada protetora que dificultou a coalescência. Isso pode ser atribuído às propriedades adesivas e estabilizadoras da gilsonita, que impedem a aproximação e fusão das gotas em condições normais de operação (SZTUKOWSKI E YARRANTON, 2005 e YANG *et al*, 2007).

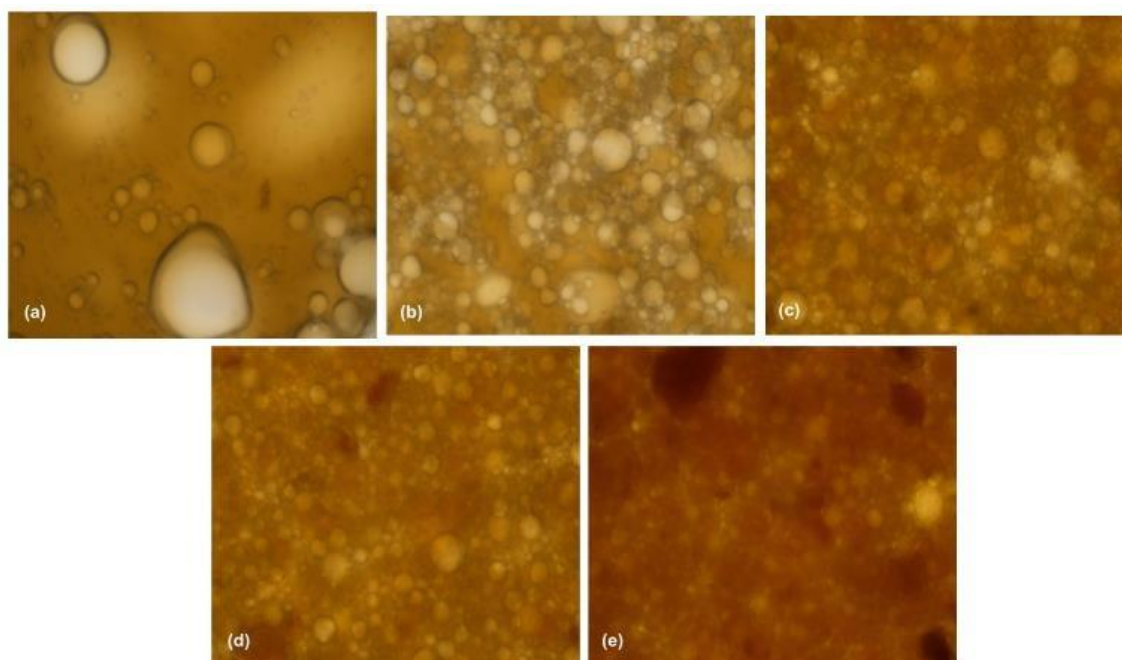


Figura 6. Fotomicrografia, com ampliação de 50x de cada emulsão. Sendo **(a)** 0% m/m, **(b)** 0,5% m/m, **(c)** 1,0% m/m, **(d)** 1,5% m/m e **(e)** 3,0% m/m de gilsonita. **Fonte:** elaborado pelas autoras.

Dessa maneira, a presença de gilsonita não apenas influenciou a estabilidade das emulsões, minimizando a coalescência das gotas, mas também favoreceu uma distribuição mais homogênea do tamanho das gotículas. Esses resultados contribuem para o entendimento dos processos de formação e estabilização de emulsões A/O, especialmente em aplicações industriais onde a uniformidade e estabilidade das emulsões são críticas para o desempenho e eficiência dos produtos finais.

5.3 ISOLAMENTO DO MATERIAL INTERFACIAL E FTIR

O método de destilação Dean-Stark (PEREIRA *et al.*, 2014) é utilizado na separação e purificação de líquidos imiscíveis, sendo particularmente valioso na extração de MI de emulsões complexas. A escolha deste método baseou-se em sua capacidade de realizar uma separação eficiente e seletiva dos componentes da emulsão. Este método permite a remoção quantitativa de água e outros componentes voláteis, resultando em uma concentração mais elevada dos componentes interfaciais, facilitando assim sua análise e caracterização (NIU *et al.*, 2008 e PEREIRA *et al.*, 2014). Além disso, o método oferece a vantagem de ser de fácil implementação, exigindo equipamentos de laboratórios comuns.

Sua aplicação neste estudo foi importante para a obtenção do MI, possibilitando uma análise dos grupos funcionais e a interação dos componentes interfaciais da emulsão A/O.

Após a centrifugação, observa-se que a massa de resíduo da emulsão de 0% m/m houve uma baixa recuperação quando comparado às outras emulsões (**Tabela 2**), tendo mudança no perfil da centrifugação ao adicionar a gilsonita. Isso pode ser atribuído ao fato de que a emulsão 0% m/m não possui adição do padrão de asfalteno (gilsonita), portanto, a geração de resíduo é mínima.

Além disso, a emulsão 0% m/m foi a única que houve a separação completa da água gerando 3 fases: fase aquosa (água), fase oleosa (sobrenadante) e uma quantidade mínima de resíduo aderida na parede do frasco, que foi usado para a destilação Dean-Stark.

As demais amostras tiveram um comportamento totalmente diferente do qual originaram duas fases, primeira fase foi a de resíduo, que é uma fase não resolvida com óleo gelificado, água e sólidos agregados, essa fase foi destinada a destilação Dean-Stark. E a segunda foi a fase oleosa (sobrenadante).

Dessa maneira, o óleo de referência foi muito bem escolhido para realização deste estudo pelas suas características de ser um óleo intermediário, isento de água de formação, não ácido, e com baixos teores de asfaltenos (<0,5% m/m) de modo que poderia indicar uma emulsão estável apenas com o óleo e água salina. Sendo assim, com essas características fica interessante estudar o comportamento da gilsonita no óleo e sua estabilização.

Tabela 2. Massa dos resíduos antes/após a centrifugação

| Emulsão (% gilsonita) | Massa emulsão antes da centrifugação (g) | Massa resíduo (g) | Massa sobrenadante (g) |
|----------------------------------|---|----------------------------------|---------------------------------------|
| 0 | 160,926 | 4,264 | 67,459 |
| 0,5 | 167,404 | 90,146 | 77,040 |
| 1,0 | 167,857 | 94,530 | 73,107 |
| 1,5 | 164,589 | 96,156 | 68,228 |
| 3,0 | 164,986 | 109,529 | 55,427 |

Fonte: Elaborado pelas autoras.

Com base nos resultados (**Tabela 3**), esperava-se uma maior recuperação de MI com o aumento de concentração de gilsonita, entretanto o resultado não coincidiu com o esperado.

A hipótese mais provável é que parte do solvente ficou retido no MI, e isso pode ser observado nos resultados de FTIR (**Figuras 7 e 8**).

Tabela 3. Percentual em massa recuperado de MI após Dean-Stark.

| Emulsão (% gilsonita) | Resíduo (g) | MI obtido (g) | Recuperação (%m/m) |
|-----------------------|-------------|---------------|--------------------|
| 0 | 1,364 | 0,718 | 52,63 |
| 0,5 | 2,070 | 0,607 | 29,31 |
| 1,0 | 2,028 | 0,419 | 20,65 |
| 1,5 | 2,050 | 0,632 | 30,81 |
| 3,0 | 2,026 | 0,928 | 45,79 |

Fonte: Elaborado pelas autoras.

A rota-evaporação realizada durante o procedimento para a remoção do xileno não removeu completamente o solvente, pois ele continuou retido no material interfacial, como observado na **Figura 7**.

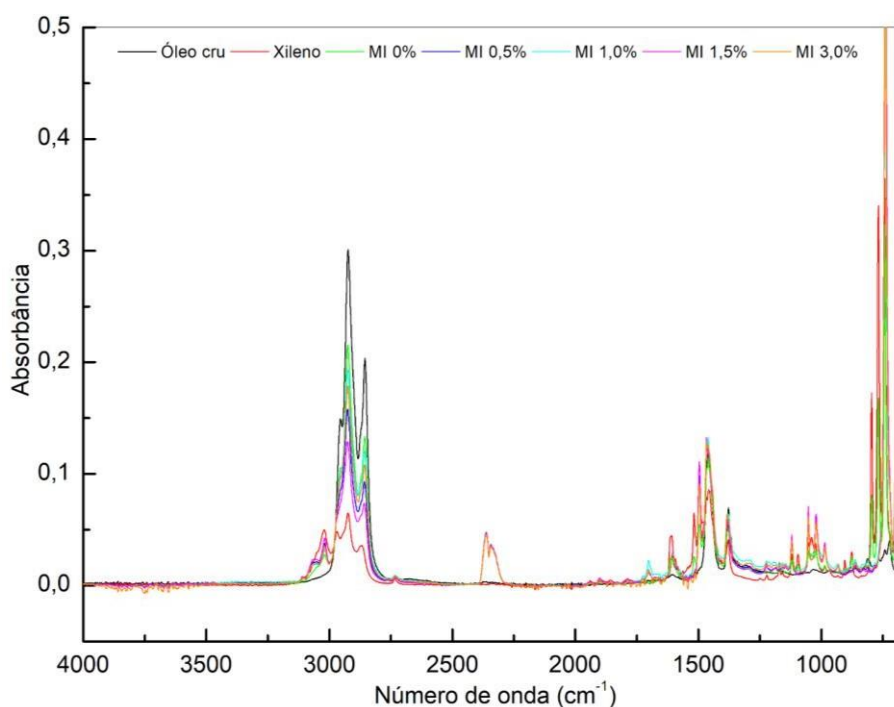


Figura 7. Espectro de infravermelho médio (FTIR) na região de 4000 a 650 cm^{-1} . Amostra do óleo cru, xileno e de MI variando a concentração de gilsonita.

Fonte: Elaborado pelas autoras.

Apesar do FTIR não ser comumente utilizado para avaliações quantitativas, a escolha da análise se deu pelas vantagens como baixo custo, rapidez, preparação simples e sua ampla aplicabilidade, além disso, essa técnica tem sido vastamente utilizada para a caracterização estrutural de asfaltenos (ASEMANI e RABBANI, 2019 e VILLABONA, 2024).

Os espectros de FTIR da gilsonita apresentam de forma abrangente os grupos funcionais que contribuem para a formação da estrutura desses compostos o que, por sua vez, pode ser relacionado à sua estrutura e propriedades. Além disso, o comportamento da gilsonita está de acordo com o encontrado na literatura (GORDILLO, 2010; TERRA *et al.*, 2019; FERREIRA, 2022; GONÇALVES, 2002; MOREIRA *et al.*, 1998; ALVES, 2019; JARAMILLO *et al.*, 2016). É importante salientar que as atribuições das bandas comentadas a seguir estão todas listadas na **Tabela A1**.

Na **Figura 8(a)** para as amostras do óleo e dos MIs foram observadas bandas com números de onda de 2924 e 2855 cm^{-1} que correspondem às vibrações de estiramento C-H de grupamentos alifáticos, que pode estar associado a estrutura de asfaltenos (MOREIRA, 1998; GONÇALVES, 2002; ASEMANI e RABBANI, 2019 e PAVIA *et al.*, 2010).

Na **Figura 8(b)** o óleo cru, a gilsonita e os MIs obtiveram pequenas absorções em 1377, 1496 e 1459 cm^{-1} que correspondem à frequências médias de estiramento C-H e fracas de C=C aromáticos (SMITH, 1998; ASEMANI e RABBANI, 2019 e PAVIA *et al.*, 2010). Os nanoagregados de asfaltenos migram para a interface e seus alcanos periféricos se acumulam na superfície estabilizando a emulsão, e essa migração dos componentes dos asfaltenos é influenciada pelas interações π - π entre os anéis aromáticos (MULLINS, 2011).

Na **Figura 8(c)** as amostras da gilsonita e dos MIs apresentam duas bandas fracas com números de onda de 2363 e 2343 cm^{-1} , característica de molécula de CO_2 (OTSUKA *et al.*, 2015 e FERNANDES, 2001). Essas bandas tornaram-se evidentes devido a umidade do ambiente no momento da análise.

Na **Figura 8(d)** o óleo cru e o MIs com o número de onda em 1120, 1053 e 1021 cm^{-1} com vibrações de estiramento C-O, característica da gilsonita (NCIRI *et al.*, 2014). As amostras também apresentam número de onda em 986 cm^{-1} indicando a presença de anéis aromáticos (PAVIA *et al.*, 2010).

Na **Figura 8(e)** os MIs apresentaram bandas com número de onda 785-691 cm^{-1} que correspondem às vibrações de dobramento C-H fora do plano, característico de compostos aromáticos com substituintes alquila, comprovando a presença do solvente xileno que não foi totalmente removida (PAVIA *et al.*, 2010).

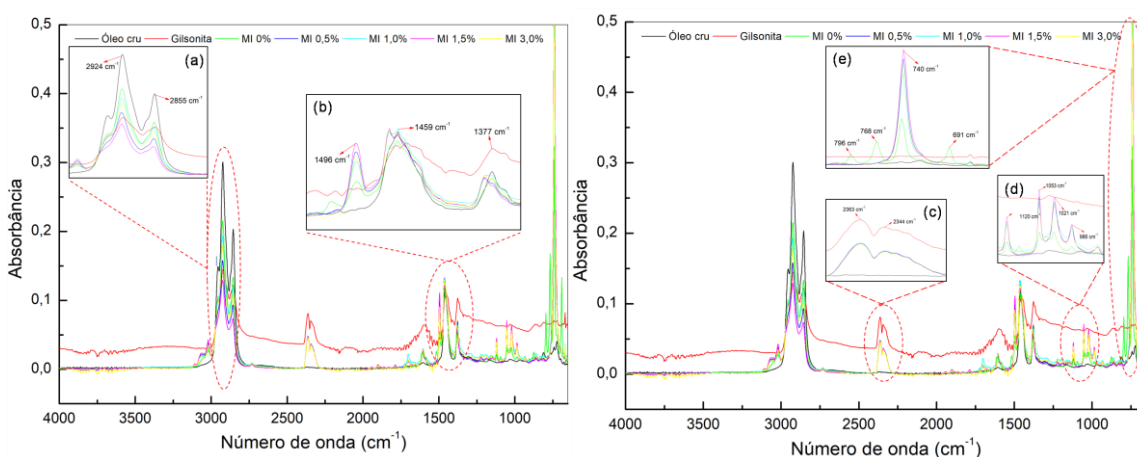


Figura 8. Espectro de infravermelho médio (FTIR) na região de 4000 a 650 cm^{-1} . Amostra do óleo cru e do MI do resíduo variando a concentração de gilsonita.

Fonte: Elaborado pelas autoras.

Em termos comparativos, o comportamento das emulsões nos espectros da **Figura 9** manteve-se semelhante um dos outros à medida que a concentração de gilsonita aumentava. Observa-se que parte da água ficou depositada nos resíduos de todas as emulsões (devido a diferença de densidade), e fica evidente ao olharmos na banda acima de 3000 cm^{-1} e próximo de 1640 cm^{-1} , onde há presença de grupos OH (PAIVA *et al.*, 2010 e LIBNAU *et al.*, 1994).

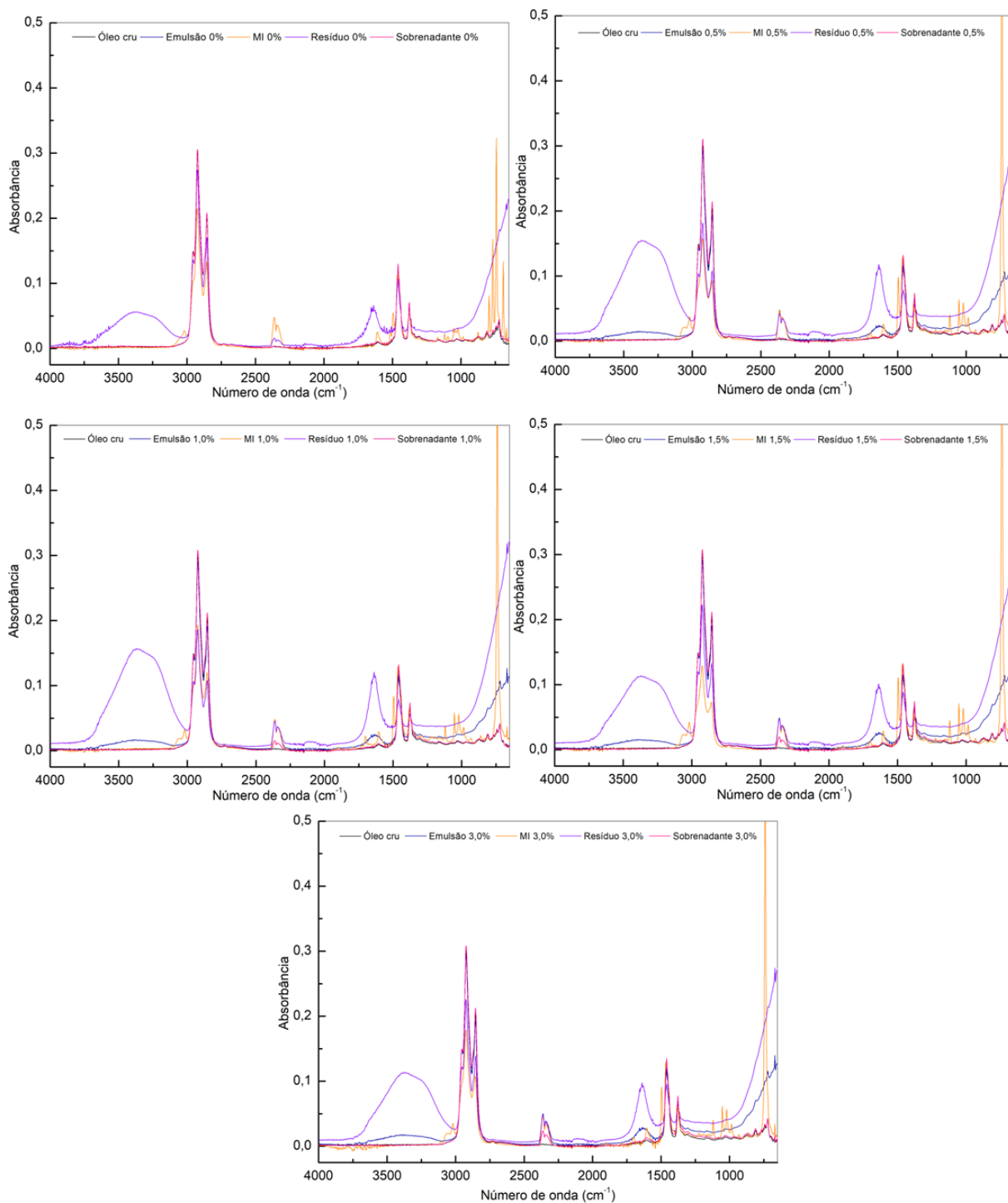


Figura 9. Espectro de infravermelho médio (FTIR) na região de 4000 a 650 cm^{-1} . Amostra do óleo cru e do MI do resíduo variando a concentração de gilsonita.

Fonte: Elaborado pelas autoras.

A literatura mostra que a presença de água afeta outras regiões para a mesma faixa espectral tendo um impacto significativo na absorção de outros espectros em análises de infravermelho devido às suas propriedades de absorção e interação

com outras substâncias (STUART, 2004 e SMITH, 2011). A água é uma molécula polar que possui bandas de absorção distintas em regiões específicas do espectro infravermelho. Quando a água está presente em uma amostra, suas bandas de absorção podem sobrepor-se ou interferir nas bandas de absorção de outras substâncias presentes na amostra (obscurecendo as bandas de outros compostos, alargando os picos de absorção), e assim, dificultando a interpretação dos espectros de concentrações mais baixas (STUART, 2004 e SMITH, 2011).

6. CONCLUSÃO

Neste estudo, a avaliação da estabilidade da emulsão A/O através das caracterizações físico-químicas e FTIR demonstraram bons resultados para a compreensão do comportamento da gilsonita. A escolha do óleo intermediário com baixo teor de asfalteno (<0,50% m/m) foi crucial para avaliar o comportamento da gilsonita na estabilização.

Ao realizar testes de tempo e temperatura, a adição de gilsonita demonstrou ter um impacto positivo na estabilidade das emulsões A/O, impedindo a separação de fases mesmo em condições de temperatura elevada. A elevação da viscosidade do sistema pela presença de gilsonita foi crucial para evitar a coalescência das gotículas de água, mantendo a estabilidade das emulsões.

A análise da DTG revelou variações significativas no diâmetro das gotas em função da concentração de gilsonita. Observou-se que a presença do mineral teve um comportamento linear, diminuindo o diâmetro das gotículas, demonstrando também um comportamento de uma emulsão estável.

Os dados de FTIR revelaram que após a centrifugação a água ficou agregada ao resíduo. A utilização da técnica também forneceu mais detalhes sobre interações intermoleculares nos MIs com a presença de grupamentos alifáticos e aromáticos, que podem estar associados à estrutura de asfaltenos. Contudo, o aumento da aromaticidade também pode estar associado ao xileno residual que permaneceu no material interfacial.

Os avanços na compreensão do comportamento desses componentes proporcionam um impacto significativo na indústria petrolífera, contribuindo para a

inovação de tecnologias de separação e tratamento de petróleo, melhorando tanto a eficiência quanto a sustentabilidade das operações.

7. REFERÊNCIAS

AGILENT TECHNOLOGIES. Guia do usuário do espectrômetro FTIR Agilent Cary 630. Edição 6, Issue 2. Austrália, 2024.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓELO (ANP). Lei nº 9478, de 6 de agosto de 1997. Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. Brasília, DF, 1997.

ALVES, C. A. Estudo do efeito da temperatura na precipitação de asfaltenos através de uma análise direta e indireta, 2019.

AKBARZADEH, K.; HAMMAMI, A.; KHARRAT, A.; ZHANG, D.; ALLENSON, S.; CREEK, J.; KABIR, S.; JAMALUDDIN, A.; MARSHALL, A.G.; RODGERS, R.; MULLINS, O.; SOLBAKKEN, T. Asphaltenes - problematic but rich in potential. *Oilfield Review*, 19, 22-43, 2007.

ARASHIRO, E. Y.; DEMARQUETTE, N. R. Use of the Pendant Drop Method to Measure Interfacial Tension between Molten Polymers. *Materials Research*, 2, 23-32, 1999.

ASEMANI, M.; RABBANI, A. R. Detailed FTIR spectroscopy characterization of crude oil extracted asphaltenes: Curve resolve of overlapping bands. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, [s.l.], v. 185, no May 2019, p. 106618, 2020. ISSN: 09204105, DOI: 10.1016/j.petrol.2019.106618.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physico-chemical parameters and near-infrared spectroscopy. *J. Pet. Sci. Eng.*, 36, 1-17, 2002.

ASTM 341-20. Standard Practice for Viscosity-Temperature Equations and Charts for Liquid Petroleum or Hydrocarbon Products. ASTM international, West Conshohocken, PA. 2020.

ASTM D4377-00. Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. ASTM international, West Conshohocken, PA. 2000.

ASTM D5002-99. Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyser. ASTM international, West Conshohocken, PA. 1999.

ASTM D1250-08. Standard Guide for Use of the Petroleum Measurement Tables. ASTM international, West Conshohocken, PA. 2008.

ASTM D4402. Standard Test Method for Measuring the Viscosity of Mold Powders Above Their Melting Point Using a Rotational Viscometer. ASTM international, West Conshohocken, PA. 2015.

ASTM D4294-16. Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. ASTM international, West Conshohocken, PA. 2016.

ASTM D664-17. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration. ASTM international, West Conshohocken, PA. 2017.

ASTM D6560-12. Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude and Petroleum Products. ASTM international, West Conshohocken, PA. 2013.

ASTM D2549-02. Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography. ASTM international, West Conshohocken, PA. 2002.

AUFLEM, I. H. Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology - Trondheim, 2002.

AUFLEM, I. H.; KALLEVIK, H.; WESTVIK, A.; SJÖBLOM, J. Influence of pressure and solvency on the separation of water-in-crude-oil emulsions from the North Sea. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. vol. 31, no. 1. Oct. 2001.

BOUSSINGAULT, J. B. Mémoire sur la composition des bitumes. *Ann Chim Phys* 64:141–151, 1837.

CORONA, R. R. B. et al. Selecting a model fluid with properties similar to crude oil to test the formation of W/O emulsions. *Geoenergy Science and Engineering*, 221, 111265, 2023.

CUNHA, R. E. P.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; SANTOS, A. F. Mathematical Modeling of the Destabilization of Crude Oil Emulsions Using Population Balance Equation. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 7094-7103, 2008.

DALTIN, Decil. *Tensoativos: Química, propriedades e aplicações*. São Paulo: Blucher, 2011.

DA MATA, J. E. C.; GONZAGA, A. S.; DE OLIVEIRA, W. E.; SOUZA, D. H. S.; GOMES, V. L. A. Comparativo entre os métodos gravitacional térmico no tratamento de uma emulsão água e óleo. *Cadernos de graduação, Engenharia do Petróleo*, 2020.

DA SILVA, M, e CAVALCANTI, L. Procedimento operacional padrão: Microscopia ótica polarizing microscope eclipse Iv100pol. *Laboratório de Caracterização e Processamento Primário de Petróleos no Núcleo de Competências em Química de Petróleo (NCQP) - Labpetro/UFES Vitória, ES, 2023*.

DA SILVA, M. et al. Study of the stability and homogeneity of water in oil emulsions of heavy oil. *Fuel*, 226, 278-285, 2018.

ELSHARKAWY, A. M.; AL-SAHHAF, T. A.; FAHIM, M. A. Further investigation into the stability of water-in-crude oil emulsions formed in Burgan oilfield: effect of toluene, resins to asphaltenes ratio, and surfactant. *Journal of dispersion science and technology*, 33, 6, 805-811, 2012.

FAKHER, S. et al. Critical review of asphaltene properties and factors impacting its stability in crude oil. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 10, 1183-1200, 2020.

FERREIRA, M. R. Avaliação de comportamento de frações de asfaltenos com polaridades distintas, 2022.

FINGAS, M.; FIELDHOUSE, B. Studies on crude oil and petroleum product emulsions: Water resolution and rheology. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 333, 1-3, 67-81, 2009.

FRANZOL, A.; REZENDE, M. C.; Emulsion stability: a case study involving anionic, cationic and nonionic emulsifiers. *Scielo Brasil*, 2015.

FRISING, T.; NOÏK, C.; DALMAZZONE, C. The Liquid-Liquid Sedimentation Process: From Droplets Coalescence to Technologically Enhanced Water-Oil Emulsion Gravity Separators: A Review, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27, p. 1035-1057, 2006.

GHANNAM, M. T. Water-in-Crude Oil Emulsion Stability Investigation, *Petroleum Science and Technology*, 23, p. 649-667, 2005.

GONÇALVES, M. L. A. Estudo do comportamento térmico de asfaltenos de um petróleo brasileiro; 2002.

GORDILLO, C. A.; MACÍAS, C.; SBAITE, P.; KOROISHI, E. T.; HENRIQUES, C. B.; FILHO, R.M.; Caracterização de asfaltenos obtidos a partir de frações ultrapesadas de petróleo por meio de FTIR, RMN E MEV. Rio Oil & Gas, 2010

GOUAL, L. Petroleum asphaltenes, crude oil emulsions—composition stability and characterization. ISBN: 978-953-51-0220-5, 2012

GRIFFITHS, P. R.; HASETH, J. A. Fourier Transform Infrared Spectrometry. John Wiley & Sons, 2007. ISBN: 978-0471194040.

HANG, L. et al. Synthesis and characterization of a novel reticulated multi-branched fluorinated polyether demulsifier for w/o emulsion demulsification. Journal of Polymer Research, 29, 5, 164, 2022.

HASSANZADEH M., ABDOUSS M. Essential role of structure, architecture, and intermolecular interactions of asphaltene molecules on properties (self-association and surface activity). Heliyon, 2022.

ISO 12185:1996. Crude petroleum and petroleum products-Determination of Density-Oscillating U-tube method. Geneva: International Organization for Standardization (ISO). 1996.

JARAMILO, J. C. P.; VELASCO, D. R. M.; TOLEDO, N. A. B.; TORRES, M. H.; LEÓN, Chemical characterization asphaltenes fro colombian colorado light crude oil, 2016.

JARVIS, J. M., et al. Novel method to isolate interfacial material. Energy & Fuels 29.11:7058-7064, 2015.

KOKAL, S.; ARAMCO, S. Crude Oil Emulsions : A State-Of-The-Art Review. In: SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 2002, San Antonio – Texas. Livro de resumos. SPE 77497.

LASHKARBOLOOKI, M. e AYATOLLAHI, The effects of pH, acidity, asphaltene and resin fraction on crude oil/water interfacial tension. *Journal of Petroleum Science and Engineering* 162, p. 341–347, 2018.

LEE, R. F. Agents Which Promote and Stabilize Water-in-Oil Emulsions. *Spill Science & Technology Bulletin*, 5, 117-126, 1999.

LIBNAU F. O.; KVALHEIM, O. M.; CHRISTY, A. A.; TOFT, J. Spectra of water in the near-and mid-infrared region. *Vibrational Spectroscopy*, Vol.7, p.243-254, 1994.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. *Química Nova*, Vol.27, No.4, 670-673. Salvador, BA, 2004.

LÓPEZ-LINARES, Francisco et al. Quinolin-65 and violanthrone-79 as model molecules for the kinetics of the adsorption of C7 athabasca asphaltene on macroporous solid surfaces. *Energy & fuels*, v. 20, n. 6, p. 2748-2750, 2006.

MACHADO, J. C. V. Reologia e escoamento de fluidos - Ênfase na Indústria do Petróleo. 1a ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.

MANSOORI, G. A. A unified perspective on the phase behaviour of petroleum fluids. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 2, 2, 141-167, 2009

MARTÍNEZ, A. R.; MCMICHAEL, C. L. RESERVAS DE PETRÓLEO: NOVAS DEFINIÇÕES PELA SOCIEDADE DE ENGENHEIROS DE PETROLEO E PELO CONGRESSO MUNDIAL DE PETRÓLEO. *Journal of Petroleum Geology*, 22: 133-140, 1999.

MOREIRA, L. F. B.; GONZÁLEZ, G.; LUCAS, E. F.; Estudo da interatividade entre macromoléculas asfálticas e compostos estabilizantes: LCC e Cardanol, 1998.

MORGAN, G. et al. Droplet size distribution in water-crude oil emulsions by low-field NMR. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 30, 1587-1598, 2019.

MULLINS, O. C. The modified Yen model. *Energy & Fuels*, 24, 4, 2179-2207, 2010.

MULLINS, O. C.; SHEU, E. Y.; HAMMAMI, A.; MARSHALL, A. G. *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*. Springer (2007).

MULLINS, O. C. et al. Advances in asphaltene science and the Yen–Mullins model. *Energy & Fuels*, 26, 7, 3986-4003, 2012.

NCIRI, N.; SONG, S.; KIM, N.; CHO, N. Caracterização química do betume gilsonita. *Jornal de Petróleo e Biotecnologia Ambiental*, 5(5), 1, 2014.

NIEVES, J. Effect of Demulsifiers on the Separation of Water-In-Oil Emulsions. Tese de Doutorado. Swiss Federal Institute of Technology, 1987.

NIU, Y.; KANTZAS, A.; BRYAN, J. "Determining Bitumen, Water and Solids in Oil Sands Ore by Using Low-Field NMR." *J Can Pet Technol* 47 (2008): No Pagination Specified.

NETO, D. M. C.; SAD, C. M. S.; SILVA, M.; SANTOS, F. D.; PEREIRA, L. B.; CORONA, R. R. B.; SILVA, S. R. C.; BASSANE, J. F. P.; CASTRO, E. V. R.; FILGUEIRAS, P. R.; ROMÃO, W.; LACERDA, V. Rheological study of the behavior of water-in-oil emulsions of heavy oils. *J. Pet Sci. Eng.*, 173, 1323-1331, 2019.

NOUR, A. H.; SULIMAN, A.; HADOW, M. M. Stabilization mechanisms of water-in-crude oil emulsions. *Journal of Applied Sciences*, 8, 8, 1571-1575, 2008.

SALAGER, J.-L. Emulsinacion: Influencia de las variables de agitacion y composicion. Mérida, Venezuela: Cuaderno FIRP S732-4, 1994.

OLIVEIRA, C. B. Z. Reologia de Petróleos e suas Emulsões do Tipo A/O, Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2010.

OTSUKA, Y.; TAKEUCHI M.; OTSUKA M.; BEN-NISSAN, B.; GROSSIN, D.; TANAKA, H. Effect of carbon dioxide on self-setting apatite cement formation from tetracalcium phosphate and dicalcium phosphate dihydrate; ATR-IR and chemoinformatics analysis. Colloid Polym Sci, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.

PAVIA D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ G. S.; VYVYAN, J. R. Introdução à espectroscopia, 4ed. cap.2, pág.15-98, 2010.

PEREIRA, R. C. L.; CARVALHO, R.M.; COUTO, B. C.; DE OLIVEIRA, M. C.; ERBELIN, M, N.; e VAZ, B. G. Waxy Crude Oil Emulsion Gel: Chemical Characterization of Emulsified Phase Extract Components. Energy & Fuels, 2014.

PETSEV, D. N. Theory of Emulsion Flocculation, Cap.8, p.313-350, 2004.

QIAO, Peiqi et al. Fractionation of asphaltenes in understanding their role in petroleum emulsion stability and fouling. Energy & Fuels, v. 31, n. 4, p. 3330-3337, 2017.

QIAO, Peiqi et al. Fractionation of Asphaltenes in Understanding Their Role in Petroleum Emulsion Stability and Fouling: A Critical Review. 2016.

RIAZI, M. Caracterização e Propriedades de Frações de Petróleo. ASTM Internacional, West Conshohocken, 2005.

ROBERTS, C. H. M. Use of Treating Compounds for Oil Field Emulsions in the Mid-Continent Field. Transactions of the AIME, 26, 321-334, 1926.

SILVIO R.A. Salinas. Einstein and the theory of the Brownian movement. Instituto de Física, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, Brasil, 2005.

SIMON, S. et al. Interfacial Shear Rheology of Gels Formed at the Oil/Water Interface by Tetrameric Acid and Calcium Ion: Influence of Tetrameric Acid Structure and Oil Composition, 54:35 Ind Eng Chem Res 8713, 2015.

SPEIGHT, J. Petroleum: Chemistry, Refining, Fuels and Petrochemicals Basics. Encyclopedia Of Life Support Systems (EOLSS). 2021.

SCHRAMM, L. L. Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications. 1a Ed. Weinheim: Wiley VCH, 2006.

SOUZA, W. J. Estudo da estabilidade de emulsões água-óleo: efeito do teor de fase dispersa na velocidade de sedimentação da emulsão. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos-PEP. Universidade Tiradentes - UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2014. HANG

SZTUKOWSKI, D. M.; YARRANTON, H. W.; J. Colloid Interface Sci., 285: 821–833, 2005.

TERRA, W. S.; MARTINS, L. L.; DA CRUZ, G. F. Avaliação da Eficiência de Diferentes Solventes Orgânicos na Precipitação de Asfaltenos de Petróleos Brasileiros e Análise das Frações Asfálticas e Maltênicas por Diferentes Técnicas Instrumentais. Revista Virtual de Química, 2019.

TISSOT, B.P., WELTE, D.H. (1984). Petroleum Formation and Occurrence: A New Approach to Oil and Gas Exploration (2nd Edition). Springer-Verlag.

THERMO NICOLET. Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. Thermo Nicolet Corporation © , 2001.

VELAYATI, A.; NOURI, A. Role of asphaltene in stability of water-in-oil model emulsions: the effects of oil composition and size of the aggregates and droplets. Energy & Fuels, 35, 7, 5941-5954, 2021.

VILLABONA, O. J. M. Emulsões estáveis de óleos crus com baixo teor de asfaltenos: papel de materiais interfaciais e ácidos naftênicos. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2024.

XU, B. et al. Influence of water content and temperature on stability of W/O crude oil emulsion. *Petroleum science and technology*, 31, 10, 1099-1108, 2013.

YANG, X.; VERRUTO, J.; KILPATRICK, K. Dynamic asphaltene– resin exchange at the oil/water interface: Time-dependent W/O emulsion stability for asphaltene/resin model oils. *Energy & Fuels*, 21, 3, 1343-1349, 2007.

APÊNDICE

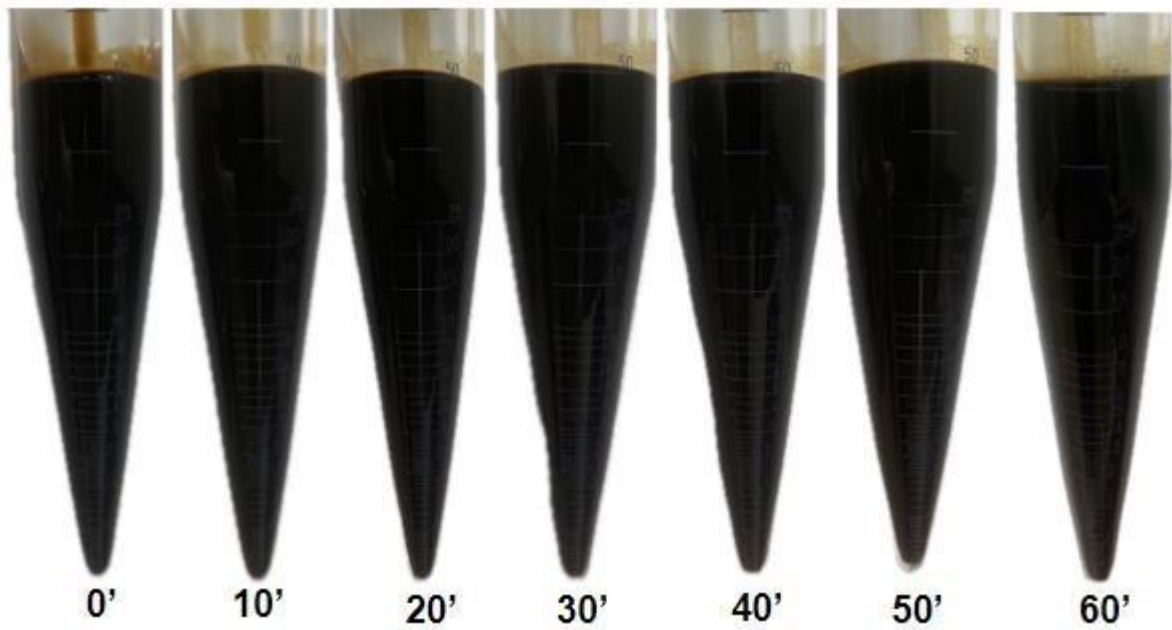


Figura A1. Separação gravitacional 0% m/m gilsonita variando com o tempo.

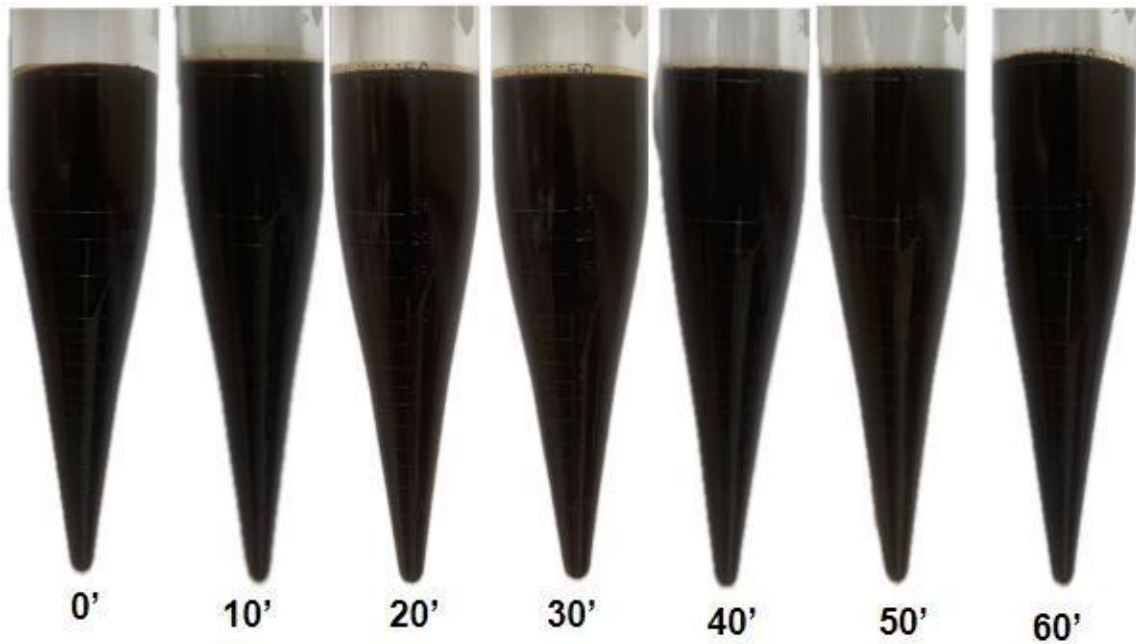


Figura A2. Separação gravitacional 0,5% m/m gilsonita variando com o tempo.

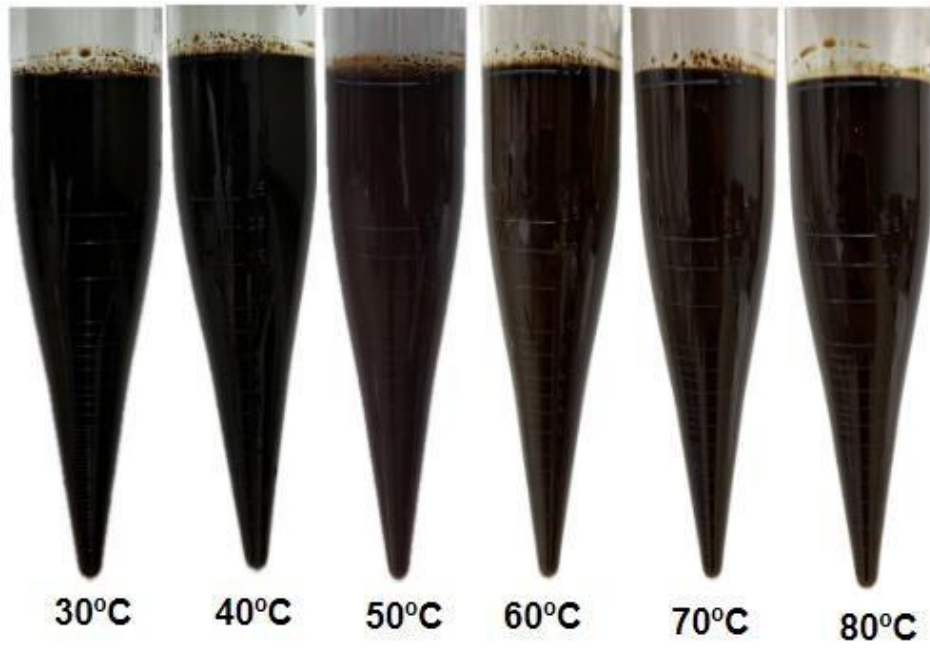


Figura A3. Separação gravitacional 0,5% m/m gilsonita variando com a temperatura.

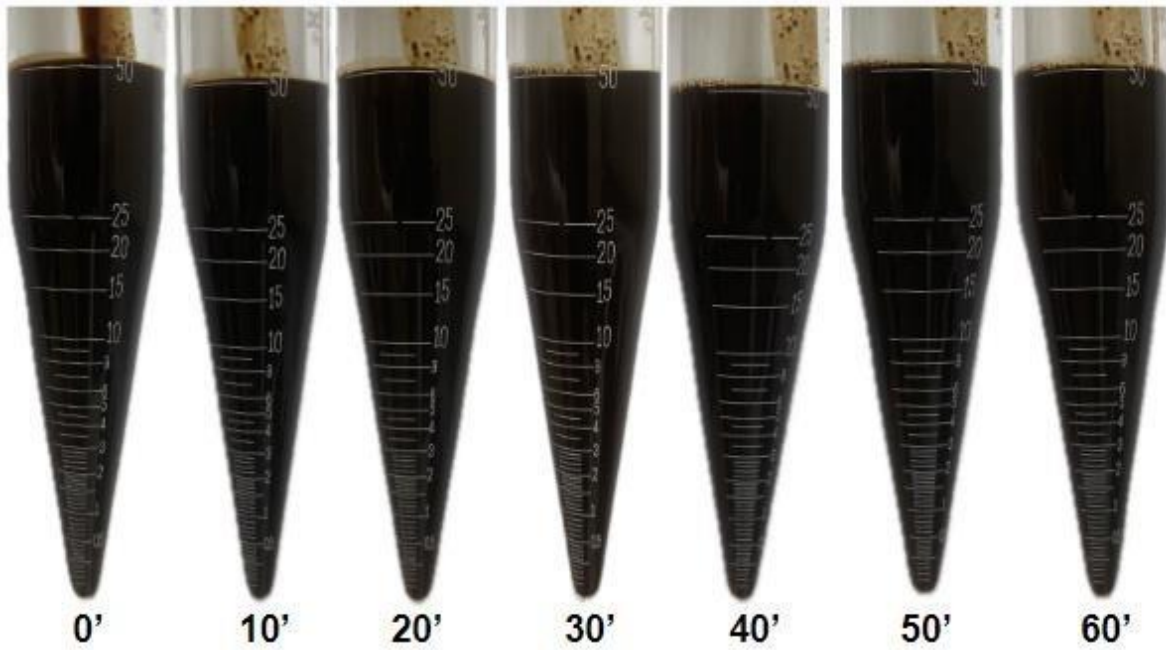


Figura A4. Separação gravitacional 1,0% m/m gilsonita variando com o tempo

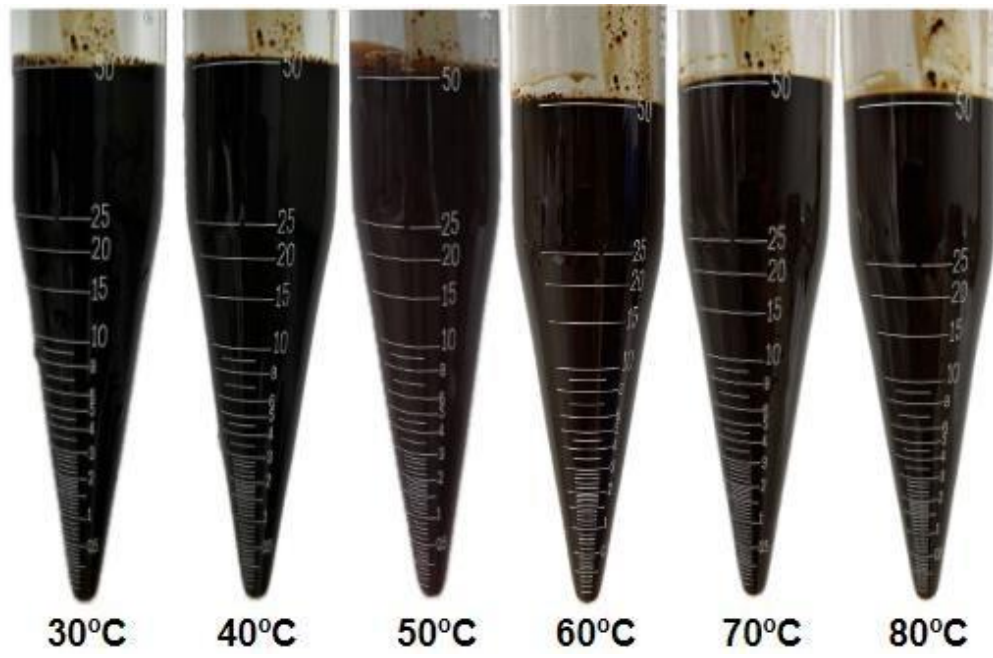


Figura A5. Separação gravitacional 1,0% m/m gilsonita variando com a temperatura.

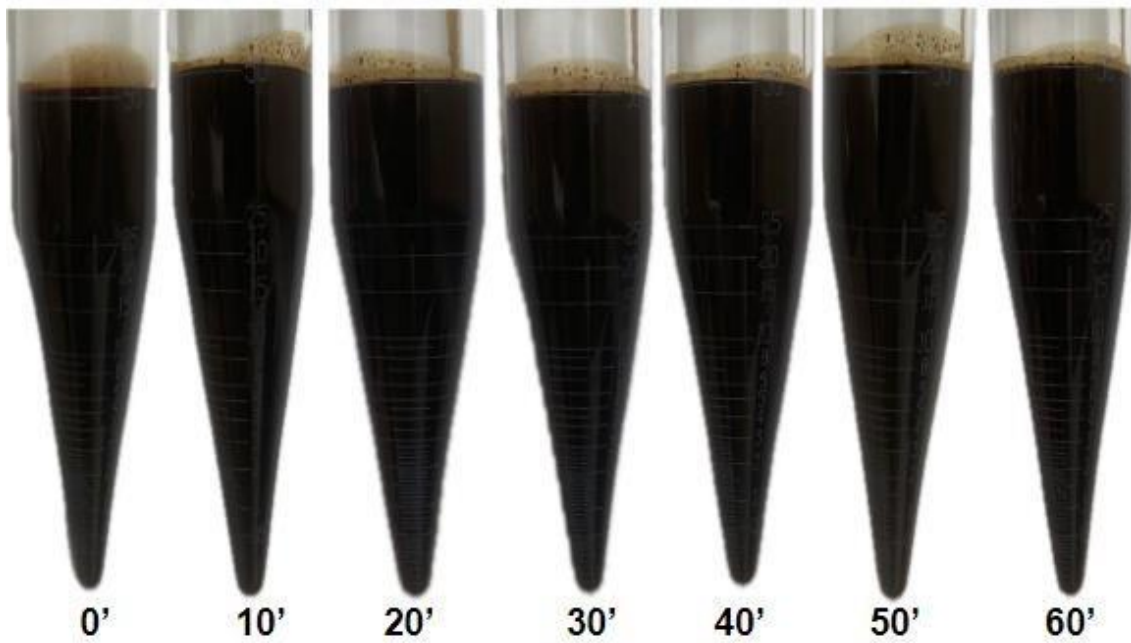


Figura A6. Separação gravitacional 1,5% m/m gilsonita variando com o tempo.

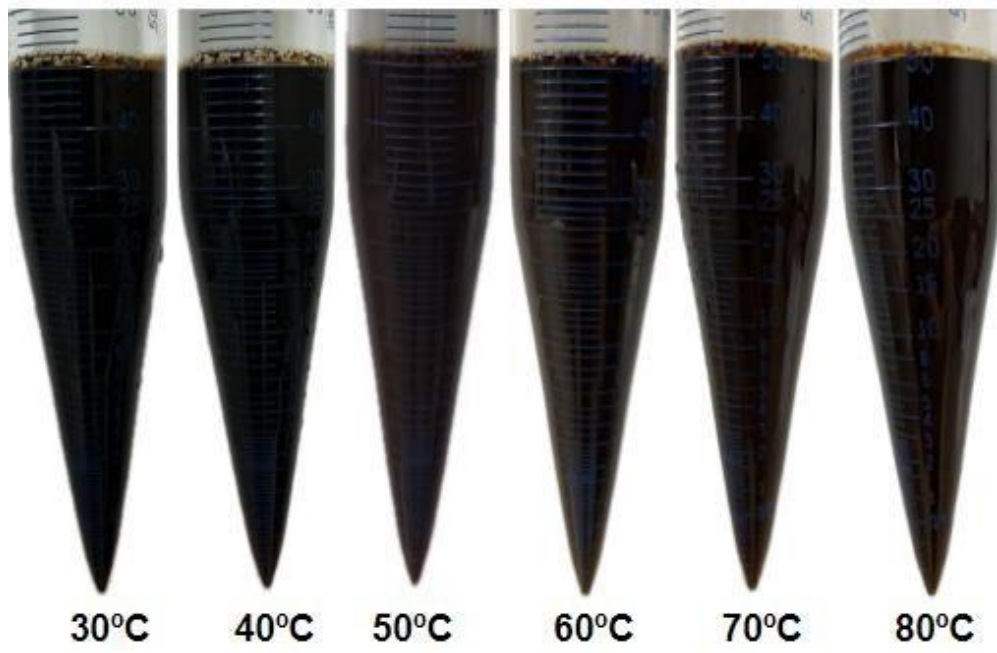


Figura A7. Separação gravitacional 1,5% m/m gilsonita variando com a temperatura.

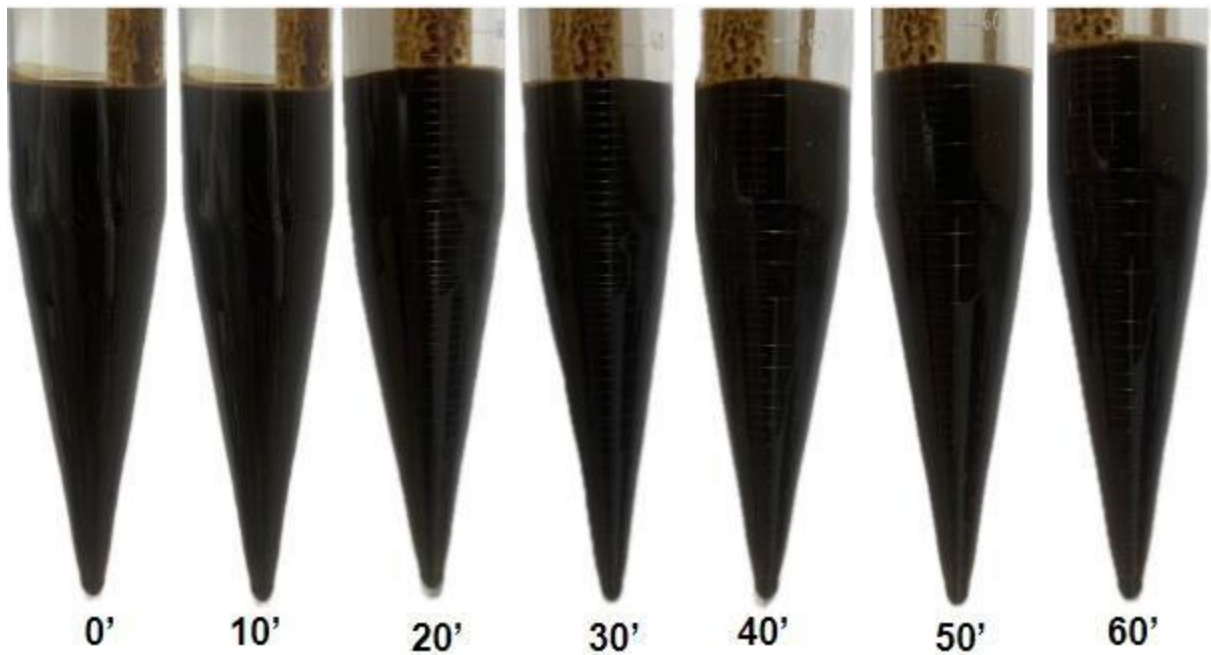


Figura A8. Separação gravitacional 3,0% m/m gilsonita variando com o tempo.

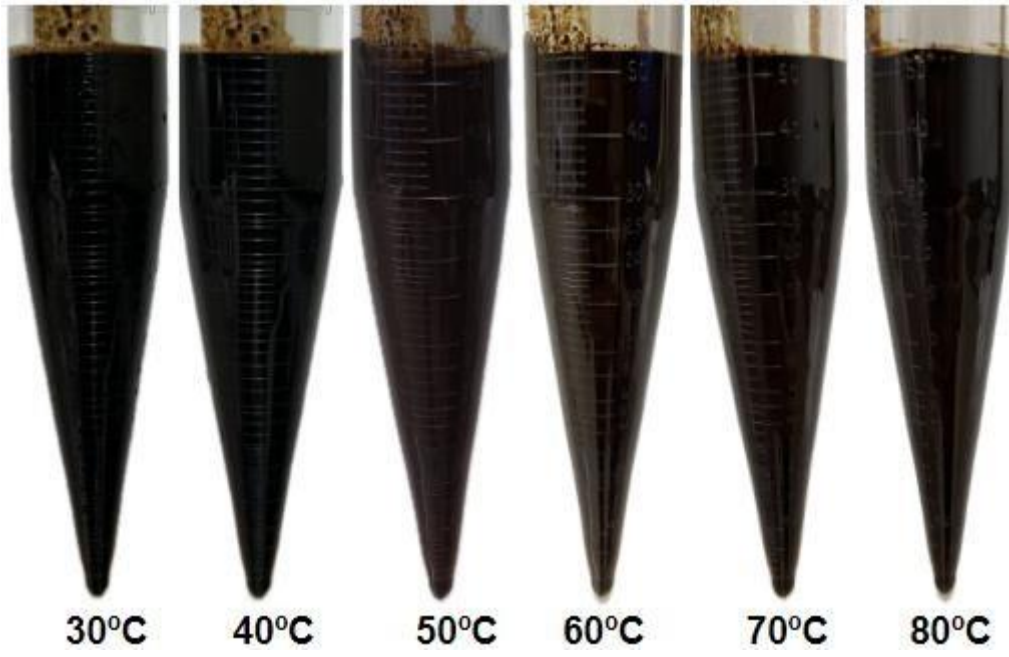


Figura A9. Separação gravitacional 3,0% m/m gilsonita variando com a temperatura.

Tabela A1- TABELA DE CORRELAÇÃO NO INFRAVERMELHO

| Ligação e função | Faixa de absorção (cm ⁻¹) | Atribuição | Comentários | |
|------------------|---------------------------------------|----------------------|--|---|
| C—H | Alceno | 3095-3010 | □C ² _{sp} - H, f-m | Estiramento de ligação C-H do carbono sp ² . |
| | Alcano | 3000-2840 | □C _{sp³} - H, m-F | Estiramento de ligação C-H do carbono sp ³ . |
| | Aldeído | 2860-2700 | □CHO, m-F | Estiramento de ligação C-H de aldeído (-CHO). |
| C≡C | Alcino | 2240-2260 | □, f-m | Estiramento de C-H sp. |
| | Alceno | 1660-1600 | □, f-m | A conjugação move o estiramento C=C para frequências mais baixas. |
| | Aromático | ~1600,1580,1500,1450 | □, m, 2 a 4 bandas | Absorções de estiramento de anel. |
| | Grupo Nitro | 1390-1300 | □, F | Estiramento simétrico. |
| R—O—H | Álcool | 3600-3200 | □, C-O de álcool | Vibrações de estiramento C-O em alcoóis. |
| | Olefinas | 980-965 | δC-H fora do plano, m | Dobramento fora do plano |
| C—Cl | Cloretos | 785-540 | □, m-F | Estiramento C-Cl em cloretos alifáticos. |

□ = estiramento; δ = deformação; F = forte; m = média; f = fraca.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
INSTITUTO FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CAMPUS VILA VELHA

ANEXO III – ATA DE DEFESA DE TCC

Aos **28** dias do mês de **junho** do ano de **2024**, a banca presidida pela professora **Dra. Eliane Valéria de Barros** e composta pela **Profa. Dra. Lindamara Maria de Souza** e **Profa. Dra. Verônica Santos de Moraes**, reuniu-se para a defesa do Trabalho de Conclusão de Curso intitulado “**Estudo da influência de adição de um padrão asfáltico na estabilidade de emulsão A/O e caracterização por FTIR**”, apresentado por **Bárbara Piffer Pecini** e **Larissa de Paulo Dias** do Curso Superior em **Química Industrial**. Após a apresentação do trabalho e arguição, a banca examinadora deliberou concluindo pela **APROVAÇÃO** do Trabalho de Conclusão de Curso, desde que o(s) estudante(s) entreguem o Trabalho de Conclusão de Curso corrigido, conforme as considerações realizadas pela Banca Examinadora e sob supervisão do orientador, à Biblioteca Zilma Coelho Pinto do Ifes/Vila Velha, como requisito necessário para solicitação de colação de grau. A banca examinadora, ainda, atribuiu nota **95,5** ao trabalho.

Vila Velha-ES, 28 de junho de 2024