

Monografia de Graduação

**AVALIAÇÃO DAS TENSÕES INTERFACIAIS ENTRE SOLUÇÕES DE
TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS E HIDROCARBONETOS PARA USO
NO ESCOAMENTO CORE-FLOW**

Israel Saldanha de Medeiros

Natal, fevereiro de 2011

ISRAEL SALDANHA DE MEDEIROS

**AVALIAÇÃO DAS TENSÕES INTERFACIAIS ENTRE SOLUÇÕES DE
TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS E HIDROCARBONETOS PARA USO NO
ESCOAMENTO CORE-FLOW**

Monografia de Graduação em Engenharia
Química apresentado ao Departamento de
Engenharia Química à Universidade
Federal do Rio Grande do Norte – UFRN,
pelo programa de recursos humanos PRH
14/ANP

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino
Dantas Neto.

Natal – RN

02/2011

*Agradeço a toda minha
família, pelo apoio
incondicional.*

AGRADECIMENTOS

Aos familiares, pelo carinho e apoio.

À minha namorada, Polyana, por me apoiar nos momentos difíceis.

Aos amigos que sempre estiveram presentes em toda a minha trajetória.

À Profa. Paula Katherine Leonez da Silva, pelos ensinamentos, orientações e oportunidade de participar de projetos.

Aos Profs. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto e Dr. Afonso Avelino Dantas Neto, pelos ensinamentos e pela ajuda para tornar possíveis meus projetos.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, pelo incentivo e investimento nos estudos da área de petróleo e gás natural e, conseqüentemente, na educação brasileira.

A todos os Professores que contribuíram direta e indiretamente na minha formação profissional.

MEDEIROS, I. S. - *Avaliação das Tensões Interfaciais entre Soluções de Tensoativos Não-Iônicos e Hidrocarbonetos para Uso no Escoamento Core-Flow*. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Área de Concentração: Tecnologia de Tensoativos e Processos de Escoamento.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

RESUMO

As várias reservas de petróleo existentes no planeta estão diminuindo continuamente, o que, além de denotar uma iminente extinção deste tipo de reserva energética, coloca o restante ainda existente como possuindo características de alta viscosidade e altas densidades, o óleo pesado. Este por sua vez é bem mais resistente à extração, bem como à recuperação e ao transporte. Em razão disto, faz-se necessária a busca por métodos que possam abrandar a atração entre o óleo e a parede interna do tubo, facilitando o escoamento e reduzindo os custos de extração e transporte. Os agentes tensoativos, que são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem características opostas e interligadas tem bastante espaço em vários setores da indústria, podendo ser utilizados em operações com petróleo ou óleo em geral, na fabricação de cosméticos, detergentes, dentre outras. Razão pela qual se faz justificável a caracterização destes junto a matérias orgânicas, como hidrocarbonetos. Neste âmbito, a principal grandeza considerada é a tensão interfacial existente entre tais, já que os tensoativos exercem enorme influencia em no valor daquela, mesmo em pequenas concentrações. É a tensão interfacial que permite duas substâncias diferentes misturarem-se ou não, ou seja, funciona como um medidor de miscibilidade, já que os tensoativos atuam de forma a criar uma ponte de entre compostos orgânicos e compostos apolares (que são a princípio imiscíveis). Para tanto, realizou-se a caracterização de quatro tensoativos, sendo dois de cadeia linear e etoxilada e dois de cadeia aromática e etoxilada. Ao mesmo tempo, os dois primeiros possuíam os mesmos graus de etoxilação, respectivamente, que os demais. Os experimentos foram realizados com soluções em água destilada, totalizando 19 soluções ao se incluir a própria água destilada como solução de concentração zero. Obteve-se a c.m.c. do quarto tensoativo, através de ensaios de tensão superficial, no tensiômetro K 100, da Krüss, por meio do método do anel, visto que a dos outros foi obtido na literatura. Já os ensaios de tensão interfacial foram todos realizados no tensiômetro DAS 100, Krüss, o qual se utiliza de um sistema de captação de imagens para gerar o valor da tensão. Desta forma foi obtida uma curva para cada óleo, de cada tensoativo. Os resultados mostraram quedas de tensão características, chegando a valores muito baixos, inferiores a 3 mN/m, para o tensoativo nonilfenol com 8 graus de etoxilação, e não mostraram grande influência da cadeia carbônica do óleo sobre o valor final da tensão. Com relação à etoxilação, percebeu-se

uma diferença na tensão interfacial final, tanto para os tensoativos de cadeia linear como para os de anel aromático. Os resultados são então compatíveis com a literatura e ratificam a importância na realização deste tipo de trabalho.

Palavras chave: Tensão Interfacial, Tensoativo, Concentração Micelar Crítica, Hidrocarbonetos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. OBJETIVOS.....	14
2.1 OBJETIVO GERAL.....	14
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	14
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	16
3.1 AGENTES TENSOATIVOS.....	17
3.2 TENSÃO SUPERFICIAL.....	27
3.3 TENSÃO INTERFACIAL.....	31
3.4 CORE-FLOW.....	32
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	35
4.1 REAGENTES.....	36
4.2 EQUIPAMENTOS.....	38
4.3 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA.....	38
4.4 TENSÃO SUPERFICIAL.....	38
4.5 TENSÃO INTERFACIAL.....	39
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	42
5.1 DETERMINAÇÃO DA C.M.C. DO T4.....	43
5.2 MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL COM SOLUÇÕES DE TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS DE CADEIA LINEAR (ÁLCOOL LAURÍRICO ETOXILADO).....	44
5.3 MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL COM SOLUÇÕES DE TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS (NONILFENOL ETOXILADO).....	49
6. CONCLUSÕES.....	53
7. REFERÊNCIAS.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Grupos polares.....	18
Tabela 3.2 - Aplicações dos tensoativos segundo seu BHL.....	25
Tabela 3.3 - Aplicações específicas dependentes dos tensoativos e fases envolvidas.....	26
Tabela 4.1 – Relação dos hidrocarbonetos e suas densidades.....	36
Tabela 4.2 – Propriedades dos tensoativos com cadeia linear e etoxilados.....	37
Tabela 4.3 – Propriedades dos tensoativos com anel aromático e etoxilados.....	37
Tabela 4.4 – Equipamentos utilizados.....	38
Tabela 4.5 – Valos de c.m.c. dos tensoativos encontrados na literatura.....	38
Tabela 5.1 – Tensão interfacial final para cada hidrocarboneto, do T1.....	46
Tabela 5.2 – Tensão interfacial final para cada hidrocarboneto, do T2.....	48
Tabela 5.3 – Tensão interfacial final para cada hidrocarboneto, do T3.....	50
Tabela 5.4 - Tensão interfacial final para cada hidrocarboneto, do T4.....	52

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Molécula tensoativa.....	17
Figura 3.2 – Cadeia carbônica com mais de dez átomos de carbono e anel aromático.....	18
Figura 3.3 – Orientação da molécula de tensoativo na interface água-óleo.....	19
Figura 3.4. Representação esquemática dos tensoativos.....	20
Figura 3.5 - Molécula de tensoativo catiônico: cloreto de distearildimônio.....	20
Figura 3.6 - Molécula de tensoativo aniônico: lauril sulfato de sódio.....	21
Figura 3.7 - Estrutura da molécula do cocoamidopropil betaína.....	21
Figura 3.8 - Condensação de moléculas de óxido de etileno.....	22
Figura 3.9 – Representação da formação de micelas em solução aquosa.....	23
Figura 3.10 – Representação da faixa de concentrações em que ocorrem bruscas variações das propriedades.....	23
Figura 3.11 – Micela inversa (a); Micela direta (b).....	24
Figura 3.12 – Esquema do comportamento do tensoativo entre a fase fluida e superficial, em função da tensão superficial, indicando a c.m.c.....	24
Figura 3.13 – Diagrama de fases de um tensoativo iônico.....	26
Figura 3.14 – Curva de solubilidade para tensoativo não-iônico.....	27
Figura 3.15 - Representações esquemáticas da formação e desprendimento de uma gota formada a partir de um capilar.....	28
Figura 3.16 – Comportamento da água e do mercúrio no interior de um tubo capilar.....	29
Figura 3.17 - Contato do anel com a interface.....	30
Figura 3.18 - Imagem gerada no tensiômetro DAS 100 da Kruss.....	32
Figura 3.19 - Representação do core-flow.....	33
Figura 4.1 – Tensiômetro K 100, Krüss.....	39
Figura 4.2 – Tensiômetro DAS 100, Krüss.....	40

Figura 4.3 – Gota de óleo no interior de uma solução de tensoativo.....	41
Figura 5.1 – Curva de tensão superficial do T4.....	43
Figura 5.2 – Curva de tensão superficial do T4.....	44
Figura 5.3 – Curva do T1 com o n-octano.....	45
Figura 5.4 – Curva do T1 com o n-nonano.....	45
Figura 5.5 – Curva do T1 com o n-decano.....	45
Figura 5.6 – Curva do T1 com o n-undecano.....	45
Figura 5.7 – Curva do T1 com o n-dodecano.....	45
Figura 5.8 – Curva do T1 com o n-tridecano.....	45
Figura 5.9 – Curva do T1 com o n-tetradecano.....	46
Figura 5.10 – Curva do T2 com o n-octano.....	47
Figura 5.11 – Curva do T2 com o n-nonano.....	47
Figura 5.12 – Curva do T2 com o n-decano.....	47
Figura 5.13 – Curva do T2 com o n-undecano.....	47
Figura 5.14 – Curva do T2 com o n-dodecano.....	47
Figura 5.15 – Curva do T2 com o n-tridecano.....	47
Figura 5.16 – Curva do T2 com o n-tetradecano.....	48
Figura 5.17 – Curva do T3 com o n-octano.....	49
Figura 5.18 – Curva do T3 com o n-nonano.....	49
Figura 5.19 – Curva do T3 com o n-decano.....	49
Figura 5.20 – Curva do T3 com o n-undecano.....	49
Figura 5.21 – Curva do T3 com o n-dodecano.....	50
Figura 5.22 – Curva do T3 com o n-tridecano.....	50
Figura 5.23 – Curva do T3 com o n-tetradecano.....	50
Figura 5.24 – Curva do T4 com o n-octano.....	51
Figura 5.25 – Curva do T4 com o n-nonano.....	51
Figura 5.26 – Curva do T4 com o n-decano.....	51
Figura 5.27 – Curva do T4 com o n-undecano.....	51
Figura 5.28 – Curva do T4 com o n-dodecano.....	51
Figura 5.29 – Curva do T4 com o n-tridecano.....	51
Figura 5.30 – Curva do T4 com o n-tetradecano.....	52

1. INTRODUÇÃO

Introdução

Várias mudanças vêm acontecendo no cenário mundial do petróleo, e isso depende de uma série de fatores que incluem os países exportadores, os interesses dos países desenvolvidos e questões ligadas à oferta de petróleo. O preço do barril é de suma importância, já que influencia tanto políticas nacionais como a própria decisão de se explorar ou não um campo de petróleo.

A importância dos óleos pesados, dentro do panorama energético mundial, está aumentando dia a dia. Isso está acontecendo porque o consumo de petróleo está aumentando e as reservas de óleo leve estão diminuindo. Há previsões de que para o ano 2025 o óleo pesado seja a principal fonte de energia fóssil no mundo (Moritis, 1995).

As reservas de óleos pesados são significativamente grandes: mundialmente temos a cifra de três trilhões de barris de óleo *in place*.

Para países em desenvolvimento é muito importante manter uma produção de óleo capaz de sustentar sua demanda interna, evitando a importação que geralmente impõe preços mais elevados. Analisando a situação deste ponto de vista, é importante não só explorar e encontrar mais reservatórios de óleos, mas também explorar aqueles que já foram descobertos e não foram desenvolvidos, devido à falta de tecnologias para torná-las economicamente viáveis. Esta tem sido a situação dos campos de óleos pesados, especialmente em situações *offshore*.

Essa dificuldade é ainda maior no cenário petrolífero brasileiro, caracterizado pela importância da produção marítima sob águas profundas. Não bastassem as grandes dificuldades tecnológicas associadas à grande espessura da lâmina d'água, a baixa temperatura do fundo do mar – que atinge cerca de 4°C – coloca dificuldades particularmente dramáticas no que se refere à própria fluidez do óleo, cuja viscosidade depende exponencialmente da temperatura.

O petróleo é classificado de acordo com a sua densidade relativa, através de uma escala denominada grau API, que varia inversamente com aquela, ou seja, quanto maior a densidade relativa, menor o grau API.

O óleo pesado é caracterizado por possuir baixo grau API (entre 10°-20°) e alta viscosidade (entre 100 cP - 10000 cP). Além disso, possui uma alta razão

carbono/hidrogênio, grandes quantidades de resíduo de carbono, asfaltenos, enxofre, nitrogênio, metais pesados, aromáticos e/ou parafinas (Olsen & Ramzel, 1992).

Devido às suas características, o óleo pesado não pode ser processado da mesma maneira que o óleo leve. Por exemplo, o refino do óleo pesado tem um menor rendimento de produtos leves, que são produtos de alto valor, tais como a gasolina, resultando em menores benefícios quando comparado com o refino de óleos leves. É necessário um grande investimento e altos custos operacionais para refinar um barril de óleo pesado (Olsen & Ramzel, 1992).

No processo de extração do óleo leve, a recuperação é realizada através do método de recuperação primária e através de métodos convencionais de recuperação, conhecidos como recuperação secundária. A recuperação primária refere-se ao óleo recuperado através de mecanismos de produção naturais, são eles: gás em solução, influxo d'água e capa de gás. A presença de aquíferos e/ou gás na forma de capa ou em solução no reservatório, ajuda no deslocamento do óleo quando o poço é perfurado. Não são em todos os reservatórios que se encontra aquífero e/ou capa de gás para ajudar no deslocamento do óleo, então, nesses casos, é necessário utilizar técnicas conhecidas como recuperação secundária.

A recuperação secundária refere-se a injeção de gás ou de água, cujo propósito, em parte, é manter a pressão do reservatório (Lake, 1989). A injeção do fluido no reservatório tem como finalidade deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, apresentando comportamento puramente mecânico, sem qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha. O fluido mais utilizado é a água por ser mais barata (Thomas, 2001).

Cerca de 30% do óleo pode ser recuperado por métodos primários e secundários. Existe portanto, a necessidade da utilização de métodos especiais de recuperação, que tem como alvo a parcela de 70% do óleo original. As baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos podem ser atribuídas, basicamente, a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre os fluidos no reservatório.

Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório e a alta viscosidade do óleo dificulta o seu movimento dentro do meio poroso. Para recuperação

desse tipo de óleo, que é o caso do óleo pesado, após as recuperações primária e secundária, utilizam-se métodos especiais de recuperação, chamados de recuperação terciária. Esses métodos são classificados em três categorias: métodos térmicos, métodos miscíveis e métodos químicos. Todos os métodos têm como finalidade a redução da viscosidade do óleo ou das tensões interfaciais entre os fluidos, para aumentar a recuperação do petróleo (Thomas, 2001).

Os métodos térmicos, que objetivam a redução da viscosidade, são: injeção de vapor e combustão in situ. O mais utilizado é a injeção de vapor, devido às dificuldades de controlar a combustão in situ no reservatório (Lake, 1989; Thomas, 2001).

Os métodos de recuperação terciária pesados vêm sendo estudados desde a década de 60, quando pesquisadores canadenses se confrontam com a questão de como transportar óleos pesados em oleodutos, já que o simples bombeio in natura seria impraticável.

O método de recuperação terciária utilizado praticamente em todos os campos é a injeção de vapor, por ser considerado o mais eficiente. Isso porque além do método mostrar eficiência para aumentar a recuperação de petróleo, foi provado que a utilização desse método é economicamente viável.

Os métodos químicos são: injeção de polímeros, injeção de solução surfatante, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, etc. Esses métodos são de custos bastante elevados, e sua aplicação para o aumento de recuperação do óleo precisa ser analisada com cuidado caso a caso (Lake, 1989; Thomas, 2001).

Existem também outros processos que têm sido pesquisados, como é o caso da recuperação microbiológica e da recuperação utilizando ondas eletromagnéticas (Thomas, 2001; Bybee, 2002).

As perdas de carga, por atrito, no escoamento devido, principalmente, à alta viscosidade, à possibilidade da presença de sólidos suspensos no meio, à ocorrência de componentes corrosivos e, muitas vezes, durante as condições adversas, como altas profundidades e bacias marítimas, exigem da produção de óleos pesados à integração de diversas tecnologias e métodos.

A elevação e transporte de óleos pesados através do estabelecimento de um padrão de fluxo anular (core-flow) ou similar, se mostraram muito eficientes. Esta

operação consiste na injeção de água juntamente com o óleo na tubulação, a dadas proporções de velocidades, de tal forma a se estabelecer um padrão de escoamento no a água se mantém em contato com a parede do duto.

Essa configuração de escoamento anular é possível porque existe uma forte tendência no escoamento de dois líquidos imiscíveis a arranjar-se de tal forma que o líquido de menor viscosidade se localize na região de maior deformação (nas paredes da tubulação), lubrificando, portanto, o escoamento do óleo. Com isso, o core-flow permite reduzir a perda de carga por atrito em mais de 1000 vezes em relação ao escoamento monofásico do óleo, se aproximando, portanto, ao escoamento monofásico da água (Prada, 1999).

Fluidos injetados durante o processo com objetivo de melhorar a extração, podem causar danos à porosidade das rochas. Soluções ácidas, adicionadas depois de restaurar a permeabilidade da rocha, podem promover formação de emulsões altamente viscosas e resíduos que causarão uma redução significativa na produção e até comprometer a viabilidade econômica da exploração. De acordo com Castro Dantas e Sousa (1995), essas perdas podem chegar a 55 %.

A falta de formulações básicas e fundamentais para sistemas de quebra de emulsões usadas em poços é a motivação desta pesquisa. Neste trabalho, a performance dos sistemas microemulsionados como uma alternativa para a quebra de emulsões de petróleo e o custo dessa operação será indagada.

A redução dos valores de tensão interfacial por meio da utilização de agentes tensoativos em sistemas de escoamento líquido é bastante requerido quando se pensa em transporte de óleo na presença de água, já que tal redução expressa uma maior fluidez do óleo em relação à água. Porém ao mesmo tempo induz a uma tendência de mistura de ambas as fases.

A tensão interfacial é um parâmetro de suma importância na caracterização de óleo junto aos tensoativos, é definida como a força por unidade de comprimento exercida por uma superfície do líquido. Ela é uma consequência direta das forças intramoleculares, ou seja, quanto maior o seu valor, mais imiscíveis são os fluídos.

Existem alguns compostos químicos que possui a característica de diminuir as tensões interfaciais, dentre eles estão os tensoativos. Tensoativos são moléculas anfifílicas, ou seja, possuem características opostas e interligadas, uma cabeça polar e

uma cauda apolar e propriedades como adsorção em interfaces e formação de aglomerados moleculares conhecidos como micelas, a uma dada concentração.

De acordo com o grupo polar, os tensoativos podem ser classificados em iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não-iônicos. Dentre os não-iônicos, existem os de cadeia linear etoxilados e aqueles com anel aromático etoxilados, ambos provenientes de uma reação com o óxido de eteno.

Devido à característica dos tensoativos de possuírem na sua estrutura, uma cabeça polar e uma cauda apolar, na presença de água e óleo orientam-se na interface com o grupo polar voltado para a fase aquosa e o grupo apolar para a fase oleosa, formando um filme molecular (Rossi et al., 2006).

Assim neste trabalho de conclusão de curso são apresentados os resultados obtidos a partir dos estudos de tensão interfacial entre soluções de tensoativos não-iônicos de cadeia linear e de cadeia aromática (dois de cada tipo) e hidrocarbonetos padrões de alto grau de pureza. Avaliando-se desta forma o efeito do aumento da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos, o efeito do tipo do tensoativo (linear ou aromático), bem como a influência do grau de etoxilação do tensoativo no valor final obtido.

A seguir, é apresentada uma revisão dos principais conceitos, bem como a explicitação da metodologia utilizada e todos os resultados obtidos com os ensaios.

2. OBJETIVOS

Objetivos

2.1 OBJETIVO GERAL:

Este trabalho tem como objetivo avaliar a influência da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos na tensão interfacial com tensoativos não iônicos, bem como a natureza e a etoxilação dos mesmos, com vistas as aplicações no sistema *core-flow*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Selecionar os hidrocarbonetos, bem como os tensoativos a serem utilizados;
Obtenção da c.m.c dos tensoativos a serem utilizados;
- Obtenção dos dados de tensão interfacial entre os hidrocarbonetos e os tensoativos selecionados.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Revisão Bibliográfica

3.1 AGENTES TENSOATIVOS

3.1.1 DEFINIÇÃO

Igualmente conhecidos por *surfactantes*, compõem uma classe particular de moléculas, as quais apresentam grupos com propriedades distintas e interligadas; ou seja, uma cauda hidrofóbica (apolar) com, em geral, doze ou mais átomos de carbono e uma cabeça constituída por grupos funcionais hidrofílicos (polares). Em razão de apresentas duas regiões com afinidades diferentes em suas moléculas, são consideradas como anfifílicas. A definição da palavra surfactante é baseada na contração da frase em inglês que descreve “surface-active agents”.

Em consequência das já citadas propriedades, tais moléculas tendem a aderir às interfaces. Esta, assim chamada, preferência de posicionamento por parte deste tipo de composto resulta em características como: formação de bolhas e espumas na superfície de um líquido e redução da tensão superficial ou interfacial ao se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido. Assim a estrutura da molécula de tensoativo pode ser representada pela Figura 3.1.

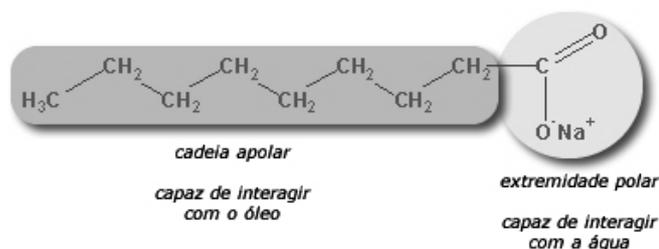


Figura 3.1 - Molécula tensoativa.

3.1.2 GRUPOS POLARES E APOLARES PRESENTES NO TENSOATIVO

Conforme já mencionado, em termos de grupos apolares os destaques vão para as cadeias carbônicas com mais de dez átomos de carbonos, bem como para os anéis aromáticos, da forma exibida na Figura 3.2.

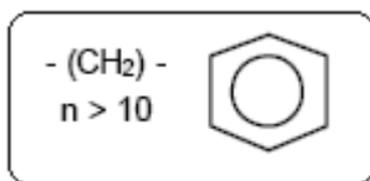


Figura 3.2 – Cadeia carbônica com mais de dez átomos de carbono e anel aromático.

Ao passo que os grupos polares principais são listados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Grupos polares.

Grupos polares	Grupo funcional
Hidroxilas	- OH
Aminas	- NH ₂
Carboxilas	- COO ⁻
Sulfônicos	- SO ₃
Sulfatos	- SO ₃ ⁻
Alcoxilados	- (OCH ₂ CH ₂) _n -OH

Em grupos polares não-iônicos a afinidade com a água provém da formação de pontes de hidrogênio com a porção hidrofílica, enquanto que nos grupos polares iônicos tal afinidade é devida à presença de cargas na molécula.

Em solução aquosa com tensoativo, esta distorção da água pelo grupo liofóbico (hidrofóbico) do tensoativo resulta no aumento da energia livre do sistema. Quando este é dissolvido, o trabalho necessário para trazer uma molécula surfactante para a superfície é menor do que aquele relativo a uma molécula de água. A presença do tensoativo diminui o trabalho necessário para criar uma unidade de área de superfície (superfície de energia livre ou tensão superficial) (Fendler, 1992).

3.1.2 MECANISMOS DE ATUAÇÃO DOS TENSOATIVOS

As moléculas dos agentes tensoativos têm a forte tendência de posicionarem-se junto à interface do sistema, em razão da já citada dupla característica de afinidade encontrada nos mesmos. Tomando-se o exemplo de um sistema aquoso contendo tensoativos em baixas concentrações e com sua interface voltada para o ar, tem-se que as moléculas do surfactante vão alocar-se nas imediações desta interface, deixando sua parte hidrofílica voltada para a água e sua parte hidrofóbica, para o ar.

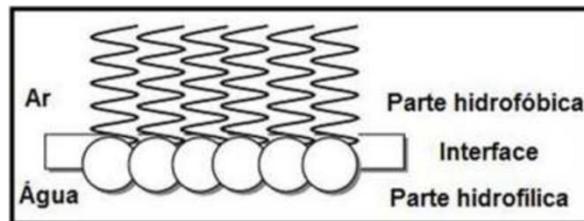


Figura 3.3 – Orientação da molécula de tensoativo na interface água-óleo.

Esta característica de orientação da molécula é a principal diferença entre os tensoativos e os demais solutos, a exemplo dos sais inorgânicos, que tendem a se distribuir igualmente por toda a solução.

3.1.3 CLASSIFICAÇÃO DOS TENSOATIVOS

Os tensoativos podem ser classificados da seguinte maneira, em função da carga apresentada por sua cabeça após disposição da molécula neutra em solução aquosa: iônicos (catiônicos, aniônicos e anfóteros) e não iônicos. Na Figura 3.4 tem-se a representação esquemática do tipo de tensoativo citado anteriormente.

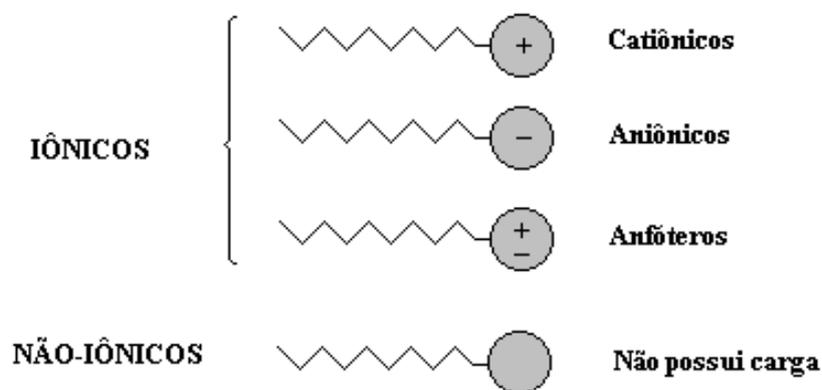


Figura 3. 4. Representação esquemática dos tensoativos.

3.1.3.1 IÔNICOS

3.1.3.1.1 CATIÔNICOS

Os tensoativos catiônicos são aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que, em solução aquosa, dissociam-se em íons carregados positivamente na superfície ativa. Os tensoativos catiônicos mais importantes são formados por nitrogênio quaternário.

Em geral, sua fórmula é $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em sua cadeia polar quase sempre estão presentes cadeias alifáticas, linear ou ramificada. Em princípio, X pode ser N, P, As, Te, Sb, Bi e os halogênios (Attwood; Elworthy; Kayne, 1971).

Por apresentarem ação microbiológica, estes tensoativos são usados em tratamentos de água, na formulação de desinfetantes, cosméticos, amaciantes, dentre outras aplicações. Um exemplo de tensoativo catiônico é o cloreto de distearildimônio, conforme Figura 3.5.

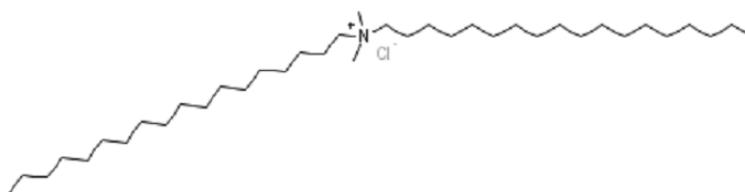


Figura 3.5 - Molécula de tensoativo catiônico: cloreto de distearildimônio.

3.1.3.1.2 ANIÔNICOS

São aqueles que possuem um ou mais grupamentos funcionais que em solução aquosa dissociam-se em íons carregados negativamente na superfície ativa. Dentre os tensoativos aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos (graxos) monopróticos ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado (Geer et al., 1971). Um exemplo de tensoativo aniônico é o lauril sulfato de sódio, mostrado abaixo na Figura 3.6.

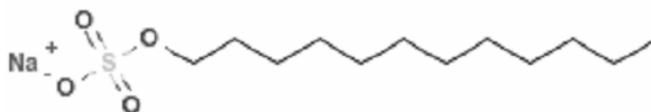


Figura 3. 6 - Molécula de tensoativo aniônico: lauril sulfato de sódio.

3.1.3.1.3 ANFÓTEROS

Esta terceira classe diferencia-se das demais por possuir na mesma molécula duplo caráter iônico. De modo que o grupamento positivo é geralmente identificado por um grupo de nitrogênio quaternário, enquanto o negativo, por um grupo carboxilado ou sulfonado. Neste caso, a depender do pH o grupo hidrofílico pode carregar-se positiva ou negativamente ou mesmo não estar carregado; quando em solução aquosa.

$pH < 4 \rightarrow$ Atuam como tensoativos catiônicos

pH de 4 a 9 \rightarrow Atuam como não – iônicos

pH de 9 a 10 \rightarrow Atuam como aniônicos

Segundo Kurz (1962), os tensoativos anfóteros mais comuns são N-álquil e C-álquil betaína e sultaína, como também álcool amino fosfatidil e ácidos. Um exemplo é o do cocoamidopropil betaína, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 3.7.

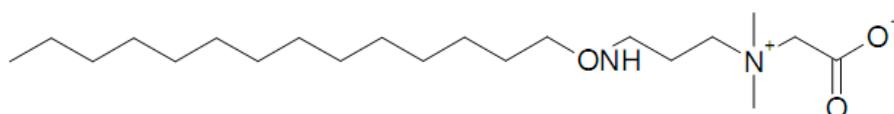


Figura 3. 7 - Estrutura da molécula do cocoamidopropil betaína.

3.1.3.1.4 NÃO-IÔNICOS

São agentes tensoativos caracterizados por possuírem grupos hidrofílicos sem cargas ligados à cadeia graxa. Apresentam-se como moléculas não dissociadas em solução aquosa, e sua solubilidade média se deve à presença de grupos hidróxi ou polioxietilênicos contidos na estrutura (Attwood e Florence, 1983 apud Curbelo, 2006).

São aqueles que não formam íons em solução aquosa, já que o seu grupo hidrofílico é formado por grupos polares não ionizáveis, como o álcool, glicol, mercaptans, éter e ester. (Viana, 1992).

Os tensoativos não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou polialcoóis, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (Fendler et al., 1972).

Um grande grupo de compostos que representa estes tensoativos é obtido pela condensação de moléculas de óxido de etileno, conforme a reação exibida na Figura 3.8.

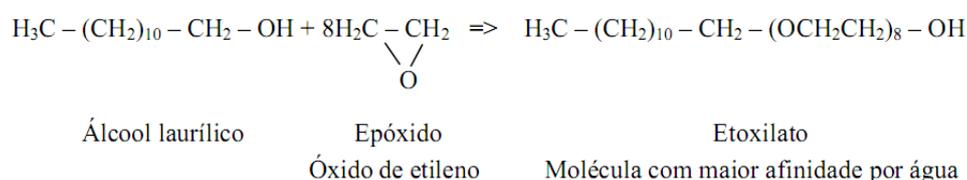


Figura 3. 8 - Condensação de moléculas de óxido de etileno

3.1.4 PROPRIEDADES DOS TENSOATIVOS

3.1.4.1 MICELIZAÇÃO

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas de monômeros das quais são formadas (DelNunzlo, 1990).

Conforme anteriormente mencionado, as moléculas de tensoativo têm a forte tendência de se dirigirem à interface, de uma solução aquosa, por exemplo. Uma vez na interface, a parte hidrofílica volta-se para a água, enquanto a parte hidrofóbica, para o ar ou outro meio apolar que faça fronteira, o que reduz significativamente a tensão interfacial. Com o aumento da concentração de tensoativo, ocorre a saturação da

interface, permitindo que as moléculas deem início à formação espontânea de micelas, as quais encontram-se em permanente equilíbrio dinâmico, como mostra a Figura 3.9.

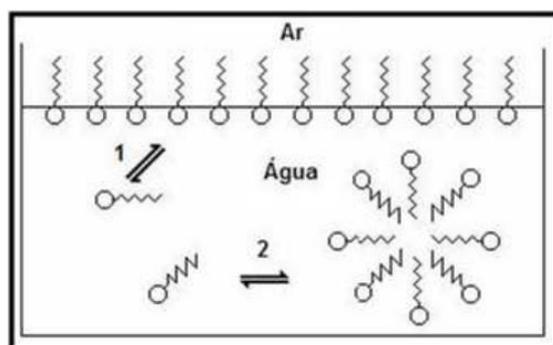


Figura 3.9 – Representação da formação de micelas em solução aquosa.

Forças eletrostáticas concentram compostos hidrofílicos junto à superfície de micelas e os compostos lipofílicos podem ser solubilizados em seu interior. Em escala doméstica são geralmente chamados de emulsificantes; substâncias que permitem conseguir ou manter a emulsão.

A formação de micelas dá-se em uma estreita faixa de concentrações e pode ser identificada pela variação brusca de determinadas propriedades físico-químicas em solução, em relação à concentração de tensoativo. Assim com exposto na Figura 3.10.

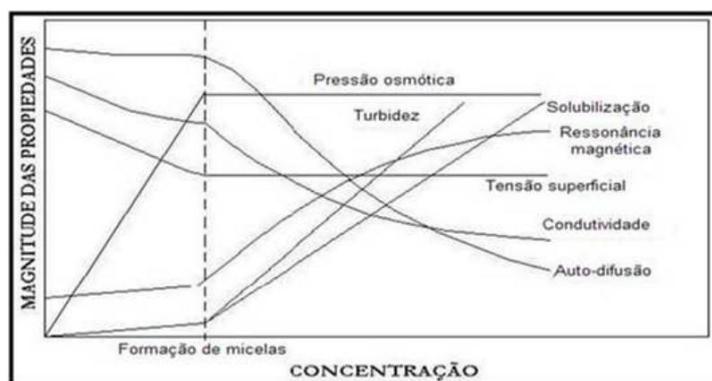


Figura 3.10 – Representação da faixa de concentrações em que ocorrem bruscas variações das propriedades.

Desta forma pode-se observar a existência de dois tipos de micelas, a depender do diluente em que o tensoativo se encontra dissolvido; quando o caso é de solução aquosa, tem-se que a extremidade polar (cabeça do tensoativo) volta-se para a fase

aquosa, permitindo que a parte hidrofóbica (cauda) situe-se no interior da micela, de modo a ter o mínimo de superfície em contato com a água, o que compõe a chamada micela direta. Porém no caso de o diluente apresentar-se como um meio oleoso ou apolar, ocorre exatamente o contrário, ou seja, o interior da micela passa a ser composto pela parte hidrofílica do tensoativo, ocorrendo a denominada micela inversa. Ambas as formas são exibidas na Figura 3.11.

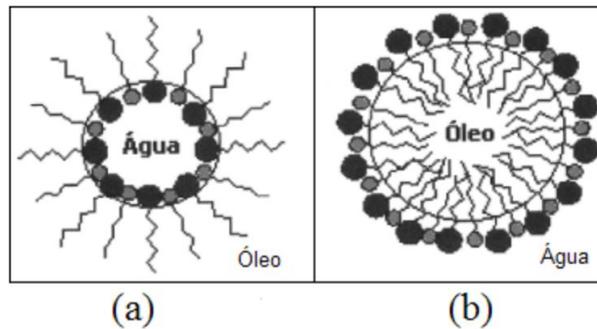


Figura 3.11 – Micela inversa (a); Micela direta (b).

3.1.4.2 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA (c.m.c.)

A concentração micelar crítica (c.m.c.) é a concentração mínima na qual se observa a formação de micelas nos tensoativos. A 3.12 um esquema comportamento do tensoativo na superfície do líquido e no seio da solução, isto em função da tensão superficial.

A adição de tensoativos à água tende a saturar todas as interfaces (situação B e C) de modo que a partir de uma concentração denominada Concentração Micelar Crítica (c.m.c.) tem-se a saturação do meio e a formação de micelas (situação D). A micela é a configuração das moléculas de tensoativo com melhor estabilidade na solução, com as cadeias hidrofóbicas agrupadas e a parte hidrofílica das moléculas voltada para a água.

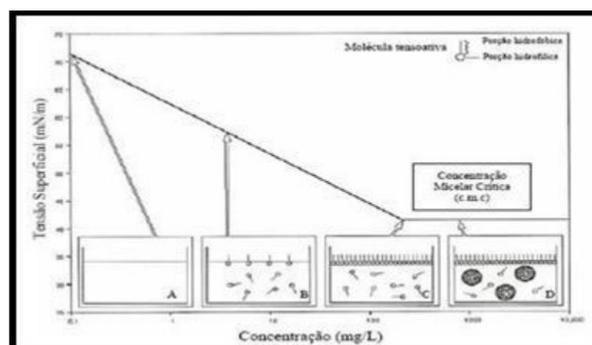


Figura 3.12 – Esquema do comportamento do tensoativo entre a fase fluida e superficial, em função da tensão superficial, indicando a c.m.c.

3.1.4.3 BALANÇO HIDROFÍLICO/LIPOFÍLICO (BHL)

O BHL representa uma relação entre a força atrativa do tensoativo pela água (hidrofilia) e a força atrativa pelo óleo (lipofilia). De antemão, podemos adiantar que, quanto maior o BHL do tensoativo, maior será a afinidade do mesmo pela água.

A predominância de uma destas partes dará à molécula anfifílica características específicas e determinará os tipos de aplicações de cada uma (Berthod, 1983 apud Curbelo, 2006).

Existem algumas formas de calcular o BHL dos tensoativos, dentre elas podemos citar a que relaciona a contribuição dos grupos hidrofílicos e lipofílicos.

$$BHL = \sum_{i=1}^n H_i - \sum_{i=1}^n L_i + 7$$

Nesta equação, H_i representa a contribuição dos grupos hidrofílicos, bem como L_i representa a contribuição dos grupos lipofílicos.

Os valores de *BHL* dos tensoativos também podem ser relacionados com sua aplicação nos processos interfaciais.

Tabela 3.2 - Aplicações dos tensoativos segundo seu BHL.

BHL	Aplicação
2-4	Solubilização A/O
4-7	Estabilização de emulsões A/O
7-13	Estabilização de emulsões O/A
13-20	Solubilização O/A

Ainda podemos citar aplicações mais específicas que dependem de características dos tensoativos e das fases envolvidas.

Tabela 3.3 - Aplicações específicas dependentes dos tensoativos e fases envolvidas.

BHL	Aplicação
5-9	Agentes molhadores de superfícies lipofílicas
9-12	Agentes molhadores de superfícies hidrofílicas por compostos lipofílicos

3.1.4.3 PONTO DE KRAFFT

Krafft (1985) mostrou que a solubilidade de um agente tensoativo iônico aumenta rapidamente sob condições definidas de temperatura e energia térmica necessária para destruição dos cristais e formação de micelas. Esta temperatura em que ocorre a solubilização do tensoativo é definida como temperatura de Krafft (Lopes, 2003).

A Figura 3.12 a seguir exhibe as zonas observadas ao se considerar a temperatura de Krafft. Nota-se facilmente, portanto, que a baixas concentrações e acima da temperatura de Krafft, ocorre solução de monômeros (zona II). Ao se elevar a concentração, mantendo-se a temperatura acima daquela, chega-se a uma solução micelar (Zona III). Por fim, tem-se que abaixo da temperatura de Krafft encontra-se o tensoativo hidratado sob a forma de precipitado (Zona I).

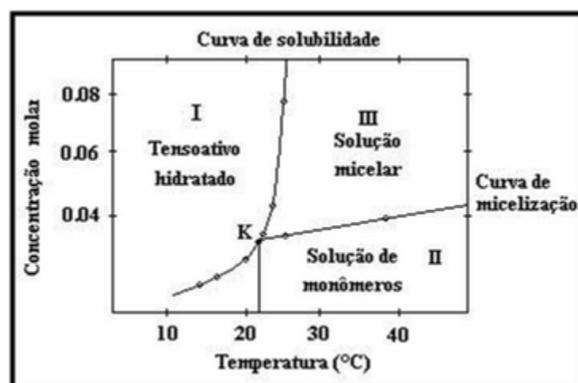


Figura 3.13 – Diagrama de fases de um tensoativo iônico.

3.1.4.3 PONTO DE TURBIDEZ

É uma característica particular dos tensoativos não iônicos, os quais, pela sua própria constituição, a parte hidrofílica (óxido de eteno) diminui sua afinidade por água com o aumento da temperatura. Este fato faz com que o tensoativo, ao atingir a

temperatura de turbidez em solução, promova uma separação de fases, sendo uma rica em tensoativo (coacervato) e outra apresentando baixa concentração no mesmo (fase diluída). Nesta última, a concentração do tensoativo na fase é próxima à da c.m.c. do mesmo. A Figura 3.13 mostra o diagrama pertinente à região bifásica de um tensoativo não-iônico.



Figura 3.14 – Curva de solubilidade para tensoativo não-iônico.

3.2 TENSÃO SUPERFICIAL

Este é um conceito aplicado a líquidos. Sabe-se que os mesmos apresentam naturalmente uma forma esférica, como modo de reduzir ao máximo sua área superficial, porém a força de gravidade tende a achatar tais esferas em poças, oceanos etc.

As moléculas na superfície de um líquido estão sujeitas a forte força de atração das moléculas interiores, já que estas estão a todo momento interagindo com um enorme número de outras moléculas ao seu redor, enquanto aquelas interagem apenas com outras abaixo e igualmente tangentes à superfície. A resultante dessas forças, - cuja direção é a mesma de plano tangente à superfície (em qualquer ponto desta) - atua de maneira a que a superfície líquida seja a menor possível. Ou seja, a tensão superficial ocorre devido às forças de atração que as moléculas internas do líquido exercem sobre as da superfície.

A grandeza desta força, atuando perpendicularmente (por unidade de comprimento) ao plano na superfície é definida como tensão superficial γ . A dimensão da tensão superficial é força por unidade de comprimento, sendo no sistema SI igual a N/m.

A superfície ou interface onde a tensão existe está situada entre o líquido e seu vapor saturado no ar, normalmente a pressão atmosférica. As moléculas da superfície do líquido sofrem atração lateral e inferior, esta força cria a tensão na superfície, que faz a mesma comportar-se como uma película elástica.

A água tem uma tensão superficial mais intensa do que a grande maioria dos líquidos usuais (óleo, álcool, ácidos,...); isso se deve pela ocorrência de "ligações de hidrogênio" entre as moléculas de água. Cada molécula estabelece até quatro pontes com as moléculas vizinhas.

O trabalho necessário para modificar a área superficial é proporcional a $d\sigma$. A constante de proporcionalidade, γ , é denominada *tensão superficial*.

O trabalho de formação de uma área superficial, a volume e temperatura constantes, pode ser igualado à variação de energia de Helmholtz, de acordo com a equação (1).

$$d\omega = dA \quad (1)$$

A energia de Helmholtz diminui ($dA < 0$) se a área da superfície diminuir ($d\sigma < 0$), as superfícies têm, naturalmente, tendência a se contraírem.

Um dos métodos utilizados para medir tensão superficial é o método do peso da gota. Este método, assim como todos aqueles que envolvem separação de duas superfícies, depende da suposição de que a circunferência multiplicada pela tensão superficial é a força que mantém juntas as duas partes de uma coluna líquida. Quando esta força está equilibrada pela massa da porção inferior, a gota se desprende.

Na prática, o peso da gota obtido, é sempre menor que o peso da gota ideal. A razão disto torna-se evidente quando o processo de formação da gota é observado mais de perto. A Figura 3.14 abaixo ilustra o que realmente acontece.

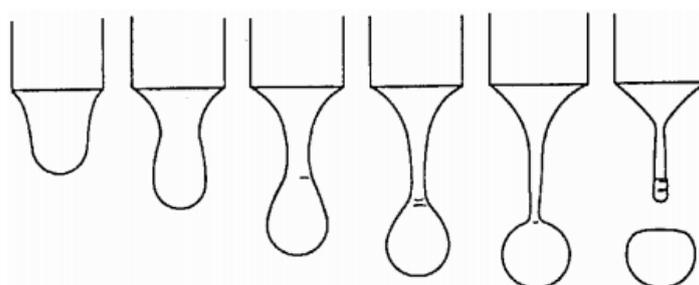


Figura 3.15 - Representações esquemáticas da formação e desprendimento de uma gota formada a partir de um capilar

No 1º tubo a curvatura é muito grade, de forma que a diferença de pressão através da interface é pequena. À medida que a bolha cresce o raio diminui, a pressão dentro da bolha aumenta até que ela se torne hemisférica com $R = r$. A pressão cai e ar flui para dentro da bolha, por isso ela é instável.

Observa-se que somente a porção mais externa da gota é que alcança a posição de instabilidade e cai. Perto de 40% do líquido que forma a gota permanece ligado ao tubo. Porém neste trabalho o método utilizado foi o método do anel partir do tensiômetro K 100, da Krüss, o qual oferece uma considerável maior precisão de medida.

3.2.1 ASCENÇÃO E DEPRESSÃO CAPILAR

Consequências da existência da tensão superficial podem ser observados em sistemas capilares, os quais são compostos por um fino tubo vertical; com base fechada ou com conexão para o restante do líquido ou outra fase líquida; parcialmente preenchido por algum líquido. Nestes casos haverá uma diferença entre o nível interior e exterior do líquido. Considerando o efeito da gravidade sobre o sistema determinamos a diferença de níveis dos líquidos pode-se determinar a tensão superficial e a densidade relativa das duas fases.

Se a fase líquida for convexa há uma depressão capilar. Se a superfície for côncava R é negativo, a depressão capilar h será negativa, ou seja, haverá uma elevação capilar. Por isso que a água sobe em um tubo capilar e o mercúrio desce. Logicamente, esta interação está intimamente relacionada com as naturezas do líquido e do material que forma a parede do capilar. A Figura 3.15 mostra a diferença de comportamento entre dois líquidos em um capilar.

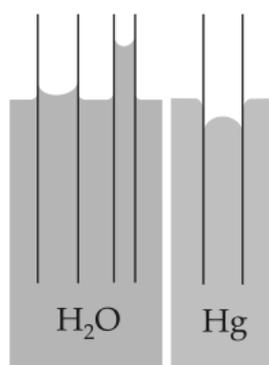


Figura 3.16 – Comportamento da água e do mercúrio no interior de um tubo capilar.

3.2.2. MÉTODO DO ANEL DE DU NOÛY

O método do anel é uma metodologia utilizada pelo tensiômetro K 100, da Krüss, que se baseia em um anel de pequeno diâmetro, carregando também uma espessura muito pequena.

O citado tensiômetro é dotado de uma balança de alta precisão e de uma mesa que possui movimento vertical. Ao se iniciar o processo, deve-se colocar em um recipiente próprio do equipamento o líquido de que se deseja medir a tensão superficial (ou os líquidos de que se desejar obter a tensão interfacial); o anel é então posto imediatamente próximo à superfície. A partir daí o equipamento eleva sua mesa para que o anel atinja a superfície e em seguida a abaixa o máximo possível sem que o filme formado entre o anel e o líquido em que fora mergulhado se rompa.

Através da citada balança que o mesmo possui, ele pode saber qual a máxima força aplicada ao longo de todo o anel e assim determinar a tensão. A seguir a Figura 3.17 mostra como ocorre o contato do anel com a interface.

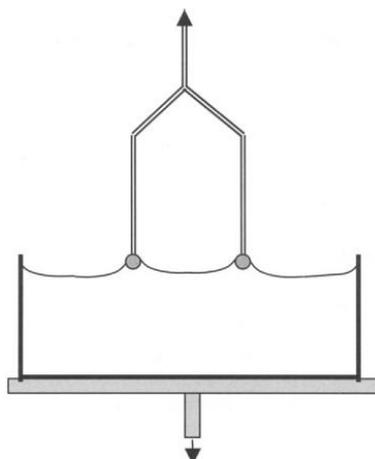


Figura 3.17 – Contato do anel com a interface.

Quando o anel é puxado acima do nível de superfície líquida, a força medida da tensão superficial inclui a força criada pelo peso da lâmina de líquido erguida. Assim os valores de medição devem ser corrigidos. O fator de correção F foi determinado experimentalmente por Harkins e Jordan em 1930 e está disponível em extensas tabelas. O fator de correção é uma função não-linear que depende da diferença de densidade ($D - d$) das forças envolvidas, das proporções R/r e R^3/V e do valor medido.

$$R \text{ é o raio médio do anel: } R = (R_1 + R_0)/2 \quad (3)$$

V é o volume líquido erguido: $V = (\sigma \cdot 4\pi \cdot R) / \Delta\rho \cdot g$ (3)

A “Correção” do parâmetro de amostra do LabDesk (programa utilizados) é baseada no trabalho de Zuidema e Waters de 1941. A partir das tabelas de Harkins e Jordan, Zuidema e Waters interpolaram uma equação (4) que cacula diretamente o fator de correção.

$$F = 0,725 + \frac{0,01452 \cdot \sigma}{1 \cdot 4 \cdot l_w \cdot \Delta\rho} + 0,04535 - \frac{1,679}{R \cdot r} \quad (4)$$

l_w é a extensão da molhabilidade do anel. Deve ser informada em cm.

As medidas do anel de platina standart (utilizado) são:

$$R = 9.545 \text{ mm}$$

$$R_0 = 0.185 \text{ mm}$$

$$R/r = 51.6$$

$$l_w = 11,9946 \text{ cm}$$

3.3 TENSÃO INTERFACIAL

O conceito de tensão superficial compreende o caso de um líquido em contato com o ar e diz respeito às forças atuantes na superfície daquele, como já colocado. O conceito de tensão interfacial, por outro lado, diz respeito às forças atuantes na interface entre dois líquidos imiscíveis.

Quando os líquidos não são imiscíveis o valor da tensão interfacial entre eles é considerado nulo, o que permite a livre mistura de ambos. Ou seja, quanto maior o valor da tensão interfacial, menos miscíveis serão os líquidos em questão.

No caso anterior, os métodos mais comuns de medidas são o método do anel e o método de projeção da gota. No presente caso, o método de medição é bastante semelhante; já que o princípio de deposição da gota é o mesmo, com a diferença de que se coloca agora a gota de um líquido no interior de um segundo líquido (logicamente, sendo ambos imiscíveis entre si, conforme já citado).

No caso de dois líquidos imiscíveis, o que ocorre em geral é que eles apresentam diferença de densidade suficiente para permitir duas possíveis configurações de projeção da citada gota: esta pode ser descendente ou ascendente. Fica claro que na primeira situação o líquido mais denso se encontra no interior da seringa e na segunda que o mais denso fica envolvendo a região em que a gota se formará.

A partir da formação da gota no interior do segundo líquido, pode-se utilizar, por exemplo, o método de captura de imagem, como o faz o tensiômetro DAS 100 (Krüss), a fim de se obter um perfil de deposição e a posterior obtenção do valor da tensão interfacial. A seguir a Figura 3.18 apresenta um exemplo de imagem gerada para o caso da gota ascendente.



Figura 3.18 - Imagem gerada no tensiômetro DAS 100 da Krüss.

O exemplo mais comum deste tipo de estudo ocorre entre uma fase oleosa e outra aquosa. Deste modo um agente tensoativo poderia estar presente em qualquer uma das fases. Se isto ocorrer haverá um queda considerável no valor da tensão interfacial, a exemplo do que acontece com a tensão superficial, em virtude de o tensoativo buscar sempre a interface/superfície do líquido em que se encontra. Caso aquela queda de tensão ocorra a níveis muito elevados pode ocorrer de os dois líquidos, antes completamente imiscíveis, conseguirem misturar-se em alguma proporção.

3.4 CORE-FLOW

Em um escoamento de dois fluidos imiscíveis há uma forte tendência destes de arranjam-se de forma que o constituinte de baixa viscosidade fique na região de alto atrito. Pode-se imaginar que é possível introduzir um efeito benéfico em qualquer fluxo

de um líquido muito viscoso através de pequenas quantidades de fluido lubrificante irá migrar naturalmente para as partes certas desempenhando o trabalho necessário.

O método core-flow consiste na injeção de água junto ao escoamento de óleo, de forma a criar uma seção anular de água, que permanece em contato com as paredes da tubulação (Figura 3.19).

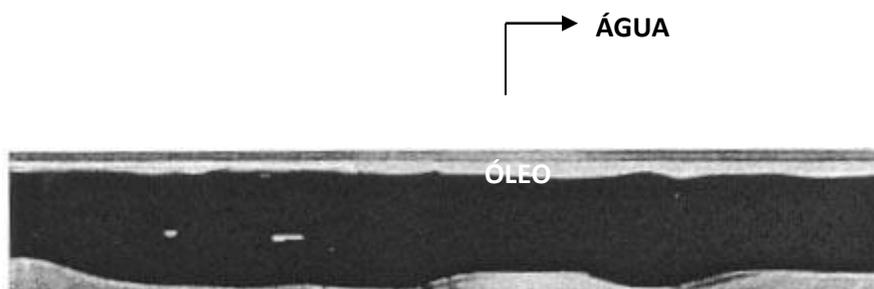


Figura 3.19. Representação do core-flow.

Tal configuração de escoamento anular é possível porque existe uma forte tendência no escoamento de dois líquidos imiscíveis a arranjar-se de tal forma que o Líquido de menor viscosidade se localize na região de maior deformação (paredes da tubulação), lubrificando, assim o escoamento do óleo. O fluido mais viscoso (óleo) flui pelo centro e a água, ao longo das paredes da tubulação. É o fluxo da água que impede o contato do óleo com a parede da tubulação, pois o óleo fica envolvido por um anel de água. Isso faz com que a queda de pressão seja reduzida drasticamente, uma vez que a viscosidade do óleo pesado, sua principal desvantagem para esta etapa de sua produção, seja praticamente anulada, já que a água age como lubrificante do escoamento.

A primeira menção à lubrificação de tubulações por água aparece no início deste século com o pedido de patente de Isaacs & Speed (1904), onde o padrão anular era obtido por meio da rotação do tubo. Mas é no final dos anos 50 que um grupo de pesquisadores canadenses (Russel & Charles, 1959; Russel et al., 1959; Charles et al., 1961) deu início aos estudos, tanto teóricos quanto experimentais, constatando a estabilidade desse padrão de fluxo, propondo os primeiros modelos relativos para a perda de carga e para a fração volumétrica das fases. Desde então, a maioria dos estudos sobre core-flow vêm sendo realizados em linhas horizontais visando aplicar a tecnologia

ao transporte de óleos pesados (Oliemans et al., 1987; Arney et al., 1993; Ribeiro, 1994; Bannwart et al., 2001).

Experimentos laboratoriais realizados por Prada & Bannwart (1999b), com óleo viscoso (17.600 mPa.s) e à temperatura ambiente, confirmam que a queda de pressão no core-flow vertical é comparada com aquela esperada para um fluxo monofásico de água.

Vanegas (1998) desenvolveu um trabalho experimental que avaliou o escoamento bifásico óleo pesado-água dando ênfase ao padrão anular, verificando sua eficiência do ponto de vista de gradiente de pressão. Foi verificada uma redução da perda de carga em até 93 vezes em relação ao escoamento monofásico de óleo e foi estimada uma correlação para prever a queda de pressão a partir das vazões, das propriedades e das frações volumétricas dos líquidos.

Obregón (2001) desenvolveu um trabalho avaliando, além dos padrões de fluxo bifásico horizontal óleo pesado-água, critérios de estabilidade unidimensional geral para o padrão anular. Foi estabelecido também, com os dados de perda de carga, um modelo para o cálculo do gradiente de pressão e fração volumétrica.

Bannwart (2001) através do estudo do escoamento anular horizontal e vertical, verificou a estabilidade deste padrão de fluxo, e baseado nos balanços de massa e quantidade de movimento, propôs correlações para a estimativa de fração volumétrica e gradiente de pressão.

Hernandez Rodriguez (2002) estudou o fluxo anular vertical ascendente, analisando padrões de fluxo, estabilidade hidrodinâmica do padrão anular, forma da interface, fração volumétrica e perda de carga. O autor propôs uma solução para a interface óleo-água e também fez previsões da fração volumétrica e gradiente de pressão.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Metodologia Experimental

4.1 REAGENTES

No presente trabalho foram utilizados três tipos de reagentes: água destilada, tensoativos não-iônicos e hidrocarbonetos padrões.

4.1.1 ÁGUA DESTILADA

A água destilada utilizada foi obtida por meio de destilação simples no destilador do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT) do Núcleo de Petróleo e Gás Natural (NUPEG), da Engenharia Química, UFRN.

4.1.2 HIDROCARBONETOS PADRÕES

Os óleos utilizados foram todos da classe dos alcanos, sendo tais: n-octano, n-nonano, n-decano, n-undecano, n-dodecano, n-tridecano, n-tetradecano; todos com elevado grau de pureza. A tabela 4.1 a seguir mostra a densidade de cada hidrocarboneto utilizado, sendo todos fabricados por Sigma-Aldrich.

Tabela 4.1 – Relação dos hidrocarbonetos e suas densidades.

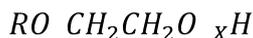
Hidrocarboneto	Densidade (g/cm ³)
<i>n-Octano</i>	0,703
<i>n-Nonano</i>	0,718
<i>n-Decano</i>	0,730
<i>n-Undecano</i>	0,740
<i>n-Dodecano</i>	0,753
<i>n-Tridecano</i>	0,750
<i>n-Tetradecano</i>	0,767

4.1.3 TENSOATIVOS

Os tensoativos utilizados foram todos do tipo não-iônico e pertencentes a duas classes distintas; os dois primeiros, T1 e T2, pertencem à classe álcool laurílico, enquanto os outros dois, T3 e T4, à classe nonilfenol. Os graus de etoxilação dos pares colocados são diferentes, entretanto os pares T1 e T3 e T2 e T4 apresentam, separadamente, os mesmos graus de etoxilação.

4.1.3.1 TENSOATIVOS DE CADEIA LINEAR E ETOXILADOS

São tensoativos da família álcool laurílico, obtidos através da reação entre o álcool laurílico de origem natural e o óxido de etileno. De modo similar ao anterior, o álcool dá origem à cauda hidrofóbica enquanto o óxido de etileno forma a cabeça hidrofílica. Podendo ser representado da seguinte forma:



Para a qual:

R → Cadeia carbônica do álcool

x → Grau de etoxilação

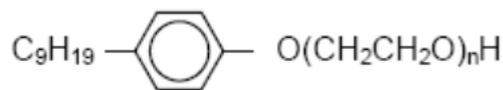
A Tabela 4.2 exibe algumas propriedades destes tensoativos utilizados.

Tabela 4.2 – Propriedades dos tensoativos com cadeia linear e etoxilados.

<i>Tensoativo</i>	<i>Peso Molecular (g/mol)</i>	<i>BHL</i>	<i>Descrição</i>
<i>T1</i>	<i>1198</i>	<i>16,9</i>	<i>Álcool Laurílico com 23 óxidos de etileno</i>
<i>T2</i>	<i>538</i>	<i>12,7</i>	<i>Álcool Laurílico com 8 óxidos de etileno</i>

4.1.3.2 TENSOATIVOS COM ANEL AROMÁTICO ETOXILADOS

São tensoativos da classe nonilfenol, obtidos a partir da reação entre o nonilfenol e o óxido de etileno; de modo que o nonilfenol dá origem à cauda hidrofóbica do tensoativo, enquanto que o óxido de etileno dá origem à cabeça hidrofílica. Podendo ser representados pela seguinte fórmula:



onde: n = grau de etoxilação

A Tabela 4.3 exibe algumas propriedades destes tensoativos utilizados.

Tabela 4.3 – Propriedades dos tensoativos com anel aromático e etoxilados.

<i>Tensoativo</i>	<i>Peso Molecular (g/mol)</i>	<i>BHL</i>	<i>Descrição</i>
<i>T3</i>	<i>1232</i>	<i>17,1</i>	<i>Nonilfenol com 23 graus de etoxilação</i>
<i>T4</i>	<i>574</i>	<i>12,3</i>	<i>Nonilfenol com 8 graus de etoxilação</i>

4.2 EQUIPAMENTOS

Os equipamentos utilizados estão devidamente discriminados na Tabela 4.4 a seguir.

Tabela 4.4 – Equipamentos utilizados.

<i>Nome</i>	<i>Modelo</i>	<i>Marca</i>
<i>Agitador magnético</i>	<i>752 A</i>	<i>Fisaton</i>
<i>Balança analítica digital</i>	<i>AG 200 ($\pm 0,001$ g)</i>	<i>Gehaka</i>
<i>Compressor</i>	<i>CL 200BR</i>	<i>Schuz</i>
<i>Tensiômetro</i>	<i>DAS 100</i>	<i>Krüss</i>
<i>Tensiômetro</i>	<i>K 100</i>	<i>Krüss</i>

4.3 CONCENTRAÇÃO MICELAR CRÍTICA

A utilização de todas as soluções de tensoativos deste trabalho teve como base as concentrações micelares críticas dos mesmos para a água destilada. A seguir a Tabela 4.5 exibe os valores das CMC de três tensoativos, os quais foram encontrados na literatura.

Tabela 4.5 – Valos de c.m.c. dos tensoativos encontrados na literatura

<i>Tensoativo</i>	<i>Concentração Micelar Crítica (g/L)</i>
<i>T1</i>	<i>0,92</i>
<i>T2</i>	<i>1,8</i>
<i>T3</i>	<i>0,81</i>

OBS.: Tais valores foram determinados a 25 °C.

Fonte: Santos et al, 2007.

O quarto tensoativos não teve seu valor de c.m.c. obtido da literatura; logo, o mesmo foi obtido experimentalmente por meio de ensaios de tensão superficial, no tensiômetro K 100, da Krüss.

4.4 TENSÃO SUPERFICIAL

As medidas de tensão superficial realizadas tiveram o objetivo de determinar a c.m.c. do tensoativo T4, que era desconhecida. Todos estes ensaios foram realizados no tensiômetro K 100, da Krüss.

A metodologia utilizada consistiu na preparação de várias soluções, a começar de concentrações muito baixas, para se obter a curva característica da queda de tensão superficial com a concentração.

De posse desta curva, fez-se a devida identificação das duas tendências de queda do valor da tensão, colocando-se uma equação para cada uma delas. Por fim, encontrou-se o ponto de intersecção entre ambas, o qual corresponde ao valor da c.m.c. o tensiômetro utilizado neste caso está exposto na Figura 4.1 a seguir, e o método escolhido para as medidas foi o método do anel.

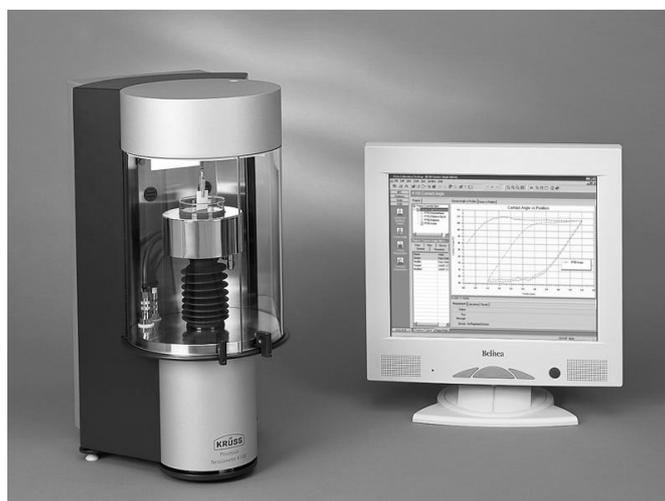


Figura 4.1 – Tensiômetro K 100, Krüss.

4.5 TENSÃO INTERFACIAL

Todas as medidas de tensão interfacial deste trabalho foram realizadas segundo o método da gota pendente ascendente; logicamente, depositando-se gotas de óleo no interior da solução aquosa de tensoativos (todos estes do tipo não-iônico).

O tensiômetro utilizado foi o DAS 100 da Krüss, o qual oferece um excelente sistema de captação de imagens em tempo real, permitindo a clara visualização da gota gerada no interior da solução de tensoativo e a posterior medida do valor da tensão interfacial entre ambos. O tensiômetro utilizado é mostrado pela Figura 4.2 a seguir.

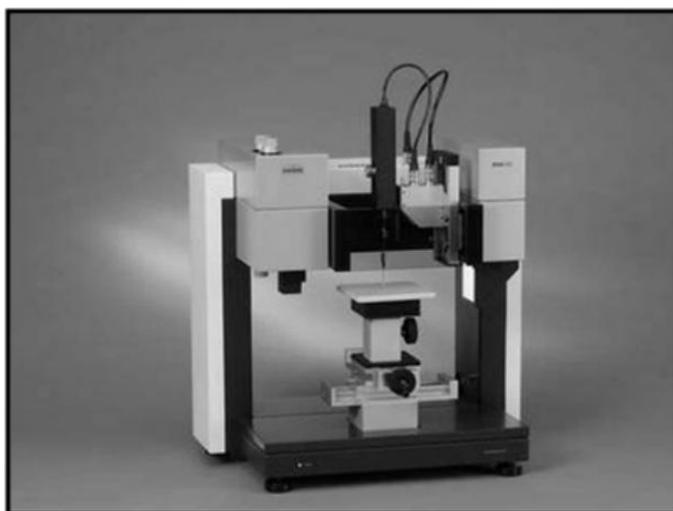


Figura 4.2 – Tensiômetro DAS 100, Krüss.

As soluções dos tensoativos utilizados seguiram um padrão único; para cada tensoativo foram preparadas um total de 20 soluções. A solução de menor concentração era a própria água destilada e a de maior concentração, o valor da c.m.c encontrado. Do zero até a c.m.c. as soluções variavam de 10 % entre si; e para um melhor estudo da queda inicial do valor da tensão, entre o zero e o valor de 90 % abaixo, faziam-se mais 9 soluções com variação de 1 % entre cada uma. A seguir a Figura 4.3 exibe uma imagem da interface do programa responsável pela operação do tensiômetro no momento em que se realizava uma medida de tensão interfacial.

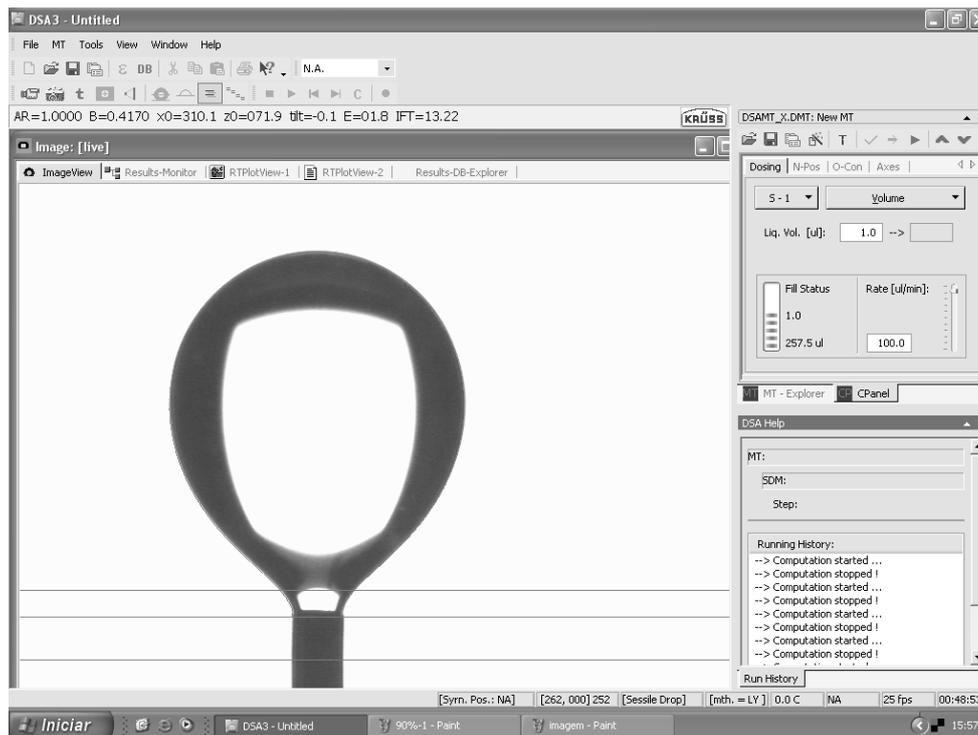


Figura 4.3 – Gota de óleo no interior de uma solução de tensoativo.

O procedimento era então colocar o óleo dentro da seringa, com agulha curvada para cima, de que dispunha o equipamento e a solução dentro de uma cubeta igualmente cabível ao equipamento. O volume necessário para gota, em cada medida, não podia ser previamente determinado, já que tal volume corresponde ao máximo volume que se pudesse depositar de óleo sem que o empuxo sobre a gota formada superasse a tensão interfacial e fizesse a mesma desprender-se da extremidade da agulha.

O tensiômetro, como já exposto, faz a captura em tempo real da imagem e traça o perfil exatamente ao redor da gota formada, a partir do qual, juntamente com a prévia informação dos dois valores de densidade (tanto do óleo quanto da solução) e com o correspondente valor da resolução da câmera, pode fazer o cálculo da tensão interfacial, levando em conta o balanço de forças aplicadas à gota. Tal balanço diz respeito a apenas três diferentes forças: o peso da gota (direcionado para baixo), o empuxo sobre a gota (direcionado para cima) e a tensão interfacial, que é aplicada na extremidade da agulha (direcionada para baixo).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Resultados e Discussões

5.1 DETERMINAÇÃO DA C.M.C. DO T4

Na determinação da c.m.c. do T4 procedeu-se com ensaios de tensão superficial de soluções do mesmo a várias concentrações (o tensiômetro utilizado foi o K 100, da Krüss), permitindo a obtenção da curva constante na Figura 5.1.

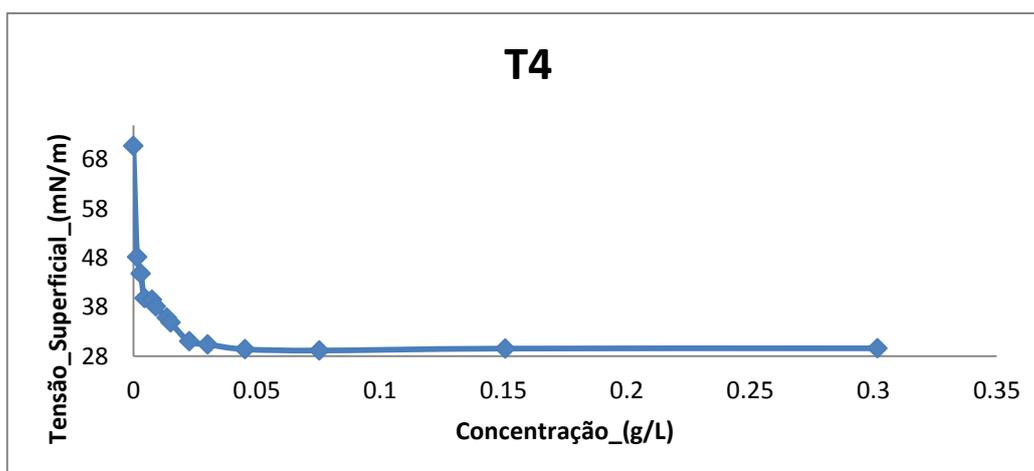


Figura 5.1 – Curva de tensão superficial do T4.

Logo, o procedimento consiste em se identificar as duas diferentes tendências de comportamento da tensão com o aumento da concentração, ou seja, até certo ponto de concentração o valor da tensão cai com uma tendência e a partir do mesmo ocorre uma brusca variação, o que caracteriza a faixa da c.m.c.. Desta forma, pode-se gerar um novo gráfico, explicitando as duas citadas tendências, o qual se encontra na Figura 5.2.

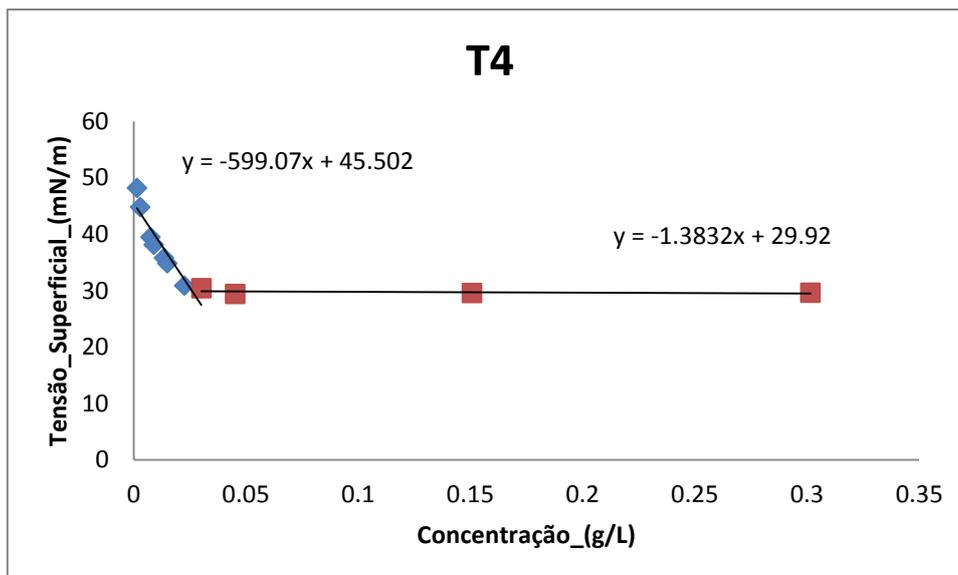


Figura 5.2 – Curva de tensão superficial do T4.

Neste ponto foram obtidas as duas equações que descrevem adequadamente os dois diferentes comportamentos, logo, o valor da c.m.c. corresponde ao valor de intersecção de ambas as equações. Portanto, a c.m.c. do T4 é 0,02607 g/L.

Porém para efeito de estudo de uma faixa maior de concentrações adotou-se como valor da solução mais concentrada. o valor de dez vezes aquele encontrado, ou seja, 0,2607 g/L, desta forma pôde-se obter a curva característica assim como para com os demais tensoativos.

5.2 medidas de tensão interfacial com soluções de tensoativos não-iônicos de cadeia linear (ÁLCOOL LAURÍRICO ETOXILADO)

Dentro deste trabalho tais tensoativos compõem o T1 e T2. Sendo assim, para o T1 e os diversos óleos testados, as curvas apresentam-se da Figura 5.3 à Figura 5.9.

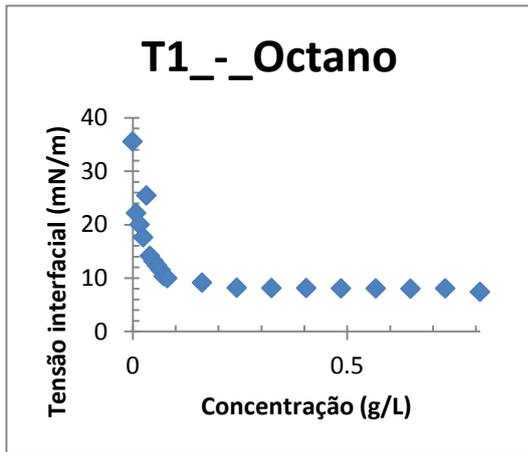


Figura 5.3 – Curva do T1 com o n-octano.

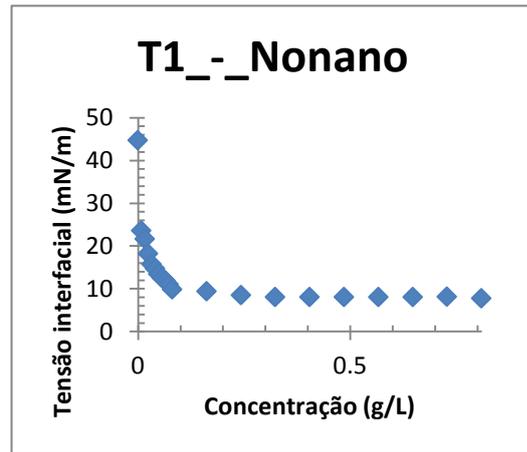


Figura 5.4 – Curva do T1 com o n-nonano.

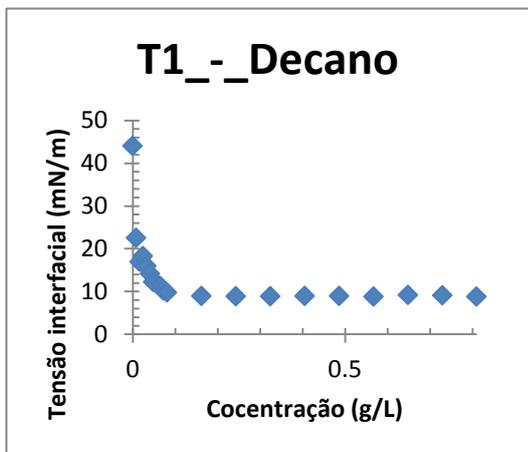


Figura 5.5 – Curva do T1 com o n-decano.

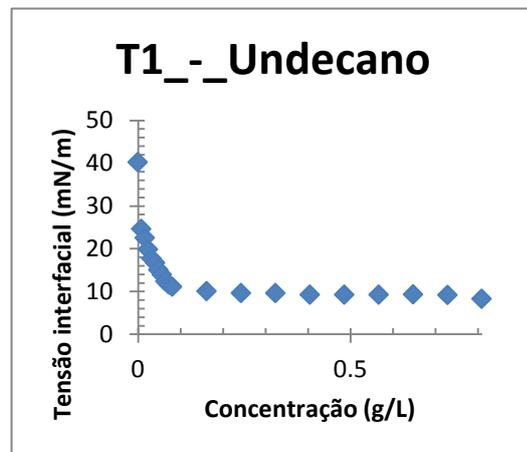


Figura 5.6 – Curva do T1 com o n-undecano.

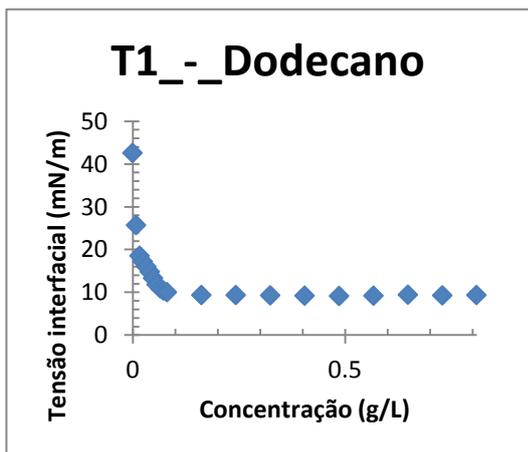


Figura 5.7 – Curva do T1 com o n-dodecano.

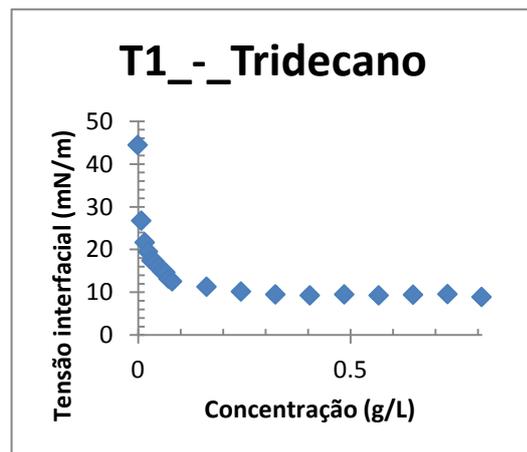


Figura 5.8 – Curva do T1 com o n-tridecano.

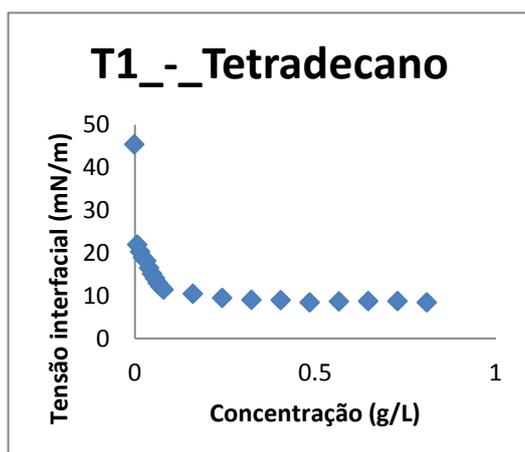


Figura 5.9 – Curva do T1 com o n-tetradecano.

De acordo com as Figuras 5.3 a 5.9, percebe-se que os valores das tensões interfaciais finais entre o tensoativo T1 e os hidrocarbonetos não sofrem muita variação com o aumento das cadeias de hidrocarbonetos. Isto pode ser melhor visualizado na Tabela 5.1 abaixo que mostra os valores das tensões interfaciais finais em função dos hidrocarbontetos.

Tabela 5.1 – Tensão interfacial final para cada hidrocarboneto.

Hidrocarboneto	Tensão Interfacil Final (mN/m)
<i>n-Octano</i>	7,370
<i>n-Nonano</i>	7,757
<i>n-Decano</i>	8,797
<i>n-Undecano</i>	8,280
<i>n-Dodecano</i>	9,293
<i>n-Tridecano</i>	8,890
<i>n-Tetradecano</i>	8,460

A partir daqui as figuras que se seguirão compreenderão as curvas do tensoativo T2 para os mesmos óleos, sendo da Figura 5.10 à 5.16.

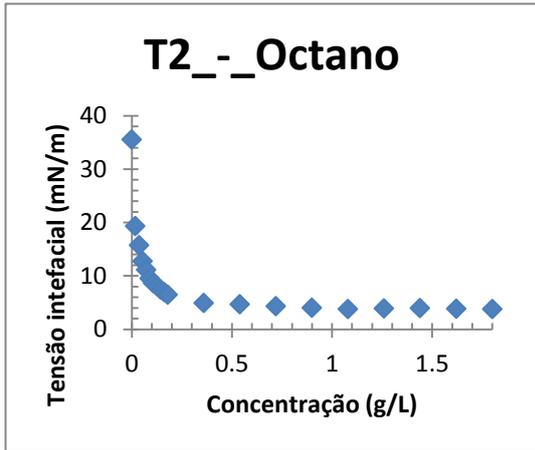


Figura 5.10 – Curva do T2 com o n-octano.

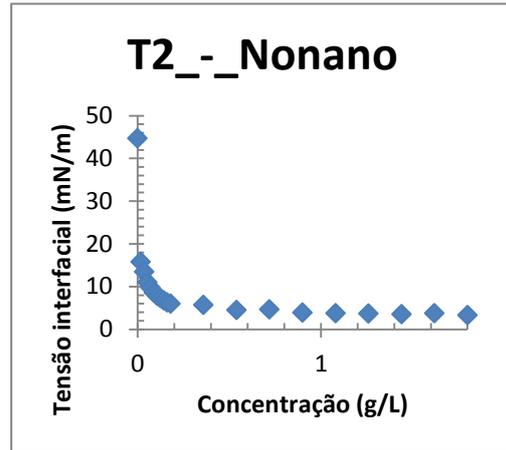


Figura 5.11 – Curva do T2 com o n-nonano.

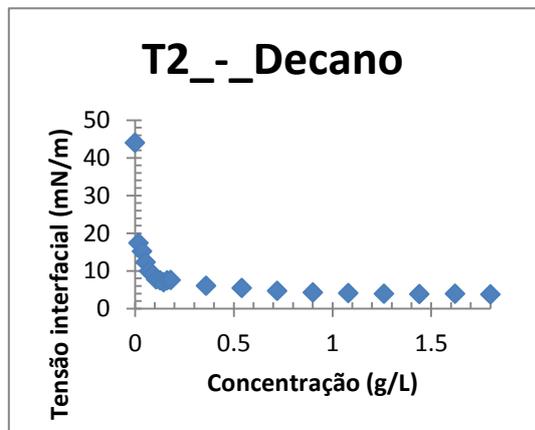


Figura 5.12 – Curva do T2 com o n-decano.

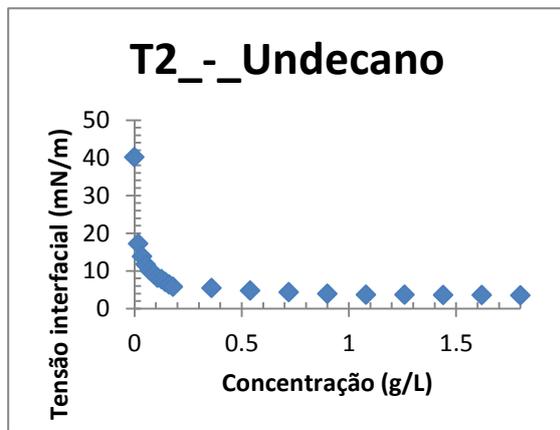


Figura 5.13 – Curva do T2 com o n-undecano.

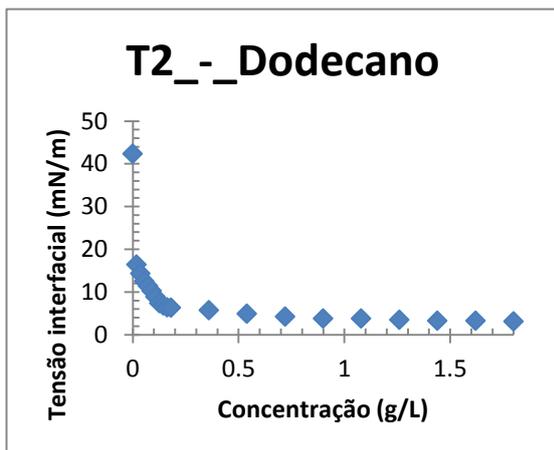


Figura 5.14 – Curva do T2 com o n-dodecano.

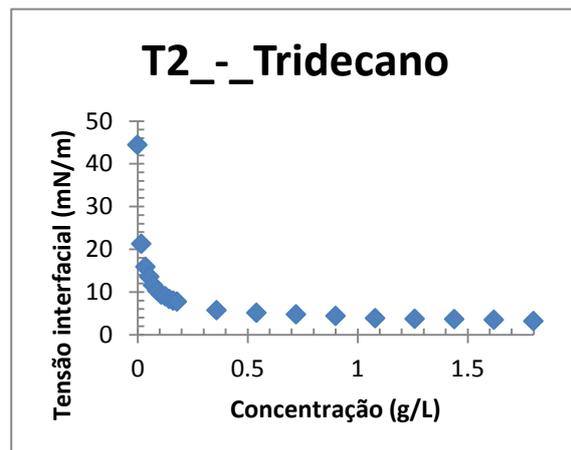


Figura 5.15 – Curva do T2 com o n-tridecano.

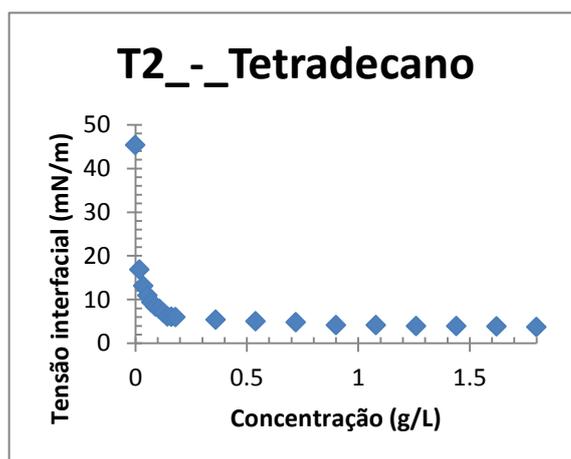


Figura 5.16 – Curva do T2 com o n-tetradecano.

De acordo com as Figuras 5.10 a 5.16 acima, o comportamento das tensões interfaciais finais entre os hidrocarbonetos e o tensoativo T2 é semelhante ao do tensoativo T1, ou seja, não há muita variação com o aumento da cadeia carbônica, conforme mostra a Tabela 5.2 abaixo.

Tabela 5.2 – Tensão interfacial final para cada hidrocarboneto.

Hidrocarboneto	Tensão Interfacil Final (mN/m)
<i>n-Octano</i>	3,790
<i>n-Nonano</i>	3,297
<i>n-Decano</i>	3,780
<i>n-Undecano</i>	3,537
<i>n-Dodecano</i>	3,093
<i>n-Tridecano</i>	3,137
<i>n-Tetradecano</i>	3,683

Observando as Tabelas 5.1 e 5.2, nota-se que à medida que se aumenta a etoxilação do tensoativo, a tensão interfacial final entre os hidrocarbonetos e as soluções de tensoativo é aumentada. Como por exemplo, os tensoativo T1 e T2 e o octano, onde as tensões interfaciais são 7,37 mN/m e 3,79 mN/m, respectivamente. À medida que aumenta a etoxilação do tensoativo, sua cabeça que é polar, tem mais afinidade pela fase aquosa que aqueles de menor etoxilação e isto faz com que o tensoativo penetre mais na mesma. Desta maneira as forças intermoleculares da cabeça do tensoativo com a água são maiores que aquelas da sua cauda com o hidrocarboneto, fazendo com que a tensão

interfacial em concentrações muito acima da CMC, diminua menos que para os tensoativos de menor etoxilação estudados.

5.3 MEDIDAS DE TENSÃO INTERFACIAL COM SOLUÇÕES DE TENSOATIVOS NÃO-IÔNICOS (NONILFENOL ETOXILADO)

Dentro deste trabalho tais tensoativos compõem o T3 e T4. Sendo assim, para o T3 e os diversos óleos testados, as curvas apresentam-se da Figura 5.17 à Figura 5.23.

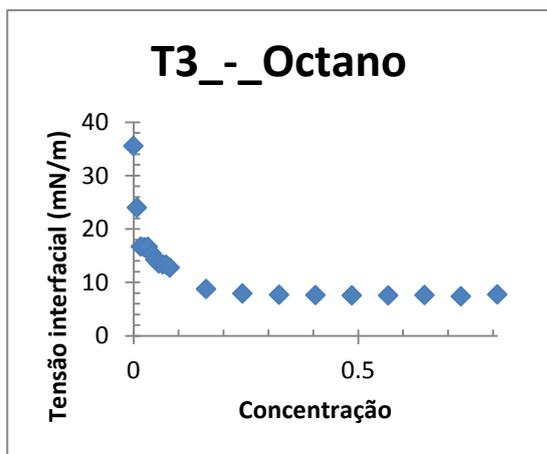


Figura 5.17 – Curva do T3 com o n-octano.

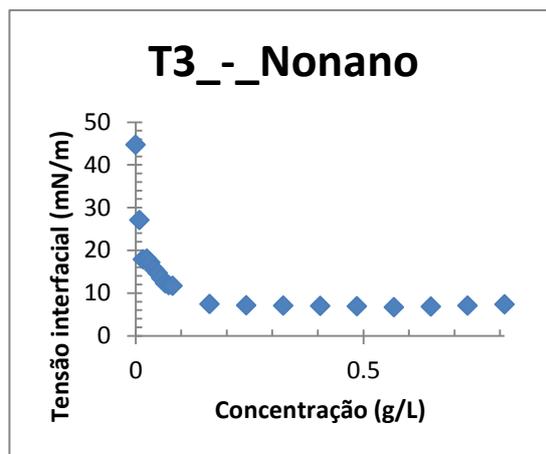


Figura 5.18 – Curva do T3 com o n-nonano.

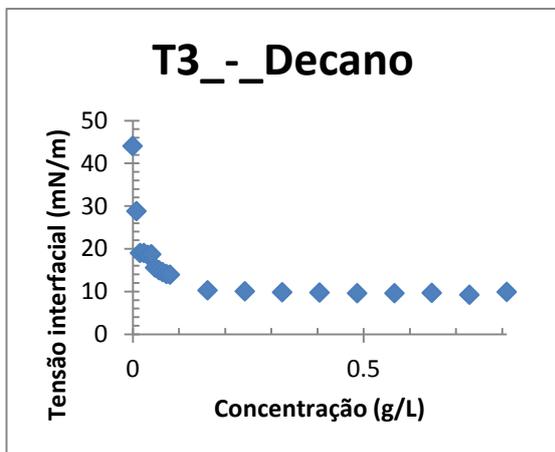


Figura 5.19 – Curva do T3 com o n-decano.

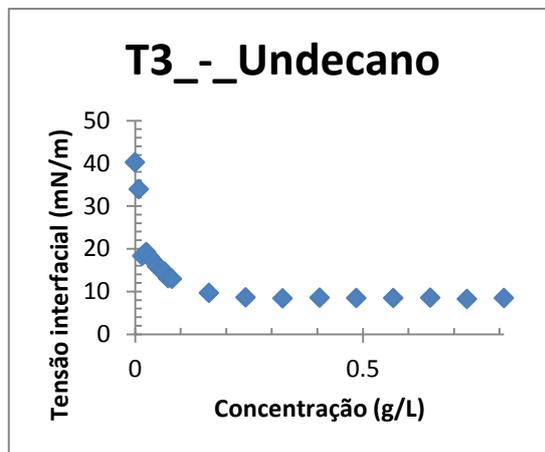


Figura 5.20 – Curva do T3 com o n-undecano.

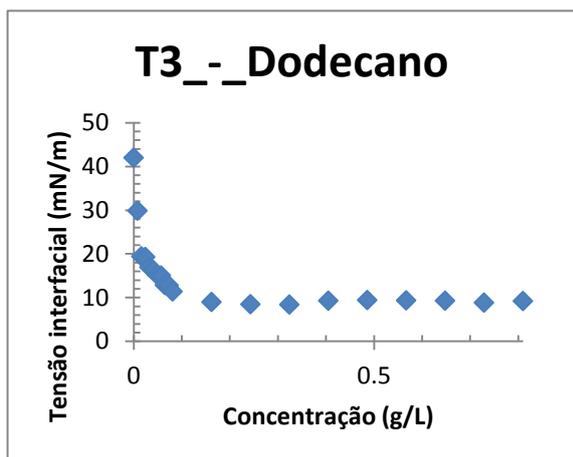


Figura 5.21 – Curva do T3 com o n-dodecano.

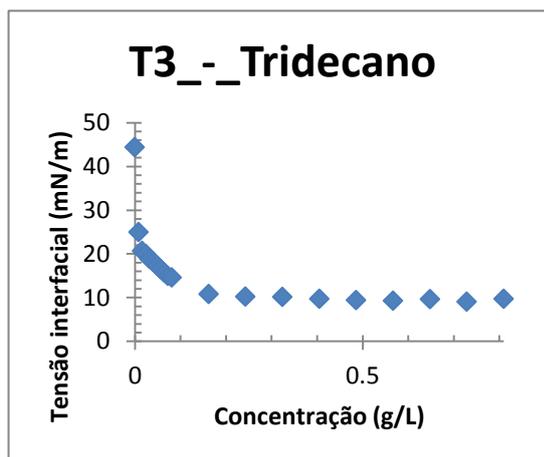


Figura 5.22 – Curva do T3 com o n-tridecano.

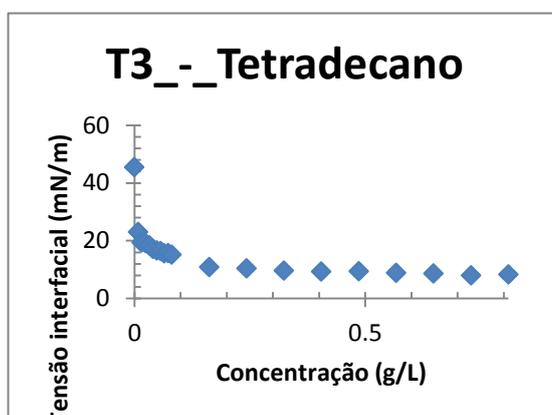


Figura 5.23 – Curva do T3 com o n-tetradecano.

De acordo com as Figuras 5.17 a 5.23, o comportamento das tensões interfaciais finais entre os hidrocarbonetos e o tensoativo T3 é semelhante ao dos tensoativos T1 e T2, ou seja, não há muita variação com o aumento da cadeia carbônica, conforme mostra a Tabela 5.3 abaixo.

Tabela 5.3 – Tensão interfacial final para cada hidrocarboneto.

Hidrocarboneto	Tensão Interfacil Final (mN/m)
<i>n-Octano</i>	7,730
<i>n-Nonano</i>	7,330
<i>n-Decano</i>	9,890
<i>n-Undecano</i>	8,443
<i>n-Dodecano</i>	8,860

n-Tridecano
n-Tetradecano

9,017
7,987

A partir deste ponto as figuras que se seguirão compreenderão as curvas do tensoativo T4 para os mesmos óleos, sendo da Figura 5.24 à 5.30.

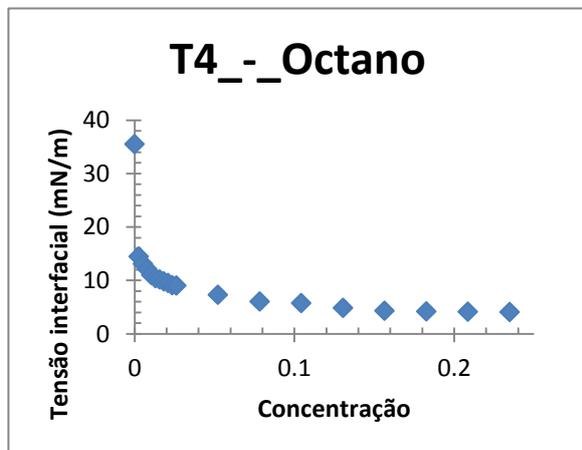


Figura 5.24 – Curva do T4 com o n-octano.

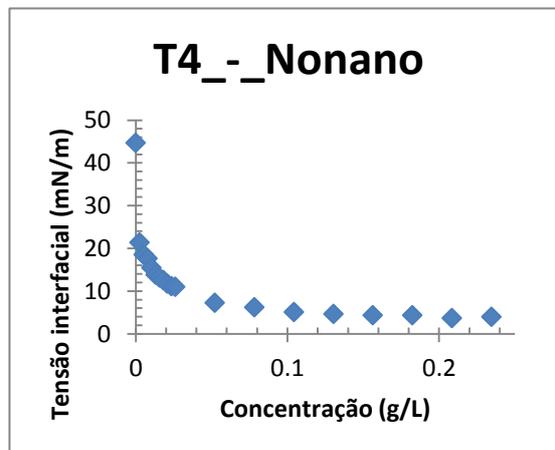


Figura 5.25 – Curva do T4 com o n-nonano.

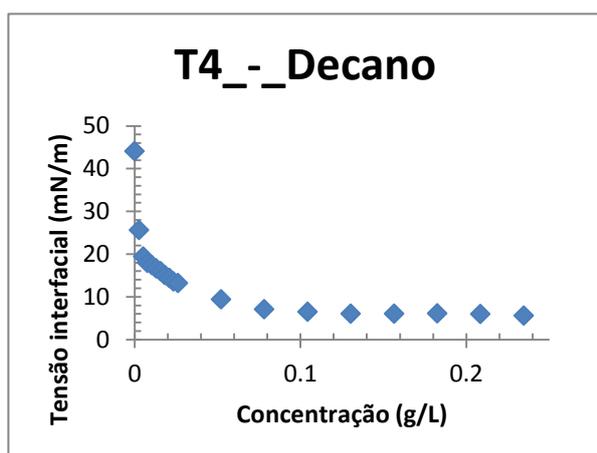


Figura 5.26 – Curva do T4 com o n-decano.

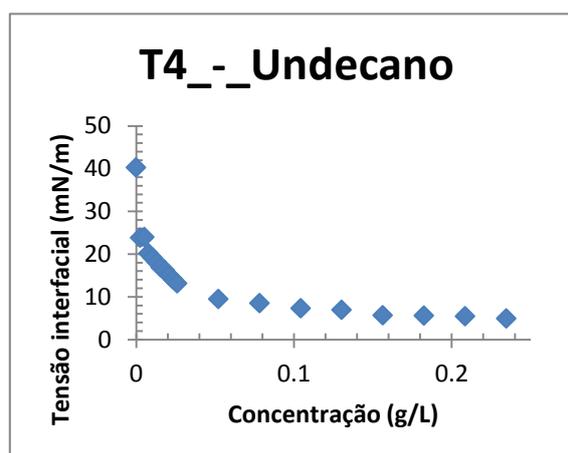


Figura 5.27 – Curva do T4 com o n-undecano.

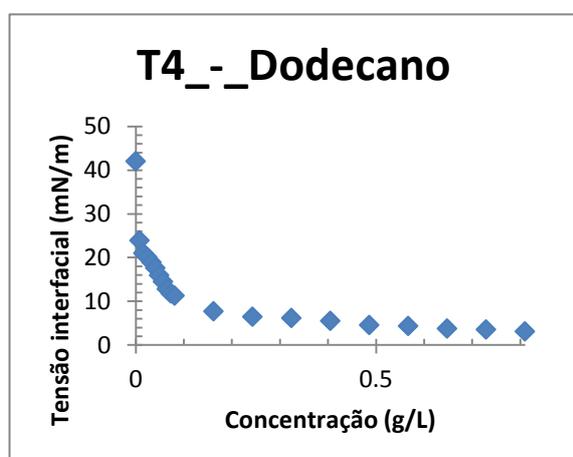


Figura 5.28 – Curva do T4 com o n-dodecano.

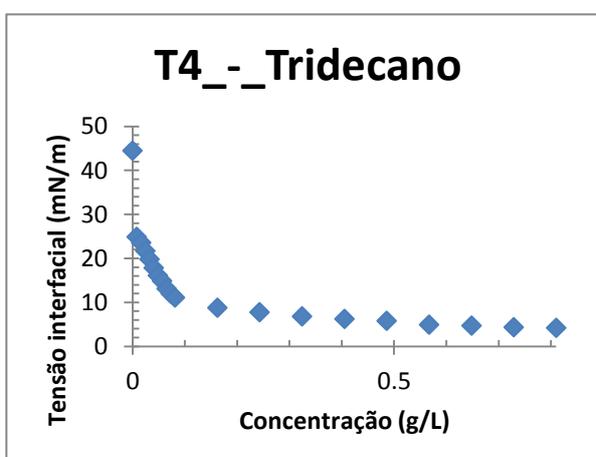


Figura 5.29 – Curva do T4 com o n-tridecano.

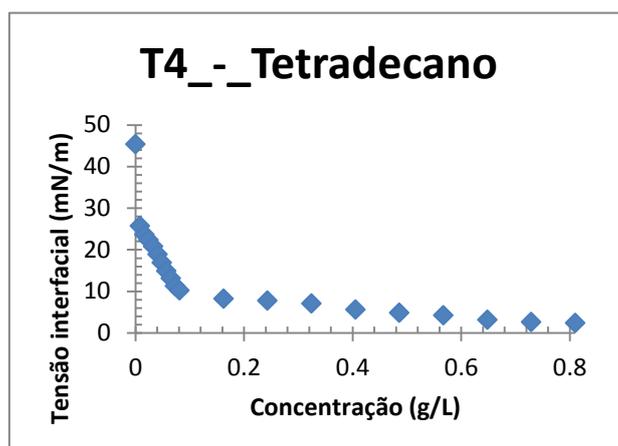


Figura 5.30 – Curva do T4 com o n-tetradecano.

Percebe-se que da mesma forma que foi mostrado com os tensoativos anteriormente testados o comportamento das tensões interfaciais finais entre os hidrocarbonetos e o tensoativo T4 não varia muito com o aumento da cadeia carbônica, conforme mostra a Tabela 5.4 abaixo.

Tabela 5.4 - Tensão interfacial final para cada hidrocarboneto.

Hidrocarboneto	Tensão Interfacial Final (mN/m)
<i>n-Octano</i>	3,993
<i>n-Nonano</i>	3,453
<i>n-Decano</i>	5,060
<i>n-Undecano</i>	4,323
<i>n-Dodecano</i>	3,070
<i>n-Tridecano</i>	4,147
<i>n-Tetradecano</i>	2,453

O comportamento dos tensoativos etoxilados com anel aromático apresentados nas Figuras 5.24 a 5.30 é semelhante àqueles etoxilados de cadeia linear, ou seja, a medida que aumenta a etoxilação há uma menor redução da tensão interfacial. Por exemplo, para T3 e T4 e o n-octano, onde os valores de tensão interfacial são 7,73 e 3,99 mN/m, respectivamente.

6. CONCLUSÕES

Conclusões

Diante do grande volume de óleo pesado (baixo grau API e alta viscosidade) encontrado na costa brasileira, faz-se necessário um estudo de novas tecnologias de transporte do mesmo para a superfície, e desta até os terminais das refinarias.

A necessidade de se recuperar óleos pesados dá-se devido ao crescente aumento do consumo de petróleo e a conseqüente diminuição das reservas de óleo leves no Brasil e no mundo. O aproveitamento comercial de acumulações de óleos pesados e viscosos no mar representa um desafio econômico e tecnológico para as grandes companhias de petróleo.

A tecnologia core-flow apresenta-se como uma alternativa para a substituição dos tradicionais e dispendiosos métodos de transporte de óleos pesados e utiliza água como lubrificante de modo a desprender uma menor quantidade de energia, permitindo um considerável aumento da produtividade com uma diminuição dos custos de produção.

Outro fator relevante relacionado ao desenvolvimento desta pesquisa é o estímulo dado pelo Programa de Recursos Humanos da ANP na participação das universidades na formação de recursos humanos no setor de petróleo e gás natural, tendo em vista que atualmente as grandes empresas ligadas à produção e exploração de petróleo buscam o desenvolvimento de novas tecnologias, utilizando s recursos naturais, dentro dos princípios de conservação ambiental e desenvolvimento sustentável.

Os resultados obtidos foram mostraram curvas de queda de tensão sempre com padrão característico e esperado. É a partir das mesmas que se afirma conclusivamente que a variação no tamanho da cadeia carbônica dos hidrocarbonetos não possui influência significativa ou mensurável no tocante ao valor das tensões interfaciais, uma vez mantidos os mesmos tensoativos.

Por outro lado, notou-se claramente que o aumento no grau de etoxilação do tensoativo utilizado promove um aumento no valor da tensão interfacial do mesmo; seja ele de cadeia linear ou com anel aromático. Ao se comparar os dois tipos de tensoativos, mantendo-se os graus de etoxilação constantes, observam-se quase que os mesmos resultados para os valores finais das tensões. Sendo, portanto, o fator mais influente o grau de etoxilação do tensoativo.

7. REFERÊNCIAS

Referências

ALLEN, T.O.; ROBERTS, A. P. Production Operations: Well Completions, Workover, and Stimulation. *Oil & Gas Consultants International, Inc.* Tulsa, Oklahoma, USA, 4^a edition, cap. 2, p. 1 - 26, 1993.

ALVESKONG, P. L.; HOLT, T.; TORSÆTER, O. The effect of surfactant concentration on the Amott wettability index and residual oil saturation, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 20, p. 247 – 252, 1998.

ARNEY, M.S.; BAI, R.; GUEVARA, E., JOSEPH, D.D.; LIU, K. Friction factor and holdup studies for lubricated pipeline – I: experiments and correlations. *Int. J. Multiphase Flow*, v.19, p.1061-1076, 1993.

ATTWOOD, D.; ELWORTHY, P. H.; KAYNE, S.B. Membrane osmometry of solubilized systems. *The Journal of Pharmacy and Pharmacology*. V. 24, p. 77-84, 1971.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. Surfactants Systems, 1^a Ed., London: Chapman and Hall, 1983.

BABADAGLI, T. Selection of proper enhanced oil recovery fluid for efficient matrix recovery in fractured oil reservoirs, *Colloids and Surfaces*, v. 223, p. 157 – 175, 2003.

BABADAGLI, T.; AL-BEMANI, A.; BOUKADI, F.; AL-MAAMARY, R. A laboratory feasibility study of dilute surfactant injection for the Yibal field, Oman, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 48, p. 37 – 52, 2005.

BANNWART, A. C.; RODRIGUEZ, O. M. H.; CARVALHO, C. H. M.; WANG, I. S.; VARA, R. M. O. *Flow patterns in heavy crude oil-water core annular flow*. In: Engineering Technology Conference of Enerny – ETCE 2001. Houston, Texas, USA, CD-ROM, february 2001.

BERTHOD, A. *Journal de Chimie Physique*, v. 80, 5, 1983.

BYBEE, K. Injector producer well combinations in toe-to-heel air injection. *J. Petrol. Technol. (JPT)*, p.53-56, june 2002.

BI, Z.; LIAO, W.; QI, L. Wettability alteration by CTBA adsorption at surfaces of SiO₂ film or silica gel powder and mimic oil recovery, *Applied surface science*, v. 221, p. 25 – 31, 2004.

CASTRO DANTA, T. N.; SOUSA, P. F. *A new alternative in petroleum emulsion break own: microemulsions*. First Internacional Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production, UFRJ, Rio de Janeiro, Brazil, p. 267-273, 1995.

CHARLES, M.E., GOVIER, G.W., HODGSON, G.W. The horizontal pipeline flow of equal density oil-water mixtures. *Can. J. Chem. Engineering.*, v.39, n.1, p.27-36, february 1961.

COMBES, R.; ROBIN, M.; BLAVIER, G.; AIDAN, M.; DEGRÈVE, F. Visualization of imbibition in porous media by environmental scanning electron microscopy: application to reservoir rocks, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 20, p. 133-139, 1998.

DANTAS, T. N. C. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Research*, v. 35, p. 2219-2224, 2001.

DelNUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas. *Aerossol & Cosméticos*, 14-22, 1990.

EVDOKMOV, I. N.; ELISEEV, N. Y.; ELISEEV, D. Y. Effect of asphaltenes on the thermal properties of emulsions encountered in oil recovery operations, *Fuel*, v. 83, p. 897 – 903, 2004.

FENDLER, E. J.; DAY, C. L.; FENDLER, J. H. Proton magnetic resonance investigation of the environment of aromatic compounds in aqueous zwitterionic micellar solutions. *Journal Physical Chemistry*. V 76, p. 1460-1466, 1972.

GUAN, H.; BROUGHAM, D.; SORBIE, K.S.; PACKER, K. J. Wettability effects in a sandstone reservoir and outcrop cores from NMR relaxation time distributions, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 34, p. 35 - 54, 2002.

HERNANDEZ RODRIGUEZ, O. M. *Forma da Interface e Gradiente de Pressão no Padrão Líquido-Líquido Anular Vertical Ascendente*. Tese de Doutorado, Unicamp:FEM. Campinas, São Paulo, 2002.

ISAACS, J.D. ; SPEED, J.B. *Method of piping fluids*. US Patent 759374, 1904.

KURZ, J. L. Effects of micellization on the kinetics of the hydrolysis of monoalkyl sulfates. *Journal Physical Chemistry*. v. 66, p. 2239-2246, 1962.

LAKE, L. W. *Enhanced oil recovery*. New Jersey: Prentice Hall, 550p, 1989.

LIU, Q.; DONG, M.; ZHOU, W.; AYUB, M.; ZHANG, Y. P.; HUANG, S. Improved oil recovery by adsorption – desorption in chemical flooding, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 43, p. 75 – 86, 2004.

LOPES, F. W. B. *Dessulfurização do gás natural utilizando sistemas microemulsionados*. 2003. 104f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química)* – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-

Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN.

MAITLAND, G. C. Oil and gas production. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, v. 5, p. 301-311, 2000.

MORITIS, G. Heavy oil expansions gather momentum worldwide. *Oil & Gas Journal*, p.31-38, august 14, 1995.

NASCIMENTO, A. E. G. do. *Avaliação da molhabilidade de soluções de tensoativo em aço inoxidável*. 2009. 104f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN.*

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. de C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A.M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR*, v. 25, n.1-2, p. 73-85, 2006.

NILSSON, S., LOHNE, A., VEGGELAND, K. Effect of polymer on surfactant floodings of oil reservoirs, *Colloids and Surface*, v. 127, p. 241 – 247, 1997.

OBREGÓN, R. M. Hidrodinâmica do Escoamento Bifásico Óleo Pesado-Água em Tubo Horizontal. *Dissertação de Mestrado, Unicamp:FEM. Campinas, São Paulo, 2001.*

OLIEMANS, R. V. A.; OOMS, G.; WU, H. L.; DUIJVESTIJN, A. Core-annular oil/water flow: the turbulent-lubricating-film model and measurements in a 5 cm pipe loop. *Int. J. Multiphase Flow*, v.13, p.23-31, 1987.

OLSEN, D. K. ;RAMZEL, E. B. Heavy oil refining and transportation: Effect on the feasibility of increasing domestic heavy oil production. *Fuel*, v.71, p.1391-1401, december 1992.

PRADA, J. W. V. *Estudo experimental do escoamento anular óleo-água (core flow) na elevação de óleos ultraviscosos*. São Paulo: Departamento de Engenharia de Petróleo, FEM-UNICAMP, 1999. 174p. Tese (Mestrado).

RIBEIRO, G. A. S. M. *Topics in the transport and rheology of heavy crude oils*, Minneapolis; Graduate School, University of Minnesota, 1994. 136p. PhD Dissertation.

SANTOS, F. K. G.; ALVES, J. V. A.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; DUTRA JÚNIOR, T. V.; BARROS NETO, E. L. Determinação da concentração micelar crítica de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais para uso na recuperação avançada de petróleo. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS NATURAL, 4, 2007, Campinas. Artigo Técnico. Campinas: 2007. v.4, 9p.

RUSSEL, T.W.F. ;CHARLES, M.E. The Effect of the less viscous liquid in the laminar flow of two-immiscible liquids, *Can. J. Chem. Engineering.*, v.37, n.1, p.18-24, february 1959.

RUSSEL, T.W.F.; HODGSON, G.W.; GOVIER, G.W. Horizontal pipeline flow of mixtures of oil and water, *Can. J. Chem. Engineering.*, v.37, n.1, p.9-17, february 1959.

THOMAS, J. E.(organizador). *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro: Interciência, p.200-207, 2001.

VANEGAS, P. J. W. *Estudo Experimental do Core-Flow na Elevação de Óleos Ultraviscosos*. Dissertação de Mestrado, Unicamp:FEM. Campinas, São Paulo, 1998.

VIANA, F. A. *Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica*. 159 p., Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal: DEQ/PPGEQ, 1992.