

Agentes emulsificantes aplicados à estabilização de emulsões o/a com intuito de melhorar o transporte de óleos pesados através das tubulações: Um estudo bibliométrico

Emulsifying agents applied to the stabilization of o/w emulsions in order to improve heavy oil transportation through pipelines: A bibliometric study

Agentes emulsionantes aplicados a la estabilización de emulsiones o/w con el fin de mejorar el transporte de petróleos pesados a través de las tuberías: Un estudio bibliométrico

Recebido: 03/06/2021 | Revisado: 08/06/2021 | Aceito: 10/06/2021 | Publicado: 26/06/2021

Fabiana Fassina de Siqueira

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6248-9161>
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil
E-mail: fabiana_fassina@hotmail.com

Ana Paula Meneguelo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6224-1139>
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil
E-mail: ana.meneguelo@ufes.br

Jesuína Cássia Santiago de Araújo

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7058-5660>
Universidade Federal do Espírito Santo, Brasil
E-mail: jesuina.araujo@ufes.br

Resumo

A crescente demanda de energia associada ao declínio progressivo das reservas de óleos convencionais (óleo extraleves, leves e médios) têm estimulado a exploração de campos de óleos pesados e extra-pesados. Porém, por conta de diversas características intrínsecas destes óleos, explorá-los, transportá-los e refiná-los ainda são desafios a serem vencidos. Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo apresentar uma revisão bibliométrica sobre os principais agentes emulsificantes que vêm sendo empregados na estabilização de emulsões de óleo pesado em água (O/A), com fins de melhorar o escoamento desses óleos nas condições de superfície (fluxo em tubulações). A busca foi realizada utilizando as plataformas *Science Direct*, *One Petro* e *Web of Science*, inserindo as seguintes palavras-chaves: *Heavy crude oil*; *Oil-in-water emulsion*; *Stability*; *Pipeline transportation*. A abrangência temporal foi limitada em 10 anos (2011-2020) e, na sequência, os critérios de inclusão/exclusão foram aplicados, de modo a refinar a busca. Como resultado foi obtido um total de 18 artigos científicos. Dentre os países que apresentaram maior interesse no tema, podemos destacar a Índia, a Noruega, o México, a China, os Estados Unidos e o Irã. Em relação aos emulsificantes mais empregados na estabilização de emulsões O/A os surfactantes e as partículas sólidas foram os mais citados. Embora os surfactantes não iônicos tenham sido apontados como os mais eficientes, ainda são necessários estudos mais detalhados para entender o mecanismo de atuação destes agentes, bem como avaliar a capacidade destes compostos de estabilizar emulsões O/A em condições de escoamento em superfície.

Palavras-chave: Óleo cru pesado; Emulsão óleo-em-água; Estabilidade; Transporte por tubulações.

Abstract

The growing demand for energy associated with the progressive decline in conventional oil reserves (extra-light oil, levels and medium) have encouraged the exploration of heavy and extra-heavy oils fields. However, due to several intrinsic characteristics of these oils, exploring, transporting and refining them are still challenges to be overcome. Thus, the present work aimed to present a bibliometric review on the main emulsifying agents that have been used in the stabilization of heavy oil in water (O/W) emulsions, in order to improve the flow of these oils under surface conditions (flow in pipelines). The research was carried out using the *Science Direct*, *One Petro* and *Web of Science* platforms, inserting the following keywords: *Heavy crude oil*; *Oil-in-water emulsion*; *Stability*; *Pipeline transportation*. The time span was limited to 10 years (2011-2020) and, subsequently, the inclusion/exclusion criteria were applied, in order to refine the research. As a result, a total of 18 scientific articles were obtained. Among the countries that were most interested in the topic, we can highlight India, Norway, Mexico, China, the United States and Iran. In relation to the emulsifiers most used in stabilizing O/W emulsions, surfactants and solid particles were the most cited. Although nonionic surfactants have been identified as the most efficient, more detailed studies are still

needed to understand the mechanism of these agents, as well as to evaluate the ability of these compounds to stabilize O/W emulsions under surface flow conditions.

Keywords: Heavy crude oil; Oil-in-water emulsion; Stability; Pipeline transportation.

Resumen

La creciente demanda de energía asociada a la progresiva disminución de las reservas de petróleo convencional (extraligero, ligero y medio) ha estimulado la exploración de yacimientos de petróleos pesados y extrapesados. Sin embargo, debido a varias características intrínsecas de estos aceites, explorarlos, transportarlos y refinarlos aún son desafíos por superar. Así, el presente trabajo tuvo como objetivo presentar una revisión bibliométrica sobre los principales agentes emulsionantes que se han utilizado en la estabilización de emulsiones de aceite pesado en agua (O/W), con el fin de mejorar el flujo de estos aceites en condiciones superficiales (flujo en tubería). La búsqueda se realizó utilizando las plataformas *Science Direct*, *One Petro* y *Web of Science*, insertando las siguientes palabras clave: *Heavy crude oil*; *Oil-in-water emulsion*; *Stability*; *Pipeline transportation*. El lapso de tiempo se limitó a 10 años (2011-2020) y, posteriormente, se aplicaron los criterios de inclusión / exclusión, con el fin de afinar la búsqueda. Como resultado, se obtuvo un total de 18 artículos científicos. Entre los países que mostraron mayor interés en el tema, se pueden destacar India, Noruega, México, China, Estados Unidos e Irán. En relación a los emulsionantes más utilizados en la estabilización de emulsiones O/W, tensioactivos y partículas sólidas fueron los más citados. Aunque los tensioactivos no iónicos se han identificado como los más eficientes, aún se necesitan estudios más detallados para comprender el mecanismo de acción de estos agentes, así como para evaluar la capacidad de estos compuestos para estabilizar emulsiones O/W en condiciones de flujo superficial.

Palabras clave: Petróleos pesados; Emulsión de petróleo-en-agua; Estabilidad; Transporte por tubería.

1. Introdução

O petróleo bruto tem sido apontado como a principal fonte de energia global. No entanto, o aumento da demanda energética mundial tem contribuído significativamente para o declínio das reservas de óleos crus, principalmente àquelas denominadas de convencionais (constituídas de petróleos extraleves, leves ou médios) (Zanotti & Santos, 2019). Considerando a depleção destas reservas, bem como as previsões de que o suprimento de energia nas próximas décadas ainda será baseado em petróleo, pesquisas científicas têm sido direcionadas para o desenvolvimento de rotas eficientes de recuperação e transporte de óleos não convencionais, tais como: pesado, extrapesado e betume (Gu, Li & Yu, 2016). Por definição, o petróleo pesado é todo óleo cru que possui densidade igual ou inferior a 20 °API, enquanto o petróleo extrapesado é aquele que apresenta densidade menor ou igual a 10 °API (Sharma et al., 2018). A considerável atenção dada pela comunidade científica e pela indústria do petróleo à exploração de óleos não convencionais está pautada em previsões que apontam que, em breve, os óleos pesados vão ocupar o lugar de destaque no cenário energético mundial, substituindo óleos convencionais e tornando-se a principal fonte de energia fóssil (Sun et al., 2016).

As reservas provadas de óleo pesado e betume respondem por mais de 70% do óleo cru descoberto no mundo até o presente momento (Meyer & Attanasi, 2003; Rodrigues, 2012). Segundo estimativas da Agência Internacional de Energia, o petróleo pesado representa pelo menos metade dos recursos petrolíferos recuperáveis do mundo (IEA - International Energy Agency, 2008). Contudo, a exploração, produção e transporte de óleos pesados ainda é um desafio a ser vencido. Em comparação com os óleos crus leves e médios, os óleos pesados são mais difíceis de produzir, transportar e refinar (Gerez & Pick, 1996; Saniere, Hénaut & Argillier, 2004).

Devido às características intrínsecas dos petróleos pesados e extrapesados (alta densidade, alta viscosidade e composição química complexa) (Sun et al., 2017), a produção destes óleos a partir da energia natural do reservatório ou do uso de métodos de recuperação secundária (injeção de água e/ou gás) é inviabilizada (Al-Hashmi et al., 2016). Óleos pesados tendem a apresentar valores de viscosidade entre 10^3 mPa.s a 10^5 mPa.s, em condições ambiente. Isto resulta no aumento do custo de produção e de transporte (escoamento destes óleos nas tubulações por bombeamento) (Langevin et al., 2004). Em geral, valores de viscosidade inferiores a 200 mPa.s (a 15 °C) são mais desejáveis, pois facilitam o transporte de petróleos brutos através do oleoduto (Ghannam et al., 2012).

Já a composição complexa dos óleos pesados provém da presença de compostos orgânicos contendo heteroátomos

(enxofre, oxigênio e nitrogênio), de componentes com alto peso molecular (resinas, asfaltenos, ácidos naftênicos), bem como de outras impurezas inorgânicas. Devido à presença desses compostos, a viscosidade do petróleo pesado bruto é significativamente mais alta que a do óleo leve e, por conseguinte, sua mobilidade é extremamente baixa (Shah et al., 2010). Além disso, altas concentrações de asfaltenos tendem a favorecer a precipitação dos mesmos ao longo das linhas de escoamento, provocando o bloqueio parcial ou total das tubulações e tornando o transporte convencional ineficiente para esse tipo de óleo (Kumar & Mahto, 2017).

A fim de solucionar os problemas de escoamento tão indesejáveis, vários métodos alternativos vêm sendo propostos com a finalidade de reduzir custos de transporte de petróleos pesados e extrapesados, dentre os quais citam-se: (i) a diluição do óleo cru com óleos mais leves ou álcoois (Hasan, Ghannam & Esmail, 2010), (ii) o aquecimento do óleo cru (Nguyen & Balsamo, 2013), (iii) o uso de aditivos de redução de arrasto (Omer & Pal, 2010) e (iv) o melhoramento do óleo in-situ (Jin et al., 2016). Contudo, a maior parte destes métodos apresentam desvantagens econômicas, técnicas e logísticas, uma vez que geram gastos adicionais para suprir a necessidade de energia (aquecimento) e de químicos (aditivos e diluentes) (Yaghi & Al-Bemani, 2002). Diante disso, o desenvolvimento de tecnologias que possibilitem o transporte desses óleos de forma mais eficiente, com maior fluidez e menor custo é primordial (Azodi & Nazar, 2013; Gao et al., 2013).

Assim, dentro deste contexto, a emulsificação do petróleo cru apresenta-se como a rota mais atraente para o transporte de óleos pesados e extrapesados, do ponto de vista prático e econômico (Ahmed et al., 1999). De acordo com alguns artigos, o teor ideal de óleo disperso na emulsão para que o processo seja economicamente viável é de 70% (Yaghi & Al-Bemani, 2002; Zadymova et al., 2017; Zaki, 1997). Tal tecnologia consiste na dispersão de petróleo pesado/extrapesado em uma fase contínua (água), na forma de gotículas, de modo a formar emulsões do tipo O/A (Ghannam et al., 2012). Uma vez emulsionado, o óleo pesado é de fácil bombeamento, visto que o petróleo é transportado na forma de gotículas dispersas em água, o que o ajuda a fluir mais facilmente através das tubulações. A fraca interação entre as gotas de óleo dispersas torna o sistema final (emulsão O/A) significativamente menos viscoso (Malkin et al., 2016). Além disso, durante o transporte do petróleo na forma emulsionada, há um menor contato entre o óleo pesado e a tubulação, o que implica em uma menor probabilidade de ocorrer corrosão, perda de carga e precipitação de compostos indesejáveis no interior das tubulações (Ahmed et al., 1999; Zaki, 1997).

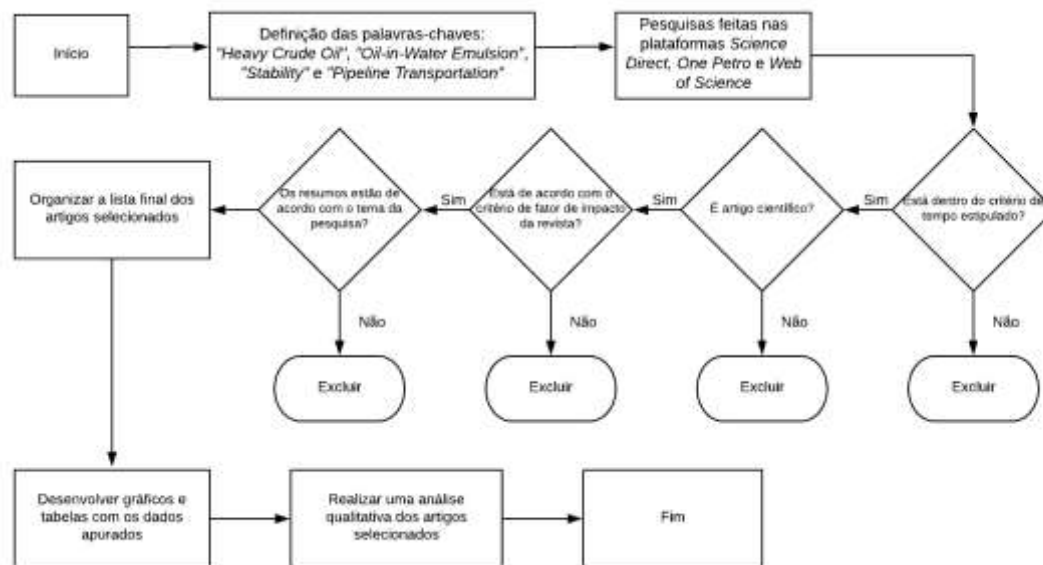
Entretanto, para que o transporte de óleos pesados/extrapesados na forma emulsificada seja viável, é necessário que as emulsões O/A produzidas sejam altamente estáveis. Em geral, a estabilidade de emulsões O/A depende de vários fatores, entre os quais destaca-se a presença de agentes emulsificantes/estabilizantes (Lim et al., 2015; Strassner, 1968; Tian et al., 2019). Tais compostos tendem a se adsorver na interface entre as fases água/óleo da gota de óleo, reduzindo a tensão interfacial entre os dois fluidos e, conseqüentemente, promovendo a estabilização da emulsão O/A (Liyana et al., 2014). Os surfactantes, as partículas sólidas e os polímeros são os agentes estabilizantes de emulsões O/A mais citados na literatura (Fonseca et al., 2016; Meriem-Benziane et al., 2012; Sakai, 2008). Normalmente, a presença destes agentes gera filmes interfaciais rígidos ou flexíveis, que contribuem para a estabilização das gotas na forma dispersa e evitam a desestabilização por coalescência (Azodi & Nazar, 2013; Umar et al., 2018). Além disso, é importante que os agentes estabilizantes selecionados para a produção das emulsões de óleos pesados/extrapesados não dificultem a separação do óleo e da água, quando a emulsão O/A chegar ao seu destino (unidades de processamento primário e refinaria) (Hasan, Ghannam & Esmail, 2010; Zolfaghari et al., 2016).

Diante do exposto, o presente trabalho teve como objetivo apresentar uma revisão bibliométrica sobre os principais agentes emulsificantes que vêm sendo empregados na estabilização de emulsões de óleo pesado em água (O/A), com fins de melhorar o escoamento desses óleos nas condições de superfície (tubulações). A finalidade desta análise foi mapear a partir de trabalhos científicos publicados em revistas de alto fator de impacto, os emulsificantes mais eficientes na estabilização de emulsões O/A. Além disso, foram identificados autores, grupos de pesquisa, países que tem demonstrado interesse no tema em questão.

2. Metodologia

A análise bibliométrica foi utilizada para identificar trabalhos de excelência científica, que tratam do uso de agentes emulsificantes para estabilização de emulsões de óleo pesado/extrapesado em água (O/A), com foco em melhorar o escoamento desses óleos nas condições de superfície (tubulações). O fluxograma sumarizado na Figura 1 apresenta a sequência de etapas executadas, a partir da aplicação de critérios pré-estabelecidos de seleção/exclusão dos artigos (Estrela, 2018).

Figura 1. Fluxograma do processo de seleção/exclusão de artigos científicos.



Fonte: Autores (2020).

A primeira ação realizada foi uma consulta de caráter exploratório nos bancos de dados *Science Direct*, *One Petro* e *Web of Science* utilizando as palavras-chave “*heavy crude oil*” (óleo cru pesado), “*oil-in-water emulsions*” (emulsões óleo-em-água), “*stability*” (estabilidade) e “*pipeline transportation*” (transporte por tubulações) com o objetivo de selecionar somente aqueles trabalhos relacionados com o tema em questão.

Na sequência, foi realizado o refinamento da pesquisa, utilizando critérios para seleção/exclusão dos artigos. O primeiro critério aplicado foi a abrangência temporal, que delimitou o ano das publicações dos trabalhos científicos. A partir deste critério foram selecionados apenas artigos publicados entre 2011 e 2020 (10 anos). Como segundo critério, foram selecionados apenas trabalhos de caráter “artigo científico”, sendo excluídos textos de conferência, capítulos de livro, artigos científicos sem livre acesso, enciclopédias, entre outros.

A fim de selecionar artigos de maior qualidade técnica científica, o critério de refinamento por fator de impacto dos periódicos foi utilizado. Nesta etapa, foram selecionados quatro periódicos de maior fator de impacto para cada banco de dados utilizados nas buscas. Na sequência, foi contabilizada a quantidade de artigos publicados individualmente em cada um destes periódicos.

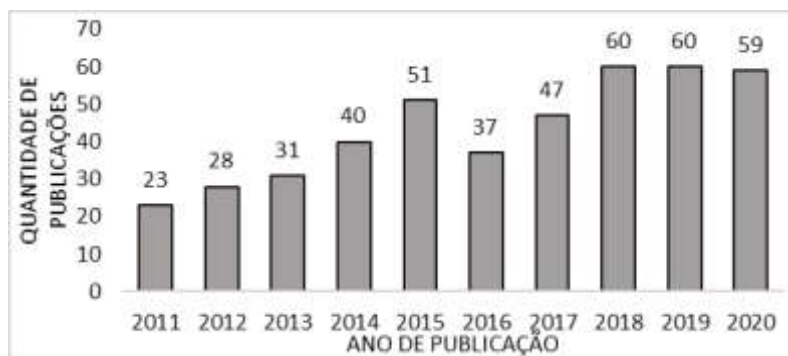
Uma vez concluída esta etapa, foi realizada uma leitura prévia dos artigos, tendo como base o título e o resumo, com a finalidade de selecionar somente os artigos relacionados ao tema em questão. Uma vez finalizada todas as etapas sumarizadas no fluxograma (Figura 1), os dados dos trabalhos científicos (ano de publicação, nome do periódico, fator de impacto do periódico, país da publicação) foram utilizados para a elaboração de tabelas e de gráficos, com fins de se fazer uma melhor leitura dos padrões de distribuição do tema em relação aos critérios escolhidos.

3. Resultados

A consulta de caráter exploratório nas bases de dados *Science Direct*, *One Petro* e *Web of Science*, utilizando as palavras-chaves pré-selecionadas, identificaram 528, 169 e 31 trabalhos científicos relacionados com o tema, respectivamente.

A aplicação do critério de abrangência temporal resultou em 330 publicações no *Science Direct*, 81 no *One Petro* e 25 no *Web of Science*, sendo identificados 436 trabalhos no total. De modo geral, a análise da incorporação do critério temporal mostra um padrão alternado de aumento e redução de publicações entre os anos de 2011 e 2020 (Figura 2).

Figura 2. Quantidade de publicações por ano de publicação.



Fonte: Autores (2020).

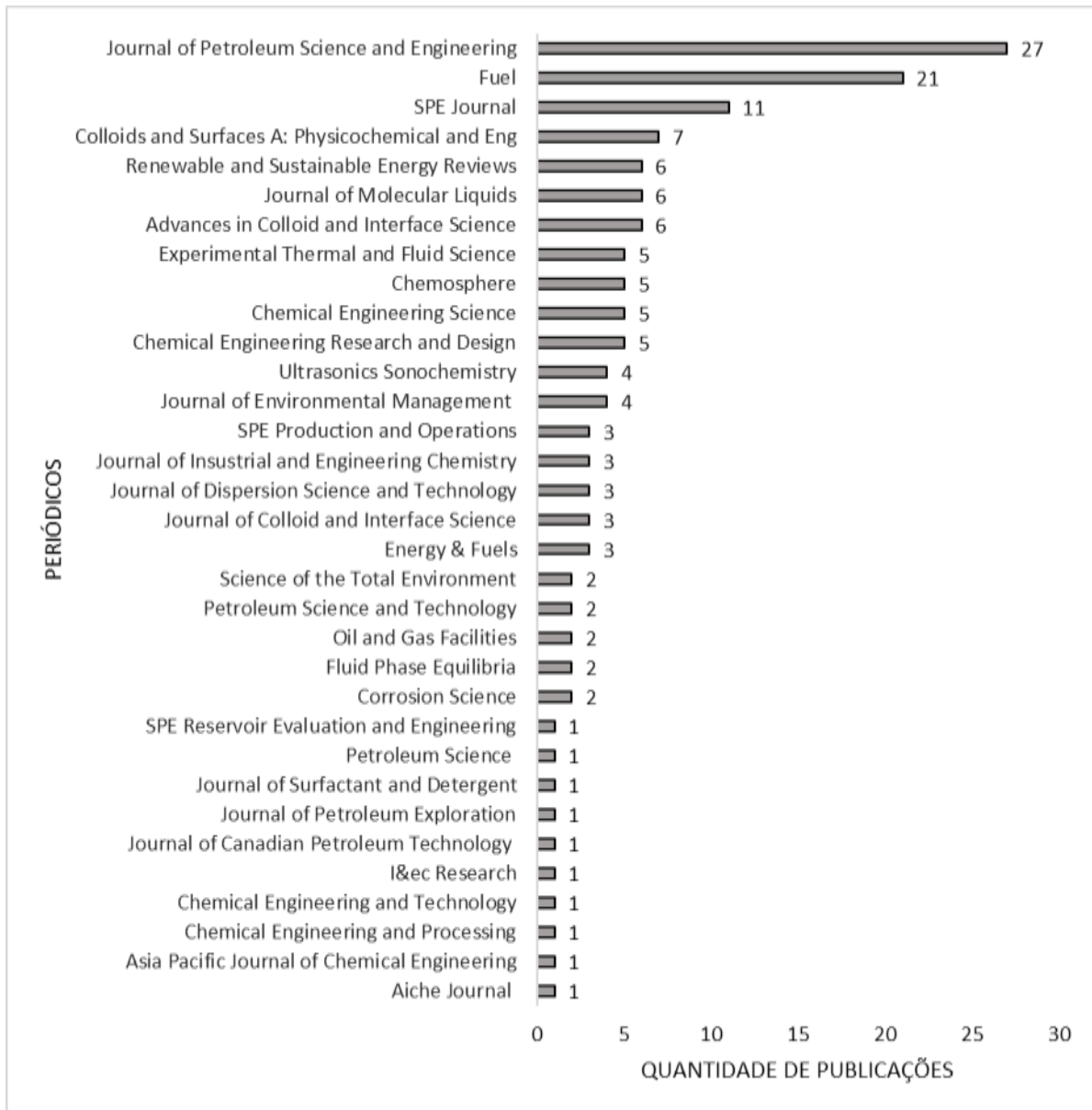
De acordo com os dados apresentados na Figura 2, é possível perceber que entre os anos de 2011 e 2015 há um aumento significativo (127%) no número de artigos publicados na área. Contudo, uma queda de 27% é observada quando se compara os anos de 2015 e 2016. A partir de 2015, observa-se novamente o crescimento no interesse sobre o tema, que se mostra inalterado a partir de 2018. É notório também que, os anos que têm maior número de artigos publicados no tema são 2018 e 2019, sendo o ano de 2011 o que apresenta menor número de publicações.

O interesse crescente da comunidade científica nesta área de estudo pode estar relacionado à necessidade de se explorar reservatórios de óleos pesados e extrapesados, haja vista que as reservas de óleos leves têm diminuído gradativamente por conta do aumento da demanda energética. Considerando que óleos pesados apresentam baixa fluidez e que o transporte convencional não é adequado para escoar estes tipos de óleos (Sun et al., 2016), o aumento na quantidade de publicações ao longo dos 10 anos analisados é justificado pela necessidade de desenvolvimento de rotas alternativas, com fins de contornar os problemas resultantes da alta viscosidade destes óleos.

Após a inclusão do critério “tipo de trabalho - artigo científico”, o total de publicações foi reduzido para 155, sendo 113 do *Science Direct*, 18 do *One Petro* e 25 do *Web of Science*. Os artigos publicados simultaneamente nas plataformas de dados *Science Direct*, *One Petro* e *Web of Science* são contabilizadas apenas uma vez, restando no final desta etapa de seleção um total de 147 artigos científicos. As publicações selecionadas distribuídas nos respectivos periódicos podem ser visualizadas na Figura 3.

A análise dos resultados apresentados na Figura 3 indica que 44,89 % das publicações estão relacionadas com os periódicos *Journal of Petroleum Science and Engineering* (18,36%), *Fuel* (14,28%), *SPE Journal* (7,48%) e *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* (4,76%). Estes foram os periódicos que obtiveram maior número de publicações quando comparados com os demais, porém pode-se notar que a soma das quantidades de publicações individuais dos quatro periódicos resulta em uma porcentagem que não atinge 50%. Isso se deve ao fato de que em duas das três plataformas de busca (*Science Direct* e *Web of Science*) foram obtidas quantidades pequenas e iguais de artigos dispersos em vários periódicos diferentes.

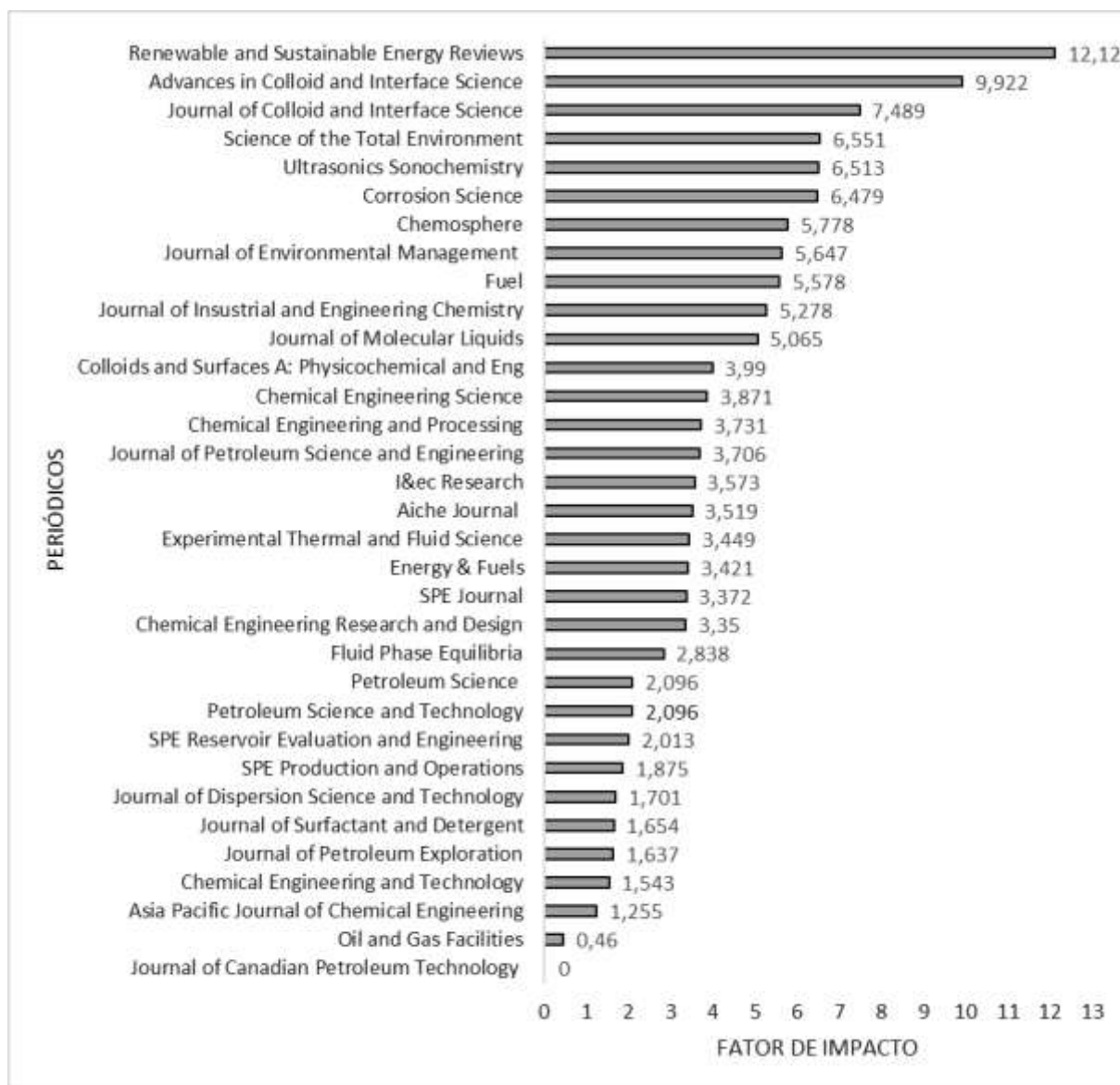
Figura 3. Quantidade de publicações por periódicos.



Fonte: Autores (2020).

Na sequência de refinamento, foi aplicado o critério “fator de impacto dos periódicos” com o objetivo de selecionar os artigos científicos publicados em periódicos de alta qualidade científica. A busca pelos fatores de impacto dos periódicos foi realizada e os resultados da distribuição estão representados na Figura 4.

Figura 4. Periódicos por fator de impacto.



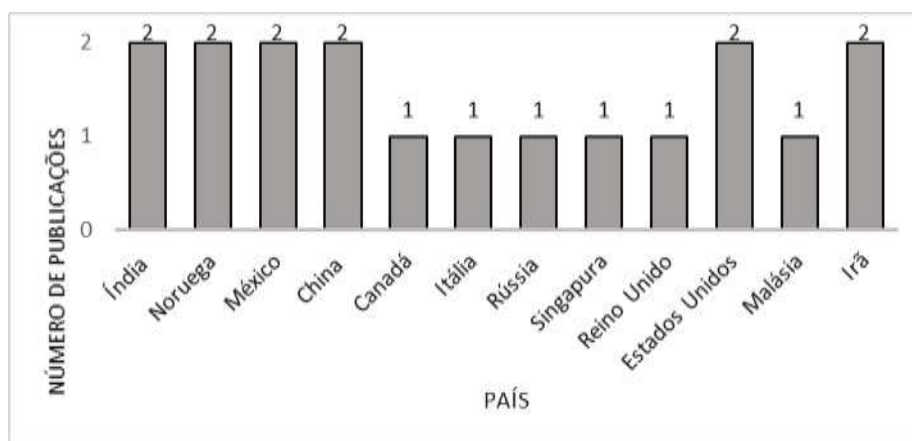
Fonte: Autores (2020).

A Figura 4 apresenta todos os periódicos encontrados nas três plataformas de buscas e seus respectivos fatores de impacto. Analisando os dados expostos (Figura 4,) é possível concluir que a revista *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (12,12) possui o maior fator de impacto quando comparada com os outros periódicos, muito maior inclusive que a revista *Journal of Petroleum Science and Engineering* (3,706), que apresentou a maior quantidade de publicações relacionadas com o tema (Figura 3). Já a revista *Journal of Canadian Petroleum Technology* (0,0) não apresenta fator de impacto.

De modo a refinar ainda mais a seleção, foi delimitado uma quantidade de quatro periódicos de maior fator de impacto para cada banco de dados utilizados nas buscas. Assim, na plataforma *Science Direct* foram selecionadas as revistas *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *Advances in Colloid and Interface Science*, *Journal of Colloid and Interface Science* e *Science of the Total Environment*, totalizando 17 artigos científicos. Já no banco de dados *One Petro* foram selecionadas os periódicos *SPE Journal*, *SPE Reservoir Evaluation and Engineering*, *SPE Production and Operations* e *Oil and Gas Facilities*, dando um total de 17 artigos. Na plataforma do *Web of Science*, as revistas com os maiores fatores de impacto foram *Fuel*, *Chemical Engineering and Processing*, *Journal of Petroleum Science and Engineering* e *I&ec Research*, totalizando 9 artigos.

O último critério aplicado na pesquisa foi a leitura dos títulos e resumos dos 47 artigos selecionados no último refinamento, com a finalidade de escolher somente estudos voltados para o tema de interesse. Assim, foram selecionados um total 18 artigos científicos, sendo 3 do banco de dados do *Science Direct*, 6 do *One Petro* e 9 do *Web of Science*. Na sequência, foi efetuada a análise do ano de publicação de cada um dos 18 artigos selecionados na etapa anterior, bem como seus países de origem. Para isso, foi utilizado neste critério o país de origem do autor correspondente. A Figura 5 apresenta os resultados da quantidade de artigos publicados por país de origem.

Figura 5. Quantidade de publicações por país de origem.

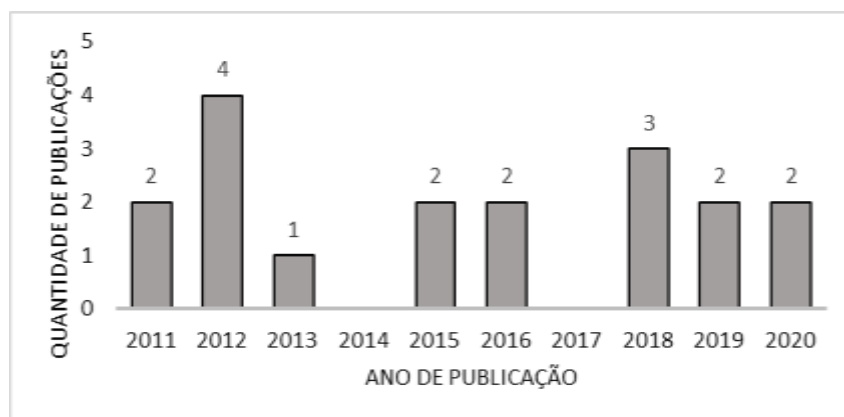


Fonte: Autores (2020).

É possível notar, a partir dos dados exibidos na Figura 5, que os 18 artigos selecionados estão distribuídos de maneira quase homogênea em uma variedade de países. Isto mostra que o tema proposto neste trabalho não é de interesse de apenas uma determinada região ou de um determinado país, o que demonstra que o conteúdo desta análise realmente apresenta um valor significativo na literatura. É possível observar também que não houve apenas um país que se destacou com o maior número de publicações sobre o tema, mas sim diversos países como a Índia, a Noruega, o México, a China, os Estados Unidos e o Irã que tiveram destaque, apresentando a mesma quantidade de publicações (2 artigos por país). Esses países apresentaram uma participação importante quando comparado com os demais países, alcançando 63,15% do total de artigos selecionados. Outra observação pertinente a ser feita é a ausência de publicações de origem brasileira, reforçando que esse tema apesar de já ter ganhado espaço em outros países, ainda necessita de notoriedade nacional.

Quando a análise é feita a partir da quantidade de publicação por ano de publicação (Figura 6), é possível observar que o ano que obteve a maior quantidade de publicações foi 2012. Vale a pena destacar que não é possível observar um modelo de crescimento ou diminuição contínua ao longo dos anos, visto que os dados estão dispostos de forma aleatória, não apresentando uma distribuição padronizada. Contudo, fica claro que mesmo que não haja uma periodicidade no número de publicações ao longo do tempo, o interesse pelo tema vem se mantendo ao longo dos anos.

Figura 6. Quantidade de publicações por ano de publicação.



Fonte: Autores (2020).

Além disso, o padrão de distribuição de publicações por ano observado na Figura 6 pode ser justificado pela necessidade de encontrar meios viáveis de transporte de óleos não convencionais, devido à diminuição das reservas de óleos leves (Gao et al., 2013). A tendência é que haja um crescimento na quantidade de publicações nos anos subsequentes aos da pesquisa.

4. Discussão

Com a finalidade de realizar uma análise mais detalhada sobre os agentes emulsificantes mais utilizados na estabilização de emulsões O/A, para transporte óleo pesado, foi feita a leitura completa dos 18 artigos científicos obtidos a partir do refinamento. As informações mais relevantes estão sumarizadas na Tabela 1.

Tabela 1. Relação dos artigos selecionados e pontos importantes.

| Título | Referência | País | Pontos importantes |
|---|-----------------------|-------------|---|
| Heavy crude oils/particle stabilized emulsions | Kralova et al. (2011) | Noruega | <ul style="list-style-type: none"> • Na presença de uma mistura de partículas sólidas Aerosil® 7200 (hidrofílica) e Aerosil® 972 (hidrofóbica), a estabilidade das emulsões O/A diminui à medida que a fração de quantidade da partícula hidrofóbica aumenta; • As propriedades reológicas das emulsões O/A são mais fracas na presença de partículas hidrofóbicas do que quando há somente hidrofílicas, pois a conexões entre as gotas são enfraquecidas. |
| Thermal destabilisation of bitumen-in-water emulsions – a spinning drop tensiometry study | Taylor (2011) | Reino Unido | <ul style="list-style-type: none"> • A tensão interfacial da emulsão de betume-em-água diminui à medida que a concentração de surfactante nonilfenol etoxilado (não iônico) aumenta, tornando a emulsão mais estável. |
| Prediction and experimental measurements of water-in-oil emulsion viscosities during alkaline/surfactant injections | Kalra et al. (2012) | Índia | <ul style="list-style-type: none"> • A estabilidade das emulsões O/A é aumentada pela adição de surfactante aniônico - álcali-surfactante-polímero (ASP), pois os surfactantes fornecem forças repulsivas entre as gotículas da emulsão, estabilizando-as; • A viscosidade da emulsão cai acentuadamente após a inversão de A/O em O/A. |

| | | | |
|---|--|---------|---|
| Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions | Abdurahman et al. (2012) | Malásia | <ul style="list-style-type: none"> • A estabilidade das emulsões O/A aumenta à medida que a concentração do surfactante Triton X-100 aumenta, causada pela diminuição da tensão interfacial; • O aumento do teor de óleo, da concentração de sal e do pH da fase aquosa da emulsão resulta no aumento da estabilidade da emulsão, enquanto o aumento na temperatura do processo de homogeneização reduz a viscosidade das emulsões. |
| Emulsification of heavy crude oil in water by natural surfactants | Ashrafizadeh, Motaee & Hoshyargar (2012) | Irã | <ul style="list-style-type: none"> • O aumento da concentração do surfactante natural Na₂CO₃ é responsável pelos valores mínimos de tensões interfaciais observados e pela estabilização das emulsões O/A; • Ao aumentar a concentração de surfactante na fase aquosa, a estabilidade da emulsão aumenta. |
| Synergistic effect of alkyl-o-glucoside and cellobioside biosurfactants as effective emulsifiers of crude oil in water. A proposal for the transport of heavy crude oil by pipeline | Cerón-Camacho et al. (2012) | México | <ul style="list-style-type: none"> • Os biossurfactantes (alquil-O-glucósidos e cellobiosídeos) diminuem a tensão interfacial óleo/água e provocam uma diminuição do tamanho das gotas e da viscosidade da emulsão O/A; • A estabilidade da emulsão O/A em função do tempo é obtida ao se misturar os biossurfactantes (efeito sinérgico). |
| Optimization of flow parameters of heavy crude oil-in-water emulsions through pipelines | Hoshyargar & Ashrafizadeh (2013) | Irã | <ul style="list-style-type: none"> • A presença de Na₂CO₃ na emulsificação reduz a viscosidade do óleo pesado. Tal efeito é mais pronunciado a temperaturas mais baixas; • O método de emulsificação do petróleo produz a menor perda de pressão, quando comparado com os outros citados na literatura. |
| Phase inversion emulsification: current understanding and applications | Perazzo, Preziosi & Guido (2015) | Itália | <ul style="list-style-type: none"> • O uso de um co-surfactante diminui a tensão interfacial em relação a um sistema tendo apenas um surfactante (efeito sinérgico); • Em comparação com os surfactantes, que adsorvem e desorvem em uma escala de tempo relativamente rápida, as partículas sólidas adsorvem irreversivelmente nas interfaces água-óleo, devido à sua molhabilidade. |
| Study of the formation and breaking of extra-heavy-crude-oil-in-water emulsions. A proposed strategy for transporting extra heavy crude oils | Martínez-Palou et al. (2015) | México | <ul style="list-style-type: none"> • Ao se misturar diversos surfactantes com o nonilfenol etoxilado (não iônico) pode-se perceber um aumento significativo na estabilidade das emulsões O/A; |
| Highly effective emulsification/demulsification with a CO ₂ -switchable superamphiphile | Xu et al. (2016) | China | <ul style="list-style-type: none"> • O surfactante superanfífilico D-OA diminui a tensão interfacial de forma eficaz, formando emulsões O/A altamente estáveis; • A rápida resposta das emulsões ao CO₂ e a desemulsificação completa tornam os superanfífilicos adequados para aplicações em transporte do óleo pelas tubulações. |
| Effects of surfactants and alkalis on the stability of heavy-oil-in-water emulsions | Sun et al. (2016) | China | <ul style="list-style-type: none"> • Uso de um surfactante anfótero (BS-12) em comparação com o surfactante não iônico (OP-10); • A estabilidade da emulsão com o BS-12 é melhor que a do OP-10; • Os álcalis adicionam um efeito sinérgico na estabilidade da emulsão com o surfactante. |

| | | | |
|--|------------------------------------|-----------|--|
| Oil/water pipe-flow dispersions: from traditional flow loops to real industrial-transport conditions | Shmueli, Unander & Schümann (2018) | Noruega | <ul style="list-style-type: none"> • O surfactante Span 80 (não iônico) diminui a tensão interfacial e estabiliza as gotículas dispersas, causando a produção de gotículas muito menores em comparação com o caso sem surfactante; • Com a estabilização, o surfactante impede que as gotículas coalesçam e os fluidos se separem. |
| Effect of silica and clay minerals on rheology of heavy crude oil emulsions | Mironova & Ilyin (2018) | Rússia | <ul style="list-style-type: none"> • Surfactante iônico forma emulsões com alta viscosidade, diferentemente das emulsões obtidas usando um não iônico; • Apenas os surfactantes de alto HLB são adequados para emulsificar óleo pesado; • Triton X-100 (HLB=13,5) deve ser usado para estabilizar emulsões O/A ao invés de Tween 85 (HLB=11), pois além de ser não iônico, promove a alta estabilidade desejável para essas emulsões; |
| Emulsification of athabasca bitumen by organic alkali: emulsion phase behavior and viscosity for bitumen/ brine/triethylenetetramine | Baek et al. (2018) | EUA | <ul style="list-style-type: none"> • Os resultados mostram que as emulsões O/A produzidas com o álcali orgânico Trietilenotetramina (TETA) podem transportar betume de maneira eficaz, com baixa viscosidade e alto teor de betume na emulsão. |
| Optimization of plugging high mobility zones in oil sands by injection of oil-in- water emulsion: experimental and modeling study | Ding & Dong (2019) | Canadá | <ul style="list-style-type: none"> • A presença de carbonato de sódio Na₂CO₃, ou de hidróxido de sódio NaOH, ou de uma mistura deles, juntamente com um surfactante tem um efeito sinérgico e diminui a tensão interfacial de emulsões O/A. |
| Comparison of nanoparticle and surfactant oil/water-emulsion separation kinetics | Gavrielatos et al. (2019) | EUA | <ul style="list-style-type: none"> • Comparação entre a nanopartícula de sílica AEROSIL 200 (hidrofílica) e o surfactante não iônico Tergitol (hidrofílico), • Tergitol produz emulsões O/A mais estáveis, devido ao seu alto valor de HLB; • O tergitol provoca redução significativa da tensão interfacial. |
| Remediation of heavy oil transportation problems via pipelines using biodegradable additives: an experimental and artificial intelligence approach | Gudala et al. (2020) | Índia | <ul style="list-style-type: none"> • Utilização de dois aditivos biodegradáveis (amido de batata (PS) e Madhuca Longifolia (ML)) na melhoria das propriedades de fluxo; • Ambos ML e PS mostram capacidades de redução da queda de pressão, mas ML mostra melhor capacidade de redução do que PS. |
| Effects of salinity and ph on the stability of clay-stabilized oil-in-water pickering emulsions | Yu, Stubbs & Lau (2020) | Singapura | <ul style="list-style-type: none"> • As partículas de Na-montmorilonita podem ser utilizadas como um estabilizador eficaz para emulsões O/A; • Em um ambiente mais ácido e de alta salinidade: (i) as partículas de argila adsorvem na interface óleo/água para formar emulsões com gotas de tamanhos menores. (ii) as gotas de emulsão O/A são mais estáveis contra coalescência. |

Fonte: Autores (2020).

A partir da análise dos pontos importantes de cada artigo selecionado com os indicadores bibliométricos previamente aplicados, foi possível fazer diversas conclusões a respeito do tema proposto nessa pesquisa.

4.1 Surfactantes e suas classificações

Os emulsificantes mais empregados nos estudos científicos apresentados na Tabela 1 foram os surfactantes. Estes compostos são geralmente classificados como iônicos, aniônicos, não iônicos e anfóteros, sendo utilizados corriqueiramente na

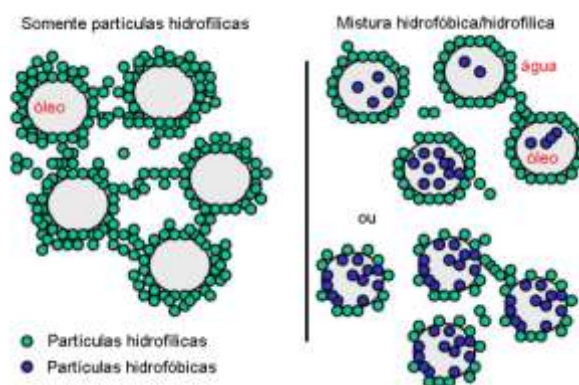
estabilização de emulsões do tipo O/A e A/O. A partir das informações contidas na Tabela 1, pode-se observar um maior destaque para os surfactantes não iônicos. Isso se deve ao fato de que este tipo de tensoativo não libera íons quando estão em solução. Além disso, estes compostos possuem uma região hidrofílica, resultante de grupos funcionais em suas moléculas que possuem forte afinidade pela água. Embora os surfactantes não iônicos não apresentem carga em suas moléculas, eles possuem uma região lipofílica e outra hidrofílica em sua molécula, que se solubiliza em água por meio de pontes de hidrogênio. Em geral, surfactantes mais solúveis em água tendem a proporcionar emulsões O/A estáveis. Vale ressaltar que surfactantes não iônicos não são afetados pela salinidade da água e não afetam as propriedades do óleo cru (Batıgöç, Akbaş, & Boz, 2011; Liyana et al., 2014), por esta razão têm sido bastante utilizados em emulsões do tipo O/A.

Os surfactantes anfóteros também podem ser aplicados na produção de emulsões O/A. No entanto, estes tensoativos são muito complexos, por isso não possuem uma notoriedade tão grande quando comparados a outros surfactantes. A partir do refinamento da busca, foi selecionado um artigo científico que avaliou o desempenho de um tensoativo anfótero, justamente por conta do número raro de publicações sobre sua aplicação em emulsões O/A. Sun et al. (2017) concluíram que o surfactante anfótero BS-12 confere uma maior estabilidade à emulsão O/A quando comparado ao não iônico OP-10. Isto indica que o uso deste tensoativo pode ser promissor, mas que há necessidade de se explorar ainda mais a aplicação deste surfactante como estabilizante de emulsões de petróleo pesado em condições de superfície.

4.2 Partículas sólidas

As partículas sólidas foram o segundo agente estabilizante de emulsões O/A com maior predominância nos artigos científicos selecionados. Kralova et al. (2011) avaliaram a estabilidade de emulsões O/A, na presença de partículas hidrofílicas e misturas de partículas hidrofílicas e hidrofóbicas. De acordo com os autores, as emulsões O/A estabilizadas apenas por partículas hidrofílicas (Figura 7 – à esquerda), apresentam uma rede de gotículas de óleo compactada e conectadas umas com as outras, devido à adsorção destas partículas na interface líquido/líquido. Neste estudo, também foi constatado que a estabilidade das emulsões diminui à medida que a fração mássica de partículas hidrofóbicas aumenta na emulsão. Além disso, foi observado que nas emulsões estabilizadas apenas por partículas hidrofóbicas ou com misturas de partículas hidrofílicas e hidrofóbicas, as conexões entre as gotas são significativamente menores (Figura 7 – à direita). Isto se deve ao fato que partículas hidrofóbicas são preferencialmente dispersas na fase oleosa.

Figura 7. Esquema da estrutura das emulsões O/A estabilizadas apenas por partículas hidrofílicas (esquerda) e misturas de partículas hidrofílicas e hidrofóbicas (direita).



Fonte: Autores (2020).

Apesar de estarem presentes em menor quantidade nas publicações, as partículas sólidas mostraram ser de alto valor

qualitativo como foi apontado por Perazzo, Preziosi e Guido (2015). A partir de análises, os autores concluíram que as partículas sólidas oferecem vantagens distintas em relação aos surfactantes. Uma dessas vantagens é que em comparação com os surfactantes, que adsorvem e desorvem em uma escala de tempo relativamente rápida, as partículas sólidas adsorvem irreversivelmente às interfaces devido à sua molhabilidade. A partir desse resultado é possível concluir que esse agente estabilizante, embora seja menos visado que o surfactante, possui benefícios variados e vale ser estudado para aplicações em emulsões O/A.

4.3 Efeito sinérgico e álcalis

Foi possível observar, a partir a leitura mais detalhada dos artigos selecionados, que há uma variedade de estudos que utiliza como estabilizantes de emulsões O/A uma mistura de surfactante associado a um álcali, ou misturas de dois agentes estabilizantes, sendo um surfactante e o outro co-surfactante. Nestes estudos, a redução significativa da tensão interfacial foi atribuída ao efeito sinérgico, resultante da ação cooperativa de dois ou mais agentes estabilizantes. Segundo os trabalhos, a capacidade de estabilização dos agentes é maior quando aplicados simultaneamente, sendo o efeito menos pronunciado quando cada um dos agentes é aplicado isoladamente (Cerón-Camacho et al., 2013).

Em relação ao uso de um álcali como agente cooperador, o carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi o que recebeu maior destaque. Ora denominado como surfactante natural, ora como álcali, este composto se mostra eficaz na redução da tensão interfacial e no aumento da estabilidade das emulsões O/A (Ashrafizadeh, Motaee & Hoshyargar, 2012; Ding & Dong, 2019; Hoshyargar & Ashrafizadeh, 2013). O destaque nas publicações da literatura pode ser explicado também por outras vantagens apresentadas pelo uso de Na_2CO_3 . Ashrafizadeh, Motaee e Hoshyargar (2012) concluíram que do ponto de vista econômico, o uso de um sal mineral traz o benefício de reduzir a quantidade de surfactantes químicos, que são muito caros para serem usados em escala comercial. Por outro lado, nenhuma desvantagem ambiental ocorreria com o lançamento deste tipo de efluente. Além disso, uma vez que nenhum surfactante permanece na fase oleosa, os problemas encontrados no processo de refino do petróleo, como a formação de espuma etc., também são evitados.

Alguns estudos já trazem a proposta de não utilizar surfactantes comerciais na geração de emulsões. Normalmente, o uso destes tensoativos pode aumentar significativamente o custo de transporte de petróleo na forma emulsionada. Contudo, a ativação de surfactantes naturais presentes nos óleos crus pesados e extrapesados é uma opção confiável. Hoshyargar e Ashrafizadeh (2013) observaram que o petróleo bruto pesado é altamente viscoso devido à presença de componentes naturais como asfaltenos. Essa desvantagem pode ser vista como uma vantagem, visto que estes compostos podem agir como agentes estabilizantes, quando ativados por meio de uma solução alcalina. A solução alcalina escolhida em muitos casos é a incorporação do Na_2CO_3 . Esse também é um dos motivos para explicar a predominância significativa desse componente na literatura.

4.4 Variáveis e fatores que afetam a estabilidade das emulsões

Conforme apresentado na Tabela 1, há diversas propostas para geração de emulsões O/A estáveis, que podem tornar o transporte de óleos pesados mais eficiente e atrativo. Porém, os resultados apresentados nestes estudos nem sempre convergem, e a razão para as contradições encontradas é devido a uma série de fatores que influenciam no comportamento reológico e na estabilidade das emulsões produzidas (Yaghi & Al-Bemani, 2002). Dentre os diversos parâmetros que podem influenciar na estabilidade das emulsões O/A podemos destacar: (i) a fração de óleo e de água, (ii) a concentração de surfactante, (iii) o tipo de óleo, (iv) a composição química do óleo cru, (v) a salinidade da fase aquosa, (vi) o pH da emulsão e (vii) a temperatura (Hasan, Ghannam & Esmail, 2010; Meriem-Benziane et al., 2012).

Kalra et al. (2012) concluíram que à medida que há um aumento na concentração de surfactante nas emulsões O/A, a

estabilidade destas também aumenta. Da mesma forma, Ashrafizadeh et al. (2012) e Martínez-Palou et al. (2015) observaram que com a adição de uma maior concentração de surfactantes, é possível perceber um aumento significativo na estabilidade das emulsões.

O estudo realizado por Abdurahman et al. (2012) mostrou que o aumento da concentração de surfactante resulta em um ligeiro aumento da viscosidade da emulsão, contudo a estabilidade aumenta significativamente. Além disso, os autores observaram que o aumento da concentração de surfactante produz uma barreira mais estável entre as duas fases (água e óleo) e fornece uma melhor distribuição de gotas dispersas na fase contínua.

A análise de distribuição de tamanhos de gotas é um dos parâmetros fundamentais que influenciam a estabilidade de uma emulsão. No estudo realizado por Shmueli, Unander e Schümann (2018), foi constatado que emulsões produzidas com altos teores de surfactante apresentam gotículas de óleo muito menores que as emulsões sintetizadas sem surfactante. Além disso, foi observado que o aumento da concentração de surfactante reduziu significativamente a tensão interfacial e, conseqüente, aumentou a estabilidade das gotículas dispersas. Na mesma linha, Cerón-Camacho et al. (2012) também notaram a diminuição do tamanho das gotas e a redução da tensão interfacial entre as fases óleo/água em função da utilização de biossurfactantes.

De acordo com os trabalhos analisados, a viscosidade apresenta um comportamento que depende da concentração de óleo presente na emulsão. Kalra et al. (2012) observaram que à medida que surfactante é adicionado ao óleo cru, a viscosidade da emulsão resultante aumenta com o teor de água até o ponto de inversão de fase, e reduz em concentrações maiores de água. Ou seja, em algum momento, a fase óleo-contínua se converte em fase água-contínua, resultando em emulsões óleo-água (O/A). Este processo de inversão de emulsão A/O para O/A provoca uma queda acentuada na viscosidade da emulsão. No entanto, é importante ressaltar que é desejável produzir emulsões O/A com a menor concentração de água possível. Em geral, para que a rota seja atrativa, o teor de óleo na emulsão deve ficar em torno de 70%, de modo a simplificar os processos de separação da água e do óleo, tão logo a emulsão chegue ao seu local de destino (Xu et al., 2016). Por isso, é conveniente identificar a concentração de água em que ocorre a inversão de fase, pois ela pode variar de acordo com o tipo de óleo e o tipo e a concentração de surfactante (Liyana-Nadirah, Abdurahman, & Rizauddin, 2014).

Além da concentração de surfactante, a salinidade e o pH da solução aquosa também são parâmetros que devem ser analisados, pois podem provocar diferentes efeitos na estabilidade as emulsões. Yu, Stubbs e Lau. (2020) concluíram que em um ambiente com baixo pH (ácido) e de alta salinidade, as partículas de argila são mais propensas a adsorver na interface óleo/água para formar emulsões O/A com gotas de tamanho menor e mais estáveis. Já Abdurahman et al. (2012) observaram que o aumento do teor de óleo, da concentração de sal e do pH da fase aquosa da emulsão resulta no aumento da estabilidade da emulsão.

4.5 Queda de Pressão

Uma das dificuldades encontradas durante o transporte de óleo pesado em tubulações são as altas quedas de pressão, que para serem superadas necessitam de uma alta potência/energia de bombeamento (Santos et al., 2014). Gudala, Naiya e Govindarajan (2020) mostraram que a utilização de aditivos biodegradáveis pode melhorar as propriedades de fluxo do óleo pesado, por meio da redução da queda de pressão. Segundo os autores, os aditivos tendem a modificar parcialmente a superfície da parede do tubo, o que produz uma melhora no deslizamento dos fluidos na parede e no controle da geração de fluxo turbulento. Hoshiyargar e Ashrafizadeh (2013) concluíram que o método de emulsificação representa a menor perda de pressão entre os meios de transporte apresentados na literatura. As emulsões preparadas nas condições mencionadas no estudo apresentaram uma menor queda de pressão no fluxo quando o método de emulsificação do óleo pesado em água foi aplicado. Isso pode ser devido a formação de uma camada lubrificante ao redor da parede do tubo, resultante da migração das gotas

dispersas para longe da parede da tubulação, devido às condições hidrodinâmicas. Esse resultado se torna interessante para o transporte de petróleo bruto pesado e extrapesado em escalas industriais.

5. Conclusão

A partir dos resultados obtidos, foi possível observar que os surfactantes são apontados como os agentes emulsificantes mais utilizados na estabilização de emulsões O/A aplicadas ao transporte de óleos pesados. Em segundo lugar, encontram-se as partículas sólidas. Com relação aos surfactantes, fica claro que àqueles com características não iônicas e hidrofílicas apresentam maior capacidade de estabilizar emulsões O/A. Já os surfactantes não iônicos hidrofóbicos, devido maior interação com a fase óleo do que com a água, tendem a enfraquecer o filme interfacial e, conseqüentemente, aumentar a possibilidade de desestabilização das emulsões. Do mesmo modo, emulsões estabilizadas com partículas sólidas hidrofílicas apresentam uma rede de gotículas de óleo mais compactada e conectadas umas com as outras, do que àquelas estabilizadas com partículas hidrofóbicas. Isto se deve à adsorção das partículas hidrofílicas na interface líquido/líquido, enquanto as hidrofóbicas se encontram dispersas no interior das gotículas de óleo.

Apesar da quantidade de estudos analisados, a elucidação do mecanismo de atuação destes agentes na estabilidade da emulsão de óleos pesados ainda é passível de estudo. Isto se dá por conta da composição química complexa do óleo cru pesado. Além disso, a estabilidade da emulsão O/A depende de outros fatores além da composição, tais como: temperatura, fração de óleo e de água, salinidade, acidez do óleo (pH). Tais variáveis contribuem para aumentar a dificuldade de elucidação do mecanismo de estabilização deste tipo de emulsão.

Contudo, é nítido que a presença de surfactantes e de partículas sólidas causa um impacto significativo no comportamento reológico e na estabilidade de emulsões de óleo pesado. A partir dos estudos selecionados, constatou-se que o *modus operandi* dos surfactantes e das partículas sólidas na estabilização das emulsões O/A é semelhante. De modo geral, estes agentes tendem a se adsorver na interface água-óleo, formando filmes interfaciais rígidos/ flexíveis, que por impedimento estérico, evitam que as gotas de óleo dispersas na água coalesçam e a emulsão O/A se desestabilize. Tal mecanismo é confirmado pela redução significativa da tensão interfacial entre óleo-água destas dispersões coloidais. Além de promover a estabilidade, a presença de surfactantes e partículas sólidas produz um sistema O/A final menos viscoso, o que torna o processo de emulsificação extremamente atraente quando se trata de transporte de óleos pesados. Com essa redução de viscosidade há uma maior facilidade de bombeamento, além de uma redução de contato acentuada entre o óleo e a tubulação, levando a uma menor erosão e precipitação nos tubos.

Através da análise bibliométrica, é possível concluir que o tema em questão é objeto de interesse de vários países, dentre os quais podemos destacar: a Índia, a Noruega, o México, a China, os Estados Unidos e o Irã. O motivo apontado para o proeminente interesse na área é o declínio das reservas de petróleos convencionais (óleos leves e médios). Logo, o aumento no número trabalhos científico voltado para desenvolvimento de tecnologias capazes de reduzir os custos de produção e de transporte de óleos pesados e extrapesados é compreensível. Isto mostra que o assunto escolhido é de fato promissor, e que se prevê um crescimento na quantidade de publicações ao longo dos anos.

Como propostas para trabalhos futuros, sugere-se avaliar melhor a forma de utilizar o critério de refinamento “fator de impacto dos periódicos”. Neste estudo, a aplicação deste critério para cada banco de dados utilizados nas buscas se revela um ponto crítico. A seleção de apenas quatro periódicos com maior fator de impacto resulta no retorno de poucos artigos científicos relacionados à área. Em geral, observa-se que, reiteradamente, grande parte dos trabalhos obtidos após a aplicação deste refinamento não corresponde com o tema do trabalho em questão. Por conta deste fato, recomenda-se alterar a quantidade de periódicos selecionados por banco de dados e/ou a selecionar uma quantidade maior de palavras-chaves, para que assim uma gama maior de artigos científicos relacionados com o tema possa ser obtida a partir da análise bibliométrica.

Além disso, sugere-se também incorporar palavras-chaves que possibilite a obtenção de artigos que avaliem o uso de surfactantes e partículas sólidas em projetos de campo.

Agradecimentos

Aos colegas do Grupo de Emulsão da UFES pelas contribuições dadas ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Federal do Espírito Santo por disponibilizar o acesso gratuito aos bancos de dados utilizados neste estudo.

Referências

- Abdurahman, N., Rosli, Y., Azhari, N., & Hayder, B. (2012). Pipeline transportation of viscous crudes as concentrated oil-in-water emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 90–91, 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.04.025>.
- Ahmed, N. S., Nassar, A. M., Zaki, N. N., & Ghariieb, H. K. (1999). Formation of fluid heavy oil-in-water emulsions for pipeline transportation. *Fuel*, 78(5), 593–600. [https://doi.org/10.1016/s0016-2361\(98\)00157-4](https://doi.org/10.1016/s0016-2361(98)00157-4).
- Al-Hashmi, A. R., Al-Wahaibi, T. K., Al-Wahaibi, Y. M., Mjalli, F., & Al-Omairi, R. (2016). Transportation of heavy oils using polymer-stabilized oil-in-water emulsions. *Journal of Petroleum Exploration and Production Technology*, 7(3), 881–890. <https://doi.org/10.1007/s13202-016-0298-7>.
- Ashrafizadeh, S., Motaee, E., & Hoshyargar, V. (2012). Emulsification of heavy crude oil in water by natural surfactants. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 86–87, 137–143. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2012.03.026>.
- Azodi, M., & Nazar, A. R. S. (2013). Experimental design approach to investigate the effects of operating factors on the surface tension, viscosity, and stability of heavy crude oil-in-water emulsions. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34(2), 273–282. <https://doi.org/10.1080/01932691.2011.646611>.
- Baek, K. H., Argüelles-Vivas, F. J., Okuno, R., Sheng, K., Sharma, H., & Weerasooriya, U. P. (2018). Emulsification of Athabasca bitumen by organic alkali: Emulsion phase behavior and viscosity for bitumen/brine/triethylenetetramine. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 168, 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.063>.
- Batıgöç, Ç., Akbaş, H., & Boz, M. (2011). Thermodynamics of non-ionic surfactant Triton X-100-cationic surfactants mixtures at the cloud point. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 43(12), 1800–1803. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2011.06.005>.
- Cerón-Camacho, R., Martínez-Palou, R., Chávez-Gómez, B., Cuéllar, F., Bernal-Huicochea, C., Clavel, J. D. L. C., & Aburto, J. (2013). Synergistic effect of alkyl-O-glucoside and -cellobioside biosurfactants as effective emulsifiers of crude oil in water. A proposal for the transport of heavy crude oil by pipeline. *Fuel*, 110, 310–317. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.11.023>.
- Ding, B., & Dong, M. (2019). Optimization of plugging high mobility zones in oil sands by injection of oil-in-water emulsion: Experimental and modeling study. *Fuel*, 257, 116024. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116024>.
- Estrela, C. (2018). Metodologia Científica: Ciência, Ensino, Pesquisa. Editora Artes Médicas.
- Fonseca, M. B., Lyrio Pereira, M., Justiniano, M. R., & Santana, R. C. (2016). Geração de emulsões de petróleo A/O e O/A sem a adição de surfactante. *Latin American Journal of Energy Research*, 3(1), 10–16. <https://doi.org/10.21712/lajer.2016.v3.n1.p10-16>.
- Gao, Y., Wu, B., Gao, J., Wang, L., Zhao, W., & Gui, Z. (2013). The formation of waxy crude oil-in-water emulsions for the reduction of pour point and viscosity. *Petroleum Science and Technology*, 31(23), 2443–2450. <https://doi.org/10.1080/10916466.2011.619242>.
- Gavrielatos, I., Dabirian, R., Mohan, R., & Shoham, O. (2019). Comparison of nanoparticle and surfactant oil/water-emulsion separation kinetics. *SPE Journal*, 24(05), 2182–2194. <https://doi.org/10.2118/190114-pa>.
- Gerez, J. M., & Pick, A. R. (1996). Heavy oil transportation by pipeline. *Volume 2: Design, Construction, and Operation Innovations; Compression and Pump Technology; SCADA, Automation, and Measurement; System Simulation; Geotechnical and Environmental*, 2, 699–710. <https://doi.org/10.1115/ipc1996-1875>.
- Ghannam, M. T., Hasan, S. W., Abu-Jdayil, B., & Esmail, N. (2012). Rheological properties of heavy & light crude oil mixtures for improving flowability. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 81, 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2011.12.024>.
- Gudala, M., Naiya, T. K., & Govindarajan, S. K. (2020). Remediation of heavy oil transportation problems via pipelines using biodegradable additives: an experimental and artificial intelligence approach. *SPE Journal*, 26(02), 1050–1071. <https://doi.org/10.2118/203824-pa>.
- Guo, K., Li, H., & Yu, Z. (2016). In-situ heavy and extra-heavy oil recovery: A review. *Fuel*, 185, 886–902. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.047>.
- Hasan, S. W., Ghannam, M. T., & Esmail, N. (2010). Heavy crude oil viscosity reduction and rheology for pipeline transportation. *Fuel*, 89(5), 1095–1100. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.12.021>.
- Hoshyargar, V., & Ashrafizadeh, S. N. (2013). Optimization of Flow Parameters of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions through Pipelines. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(4), 1600–1611. <https://doi.org/10.1021/ie302993m>.

- IEA- International Energy Agency. (2008). World Energy Outlook 2008 – Analysis - IEA. Disponível em: <https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2008> [Acessado em 9 fevereiro 2021].
- Jin, F. Y., Wang, S., Pu, W. F., Yuan, C. D., Wang, L., Li, K. X., & Gong, C. (2016). Emulsified oil foam for improving the flowability of heavy oil in wellbore under high salinity environments. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 39, 153–161. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.05.018>.
- Kalra, A., Venkatraman, A., Raney, K. H., & Dindoruk, B. (2012). Prediction and experimental measurements of water-in-oil emulsion viscosities during alkaline/surfactant injections. *Oil and Gas Facilities*, 1(03), 34–43. <https://doi.org/10.2118/143992-pa>.
- Kralova, I., Sjöblom, J., Øye, G., Simon, S., Grimes, B. A., & Paso, K. (2011). Heavy crude oils/particle stabilized emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 169(2), 106–127. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2011.09.001>.
- Kumar, S., & Mahto, V. (2017). Emulsification of Indian heavy crude oil using a novel surfactant for pipeline transportation. *Petroleum Science*, 14(2), 372–382. <https://doi.org/10.1007/s12182-017-0153-6>.
- Langevin, D., Poteau, S., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2004). Crude oil emulsion properties and their application to heavy oil transportation. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 511–521. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004036>.
- Lim, J., Wong, S., Law, M., Samyudia, Y., & Dol, S. (2015). A review on the effects of emulsions on flow behaviours and common factors affecting the stability of emulsions. *Journal of Applied Sciences*, 15(2), 167–172. <https://doi.org/10.3923/jas.2015.167.172>.
- Liyana, M., Nour, A.H., Rizaiddin, D., & Jolius, G. (2014). Stabilization and characterization of heavy crude oil-in-water (o/w) emulsions. *International Journal of Research in Engineering and Technology*, 03, 489-496. <https://doi.org/10.15623/IJRET.2014.0302085>.
- Liyana-Nadirah, M.S., Abdurahman, H. N., & Rizaiddin, D. (2014). Rheological study of petroleum fluid and oil-in-water emulsion. *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology*, 3(1), 129-134. <http://www.ijesrt.com>.
- Malkin, A., Zadymova, N., Skvortsova, Z., Traskine, V., & Kulichikhin, V. (2016). Formation of concentrated emulsions in heavy oil. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 504, 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.05.094>.
- Martínez-Palou, R., Reyes, J., Cérón-Camacho, R., Ramírez-de-Santiago, M., Villanueva, D., Vallejo, A. A., & Aburto, J. (2015). Study of the formation and breaking of extra-heavy-crude-oil-in-water emulsions—A proposed strategy for transporting extra heavy crude oils. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 98, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2015.09.014>.
- Meriem-Benziane, M., Abdul-Wahab, S. A., Benaicha, M., & Belhadri, M. (2012). Investigating the rheological properties of light crude oil and the characteristics of its emulsions in order to improve pipeline flow. *Fuel*, 95, 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.10.007>.
- Mironova, M. V., & Ilyin, S. O. (2018). Effect of silica and clay minerals on rheology of heavy crude oil emulsions. *Fuel*, 232, 290–298. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.05.164>.
- Meyer, R. F., & Attanasi, E. (2003). Heavy Oil and Natural Bitumen: strategic petroleum resources. *Fact Sheet*. Published. <https://doi.org/10.3133/fs07003>.
- Nguyen, D., & Balsamo, V. (2013). Emulsification of heavy oil in aqueous solutions of poly(vinyl alcohol): a method for reducing apparent viscosity of production fluids. *Energy & Fuels*, 27(4), 1736–1747. <https://doi.org/10.1021/ef3014986>.
- Perazzo, A., Preziosi, V., & Guido, S. (2015). Phase inversion emulsification: Current understanding and applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 222, 581–599. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.01.001>.
- Omer, A., & Pal, R. (2010). Pipeline flow behavior of water-in-oil emulsions with and without a polymeric additive in the aqueous phase. *Chemical Engineering & Technology*, 33(6), 983–992. <https://doi.org/10.1002/ceat.200900297>.
- Rodrigues, M. A. F. (2012). *Análise de viabilidade de injeção de fluidos alternativos ao vapor em reservatórios de óleo pesado*. [Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte]. <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/13019>.
- Sakai, T. (2008). Surfactant-free emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 13(4), 228–235. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2007.11.013>.
- Saniere, A., Hénaut, I., & Argillier, J. F. (2004). Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge. *Oil & Gas Science and Technology*, 59(5), 455–466. <https://doi.org/10.2516/ogst:2004031>.
- Santos, R. G., Loh, W., Bannwart, A. C., & Trevisan, O. V. (2014). An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(3), 571–590. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20140313s00001853>.
- Shah, A., Fishwick, R., Wood, J., Leeke, G., Rigby, S., & Greaves, M. (2010). A review of novel techniques for heavy oil and bitumen extraction and upgrading. *Energy & Environmental Science*, 3(6), 700. <https://doi.org/10.1039/b918960b>.
- Sharma, R., Deka, B., Mandal, A., & Mahto, V. (2018). Study the influence of sodium dodecyl sulfate on emulsification of heavy and waxy crude oils to improve their flow ability in low temperature conditions. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 14(1), e2279. <https://doi.org/10.1002/apj.2279>.
- Shmueli, A., Unander, T. E., & Schumann, H. (2018). Oil/water pipe-flow dispersions: from traditional flow loops to real industrial-transport conditions. *SPE Production & Operations*, 34(01), 260–269. <https://doi.org/10.2118/193998-pa>.
- Sun, N., Jiang, H., Wang, X., & Jin, K. (2017). Research on factors affecting heavy oil-in-water emulsion rheology and pressure drop. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 39(3), 411–422. <https://doi.org/10.1080/01932691.2017.1324795>.
- Sun, N., Jing, J., Jiang, H., An, Y., Wu, C., Zheng, S., & Qi, H. (2016). Effects of surfactants and alkalis on the stability of heavy-oil-in-water emulsions. *SPE Journal*, 22(01), 120–129. <https://doi.org/10.2118/181742-pa>.

- Strassner, J. (1968). Effect of pH on interfacial films and stability of crude oil-water emulsions. *Journal of Petroleum Technology*, 20(03), 303–312. <https://doi.org/10.2118/1939-pa>.
- Taylor, S. E. (2011). Thermal destabilisation of bitumen-in-water emulsions – A spinning drop tensiometry study. *Fuel*, 90(10), 3028–3039. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.05.028>.
- Tian, S., Gao, W., Liu, Y., & Kang, W. (2019). Study on the stability of heavy crude oil-in-water emulsions stabilized by two different hydrophobic amphiphilic polymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 572, 299–306. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.017>.
- Umar, A. A., Saaid, I. B. M., Sulaimon, A. A., & Pilus, R. B. M. (2018). A review of petroleum emulsions and recent progress on water-in-crude oil emulsions stabilized by natural surfactants and solids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 165, 673–690. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.03.014>.
- Xu, P., Wang, Z., Xu, Z., Hao, J., & Sun, D. (2016). Highly effective emulsification/demulsification with a CO₂-switchable superamphiphile. *Journal of Colloid and Interface Science*, 480, 198–204. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.07.023>.
- Yaghi, B. M., & Al-Bemani, A. (2002). Heavy crude oil viscosity reduction for pipeline transportation. *Energy Sources*, 24(2), 93–102. <https://doi.org/10.1080/00908310252774417>.
- Yu, L., Li, S., Stubbs, L. P., & Lau, H. C. (2020). Effects of salinity and ph on the stability of clay-stabilized oil-in-water pickering emulsions. *SPE Journal*, 1–20. <https://doi.org/10.2118/203825-pa>.
- Zadymova, N. M., Skvortsova, Z. N., Traskine, V. Y., Kulikov-Kostyushko, F. A., Kulichikhin, V. G., & Malkin, A. Y. (2017). Rheological properties of heavy oil emulsions with different morphologies. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 149, 522–530. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2016.10.063>.
- Zaki, N. N. (1997). Surfactant stabilized crude oil-in-water emulsions for pipeline transportation of viscous crude oils. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 125(1), 19–25. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(96\)03768-5](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(96)03768-5).
- Zanotti, M. A. G., & Santos, R. G. (2019). Thixotropic behavior of oil-in-water emulsions stabilized with ethoxylated amines at low shear rates. *Chemical Engineering & Technology*, 42(2), 432–443. <https://doi.org/10.1002/ceat.201800300>.
- Zolfaghari, R., Fakhru'l-Razi, A., Abdullah, L. C., Elnashaie, S. S., & Pendashteh, A. (2016). Demulsification techniques of water-in-oil and oil-in-water emulsions in petroleum industry. *Separation and Purification Technology*, 170, 377–407. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.06.026>.