



Influência do sulfato de bário na reologia de emulsões de petróleo *Influence of barium sulfate on the rheology of petroleum emulsions*

Gustavo Broetto Nunes^{1,*}, Ana Paula Meneguelo²

¹ Aluno de Graduação, Universidade Federal do Espírito Santo – Ufes, campus São Mateus, ES, Brasil

² Professor do Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade Federal do Espírito Santo – Ufes, campus São Mateus, ES, Brasil

*Autor para correspondência, E-mail: broetto12@gmail.com

Resumo: As emulsões de petróleo, comumente formadas durante o processo de produção, representam um desafio significativo para a indústria de óleo e gás, devido à sua influência no escoamento e na separação das fases. Este trabalho teve como objetivo investigar experimentalmente o comportamento reológico de emulsões de petróleo do tipo água em óleo (A/O), preparadas com água destilada e solução contendo sulfato de bário (BaSO_4). As amostras foram analisadas em temperaturas de 15 °C e 30 °C utilizando o modelo de Herschel–Bulkley, visando compreender a influência dos sólidos e íons presentes sobre a viscosidade e a estabilidade das emulsões. Os resultados indicaram que, na presença de sulfato de bário, houve aumento da tensão de escoamento e do índice de consistência, especialmente a 15 °C, sugerindo maior interação interfacial e formação de redes estruturadas. A elevação da temperatura reduziu esses efeitos, aproximando o comportamento do fluido ao regime Newtoniano. O teste de gota confirmou a predominância de emulsões A/O, evidenciando que o sulfato pode alterar a membrana interfacial, reforçando a estabilidade do sistema. Esses achados contribuem para o entendimento do impacto dos íons e sólidos suspensos no comportamento reológico de emulsões de petróleo, auxiliando no desenvolvimento de estratégias de mitigação e separação mais eficientes.

Palavras-chave: Emulsões de petróleo; Reologia; Sulfato de bário; Estabilidade interfacial; Comportamento de escoamento.

Abstract: Petroleum emulsions, commonly formed during production, represent a major challenge for the oil and gas industry due to their impact on flow and phase separation. This study aimed to experimentally investigate the rheological behavior of water-in-oil (W/O) petroleum emulsions prepared with distilled water and a solution containing barium sulfate (BaSO_4). Samples were analyzed at 15 °C and 30 °C using the Herschel–Bulkley model to assess the influence of solids and ions on emulsion viscosity and stability. Results showed that the presence of barium sulfate increased both yield stress and consistency index, especially at 15 °C, suggesting stronger interfacial interactions and the formation of structured networks. Temperature elevation reduced these effects, leading the fluid to approach Newtonian behavior. The drop test confirmed the predominance of W/O emulsions, indicating that sulfate may modify the interfacial membrane, reinforcing emulsion stability. These findings enhance the understanding of the impact of ions and suspended solids on the rheological behavior of petroleum emulsions and support the development of more efficient control and separation strategies.

Keywords: Petroleum emulsions; Rheology; Barium sulfate; Interfacial stability; Flow behavior.

1 Introdução

O petróleo, um dos recursos naturais mais valiosos e controversos do planeta, desempenha um papel central na economia global e na geopolítica. Sua importância é destacada não apenas pelo seu uso como fonte de energia, mas também por sua aplicação em uma ampla variedade de produtos industriais, desde plásticos até produtos químicos. Em 2022, o consumo mundial de petróleo totalizou 97,3 de barris/dia, com um crescimento de 3,1% em comparação com 2021 (Anp, 2023). A International Energy Agency (Iea, 2024) projeta que a aceleração da demanda por petróleo deverá continuar crescendo até 2029, quando se espera que a demanda comece a estabilizar. Esta previsão sublinha a necessidade contínua de inovação e eficiência na produção de petróleo para atender à crescente demanda global.

As emulsões são sistemas formados pela dispersão de pequenas gotículas de um líquido em outro imiscível, sendo comum a ocorrência de emulsões do tipo água em óleo (A/O) durante o processo de produção. Essas emulsões são formadas, naturalmente, pelo contato do petróleo com a água presente tanto nas formações geológicas como de mecanismos de recuperação. Essas emulsões são estabilizadas devido ao cisalhamento imposto pelo sistema de produção durante as etapas de bombeamento e transporte (Sullivan e Kilpatrick, 2002) e pela presença de compostos emulsificantes naturais no petróleo, dificultando sua separação.

Com o avanço da depleção dos reservatórios, observa-se um aumento gradual na fração de água produzida junto ao petróleo, resultando em um desafio adicional para o processamento e tratamento desses fluidos (Silva, 2013). Além disso, diversidade das características entre as águas de formação e de produção contribuem para o aumento ou diminuição da instabilidade das emulsões, uma vez que, diferentes íons estão presentes no sistema emulsionado.

A compreensão da influência dos íons presentes na água de formação e de produção sobre o comportamento reológico das emulsões de petróleo é essencial para o desenvolvimento de estratégias mais eficientes de separação e tratamento desses sistemas. Íons como cálcio (Ca^{2+}), magnésio (Mg^{2+}), sódio (Na^+), cloreto (Cl^-) e sulfato (SO_4^{2-}) podem afetar diretamente a estabilidade e a viscosidade das emulsões, modificando as propriedades interfaciais e a estrutura dos filmes entre as fases dispersa e contínua (Langevin, 2018; Zhao *et al.*, 2020). Essas interações iônicas podem promover tanto o fortalecimento quanto a ruptura da camada interfacial, dependendo da sua natureza e concentração, impactando significativamente o comportamento de escoamento do fluido. Portanto, investigar o papel desses íons é fundamental para otimizar processos de separação, minimizar custos operacionais e reduzir problemas de incrustação e entupimento nas etapas de produção e transporte de petróleo.

Neste trabalho, a formação de emulsões de petróleo foi estudada experimentalmente utilizando água destilada e solução com sulfato de bário (BaSO_4), com o objetivo de compreender como esses componentes influenciam o comportamento de escoamento das emulsões. A escolha desses materiais busca reproduzir condições que simulam o ambiente de produção, uma vez que o sulfato de bário é um sal comumente associado à formação de incrustações e sólidos suspensos nos sistemas petrolíferos. A análise desses efeitos permite ampliar o entendimento sobre o processo de emulsificação e contribuir para o desenvolvimento de métodos mais eficazes de controle e separação das fases envolvidas.

2 Metodologia

2.1 Caracterização do petróleo

Uma amostra de petróleo, típica da região de exploração *onshore* designada M01, foi caracterizada no Laboratório de Unidades Experimentais de Petróleo e Gás do Programa de Pós-Graduação em Energia (PPGEN) do Centro Universitário Norte do Espírito Santo - Ufes, quanto a densidade e $^{\circ}\text{API}$.

2.2 Preparo das emulsões

Foram preparadas emulsões com diferentes frações mássicas de água destilada e solução salina sendo 10%, 20%, 30%, 40%. O procedimento de preparo consistiu em verter a massa de água ou da solução salina em um béquer contendo amostra de petróleo, ambos pesados previamente em balança analítica (marca Shimadzu – modelo: ATX224). A mistura foi homogeneizada utilizando-se um homogeneizador UltraTurrax da marca IKA modelo T-25, submetendo a mistura a uma velocidade angular de 5.000 *rpm* por 15 minutos. Após o preparo das emulsões realizou-se o teste de gota e as alíquotas foram encaminhadas para análise de reologia.

2.3 Análise reológica

Conduziu-se os testes de viscosidade dinâmica nas emulsões utilizando o Reômetro Modular Compacto, modelo MCR 72. Cada amostra de emulsão foi submetida à taxa de cisalhamento com variação de 1 a 1940 *rpm*, sendo incrementada em uma escala logarítmica, ao longo de 60 segundos nas temperaturas de análise. Foram conduzidas análises nas temperaturas de: 15°C e 30°C. A geometria de análise empregada foi a de cilindro concêntrico, apropriada para testes de líquidos viscosos e viscoelásticos.

O ajuste dos dados experimentais foi feito pelo Modelo de Herschel-Bulkley Eq(1) que demonstrou aderência aos dados em toda a faixa de taxa de deformação utilizada, quando comparado com modelo de Lei de Potência. Os coeficientes de correlação linear (R^2), que avaliam a qualidade do ajuste, apresentaram valores próximos a 1, indicando que este é o melhor modelo a ser utilizado.

$$\tau = \tau_0 + K * \gamma^n \quad (1)$$

Os resultados foram analisados e ajustados utilizando o software Origin®.

2.4 Teste de gota

Para determinar o tipo de emulsão foi realizado o teste de gota conforme descrito por Becher (2001). Este teste consiste em gotejar uma gota de emulsão em um béquer de 10 ml com água destilada. Observa-se o comportamento da gota da emulsão em contato com a água destilada. Caso a gota não se disperse, a emulsão é classificada como A/O (água em óleo); por outro lado, se a gota se dispersa na água, a emulsão é identificada como O/A (óleo em água).

3 Resultados e discussões

A análise reológica do óleo M01 consistiu no levantamento da curva de escoamento nas temperaturas de 15°C e 30°C, conforme metodologia.

Os dados experimentais foram ajustados utilizando-se o modelo Herschel-Bulkley de forma a identificar o tipo de comportamento do fluido. O ajuste demonstrou representação dos dados em toda a faixa de taxa de cisalhamento utilizada, obtendo-se coeficientes de correlação linear (R^2), que avaliam a qualidade do ajuste, com valores próximos a 1. Indicando que este é o melhor modelo a ser utilizado, como mostrado na Tabela 1.

Tabela 1. Coeficientes do modelo de ajuste para 15°C e 30°C com óleo bruto

Temperatura (°C)	R^2	τ_0 [a] (Pa)	K [b] (Pa·s ⁿ)	n [c]
15	0.99991	-0.18258	0.60195	0.85829
30	0.99996	-0.17455	0.11283	0.93663

Observa-se que os valores de τ_0 assumem valores próximos de zero ou ligeiramente negativos. Embora matematicamente o ajuste indique valores negativos, fisicamente a tensão de escoamento não pode ser inferior a zero; portanto, interpreta-se que nessas condições $\tau_0 \approx 0$, evidenciando a ausência de tensão de escoamento significativa.

O índice de comportamento (n) mostra clara tendência com o aumento da temperatura: em baixas temperaturas ($n < 1$), o fluido se comporta como pseudoplástico, enquanto em temperaturas mais elevadas ($n \approx 1$) aproxima-se de um fluido Newtoniano. Essa transição sugere que o aumento da temperatura reduz a influência de estruturas internas do óleo sobre seu escoamento, tornando-o menos sensível à taxa de cisalhamento (Kolotova *et al.*, 2018).

As emulsões sintetizadas como óleo M01 e água destilada apresentam o comportamento reológico que pode ser observado na Figura 1.

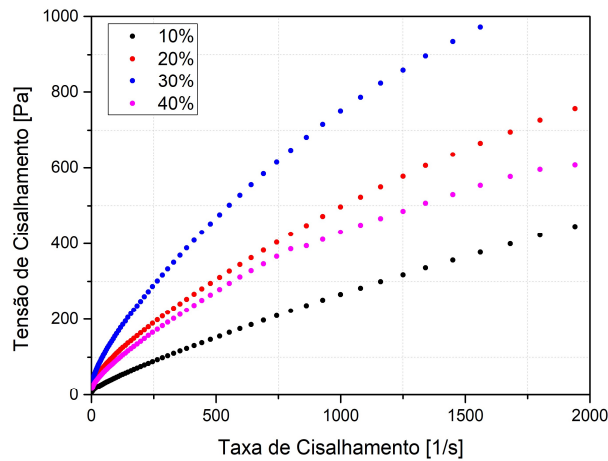


Figura 1. Comportamento reológico de emulsões de petróleo sintetizadas com água destilada e analisadas na temperatura de 15°C com diferentes frações de fase interna.

Tabela 2. Coeficientes do modelo de ajuste para emulsões com água destilada a 15 °C

BSW (%)	R ²	τ_0 [a] (Pa)	K[b] (Pa·s ⁿ)	n[c]
10	0.99989	7.6502	0.9040	0.8176
20	0.99968	19.737	3.3942	0.7136
30	0.99901	15.7126	6.97215	0.6701
40	0.99795	6.65555	4.52414	0.65292

Os resultados obtidos a 15 °C mostram que o modelo de Herschel–Bulkley apresentou excelente qualidade de ajuste para emulsões com BSW de 10% a 40%, com coeficientes de determinação superiores a 0,997. Nessa faixa, os valores de tensão de escoamento (τ_0) foram baixos, variando entre 7,6 e 19,7 Pa, o que indica reduzida resistência inicial ao escoamento em comparação com as emulsões a 10 °C. O índice de consistência (K) apresentou crescimento progressivo com o aumento da fração de água até 30%, refletindo o aumento da viscosidade aparente do sistema. Em todas essas condições, os valores de $n < 1$ caracterizaram comportamento pseudoplástico, em conformidade com o descrito na literatura para emulsões de petróleo.

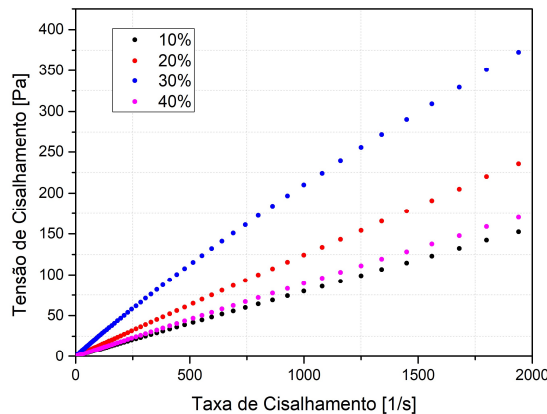


Figura 2. Comportamento reológico de emulsões de petróleo sintetizadas com água destilada e analisadas na temperatura de 30°C com diferentes frações de fase interna.

Tabela 3. Coeficientes do modelo de ajuste para emulsões com água destilada a 30 °C

BSW (%)	R ²	τ_0 [a] (Pa)	K[b] (Pa·s ⁿ)	n[c]
10	0.99999	0.03769	0.09382	0.97643
20	0.99999	-0.1274	0.15200	0.97065
30	0.99988	-0.9928	0.44333	0.89123
40	0.99999	-0.3023	0.10891	0.97173

A Figura 2 apresenta o comportamento reológico das emulsões a 30 °C, enquanto os coeficientes obtidos estão listados na Tabela 3. Em temperatura de 30 °C, as emulsões apresentaram queda acentuada nos valores de τ_0 e K, indicando redução da viscosidade e da resistência inicial ao escoamento. Essa variação

é consequência do enfraquecimento das forças interfaciais e da diminuição da viscosidade da fase contínua, tornando o fluido newtoniano. Essa tendência foi também observada por Soto-Castruita *et al.* (2015), que verificaram que o aquecimento de emulsões de óleos pesados reduz o grau de não-Newtonianidade e promove a desagregação de estruturas internas. Assim, o aumento da temperatura atua como um fator de desestabilização da microestrutura da emulsão, favorecendo o escoamento.

As emulsões sintetizadas com a solução de sulfato de bário tiveram comportamentos diferentes, representadas nas figuras 4 e 5. E pelas próximas tabelas.

Tabela 4. Coeficientes do modelo de ajuste para emulsões com solução de sulfato de bário a 15 °C

BSW (%)	R ²	τ_0 [a] (Pa)	K[b] (Pa·s ⁿ)	n[c]
10	0.99976	29.03124	3.38642	0.69782
20	0.9994	15.62561	4.22578	0.68199
30	0.99193	-55.90904	14.19162	0.50381
40	0.98639	16.55928	10.97751	0.46016

A presença de sulfato de bário alterou substancialmente o comportamento reológico das emulsões, conforme os valores da Tabela 4. Em baixas temperaturas, observou-se o aumento expressivo de τ_0 e K, especialmente para emulsões com 10 % e 20 % de BSW, sugerindo a formação de redes estruturadas devido à interação entre as partículas sólidas e as interfaces óleo-água. Para maiores teores de água (30 % e 40 %), o comportamento instável e os ajustes anômalos podem estar associados à floculação ou sedimentação parcial das partículas. Esses resultados corroboram os achados de Sullivan e Kilpatrick. (2002) e Silva *et al.* (2013), que destacam que sólidos suspensos, como o BaSO₄, podem promover a agregação interfacial e afetar negativamente a estabilidade e a linearidade do escoamento.

Tabela 5. Coeficientes do modelo de ajuste para emulsões com solução de sulfato de bário a 30 °C

BSW (%)	R ²	τ_0 [a] (Pa)	K[b] (Pa·s ⁿ)	n[c]
10	0.99999	-0.2304	0.11361	0.98887
20	0.99999	0.094466	0.14356	0.97671
30	0.99762	9.40826	0.26198	0.87838
40	0.98894	17.54435	0.01634	1.22101

A 30 °C, as emulsões contendo sulfato de bário apresentaram comportamento reológico mais regular, com τ_0 e K reduzidos e n tendendo a 1, indicando que a influência das partículas sólidas é atenuada pelo aumento da temperatura. O aquecimento favorece a dispersão das partículas e reduz o número de pontos de interação entre as fases, promovendo uma estrutura mais homogênea e menos resistente ao cisalhamento. Esse resultado está de acordo com as observações de Husin & Hussain (2018) e Kolotova *et al.* (2018), que relataram a diminuição da viscosidade e a aproximação do comportamento Newtoniano com o aumento da temperatura em emulsões complexas de petróleo. As Figuras 4 e 5 e a Tabela 4 mostram os resultados para as emulsões contendo sulfato de bário a 15 °C e 30 °C, respectivamente.

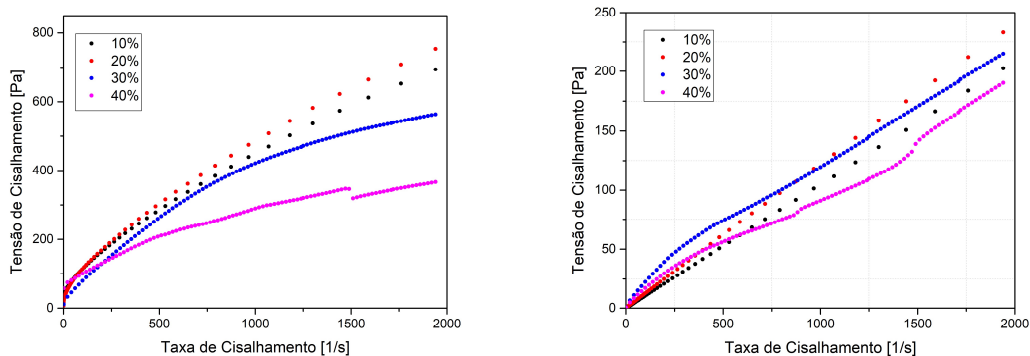


Figura 4 e 5. Comportamento reológico de emulsões de petróleo sintetizadas com solução salina e analisadas na temperatura de 15°C e 30°C com diferentes frações de fase interna.

A comparação entre as Figuras 4 e 5 evidencia que as emulsões contendo sulfato de bário apresentaram comportamento reológico mais acentuadamente não newtoniano a 15 °C, com maiores valores de tensão de escoamento e consistência, quando comparadas às emulsões a 30 °C. Essa diferença sugere que, em temperaturas mais baixas, as partículas de BaSO₄ intensificam as interações entre as fases, promovendo o

aprisionamento de gotas de água na matriz oleosa e dificultando o escoamento. Já em 30 °C, a diminuição desses parâmetros indica uma estrutura mais desagregada e menor influência das partículas sólidas, possivelmente pela redução da viscosidade da fase contínua e enfraquecimento das forças interfaciais.



Figura 6 e 7. Comportamento das emulsões sintetizadas com solução salina de 30% e 40% no teste de gota.

Os resultados do teste de gota (Figuras 6 e 7) corroboram essa tendência, uma vez que as emulsões formadas com sulfato de bário apresentaram menor dispersão da gota em água destilada, confirmando o caráter água-em-óleo (A/O). Essa maior coesão interfacial pode estar relacionada à adsorção de íons sulfato e partículas sólidas nas interfaces, o que altera a elasticidade e a rigidez da membrana interfacial, estabilizando temporariamente a emulsão (Langevin, 2018; Zhao *et al.*, 2020). Assim, infere-se que o sulfato de bário influenciou significativamente a estrutura interfacial das emulsões, modificando sua resposta reológica e o comportamento observado nos testes de estabilidade.

4 Conclusões

- a) Os resultados obtidos neste estudo evidenciam de forma clara que a presença de sulfato de bário exerce influência marcante sobre o comportamento reológico das emulsões de petróleo do tipo água em óleo (A/O). A adição desse composto promoveu alterações significativas nos parâmetros reológicos, sobretudo na tensão de escoamento (τ_0) e no índice de consistência (K), especialmente nas emulsões analisadas a 15 °C. Nessas condições, verificou-se um aumento expressivo da resistência inicial ao escoamento e uma redução do índice de comportamento (n), indicando que a presença do BaSO_4 favorece a formação de estruturas mais rígidas, o que contribui para um comportamento pseudoplástico acentuado.
- b) O aumento da temperatura para 30 °C reduziu de maneira consistente os valores de τ_0 e K, aproximando o comportamento do fluido ao regime Newtoniano. Esse resultado sugere que o aquecimento promove o enfraquecimento das forças interfaciais e a diminuição da viscosidade da fase contínua, reduzindo a capacidade das partículas sólidas de interagir com a interface óleo-água. Consequentemente, o sistema torna-se menos estruturado e mais susceptível ao escoamento, o que indica que a temperatura é um fator de grande relevância na estabilidade e na mobilidade das emulsões contendo sólidos suspensos.
- c) A análise comparativa entre as emulsões preparadas com água destilada e aquelas contendo sulfato de bário revelou que os sólidos e íons presentes na fase aquosa exercem papel determinante na estabilidade e na reologia do sistema. As emulsões com BaSO_4 apresentaram maior estabilidade interfacial, possivelmente devido à adsorção de partículas e íons sulfato na interface, o que aumenta a rigidez e a resistência da membrana interfacial. Essa característica foi confirmada pelos resultados do teste de gota, que demonstraram menor dispersão da gota em água destilada, corroborando o predomínio de emulsões A/O mais estáveis.
- d) De maneira geral, os resultados obtidos reforçam a importância de compreender a influência de partículas sólidas e sais inorgânicos na formação e estabilidade de emulsões de petróleo. Esse entendimento é essencial para otimizar processos de produção, transporte e separação de petróleo, minimizando custos operacionais e problemas associados à deposição de sólidos e incrustações. Além disso, o comportamento identificado neste estudo contribui para o desenvolvimento de modelos preditivos mais precisos para o controle reológico de emulsões complexas.

Referências

- Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP (2023) ‘Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2023’. [online]. <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico/anuario-estatistico-2023>
- Becher, P (2001) *Emulsion Theory and Practice*. 3rd ed. New York: Oxford University Press.
- Husin, H and Hussain, SA (2018) ‘Rheological behavior of crude oil emulsions’. In: *Crude Oil Emulsions – Composition, Stability and Characterization*. IntechOpen.
- International Energy Agency – IEA (2024) ‘Oil 2024: Analysis and Forecast to 2029’. [online]. <https://www.iea.org/reports/oil-2024>
- Kolotova, DS, Lukyanov, DA, Solovyov, PA and Uvarov, AV (2018) ‘Temperature influence on rheological parameters of oil emulsions’. *Fuel*, [e-journal], v. 234, p. 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.06.049>
- Langevin, D (2018) ‘Aqueous foams and emulsions: Structure and stability’. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, [e-journal], v. 33, p. 11–23. <https://doi.org/10.1016/j.crme.2016.10.009>
- Silva, RP (2013) ‘Estudo da influência da salinidade e da temperatura na estabilidade de emulsões de petróleo’. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.
- Soto-Castruita, JA, García-Benavides, L, García, A et al. (2015) ‘Effect of temperature and composition on heavy oil emulsion rheology’. *Energy & Fuels*, [e-journal], v. 29, n. 12, p. 7913–7923.
- Sullivan, P and Kilpatrick, PK (2002) ‘The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability’. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, [e-journal], v. 41, n. 14, p. 3389–3404. <https://doi.org/10.1021/ie010927n>
- Zhao, B, Wu, J, Li, Y et al. (2020) ‘Effect of inorganic ions on the interfacial properties and stability of water-in-oil emulsions in crude oil systems’. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, [e-journal], v. 602, p. 125087. <https://doi.org/10.1155/2020/8897576>