

UNIVERSIDADE TIRADENTES
DIRETORIA DE PESQUISA E EXTENSÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS
MESTRADO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS

**ESTRATÉGIAS DE APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS EM
UNIDADES MULTIMODO E MONOMODO PARA QUEBRA
DE EMULSÕES DE PETRÓLEO**

Autor: Denisson Santos

Orientadores: Prof. Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.

Profa. Montserrat Fortuny, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

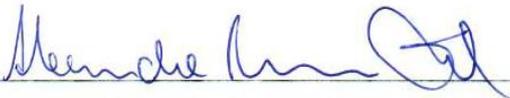
FEVEREIRO DE 2013

ESTRATÉGIAS DE APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS EM UNIDADES MULTIMODO E
MONOMODO PARA QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO.

Denisson Santos

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS.

Aprovada por:



Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.



Montserrat Fortuny, D.Sc.



Cláudio Dariva, D.Sc.



Fabrício Machado Silva, D.Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2013

S237e

Santos, Denisson

Estratégias de aplicação de micro-ondas em unidades multimodo e monomodo para quebra de emulsões de petróleo. / Denisson Santos; orientadores: Alexandre Ferreira Santos, Montserrat Fortuny Heredia. – Aracaju, 2013.

77 p. : il. ;

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processo). –
Universidade Tiradentes, 2013.

1. Petróleo. 2. Emulsão. 3. Desestabilização. 4. Micro-ondas.
5. Monomodo. 6. Multimodo. I. Santos, Alexandre Ferreira (orient) II.
Heredia, Montserrat Fortuny (orient.). III. Universidade
Tiradentes. IV. Título.

CDU: 665.61:54

*“Buscai primeiro o Reino de Deus e a Sua Justiça
e tudo mais vos será acrescentado.”*

(YEHOSHUA apud MATITYAHUH 6: 33, ~ 2013 A. P.)

*“... os homens haverão de dar conta de toda palavra inútil
que tiverem falado. Pois por suas palavras serão
absolvidos, e por suas palavras serão condenados.”*

(YEHOSHUA apud MATITYAHUH 12: 36-37, ~ 2013 A. P.)

DEDICATÓRIA

*Aos meus amados pais, José Salustiano e Gilvanete Alves.
Aos meus irmãos, J. Júnior, Albênio e Deiverson.
Ao povo forte do meu sertão.*

AGRADECIMENTOS

Ao término da jornada chegada é a hora de lembrar cada passo e agradecer àqueles que deram a mão e me ajudaram a caminhar nesse penoso e prazeroso caminho. Assim, deixo registrado literalmente meu sentimento de gratidão...

A Deus, Mestre dos Mestres, por ter me ouvido ainda aos 14 anos, quando despreziosamente e talvez em tons de brincadeira falava em um dia cursar mestrado e doutorado, por ter criado todas as oportunidades para tal e me apresentá-las nos momentos mais oportunos, guiando-me para as melhores escolhas. Meu dever e salvação é dar-Lhes graças sempre e em todo lugar.

Aos meus amados pais, José Salustiano e Gilvanete Alves, por terem me ensinado o valor da Educação através da educação. Todo o esforço contido neste trabalho é em retribuição ao vosso esforço para que eu até aqui chegasse.

Aos meus irmãos, José Júnior, Albênio e Deiverson, e às minhas cunhadas, Geórgia Firmo e Geovana Caldeira, pelo estímulo e por estarem sempre dispostos a ajudar em qualquer momento. Assim como às sobrinhas Vitória, Lara, Lorena e Letícia por serem meu estímulo.

A minha bisavó Luisinha Oliveira – falecida passado exatamente um mês da defesa desta dissertação – pelas longas e divertidas conversas nas tardes Glorienses, por ter me transmitido a história da família e ensinado na prática o valor da humildade. Exemplo a ser seguido por todos os seus descendentes, a Senhora teve grande contribuição na concretização deste sonho.

A toda minha família, em especial aos tios Manoel, Ana Célia e Sivaldo pelo apoio e torcida de sempre.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Alexandre Ferreira e Prof. Dra. Montserrat Fortuny. Vosso aporte no desenvolvimento deste trabalho é inestimável. Agradeço pela compreensão, conhecimento transferido e sabedoria imensurável. Vosso amor e dedicação à Ciência me fazem lembrar outro casal, Pierre e Marie Curie. Além de espelho e inspiração, vos considero padrinhos no mundo da pesquisa científica.

Aos Profs. Drs. Cláudio Dariva e Elton Franceschi, pelos diversos conselhos que ajudaram a enriquecer este trabalho.

A Aiála Carvalho, por ter mostrado o caminho quando ainda na Graduação tentava ser aluno de Iniciação Científica. A você minha eterna gratidão.

Aos colegas do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes pela contribuição cabida a cada um. Em especial a Fabiane Serpa, Roberto Macedo, Marcos Aurélio e Lucas Tenório, vocês estarão sempre na minha memória.

Aos tantos amigos e colegas do NUESC pela ajuda e bons momentos vividos em laboratório e fora deste. A Wilson e Milena Linhares pelo auxílio no desenvolvimento experimental. Especialmente a Elisângela Batista, pela contribuição no meu crescimento profissional quando ainda me encontrava na Iniciação Científica.

A Eloá Loureiro, Robson Moura e Francisco Façanha, alunos de Iniciação Científica, pela tamanha contribuição em todo este trabalho. Assim como a Aarón Sanz, que mais recentemente juntou-se a nós. Agradeço a vocês pela convivência e, principalmente, pela amizade. Tornaram-se amigos que eu levarei para toda a vida.

Aos mestres do Centro de Excelência Manoel Messias Feitosa, ao transmitirem o vosso conhecimento injetaram em mim ânimo para ser firme nesse caminho. Professores Wandson, Denival Araújo, Jorge Henrique, Maria do Carmo, Matheus e Werner Costa, Lílian Santos, Adriana Santana, Eleomar Marques, Luciano Oliveira, Joniele, Patrícia e Cornelito.

Aos irmãos que a vida me concedeu, Douglas Lamoniê, Darlan Amorim, Saulo Barreto, Carlos Gabriel, Pedro Marques, Léo Araújo, Hugo Furtado, Epifânio Neto, Dawid Carllyson, Caique Carvalho e Isaac Augusto. Agradeço a vocês pelo companheirismo.

Aos vizinhos e também irmãos, Gabino Barros e Edkson Júnior, pela divertida companhia e longas conversas nos momentos mais adversos. A gratidão que tenho por vocês é imensa.

Aos amigos e colegas de graduação: Leicy Cavalcante, Rayanne Cunha, Anderson Sousa, Adelma Barbosa, Márcio Rodrigo e Kelmer Palma. Vocês tem parte nessa minha conquista.

Aos diversos amigos de longa e curta data: Flávia Vieira, Érica Nascimento, Eliane Maria, Eliane dos Santos, Daiane Silva, Joselânia Gomes, Mellany Barros, Júnior Souza, Raquel Carvalho, Gabriela Leila, Erasmo Filho, Rayssa Apolônio, Lígia Avelino, Gláucia Rodrigues, Thaylane Rabelo, Abraão Travassos, Bruno Fernandes, Elena Lopez, Edu Toquero, Inaura Carolina, Carlos Eduardo, Anderson Militão, Jakson Roberto dentre outros tantos que à vida caberá citar. Os momentos vividos com vocês estão na memória desse trabalho.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos aqueles que contribuíram das mais diversas formas para que um canindeense, sertanejo, filho de lavradores de origem, tivesse a oportunidade de um dia tornar-se Mestre em Engenharia de Processos. Este dia chegou. Obrigado!

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

ESTRATÉGIAS DE APLICAÇÃO DE MICRO-ONDAS EM UNIDADES MULTIMODO E MONOMODO PARA QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO.

Denisson Santos

Durante a produção e refino de petróleo emulsões água em óleo são formadas, desejada ou indesejadamente. Contudo, por razões econômicas e operacionais é necessário separar a água do óleo. Devido à ineficiência em algumas aplicações das técnicas atualmente disponíveis para tal, tem-se estudado a utilização de radiação micro-ondas. Assim, este trabalho tem como objetivo analisar a influência dos distintos modos de aplicação de energia micro-ondas na separação de emulsões de petróleo estáveis. Para tanto, foram realizados testes de quebra com emulsões sintetizadas em laboratório. Essas emulsões foram caracterizadas quanto à distribuição do tamanho de gotas e teor de água. Em seguida, as amostras de emulsão foram processadas em reatores micro-ondas disponíveis comercialmente. Após o processamento, a fase oleosa separada ou a emulsão não resolvida foi caracterizada quanto ao teor de água a fim de constatar a eficiência do processo. O tempo de processamento não provocou alterações consideráveis na eficiência de separação via aquecimento monomodo, em oposição ao que foi verificado com o aquecimento multimodo. O sistema em fluxo contínuo requer o estudo da influência de outras variáveis sobre a eficiência de separação. Em ambos os modos de aquecimento, verificou-se que o teor de água, a temperatura e sobretudo a energia total aplicada são parâmetros preponderantes ao se almejar maiores eficiências de processamento. O aquecimento monomodo necessitou de menores quantidades de energia que o aquecimento multimodo para atingir a mesma temperatura e/ou eficiência de separação. Por outro lado, a presença de aditivos tende a minimizar os eventuais efeitos do modo de irradiação sobre a eficiência de separação, indicando que o uso combinado de micro-ondas e aditivos químicos constitui estratégia adequada para o processamento de emulsões altamente estáveis.

Palavras-chave: Petróleo, emulsão, desestabilização, micro-ondas, monomodo, multimodo.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master Science (M.Sc.).

STRATEGIES FOR MICROWAVE APPLICATION IN BREAKING OF CRUDE OIL EMULSION BY MULTIMODE AND SINGLEMODE UNITS

Denisson Santos

During petroleum production and refining, water-in-crude oil emulsions are formed in a desirable or undesirable fashion. However, for economic and operational reasons it is necessary to separate water from oil. Due to the inefficiency of most of the currently available techniques for such task, the use of microwave radiation has been studied. In this way, this study aims to analyze the influence of different modes of application of microwave energy on the separation of stable crude oil emulsions. To accomplish that, emulsions samples were prepared in the laboratory and experimental tests were performed in order to break these emulsions using microwaves and conventional heating. Droplet size distributions and water content of emulsions were characterized along the tests. Then the emulsion samples were processed in a commercially available microwave reactor. After processing, the water content of separated oil phase or of the unresolved emulsion was characterized in order to verify the process efficiency. The processing time did not cause significant changes in separation efficiency by monomode heating, in opposition to the multimode heating behavior. The flow system requires analysis of influence of other variables on the separation efficiency. In both heating modes, it was observed that the water content, temperature, and total energy applied are preponderant parameters with regard to higher efficiencies. The heating monomode required lesser amounts of energy than multimode heating to achieve the same temperature and / or separation efficiency. Moreover, the presence of chemicals tends to minimize any effect of irradiation mode on separation efficiency, indicating that the combined use of microwaves and chemical additives is a suitable strategy for the proper processing of highly stable emulsions.

Keywords: Petroleum, emulsion, demulsification, microwave, monomode, multimode.

Sumário

Capítulo 1	1
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo geral	3
1.2 Objetivos específicos	3
Capítulo 2	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Formação e estabilização de emulsões 4	
2.1.1 Agentes emulsificantes	6
<u>Asfaltenos e resinas</u>	6
<u>Ácidos naftênicos</u>	7
<u>Sólidos finos</u>	8
2.1.2 Estabilidade das emulsões	10
2.2 Desestabilização de emulsões 11	
2.2.1 Tratamento químico	12
2.2.2 Separação gravitacional	13
2.2.3 Centrifugação	13
2.2.4 Filtração	14
2.2.5 Tratamento por membrana	14
2.2.7 Aquecimento	15
2.2.8 Tratamento eletrostático	15
2.3 Irradiação micro-ondas 17	
2.3.1 Princípios teóricos	17
<u>2.3.1.1 Propriedades dielétricas</u>	19
<u>2.3.1.2 Profundidade de penetração</u>	20
<u>2.3.1.3 Frequência de operação</u>	21
<u>2.3.1.4 Modo de aplicação</u>	21
<u>Cavidade monomodo</u>	22
<u>Cavidade multimodo</u>	22
2.3.2 Processamento contínuo vs. batelada	23
2.3.3 Efeitos térmicos e não térmicos	23
2.3.4 Aplicações	25

<i>Indústria petrolífera</i> -----	25
2.4 Estado da Arte -----	26
Capítulo 3 -----	28
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS -----	28
3.1 Caracterização do petróleo	28
3.2 Síntese e caracterização das emulsões	30
3.1.1 <i>Determinação de teor de água</i> -----	31
3.1.2 <i>Determinação de distribuição de tamanho de gotas</i> -----	32
3.2 Desestabilização do sistema emulsionado	33
3.2.1 <i>Processamento em unidade batelada monomodo</i> -----	34
3.2.2 <i>Processamento em unidade batelada multimodo</i> -----	35
3.2.3 <i>Processamento em unidade contínua multimodo</i> -----	37
3.2.4 <i>Processamento via aquecimento convencional</i> -----	38
3.4 Determinação de propriedades interfaciais	38
Capítulo 4 -----	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES -----	41
4.1 Estabilidade das emulsões	41
4.2 Análise de tensão interfacial	45
4.3 Eficiência de aquecimento	47
4.4 Eficiência de desestabilização	52
4.4.1 <i>Testes PAQ (perfil de aquecimento)</i> -----	52
4.4.2 <i>Testes CST (cinética de separação por temperatura)</i> -----	54
4.4.3 <i>Testes PF (planejamento fatorial)</i> -----	56
4.4.3.1 <i>Processamento batelada monomodo</i> -----	56
4.4.3.2 <i>Processamento em batelada multimodo</i> -----	60
4.4.3.3 <i>Processamento multimodo em fluxo contínuo</i> -----	65
4.5 <i>Eficiência energética</i> -----	66
Capítulo 5 -----	74
5 CONCLUSÕES -----	74
Capítulo 6 -----	77
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS -----	77

LISTAS

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Filme interfacial formado por solução de asfalto em tolueno e água (CZARNECKI, 2009).....	5
Figura 2: Estrutura representativa dos ácidos naftênicos. a) 1,2,3,4-tetrahidro-2-ácido naftoico; b) 1-ácido pirenobutírico; c) 5 β -ácido colânico; d) ácido ciclohexaneacético (RUDZINSKI et al, 2002).....	8
Figura 3: a) Emulsão água em óleo estabilizada por resinas e asfaltenos na ausência de sólidos particulados. b) emulsões água em óleo e óleo em água estabilizadas por sólidos particulados com agregados de asfalto adsorvidos (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).	9
Figura 4: Mecanismo de desestabilização de emulsão água/óleo (AUFLEM, 2002).	12
Figura 5: Fotomicrografia de emulsão água/óleo (teor de água de 20%) submetida a campo eletrostático de 1,6 kV, com ênfase no fenômeno de alinhamento e coalescência das gotas em diferentes intervalos de tempo. (a) 0 s; (b) 22 s; (c) 108 s; (d) 251 s; (e) 693 s.	16
Figura 6: Espectro eletromagnético (DE SOUZA e MIRANDA, 2011).	17
Figura 7: Mecanismos de aquecimento dielétrico: a) polarização de dipolos; b) condução iônica (KAPPE et al., 2009).	19
Figura 8: Perfil de temperatura após 60 segundos de aquecimento via micro-ondas (esquerda) em comparação ao aquecimento via banho termostático com gradiente de temperatura na escala Kelvin e tomando o menisco como posição 0 na indicação da escala vertical (DE LA HOZ et al., 2005).	24
Figura 9: Homogeneizador Ultra-Turrax T-25 Basic - IKA e D 3100 PT – Polytron.	30
Figura 10: Titulador potenciométrico Titrino plus 870 Metrohm.	31
Figura 11: Instrumento Mastersizer 2000 Malvern.....	32
Figura 12: Reator micro-ondas monomodo com processo em batelada, Discover CEM.	35
Figura 13: Reator micro-ondas multimodo batelada Synthos 3000 Anton Paar.	36
Figura 14: Reator micro-ondas multimodo FlowSYNTH Milestone.	37
Figura 15: Tensiômetro de gota pendente Tracker Teclis.....	38
Figura 16: Curvas de distribuição de tamanho de gotas para os três petróleos estudados após cisalhamento de amostras de emulsão com 30% de teor de água, massa semelhante e ausência de envelhecimento.	43
Figura 17: Curvas de distribuição de tamanho de gotas para emulsões com 30% de teor de água sintetizadas a partir dos três petróleos estudados após envelhecimento de quatro horas.	44
Figura 18: Curvas de distribuição de tamanho de gotas para emulsões sintetizadas com 30% de teor de água a partir do petróleo BR3 após envelhecimento de quatro horas e quarenta e oito horas.....	44
Figura 19: Curvas de distribuição de tamanho de gotas para emulsões sintetizadas a partir do petróleo BR2 com variação no teor de água emulsionado.	45

Figura 20: Tensão interfacial óleo/água para os petróleos BR1, BR2 e BR3 a temperatura de 20°C e grau de incerteza inferior a 0,5 mN.m ⁻¹	46
Figura 21: Variação da tensão interfacial em função do tempo para os óleos BR1, BR2 e BR3 a 20 °C.	47
Figura 22: Perfil de variação de temperatura em função do tempo via aquecimento convencional e radiação micro-ondas monomodo e multimodo para o petróleo BR2.	48
Figura 23: Perfil de variação de temperatura em função do tempo via aquecimento convencional e radiação micro-ondas monomodo e multimodo para o petróleo BR3.	48
Figura 24: Perfil de variação de temperatura em função do tempo via radiação micro-ondas multimodo para o petróleo BR2 com teor de água de 30 e 50% e temperatura de 120 e 180 °C.	50
Figura 25: Perfil de variação de temperatura em função do tempo via radiação micro-ondas monomodo para o petróleo BR2 com teor de água de 30 e 50% e temperatura de 120 e 180°C.	50
Figura 26: Variação da potência aplicada em função do tempo e temperatura via radiação micro-ondas monomodo para emulsões com 30% de teor de água sintetizadas a partir do petróleo BR2.	51
Figura 27: Variação da potência aplicada em função do tempo e temperatura via radiação micro-ondas multimodo para emulsões com 30% de teor de água sintetizadas a partir do petróleo BR2.	52
Figura 28: Cinética de desestabilização de emulsões (teor de água de 30%) por variação de temperatura via radiação micro-ondas multimodo para os petróleos BR1, BR2 e BR3.	55
Figura 29: Cinética de desestabilização de emulsões (teor de água de 30%) por variação de temperatura via radiação micro-ondas multimodo e monomodo para o petróleo BR3 com tempo de aquecimento de 15 minutos.	55
Figura 30: Diagrama de dispersão dos dados de eficiência de separação via processamento micro-ondas monomodo em batelada ajustados conforme Equação 4 por regressão linear múltipla.	58
Figura 31: Estimativa de efeito dos parâmetros experimentais analisados no processamento micro-ondas monomodo em batelada representado em diagrama de Pareto com nível de confiança de 95%.	58
Figura 32: Eficiência de separação de sistemas emulsionados via processamento batelada monomodo a distintos teores de água (TA), tempo e temperatura para o petróleo BR2.	59
Figura 33: Diagrama de dispersão dos dados de eficiência de separação via processamento micro-ondas multimodo em batelada ajustados conforme Equação 4 por regressão linear múltipla.	61
Figura 34: Estimativa de efeito dos parâmetros experimentais analisados no processamento micro-ondas multimodo em batelada representado em diagrama de Pareto com nível de confiança de 95%.	62
Figura 35: Eficiência de separação de sistemas emulsionados via processamento batelada multimodo a distintos teores de água, tempo e temperatura.	63
Figura 36: Eficiência de separação de sistemas emulsionados via aquecimento multimodo em processamento contínuo monitorado durante 30 minutos às temperaturas de 120 °C (linha tracejada), 150 °C (linha pontilhada) e 180 °C (linha contínua).	66

Figura 37: Energia total aplicada durante processamento de emulsões sintetizadas a partir do óleo BR2 com 30% de teor de água para ambos os modos de aquecimento (mono e multimodo) operando em batelada, variando tempo (10 e 30 min) e temperatura (120 e 180 °C) de processamento.	67
Figura 38: Energia total aplicada durante processamento de emulsões sintetizadas a partir do óleo BR2 com 40% de teor de água para ambos os modos de aquecimento (mono e multimodo) operando em batelada mantendo-se tempo (20 min) e temperatura (150 °C) de processamento.	69
Figura 39: Energia total aplicada durante processamento de emulsões sintetizadas a partir do óleo BR2 com 50% de teor de água para ambos os modos de aquecimento (mono e multimodo) operando em batelada, variando tempo (10 e 30 min) e temperatura (120 e 180 °C) de processamento.	69
Figura 40: Variação da eficiência de separação em função da quantidade de energia aplicada para emulsões sintetizadas a partir do petróleo BR1 com 30% de teor água, processadas via aquecimento multimodo em batelada a distintas temperaturas.	71
Figura 41: Variação da eficiência de separação em função da quantidade de energia aplicada para emulsões sintetizadas a partir do petróleo BR2 com 30% de teor água, processadas via aquecimento multimodo em batelada a distintas temperaturas.	72
Figura 42: Variação da eficiência de separação em função da quantidade de energia aplicada para emulsões sintetizadas a partir do petróleo BR3 com 30% de teor água, processadas via aquecimento monomodo e multimodo em batelada a distintas temperaturas.	72

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Comparativo da energia associada a frequências de radiação e ligações químicas.</i>	18
<i>Tabela 2: Tangentes de perda (tanδ) de diferentes solventes (2,45 GHz, 20 °C).</i>	20
<i>Tabela 3: Comparação das características do aquecimento via micro-ondas e convencional.</i>	24
<i>Tabela 4: Parâmetros de caracterização e normas utilizadas nas análises.</i>	29
<i>Tabela 5: Testes e condições do conjunto experimental.</i>	34
<i>Tabela 6: Planejamento fatorial desenvolvido com o petróleo BR2 - variáveis codificadas.</i>	34
<i>Tabela 7: Planejamento fatorial desenvolvido com o petróleo BR2 – variáveis decodificadas.</i>	34
<i>Tabela 8: Procedimento de limpeza de aparatos utilizados nas análises de tensiometria.</i>	39
<i>Tabela 9: Distribuição de tamanho de gotas das emulsões sintetizadas.</i>	42
<i>Tabela 10: Níveis de tensão de cisalhamento aplicados durante a síntese de emulsões para os três petróleos estudados.</i>	42
<i>Tabela 11: Agentes químicos adicionados aos petróleos BR1 e BR2.</i>	43
<i>Tabela 12: Medidas de dispersão dos resultados de desestabilização de emulsões.</i>	53
<i>Tabela 13: Testes de desestabilização enquadrados nos limites de teor de água final.</i>	64
<i>Tabela 14: Conjunto experimental considerado no estudo do processamento micro-ondas em fluxo contínuo.</i>	65

LISTA DE SÍMBOLOS

ASTM: American Society for Testing and Materials

BSW: Basic Sediments and Water

D[0,1]: tamanho abaixo do qual se encontra 10% das gotas emulsionadas

D[0,5]: tamanho abaixo do qual se encontra 50% das gotas emulsionadas

D[0,9]: tamanho abaixo do qual se encontra 90% das gotas emulsionadas

D[4,3]: tamanho médio volumétrico

EA: energia total aplicada

EF: eficiência de separação

IAT: índice de acidez total

ISO: International Organization for Standardization

N: número de amostras

TA₀: teor de água inicial

TA_f: teor de água final

tan δ: tangente de perdas

X_{max}: eficiência de separação máxima

X_{med}: eficiência de separação média

X_{min}: eficiência de separação mínima

ε': constante dielétrica

ε'': constante de perda

σ: desvio padrão

°API: densidade relativa do petróleo segundo o American Petroleum Institute

1. INTRODUÇÃO

A radiação micro-ondas tem sido empregada no desenvolvimento de tecnologias das mais diversas áreas, tornando-se largamente utilizada na produção de materiais nano-metálicos (NYUTU *et al.*, 2008; JIN *et al.*, 2011; SIDDIQUEY *et al.*, 2011), indústria de alimentos (LÜ e ZHOU, 2011; SATPATHY *et al.*, 2011; BOTHA *et al.*, 2012; HEREDIA *et al.*, 2012), síntese orgânica (PERIN *et al.*, 2011; FIDALGO *et al.*, 2011), tratamento de biomassa (BUDARIN *et al.*, 2011; CHEN *et al.*, 2011) e indústria petrolífera (FORTUNY *et al.* 2007; FORTUNY *et al.* 2008; GUZMÁN LUCERO *et al.* 2010). Nesta última encontrando aplicações nas etapas de processamento e refino do petróleo. Adicionalmente, na informática, a radiação micro-ondas tem auxiliado no progresso da computação quântica. Isso por meio da manipulação do estado quântico interno de íons aprisionados em microarmadilhas (OSPELKAUS *et al.* 2011).

As características inerentes à interação das micro-ondas com a matéria é o que a torna comum a áreas tão distintas. O mecanismo de aquecimento a nível molecular gerado por tal interação produz um aquecimento volumétrico e seletivo singular. Assim, permitindo-se atingir temperaturas mais altas em tempos menores e de forma mais eficiente quando comparada ao aquecimento convencional. Isto permite a redução no tempo de reações de síntese orgânica e inorgânica, com aumento de rendimento e pureza dos produtos; secagem de alimentos e decomposição de biomassa a menores tempo e temperatura; e aquecimento localizado nas gotículas de sistemas emulsionados.

Por possuir tensoativos naturais e ser produzido juntamente com a água presente no subsolo, o petróleo pode formar emulsões altamente estáveis. Tais emulsões geram problemas para a indústria, uma vez que devido a sua elevada viscosidade, elas prejudicam o sistema de bombeio e transferência, comprometem certas operações nas refinarias, representam volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo e geram problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação (BORGES *et al.*, 2009).

Para minimizar estes efeitos, as companhias produtoras e refinarias dispõem de processos de desestabilização e separação daquelas emulsões. Dentre tais processos destacam-se a separação gravitacional, tratamento térmico, tratamento químico (adição de agentes

desemulsificantes e/ou ajuste de pH) e aplicação de campos de alta voltagem. Contudo, em alguns casos eles são ineficientes ou requerem equipamentos de grande porte que não podem ser facilmente instalados em plataformas marítimas (FORTUNY *et al.* 2008). Mais comumente utilizadas, juntas ou separadamente, essas técnicas apresentam alta demanda energética e tempos de residência longos. Isto também inviabiliza os métodos de processamento convencionais, principalmente quando se trata de produção marítima. Com isso, surge o desafio tecnológico no tocante ao desenvolvimento de novas técnicas de processamento de emulsões com vistas a superar as limitações citadas.

Desta feita, o processamento via aquecimento por radiação micro-ondas surge como alternativa promissora. Uma vez que se dá de maneira localizada, a amostra é aquecida do seu seio para fora, em contraposição ao aquecimento superficial gerado pelo método convencional. Além da redução na demanda energética, há ali também a diminuição no tempo de processamento com maior eficiência de desestabilização das emulsões. Todavia, a aplicação do aquecimento dielétrico gerado pelas micro-ondas não aparece como técnica substituta àquelas já estabelecidas, mas auxiliar.

Assim, é de extrema importância para a indústria compreender as melhores maneiras de se aplicar o aquecimento micro-ondas a fim de encontrar solução para os problemas típicos encontrados durante as etapas de desemulsificação. Tanto nas plantas de processamento primário de petróleo quanto nos sistemas de dessalgação dispostos nas refinarias. Mas não só nestes casos, já que além do processamento de emulsões, em outros segmentos de interesse da indústria petrolífera a literatura reporta vantagens na aplicação de radiação micro-ondas. Tais como na estimulação de poços produtores de óleo pesado, através da redução de sua viscosidade; no tratamento de cascalhos contaminados durante as operações de perfuração; na dessulfurização de petróleos e extração de compostos ácidos.

No entanto, a maioria dos estudos acerca do emprego de radiação micro-ondas nas diversas áreas até hoje publicados foram desenvolvidos em fornos domésticos ou em reatores multimodo. São raros os relatos que tratem da aplicação de micro-ondas por meio de reatores monomodo. Sobretudo, inexistem trabalhos com vistas a comparar os distintos modos de aplicação da radiação no tocante à eficiência de aquecimento e demanda energética. A literatura carece ainda de relatos que tratem do processamento de emulsões via micro-ondas em processo contínuo. Essa constatação retrata a relevância do presente trabalho, pioneiro em tal abordagem.

Para melhor entendimento, este trabalho foi dividido em capítulos. O primeiro consiste nesta introdução. O segundo traz uma revisão bibliográfica detalhada das principais bases de dados relativas ao tema proposto. Em princípio, ele apresenta os agentes e mecanismos responsáveis pela formação e estabilização de emulsões água/petróleo. A seguir, são abordadas as principais técnicas utilizadas no processamento destes sistemas emulsionados na indústria petrolífera e suas características. Ao apresentar a radiação micro-ondas como técnica alternativa descreve seus princípios básicos, distinções quanto ao modo de aplicação e seu potencial de utilização no meio industrial. O terceiro capítulo, por sua vez, relata toda a metodologia de síntese, caracterização e desestabilização das emulsões estudadas. Assim como as medidas de tensão interfacial água/óleo realizadas. Os resultados e discussões são apresentados no capítulo quatro. As conclusões e sugestões para trabalhos futuros são apresentadas no quinto capítulo.

1.1 Objetivo geral

Investigar a aplicação de radiação micro-ondas em sistemas batelada e contínuo visando à quebra de emulsões estáveis de petróleo. Superar, assim, as deficiências das técnicas de processamento existentes por meio das vantagens oferecidas pela interação da radiação micro-ondas com aquelas emulsões. Além de estudar possíveis influências de determinados aditivos químicos no aprimoramento da eficiência do processo.

1.2 Objetivos específicos

- Investigar a eficiência de aquecimento proporcionada pela radiação micro-ondas aplicada por dispositivos operando em regime contínuo e batelada multimodo e batelada monomodo em emulsões de petróleo.
- Avaliar a eficiência de separação de emulsões de petróleo em presença de determinados agentes químicos em unidades contínua e batelada multimodo e batelada monomodo.
- Buscar parâmetros de otimização na maneira de aplicar radiação micro-ondas visando o aumento na eficiência de desestabilização dos sistemas emulsionados.
- Analisar a relação entre a energia aplicada por dispositivos micro-ondas monomodo e multimodo operando em batelada e a eficiência de separação de emulsões por eles promovidas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O petróleo pode ser considerado um sistema balanceado, uma vez que suas frações contêm hidrocarbonetos e heteroátomos constituintes. Estes últimos, em sua maioria, tendem a se concentrar nas frações de maior peso molecular, as resinas e asfaltenos. Por outro lado, átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre também podem ser encontrados nas frações mais leves, os saturados e aromáticos (SPEIGHT, 1999).

Segundo XIA *et al.* (2004), de todo o petróleo produzido no mundo, cerca de 80% é recuperado na forma de emulsão. O petróleo tem em sua composição tensoativos naturais que são identificados como os principais responsáveis pela estabilidade daquelas emulsões. Em geral, os maiores desafios da indústria petrolífera no tocante ao tratamento de petróleos ocorrem principalmente com sistemas emulsionados nos quais água é a fase dispersa e petróleo é a fase contínua. Por razões econômicas e operacionais, é necessário separar a água do óleo antes das operações de transporte e refino.

O teor de asfaltenos e sua solubilidade no petróleo desempenham um papel fundamental em relação à estabilidade das emulsões. Além disso, existem relatos de que resinas, ácidos naftênicos e sólidos finos também influenciam positivamente a formação de emulsões estáveis (POINDEXTER *et al.*, 2005; MORADI *et al.*, 2011). A acumulação desses compostos tensoativos na interface óleo-água produz um filme mecanicamente forte, rígido e visco-elástico que resiste à coalescência das gotas. (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

2.1 Formação e estabilização de emulsões

De acordo com AICHELE *et al.* (2009) a formação de emulsões ocorre frequentemente na natureza e em muitos setores industriais, incluindo a indústria alimentícia, farmacêutica e de energia. Na indústria petrolífera, as emulsões são formadas como resultado da presença de água durante a produção juntamente com a aplicação de alta tensão de cisalhamento nas válvulas e tubulações (BORGES *et al.*, 2009). Por outro lado, em processos industriais na refinaria, o emulsãoamento da água em óleo é utilizado como forma de extrair sais e sólidos finos do petróleo (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

Relatos de ALI e ALQAM (2000) afirmam que ao submeter dois líquidos imiscíveis ao íntimo contato, formar-se-á um filme interfacial viscoso entre ambas, como se pode verificar na Figura 1. No caso do petróleo, isso se dá devido à adsorção e rearranjo de moléculas tensoativas naturalmente presentes, acumulando-se na interface. A estabilidade da emulsão ali originada está diretamente ligada às características do filme interfacial. Este pode ser classificado em rígido ou flexível. Tal classificação depende de alguns fatores, entre os quais destacam-se as propriedades do petróleo e da água, o tempo de contato entre estes, o tipo e intensidade de cisalhamento, o teor de água da emulsão e os tipos e quantidades de agentes emulsificantes presentes.

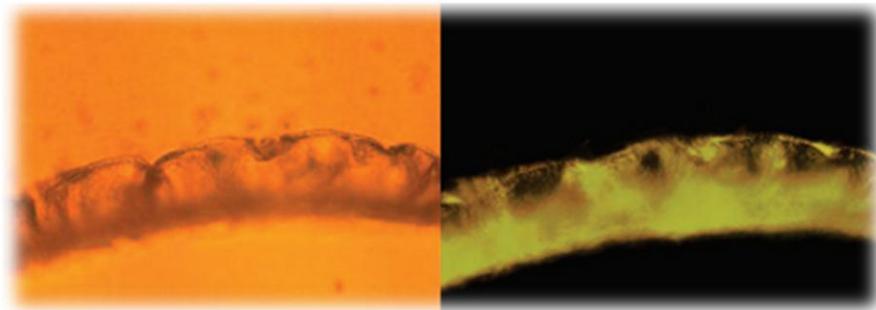


Figura 1: Filme interfacial formado por solução de asfalto em tolueno e água (CZARNECKI, 2009).

Embora as emulsões sejam sistemas termodinamicamente instáveis, do ponto de vista cinético elas podem ser muito estáveis (BHARDWAJ e HARTLAND, 1994). KUMAR *et al.* (2001) citam a existência de alguns mecanismos que regem a estabilidade de emulsões. Dentre eles, destacam-se a estabilização estérica e a estabilização estrutural. A primeira é provocada pela adsorção de agregados de resina-asfalto nas gotas da fase dispersa. A segunda ocorre devido à formação de estruturas coloidais no filme interfacial. Ainda segundo KUMAR *et al.* (2001), um sistema emulsionado geralmente apresenta a combinação desses mecanismos.

Outro importante mecanismo de estabilização de sistemas emulsionados é o efeito Gibbs-Marangoni. Este confere ao filme interfacial habilidade em restaurar deformações locais. Ao ocorrer drenagem do filme, as moléculas tensoativas sofrem modificação de sua concentração ao longo da superfície. Devido à variação local de tensão superficial gerada por

esse fenômeno, os tensoativos difundem-se tentando re-estabelecer a tensão de equilíbrio. Essa elasticidade aumenta a resistência do filme interfacial e contribui para que sua espessura seja mantida por mais tempo (FIGUEIREDO *et al.*, 1999).

Relatos de SCHRAMM (1992) listam ainda alguns fatores que favorecem a estabilidade das emulsões. Segundo ele, baixa tensão interfacial com presença de filme mecanicamente forte funcionam como uma barreira à desestabilização do sistema. Além disso, alta viscosidade da fase contínua associada a pequenos volumes de fase dispersa e tamanhos de gota reduzidos diminuem a frequência e efetividade de colisão entre as gotas emulsionadas, reduzindo assim a taxa de separação entre as fases.

2.1.1 Agentes emulsificantes

Os compostos aos quais é delegada a formação dos filmes interfaciais são principalmente, asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos e sólidos finos (XIA *et al.*, 2004). A simples classificação do petróleo em compostos SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) impediu ao longo dos anos a plena compreensão dos mecanismos de estabilização de emulsões de petróleo. Graças ao desenvolvimento da caracterização química de asfaltenos e outras frações do petróleo, tem-se conseguido identificar os compostos que realmente são responsáveis por tal estabilidade (CZARNECKI, 2009).

Asfaltenos e resinas

Relatos de YANG *et al.* (2007) citam que as resinas e asfaltenos desempenham um importante papel na estabilização de emulsões água em óleo. Essas moléculas acumulam-se e adsorvem na interface água/óleo formando um filme rígido entre as gotas da fase dispersa. Segundo GAFONOVA e YARRANTON (2001), as resinas e os asfaltenos podem adsorver na interface como moléculas independentes ou em diferentes tipos de agregados.

Os asfaltenos são uma classe de moléculas encontradas na porção de baixa volatilidade do petróleo, que são insolúveis em n-alcanos e solúveis em aromáticos, tais como benzeno e tolueno. Eles são caracterizados por possuírem anéis aromáticos condensados, pequenas cadeias laterais alifáticas e grupos funcionais polares contendo heteroátomos. Dentre estes tem-se ácido carboxílico, carbonila, fenol, pirrol e piridina, apresentando variações de acordo com o petróleo do qual provêm (SPIECKER e KILPATRICK, 2004).

Segundo GAWRYS *et al.* (2006), o mecanismo de agregação dos asfaltenos é conduzido principalmente por forças de Van der Waals, interações eletrostáticas entre cargas moleculares e interações de hidrogênio. GAFONOVA e YARRANTON (2001) relatam a existência de dois entendimentos sobre o comportamento dos asfaltenos interfacialmente. Segundo eles, alguns autores propõem que os asfaltenos estabilizam emulsões água em óleo se eles estiverem próximo ou acima do ponto de floculação incipiente. Outros autores defendem a ideia de que partículas de asfaltenos serão interfacialmente ativas se estiverem solubilizadas no petróleo.

Já VERRUTO e KILPATRICK (2007) falam que a organização química da molécula de asfaleno tem sido o principal fator responsável pelo fenômeno de agregação e pela força do filme interfacial originado desse agregado. Segundo eles, é ainda razoável propor que diferentes moléculas de asfaltenos apresentem diferentes morfologias em solução.

GAFONOVA e YARRANTON (2001) definem resinas como moléculas estruturalmente similares aos asfaltenos. Entretanto, possuem maior razão hidrogênio/carbono, menor massa molar e presença de heteroátomos. Já SCHORLING *et al.* (1999) acrescentam que as resinas consistem principalmente de hidrocarbonetos aromáticos naftênicos, geralmente moléculas de anéis aromáticos com cadeias alicíclicas.

Relatos de JOSHI *et al.* (2001) afirmam que as resinas agem como tensoativos e estabilizam suspensões coloidais. Segundo eles as resinas e os asfaltenos são encontrados de maneira associada no petróleo, formando agregados. Em contraposição, GAFONOVA e YARRANTON (2001) garantem que as resinas não estabilizam as emulsões água em óleo, mesmo sendo interfacialmente ativas. Segundo estes autores, aquelas moléculas são um bom solvente para os asfaltenos e, em altas concentrações, deslocam as moléculas de asfaleno na interface água/óleo.

Segundo MCLEAN e KILPATRICK (1997), as resinas são conhecidas por garantir a dispersão dos asfaltenos no petróleo. Aparentemente, a aromaticidade e o teor de heteroátomos das resinas controlam essa solubilidade. Os aglomerados formados pelo complexo resina-asfaleno tem um efeito pronunciado na habilidade emulsificante de determinado petróleo.

Ácidos naftênicos

Ácidos naftênicos são misturas complexas de ácidos carboxílicos que possuem cadeia lateral alifática ou ciclo-alifática (LO *et al.*, 2003; GAO *et al.*, 2010). Eles são encontrados no petróleo em uma concentração que varia de 0,3 a 3% em massa. Além de serem poluentes perigosos, causam corrosão nos equipamentos do processo de refino e possuem propriedades tensoativas (BITSCH-LARSEN e ANDERSEN, 2008). A Figura 2 ilustra alguns exemplos de ácidos naftênicos.

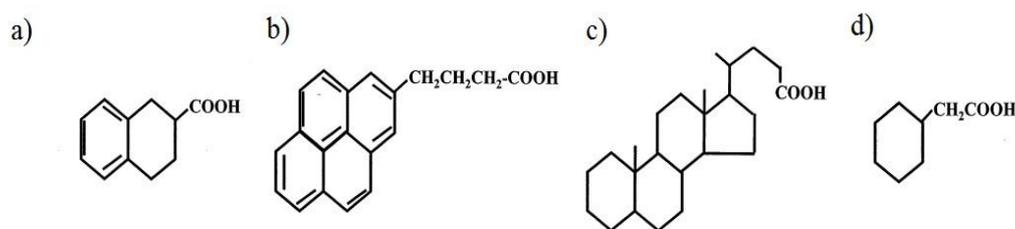


Figura 2: Estrutura representativa dos ácidos naftênicos. a) 1,2,3,4-tetrahidro-2-ácido naftoico; b) 1-ácido pirenobutírico; c) 5 β -ácido colânico; d) ácido ciclohexaneacético (RUDZINSKI *et al.*, 2002).

De acordo com VARADAJ e BRONS (2007) a interação entre os ácidos naftênicos e os asfaltenos presentes no petróleo reduz a tensão interfacial água/óleo e, conseqüentemente, estabiliza a emulsão formada por estes. Apesar de haver controvérsias quanto à influência desses ácidos sobre as propriedades interfaciais e sua relação com o grau de estabilização das emulsões. Entretanto, segundo PAUCHARD *et al.* (2009), se houver quantidade significativa de asfaltenos em um determinado petróleo existirá competição na interface entre os ácidos naftênicos e tais asfaltenos, havendo ainda relação da agregação destes com o pH do meio.

Sólidos finos

De acordo com os relatos de SULLIVAN e KILPATRICK (2002) a estabilidade da emulsão pode ser auxiliada pela presença de sólidos particulados. Se estes forem suficientemente pequenos, tornam-se interfacialmente ativos ao adsorverem nas resinas e asfaltenos, como mostra a Figura 3. O efeito de adsorção aumenta a estabilidade do filme interfacial originado pelo complexo resina-asfalteno. Contudo, a eficiência da estabilização gerada por aqueles particulados é regida pela extensão da agregação dos asfaltenos.

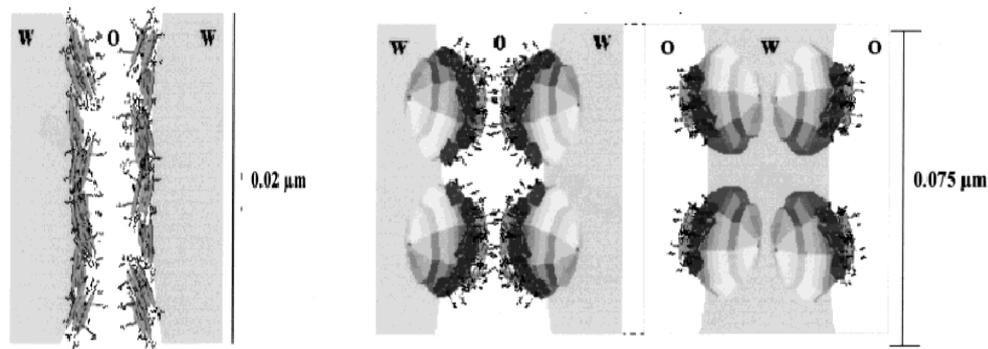


Figura 3: a) Emulsão água em óleo estabilizada por resinas e asfaltenos na ausência de sólidos particulados. b) emulsões água em óleo e óleo em água estabilizadas por sólidos particulados com agregados de asfalto adsorvidos (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

A presença de uma camada adsorvida de asfaltenos em sólidos finamente divididos alteram a molhabilidade e outras características desses sólidos drasticamente, fornecendo-lhes características tensoativas que os tornam capazes de estabilizar emulsões água em óleo. Mesmo na presença de níveis muito baixos de asfaltenos, a adsorção de partículas sólidas tais como calcita, sílica e microceras irá contribuir significativamente para a estabilidade da emulsão (ALI e ALQAM, 2000).

Partículas adsorvidas nas interfaces das gotas em uma emulsão podem estabilizá-la mesmo na ausência de surfactantes. As hidrofóbicas estabilizam preferencialmente emulsões água em óleo, enquanto que partículas hidrofílicas estabilizam emulsões óleo em água. Pequenas partículas são similares em alguns aspectos aos tensoativos e outras moléculas de superfície ativa (MITAL e SHAH, 2003).

Entretanto, YAN *et al.* (2011) ressaltam que a estabilidade e o tipo de emulsões estabilizadas por sólidos não dependem apenas da hidrofobicidade das partículas, mas também da fase onde tais sólidos estavam antes da emulsificação. Segundo eles, somente partículas com hidrofobicidade intermediária e que se encontravam inicialmente na fase oleosa poderão estabilizar emulsões água em óleo.

Em seus relatos, ARDITTY *et al.* (2004) afirmam que o filme interfacial formado com a presença de sólidos apresenta alta rigidez. Isso ocorre provavelmente devido à força de

interação atrativa entre as partículas sólidas. Portanto, a resistência à quebra de emulsões estabilizadas por sólidos é fortemente dependente da atração entre as partículas.

Os mesmos autores observaram ainda que partículas sólidas podem gerar novos materiais que não são caracterizados como moléculas tensoativas padrão. A maioria das propriedades desses materiais permanece inexplorada. Está evidente que alguns conceitos que governam o comportamento das emulsões na presença de tais partículas sólidas necessitam ser revistos.

2.1.2 Estabilidade das emulsões

O conhecimento do grau de estabilidade de um sistema emulsionado é o primeiro fator a ser considerado quando se tem por objetivo estudar técnicas alternativas de processamento. Ele é predominantemente determinado pelas propriedades físico-químicas das fases aquosa e oleosa (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; POINDEXTER *et al.*, 2005; FORTUNY *et al.*, 2007; MORADI *et al.*, 2011). Tais propriedades variam de acordo com o campo produtor de petróleo e são pouco passíveis de alteração em estudos laboratoriais.

O tamanho de gotas da fase dispersa e sua distribuição estatística é outra propriedade com grande relevância no tocante às características da emulsão. A distribuição de tamanho de gotas – DTG influencia diretamente a aparência, reologia e estabilidade das emulsões água/óleo (CHANAMAI *et al.*, 1998). Por sua vez, a DTG é influenciada pela tensão interfacial entre as fases, temperatura e tensão de cisalhamento aplicada. Assim, em laboratório deve-se manipular este último parâmetro afim de obter emulsões altamente estáveis.

As análises de DTG neste trabalho foram realizadas via técnica de difração a laser. Adequada para medir tamanho de partículas variando entre 0,01 e 1000 μm , ela apresenta diversas vantagens. Dentre elas pode-se destacar a rapidez da medida, repetibilidade, alta resolução na análise, ausência de necessidade de calibração e facilidade na preparação das amostras. Ademais, é uma técnica bem estabelecida no meio científico e industrial, pautada pela norma ISO – 13320 (2009).

Os dados obtidos através do espalhamento de luz gerado pelas gotas da fase dispersa são coletados e analisados por meio de parâmetros estatísticos. O diâmetro médio volumétrico de gota, ou diâmetro médio de Brouckere, reflete o tamanho da gota cujo volume representa o volume médio das gotas da amostra analisada. Representado pelo símbolo $D[4,3]$, este

parâmetro é mais sensível à presença de gotas grandes. As medidas de porcentagem, por sua vez, frequentemente utilizadas para reportar dados obtidos via difração a laser, baseiam-se no tamanho máximo de partícula para uma dada porção de volume da amostra. Assim, $D[0,1]$, $D[0,5]$ e $D[0,9]$ representam o tamanho abaixo do qual se encontram 10%, 50% e 90% das gotas emulsionadas, respectivamente.

O conjunto de equipamentos dispostos nas plantas de processamento industriais possuem limitações quanto ao tamanho de gotas para a desestabilização eficiente de emulsões água/óleo. Os separadores gravitacionais tratam emulsões com gotas de 100 μm de tamanho mínimo. Os tratadores equipados com placas coalescedoras são utilizados para processar emulsões com tamanho de gotas acima de 30 μm . Já os hidrociclones são empregados para desestabilizar emulsões com gotas medindo a partir de 15 μm , e as centrífugas, por sua vez, 10 μm (STEWART e ARNOLD, 2009).

Dessa forma, para quebrar emulsões com gotas de fase dispersa muito pequenas, é necessária a aplicação de maneira combinada de três técnicas pouco vantajosas ambiental, operacional e economicamente: a adição de grandes quantidades de desemulsificantes químicos (tratamento químico), aquecimento a temperaturas elevadas (tratamento térmico) e longos tempos de residência nos tratadores (separação gravitacional). Além disso, para se atingir os parâmetros requeridos pela refinaria – teor de água menor que 1% – pode ser indispensável ainda o uso de processos avançados de separação, baseados na separação centrífuga, ciclônica ou eletrostática. Neste cenário, surge o desafio tecnológico que constitui a motivação deste trabalho: encontrar maneiras de aplicar radiação micro-ondas de forma a superar as limitações inerentes às técnicas já estabelecidas.

2.2 Desestabilização de emulsões

Segundo MORADI *et al.* (2011) a desestabilização das emulsões ocorre em etapas, sendo elas floculação, coalescência e separação. Para que estas ocorram, a emulsão é submetida a diversos tratamentos. De acordo com GRAHAM *et al.* (2008) em uma emulsão água/óleo as gotas de água se agregam, formando flocos. Tais gotas floculadas sofrem o processo de sedimentação ou espessamento por ação da gravidade, sendo esses fenômenos auxiliados pela diferença de densidade entre as fases emulsionadas. A coalescência está

relacionada à formação de gotas maiores por junção de gotículas agregadas anteriormente. Em seguida, pode ocorrer a separação das fases, como apresenta a Figura 4.

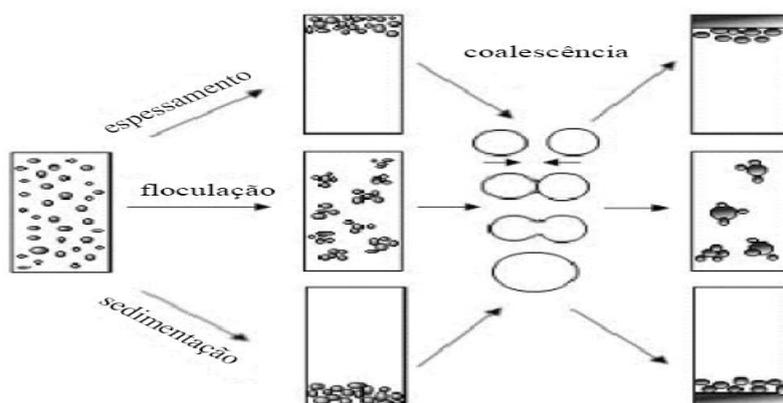


Figura 4: Mecanismo de desestabilização de emulsão água/óleo (AUFLEM, 2002).

Existem diversos métodos de desestabilização de emulsão, tais como tratamento químico, separação gravitacional, centrifugação, filtração, aquecimento, separação por membrana e tratamento eletrostático (EOW e GHADIRI, 2002). Todos esses métodos, combinados ou separadamente, são largamente utilizados na indústria especialmente para o processamento de emulsões água/óleo (BACHER, 2000).

2.2.1 Tratamento químico

De acordo com PEÑA *et al.* (2005), a desestabilização química é uma das técnicas mais utilizadas na quebra de emulsões água/óleo. Ela consiste na adição de quantidades mínimas de determinados compostos químicos a um sistema emulsionado, visando o aumento da taxa de separação de suas fases. Tais compostos modificam a compressibilidade e as propriedades reológicas do filme interfacial, favorecendo, assim, a drenagem desse filme e, conseqüentemente, a separação das fases.

A ação do desemulsificante consiste basicamente na combinação dos compostos químicos adicionados com os tensoativos existentes naturalmente no petróleo. Essa combinação deve atingir uma configuração ótima, na qual a mistura de compostos exibe a mesma afinidade para ambas as fases aquosa e oleosa. Além da influência nas propriedades superficiais, interfaciais e químicas, a atuação do desemulsificante está diretamente

relacionada com sua concentração e hidrofiliçidade (XU *et al.*, 2005; RONDÓN *et al.*, 2006). Caso seja adicionada quantidade superior à concentração ótima, pode-se obter um resultado inverso. Um aumento na estabilidade da emulsão pode ocorrer, provavelmente, devido à formação de um novo filme interfacial no qual o desemulsificante químico desempenharia um papel significativo como um emulsificante convencional (PEÑA *et al.*, 2005).

Segundo BHARDWAJ e HARTLAND (1994) os desemulsificantes químicos comerciais são geralmente blocos poliméricos complexos ou misturas de diferentes substâncias tensoativas. Na sua fabricação, PEÑA *et al.* (2005) relatam a utilização de muitos solventes, tais como tolueno, xileno, 1-butanol, 2-propanol e monoetilenoglicol, haja vista a capacidade destes em aumentar a difusividade dos desemulsificantes no sistema emulsionado. Em contraponto, uma escolha ruim do solvente utilizado pode acarretar na diminuição da taxa de quebra da emulsão.

Mesmo sendo bastante utilizada pela indústria petrolífera, essa técnica tem se mostrado ineficiente para emulsões originadas de petróleos altamente viscosos (GUZMÁN-LUCERO *et al.*, 2010). Além do mais, o uso de desemulsificantes químicos pode gerar problemas de caráter ambiental. Ao apresentar em sua composição moléculas nocivas ao meio ambiente, implicarão em tratamento e destinação específicos à água proveniente do processo (ANGLE, 2001).

2.2.2 Separação gravitacional

A complexidade dos sistemas de separação água/óleo depende da maneira como estes se encontram associados. Quando a água está presente na sua forma livre, a separação ocorre pela diferença de densidade. Neste caso, pode-se simplesmente submeter o fluxo de produção à passagem através de um vaso, no qual a separação gravitacional ocorrerá. Entretanto, quando a água se encontra dispersa na fase óleo formando uma emulsão estável, algumas dificuldades surgirão quando da aplicação desta técnica. Para que se obtenha uma separação razoável das fases emulsionadas, faz-se necessário um longo tempo de residência do sistema emulsionado nos vasos de separação gravitacional. Deve-se ainda instalar barramentos e placas defletoras no interior dos vasos, visando aumentar a eficiência de separação (JACOCKS *et al.*, 1981).

2.2.3 Centrifugação

Ao aplicar força centrífuga em um sistema água/óleo emulsionado, provocar-se-á íntimo contato entre as gotas da fase dispersa e conseqüente separação da fase aquosa. Os principais fatores responsáveis por esse fenômeno são a distância entre as gotas, velocidade de centrifugação, forças elétricas e entrópicas relacionadas ao filme interfacial e, por fim, a viscosidade do meio (HAHN e MITTAL, 1979).

A técnica tem sido utilizada com sucesso em muitas aplicações. Entretanto, faz-se necessário a adição de desemulsificante químico para que se obtenha maiores taxas de separação de fases emulsionadas. Ademais, pode ocorrer o fenômeno inverso. Alto movimento centrífugo pode estabilizar a emulsão devido ao cisalhamento gerado pelo fluxo turbulento (DHULDHOYA *et al.*, 1998; EOW e GHADIRI, 2002).

2.2.4 Filtração

O fenômeno de coalescência gerada pela filtração consiste na passagem do fluido emulsionado por um leito filtrante fibroso. Esse processo ocorre devido à aproximação das gotas da fase dispersa à fibra filtrante, agregação entre estas e a conseqüente liberação das gotas coalescidas a jusante do filtro. A separação entre as fases ocorrerá por sedimentação gravitacional (HAZLETT, 1969).

Segundo KOCHERGINSKY *et al.* (2003) alguns tipos de desemulsificação via filtração tem sido utilizados com eficácia na quebra de emulsões água/óleo. Entretanto, alguns fatores devem ser observados para que o sucesso seja alcançado. Relatos de HAZLETT (1969), SPIELMAN e SU (1977), JUANG e JIANG (1994), DEZHI *et al.* (1999) e SOKOLOVIC *et al.* (2003) citam viscosidade do óleo, modo e taxa de fluxo, porosidade e permeabilidade do leito filtrante, razão volumétrica água/óleo, distribuição de tamanho de gotas da fase dispersa e propriedades químicas do sistema como parâmetros influenciadores da eficiência da técnica.

2.2.5 Tratamento por membrana

De acordo com SCOTT *et al.* (2001), o desenvolvimento tecnológico de membranas tem proporcionado sua aplicação no processamento de emulsões. Segundo LU *et al.* (2001), os principais métodos de desemulsificação utilizando membranas são pervaporação, osmose reversa, ultrafiltração e microfiltração. Estes são métodos rápidos, simples e com alta eficiência de separação.

A membrana age como um agente coalescedor. Devido aos diferentes efeitos gerados pela sua superfície porosa sobre as fases aquosa e oleosa emulsionadas, gotas da fase dispersa tenderão a se acumular nessa superfície. As gotas acumuladas podem entrar nos poros da membrana sob ação de um certo diferencial de pressão. Caso o diâmetro daqueles poros sejam menores que o tamanho de gotas da fase dispersa, estas sofrerão deformação ao passarem através da membrana. Tal deformação altera as características do filme interfacial, favorecendo a coalescência (SUN *et al.*, 1998).

A eficiência da técnica, porém, é dependente de alguns fatores. A velocidade do fluxo através da membrana, o ângulo das ondulações na sua superfície, a forma e a distância entre elas são parâmetros a serem considerados (SCOTT *et al.*, 2001). Deve-se ainda listar as desvantagens de as membranas possuírem estabilidade em um intervalo reduzido de pH quando submetidas a taxas de fluxo elevadas, e apresentarem incrustação em seus poros (SCOTT *et al.*, 1992).

2.2.7 *Aquecimento*

A estabilidade das emulsões de petróleo é notavelmente dependente da temperatura. Entretanto, não é verificada uma relação contínua entre elas, com a diminuição proporcional daquela estabilidade conforme aumentada a temperatura. Ao fornecer calor ao sistema emulsionado, se espera a sua desestabilização devido à redução da viscosidade da fase contínua, aumento da taxa de colisão entre as gotas da fase dispersa e ampliação da diferença de densidade entre as fases aquosa e oleosa (THOMPSON *et al.*, 1985).

Apesar de sua efetividade na resolução de emulsões água/óleo, o tratamento térmico é bastante caro e requer alto consumo energético. Consumo tal que, na maioria das vezes, é obtido da queima de combustíveis fósseis (EOW e GHADIRI, 2002).

2.2.8 *Tratamento eletrostático*

O primeiro relato de utilização de campo eletrostático para quebrar emulsão água/óleo foi feito por COTTRELL (1911). O tratamento eletrostático é largamente utilizado na indústria do petróleo para este fim (SAMS e ZAOUK, 2000). Relatos de EOW e GHADIRI (2002) indicam a existência de uma frequência ótima de aplicação da radiação elétrica, a qual depende do material de revestimento do eletrodo, sua espessura e das características da emulsão tratada.

A aplicação de um campo elétrico de alta voltagem pode provocar uma desestabilização irreversível das emulsões. Isso não ocorre quando da aplicação de um campo de baixa voltagem, verificando-se aí um fenômeno reversível. Durante a aplicação deste, as gotas de água emulsionadas sofrem alinhamento. Entretanto, como o campo elétrico não é forte o suficiente para provocar a coalescência, ao ser cessado as gotas voltam à sua configuração inicial. Somente quando a força do campo excede um valor crítico o filme interfacial será rompido, permitindo a coalescência entre as gotas como mostra a Figura 5 (SUN *et al.*, 1998).

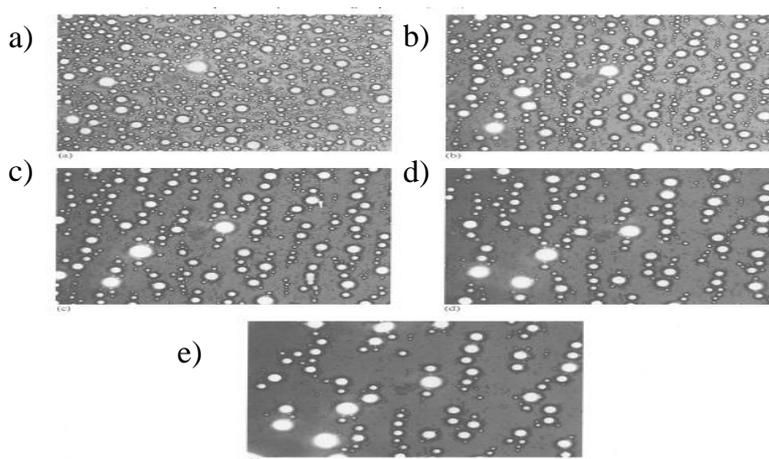


Figura 5: Fotomicrografia de emulsão água/óleo (teor de água de 20%) submetida a campo eletrostático de 1,6 kV, com ênfase no fenômeno de alinhamento e coalescência das gotas em diferentes intervalos de tempo. (a) 0 s; (b) 22 s; (c) 108 s; (d) 251 s; (e) 693 s.

Segundo TAYLOR (1988), os principais efeitos da incidência de campo elétrico em um sistema água/óleo emulsionado são a distorção das gotas da fase dispersa e maior atração entre elas. Os quais surgem a partir do efeito de polarização das moléculas de água. Como a distância entre as gotas diminui, a força de atração aumenta até que elas entrem em contato. O ponto de contato torna-se uma região onde haverá alta intensidade do campo elétrico localizada. Este efeito, juntamente com aqueles causados pelo afinamento do filme interfacial causarão a coalescência entre as gotas e conseqüente separação das fases.

O tratamento eletrostático pode apresentar configurações diversas. Há o fluxo uniforme com posicionamento paralelo dos eletrodos. Sendo este subdividido em sistemas com combinação de tratamento elétrico secundário e de coalescência, sistemas possuindo

eletrodos revestidos e, ainda, sistemas com combinação de alta força de inércia e gravitacional. Há também o fluxo não uniforme devido à correntes divergentes e/ou convergentes. Como também, a utilização de campo elétrico pulsado de corrente alternada ou corrente contínua, com o intuito de prevenir curto-circuito entre os pares de eletrodos (EOW e GHADIRI, 2002).

Segundo DEZHI *et al.* (1999) o tratamento eletrostático apresenta-se ineficiente para emulsões com alto teor de água. Sugestões de EOW e GHADIRI (2002) dizem que, a depender das características da emulsão a ser tratada, deve-se recorrer à combinação do tratamento eletrostático com outras técnicas, já que sua utilização única e exclusivamente apresenta ineficiência.

2.3 Irradiação micro-ondas

Em termos de garantia de processamento da produção e ganho de produtividade, a melhoria das técnicas existentes e o desenvolvimento de novas tecnologias para o tratamento das emulsões de petróleo são de grande importância para a indústria petrolífera. Nesse aspecto têm-se desenvolvido o estudo da aplicação de radiação micro-ondas para o tratamento daquelas emulsões (LEMOS *et al.*, 2010).

2.3.1 Princípios teóricos

De acordo com DE SOUZA e MIRANDA (2011) a radiação micro-ondas consiste em ondas eletromagnéticas com frequência compreendida entre 0,3 e 300 GHz e comprimento de onda entre 1 cm e 1 m. Dentro do espectro eletromagnético elas estão localizadas entre as ondas de infravermelho e radiofrequência, como apresentado na Figura 6.

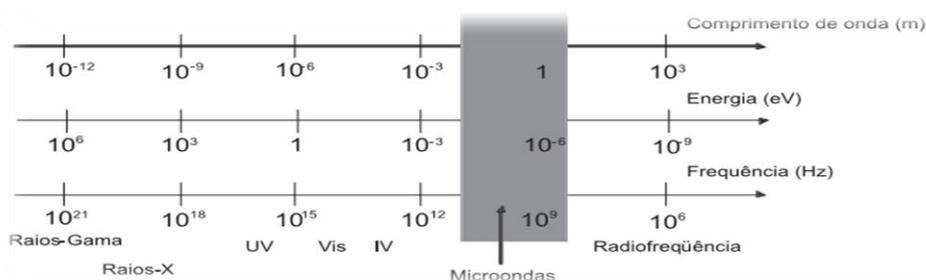


Figura 6: Espectro eletromagnético (DE SOUZA e MIRANDA, 2011).

Como se pode verificar na Tabela 1, a energia associada aos fótons liberados pela radiação micro-ondas é insuficiente para provocar a quebra de ligações químicas e consequente modificação estrutural de moléculas. O principal efeito a ela atribuído e que torna sua aplicação atrativa é o chamado aquecimento dielétrico. Este aquecimento está relacionado a dois fenômenos gerados pela interação da radiação com a matéria: polarização de dipolos e condução iônica (FORTUNY *et al.*, 2008).

Tabela 1: Comparativo da energia associada a frequências de radiação e ligações químicas.

Radiação (frequência em GHz)	Energia (eV)	Ligação Química	Energia (eV)
Raios Gama (3,0 x 10 ¹¹ GHz)	1,24 x 10 ⁶	Lig. Simples C-C	3,61
Raios X (3,0 x 10 ¹² GHz)	1,24 x 10 ⁵	Lig. Dupla C-C	6,35
Ultravioleta (1,0 x 10 ⁶ GHz)	4,1	Lig. Simples C-O	3,74
Luz Visível (6,0 x 10 ⁵ GHz)	2,5	Lig. Dupla C-O	7,71
Infravermelho (3,0 x 10 ³ GHz)	0,012	Lig. C-H	4,28
Micro-ondas (2,45 GHz)	0,0016	Lig. O-H	4,80
Radiofrequência (1,0 x 10 ⁻³ GHz)	4,0 x 10 ⁻⁹	Lig. de Hidrogênio	0,04-0,44

Adaptado: DE SOUZA e MIRANDA (2011).

As moléculas que possuem dipolo, seja ele permanente ou induzido, estão relacionadas ao efeito de polarização dipolar. Os compostos iônicos, por sua vez, são afetados pelo mecanismo de condução iônica. Ao incidir sobre a matéria, o campo eletromagnético gerado pela radiação micro-ondas provocará o alinhamento dos íons e dipolos (vide Figura 7).

Como a influência do campo varia com a frequência das ondas eletromagnéticas incidentes, a organização molecular do meio também sofrerá tal variação. A fricção entre as moléculas e o aumento da taxa de colisão iônica gerados pelo sequente alinhamento/desalinhamento das partículas dará origem ao aquecimento dielétrico (KAPPE e DALLINGER, 2006; LIDSTRÖM *et al.*, 2001).

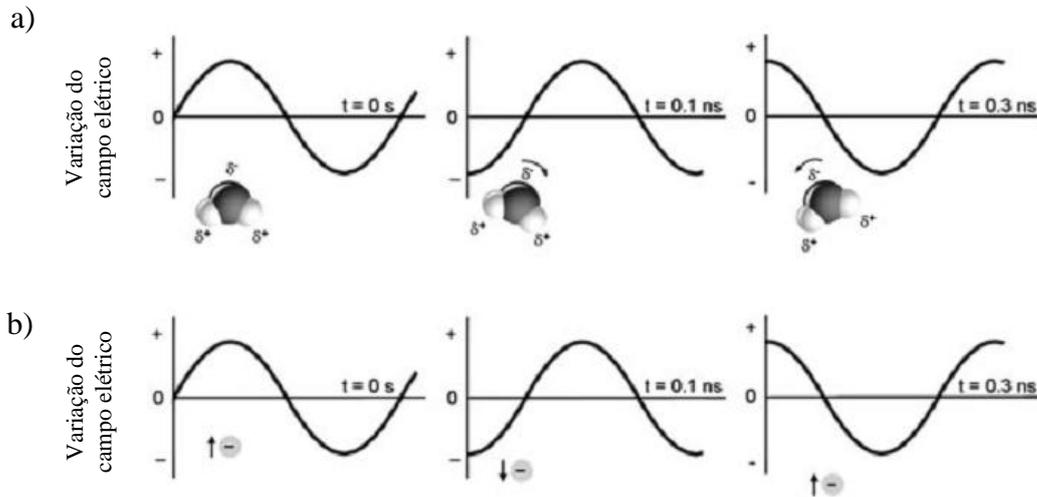


Figura 7: Mecanismos de aquecimento dielétrico: a) polarização de dipolos; b) condução iônica (KAPPE *et al.*, 2009).

De acordo com CHANDRASEKARAN *et al.* (2011), a depender de sua interação com as micro-ondas, os materiais podem receber três denominações. Aqueles que refletem as micro-ondas são chamados de opacos ou eletricamente condutores. Transparentes ou com baixa perda dielétrica são aqueles que nem refletem nem absorvem a radiação, mas são transparentes a ela. Já aqueles que absorvem a energia micro-ondas e a transformam em calor recebem o nome de materiais absorvedores ou com alta perda dielétrica. Segundo os autores, os fatores que afetam o aquecimento *via* micro-ondas são: propriedades dielétricas dos materiais, profundidade de penetração, frequência de operação e modo de aplicação da radiação.

2.3.1.1 Propriedades dielétricas

Conceitualmente a constante dielétrica, ϵ' , representa a habilidade do material em armazenar a energia fornecida pela radiação micro-ondas incidente. A constante de perda dielétrica, ϵ'' , está relacionada a eficiência na qual aquela energia absorvida é transformada em

calor. A razão entre a constante de perdas e a constante dielétrica é conhecida como tangente de perdas, $\tan \delta$. A habilidade de um material em converter energia eletromagnética em calor a uma dada temperatura e frequência de radiação é determinada pelo valor da tangente de perdas. Isso permite comparar a eficiência de diferentes materiais em gerar calor a partir da aplicação de radiação micro-ondas, como verificado na Tabela 2 (KAPPE *et al.*, 2009).

Tabela 2: Tangentes de perda ($\tan \delta$) de diferentes solventes (2,45 GHz, 20 °C).

Solvente	$\tan \delta$	Solvente	$\tan \delta$
Etilenoglicol	1,350	N,N-dimetilformamida	0,161
Etanol	0,941	1,2-dicloroetano	0,127
Dimetilsufóxido	0,825	Água	0,123
2-propanol	0,799	Clorobenzeno	0,101
Ácido fórmico	0,722	Clorofórmio	0,091
Metanol	0,659	Acetonitrila	0,062
Nitrobenzeno	0,589	Acetato de etila	0,059
1-butanol	0,571	Acetona	0,054
2-butanol	0,447	Tetrahidrofurano	0,047
1,2-diclorobenzeno	0,280	Diclorometano	0,042
1-metil-2-pirrolidona	0,275	Tolueno	0,040
Ácido acético	0,174	Hexano	0,020

Adaptado: KAPPE *et al.* (2009).

2.3.1.2 Profundidade de penetração

A profundidade de penetração da radiação micro-ondas nos materiais é definida como a profundidade na qual a magnitude da energia incidente decai a metade de seu valor na superfície do material, podendo ser obtida pela seguinte equação:

$$D_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{2\varepsilon'}} \left[(1 + (\varepsilon''/\varepsilon')^2)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

onde λ é o espaço livre do comprimento de onda da radiação incidente, ε' a constante dielétrica e ε'' a constante de perda dielétrica do material (BRADSHAW *et al.*, 1998).

Segundo estes autores, ao gerar aquecimento a partir de radiação com maiores comprimentos de onda, tal qual a frequência de rádio, a profundidade de penetração é grande. Essa vantagem garantiria um aquecimento uniforme do material processado. Entretanto, para a frequência de 2,45 GHz comumente usada na aplicação de micro-ondas a profundidade de penetração da radiação é muito pequena, ocorrendo na maioria das vezes de ser menor que o material processado. Esse fato resulta em um aquecimento altamente heterogêneo.

2.3.1.3 Frequência de operação

Todos os fornos micro-ondas domésticos e a grande maioria dos reatores micro-ondas dedicados produzidos comercialmente operam na banda de frequência de 2,45 GHz, que corresponde a 12 cm de comprimento de onda. Isso ocorre principalmente para que se evite gerar interferência nas telecomunicações, redes *wireless* e linhas telefônicas. Ademais, para fins domésticos essa frequência é considerada ótima, uma vez que o magnétron gerador de radiação nessa frequência pode ser produzido a baixo custo. Entretanto, para aplicação laboratorial e/ou industrial, essa banda de frequência não pode ser considerada como a mais indicada. Tem-se como exemplo o aquecimento *via* micro-ondas da água, que possui frequência de ressonância de 18 GHz e, portanto, apresentaria maior eficiência da conversão de energia micro-ondas em energia térmica em outra faixa de frequência (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

2.3.1.4 Modo de aplicação

De acordo com o trabalho publicado pelo NATIONAL RESEARCH COUNCIL (1994) a radiação micro-ondas pode ser gerada por uma variedade de dispositivos tais como os girotrons, clístrons e magnétrons. Entretanto, o magnétron é o dispositivo mais utilizado devido à sua maior eficiência, peso e tamanho relativamente menores, confiabilidade e disponibilidade a baixo custo.

Um reator micro-ondas típico consiste de três componentes principais, são eles: fonte geradora de radiação micro-ondas; aplicador, o qual consiste na cavidade onde a energia é transferida aos materiais; e guia de onda, que exerce a função de transferência da energia micro-ondas da fonte geradora à cavidade. Ao dissertar sobre o aquecimento micro-ondas deve-se atentar de maneira especial ao modelo da cavidade aplicadora, uma vez que a energia micro-ondas é transferida ao material através dessa cavidade. Além do mais, o perfil de temperatura dentro do material submetido à radiação está inerentemente ligado à distribuição

do campo eletromagnético no interior da cavidade de aplicação. As cavidades podem ser classificadas geralmente como monomodo e multimodo, sendo definido o tipo de cavidade utilizada a depender do material a ser processado (THOSTENSON e CHOU, 1999; CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011).

Cavidade monomodo

As cavidades monomodo são projetadas para direcionar as micro-ondas precisamente na amostra. Para isto, elas possuem formato especial com seção transversal circular ou retangular (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011). Seu tamanho é da ordem de um comprimento de onda, aproximadamente. Essas cavidades requerem uma fonte de radiação que tenha pouca variação na frequência de saída. A distribuição do campo eletromagnético não é uniforme, mas previsível por meio de técnicas analíticas ou numéricas (THOSTENSON e CHOU, 1999).

A utilização de cavidades monomodo permite definir posições precisas nas quais a intensidade do campo elétrico é máxima. Este tipo de cavidade tem a vantagem de garantir uma aplicação mais eficiente da energia micro-ondas. Entretanto, ela pode apresentar diferenças significantes de sua eficiência ao variar o volume de material processado. Embora os reatores que utilizam esse tipo de cavidade possuam eficácia potencial três vezes maior que aqueles que utilizam cavidade multimodo (STUERGA e DELMOTTE, 2002).

Cavidade multimodo

As cavidades multimodo são consideravelmente maiores que as monomodo e possuem paredes totalmente revestidas de material condutor. Isso feito com o intuito de permitir mais que um modo de aplicação do campo eletromagnético. Além disso, são menos sensíveis a geometria ou posição do material processado, adaptáveis a processos em fluxo contínuo e batelada e adequadas para aquecimento híbrido. A fim de aumentar a homogeneidade de incidência da radiação, frequentemente aloca-se a amostra em um prato giratório (CHANDRASEKARAN *et al.*, 2011).

Segundo STUERGA e DELMOTTE (2002), a presença de diferentes modos resulta em múltiplos pontos quentes dentro da cavidade de irradiação, assim como flutuações locais no campo eletromagnético dão origem ao superaquecimento localizado. As cavidades multimodo são geralmente mais versáteis que as cavidades monomodo em processos a

batelada e/ou que processem materiais de maiores dimensões e formas complicadas. Por esse motivo elas são mais utilizadas em aplicações industriais.

2.3.2 *Processamento contínuo vs. batelada*

De acordo com o modo de operação, os reatores industriais são tipicamente classificados em sistemas de fluxo contínuo ou batelada. Eles possuem grandes dimensões por serem projetados para processarem grande volume de materiais. Entretanto, para o processamento *via* micro-ondas nas mesmas dimensões seria necessário projetar um reator de altíssima potência, que estaria fora dos limites tecnológicos atuais dos reatores micro-ondas disponíveis comercialmente. A maioria dos processamentos *via* micro-ondas em escala industrial são incompatíveis com reatores em batelada (STUERGA e DELMOTTE, 2002).

Neste sentido, sistemas em fluxo contínuo têm sido desenvolvidos e disponibilizados comercialmente. Neste sistema os reagentes são bombeados através da cavidade micro-ondas, permitindo que somente uma porção da amostra seja irradiada por vez. Assim, torna-se possível manter exatamente o mesmo perfil de aquecimento, até para processamentos em larga escala (LIDSTRÖM *et al.*, 2001).

2.3.3 *Efeitos térmicos e não térmicos*

Os efeitos térmicos gerados pelo processamento *via* micro-ondas surgem das diferentes características entre o aquecimento dielétrico e convencional, como se pode verificar na Tabela 3. Neste, a transferência de calor ocorre da superfície para o interior da amostra através de correntes de condução e convecção. As taxas de aquecimento são reduzidas e dependem da condutividade térmica do material. Naquele, o aquecimento depende das propriedades dielétricas das moléculas. Dá-se rapidamente e de maneira volumétrica, do seio do material para a sua superfície, como mostra a Figura 8 (DE LA HOZ *et al.*, 2005; FORTUNY *et al.*, 2008).

Além dos efeitos térmicos, existem indicações da existência de efeitos não térmicos quando utilizado o aquecimento micro-ondas. Este provocaria a alteração de propriedades termodinâmicas do sistema submetido à radiação. Teoricamente estas implicações decorrem da interação direta do campo elétrico com moléculas específicas ou em estado de transição no meio reacional. Podendo ainda favorecer a eficiência das colisões moleculares devido à orientação das moléculas polares envolvidas na reação. Entretanto, a literatura está repleta de

relatos conflitantes relacionados à existência desses efeitos não térmicos. (FORTUNY *et al.*, 2008; KAPPE e DALLINGER, 2006).

Tabela 3: Comparação das características do aquecimento *via* micro-ondas e convencional.

Propriedade	Aquecimento <i>via</i> micro-ondas	Aquecimento convencional
Velocidade	Rápido	Lento
Modo de transferência	Acoplamento energético	Condução/Convecção
Mecanismo	Acoplamento a nível molecular	Aquecimento superficial
Forma de propagação	Volumétrico	Superficial
Dependência das propriedades do material	Maior	Menor
Seletividade	Seletivo	Não seletivo
Ponto de ebulição de solventes	Maior	Menor
Dimensão dos equipamentos	Reduzida	Elevada

Adaptado: FORTUNY *et al.*, (2008).

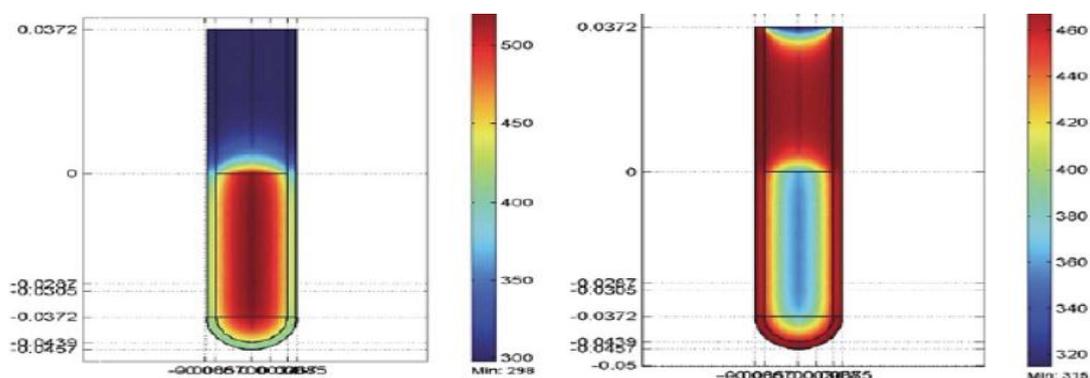


Figura 8: Perfil de temperatura após 60 segundos de aquecimento *via* micro-ondas (esquerda) em comparação ao aquecimento *via* banho termostático com gradiente de temperatura na escala Kelvin e tomando o menisco como posição 0 na indicação da escala vertical (DE LA HOZ *et al.*, 2005).

Todavia, o processamento micro-ondas possui algumas características peculiares que contribuem para a aceleração de taxas reacionais. Embora essas implicações específicas geradas pelas micro-ondas possam ser basicamente originadas dos efeitos térmicos, elas são inerentes ao mecanismo de aquecimento dielétrico e não podem ser reproduzidas pelo aquecimento convencional (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

2.3.4 Aplicações

Indústria petrolífera

O trabalho de WOLF (1978) foi o pioneiro na utilização de radiação micro-ondas para quebra de emulsões de petróleo. FANG e LAI (1995) apresentaram o método como uma alternativa promissora na separação de emulsões água/óleo viscosas. Eles realizaram testes de desestabilização em amostras sintetizadas em laboratório e obtidas em campo. Como vantagem do processamento micro-ondas em relação ao método convencional, seus resultados mostraram que as emulsões foram aquecidas mais rápida e uniformemente. Assim, proporcionando uma separação de fases também mais rápida e eficiente. Contudo, os autores utilizaram forno micro-ondas doméstico como fonte de radiação.

Embora os trabalhos pioneiros na utilização da energia micro-ondas como fonte de aquecimento tenham sido desenvolvidos em fornos domésticos, atualmente a utilização de reatores dedicados é altamente recomendada. Tendo em vista que parâmetros experimentais como potência de irradiação, temperatura e pressão não possam ser controlados de maneira precisa naqueles fornos (BILECKA e NIEDERBERGER, 2010).

Na tentativa de desenvolver uma técnica de dessulfurização de petróleo pesado, LEADBEATER e KHAN (2008) obtiveram resultados satisfatórios ao unificar radiação micro-ondas com catalisador férrico. Eles listaram como principal limitação a ser superada a escassez de reatores dedicados disponíveis comercialmente com maiores limites de temperatura e potência.

Analisando a eficiência de quebra de emulsões água/óleo estáveis, FORTUNY *et al.*, (2007) fizeram uso de reator batelada multimodo (Anton Paar, Synthos 3000). Os autores investigaram o efeito das características emulsionais tais como teor de água, salinidade e pH na eficiência do processamento via micro-ondas. As constatações obtidas mostram que um

aumento na energia aplicada levam ao acréscimo na taxa de separação. Assim, as propriedades da emulsão que aumentem a absorção da energia micro-ondas devem favorecer sua desestabilização, desde que tal propriedade não contribua para a estabilidade emulsional.

A radiação micro-ondas age seletivamente na água, no petróleo e no filme interfacial segundo GUZMÁN-LUCERO *et al.* (2010). Através da utilização de reator batelada monomodo (CEM Discover) os autores constataram que emulsões água/óleo aquecidas sob irradiação micro-ondas produzem um rápido aumento de temperatura e redução de viscosidade, promovendo a coalescência das gotas emulsionadas. Dessa forma, a taxa de separação de fases foi aumentada significativamente quando comparada às técnicas convencionais e com menor consumo de energia. O aumento de temperatura e a menor viscosidade auxiliam o processo de quebra.

Para fins de aprimoramento das análises químicas de petróleo ao extrair impurezas interferentes, DIEHL *et al.*, (2011) estudaram a eficiência das micro-ondas na dessalgação e desidratação de óleos pesados. O procedimento proposto pelos autores apresentou condições adequadas para remoção de sais e água de emulsões de óleo pesado sem uso de desemulsificantes ou reagentes tóxicos. Sobretudo, eles constataram a inexistência de alterações na composição química do óleo após este sofrer aquecimento por radiação micro-ondas.

Em suas publicações, FANG e LAI (1995) e FORTUNY *et al.* (2007) relataram que a irradiação micro-ondas pode acelerar a eficiência de separação de emulsão água/óleo sem o uso de aditivos químicos. Entretanto, GUZMÁN-LUCERO *et al.* (2010) e LEMOS *et al.* (2010) fizeram uso de alguns líquidos iônicos para aprimorar o processo de desemulsificação via micro-ondas.

2.4 Estado da Arte

A revisão da literatura realizada durante a execução deste trabalho apontou a inexistência de publicações que tratem do efeito dos distintos modos de aplicação de radiação micro-ondas sobre a desestabilização de emulsões de petróleo. Embora tenha-se verificado nos últimos anos um crescimento considerável dos relatos acerca da utilização daquela energia nas mais diversas áreas dentro da indústria de petróleo. Relatos estes compilados nas revisões publicadas por FORTUNY *et al.*, (2008) e MUTYALA *et al.*, (2010).

A evolução no desenvolvimento da técnica de aplicação das micro-ondas no processamento de emulsões água/óleo é notável. Em nome de maior confiabilidade no controle dos parâmetros experimentais, substituiu-se os fornos domésticos por dispositivos dedicados. Assim, pode-se verificar a real influência daqueles parâmetros na eficiência do processo. Todos os trabalhos até então publicados foram conduzidos em batelada e considerando apenas um modo de aplicação da radiação, monomodo ou multimodo. Contudo, ainda não se buscou analisar a influência da variação do mecanismo de incidência das micro-ondas na eficiência do processo.

Diante do cenário atual, este trabalho apresenta o efeito dos distintos modos de aplicação de radiação micro-ondas sobre a eficiência de quebra das emulsões. Assim como traz o primeiro olhar sobre o *scale-up* deste processo. Busca-se com isso facilitar sua implantação na indústria petrolífera, contribuindo para superação de limitações nas plantas de processamento de petróleo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo traz a descrição detalhada das atividades realizadas durante o desenvolvimento deste trabalho. Os experimentos foram executados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais – NUESC, o qual pertence ao Instituto de Tecnologia e Pesquisa da Universidade Tiradentes.

O petróleo foi selecionado e disponibilizado pela PETROBRAS de acordo com suas características composicionais e propensão para formar emulsões estáveis. Sua caracterização físico-química foi realizada no NUESC e nos laboratórios do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello – CENPES/PETROBRAS. As técnicas de preparação, quebra e caracterização das emulsões serão descritas a seguir.

3.1 Caracterização do petróleo

O petróleo selecionado é oriundo da Bacia de Campos, no Rio de Janeiro. Nesse estudo receberá a sigla BR como denominação. Classificado como óleo de densidade intermediária, ele possui °API variando entre 23 e 25 (EIA, 2010). Seu alto teor de resinas e asfaltenos lhe confere o potencial de gerar emulsões estáveis. Isso implica na necessidade de mais esforços técnicos e operacionais para enquadrar a produção aos parâmetros exigidos pelas refinarias quanto ao teor de água emulsionada. Tal característica o qualifica a ter seu processamento estudado por meio de técnicas alternativas, tal qual aquela que é tema deste trabalho.

Apesar de serem provenientes do mesmo campo produtor, as amostras do petróleo BR foram coletadas de pontos distintos na corrente de produção. Assim, têm-se os lotes de óleo BR1, BR2 e BR3. Os dois primeiros provieram de tanques de armazenamento e continham aditivos químicos. No entanto, o BR1 consiste de um *blend* entre óleos produzidos das camadas geológicas de pré-sal e pós-sal, enquanto o óleo BR2 provém apenas desta última. O terceiro, por sua vez, foi captado diretamente da cabeça do poço e estava isento daqueles aditivos. Todos os lotes foram caracterizados em laboratório a fim de avaliar alguns parâmetros básicos relacionados à sua composição química e propriedades físicas (BSW, °API, densidade relativa, viscosidade cinemática, índice de acidez total, insolúveis em n-

heptano) e confirmar dados de caracterização fornecidos pelo CENPES. Estas informações são indispensáveis a um melhor conhecimento acerca do comportamento do petróleo estudado. Os dados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros de caracterização e normas utilizadas nas análises.

Propriedade	Técnica de análise	Norma de análise	Margem de erro	Petróleo BR1	Petróleo BR2	Petróleo BR3
BSW (%)	Titulação potenciométrica	ASTM D-4377 – 00	± 2%	0,67	0,80	0,43
Densidade (°API)	Densimetria	ASTM D-5002	± 0,0010	25	23,4	22
Densidade relativa (20/4°C, g/cm³)	Densimetria	ASTM D-5002	± 0,0010	0,9003	0,9135	0,9222
Viscosidade cinemática (25°C, cP)	Reologia rotacional	(OLIVEIRA, 2010)	± 0,0001	102	138	280
Índice de acidez total (IAT, mg KOH/ g)	Titulação potenciométrica via reação ácido-base	ASTM D-664	± 0,02	0,62	0,82	*
Nitrogênio total (%m/m)	Quimiluminescência via combustão oxidativa	ASTM D-4629	± 0,18	0,398	0,427	*
Hidrocarbonetos (%m/m)	Extração com solvente e separação cromatográfica	(CUNHA, 2007)		Saturados 47,2	Saturados 45,3	*
				Aromáticos 26,9	Aromáticos 26,8	*
				Resinas 23,1	Resinas 24,8	*
				Asfaltenos 2,77	Asfaltenos 3,07	*
Insolúveis em n-heptano (%m/m)	Extração com n-heptano	ASTM D-6560	± 0,05	4,44	4,16	5,57

* Caracterização não realizada.

3.2 Síntese e caracterização das emulsões

A fim de realizar avaliação da eficiência dos métodos de aquecimento micro-ondas na quebra de emulsões de petróleo, foram sintetizadas emulsões água/óleo estáveis a partir do petróleo pré-selecionado. Para tanto, foi utilizada fase aquosa isenta de sal com teor variando entre 30, 40 e 50% (m/m). Os testes realizados foram divididos em três grupos, denominados PF (planejamento fatorial), PAQ (perfil de aquecimento) e CST (cinética de separação por variação de temperatura). Desta feita, surgiram algumas distinções na metodologia de síntese das emulsões. O procedimento seguiu as etapas abaixo listadas:

- I. O petróleo homogeneizado foi pesado em conjunto com a água destilada em frascos plásticos de 1L de volume. Nos testes PAQ e CST utilizou-se a massa total de 500g em um único frasco. Para os testes PF, por sua vez, foram necessários quatro frascos com massa de 700g de mistura óleo/água, cada um.
- II. Após pesagem, a mistura sofreu agitação manual para que a fase aquosa fosse incorporada pela fase oleosa, ocorrendo ali um pré-emulsão.
- III. A mistura pré-emulsionada foi então homogeneizada por meio de dispersor rotor-estator. Nas emulsões utilizadas no conjunto de testes PF utilizou-se o misturador D 3100 PT (Polytron). Naquelas submetidas aos testes PAQ e CST foi utilizado o homogeneizador Ultra-Turrax T-25 Basic (IKA). Essa variação se deu principalmente pelo fato de serem sintetizados 3 L de emulsão para o primeiro conjunto experimental, o que demandou um dispersor de maior potência. Enquanto para os outros dois conjuntos eram produzidos cerca de 550 mL para cada teste, apenas. Os equipamentos estão representados na Figura 9.



Figura 9: Homogeneizador Ultra-Turrax T-25 Basic - IKA e D 3100 PT – Polytron.

O tempo e frequência de agitação variaram de 1 a 5 minutos e de 6500 a 20000 rpm, a depender do lote de petróleo utilizado e teor de água pré-emulsionado. Depois de sintetizada, a emulsão foi caracterizada quanto ao seu teor de água e distribuição de diâmetro de gotas.

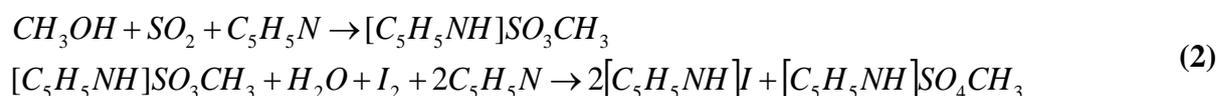
3.1.1 Determinação de teor de água

A fim de verificar se toda a fase aquosa adicionada foi incorporada à fase oleosa durante a fase de emulsão, realizou-se a análise de teor de água da emulsão homogeneizada. Essa caracterização foi realizada por titulação potenciométrica empregando reagente de Karl-Fischer via titulador Titrino plus 870 Metrohm equipado com eletrodo duplo de platina (Figura 10), seguindo procedimento ditado pela norma ASTM D4377.



Figura 10: Titulador potenciométrico Titrino plus 870 Metrohm.

O teor de água presente na amostra analisada foi calculado através da quantidade de reagente Karl-Fischer consumido na titulação. Esta ocorre devido à oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água, conforme Equação 2 e fundamentos físico-químicos relatados em BRUTTEL e SCHLINK (2003). Como solvente para diluição da amostra durante as análises, foi utilizada uma mistura de metanol seco e clorofórmio na razão de 3:1 em volume.



3.1.2 Determinação de distribuição de tamanho de gotas

A distribuição do tamanho de gotas - DTG da fase dispersa foi obtida por meio da técnica de difração a laser. Ela se baseia na medida de variação angular da intensidade de luz espalhada quando um raio laser passa através das amostras analisadas. Partículas grandes tendem a espalhar luz a pequenos ângulos em relação ao ângulo de incidência do laser. Já pequenas partículas, por sua vez, espalham luz a grandes ângulos. Os dados de intensidade de espalhamento de luz são então analisados para calcular a distribuição do tamanho das partículas que geraram tal espalhamento, baseado na teoria de espalhamento de luz de Mie (WRIEDT, 2012).

As medidas utilizadas neste estudo foram realizadas através do equipamento Mastersizer 2000 (Malvern), ilustrado na Figura 11. Tal equipamento consiste basicamente de uma unidade ótica. Nesta ficam alocados uma fonte de luz vermelha e uma série de detectores que medem precisamente a intensidade da luz espalhada pelas gotículas de água emulsionadas, em uma ampla faixa de ângulos. Ele opera na faixa de 0,1 μm a 2000 μm de tamanho de partícula. Seu *software* de análise utiliza das propriedades óticas de ambos, o dispersante e a amostra analisada e, assumindo o modelo de esfera perfeita, calcula o volume aproximado das gotas emulsionadas.



Figura 11: Instrumento Mastersizer 2000 Malvern.

Para o desenvolvimento desta técnica fez-se necessária a diluição da amostra de forma a diminuir a concentração de gotas da fase dispersa e, principalmente, sua opacidade. Evitando assim o espalhamento múltiplo de luz, problema decorrente da análise de amostras de emulsão água em óleo típicas. A magnitude da diluição consistiu na adição de 3 a 5 gotas

de emulsão em cerca de 250 mL de óleo mineral (EMCA 70[®], 19,3 cP, 25 °C). Em seguida, a solução foi circulada através da unidade ótica. A medida de referência (background) é efetuada com uma amostra gerada pela diluição de 10 gotas de petróleo com teor de água abaixo de 1% em 1 L de óleo mineral.

3.2 Desestabilização do sistema emulsionado

Após síntese e caracterização, as emulsões foram processadas em distintos reatores micro-ondas, objetivando-se verificar a influência do modo de operação do reator, contínuo e batelada, e modo de aplicação da radiação, mono e multimodo, na eficiência do processo. Por almejar objetivos diferentes, os três conjuntos experimentais apresentavam características também distintas. Vale ressaltar, contudo, que em todos os testes a mesma emulsão era processada em concomitância nos modos de desestabilização estudados.

Nos ensaios em que foi observada a formação de água livre, a fase óleo e/ou emulsão não resolvida foi parcialmente recuperada e caracterizada em termos de teor de água após homogeneização. A partir dos teores de água da emulsão sintetizada (TA_0) e da emulsão não resolvida (TA_f) determinou-se a eficiência da separação (EF) por meio da Equação 3.

$$EF = \frac{TA_0 - TA_f}{TA_0} \times 100\% \quad (3)$$

Os testes para análise de perfil de aquecimento (PAQ) e obtenção da cinética de separação por variação de temperatura (CST) foram realizados com os três lotes de petróleo, BR1, BR2 e BR3. Os parâmetros experimentais estão listados na Tabela 5. O primeiro conjunto foi desenvolvido sob as mesmas condições de temperatura, tempo e teor de água. O segundo, por sua vez, ocorreu sob variação de temperatura. Ambos foram desenvolvidos em reatores micro-ondas monomodo e multimodo operando em batelada. Contudo, nos testes PAQ utilizou-se ainda o aquecimento convencional *via* banho termostático.

Com o petróleo BR2 os experimentos foram desenvolvidos seguindo um planejamento fatorial (PF) 2³ com ponto central, totalizando 11 testes em duplicata. Isso feito por haver maior volume disponível desse óleo para estudo e, principalmente, pela interessante relação demonstrada entre sua eficiência de separação e demanda energética durante o aquecimento via micro-ondas. Essa observação será discutida no Capítulo 4. Assim, os parâmetros

temperatura, tempo e teor de água variaram em três níveis, de uma maneira tal que se permita estabelecer condições ótimas nas quais a maior eficiência de separação seja obtida com a menor quantidade de energia aplicada. Os parâmetros experimentais são apresentados na Tabela 6 em variáveis codificadas e na Tabela 7 em variáveis decodificadas. Os testes foram desenvolvidos na ordem direta iniciando com o PF1 e concluindo com o PF11.

Tabela 5: Testes e condições do conjunto experimental.

Teste	Temperatura (°C)	Tempo de processamento (min)	Teor de água (%)
PAQ	80	30	30
CST1	90	15	30
CST2	120	15	30
CST3	150	15	30
CST4	180	15	30

Tabela 6: Planejamento fatorial desenvolvido com o petróleo BR2 - variáveis codificadas.

Teste	x1	x2	x3
PF1	-1	-1	-1
PF2	+1	-1	-1
PF3	-1	+1	-1
PF4	+1	+1	-1
PF5	-1	-1	+1
PF6	+1	-1	+1
PF7	-1	+1	+1
PF8	+1	+1	+1
PF9	0	0	0
PF10	0	0	0
PF11	0	0	0

Tabela 7: Planejamento fatorial desenvolvido com o petróleo BR2 – variáveis decodificadas.

Variáveis decodificadas	Parâmetros experimentais decodificados		
	-1	0	+1
x1: temperatura (°C)	120	150	180
x2: tempo de processamento (min)	10	20	30
x3: teor de água (%)	30	40	50

3.2.1 Processamento em unidade batelada monomodo

Os ensaios *via* micro-ondas monomodo em batelada foram realizados em um reator Discover SP (CEM), conforme Figura 12. Com uma potência máxima de aplicação de 300 W, variando em 10% para mais ou para menos, este equipamento emite radiação a uma frequência de 2,45 GHz. Nele, a energia é aplicada de forma que seja direcionada e concentrada na amostra. A cavidade de aplicação das micro-ondas é de tamanho relativamente

reduzido, na qual foi alojado apenas um tubo por vez. Cerca de 20g das amostras a serem irradiadas eram colocadas em tubos de quartzo com 50 mL de volume.

O sistema de controle de temperatura é localizado no fundo da cavidade, onde um sensor infravermelho capta a variação de temperatura no fundo do frasco. Há também um controle interno de pressão com sensibilidade à variação deste parâmetro de 200 vezes por minuto. Contudo, o reator não permite a pressurização do tubo antes de iniciar o processamento. Tal pressurização se deu conforme a água emulsionada entrava em vaporização. Os limites de temperatura e pressão são de -80 °C a 300 °C e 21 bar, respectivamente. Os tempos de aquecimento pré-determinados nos conjuntos experimentais CST e PF foram contabilizados apenas após a temperatura desejada ser atingida.

Concluído o aquecimento, os tubos foram resfriados por correntes de convecção de ar comprimido até atingir a temperatura de 60 °C e a pressão ser reduzida a pressão ambiente, permitindo assim o manuseio com segurança. Assim, ao ser verificada a formação de água livre, parte da emulsão não resolvida foi coletada para análise de teor de água conforme procedimento descrito em 3.1.1.



Figura 12: Reator micro-ondas monomodo com processo em batelada, Discover CEM.

3.2.2 Processamento em unidade batelada multimodo

Os ensaios *via* micro-ondas multimodo em batelada foram desenvolvidos em um reator Synthos 3000 (Anton-Paar), representado na Figura 13. Este é composto por um rotor giratório (3 rpm) com capacidade para 8 frascos de quartzo e volume máximo de 80 mL cada.

A radiação é gerada por dois magnétrons à frequência de 2,45 GHz e potência máxima de 1400 W. O sistema permite realizar experimentos controlando temperatura, pressão ou potência.

A unidade é equipada com sensores de pressão que operam no limite máximo de 80 bar. Seu controle de temperatura é realizado de duas maneiras, limitado a 300 °C. Uma delas se dá no interior de um dos tubos, através de um sensor a gás em contato direto com o sistema emulsionado. A outra ocorre através de um sensor infravermelho que capta as temperaturas de fundo dos frascos onde a amostra é alocada. Neste estudo, foram empregados quatro frascos de quartzo localizados nas posições 1, 3, 5 e 7 do rotor, que por sua vez foi alocado na cavidade do reator. Dentro de cada frasco foram inseridas cerca de 20 g de emulsão. Esses frascos foram pressurizados com gás inerte (N₂) à pressão de 20 bar, isso feito para evitar evaporação da fase aquosa separada durante os ensaios.

Ao término dos ensaios, os tubos foram resfriados por exaustão de ar até atingir a temperatura de 60 °C, a fim de permitir o manuseio sem riscos de queimadura. Então, ao ser verificada a formação de água livre, parte da emulsão não resolvida foi coletada para análise do teor de água residual e cálculo da eficiência de separação, conforme procedimento descrito em 3.1.1.



Figura 13: Reator micro-ondas multimodo batelada Synthos 3000 Anton Paar.

3.2.3 Processamento em unidade contínua multimodo

O estudo em fluxo contínuo se deu com o uso de um reator multimodo modelo FlowSYNTH (Milestone), apresentado na Figura 14. Ele opera a uma potência máxima de 1200 W e limites de temperatura e pressão de 200 °C e 30 bar. O controle dos parâmetros é feito em linha por sensores internos e externos à cavidade e pode ser alterado no decorrer do processamento. Com dois sistemas acoplados, de bombeio e resfriamento, ele permite taxa de fluxo ajustável de 12 a 100 mL.min⁻¹ e controle de temperatura de saída do reator. A vazão de fluxo da emulsão processada foi mantida em torno de 50 mL.min⁻¹.

Neste tipo de processamento, os tempos pré-determinados no planejamento experimental foram contabilizados apenas após a temperatura desejada permanecer estável. O processamento ocorreu a uma pressão de cerca de 20 bar, com variação de 50% desse valor para mais ou para menos em virtude de o sistema de bombeamento operar em regime de pulsos. As amostras eram resfriadas a temperatura de 95 °C na saída do reator a fim de evitar evaporação da água livre formada e falhas provocadas por tal evaporação durante a coleta das amostras processadas. As coletas foram realizadas em intervalos de 5 minutos durante o tempo experimental pré-determinado. As amostras permaneciam em repouso durante 20 minutos a fim de permitir a sedimentação de bolhas grandes, o que no processamento em batelada ocorria durante as etapas de resfriamento.



Figura 14: Reator micro-ondas multimodo FlowSYNTH Milestone.

3.2.4 *Processamento via aquecimento convencional*

A fim de comparar o perfil de aquecimento entre os distintos métodos de aquecimento estudados, foram realizados testes via aquecimento convencional por meio de um banho termostático. Como fluido térmico, empregou-se água destilada. Para o desenvolvimento desses testes utilizaram-se os mesmos tubos de quartzo empregados no processamento multimodo batelada. Assim, manteve-se a mesma geometria do vaso, evitando interferência no mecanismo de aquecimento. Os parâmetros experimentais estão listados na Tabela 5.

3.4 **Determinação de propriedades interfaciais**

Foram realizadas medidas de tensão interfacial dos três lotes de petróleo estudados em meio aquoso, utilizando água ultrapura como fase contínua. Para isto foi empregado tensiômetro de gota pendente/ascendente Tracker (Teclis) disposto em mesa com controle de vibração a ar comprimido modelo 63-651 (TMC), apresentado na Figura 15. O sistema possuía ainda um banho termostático Ecoline Staredition RE 212 (LAUDA) acoplado, utilizando água destilada como fluido térmico. Para cada amostra estudada, fez-se necessário realizar rigorosa lavagem dos acessórios nos quais foram inseridas as fases aquosa e oleosa. Estes consistem de uma cubeta de quartzo e o conjunto seringa/agulha. Seu processo de lavagem está descrito na Tabela 8.



Figura 15: Tensiômetro de gota pendente Tracker Teclis.

Tabela 8: Procedimento de limpeza de aparatos utilizados nas análises de tensiometria.

Aparato	Etapa	Tipo de lavagem	Solvente	Tempo	Observações
Cubeta	1°	Mecânica	Água corrente	-	Secar após esta etapa
	2°	Banho ultrassônico (25°C)	Tolueno reutilizado	30 min	Secar após esta etapa
	3°	Banho ultrassônico (25°C)	Heptano / hexano	30 min	-
	4°	Banho ultrassônico (25°C)	Tolueno (99%)	30 min	-
	5°	Banho ultrassônico (25°C)	Iso-propanol	30 min	Secar após esta etapa
	6°	Banho ultrassônico (60°C)	Água deionizada	30 min	Secar após esta etapa
	7°	Banho ultrassônico (25°C)	Acetona / diclorometano	15 – 30 min	-
Agulha e seringa	1°	Mecânica	Tolueno reutilizado	-	Até limpeza macroscópica*
	2°	Mecânica	Água corrente e detergente	-	Secar após esta etapa
	3°	Banho ultrassônico (25°C)	Heptano / hexano	30 min	Secar após esta etapa
	4°	Banho ultrassônico (25°C)	Tolueno (99%)	30 min	Secar após esta etapa
	5°	Banho ultrassônico (25°C)	Iso-propanol	30 min	Secar após esta etapa
	6°	Banho ultrassônico (60°C)	Água deionizada	30 min	Secar após esta etapa
	7°	Banho ultrassônico (25°C)	Acetona / diclorometano	15 – 30 min	-

Após a devida lavagem, a seringa foi preenchida com o petróleo a ser analisado e, através de uma agulha em forma de “U”, inserida na fase aquosa contida na cubeta de quartzo. Foram então formadas gotas até que se reduzisse o nível de erros, detectados pelo *software* de

análise. Uma vez reduzidos tais erros, o perfil geométrico da gota foi captado por meio de uma câmera CCD durante o período de uma hora, a partir do qual foi verificada a estabilização da tensão. Assim, sendo conhecidos o formato da gota de óleo e as densidades de ambas as fases, através de ajustes de parâmetros e solução concomitante do balanço de forças gravitacional e capilar, e da Equação de Laplace, que relaciona a curvatura de uma superfície e a diferença de pressão hidrostática associada com a tensão interfacial, propriedade que se deseja inferir. A incerteza da medida de tensão pelo método é bastante reduzida e está estimada em 0,2 mN/m. Os detalhes da metodologia de determinação da tensão interfacial através do método da gota ascendente podem ser encontrados em (JENNINGS JR. e PALLAS, 1998).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base nos experimentos realizados em laboratório, este capítulo apresenta os resultados obtidos e as constatações que deles podem ser feitas. Ao buscar contribuir para o desenvolvimento científico-tecnológico do processamento de emulsões água/petróleo, ele confirma alguns relatos disponibilizados na literatura e insere novos conceitos.

4.1 Estabilidade das emulsões

As emulsões sintetizadas durante o desenvolvimento deste estudo tiveram tamanho médio ($D[0,5]$) variando entre 3 e 9 μm , conforme apresentado na Tabela 99. Ao simular a formação de emulsão nas condições de campo, utilizando válvula *choke* e bombas centrífugas como fonte de cisalhamento, KUNERT *et al.*, (2006) sintetizaram emulsões em um circuito industrial (NuEx/Atalaia-SE) com tamanho médio de gotas ($D[0,5]$) entre 2 e 10 μm . Tais emulsões apresentavam distribuição de tamanho de gotas bimodal e eram altamente estáveis, exigindo técnicas de separação avançadas baseadas em campos centrífugos e eletrostáticos para sua desestabilização (LUCAS e OLIVEIRA, 2008).

As curvas de distribuição de tamanho de gota obtidas neste trabalho tinham forma bimodal, com alguma variação ao alterar o petróleo cisalhado. Conforme verificado na Figura 16, as emulsões sintetizadas com os petróleos BR1 e BR2 apresentaram semelhanças quanto à sua DTG. Contudo, o BR2 apresentou um maior volume de gotas menores. Com o petróleo BR3, por sua vez, formaram-se emulsões menos polidispersas no tocante à sua distribuição. Essas diferenças de distribuição de tamanhos se deram devido a dois fatores.

O primeiro fator a ser considerado é de ordem físico-química, e relaciona-se com as variações nas propriedades listadas na Tabela 4 e as diferenças de tensão interfacial óleo/água apresentadas na Figura 20. O segundo fator é de ordem experimental e relaciona-se com o procedimento de cisalhamento adotado para garantir obtenção de emulsões estáveis e com diâmetro de gota médio ($D[0,5]$) na faixa entre 2 e 10 μm . A Tabela 1010 exhibe as condições ótimas de cisalhamento empregadas para cada óleo.

Tabela 9: Distribuição de tamanho de gotas das emulsões sintetizadas.

Petróleo	Teste	Distribuição de tamanho de gotas – DTG (μm)			
		D[4,3]	D[0,1]	D[0,5]	D[0,9]
BR1	PAQ1	12,4	1,3	8,5	23,1
	PAQ2	9,5	1,5	8,0	20,1
	PAQ3	10,5	1,3	8,1	20,7
	PAQ4	10,4	1,3	8,7	22,6
	CST [†]	8,0	1,2	4,7	20,2
BR2	PAQ1	11,4	1,3	9,1	25,7
	PAQ2	8,8	1,4	6,7	19,6
	PAQ3	10,8	1,6	9,2	23,2
	CST [‡]	9,3	1,4	5,5	22,8
	PF1	9,0	1,3	5,0	22,5
	PF2	7,1	1,2	4,1	17,4
	PF3	12,4	1,3	6,0	30,9
	PF4	13,9	1,4	7,1	34,0
	PF5	7,8	1,4	4,9	17,8
	PF6	11,2	1,4	5,2	32,8
	PF7	10,7	1,4	5,4	28,0
	PF8	11,0	1,4	5,7	28,3
	PF9	8,5	1,2	4,4	19,9
	PF10	10,4	1,2	4,9	28,2
PF11	12,5	1,3	5,8	32,8	
BR3	PAQ1	13,7	1,3	4,2	19,9
	PAQ2	8,1	1,3	3,8	17,2
	PAQ3	8,7	1,3	4,8	18,4
	CST1	14,4	1,4	4,5	43,7
	CST2 [§]	10,0	1,3	3,7	13,8
	CST3 [§]	10,0	1,3	3,7	13,8
	CST4	6,4	0,9	3,5	12,7

†, ‡: mesma emulsão utilizada para todos os testes do respectivo conjunto experimental (CST1 a CST4);

§: mesma emulsão utilizada para ambos os testes (CST2 e CST3).

Tabela 10: Níveis de tensão de cisalhamento aplicados durante a síntese de emulsões para os três petróleos estudados.

Petróleo	Tempo de pré-emulsão via agitação manual	Velocidade de agitação via rotor-estator	Tempo de emulsão via rotor-estator
BR1	120 segundos	9500 rpm	60 segundos
BR2	300 segundos	13500 rpm	180 segundos
BR3	180 segundos	9500 rpm	105 segundos

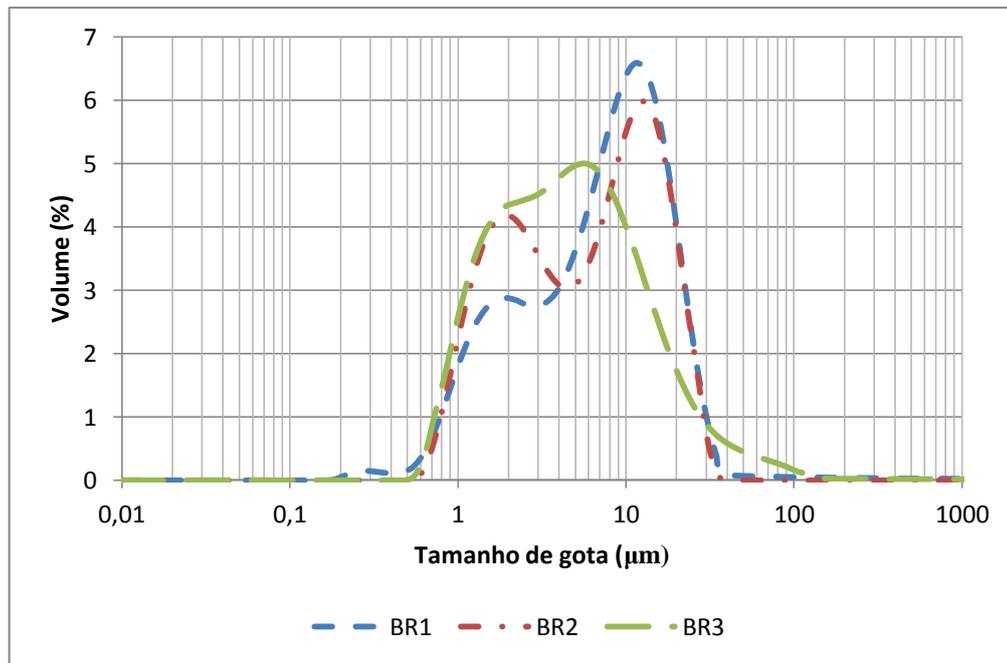


Figura 16: Curvas de distribuição de tamanho de gotas para os três petróleos estudados após cisalhamento de amostras de emulsão com 30% de teor de água, massa semelhante e ausência de envelhecimento.

Ao analisar a propriedade estabilidade, a princípio foram obtidas curvas de DTG após amostras das emulsões sintetizadas com cada petróleo serem deixadas em repouso durante um período de quatro horas. Esse tempo de envelhecimento permitiu a coalescência e consequente aumento no tamanho de gotas das fases dispersas nos petróleos BR1 e BR2. Porém, não foi verificada a formação de água livre. Já nas emulsões obtidas com o petróleo BR3, não se pode notar alteração alguma na distribuição de tamanho de gotas após aquele curto tempo de envelhecimento, conforme Figura 17. Isso se dá devido a maior viscosidade do óleo BR3. Contudo, a adição de determinados agentes químicos às cargas dos óleos BR1 e BR2 durante sua produção é ainda um fator contribuinte à menor estabilidade de suas emulsões. Enquanto a carga do BR3 foi mantida isenta de aditivos. A classificação e concentração destes compostos adicionados a cada petróleo estão listadas no Tabela 1111.

Tabela 11: Agentes químicos adicionados aos petróleos BR1 e BR2.

Agente químico	Ponto de injeção	Dosagem (ppm)
Gytron T-451	Separadores de produção	26
Polan PJJ Sol	Separadores de produção	18
Emulsotron X-8254	Separadores de produção	16

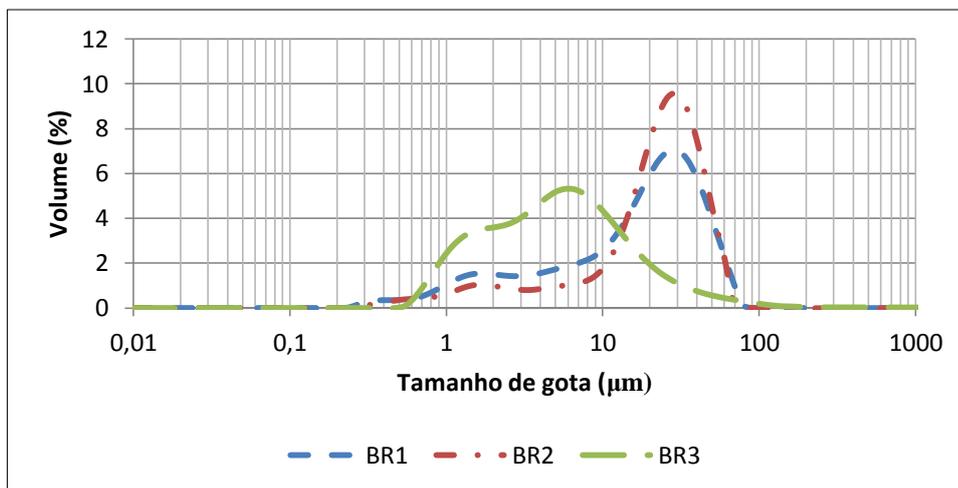


Figura 17: Curvas de distribuição de tamanho de gotas para emulsões com 30% de teor de água sintetizadas a partir dos três petróleos estudados após envelhecimento de quatro horas.

Ao constatar maior estabilidade relativa das emulsões sintetizadas com o óleo BR3, realizou-se então um monitoramento de DTG em período de envelhecimento mais longo. Assim, como pode ser visto na Figura 18, somente após quarenta e oito horas em repouso verificou-se um aumento considerável no tamanho das gotas emulsionadas. Contudo, não foi notada a formação de água livre. Ainda que envelhecida durante tempo doze vezes maior, o grau de coalescência das gotas foi menor na emulsão obtida com o óleo BR3, em comparação com os outros óleos estudados.

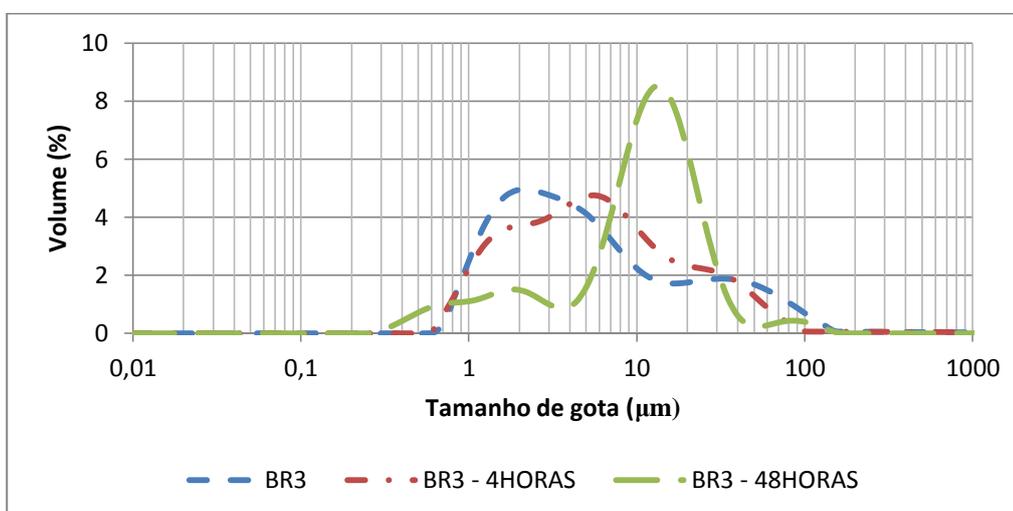


Figura 18: Curvas de distribuição de tamanho de gotas para emulsões sintetizadas com 30% de teor de água a partir do petróleo BR3 após envelhecimento de quatro horas e quarenta e oito horas.

Ainda com a alteração no teor de água das emulsões utilizadas no conjunto experimental PF, desenvolvido com o óleo BR2, pode-se obter curvas de distribuição de tamanho de gotas semelhantes. A Figura 19 mostra que os ajustes realizados no cisalhamento aplicado aos diversos sistemas foram eficazes. Dessa forma, minimizou-se a influência da DTG sobre os resultados de desestabilização.

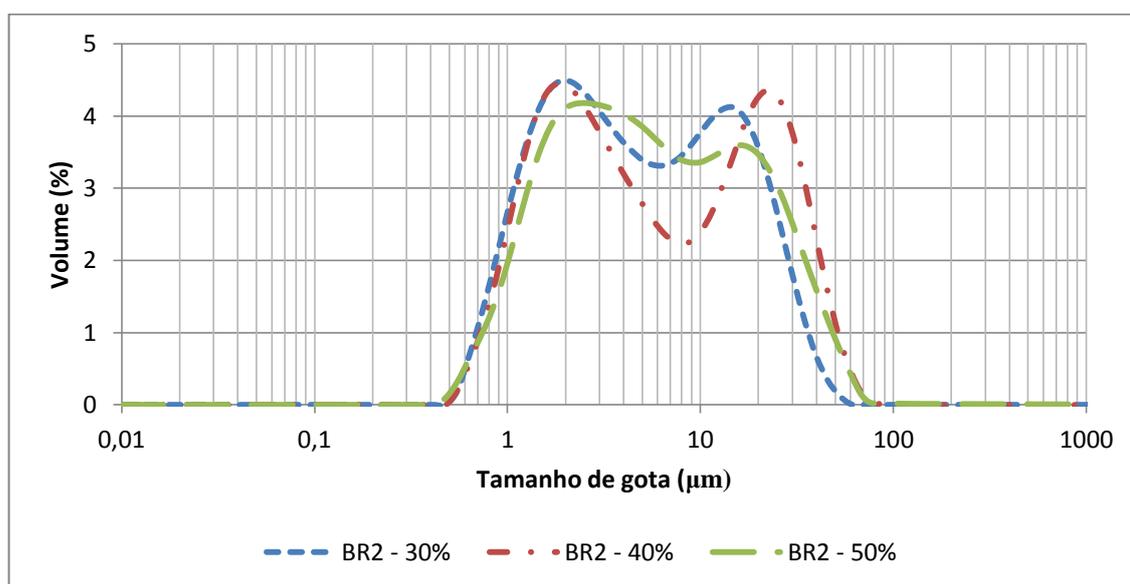


Figura 19: Curvas de distribuição de tamanho de gotas para emulsões sintetizadas a partir do petróleo BR2 com variação no teor de água emulsionado.

4.2 Análise de tensão interfacial

As propriedades interfaciais estão diretamente relacionadas à estabilidade de um sistema emulsionado. Assim, por meio de uma técnica bem consolidada buscou-se definir as tensões interfaciais óleo/água com os três petróleos estudados (SPIECKER e KILPATRICK, 2004; VARADAJ e BRONS, 2007;). Como mostrado na Figura 20, a variação de tensão interfacial seguiu a ordem diretamente proporcional à variação de viscosidade dos óleos, listada na Tabela 4. Embora nas medidas de tensão relativas aos óleos BR1 e BR2 devam ser consideradas ainda as diversas interações entre os tensoativos naturais e os agentes químicos adicionados durante as etapas de elevação e produção.

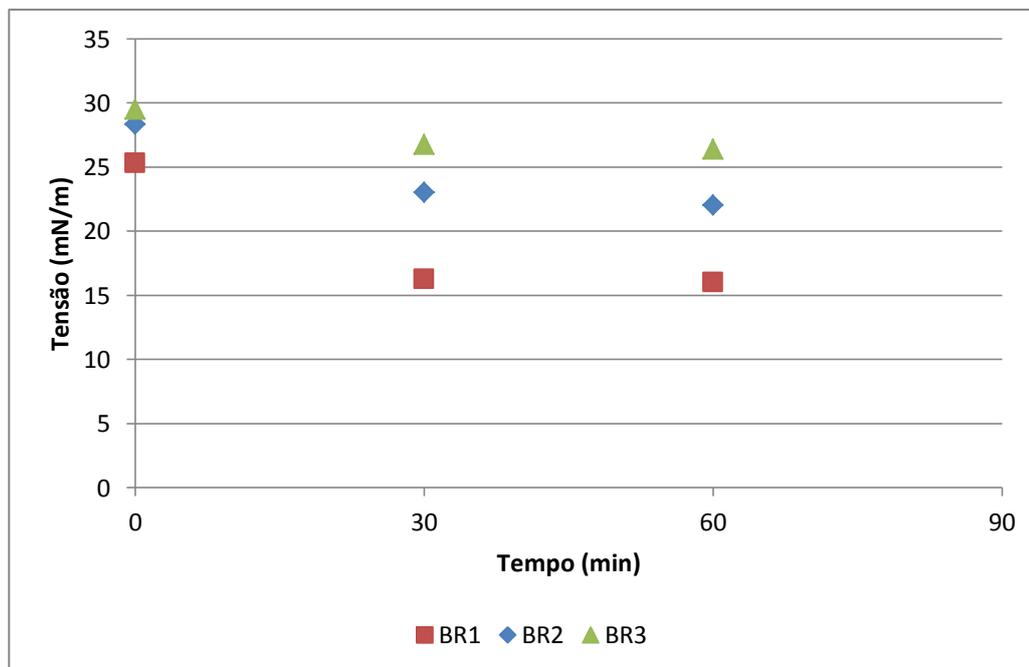


Figura 20: Tensão interfacial óleo/água para os petróleos BR1, BR2 e BR3 a temperatura de 20°C e grau de incerteza inferior a 0,5 mN.m⁻¹.

O principal mecanismo atribuído à estabilização de emulsões de petróleo é a formação de filmes interfaciais rígidos que impedem a coalescência das gotas da fase dispersa. Por se tratar de um sistema termodinamicamente instável, sua tendência será buscar seu menor nível energético. Assim, logo após entrarem em contato, ocorre um processo de relaxamento de tensão entre as fases aquosa e oleosa. Isso se dá por fenômenos tais como difusão, reorganização estrutural, adsorção, dessorção e transferência de massa para a fase oposta das moléculas tensoativas naturalmente presentes (HANNISDAL, 2006).

A presença de desemulsificantes químicos acentua a redução na tensão interfacial entre as fases emulsionadas. Ao serem adicionados, estes compostos migram para interface e competem com os tensoativos naturais ali presentes, deslocando-os na tentativa de fragilizar o filme. Como pode ser verificado na Figura 21, a presença de aditivos químicos associada a sua menor viscosidade permitiu uma maior redução na tensão interfacial do óleo BR1. Isso ocorreu em uma magnitude de duas a três vezes mais que nos óleos BR2 e BR3, respectivamente.

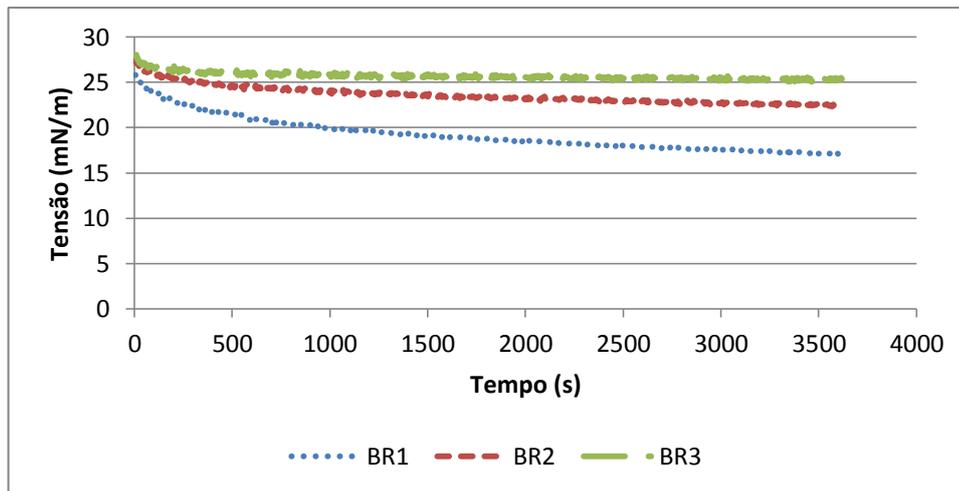


Figura 21: Variação da tensão interfacial em função do tempo para os óleos BR1, BR2 e BR3 a 20 °C.

4.3 Eficiência de aquecimento

As características inerentes aos tipos de aquecimento convencional e *via* radiação micro-ondas são bem distintas entre si. Neste último têm-se ainda variações a depender do modo de aplicação da radiação a ser utilizado. Assim sendo, o conjunto de testes PAQ (Perfil de Aquecimento) foi desenvolvido a fim de analisar e comparar a eficiência daqueles métodos de aquecimento nas emulsões sintetizadas com os três petróleos estudados.

Para tanto, massas semelhantes das mesmas emulsões foram aquecidas concomitantemente nos diferentes dispositivos. Os testes ocorreram à temperatura de 80 °C e tempo total de aquecimento de 30 minutos. Com o intuito de diminuir possível influência de outros fatores, os tubos onde foram inseridas as amostras de emulsão não sofreram pressurização prévia. Embora tenham sido hermeticamente fechados a fim de isolar o interior dos tubos do meio externo.

Pode-se verificar nas Figuras 22 e 23 que o método convencional apresentou eficiência aparentemente intermediária entre os distintos modos de aquecimento micro-ondas. Contudo, embora ele tenha apresentado taxa de aquecimento levemente superior à radiação micro-ondas monomodo no primeiro estágio do processo, o aquecimento convencional foi relativamente ineficiente. Uma vez que para atingir a temperatura desejada, fez-se necessário aumentar a temperatura do fluido térmico em 10 °C. Assim, enquanto os reatores micro-ondas operavam a 80 °C, o banho termostático atuava a 90 °C.

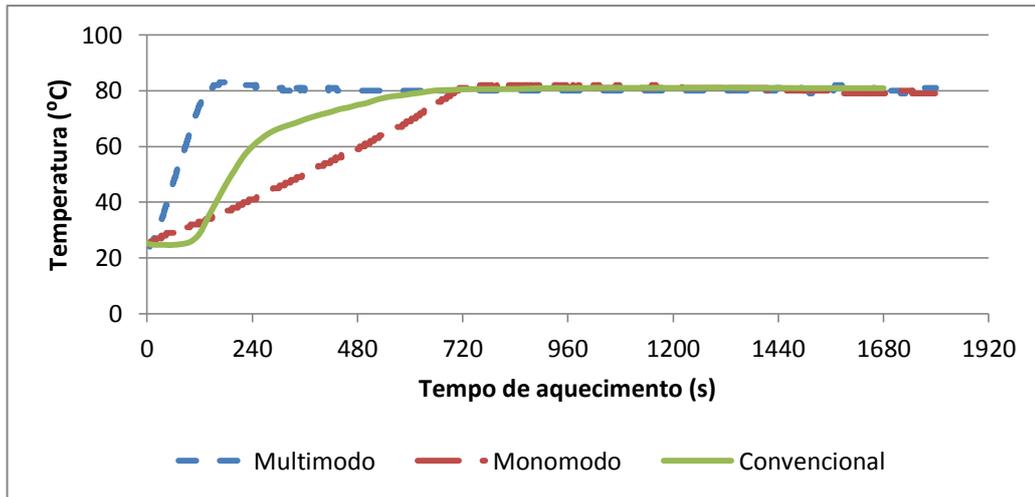


Figura 22: Perfil de variação de temperatura em função do tempo via aquecimento convencional e radiação micro-ondas monomodo e multimodo para o petróleo BR2.

Apesar das peculiaridades inerentes ao sistema de controle de aquecimento do banho termostático utilizado, tal ineficiência relativa pode ser associada ao mecanismo que rege o aquecimento convencional. Este se dá através de correntes de condução e convecção que transferem a energia térmica de maneira superficial, de fora para dentro da amostra. Como pode ser notado na Figura 8, essa peculiaridade juntamente com a ausência de seletividade no aquecimento são os principais responsáveis pelos resultados de aquecimento e desestabilização desfavoráveis.

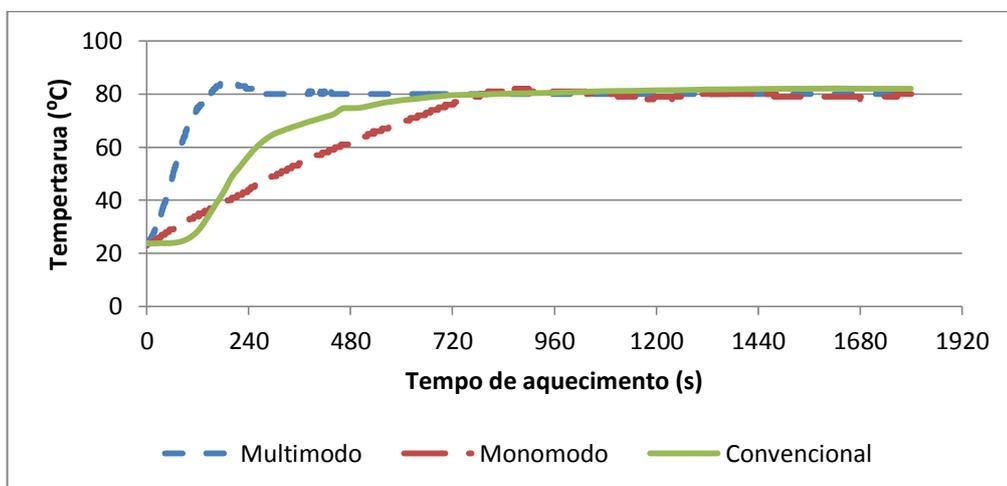


Figura 23: Perfil de variação de temperatura em função do tempo via aquecimento convencional e radiação micro-ondas monomodo e multimodo para o petróleo BR3.

Por outro lado, o aquecimento via radiação micro-ondas mostrou-se mais eficiente quando comparado ao método convencional no tocante à temperatura de operação e redução de tempo. Isso se deve principalmente à forma de propagação do calor, proporcionada pela interação das emulsões com as micro-ondas. Ao fazer vibrar as moléculas das gotas de água da fase dispersa, a energia eletromagnética produz um aquecimento volumétrico, como também ilustrado pela Figura 8. Além de proporcionar aumento de temperatura em tempo relativamente mais curto, o chamado aquecimento dielétrico permite ainda seletividade. Entretanto, os distintos modos de se aplicar micro-ondas podem apresentar variações quanto à sua eficiência.

Como pode ser ainda verificado nas Figuras 22 e 23, ambos os modos de aplicação de radiação micro-ondas levaram o sistema emulsionado a atingir a temperatura de 80 °C. No entanto, o tempo de aquecimento via micro-ondas multimodo foi de uma magnitude cerca de três vezes menor que o aquecimento monomodo. Apesar de este tipo de aquecimento ser teoricamente mais eficaz por aplicar a radiação precisamente no material processado. Ao analisar tal observação, contudo, deve-se considerar as particularidades inerentes aos dispositivos utilizados.

Além do modo de aplicação, os dispositivos micro-ondas apresentavam outras duas importantes características que os distinguiam. Estas consistem na potência máxima aplicada e na maneira de medir a temperatura do meio. No dispositivo multimodo a energia micro-ondas inicialmente aplicada à potência de 1400 W era modulada de acordo com a variação de temperatura no seio da amostra. Uma vez que o sensor estaria ali alocado. O dispositivo monomodo, por sua vez, aplicava micro-ondas à potência máxima de 300 W. Esta modulada conforme a variação de temperatura no fundo do tubo, sem contato direto com a emulsão aquecida. Desafortunadamente, isso não nos permite fazer afirmações mais contundentes quanto a relação tempo *vs* temperatura em ambos os modos de aplicação de radiação micro-ondas.

Conceitos já estabelecidos na literatura certificam de que o teor de água do sistema emulsionado está diretamente ligado à quantidade de energia micro-ondas necessária para se atingir determinada temperatura (FORTUNY *et al.*, 2007). Os resultados aqui apresentados nos levam à constatação de que, além do que já foi relatado, esse parâmetro também influencia no perfil de aquecimento das amostras submetidas à radiação.

Assim, foram analisados os perfis de aquecimento dos testes 4 (Figura 244) e 8 (Figura 255) do conjunto experimental PF. Os diagramas mostram que o aquecimento via micro-ondas multimodo precisou de menor tempo quando comparado ao monomodo para aquecer as emulsões irradiadas. Independente dos parâmetros teor de água e temperatura a ser atingida. No entanto, ao analisar as variações no perfil de aquecimento entre os distintos modos de aquecimento de emulsões com 50% de teor de água, pode-se constatar que tal alteração na composição da emulsão favorece o aquecimento dielétrico. Uma vez que ambos os modos de aquecimento necessitaram de menor tempo para atingir as temperaturas selecionadas.

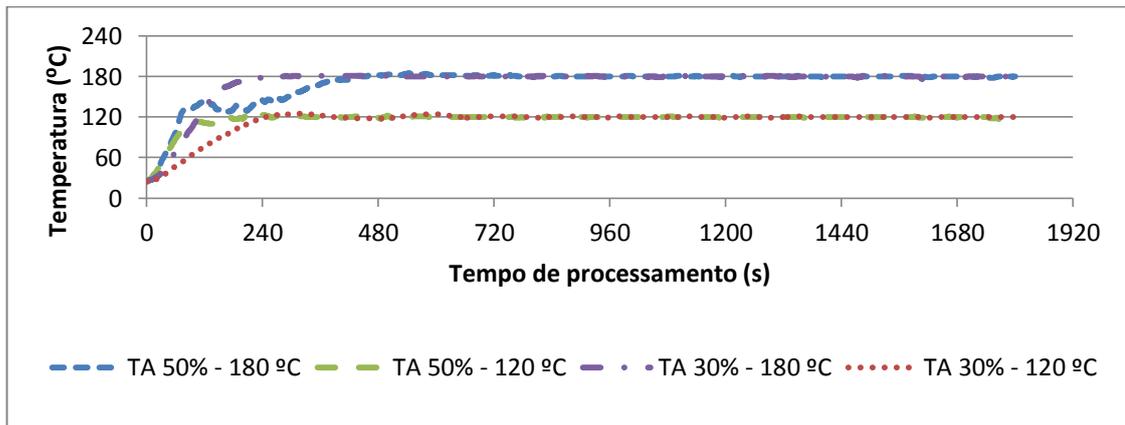


Figura 24: Perfil de variação de temperatura em função do tempo via radiação micro-ondas multimodo para o petróleo BR2 com teor de água de 30 e 50% e temperatura de 120 e 180 °C.

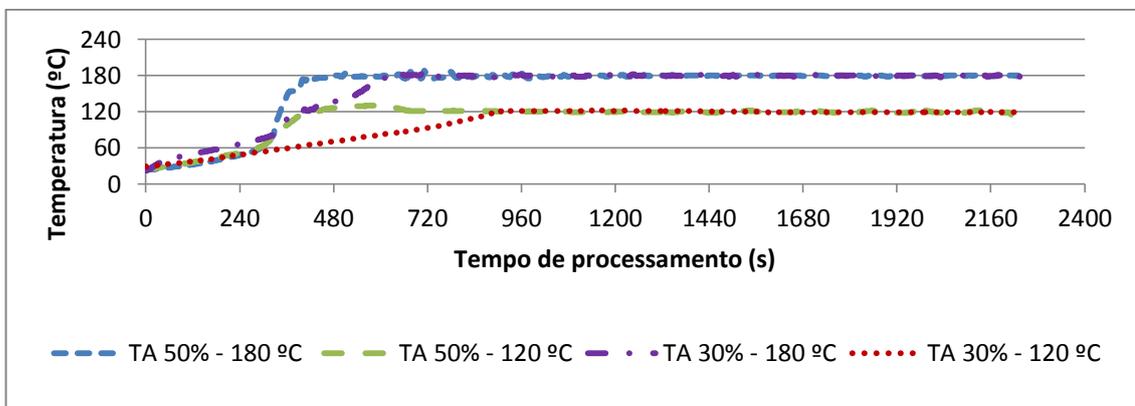


Figura 25: Perfil de variação de temperatura em função do tempo via radiação micro-ondas monomodo para o petróleo BR2 com teor de água de 30 e 50% e temperatura de 120 e 180 °C.

Contudo, um fenômeno ainda pouco compreendido foi observado ao se realizar o aquecimento de sistemas emulsionados com menor teor de água (30%). Neste caso a cavidade monomodo demandou maior tempo para atingir menor temperatura (120 °C), ainda que a energia tenha sido aplicada à potência máxima e de maneira contínua nos primeiros momentos do aquecimento. Ao passo que a maior temperatura (180 °C) foi atingida em menor tempo, mesmo ocorrendo redução da potência aplicada em um momento anterior aquele em que tal redução se deu para o aquecimento a 120 °C. Tal fenômeno não foi verificado no aquecimento multimodo. Neste, as emulsões atingiram as temperaturas desejadas rigorosamente no mesmo tempo, como pode ser observado nas Figuras 27 e 28.

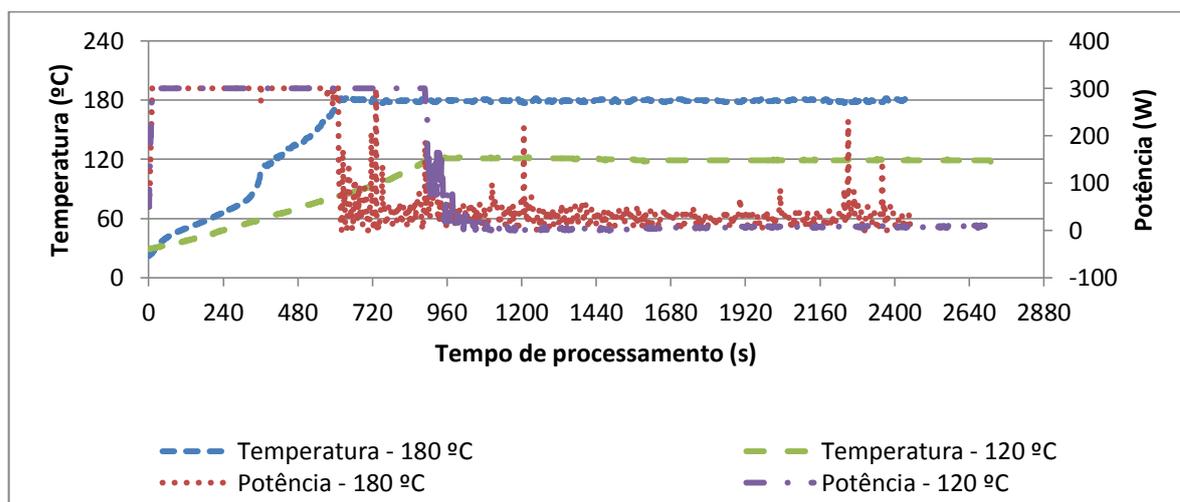


Figura 26: Variação da potência aplicada em função do tempo e temperatura via radiação micro-ondas monomodo para emulsões com 30% de teor de água sintetizadas a partir do petróleo BR2.

Deve-se ainda atentar ao fato de que as diferenças nas propriedades físico-químicas dos petróleos estudados não geraram efeitos sobre o perfil de aquecimento das emulsões, como já era de se esperar. Assim como as pequenas variações nas distribuições de tamanho de gotas da fase dispersa não foram relevantes neste sentido. Contudo, aquelas distinções entre os óleos estudados (Tabela 4) influenciaram na quantidade de energia aplicada pelos diferentes modos de aquecimento, como posteriormente relatado.

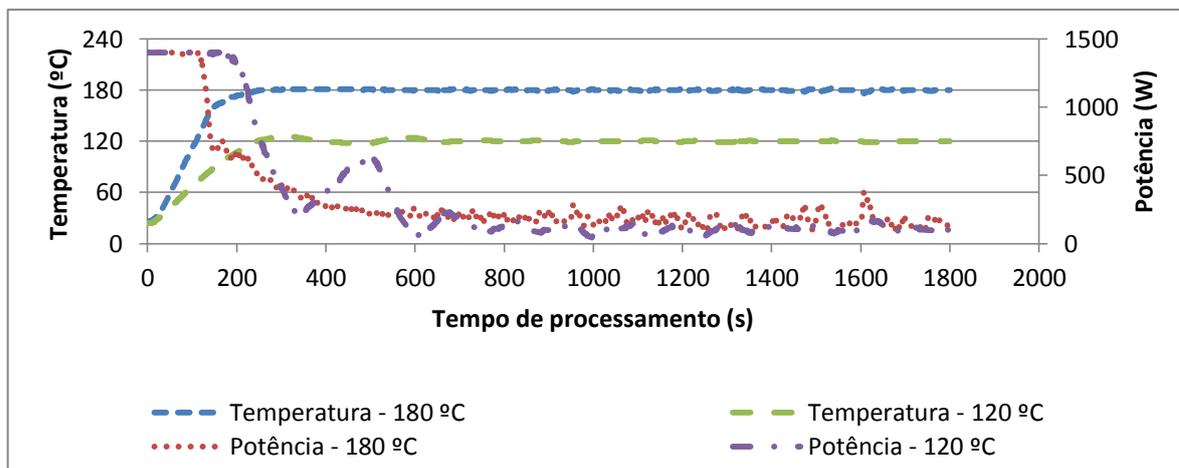


Figura 27: Variação da potência aplicada em função do tempo e temperatura via radiação micro-ondas multimodo para emulsões com 30% de teor de água sintetizadas a partir do petróleo BR2.

4.4 Eficiência de desestabilização

A eficiência do processamento micro-ondas na desestabilização de emulsões de petróleo foi analisada sob três perspectivas. Para isso, os conjuntos de experimentos foram planejados e desenvolvidos de modo a tornar as análises paralelas, mas interdependentes. Assim, os resultados serão apresentados e discutidos na ordem em que primeiro aparecem os testes PAQ, seguidos pelos conjuntos CST e PF.

4.4.1 Testes PAQ (perfil de aquecimento)

Os testes PAQ foram realizados sob aquecimento convencional e via radiação micro-ondas monomodo e multimodo, em sistema operando em batelada. Foram sintetizadas três emulsões distintas, as quais eram aquecidas simultaneamente nos três modos citados em testes duplicados. A fim de eliminar os possíveis efeitos gerados pela vaporização da fase aquosa, com consequente aumento de pressão do sistema, os testes foram realizados a 80 °C. Apesar da notável diferença nos perfis dos modos de aquecimento acima discutidos, foi mantido o tempo de 30 minutos de processo. Desta feita, buscou-se relacionar tais distinções às eficiências de separação obtidas em cada processamento.

As possíveis influências da geometria do vaso e da variação no volume do material aquecido relatada por STUERGA e DELMOTTE (2002) e CHANDRASEKARAN *et al.*, (2011) foram evitadas ao máximo. Isto feito de duas maneiras. A primeira se deu ao manter a massa das amostras a serem aquecidas em torno de 20g. A segunda consistiu em manter o

mesmo vaso para ambos os tipos de aquecimento convencional e micro-ondas multimodo. A única distinção ali verificada se deu na variação de tamanho e espessura do tubo utilizado no processamento monomodo, uma vez que o dispositivo utilizado não é flexível em termos de alteração da geometria do tubo. Vale ressaltar, porém, que todos os tubos nos quais foram processadas as emulsões eram de quartzo.

Além de proporcionar a apreciação da eficiência de aquecimento, os testes PAQ permitiram determinar o grau de repetibilidade dos testes. Assim, por meio de parâmetros estatísticos pode-se definir os níveis de confiabilidade dos resultados de desestabilização para N amostras. Para tal foi utilizado o *software* STATISTICA 7.0[®] (StatSoft). Os parâmetros foram analisados para os três petróleos estudados e estão listados na Tabela 122.

Tabela 12: Medidas de dispersão dos resultados de desestabilização de emulsões.

Petróleo	Parâmetros estatísticos	Tipo de aquecimento		
		Multimodo	Monomodo	Convencional
BR1	N	6	6	6
	X _{med} (%)	86,6	88,5	38,5
	X _{min} (%)	82,1	84,8	16
	X _{max} (%)	91,0	91,4	57,7
	σ	3,61	2,48	16,14
BR2	N	6	5	6
	X _{med} (%)	82,36	72,11	37,97
	X _{min} (%)	79,85	68,72	5,53
	X _{max} (%)	87,39	76,01	73,22
	σ	3,97	3,31	25,34
BR3	N	5	5	5
	X _{med} (%)	0,3	0	0,8
	X _{min} (%)	0,0	0	0
	X _{max} (%)	1,5	0	3,6
	σ	0,67	0	1,46

N = número de amostras; X_{med} = eficiência média; X_{min} = eficiência mínima;

X_{max} = eficiência máxima; σ = desvio padrão.

Ao considerar os parâmetros analisados, sobretudo média (X_{med}) e desvio padrão (σ), pode-se notar que os melhores resultados de desestabilização foram obtidos com os petróleos menos viscosos. Para o petróleo BR1 não houve diferença entre os modos de aplicação de radiação na eficiência de separação. Com o óleo BR2, porém, notou-se pequena vantagem da radiação micro-ondas multimodo sobre a monomodo. O aquecimento convencional apresentou ineficiência tanto no processo de separação das fases emulsionadas quanto na repetibilidade dos resultados obtidos. Desta forma, denotando a superação de sua limitada eficiência de processamento pela utilização do aquecimento micro-ondas.

Para o petróleo mais viscoso e isento de aditivos químicos, BR3, verificou-se estatisticamente a ineficiência total dos processos estudados na quebra das emulsões. Contudo, ali se pode obter o maior grau de repetibilidade dos resultados. Assim, seria razoável constatar que, por um lado, a manutenção das características físico-químicas originais do petróleo contribui para o melhor entendimento acerca da influência dos modos de aplicação de radiação micro-ondas na desestabilização de emulsões água/óleo. Por outro, isso não desqualifica os resultados obtidos com os demais óleos. Uma vez que na maioria dos casos na indústria torna-se inevitável a adição de produtos químicos no petróleo com fins de desidratação ou para evitar a formação de espumas e precipitação de asfaltenos (ROCHA JUNIOR *et al.*, 2006; FRAGA *et al.*, 2012; MANSUR *et al.*, 2012).

4.4.2 Testes CST (cinética de separação por temperatura)

Ao determinar a influência das características físico-químicas nos resultados obtidos e suas flutuações, este trabalho propôs-se a analisar a contribuição da temperatura naquelas implicações. Para isto, no conjunto experimental CST os testes ocorreram em quatro níveis de temperatura e 30% de teor de água. A cinética de separação por variação de temperatura foi construída utilizando a mesma emulsão sintetizada com cada petróleo estudado.

A princípio utilizou-se apenas o aquecimento micro-ondas multimodo operando em batelada durante o tempo de processamento de 15 minutos. Conforme verificado na Figura 28, a menor temperatura (90 °C) não proporcionou separação alguma entre as fases emulsionadas. Tal separação só foi verificada a partir da temperatura de 120 °C para os óleos BR1 e BR2, mantendo-se em grau semelhante para temperaturas maiores.

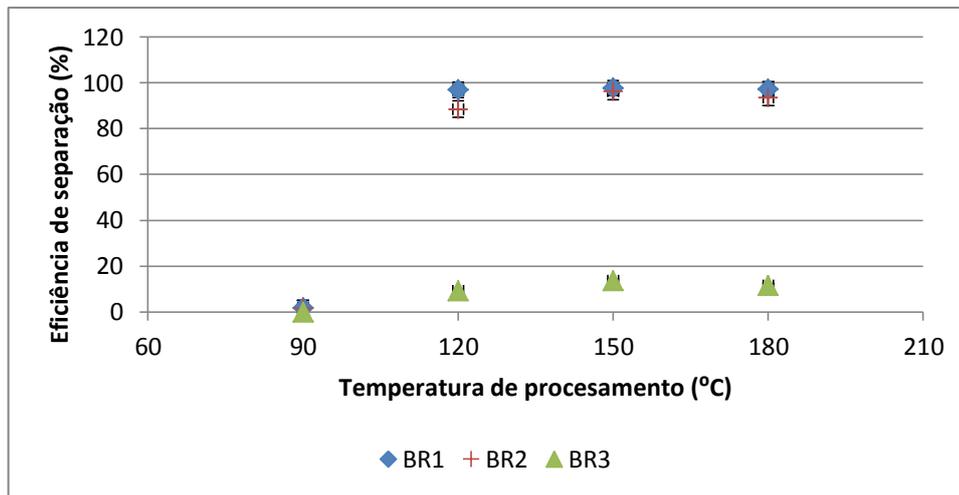


Figura 28: Cinética de desestabilização de emulsões (teor de água de 30%) por variação de temperatura via radiação micro-ondas multimodo para os petróleos BR1, BR2 e BR3.

Para o petróleo BR3 não foi verificada a formação de água livre por meio do aquecimento multimodo. Isso se deve em princípio à maior estabilidade das emulsões sintetizadas com este óleo, e por sua maior viscosidade. Como pode ser visto na Figura 29, o aumento de temperatura neste caso foi insuficiente para promover uma redução efetiva da viscosidade a fim de favorecer o contato entre as gotas de água, e consequentemente, drenagem do filme interfacial e coalescência. Desta feita, buscou-se avaliar o efeito do aquecimento localizado nas emulsões não resolvidas.

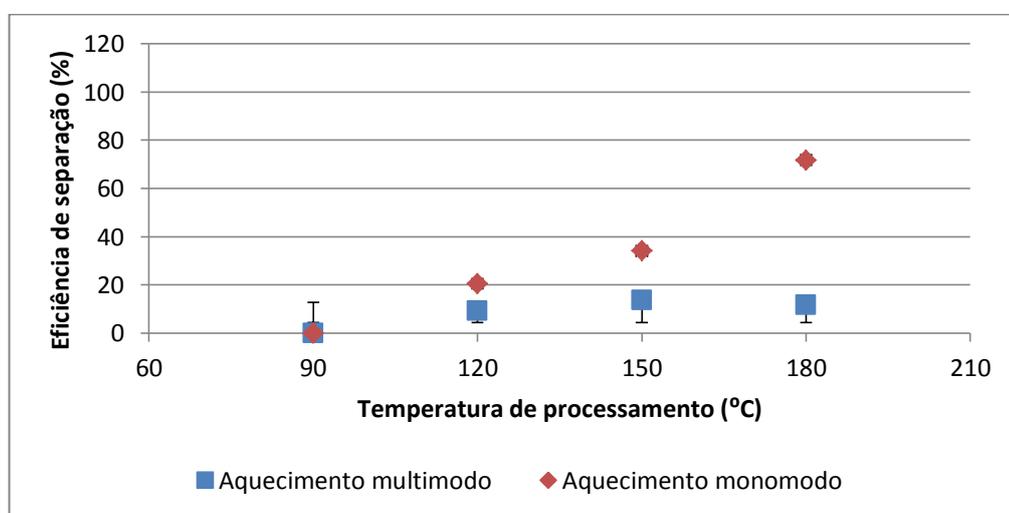


Figura 29: Cinética de desestabilização de emulsões (teor de água de 30%) por variação de temperatura via radiação micro-ondas multimodo e monomodo para o petróleo BR3 com tempo de aquecimento de 15 minutos.

A Figura 29 mostra o comparativo entre as eficiências de separação produzidas por ambos os modos de aplicação de radiação micro-ondas. A ausência da ação de aditivos químicos associada à maior viscosidade do óleo BR3 permitiu evidenciar o efeito do aquecimento localizado proporcionado pela radiação monomodo. Pode-se assim notar o incremento na eficiência de desestabilização do sistema emulsionado conforme ocorreu o aumento de temperatura. Estes resultados contrastam com aqueles obtidos via aquecimento multimodo.

4.4.3 Testes PF (planejamento fatorial)

O conjunto de testes PF foi desenvolvido apenas com o petróleo BR2. Buscou-se com ele determinar a interdependência entre os parâmetros teor de água, tempo e temperatura de processamento na quebra de emulsões via micro-ondas. Inclui-se ainda como fim para estes testes determinar a relação entre os modos de aplicação de radiação e tipos de processamento com os parâmetros nos quais eles são conduzidos (temperatura, tempo e teor de água da emulsão), de modo a evidenciar os fatores capazes de influenciar a eficiência do processo de desestabilização.

Os dados experimentais do conjunto PF foram também analisados estatisticamente, a fim de garantir maior confiabilidade à interpretação dos resultados. Em ambos os tipos de aquecimento em batelada, monomodo e multimodo, serão apresentados inicialmente o modelo utilizado e a relação obtida entre os dados preditos e observados. Em seguida, verificar-se-á a estimativa de efeito das três variáveis estudadas sobre a eficiência de separação.

4.4.3.1 Processamento batelada monomodo

Para análise dos dados de desestabilização obtidos via processamento em batelada monomodo utilizou-se de um modelo empírico, de acordo com o apresentado pela Equação 4. Na construção do modelo foram desconsiderados os termos quadráticos em função do tipo de planejamento experimental empregado (fatorial com dois níveis).

$$y = a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_{12} \cdot x_1 x_2 + a_{13} \cdot x_1 x_3 + a_{23} \cdot x_2 x_3 + b \quad (4)$$

Onde, y é a eficiência de separação, x_1 representa a variável normalizada relativa à temperatura (°C), x_2 representa a variável normalizada relativa ao tempo (minutos) e x_3 representa a variável normalizada relativa ao teor de água (%). Os coeficientes a_i são proporcionais ao efeito de cada variável (metade do efeito) e os coeficientes a_{ij} representam os efeitos de interação entre o par de variáveis i e j . O parâmetro b representa o valor da variável dependente (eficiência da separação) quando todas as demais variáveis estão no seu valor médio. Os coeficientes de regressão estimados são apresentados abaixo, nos quais foi observado erro padrão de 1,28.

$$\begin{array}{lll}
 & b = 87,21 & \\
 a_1 = 10,27 & a_2 = 1,54 & a_3 = 4,87 \\
 a_{12} = -1,41 & a_{13} = -3,78 & a_{23} = -1,85
 \end{array}$$

A Figura 30 apresenta um diagrama de paridade entre os valores preditos pelo modelo e os resultados experimentais observados. Observou-se coeficiente de correlação (R^2) de 0,88 e média quadrática do erro puro de 26,34. O incremento desse erro ocorreu devido a maior variação na eficiência de separação verificada na combinação dos menores níveis dos parâmetros experimentais.

O diagrama de Pareto (Figura 32) traz uma análise dos efeitos avaliados e suas interações sobre a eficiência de separação dos sistemas emulsionados. Com nível de confiança de 95%, pode-se constatar que a alteração de temperatura foi o parâmetro que mais influenciou no processamento via micro-ondas monomodo. Conforme já relatado por FORTUNY *et al.* (2007), o aumento de temperatura é um dos fatores aos quais é atribuído o processo de separação de emulsões água/óleo, pois produz redução da viscosidade da fase oleosa e favorece a coalescência e sedimentação de gotas da fase dispersa. Em ambas as Figuras 31 e 32, pode-se notar ainda que neste tipo de aquecimento os tempos estudados não provocaram alteração significativa na eficiência de desestabilização. Mesmo nos maiores níveis de temperatura (180 °C) e teor de água (45%), a variação do tempo de processamento não produziu efeito estatisticamente significativo sobre a eficiência de separação.

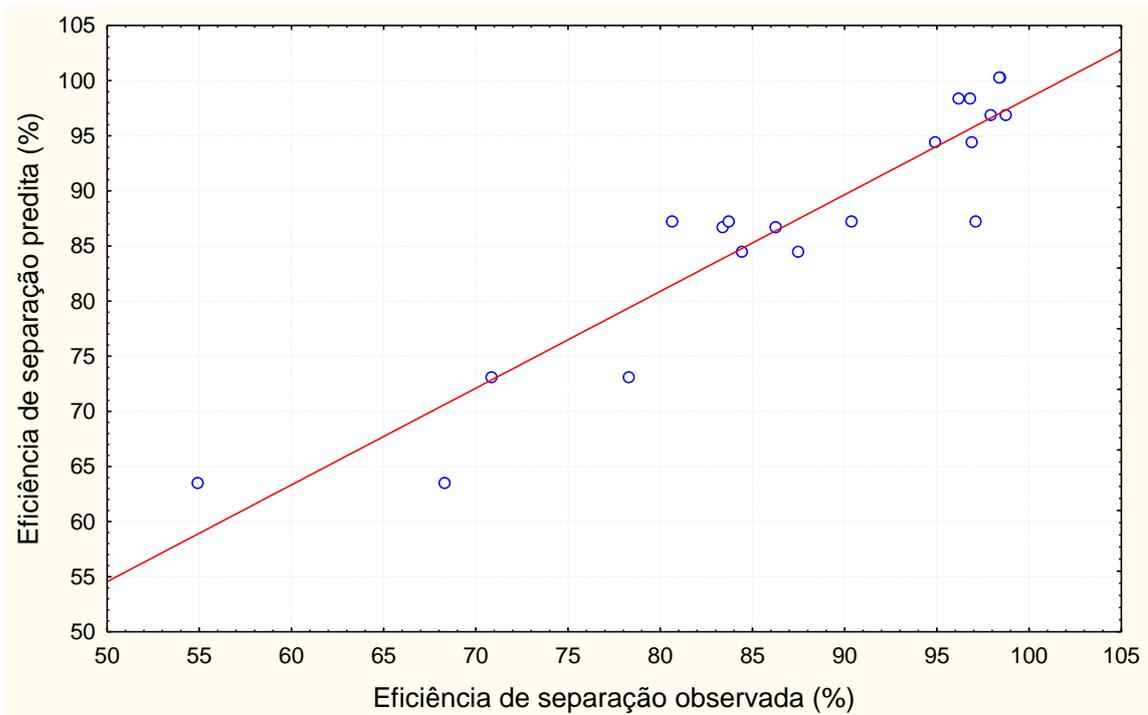


Figura 30: Diagrama de dispersão dos dados de eficiência de separação via processamento micro-ondas monomodo em batelada ajustados conforme Equação 4 por regressão linear múltipla.

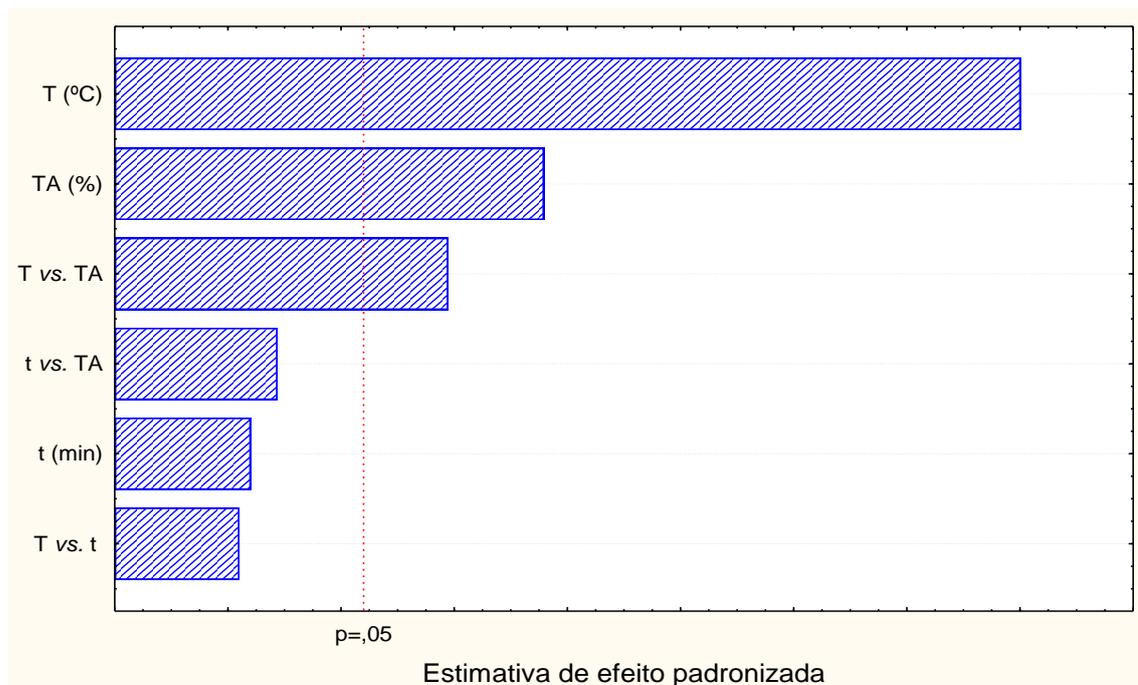


Figura 31: Estimativa de efeito dos parâmetros experimentais analisados no processamento micro-ondas monomodo em batelada representado em diagrama de Pareto com nível de confiança de 95%.

A alteração do volume de fase aquosa do sistema emulsionado apresenta-se como segundo fator a influenciar o processo de quebra, conforme Figura 31. O incremento neste parâmetro pode influenciar diretamente o processo de coalescência das gotas emulsionadas, reduzindo a distância entre elas e aumentando a probabilidade de colisão. Além disso, as propriedades dielétricas do sistema são alteradas com tendência a favorecer o aquecimento dielétrico.

O diagrama de Pareto apresenta ainda um sinergismo estatisticamente significativo entre as variáveis temperatura e teor de água, mais didaticamente visível no diagrama de pontos da Figura 32. Nesta, ao analisar o efeito do teor de água da emulsão, a influência da temperatura torna-se mais evidente. Quando empregada a menor temperatura (120 °C), nota-se que o melhor resultado de eficiência é obtido quando se utiliza maior teor de água (50%). Contudo, no processo a maior temperatura (180 °C), o sinergismo entre teor de água e temperatura é mascarado por este último.

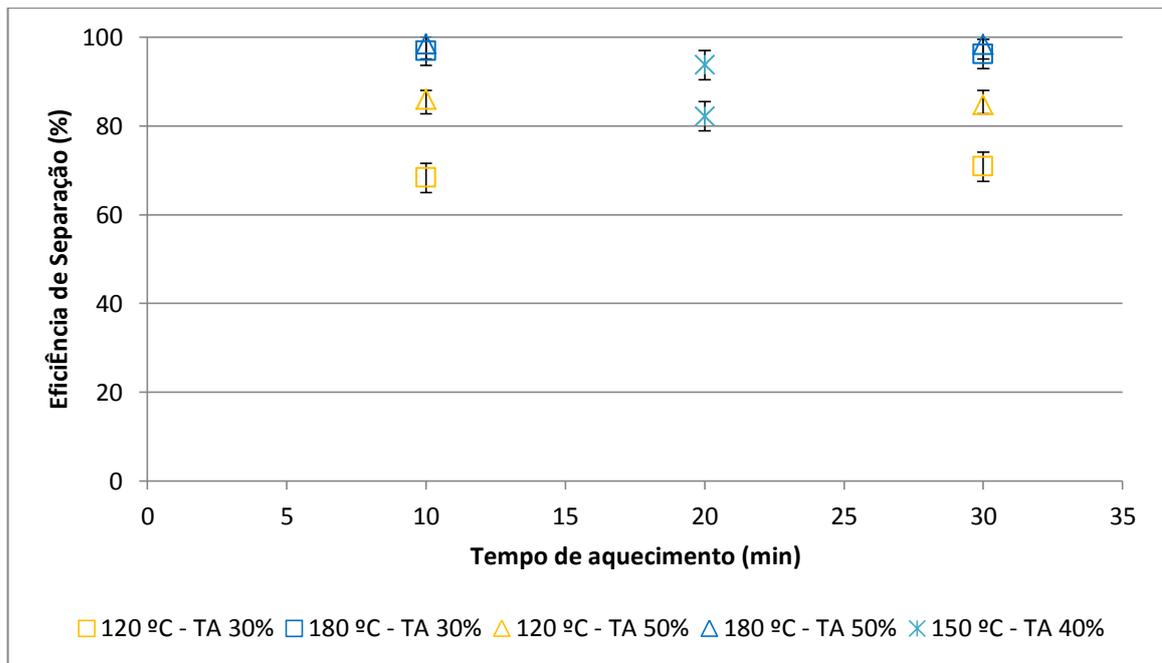


Figura 32: Eficiência de separação de sistemas emulsionados via processamento batelada monomodo a distintos teores de água (TA), tempo e temperatura para o petróleo BR2.

Ao analisar os pontos centrais obtidos com ambos os modos de aquecimento micro-ondas algumas distinções são notáveis. As Figuras 32 e 34 mostram a ausência de

repetibilidade naquelas condições, em contraposição a repetibilidade obtida com os testes PAQ. Assim, a fim de garantir maior confiabilidade às análises fez-se necessária a exclusão do experimento PF9. Pode-se constatar que essa ausência de repetibilidade se deve principalmente a alterações nas propriedades das emulsões irradiadas. Uma vez que os testes foram realizados em duplicata e não foram verificadas diferenças significativas nos perfis de pressão. Não obstante, isso não desacredita os resultados obtidos com o aquecimento micro-ondas já que todos foram obtidos em duplicata. Ao invés disso, comprova que há uma maior dependência do processamento via micro-ondas com as variações nas propriedades do sistema emulsionado.

4.4.3.2 Processamento em batelada multimodo

Na análise dos dados de desestabilização obtidos via processamento em batelada multimodo utilizou-se também de um modelo empírico de regressão linear múltipla. Assim como no processamento em batelada monomodo, foram desconsiderados os termos quadráticos do modelo, conforme pode ser verificado na Equação 5. Os coeficientes de regressão estimados são apresentados abaixo, nos quais foi observado erro padrão de 0,45.

$$y = a_1 \cdot x_1 + a_2 \cdot x_2 + a_3 \cdot x_3 + a_{12} \cdot x_1 x_2 + a_{13} \cdot x_1 x_3 + a_{23} \cdot x_2 x_3 + a_{123} \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 + b \quad (5)$$

Onde,

$$\begin{array}{lll} a_1 = 6,16 & a_2 = 4,89 & a_3 = 3,29 \\ a_{12} = -4,72 & a_{13} = -2,31 & a_{23} = -2,42 \\ a_{123} = 2,17 & & b = 89,89 \end{array}$$

O ajuste do modelo obtido com os resultados experimentais observados apresentou coeficiente de correlação (R^2) de 0,98 e está apresentado na Figura 33. A média quadrática do erro puro foi de 2,47. A tamanha diferença entre as médias dos erros observados denota o maior ajuste dos dados de eficiência obtidos *via* aquecimento micro-ondas multimodo com seu respectivo modelo quando comparado àquele observado *via* aquecimento monomodo.

A Figura 34 apresenta o diagrama de Pareto com as análises dos efeitos dos parâmetros experimentais estudados. Assim como no aquecimento micro-ondas monomodo e pelos mesmos motivos, a alteração do parâmetro temperatura apresentou maior efeito que os

demais sobre a eficiência de quebra das emulsões aquecidas via micro-ondas multimodo. Embora sobrepujado pela temperatura, o tempo de processamento também mostrou considerável influência sobre a eficiência de separação. Os múltiplos modos em que a radiação é aplicada sobre a emulsão fazem com que as ondas eletromagnéticas não absorvidas no primeiro momento circulem dentro da cavidade. Isso faz com que o tempo seja um fator considerável neste tipo de aquecimento, ao contrário do que ocorre no aquecimento monomodo.

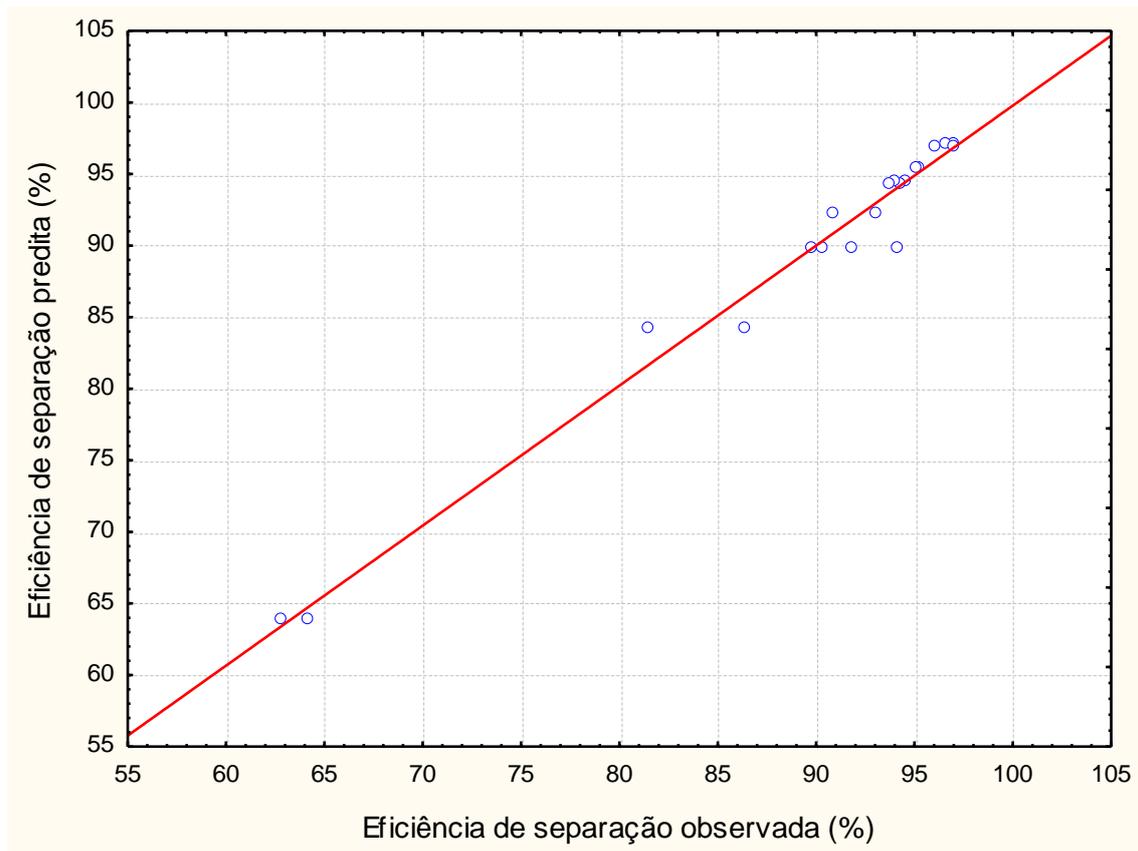


Figura 33: Diagrama de dispersão dos dados de eficiência de separação via processamento micro-ondas multimodo em batelada ajustados conforme Equação 4 por regressão linear múltipla.

Pode-se verificar a existência de sinergismo entre os parâmetros tempo e temperatura. Tal sinergismo apresenta efeito sobre a eficiência do processo semelhante à variável tempo isoladamente. Deve haver então um ponto no qual possam ser encontrados os níveis ótimos destes parâmetros sinérgicos. Assim, pode-se atingir maior nível de eficiência de separação das emulsões em maior tempo de processamento e menor temperatura, e vice-versa. De

acordo com as limitações destas variáveis próprias às correntes de produção na indústria petrolífera.

No processamento micro-ondas multimodo, o aumento no teor de água da emulsão favoreceu sua desestabilização. Embora isso tenha se de dado em intensidade inferior quando comparado às demais variáveis experimentais. Além de alterar as propriedades dielétricas da emulsão, favorecendo o aquecimento dielétrico, o aumento no teor de água traz outro efeito quando se utiliza o aquecimento multimodo. Ele faz com que a radiação incidente seja absorvida de maneira mais eficiente. Já que os diferentes modos de incidência resultam em múltiplos pontos quentes no seio do sistema emulsionado. Dessa forma originando um superaquecimento localizado, que tende a facilitar a drenagem do filme interfacial devido à redução de sua viscosidade (FERREIRA *et al.*, 2012).

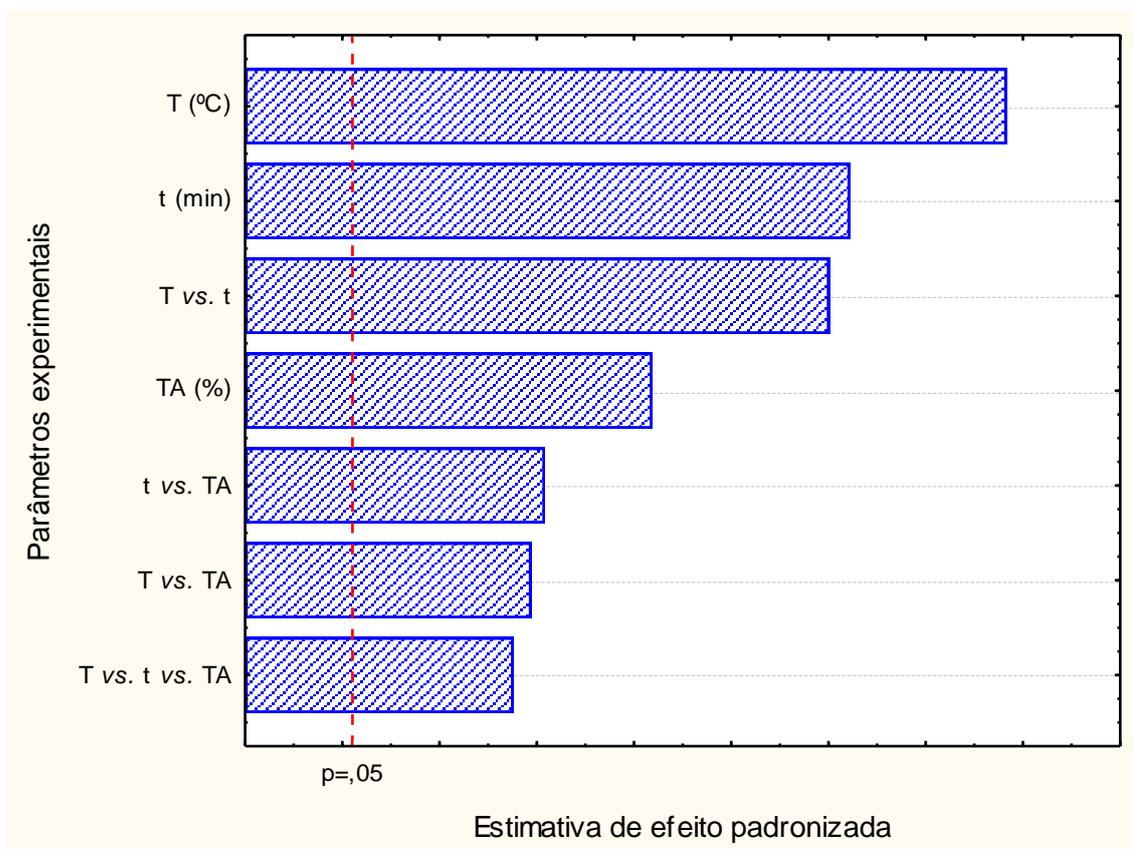


Figura 34: Estimativa de efeito dos parâmetros experimentais analisados no processamento micro-ondas multimodo em batelada representado em diagrama de Pareto com nível de confiança de 95%.

Em suma, todas as variáveis analisadas no aquecimento micro-ondas multimodo apresentaram efeito sobre a eficiência de separação, assim como suas interações binárias e ternária. Neste tipo de aquecimento nota-se claramente a sequência e a inter-relação entre aquelas variáveis. A redução de viscosidade da fase oleosa provocada pelo aumento de temperatura favorece a colisão e coalescência das gotas emulsionadas. O aumento no teor de água da emulsão aumenta a probabilidade de colisão entre as gotas e facilita o aumento de temperatura. O maior tempo de processamento, por sua vez, auxilia no processo de sedimentação das gotas coalescidas e a consequente separação de fases. Assim, ao promover-se a aplicação deste tipo de aquecimento nas plantas de processamento industriais, deve-se buscar o ponto ótimo entre os três parâmetros estudados.

Um fenômeno até então não relatado pela literatura foi promovido pelo aquecimento multimodo quando aumentado o teor de água do sistema emulsionado. Mais facilmente notado na Figura 355, à menor temperatura de processo (120 °C) há uma interessante relação entre o tempo de processamento e o teor de água da emulsão. Quando utilizado maior teor de água (50%), o aumento do tempo de processamento não contribuiu para ampliação da eficiência de separação. Entretanto, ao serem aquecidas por maior tempo, às emulsões com menor teor de água (30%) apresentaram maior eficiência de separação.

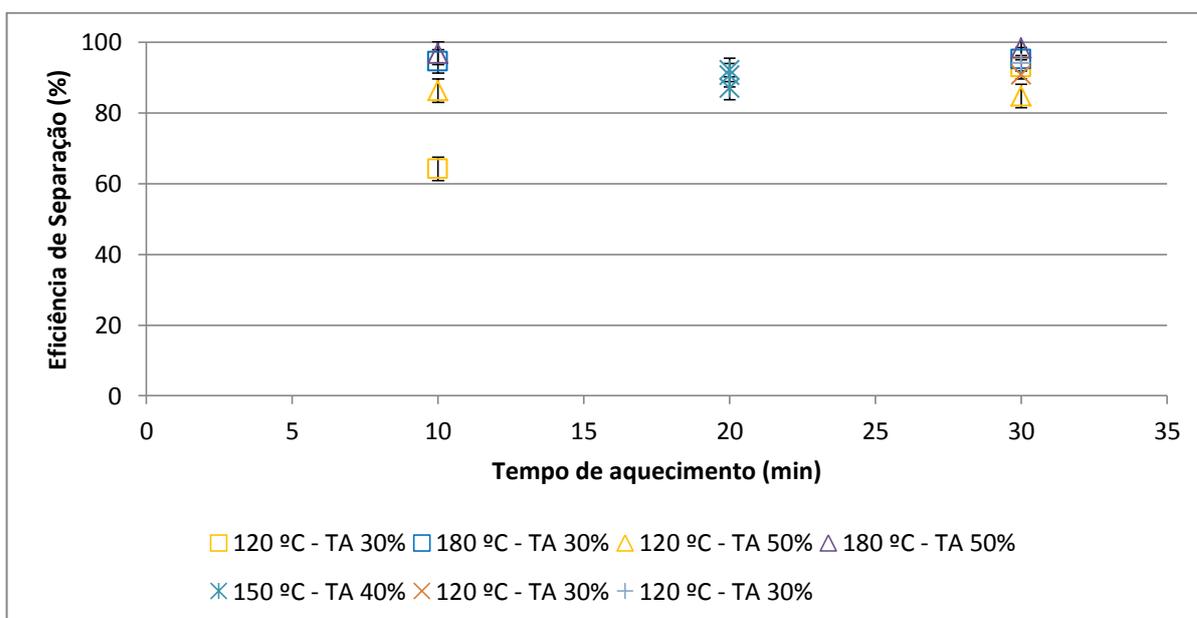


Figura 35: Eficiência de separação de sistemas emulsionados via processamento batelada multimodo a distintos teores de água, tempo e temperatura.

Os questionamentos gerados pela observação daquele fenômeno motivaram a realização de réplicas experimentais nas mesmas condições. Ainda que todos os testes já fossem desenvolvidos em duplicata. Os pontos adicionais confirmaram a existência de tal fenômeno. Isso sugere que, a depender do teor de água da emulsão, há um limite de temperatura e tempo de processamento a partir do qual a eficiência de separação não será aprimorada.

Todos os resultados foram até então discutidos considerando a eficiência de separação das fases emulsionadas. Esse valor é obtido através de análises de teor de água da emulsão antes e após o processamento. Contudo, pode-se ainda analisar os resultados de desemulsificação através do teor de água da emulsão não resolvida após o aquecimento.

Para prevenir os problemas gerados pelas emulsões já explicitados, a indústria petrolífera estabelece um limite de teor de água contida no óleo produzido para que este seja transportado e refinado. Esse limite varia de acordo com as condições de produção locais, características físico-químicas do petróleo e acordos contratuais entre as empresas produtoras e as agências reguladoras. Ele é estabelecido entre 0,2 e 3% (SMITH e ARNOLD, 1992). Assim, a Tabela 13 apresenta os testes nos quais o óleo processado se enquadrava neste limite. Ao observá-la pode-se notar que apenas as temperaturas de 150 e 180 °C permitiram ao óleo BR2 ser enquadrado naquele limite. Por ser menos viscoso, o óleo BR1 apresentou teor de água menor que 2% ao final do aquecimento na temperatura de 120 °C. Vale ressaltar, porém, que o presente trabalho não buscou adequar as emulsões aos limites estabelecidos, mas compreender o fenômeno de desestabilização via radiação micro-ondas.

Tabela 13: Testes de desestabilização enquadrados nos limites de teor de água final.

Teste	Petróleo	Temp (°C)	Tempo (min)	Modo de Aquecimento
PF-2	BR2	180	10	Monomodo e multimodo
PF-4	BR2	180	30	Monomodo e multimodo
PF-6	BR2	180	10	Monomodo e multimodo
PF-8	BR2	180	30	Monomodo e multimodo
CST-3	BR2	150	15	Multimodo
CST-4	BR2	180	15	Multimodo
CST-2	BR1	120	15	Multimodo
CST-3	BR1	150	15	Multimodo
CST-4	BR1	180	15	Multimodo

O aumento de temperatura foi um fator comum a ambos os modos de aplicação de radiação estudados quanto a melhorias nas eficiências de quebra das emulsões. Contudo, o processamento de emulsões em escala industrial é incompatível com o processo em batelada. Uma vez que para tal seria necessária a utilização de reatores de potência muito alta, indisponíveis tecnologicamente. Neste cenário, buscou-se analisar maneiras de simular em escala laboratorial o processamento em fluxo contínuo, de modo a explorar a tecnologia micro-ondas em condições mais próximas da realidade industrial.

4.4.3.3 Processamento multimodo em fluxo contínuo

A escassez de relatos na literatura sobre estudos de *scale-up* de processamento de emulsões de petróleo via micro-ondas denotam a relevância dos resultados aqui apresentados. Por operar em regime de fluxo contínuo, foram encontradas algumas dificuldades no tocante à homogeneidade das amostras coletadas para análise de eficiência de separação. Com o intuito de superar tal dificuldade as amostras foram deixadas em repouso por 20 minutos, imediatamente após o momento da coleta. Assim, as gotas grandes da fase aquosa que eventualmente poderiam ser coletadas com a fase óleo isenta de água poderiam sedimentar e conferir maior confiabilidade às análises de teor de água pós-processamento.

Da mesma forma que nos ensaios em batelada, os resultados obtidos no processamento das emulsões em fluxo contínuo foram analisados variando teor de água, tempo e temperatura. Entretanto, por apresentarem inconsistências nos resultados, os testes conduzidos em menor tempo (10 minutos) não foram considerados. Essas inconsistências se devem, em princípio, as peculiaridades do reator utilizado. Foram coletadas amostras a cada cinco minutos durante todo o tempo de monitoramento do processo. Os parâmetros nos quais foram conduzidos os testes estão listados na Tabela 56 e novamente apresentados na Tabela 14.

Tabela 14: Conjunto experimental considerado no estudo do processamento micro-ondas em fluxo contínuo.

Teste	Temperatura (°C)	Tempo de processamento (min)	Teor de água (%)
PF3	120	30	30
PF4	180	30	30
PF7	120	30	50
PF8	180	30	50
PF9	150	20	40
PF10	150	20	40
PF11	150	20	40

A Figura 36 apresenta o conjunto de resultados obtidos. Algumas disparidades podem ser notadas nos pontos de eficiência de separação das emulsões com 50% de teor de água. Elas foram geradas pela heterogeneidade das amostras coletadas para análise. O que, por sua vez, foi provocada pelo regime de fluxo dado em pulsos. A vazão de todos os testes foi mantida em torno de $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

Nos primeiros minutos de aquecimento, a eficiência de separação se manteve entre 50 e 70%. Contudo verifica-se que no decorrer do processamento a eficiência de separação vai estar em torno de 70%. Ainda que independentemente da variação no teor de água emulsionada e temperatura de processamento, em contraposição ao que foi observado no processo em batelada. Isto sugere que a adição dos parâmetros vazão e regime de fluxo anulam parcialmente os efeitos gerados pela variação de temperatura e teor de água. Embora sejam ainda necessários estudos mais aprofundados investigando a influência de tais parâmetros em conjunto.

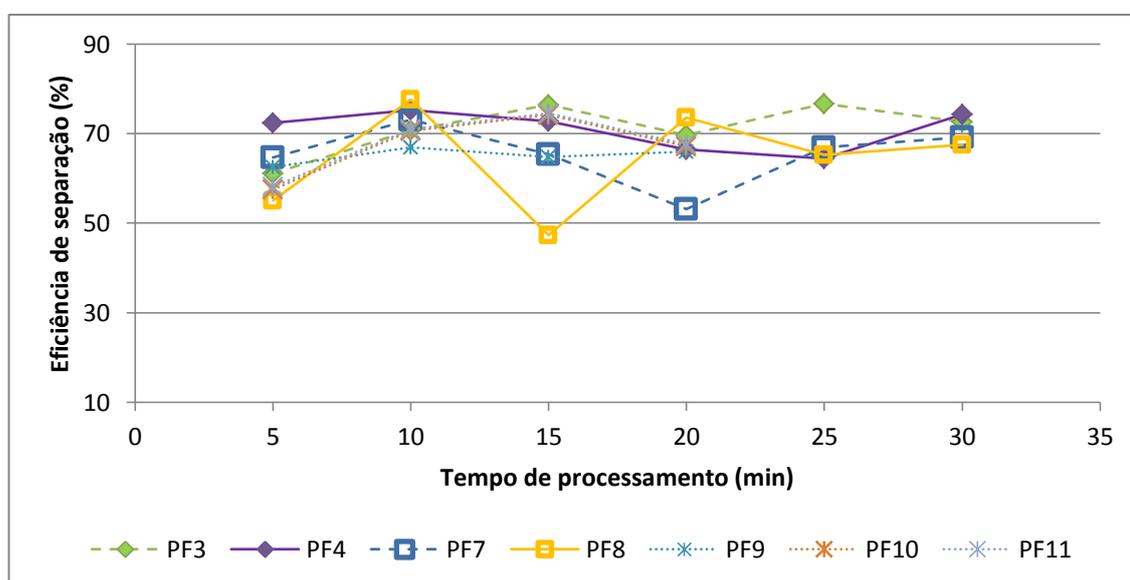


Figura 36: Eficiência de separação de sistemas emulsionados via aquecimento multimodo em processamento contínuo monitorado durante 30 minutos às temperaturas de 120 °C (linha tracejada), 150 °C (linha pontilhada) e 180 °C (linha contínua).

4.5 Eficiência energética

Assim como a eficiência de aquecimento e desestabilização das emulsões, a otimização da eficiência na aplicação de energia é um desafio bastante relevante para a

indústria petrolífera. Além de reduzir custos, traz benefícios quanto à disponibilidade energética em plantas de processo instaladas em plataformas marítimas. Neste contexto, analisou-se a relação entre o total de energia aplicada pelos reatores micro-ondas e a eficiência de separação por ela promovida.

A Figura 37 apresenta a relação entre energia total aplicada e eficiência de separação para emulsões com 30% de teor de água sintetizadas com o óleo BR2. À temperatura de 120 °C, o aquecimento monomodo apresentou aumento de energia aplicada em uma magnitude de 1×10^5 quando o tempo de processamento passou de 10 minutos para 30 minutos. Porém, a eficiência de separação permaneceu praticamente inalterada e em torno de 70%. Como era de se esperar, o aumento de temperatura provocou acréscimos na energia despendida. Assim trazendo melhorias (ainda que pequenas) na eficiência de separação. Mas à temperatura de 180 °C, a ampliação do tempo de aquecimento monomodo não produziu efeito quanto ao total de energia aplicada.

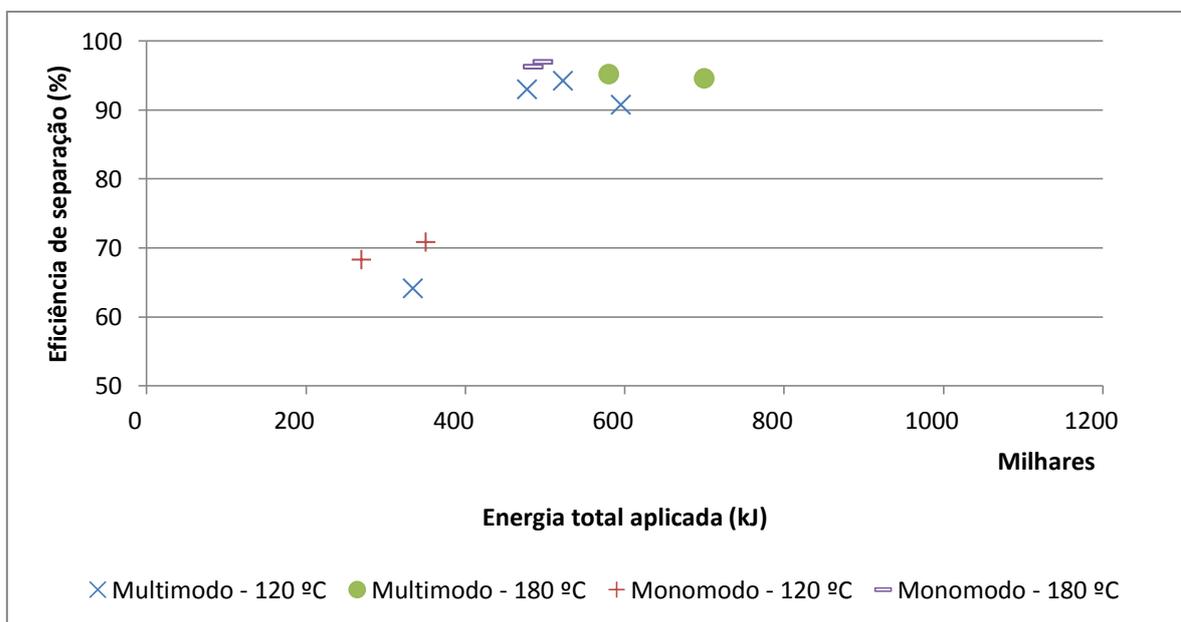


Figura 37: Energia total aplicada durante processamento de emulsões sintetizadas a partir do óleo BR2 com 30% de teor de água para ambos os modos de aquecimento (mono e multimodo) operando em batelada, variando tempo (10 e 30 min) e temperatura (120 e 180 °C) de processamento.

Ao analisar o aquecimento multimodo, nota-se que em ambas as temperaturas estudadas o aumento no tempo de processamento traz consigo o aumento na quantidade de energia aplicada. Contudo, há um salto na eficiência de separação a 120 °C quando o tempo de processamento é ampliado. Como citado na seção 4.4, isso pode ser provocado pelos múltiplos modos de aplicação que permitem à radiação circular por dentro da cavidade até ser absorvida pela amostra. Assim, em temperaturas abaixo de 120 °C neste tipo de aquecimento seria necessário maior tempo de processo.

O diagrama da Figura 37 apresenta, contudo, a possibilidade da existência de um limiar na quantidade de energia aplicada, acima do qual não se obterá a maior eficiência de separação potencial. Nas emulsões com características físico-químicas semelhantes ao óleo BR2, esse limite estaria em torno de 400 kJ. Acima desse valor, qualquer acréscimo na quantidade de energia dispendida não implicará em aumento na eficiência de separação. Cabe ressaltar que o petróleo em análise contém quantidades mínimas de aditivos químicos que contribuem para a separação. Esses aspectos sugerem que a energia total aplicada à emulsão governa a eficiência do processo, mas seu valor limite pode variar entre petróleos em função dos aditivos envolvidos e do teor de água.

Os resultados apresentados na Figura 38 trazem a relação temperatura e energia aplicada para as emulsões sintetizadas com o óleo BR2 a 40% de teor de água. Os testes conduzidos em aquecimento multimodo demandaram energia em torno de 400 kJ e proporcionaram cerca de 90% de eficiência de separação. Os testes em aquecimento monomodo, por sua vez, apesar de aplicarem quantidades semelhantes de energia apresentaram considerável variação na eficiência de separação. Esse fato mostra a maior dependência do aquecimento monomodo às variações locais nas características das emulsões no tocante a absorção e aproveitamento da energia aplicada.

O favorecimento à absorção da radiação provocado pelo maior teor de água do sistema emulsionado é comprovado na Figura 39. Pode notar-se que as peculiaridades de cada modo de aplicação da radiação são em parte irrelevantes, uma vez que ambos demandaram a mesma quantidade de energia e produziram os mesmos efeitos quando os parâmetros experimentais foram semelhantes. Excetuando-se o teste a 180 °C e 30 minutos.

Em comparação ao processamento das emulsões com menores teores de água (40% e 30%), as emulsões com maior teor de água demandaram menor quantidade de energia para atingir as temperaturas desejadas. Isso revela a vantagem em se aplicar o processamento de

emulsões *via* micro-ondas nas plantas de dessalgação das refinarias, nas quais existem correntes oleosas com elevados teores de fase aquosa.

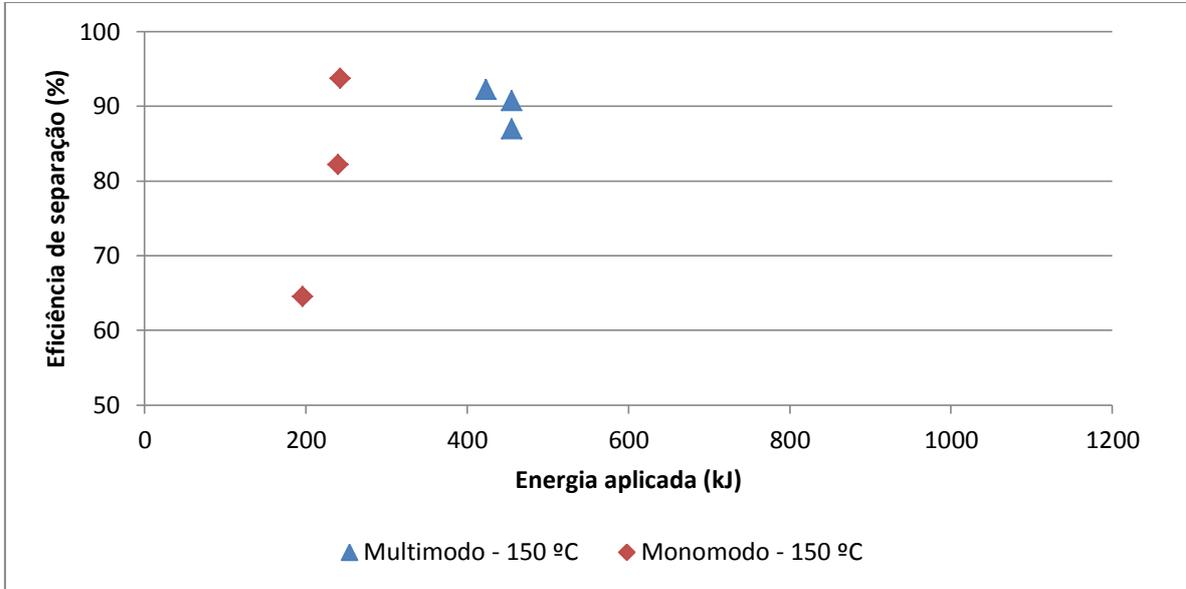


Figura 38: Energia total aplicada durante processamento de emulsões sintetizadas a partir do óleo BR2 com 40% de teor de água para ambos os modos de aquecimento (mono e multimodo) operando em batelada mantendo-se tempo (20 min) e temperatura (150 °C) de processamento.

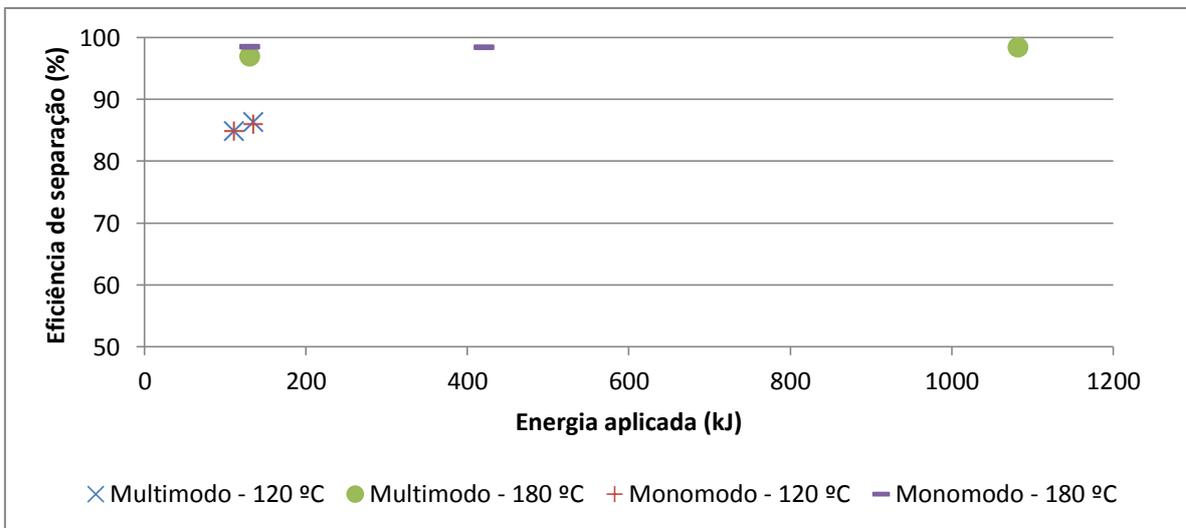


Figura 39: Energia total aplicada durante processamento de emulsões sintetizadas a partir do óleo BR2 com 50% de teor de água para ambos os modos de aquecimento (mono e multimodo) operando em batelada, variando tempo (10 e 30 min) e temperatura (120 e 180 °C) de processamento.

Cabe enfatizar que nesta condição de teor de água a 50% o aumento de temperatura foi responsável pelo acréscimo em 10% na eficiência de separação. Observa-se que independente da temperatura (120 °C e 180 °C) e do tempo de aquecimento no primeiro caso, os dispositivos micro-ondas aplicaram praticamente a mesma quantidade de energia. Desta maneira, seria razoável sugerir que existe uma faixa de transição na relação temperatura e energia aplicada, evidenciada quando aquecidas emulsões com teor de água em torno de 50%. Nesse limiar transitório, a eficiência de separação pode ser otimizada buscando-se a melhor combinação entre os parâmetros tempo, temperatura (energia) e teor de água inicial.

Ao se analisar as Figuras 37, 38 e 39 em conjunto, pode-se constatar a maior eficiência na aplicação de energia do sistema micro-ondas monomodo. Isso é constatado quando comparados os testes desenvolvidos sob as mesmas condições. Contudo, essa maior eficiência se dá principalmente na transformação de energia eletromagnética em energia térmica. Não significando, com isso, que tal superioridade irá implicar em aumento na eficiência de separação.

A suspeita da existência do limite de energia total e sua implicação na eficiência de desestabilização dos sistemas emulsionados se comprovam nos diagramas a seguir. As Figuras 40, 41 e 42 trazem a união dos dados de energia e eficiência obtidos nos testes PAQ e CST. Na temperatura de 80 °C, as emulsões foram aquecidas durante 30 minutos. Às maiores temperaturas, o aquecimento se deu em 15 minutos.

Os óleos menos viscosos e com menor tensão interfacial (BR1 e BR2) apresentaram comportamento semelhante, como verificado nas Figuras 40 e 41. Os resultados com eles obtidos provêm apenas do aquecimento multimodo em batelada. Pode-se verificar baixa eficiência de separação quando aplicada energia em torno de 200 kJ. No entanto, essa eficiência torna-se superior a 90% quando a energia aplicada ultrapassa os 450 kJ. Ainda que a amplitude de temperatura seja de 100 °C.

Naquele ponto, os resultados parecem indicar a quebra do paradigma estabelecido pela literatura no qual tempo e temperatura são os principais fatores a serem considerados na quebra de emulsões água/óleo via radiação micro-ondas. Ademais, comprova o que foi relatado por FORTUNY *et al.*, (2007). Os quais em seu trabalho expõem que qualquer fator que contribua a absorção da radiação pelas emulsões pode favorecer o processo de desemulsificação. Nota-se assim que aquele aumento na eficiência observado independe do

tempo e temperatura, mas da quantidade de energia que a combinação entre esses parâmetros demandar.

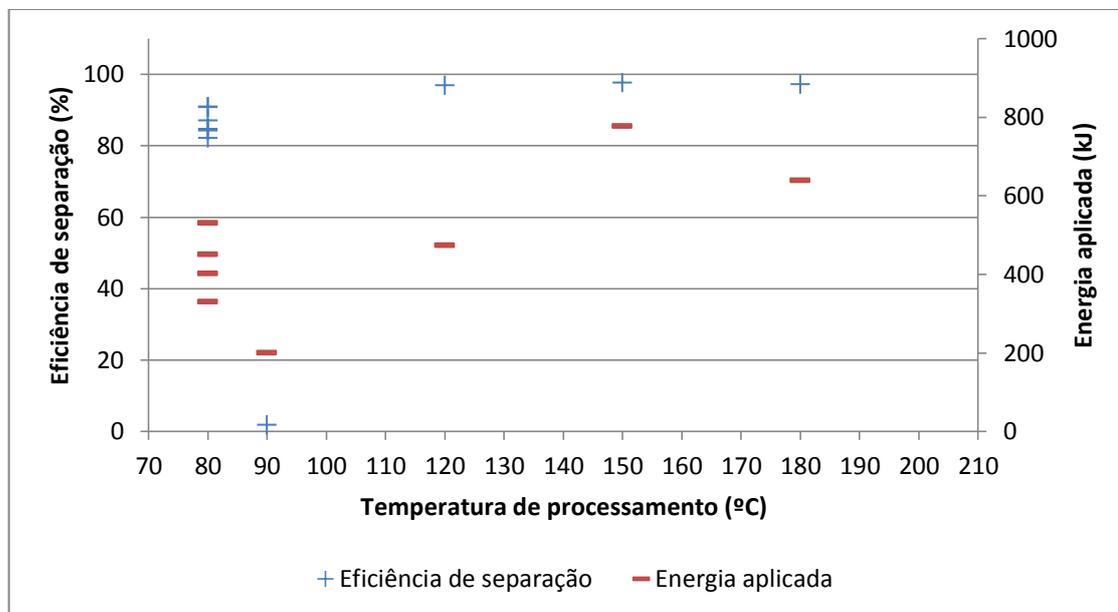


Figura 40: Variação da eficiência de separação em função da quantidade de energia aplicada para emulsões sintetizadas a partir do petróleo BR1 com 30% de teor água, processadas via aquecimento multimodo em batelada a distintas temperaturas.

A Figura 42 traz os resultados obtidos com o óleo BR3. Os testes foram desenvolvidos nas mesmas condições que aqueles conduzidos com os óleos BR1 e BR2. Neste caso, pode-se comparar o efeito dos distintos modos de aplicação de micro-ondas em batelada. Nota-se um aumento exponencial na quantidade de energia aplicada pelo aquecimento multimodo. Entretanto, ele não foi acompanhado de acréscimos consideráveis na eficiência de separação. Com o aquecimento monomodo, pode-se verificar que a eficiência de separação foi aprimorada conforme verificado o aumento na energia total aplicada.

Nota-se ainda que a quantidade de energia dispendida foi semelhante entre os modos de aplicação, principalmente às maiores temperaturas. Isso denota que ao processar emulsões de óleos isentos de aditivos químicos, a eficiência energética entre os dispositivos monomodo e multimodo é semelhante. Dessa forma, pode-se constatar que o aquecimento direcional produzido pelo dispositivo monomodo é o responsável pela maior eficiência de separação observada.

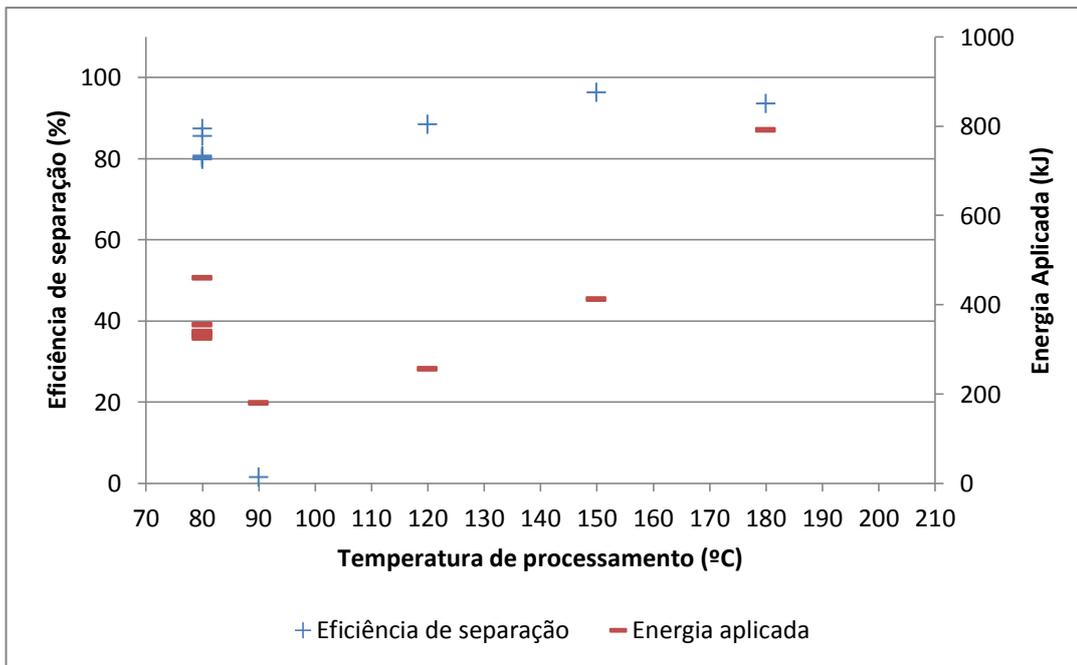


Figura 41: Variação da eficiência de separação em função da quantidade de energia aplicada para emulsões sintetizadas a partir do petróleo BR2 com 30% de teor água, processadas via aquecimento multimodo em batelada a distintas temperaturas.

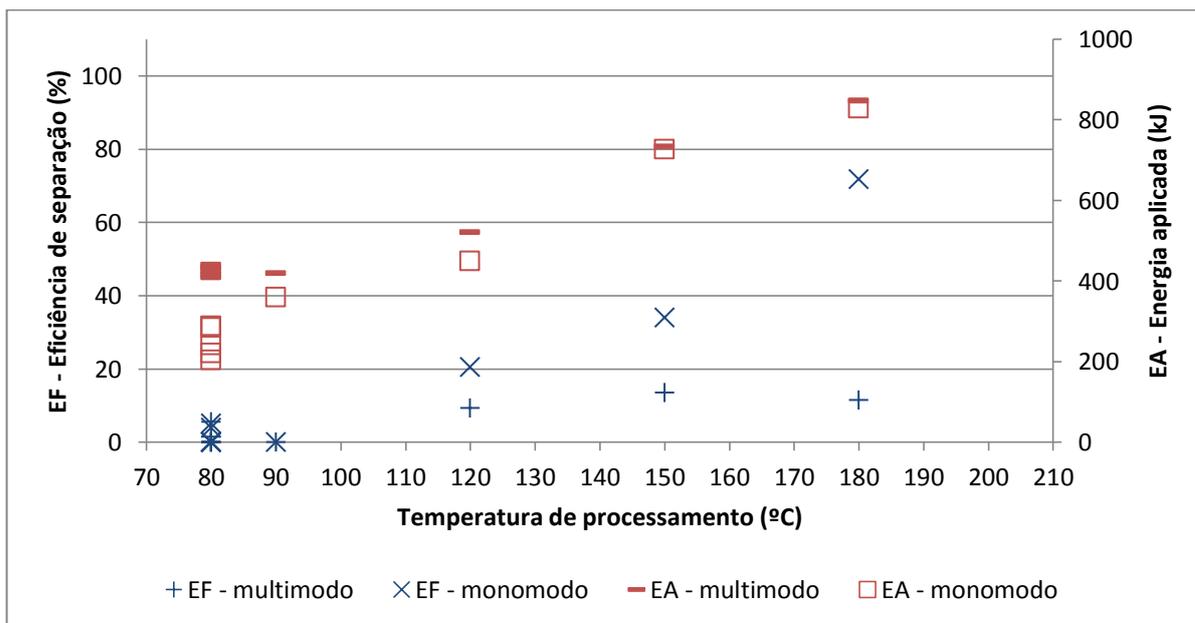


Figura 42: Variação da eficiência de separação em função da quantidade de energia aplicada para emulsões sintetizadas a partir do petróleo BR3 com 30% de teor água, processadas via aquecimento monomodo e multimodo em batelada a distintas temperaturas.

Mesmo aplicando energia em torno de 800 kJ, o dobro do que foi aplicado nas emulsões sintetizadas com os outros óleos estudados, não foi observada a mesma eficiência. Assim, torna-se evidente a influência de produtos químicos adicionados ao óleo no tocante a escolha do melhor modo de aplicação da radiação. Ao buscar definir estratégias de processamento, deve-se então considerar a adição de tais produtos químicos assim como a presença de impurezas. Dessa forma, poder-se-á aplicar as vantagens apresentadas pela radiação micro-ondas no tocante ao aumento na eficiência de desemulsificação e aproveitamento energético.

5 CONCLUSÕES

Ao término das análises dos resultados, pode-se concluir que os petróleos estudados são capazes de produzir emulsões altamente estáveis. O tamanho médio de gotas da fase dispersa variando entre 3 e 9 μm condiz com aqueles verificados em unidades de produção industriais. Com esta distribuição de tamanho de gotas as emulsões foram enquadradas nas limitações de processamento das técnicas comumente utilizadas, permitindo assim evidenciar as vantagens oferecidas pelo processamento via radiação micro-ondas. Ademais, as pequenas alterações na DTG das emulsões geradas pelas variações em suas propriedades físico-químicas não influenciaram nos resultados de desestabilização verificados.

Regido pelos mecanismos de condução e convecção, o aquecimento convencional mostrou-se lento e ineficiente na separação de emulsões. O aquecimento dielétrico proporcionado pela radiação micro-ondas atingiu a temperatura pré-determinada em tempo reduzido, havendo vantagem do aquecimento multimodo sobre o monomodo. Contudo, ambos mostram-se dependentes das propriedades dos sistemas emulsionados.

Conclui-se ainda que o aquecimento convencional é ineficiente no processamento de emulsões com tamanho de gotas relativamente pequeno. Os petróleos de menor viscosidade e com agentes químicos adicionados proporcionam maior eficiência no processo de separação de emulsões via radiação micro-ondas, com um considerável grau de confiabilidade estatística. Não obstante, as propriedades físico-químicas de cada petróleo influenciam o modo de aplicação de radiação através do qual se poderá obter melhor eficiência de quebra das emulsões.

No processamento de petróleos semelhantes ao BR2, o aquecimento monomodo apresentará dependência maior com as propriedades pontuais dos sistemas emulsionados. Ademais, teor de água da emulsão e temperatura de processamento serão fatores que produzirão efeito na eficiência final do processo. Para o aquecimento multimodo de emulsões daqueles petróleos o tempo de processamento deve ser também um fator considerado. Dessa forma, a eficiência de separação pode ser otimizada buscando-se a melhor combinação entre os parâmetros tempo, temperatura (energia) e teor de água inicial.

Quanto ao processamento em fluxo contínuo, a conclusão a que se pode chegar é que a variação dos parâmetros estudados (tempo, temperatura e teor de água) atinge um nível máximo de eficiência de separação. A associação destes parâmetros com a vazão e regime de fluxo da emulsão deve ser objeto de estudo no futuro. Uma vez que o ponto ótimo no qual o aprimoramento no processamento daquelas emulsões em fluxo contínuo deve estar na melhor associação daqueles cinco fatores.

A eficiência energética do processo depende principalmente das propriedades dielétricas do meio irradiado. Isso sugere que a energia total aplicada à emulsão governa a eficiência do processo. Porém, seu valor limite pode variar entre petróleos em função dos agentes químicos envolvidos e do teor de água.

A literatura tem estabelecido a relação entre a eficiência de separação de emulsões via micro-ondas com a temperatura de processamento utilizada, mais especificamente. Entretanto, os dados de energia total aplicada obtidos por meio deste estudo apresentam uma tendência que contribuem para a modificação desse conceito. Pode-se concluir que a eficiência de separação das emulsões estudadas está não somente relacionada com a temperatura de processamento como também com a quantidade de energia micro-ondas irradiada. Razoável é ainda constatar que existe um ponto ótimo a partir do qual a energia em excesso aplicada não irá provocar alguma alteração na eficiência de quebra da emulsão.

A determinação de estratégias de aplicação de radiação micro-ondas para quebra de emulsões deve considerar diversos fatores. Dentre eles destaca-se a locação da planta de processamento, o tipo de petróleo produzido e suas características, os aditivos químicos utilizados, a disponibilidade energética, etc. Cabe enfatizar que estes fatores também influenciam na seleção das técnicas de processamento atualmente utilizadas pela indústria de petróleo. Contudo, este estudo traz princípios que podem orientar a elaboração de estratégias de processamento. A associação de produtos químicos com aplicação de micro-ondas constitui estratégia adequada para a separação de emulsões em unidades monomodo ou multimodo. Através de ensaios de aquecimento simples, pode-se inferir o nível máximo de energia micro-ondas acima do qual a eficiência de separação não é alterada.

Assim, partindo das conclusões apresentadas por este trabalho propõe-se como recomendações para trabalhos futuros:

- Avaliar a influência de pH e salinidade, assim como a adição de distintos líquidos iônicos, desemulsificantes, anti-incrustantes e antiespumantes químicos na desestabilização de emulsões utilizando aquecimento via micro-ondas monomodo e multimodo;
- Verificar a relação entre as eficiências de desestabilização dos sistemas emulsionados proporcionadas pelos modos de aquecimento micro-ondas com as propriedades do filme interfacial. Ainda associando tais propriedades com as alterações nas características físico-químicas dos petróleos e das emulsões;
- Analisar a eficiência do processamento via micro-ondas das emulsões em fluxo contínuo sob diversos níveis de vazão e, ainda, modificando o regime de fluxo;
- Estudar a aplicação da radiação micro-ondas na quebra de emulsões sintetizadas com óleos que possuam características bem distintas e que costumeiramente geram maiores problemas à indústria. São eles óleos pesados e com alto teor de sólidos e asfaltenos, slop de refino e correntes oleosas;
- Desenvolver modelos capazes de prever os parâmetros que contribuem para a otimização do processamento de emulsões via radiação micro-ondas em associação com as características do sistema emulsionado;
- Determinar a tensão interfacial de sistemas água/óleo recuperados após processo de desestabilização via radiação micro-ondas;
- Averiguar limite de teor de água do sistema emulsionado a partir do qual a aplicação de energia micro-ondas não apresenta efeito marcante na eficiência de desestabilização.

Capítulo 6

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AICHELE, C. P.; CHAPMAN, W. G.; RHYNE, L. D.; SUBRAMANI, H. J.; HOUSE, W. V. Analysis of Formation of Water-in-Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 23, p. 3674-3680, 2009.

ALI, M. F.; ALQAM, M. H. The role of asphaltenes, resins and other solids in the stabilization of water in oil emulsions and its effects on oil production in Saudi oil fields. *Fuel*, 79, p. 1309-1316, 2000.

ANGLE, C. W. Chemical Demulsification of Stable Crude Oil and Bitumen Emulsions in Petroleum Recovery - A Review. In: SJÖBLOM, J. **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, chap. 24, Marcel Dekker, 2001.

ARDITTY, S.; SCHMITT, V.; GIERMANSKA-KAHN, J.; LEAL-CALDERON, F. Materials based on solid-stabilized emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 275, p. 659-664, 2004.

ASTM D4629-12. Standard Test Method for Trace Nitrogen in Liquid Petroleum Hydrocarbons by Syringe/Inlet Oxidative Combustion and Chemiluminescence Detection. **ASTM International**. 2012.

ASTM D5002 – 99(2010). Standard Test Method for Density and Relative Density of Crude Oils by Digital Density Analyzer. **ASTM International**. 2010.

ASTM D4377 - 00. Standard Test Method for Determination of Water in Crude Oils by Potentiometric Karl Fischer Titration. **ASTM International**. 2011.

ASTM D6560-12. Standard Test Method for Determination os Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products. **ASTM International**. 2012.

ASTM D664-11a. Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentionmetric Titration. **ASTM International**. 2011.

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

BACHER, P. **Emulsions: theory and practice**. 3 ed. New York: Oxford University Press, Inc, 2000.

- BHARDWAJ, A.; HARTLAND, S. Dynamics of Emulsification and Demulsification of Water in Crude Oil Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, p. 1271-1279, 1994.
- BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. *Nanoscale*, 2 (8), p. 1358-1374, 2010.
- BITSCH-LARSEN, A.; ANDERSEN, S. I. Simple Method to Determine the Partition Coefficient of Naphtenic Acid in Oil/Water. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 53, p. 2272-2274, 2008.
- BORGES, B.; RONDÓN, M.; SERENO, O.; ASUAJE, J. Breaking of Water-in-Crude-Oil Emulsions. 3. Influence of Salinity and Water-Oil Ration on Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 23, p. 1568-1574, 2009.
- BOTHA, G. E.; OLIVEIRA, J. C.; AHRNÉ, L. Microwave assisted air drying of osmotically treated pineapple with variable power programmes. *Journal of Food Engineering*, 108, p. 304-311, 2012.
- BRADSHAW, S. M.; VAN WYK, E. J.; SWARDT, J. B. Microwave heating principles and the application to the regeneration of granular activated carbon. *The Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, p. 201-210, 1998.
- BRUTTEL, P.; SCHLINK, R. **Water Determination by Karl Fischer Titration**. Herisau, 2003.
- BUDARIN, V. L.; ZHAO, Y.; GRONNOW, M. J.; SHUTTLEWORTH, P. S.; BREEDEN, S. W.; MACQUARRIE, D. J.; CLARK, J. H. Microwave-mediated pyrolysis of macro-algae. *Green Chemistry*, 13, p. 2330-2333, 2011.
- CHANAMAI, R.; HERRMANN, N.; MCCLEMENTS, J. Ultrasonic Spectroscopy Study of Flocculation and Shear-Induced Floc Disruption in Oil-in-Water Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 204, p. 268-276, 1998.
- CHANDRASEKARAN, S.; RAMANATHAN, S.; BASAK, T. Microwave Material Processing - A Review. *AIChE Journal*, 00 (0), p. 1-34, 2011.
- CHEN, W.-H.; TU, Y.-J.; SHEEN, H.-K. Disruption of sugarcane bagasse lignocellulosic structure by means of dilute sulfuric acid pretreatment with microwave-assisted heating. *Applied Energy*, 88, p. 2726-2734, 2011.
- COTTRELL, F. G. **Dewatering of crude oil emulsions 4. Emulsion resolution by the application of an electric field**. US 987.114, 1911.
- CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo**. Dissertação de Mestrado, PEP/Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil, 2007.
- CZARNECKI, J. Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2. *Energy & Fuels*, 23, p. 1253-1257, 2009.

- DE LA HOZ, A.; DÍAZ-ORTIZ, Á.; MORENO, A. Microwaves in organic synthesis. Thermal and non-thermal microwave effects. *Chemical Society Reviews*, 34, p. 164-178, 2005.
- DE SOUZA, R. O. M. A.; MIRANDA, L. S. D. M. E. Irradiação de micro-ondas aplicada à síntese orgânica: uma história de sucesso no Brasil. *Química Nova*, 34 (3), p. 497-506, 2011.
- DEZHI, S.; CHUNG, J. S.; XIAODONG, D.; DING, Z. Demulsification of water-in-oil emulsion by wetting coalescence materials in stirred- and packed-columns. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 150, p. 69-75, 1999.
- DHULDHOYA, N.; MILEO, M.; FAUCHER, M. SELLMAN, E. Dehydration of heavy crude oil using disc stack centrifuges. *Society of Petroleum Engineers*, II, p. 371-380, 1998.
- DIEHL, L. O.; MORAES, D. P.; ANTES, F. G.; PEREIRA, J. S. F.; SANTOS, M. F. P.; GUIMARÃES, R. C. L.; PANIZ, J. N. G.; FLORES, E. M. M. Separation of heavy crude oil emulsions using microwave radiation for further crude oil analysis. *Separation Science and Technology*, 46, p. 1358-1364, 2011.
- EIA, Weekly Petroleum Status Report, p. 54-64, 2010. Disponível em: <http://www.eia.gov/pub/oil_gas/petroleum/data_publications/weekly_petroleum_status_report/current/pdf/glossary.pdf>. Acesso em: 03 nov. 2012.
- EOW, J. S.; GHADIRI, M. Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology. *Chemical Engineering Journal*, 85, p. 357-368, 2002.
- FANG, C. S.; LAI, P. J. Microwave Power Electromagnetic. *Energy & Fuels*, 30, p. 46-57, 1995.
- FERREIRA, B. M. S.; RAMALHO, J. B. V. S.; LUCAS, E. F. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions by Microwave Radiation: Effect of Aging, Demulsifier Addition, and Selective Heating. *Energy & Fuels*, 2012.
- FIDALGO, B.; ARENILLAS, A.; MENÉNDEZ, J. A. Mixtures of carbon and Ni/Al₂O₃ as catalysts for the microwave-assisted CO₂ reforming of CH₄. *Fuel Processing Technology*, 92, 2011.
- FIGUEIREDO, R. C. R.; RIBEIRO, F. A. L.; SABADINI, E. Ciência de espumas - aplicação na extinção de incêndios. *Química Nova*, 22, p. 126-139, 1999.
- FORTUNY, M.; OLIVEIRA, C. B. Z.; MELO, R. L. F. V.; NELE, M.; COUTINHO, R. C. C.; SANTOS, A. F. Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions. *Energy & Fuels*, 21, p. 1358-1364, 2007.
- FORTUNY, M.; RAMOS, A. L. D.; DARIVA, C.; EGUES, S. M. S.; SANTOS, A. F. Principais aplicações das microondas na produção e refino de petróleo. *Química Nova*, 31(6), p. 1553-1561, 2008.

FRAGA, A. K.; SANTOS, R. F.; MANSUR, C. R. E. Evaluation of the Efficiency of Silicone Polyether Additives as Antifoams in Crude Oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 124, p. 4149-4156, 2012.

GAFONOVA, O. V.; YARRANTON, H. W. The Stabilization of Water-in-Hydrocarbon Emulsions by Asphaltenes and Resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 241, p. 469-478, 2001.

GAO, S.; MORAN, K.; XU, Z.; MASLIYAH, J. Role of Naphtenic Acids in Stabilizing Water-in-Diluted Model Oil Emulsions. *Journal of Physical Chemistry B*, 114, p. 7710-7718, 2010.

GAWRYS, K. L.; BLANKENSHIP, G. A.; KILPATRICK, P. K. Solvent Entrainment in and Flocculation of Asphaltenic Aggregates Probed by Small-Angle Neutron Scattering. *Langmuir*, 22, p. 4487-4497, 2006.

GRAHAM, B. F.; MAY, E. F.; TRENGOVE, R. D. Emulsion Inhibiting Components in Crude Oils. *Energy & Fuels*, 22, p. 1093-1099, 2008.

GUZMÁN-LUCERO, D.; FLORES, P.; ROJO, T.; MARTÍNEZ-PALOU, R. Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect. *Energy & Fuels*, 24, p. 3610-3615, 2010.

HAHN, A. U.; MITTAL, K. L. Mechanism of demulsification of oil-in-water emulsion in the centrifuge. *Colloid and Polymer Science*, 257, p. 959-967, 1979.

HANNISDAL, A. **Particle-stabilized emulsions and heavy crude oils**. Ph.D. thesis, Department of Chemical Engineering - Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2006.

HAZLETT, R. N. Fibrous bed coalescence of water. *I & EC Fundamentals*, 8, p. 625-632, 1969.

HEREDIA, A.; PEINADO, I.; ROSA, E.; ANDRÉS, A.; ESCRICHE, I. Volatile profile of dehydrated cherry tomato: Influences of osmotic pre-treatment and microwave power. *Food Chemistry*, 130, p. 889-895, 2012.

ISO 13320:2009. **Particle size analysis - Laser diffraction method**. International Organization for Standardization, 2009.

JACOBS, C. L. Lake Charles, LA; LAFLEUR, R. J., Lake Charles, LA; GRIMSLEY, R. L., Ponka City, Okla. **METHOD AND APPARATUS FOR OIL-WATER SEPARATION**. U.S. 4.425.239. 24 dec. 1981, 10 jan. 1984. Conoco Inc., Ponka City, Okla.

JENNINGS JR., J. W.; PALLAS, N. R. An efficient method for the determination of interfacial tensions from drop profiles. *Langmuir*, 4, p. 959-967, 1998.

- JIN, Y.; LI, C.; XU, Z.; CHENG, Z.; WANG, W.; LI, G. LIN, J. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and multicolor tuning luminescence of $Y\text{P}_x\text{V}_{1-x}\text{O}_4:\text{Ln}^{3+}$ (Ln=Eu, Dy, Sm) nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics*, 129, p. 418-423, 2011.
- JOSHI, N. B.; MULLINS, O. C.; JAMALUDDIN, A.; CREEK, J. MCFADDEN. Asphaltene Precipitation from Live Crude Oil. *Energy & Fuels*, 15, p. 979-986, 2001.
- JUANG, R.-S.; JIANG, J.-D. Application of batch ultrafiltration to the separation W/O emulsions in liquid surfactant membrane process. *Journal of Membrane Science*, 96, p. 193-203, 1994.
- KAPPE, C. O.; DALLINGER, D. The impact of microwave synthesis on drug discovery. *Nature Reviews*, 5, p. 51-63, 2006.
- KAPPE, C. O.; DALLINGER, D.; MURPHREE, S. S. **Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists: Strategies, Instruments, and Protocols**. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
- KOCHERGINSKY, N. M.; TAN, C. L.; LU, F. W. Demulsification of water-in-oil emulsions via filtration through a hydrophilic polymer membrane. *Journal of Membrane Science*, 220, p. 117-128, 2003.
- KUMAR, K.; NIKOLOV, A. D.; WASAN, D. T. Mechanisms of Stabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 40, p. 3009-3014, 2001.
- KUNERT, R.; LUCAS, G. M. S.; LOUVISSE, A. M. T.; OLIVEIRA, M. C. K.; SILVA, R. P.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; OLIVEIRA, R. C. G. Characterization of water-in-crude oil emulsions generated in the flow lines during the production of oil with water injection. In: *Proceedings of the Rio Oil and Gas Conference*. Rio de Janeiro, 2006.
- LEADBEATER, N. E.; KHAN, M. R. Microwave-Promoted Desulfurization of Heavy and Sulfur-Containing Crude Oil. *Energy & Fuels*, 22, p. 1836-1839, 2008.
- LEMONS, R. C. B.; SILVA, E. B.; SANTOS, A.; GUIMARÃES, R. C. L.; FERREIRA, B. M. S.; GUARNIERI, R. A.; DARIVA, C.; FRANCESCHI, E.; SANTOS, A. F.; FORTUNY, M. Demulsification of Water-in-Crude Oil Emulsions Using Ionic Liquids and Microwave Irradiation. *Energy & Fuels*, 24, p. 4439-4444, 2010.
- LIDSTRÖM, P.; TIERNEY, J.; WATHEY, B.; WESTMAN, J. Microwave assisted organic synthesis - a review. *Tetrahedron*, 57, p. 9225-9283, 2001.
- LO, C. C.; BROWNLEE, B. G.; BUNCE, N. J. Electrospray-Mass Spectrometric Analysis of Reference Carboxylic Acids and Athabasca Oil Sands Naphtenic Acids. *Analytical Chemistry*, 75, p. 6394-6400, 2003.
- LÜ, J.; ZHOU, P. Optimization of microwave-assisted FeCl_3 pretreatment conditions of rice straw and utilization of *Trichoderma viride* and *Bacillus pumilus* for production of reducing sugars. *Bioresource Technology*, 102, p. 6966-6971, 2011.

- LU, W.-F.; KOCHERGINSKY, N. M.; ZHANG, C.-X.; ZHANG, M.-Q. A novel method of breaking water-in-oil emulsions by using microporous membrane. *Transactions of Tianjin University*, 7, p. 210-213, 2001.
- LUCAS, G. M. S.; OLIVEIRA, R. C. G. Caracterização em tempo real de emulsões visando o dimensionamento de equipamentos e a definição das condições de processamento primário. In: *Proceedings of the Rio Oil and Gas Conference*. Rio de Janeiro, 2008.
- MANSUR, C. R. E.; MELO, A. R. D.; LUCAS, E. F. Determination of Asphaltene Particle Size: Influence of Flocculant, Additive, and Temperature. *Energy & Fuels*, 26, p. 4988-4994, 2012.
- MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Comparison of Precipitation and Extrography in the Fractionation of Crude Oil Residua. *Energy & Fuels*, 11, p. 570-585, 1997.
- MITAL, K. L.; SHAH, D. O. Solid Particles at Liquid Interfaces, Including Their Effects on Emulsion and Foam Stability. In: MITAL, K. L.; SHAH, D. O. **Adsorption and Aggregation of Surfactants in Solution**, chap. 3, New York: Eds., 2003.
- MORADI, M.; ALVARADO, V.; HUZURBAZAR, S. Effect of Salinity on Water-in-Crude Oil Emulsion: Evaluation through Drop-Size Distribution Proxy. *Energy & Fuels*, 25, p. 260-268, 2011.
- MUTYALA, S.; FAIRBRIDGE, C.; PARÉ, J. R. J.; BÉLANGER, J. M. R.; NG, S.; HAWKINS, R. Microwave applications to oil sands and petroleum: A review. *Fuel Processing Technology*, 91, p. 127-135, 2010.
- NATIONAL RESEARCH COUNCIL. **Microwave Processing of Materials**. New York: National Academy Press, 1994.
- NYUTU, E. K.; CONNER, W. C.; AUERBACH, S. M.; CHEN, C.-H.; SUIB, S. L. Ultrasonic Nozzle Spray in Situ Mixing and Microwave-Assited Preparation of Nanocrystalline Spinel Metal Oxides: Nickel Ferrite and Zinc Aluminate. *Journal of Physical Chemistry C*, 112, p. 1407-1414, 2008.
- OLIVEIRA, C. B. Z. **Reologia de petróleos e suas emulsões do tipo a/o**. Dissertação de Mestrado, PEP/Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, Brasil, 2010.
- OSPELKAUS, C.; WARRING, U.; COLOMBE, Y.; BROWN, K. R.; AMINI, J. M. LEIBFRIED, D.; WINELAND, D. J. Microwave quantum logic gates for trapped ions. *Nature*, 476, p. 181-184, 2011.
- PAUCHARD, V.; SJÖBLOM, J.; KOKAL, S.; BOURIAT, P.; DICHARRY, C.; MÜLLER, H.; AL-HAJJI, A. Role of Naphtenic Acids in Emulsion Tightness for a Low-Total-Acid-Number (TAN)/High-Asphaltenes Oil. *Energy & Fuels*, 23, p. 1269-1279, 2009.

- PEÑA, A. A.; HIRASAKI, G. J.; MILLER, C. A. Chemically Induced Destabilization of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44, p. 1139-1149, 2005.
- PERIN, N.; HRANJEC, M.; PAVLOVIC, G.; KARMINSKI-ZAMOLA, G. Novel aminated benzimidazol [1,2-a]quinolines as potential fluorescent probes for DNA detection: Microwave-assisted synthesis, spectroscopic characterization and crystal structure determination. *Dyes and Pigments*, 91, p. 79-88, 2 April 2011.
- POINDEXTER, M. K.; CHUAI, S.; MARBLE, R. A.; MARSH, S. C. Solid Content Dominates Emulsion Stability Predictions. *Energy & Fuels*, 19, p. 1346-1352, 2005.
- ROCHA JUNIOR, L. C.; FERREIRA, M. S.; RAMOS, A. C. D. S. Inhibition of asphaltene precipitation in Brazilian crude oils using new oil soluble amphiphiles. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 51, p. 26-36, 2006.
- RONDÓN, M.; BOURIAT, P.; LACHAISE, J. et al. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action. *Energy & Fuels*, 20, p. 1600-1604, 2006.
- RUDZINSKI, W. E.; OEHLERS, L.; ZHANG, Y. Tandem Mass Spectrometric Characterization of Commercial Naphtenic Acids and a Maya Crude Oil. *Energy & Fuels*, 16, p. 1178-1185, 2002.
- SAMS, G. W.; ZAOUK, M. Emulsion Resolution in Electrostatic Process. *Energy & Fuels*, 14, p. 31-37, 2000.
- SATPATHY, G.; TYAGI, Y. K.; GUPTA, K. A novel optimised and validated method for analysis of multi-residues of pesticides in fruits and vegetables by microwave-assisted extraction (MAE)-dispersive solid-phase extraction (d-SPE)-retention time locked (RTL)-gas chromatography-mass spectrometry. *Food Chemistry*, 127, p. 1300-1308, 2011.
- SCHORLING, P. -C.; KESSEL, D. G.; RAHIMIAN, I. Influence of the crude oil resin/asphaltene ratio on the stability of oil/water emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 152, p. 95-102, 1999.
- SCHRAMM, L. L. **In Emulsions**. Washington: Advances in Chemistry, 1992.
- SCOTT, K.; JACHUCK, R. J.; HALL, D. Crossflow microfiltration of water-in-oil emulsions using corrugated membranes. *Separation and Purification Technology*, 22-23, p. 431-441, 2001.
- SCOTT, K.; MCCONVEY, I. F.; ADHAMY, A. Application of crossflow microfiltration to emulsion separation in extraction process. *Journal of Membrane Science*, 72, p. 245-257, 1992.

- SIDDIQUEY, I. A.; FURUSAWA, T.; SATO, M.; BAHADUR, N. M.; UDDIN, M. N.; SUZUKI, N. A rapid method for the preparation of silica-coated ZrO₂ nanoparticles by microwave irradiation. *Ceramics International*, 37, p. 1755-1760, 2011.
- SMITH, H. V.; ARNOLD, K. E. Crude Oil Emulsions. In: BRADLEY, H. B. **Petroleum Engineering Handbook**. 3 ed., chap. 19, Richardson, TX, U.S.A.: Society of Petroleum Engineers, 1992.
- SOKOLOVIC, R. M. S.; VULIC, T. J.; SOKOLOVIC, S. M. Effect of Fibrous Bed Permeability on Steady-State Coalescence. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 42, p. 3098-3102, 2003.
- SPEIGHT, J. G. The chemical and physical structure of petroleum: effects on recovery operations. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22, p. 3-15, 1999.
- SPIECKER, P. M.; KILPATRICK, P. K. Interfacial Rheology of Petroleum Asphaltenes at the Oil-Water Interface. *Langmuir*, 20, p. 4022-4032, 2004.
- SPIELMAN, L. A.; SU, Y.-P. Coalescence of Oil-In-Water Suspensions by Flow through Porous Media. *Industrial Engineering Chemistry Fundamentals*, 16, p. 272-282, 1977.
- STEWART, M.; ARNOLD, K. **Emulsions and Oil Treating Equipment: Selection, Sizing and Troubleshooting**: Elsevier Inc., 2009.
- STUERGA, D.; DELMOTTE, M. Wave-Material Interactions, Microwave Technology and Equipment. In: LOUPY, A. **Microwaves in Organic Synthesis**. 1 ed, chap 1, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002.
- SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles On Water and Crude Oil Emulsion Stability. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 41, p. 3389-3404, 2002.
- SUN, D.; DUAN, X.; LI, W.; ZHOU, D. Demulsification of water-in-oil emulsion by using porous glass membrane. *Journal of Membrane Science*, 146, p. 65-72, 1998.
- TAYLOR, S. E. Investigations into the Electrical and Coalescence Behaviour of Water-in-Crude Oil Emulsions in High Voltage Gradients. *Colloids and Surfaces*, 29, p. 29-51, 1988.
- THOMPSON, D. G.; TAYLOR, A. S.; GRAHAM, D. E. Emulsification and demulsification related to crude oil production. *Colloids and Surfaces*, 15, p. 175-189, 1985.
- THOSTENSON, E. T.; CHOU, T. -W. Microwave processing: fundamentals and applications. *Composites: Part A*, 30, p. 1055-1071, 1999.
- VARADAJ, R.; BRONS, C. Molecular Origins of Crude Oil Interfacial Activity Part 3: Characterization of the Complex Fluid Rag Layer Formed at Crude Oil-Water Interfaces. *Energy & Fuels*, 21, p. 1617-1621, 2007.

VARADAJ, R.; BRONS, C. Molecular origins of heavy crude oil interfacial activity part 2: fundamental interfacial properties of model naphthenic acids and naphthenic acids separated from heavy crude oils. *Energy & Fuels*, 21, p. 199-204, 2007.

VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Preferential Solvent Partitioning within Asphaltenic Aggregates Dissolved in Binary Solvent Mixtures. *Energy & Fuels*, 21, p. 1217-1225, 2007.

WOLF, N. O., Ponka City, OK. **Use of microwave radiation in separating emulsions and dispersions of hydrocarbons and water.** 29 dec. 1983, 15 apr. 1986. U. S. 4,582,629. Conoco Inc., Ponka City, OK

WRIEDT, T. Mie Theory: A Review. In: HERGERT, W.; WRIEDT, T. **The Mie Theory: Basics and Applications.** v. XIV, chap 2, Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.

XIA, L.; LU, S.; CAO, G. Stability and demulsification of emulsions stabilized by asphaltenes or resins. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271, p. 504-506, 2004.

XU, Y.; WU, J.; DABROS, T.; HAMZA, H. Optimizing the Polyethylene Oxide and Polypropylene Oxide Contents Diethylenetriamine-Based Surfactants for Destabilization of a Water-in-Oil Emulsion. *Energy & Fuels*, 19, p. 916-921, 2005.

YAN, N.; GRAY, M. R.; MASLIYAH, J. H. On water-in-oil emulsions stabilized by fine solids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 193, p. 97-107, 2011.

YANG, X.; VERRUTO, V. J.; KILPATRICK, P. K. Dynamic Asphaltene-Resin Exchange at the Oil/Water Interface: Time-Dependent W/O Emulsion Stability for Asphaltene/Resin Model Oils. *Energy & Fuels*, 21, p. 1343-1349, 2007.