

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS – PEP

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES ÁGUA-ÓLEO:
EFEITO DO TEOR DE FASE DISPERSA NA VELOCIDADE DE
SEDIMENTAÇÃO DA EMULSÃO.**

Autor: Walisson de Jesus Souza

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

Prof. Cesar Costapinto Santana, D. Sc.

ARACAJU, SE – BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES ÁGUA-ÓLEO: EFEITO
DO TEOR DE FASE DISPERSA NA VELOCIDADE DE
SEDIMENTAÇÃO DA EMULSÃO.

Walisson de Jesus Souza

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.

Cesar Costapinto Santana, D.Sc.

Claudio Dariva, D.Sc.

Antonio Carlos Bannwart, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

FEVEREIRO DE 2014

FICHA CATALOGRÁFICA

S719e Souza, Walisson de Jesus.

Estudo da estabilidade de emulsões água-óleo: efeito do teor da fase dispersa na velocidade de sedimentação da emulsão / Walisson de Jesus Souza; Orientadores: Alexandre Ferreira Santos, Cesar Costapinto Santana. – Aracaju: 2014.

103 f. : il.

Inclui bibliografias

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, 2014.

1. Petróleo. 2. Emulsão. 3. Separação das emulsões água em óleo. 4. Sedimentação gravitacional. 5. Separadores gravitacionais. 6. Engenharia de processos. I. Santos, Alexandre Ferreira (orient.). II. Santana, Cesar Costapinto (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 665.61:543

Aos meus avós
Ao meu Pai e minha Mãe
Aos meus irmãos
À minha família

Agradecimentos

Neste grande momento gostaria de agradecer, primeiramente a DEUS pela benção, coragem, disposição, proteção, saúde, companheirismo, grande amigo e pai, e por permitir a realização e conclusão de mais uma etapa em minha vida.

Aos meus pais Antônio Carlos e Maria Mônica, aos meus avós Antônio Manuel e Maria Barreto, aos meus irmãos Antônio Carlos e Flávia Bianca, aos tios e aos primos pelo incentivo/apoio, por acreditar e apostar na minha capacidade e por estarem sempre dispostos a ajudar e superar os momentos difíceis e também pela alegria de ser tio e padrinho recentemente (mais uma motivação do nascimento do sobrinho Otávio Gabriel).

Aos professores e orientadores: Alexandre Ferreira Santos e Cesar Costapinto Santana pela grande amizade, apoio, confiança, paciência e pela excelente orientação durante todas as fases do mestrado.

Ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes pelo conhecimento repassado. Em especial aos professores Claudio Dariva e Elton Franceschi pela amizade, disposição e atenção e principalmente pelas contribuições construtivas na realização deste estudo. A professora Ester Fraga Vilas-Bôas Carvalho do Nascimento (Diretora de Pesquisa e Extensão) pela atenção e amizade e as secretárias do programa PEP pelo ótimo atendimento e atenção.

Aos meus colegas e amigos do NUESC, em especial Aline, Leila, Fabiane, Denisson (por ter me ajudado a entrar na pesquisa, como iniciação científica), Robson, Técio, Reginaldo, Ana Luiza, Leonardo, Marcela Meneses, Bruna Araújo, Marcela Menezes, Inaura, Milson, João Henrique, Alexandre, Davi, Lucas Tenório, Elisângela, Adélia, Gustavo Borges, Juliana Conto, Eloá, Thereza, Lucas Freitas, Maria Rosa, Cliff e Carlos Eduardo.

Aos grandes amigos da graduação, em especial Kelmer Palma Pinto, Victor Souza Goulart, Tarcísio Cerdeira, Monique, Saulo, Ytalo, André, Wendell, Athos, Allan, Roberto Rodrigues, Willams, Tales, Bruno, Valdson, Rodrigo, Bruna, Aírlisson, Nilson, Thiago, Paulo, Said, Américo, Pierre e Yuri. E também as coordenadoras e amigas professoras Elayne Emilia Santos Souza (pelo incentivo na pesquisa, quando ainda era participante da iniciação científica) e Marcela Hardmam.

Aos grandes amigos e irmãos do coração, em especial Cesar Bündchen Zaccaro de Oliveira e a esposa Fabiane e seus filhos, Anderson Alles de Jesus, Joanna, Aline, Wilson Linhares, Alexander Junges e a esposa Katia, Dheiver Francisco, Fábio Rocha, Camila Santana, Douglas Rafael, Arley Alles Cruz, Katilla Monique Costa Santos, Marcus, Leonardo, Marcela Meneses, Gilderlan e Cleiton José.

Agradeço aos meus estagiários Arley Alles Cruz e Katilla Monique Costa Santos pela amizade construída e pela enorme dedicação no desenvolvimento deste trabalho, sempre querendo aprender, participando das dificuldades ou contratempos durante todas as etapas da presente dissertação. Sem dúvidas terão um futuro brilhante e promissor.

A Universidade Tiradentes pela estrutura e seus funcionários e a FAPITEC pelo apoio financeiro e ao Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) – ITP.

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.

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE EMULSÕES ÁGUA-ÓLEO: EFEITO DO TEOR DE FASE DISPERSA NA VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO DA EMULSÃO.

Walisson de Jesus Souza

A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de emulsificantes naturais (resinas, asfaltenos, etc) nas interfaces o principal fator de estabilização das emulsões de petróleo. A separação das fases é comumente avaliada através da velocidade de sedimentação das gotas em um campo gravitacional, em função da diferença de densidade e a viscosidade dos líquidos envolvidos, a qual é tradicionalmente descrita com base na lei de Stokes, ou ainda, através da equação de Hadamard e Rybczynski (generalização da Lei de Stokes referente a um sistema líquido-líquido) na qual se considera a sedimentação de uma gota em um líquido com a correção do quociente da viscosidade de ambas as fases. Nesta dissertação foram estudadas emulsões modelo água-óleo contidas num vaso separador vertical. O principal objetivo do estudo foi avaliar o processo de desestabilização de emulsões água-óleo em vasos separadores gravitacionais, e demonstrar a aplicação da correção da velocidade de sedimentação das gotas em um sistema líquido-líquido. O procedimento experimental envolveu a aferição da velocidade de sedimentação das gotas e da desestabilização da emulsão com base em medidas de diâmetro médio de gota via microscopia ótica e em medidas de concentração de fase dispersa (água) via titulação potenciométrica com reagente de Karl Fischer. Os resultados indicam que foi possível correlacionar a velocidade de sedimentação da interface, com o teor de água presente na emulsão. Esses resultados são úteis para o dimensionamento e escalonamento de vasos separadores de emulsões.

Palavras-chave: Emulsão, estabilidade, velocidade de sedimentação, teor de água.

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 of Science (M.Sc).

**STUDY OF THE STABILITY OF WATER-IN-OIL EMULSIONS: EFFECT OF
CONTENT OF DISPERSED OF PHASE IN SEDIMENTATION VELOCITY OF
EMULSION.**

Walisson de Jesus Souza

The stability of emulsions depends on several factors, and the presence of natural emulsifiers (resins, asphaltenes, etc.) interfaces the main factor for stabilizing emulsions. The phase separation is commonly understood by sedimentation velocity of drops in a gravitational field, due to the difference in density and viscosity of liquids involved, which is traditionally described based on Stokes law, or yet, by the equation Hadamard and Rybczynski (generalization of Stokes' Law relative to a liquid - liquid system) that considers the sedimentation of a droplet in a liquid with the correction of the ratio of the viscosity of both phases. In this dissertation were studied emulsions water-oil model contained in a vertical separator vessel. The experimental procedure involves the admeasurement of the settling velocity of the droplets and desestabilization of emulsion with basis from measures average droplet diameter through optical microscopy, and on measures of concentration of dispersed phase (water) through potentiometric titration with Karl Fisher reagent. The results indicate that it was possible to correlate the settling velocity of the interface with the content of water present in the emulsion. These results are useful for the scaling and design of emulsions separator vessels .

Keywords: Emulsion, stability, settling velocity, water content.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	9
2	REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1	Emulsão.....	13
2.1.1	Tipos de Emulsões	14
2.1.2	Estabilização das Emulsões	14
2.1.3	Mecanismos Envolvidos na Estabilização das Emulsões.....	15
2.1.3.1	Repulsão Eletrostática	16
2.1.3.2	Estabilização Estérica.....	16
2.1.3.3	Efeito de Gibbs-Marangoni	17
2.1.4	Principais Fatores que Afetam a Estabilização das Emulsões de Petróleo.....	18
2.1.4.1	Partículas Sólidas	18
2.1.4.2	Componentes Polares de Alta Massa Molar.....	20
2.1.4.3	Temperatura	23
2.1.4.4	Tamanho de Gotas.....	24
2.1.4.5	Acidez (pH).....	25
2.1.4.6	Envelhecimento das Emulsões	27
2.2	Separação das Emulsões Água em Óleo	27
2.2.1.1	Fenômenos Envolvidos na Separação das Fases	28
2.2.1.2	Floculação	29
2.2.1.3	Sedimentação Gravitacional.....	30
2.2.1.4	Sedimentação Centrífuga	36
2.2.1.5	Coalescência.....	38
2.2.1.6	Inversão de Fases	39
2.2.2	Separadores Gravitacionais.....	40
2.2.3	Separadores Centrífugos	42
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	46
3.1	Titulação por Karl Fischer	46
3.2	Preparo da Emulsão.....	47
3.3	Análise da DTG por microscopia ótica.....	49
3.4	Determinação da densidade	51
3.5	Determinação da viscosidade	52
3.6	Determinação da velocidade de sedimentação.....	53
3.7	Determinação da eficiência de separação	53
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	54

4.1	Caracterização da fase contínua	54
4.2	Estudo da velocidade de sedimentação da gota	55
4.2	Efeito da concentração da fase dispersa (água)	57
4.3	Influência do teor de água sobre o tamanho médio das gotas na emulsão	59
4.4	Variação do teor de água e acompanhamento da DTG com a altura do vaso separador ...	61
4.5	Influência da Temperatura	66
5	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	86
5.1	CONCLUSÕES	86
5.2	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	87
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	89

LISTAS

LISTAS DE FIGURAS

Figura 1: Petróleos pesados e extrapesados, e betumem <i>versus</i> viscosidade e °API (<i>adaptado</i> de HOSHYARGAR <i>et al.</i> , 2013).....	10
Figura 2: Tipos de Emulsões presentes num sistema composto de água e óleo (<i>adaptado</i> de BOUYER <i>et al.</i> , 2012).....	14
Figura 3: Ação dos tensoativos na estabilização das emulsões do tipo água em óleo (<i>adaptado</i> de KHAN <i>et al.</i> , 2011).....	15
Figura 4: Mecanismos de repulsão eletrostática atuando nas emulsões do tipo O/A (<i>adaptado</i> de YU e XIE, 2012).....	16
Figura 5: Mecanismo de estabilização estérica (<i>adaptado</i> de YU e XIE, 2012).....	17
Figura 6: Efeito Gibbs - Marangoni ASKE <i>et al.</i> (2002), <i>adaptado</i> de COUTINHO (2005)....	17
Figura 7: Presença de partículas sólidas na emulsão água em óleo (<i>adaptado</i> de SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).....	19
Figura 8: Representação esquemática de arranjos alternativos de partículas presente na estabilização de uma emulsão no filme intersticial: (a) separação das monocamadas estreitamente empacotadas na interface de óleo-água, (b) uma única camada densa de partículas, e (c) representa uma aglomeração de partículas com baixa densidade (<i>adaptado</i> de DICKINSON, 2010).....	20
Figura 9: Estruturas moleculares: a) asfaltenos; b) resinas e c) ácidos naftênicos (<i>adaptado</i> de LANGEVIN <i>et al.</i> , 2004).....	21
Figura 10: Esquemática de mecanismos propostos nas interações entre as resinas e os asfaltenos na formação de filme interfacial nas emulsões O/A (<i>adaptado</i> de MCLEAN e KILPATRICK, 1997).....	22
Figura 11: Esquema de interações de asfaltenos do petróleo bruto: a) Formação de agregados de asfaltenos solvatados nas resinas, b) Adsorção de agregados de asfaltenos na interface água em óleo com atuação de forças de interações entre as espécies do tipo dipolo-dipolo na formação de um filme viscoelástico (<i>adaptado</i> de SULLIVAN, 2007).....	23
Figura 12: Classificação da emulsão quanto ao tamanho médio de gota (<i>adaptado</i> de KOKAL, 2002).....	25
Figura 13: Processos disponíveis para a separação de emulsões EOW <i>et al.</i> (2001), <i>adaptado</i> de CUNHA (2007).....	28
Figura 14: Representação esquemática do processo de separação de emulsão (<i>adaptado</i> de ALVARADO <i>et al.</i> , 2011).....	29
Figura 15: Aproximação de duas gotas, com a presença de forças repulsivas, formando uma distância h (<i>adaptado</i> de PETSEV, 2004).....	30
Figura 16: Visão esquemática de um modelo baseado em sedimentação de Hartland's e sua configuração (esquerda), com a zona de sedimentação (em cima), zona de empacotamento densa (meio), e a interface de coalescimento (abaixo), onde a evolução da zona de altura como mostra o gráfico à direita (<i>adaptado</i> de FRISING <i>et al.</i> , 2006).....	35
Figura 17: Camadas de dispersões do tipo líquido-líquido em processo de sedimentação gravitacional (<i>adaptado</i> de ABEYNAIKE <i>et al.</i> , 2012).....	36
Figura 18: Partícula submetida a um campo centrífugo (<i>adaptado</i> de CREMASCO, 2012)....	37

Figura 19: Aproximação de duas gotas (à esquerda) que se colidem (à direita) com a presença de uma força F que atua sobre elas, onde a gota menor está estagnada (<i>adaptado de FRISING et al., 2006</i>).	38
Figura 20: A drenagem do filme interfacial da gota entre a fase contínua e a fase homogênea (<i>adaptado de FRISING et al., 2006</i>).	38
Figura 21: Esquema para identificação do mecanismo da inversão de fases (<i>adaptado de ARIRACHAKARAN et al., 1989</i>).	40
Figura 22: Esquemática de um vaso separador bifásico na horizontal (<i>adaptado de MOKHATAB et al., 2006</i>).	41
Figura 23: Esquemática de um vaso separador trifásico na vertical (<i>adaptado de MOKHATAB et al., 2006</i>).	42
Figura 24: Esquema básico das etapas de separação na centrifuga. Após a preparação, a distribuição de gotas da emulsão é homogênea, com a utilização de uma centrífuga as gotículas tende ficar na parte superior formando uma camada densa e na parte inferior a fase aquosa. Através da coalescência das gotas, uma parte da fase oleosa é separada e a outra parte está emulsionada junto com a fase aquosa (<i>adaptado de KREBS et al., 2012</i>).	43
Figura 25: Método de preparação utilizando material de superfície chamado de Wu's contidos em tubos de centrífuga (<i>adaptado de CZARNECKI, 2009</i>).	43
Figura 26: Centrífuga decantadora do tipo Flottweg (<i>adaptado de ANLAUF, 2007</i>).	43
Figura 27: Separador do tipo disco (<i>adaptado de ANLAUF, 2007</i>).	44
Figura 28: Esquema básico do funcionamento dos ciclones e hidrociclones (CREMASCO, 2012).	45
Figura 29: Titulador Potenciométrico - Modelo Titrand 836 (Metrohm).	46
Figura 30: Equipamento de geração de emulsão – homogeneizador ULTRA-TURRAX.	47
Figura 31: Aparato experimental empregada para o acompanhamento da interface óleo/emulsão e realização de coletas de amostras (análise de DTG e teor de água) da emulsão. A) indicador de temperatura, B) banho termostático, C) termopar acoplado no vaso separador para o controlar a temperatura e D) pontos de coletas de amostras da emulsão.	49
Figura 32: Vista geral do microscópio ótico invertido utilizado no presente trabalho. A) microcomputador, B) câmera CCD, C) fonte de luz e D) microscópio ótico invertido.	50
Figura 33: Micrografia de uma emulsão do tipo A/O contendo um teor de água de 30% obtida pelo microscópio invertido, e os traços obtidos como equipamento com os intervalos em micrometros para cada gota.	50
Figura 34: Densímetro da Anton Paar - modelo DMA 4500.	51
Figura 35: Reômetro Physica MCR 301 da Anton Paar (esquerda) e geometria utilizada para realizar a medição da viscosidade PP (placa-placa) (direita). O número que segue o prefixo indica o diâmetro (mm) da geometria.	52
Figura 36: Acompanhamento das alturas da interface óleo/emulsão da emulsão ao longo do tempo para diferentes teores de água a uma temperatura experimental de 25°C(±2°C).	56
Figura 37: Velocidade de sedimentação experimental obtida pelo modelo de Richardson-Zaki.	58
Figura 38: Imagens obtidas pela microscopia para todos os teores de água (10%, 20%, 30%, 40% e 50% respectivamente) a uma temperatura de 25°C (±2°C) com uma magnificação de 200 vezes (x200).	59
Figura 39: Tamanho médio das gotas <i>versus</i> o teor de água da emulsão.	60
Figura 40: Monitoramento do teor de água das emulsões para diferentes alturas ao longo do tempo a uma temperatura de 25°C (±2°C). A) altura de 4 cm, B) altura de 13 cm e C) altura de 22 cm.	62

Figura 41: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a um altura de 4 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	63
Figura 42: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a um altura de 13 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	64
Figura 43: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a um altura de 22 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	65
Figura 44: Acompanhamento das alturas da interface óleo/emulsão da emulsão ao longo do tempo para diferentes teores de água nas temperaturas experimental de 25, 40 e 60°C. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	67
Figura 45: Monitoramento do teor de água das emulsões para diferentes alturas ao longo do tempo a uma temperatura de 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). A) altura de 4 cm, B) altura de 13 cm e B altura de 22 cm.	68
Figura 46: Monitoramento do teor de água das emulsões para diferentes alturas ao longo do tempo a uma temperatura de 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). A) altura de 4 cm, B) altura de 13 cm e C) altura de 22 cm.	69
Figura 47: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a uma altura de 4 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	70
Figura 48: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a uma altura de 4 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	71
Figura 49: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a uma altura de 13 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	73
Figura 50: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a uma altura de 13 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	74
Figura 51: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a uma altura de 22 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	75
Figura 52: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a uma altura de 22 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.	76
Figura 53: Perfis de sedimentação para emulsão com teor de água de 10% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).	78
Figura 54 : Perfis de sedimentação para emulsão com o tamanho médio das gotas para um teor de água de 10% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).	79
Figura 55 : Perfis de sedimentação para emulsão com teor de água de 20% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).	81

Figura 56 : Perfis de sedimentação para emulsão com o tamanho médio das gotas para um teor de 20% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).....	82
Figura 57 : Efeito da temperatura versus a eficiência de separação das emulsões ao longo do tempo. A) teor de água 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água 50%.	84

LISTAS DE TABELAS

Tabela 1: Sistemas do tipo líquido-líquido encontrados na literatura utilizados como modelos de sedimentação.	32
Tabela 2: Frequência rotacional do homogeneizador Ultra-Turrax.	48
Tabela 3: Composição do petróleo B1 através da análise de SARA.....	54
Tabela 4: Propriedades físico-químicas da fase contínua.	55
Tabela 5: Diâmetros das gotas e as velocidades de sedimentação (V_s) obtidas a partir dos testes de sedimentação na temperatura ambiente de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).	55
Tabela 6: Valores de k e n obtidos pelo ajuste da correlação do tipo Richardson-Zaki para temperatura de 25, 40 e 60°C.	57
Tabela 7: Diâmetro das gotas (v/v) para cada teor de água da emulsão.	60

LISTAS DE SÍMBOLOS

A/O	Emulsão de Água em Óleo
O/A	Emulsão de Óleo em Água
V_s	Velocidade de Sedimentação Experimental
DTG	Distribuição do Tamanho médios das Gotas
H_i	Altura da Interface Óleo/Emulsão
\emptyset	Fração Volumétrica da Fase Dispersa
n	Constante Experimental
k	Razão entre a viscosidade da fase contínua pela viscosidade da fase dispersa

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande interesse em recursos energéticos alternativos devido à crescente demanda mundial de energia e os altos preços de óleos convencionais. Petróleos pesados e extrapesados podem ser definidos como reservas estratégicas, porém, sua exploração traz novos desafios à indústria petrolífera. Principalmente em relação às condições operacionais nas etapas de produção e transporte do petróleo, pois apresentam elevadas viscosidades (ALVAREZ *et al.*, 2009). Petróleos pesados estão representados em uma faixa de °API de 10° - 20°, possuindo, assim, alta densidade e alta viscosidade, devido à presença de grandes quantidades de asfaltenos e resinas. Ao contrário de petróleos leves (ditos convencionais), que possuem um °API superior a 20°, os petróleos extrapesados apresentam viscosidade inferior a 10000cP (centipoise) e o betumem apresenta um °API inferior a 10° (HEMMINGSEN *et al.*, 2005; KELEŞOĞLU *et al.*, 2012), como ilustrado na Figura 1. O grau API é uma propriedade relacionada com a densidade dos derivados de petróleo. Foi criada pelo American Petroleum Institute e serve como parâmetro de classificação de petróleo e derivados:

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad \text{Eq.(1)}$$

Onde d é a densidade do óleo ou de um derivado a 60°F, correlacionada com a temperatura de 60°F da água.

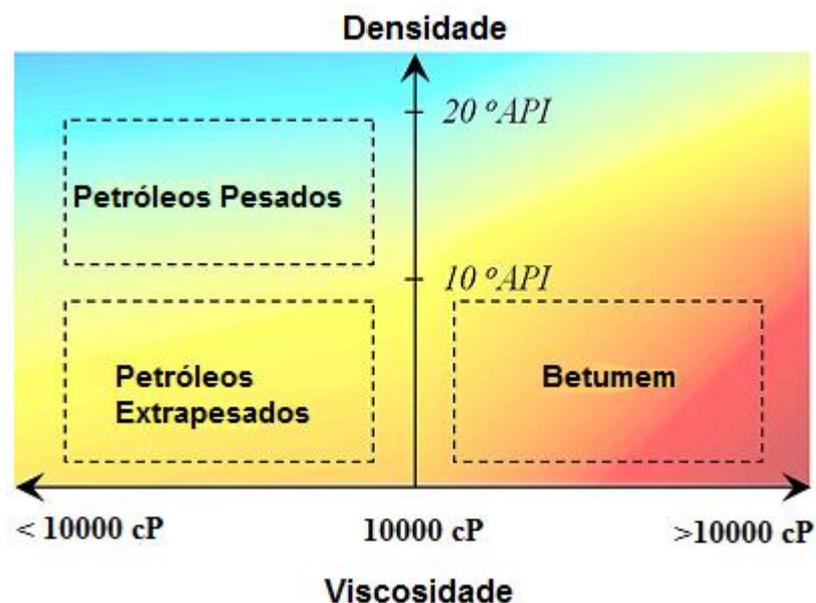


Figura 1: Petróleos pesados e extrapesados, e betumem *versus* viscosidade e °API (adaptado de HOSHYARGAR *et al.*, 2013).

Durante a etapa de exploração do petróleo, é comum a produção de petróleos leves, pesados e extrapesados com um percentual de água associada (natural do reservatório ou injetada a partir dos métodos de recuperação) e, na maioria das vezes, com a presença de gás no reservatório. O cisalhamento desta mistura (água/óleo/gás) durante a exploração forma emulsões estáveis é enviada para a etapa comumente conhecida como processamento primário do petróleo. O processamento primário do petróleo é constituído por vasos separadores gravitacionais ou centrífugos e tem o objetivo de separar os fluidos produzidos e tratá-los individualmente, quando for necessário, tendo a finalidade de separar as três fases. O método de separação gravitacional está inserido no processamento primário do petróleo e apresenta grande importância nos processos de desestabilização de emulsões e na separação de sistemas líquido-líquido (óleo e água) e gás-líquido. No sistema líquido-líquido, a água se classifica como água livre ou separada e emulsionada. Contudo, a estabilidade e a separação de sistemas coloidais do tipo líquido-líquido, tal como as emulsões água/óleo é um dos problemas mais complexos no âmbito da ciência coloidal. Normalmente, esse estudo é contemplado por dois mecanismos clássicos encontrados na literatura, tais como: sedimentação e coalescência. Ambos os mecanismos são utilizados nas

interpretações físico-químicas em sistemas caracterizados como estáveis ou instáveis (ocorre a separação de fases ao longo do tempo).

Um dos problemas especiais na indústria do petróleo é a formação de emulsões água/óleo nos vasos separadores gravitacionais. Além de causar problemas com o controle de nível, o acúmulo de emulsão diminui o tempo de retenção efetivo, resultando em uma redução na eficiência do processo. Nesse sentido, o acompanhamento da posição da interface óleo/água ao longo do tempo é fundamental do ponto de vista operacional. Além de melhorar a eficiência de separação, evita o derramamento acidental de água oleosa no solo terrestre ou marítimo. Assim, o presente trabalho visa contribuir para o monitoramento do processo de separação de emulsões água/óleo em vasos separadores gravitacionais, através da aferição da posição da interface óleo/água em função do tempo, de forma a melhorar a previsão da separação água e óleo e conseqüentemente a performance dos separadores.

1.1 Objetivo geral

O objetivo geral da presente dissertação de mestrado é o estudo do processo de sedimentação de emulsões água/óleo utilizando um vaso separador vertical.

1.2 Objetivo específicos

Para alcançar a meta principal do presente estudo foram traçados algumas etapas a partir dos seguintes objetivos específicos:

- Determinar o efeito de teor da fase dispersa (água) na velocidade de sedimentação das gotas através de emulsões água-óleo sintetizadas.
- Determinar a variação da posição da interface água-óleo no processo de separação gravitacional medindo-se os valores dessa posição em função do tempo.

- Avaliar a estabilidade ao longo do tempo das emulsões sintetizadas mediante do acompanhamento do teor de água e das DTGs.
- Avaliar o efeito da temperatura na velocidade de sedimentação da emulsão durante a separação das fases através de sua eficiência em função do tempo.

Além deste capítulo introdutório, esta dissertação está organizada sob a forma de mais 4 capítulos:

- Capítulo 2 – Aborda uma revisão bibliográfica sobre emulsões, contendo as suas classificações, a estabilidade, os mecanismos de estabilização, os principais fatores de estabilização e a separação da fases.
- Capítulo 3 – Apresenta os materiais e métodos experimentais utilizados no desenvolvimento desse estudo.
- Capítulo 4 – São apresentados os resultados e as discussões referentes a velocidade de sedimentação das gotas, teor de água e tamanho médio das gotas.
- Capítulo 5 – Reporta as conclusões do presente trabalho e as sugestões para futuros trabalhos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

Este capítulo tem como objetivo apresentar uma revisão bibliográfica sobre emulsões, de acordo com a sua formação, correlacionando com a estabilização de emulsões de petróleo e os seus mecanismos envolvidos. Por fim, os fundamentos da separação das fases através da sua velocidade de sedimentação são aplicados em sistemas de petróleo.

2.1 Emulsão

As emulsões são misturas heterogêneas de pelo menos um líquido imiscível, disperso em outro na forma de gotículas (ARNOLD e SMITH, 1992; CAMBIELLA *et al.*, 2006; TANSEL e SEVIMOGLU, 2006; CHEN *et al.*, 2011). Em geral o tamanho dessas partículas se situa numa faixa de 1 a 10 μm , podendo assim exceder os limites usuais de colóides em tamanho (maiores do que 1 μm) (GAO *et al.*, 2010). Esta definição comumente é aceita para uma microemulsão em uma emulsão termodinamicamente estável (ISRAELACHVILI, 1994). Além da vasta importância na indústria do petróleo, as emulsões são importantes também em uma larga faixa de aplicações industriais, como cosmética, farmacêutica, alimentícias e tintas (GEORGIEVA *et al.*, 2009; KILPATRICK, 2012). Neste contexto, a estabilidade é um dos parâmetros muito importante que deve ser controlado, para a aplicação das emulsões em todo o seu campo de aplicações.

A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de emulsificantes naturais nas interfaces o principal fator de estabilização das emulsões de petróleo, reduzindo assim a probabilidade de coalescência entre as gotas (AUFLEM, 2002). Os agentes emulsificantes apresentam em suas moléculas regiões polares e apolares que lhes conferem um caráter anfífilico (hidrofóbico e hidrofílico), isto é dupla afinidade, tanto pela fase polar como pela fase apolar. (ARDITTY *et al.*, 2004).

Na indústria de petróleo, as emulsões podem ser encontradas em quase todas as etapas da cadeia produtiva, desde a exploração até o refino.

2.1.1 Tipos de Emulsões

Segundo SCHRAMM (2005), na maioria das emulsões, um dos líquidos é aquoso, enquanto que o outro é composto por hidrocarbonetos, denominado geralmente de óleo. Existem dois tipos de emulsões, sendo classificadas, dependendo do líquido que forma a fase contínua (Figura 2):

- Óleo em água (O/A): são emulsões que apresentam gotas de óleo dispersas em água. Sendo conhecidas como emulsões inversas (a);
- Água em óleo (A/O): são emulsões que apresentam gotas de água dispersas em óleo. Sendo conhecidas como emulsões normais (b);
- Múltipla ou multiestágio (A/O/A): são emulsões em que as gotas de óleo dispersas em água possuem em seu interior gotículas de água (c);
- Múltipla ou multiestágio (O/A/O): são emulsões em que gotas de água dispersas em óleo possuem em seu interior gotículas de óleo (d).

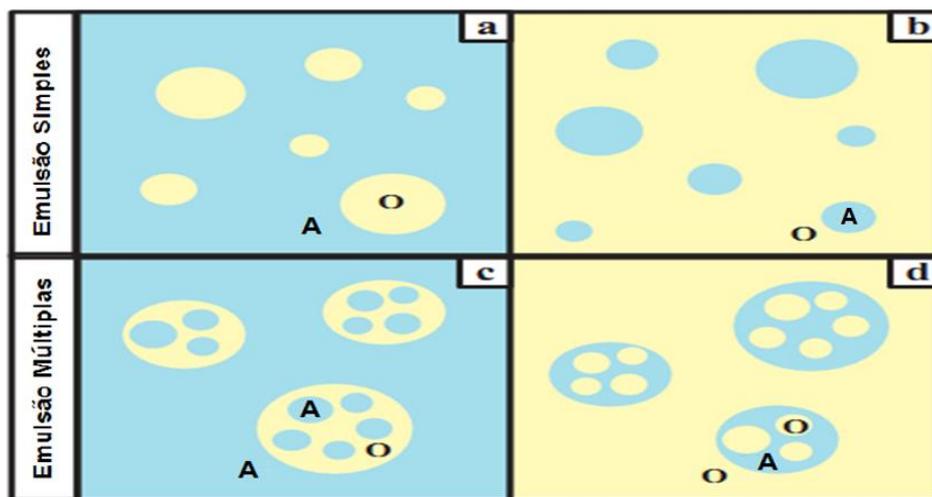


Figura 2: Tipos de Emulsões presentes num sistema composto de água e óleo (*adaptado de BOUYER et al., 2012*).

2.1.2 Estabilização das Emulsões

Para formar uma emulsão são necessárias três condições fundamentais: a existência de dois líquidos imiscíveis, agitação suficiente para que haja uma dispersão de um líquido em outro e um agente emulsificante para estabilizar as gotas (ARNOLD e SMITH, 1992; CHEN e TAO, 2005).

De acordo com os processos de produção do petróleo e as condições do reservatório, a água pode ser encontrada em emulsão do tipo água em óleo bruto. A estabilidade destas emulsões é governada pela presença de tensoativos naturais (componentes anfífilicos, tais como: asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos) presentes no petróleo (MCLEAN e KILPATRICK, 1997; FREITAS *et al.*, 2009).

Cerca de 80% do petróleo bruto explorado está na forma de emulsão. As emulsões mais comuns encontradas nas indústrias de petróleo são do tipo água em óleo (SJÖBLOM *et al.*, 2003; KANG *et al.*, 2011). Estas emulsões estáveis do tipo água-óleo são caracterizadas por apresentar tensoativos naturais que ocorre naturalmente durante a produção, por exemplo, asfaltenos e resinas, que são compostos que estão adsorvidos na interface e tendem a inibir ou retardar a drenagem entre as gotas, portanto, impedindo a coalescência das gotas (RONDÓN *et al.*, 2006).

A Figura 3 mostra o arranjo dos tensoativos na emulsão água em óleo, apresentando um caráter anfífilico, ou seja, onde a sua estrutura está em contato com o óleo e a outra região, em contato com a água.

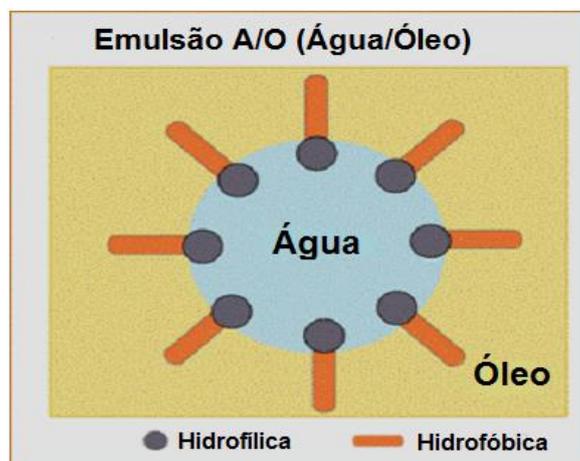


Figura 3: Ação dos tensoativos na estabilização das emulsões do tipo água em óleo (*adaptado de KHAN et al.*, 2011).

2.1.3 Mecanismos Envolvidos na Estabilização das Emulsões

Os mecanismos de estabilização das emulsões podem ser agrupados três classes: a Repulsão Eletrostática, Estabilização Estérica e o efeito de Gibbs-Marangoni.

2.1.3.1 *Repulsão Eletrostática*

A repulsão eletrostática é resultante da aproximação das gotas que pode formar emulsões estáveis, devido à presença dos tensoativos iônicos na interface. Esta repulsão ocorre por causa da presença de grupos polares nos emulsificantes, os quais são capazes de interagir eletricamente com a água, formando uma camada elétrica superficial, que gera uma repulsão eletrostática entre as gotas e impede o contato entre elas. Segundo SULLIVAN e KILPATRICK (2002), as forças eletrostáticas não desempenham um papel significativo na estabilidade de emulsões A/O, devido à baixa constante dielétrica do óleo, mas pode ocorrer nas emulsões do tipo O/A. A Figura 4 ilustra o princípio deste mecanismo.

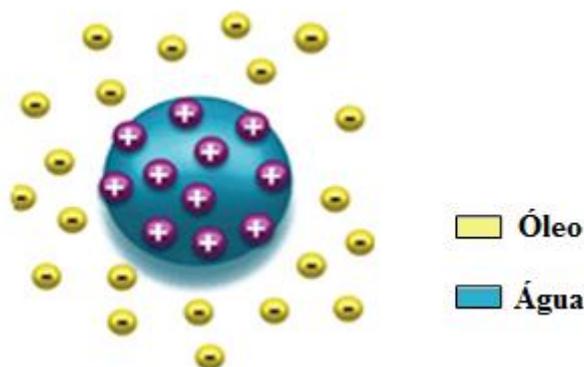


Figura 4: Mecanismos de repulsão eletrostática atuando nas emulsões do tipo O/A (*adaptado* de YU e XIE, 2012).

2.1.3.2 *Estabilização Estérica*

O mecanismo de estabilização por repulsão estérica é definido por uma resistência à adsorção de espécies presentes nas interfaces das gotas, apresentando-se como espécies adsorvidas em outras gotas. Nesse sentido, ela ocorre quando o material adsorvido se encontra energeticamente mais favorável (como consequência das forças de interação do tipo Van der Waals com a mistura de hidrocarbonetos saturados e aromáticos) em interagir com a fase contínua, quando comparada com a energia gerada pelo material adsorvido em torno das gotas. Em emulsões A/O, as energias de solvatação desta magnitude são provavelmente incomuns para estes sistemas, por causa da influência da adsorção de resinas e asfaltenos nas gotas de água formando uma

barreira física entre elas conhecida como película ou filme interfacial (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). A Figura 5 mostra o princípio deste mecanismo.

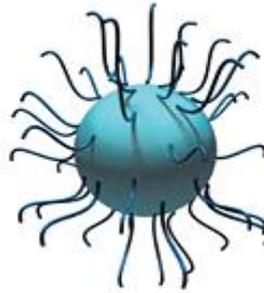


Figura 5: Mecanismo de estabilização estérica (*adaptado* de YU e XIE, 2012).

2.1.3.3 Efeito de Gibbs-Marangoni

SJÖBLOM *et al.* (2003) fizeram uma revisão, onde relatam que o efeito de Gibbs-Marangoni ocorre pela variação do gradiente de tensão interfacial devido ao comportamento elástico da interface com a presença de moléculas adsorvidas. A principal função das moléculas adsorvidas na interface não é a redução da tensão interfacial, mas a sua presença pode levar a gradientes de tensão interfacial capazes de resistir às tensões tangenciais. Na prática, as gotículas de uma emulsão podem ser esticadas, mas terá uma resistência a coalescência devido à película elástica presente. Esse aspecto é ilustrado na Figura 6.

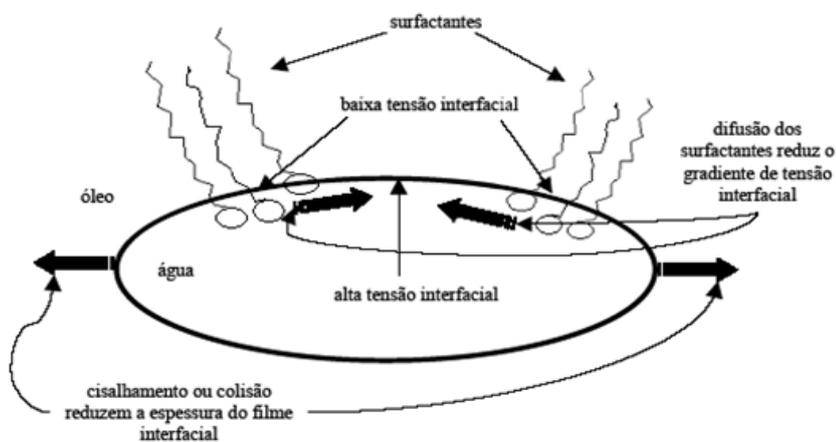


Figura 6: Efeito Gibbs - Marangoni ASKE *et al.* (2002), *adaptado* de COUTINHO (2005).

2.1.4 Principais Fatores que Afetam a Estabilização das Emulsões de Petróleo

A estabilidade de uma emulsão depende de vários parâmetros, os quais são: o tamanho de gota e a polidispersidade, fração volumétrica da gota, solubilidade da fase dispersa em meio contínuo, a presença de aditivos na fase dispersa (quando eles são insolúveis na fase contínua), natureza e quantidade de emulsificantes naturais existentes no petróleo e entre outros (GEORGIEVA *et al.*, 2009).

2.1.4.1 Partículas Sólidas

As partículas sólidas podem ser adsorvidas espontaneamente na interface do fluido ou formar uma monocamada densa de partículas. Outra possibilidade é a formação de uma camada espessa de agregados de partículas sólidas, gerando um filme rígido, evitando os fenômenos de coalescência entre as gotas. Estas partículas são constituídas de sílica hidrofílica, sílica hidrofóbica, argila, sulfato de bário, carbonato de cálcio e pode contribuir na estabilidade de uma emulsão (AVEYARD *et al.*, 2003; LAREDJ-BOUREZG *et al.*, 2012). De acordo com CHEN *et al.* (2011) existem três fatores que regulam a estabilidade de uma emulsão, os quais são:

- O tamanho da partícula deve ser menor quando comparado com o tamanho das gotas;
- A floculação das partículas devem ser menos atuante durante a estabilização de uma emulsão;
- As partículas devem estar parcialmente distribuídas em ambas as fases.

De acordo com SULLIVAN e KILPATRICK (2002), à presença de sólidos inorgânicos (na faixa de 1 micron e na presença de tensoativos naturais, como as resinas e os asfaltenos) na interface também torna o filme interfacial mais rígido, portanto, dificultando o seu rompimento e atuação do fenômeno de coalescência entre as gotas. Na Figura 7 representa a ação das partículas sólidas no filme interfacial de uma emulsão água em óleo.

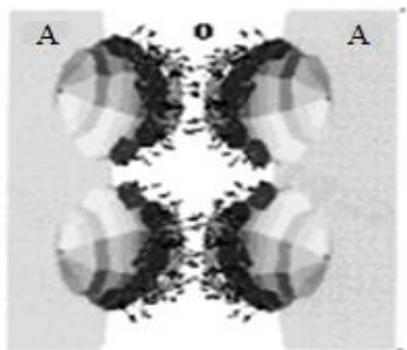


Figura 7: Presença de partículas sólidas na emulsão água em óleo (*adaptado* de SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

DICKINSON (2010) apresentou uma revisão de vários trabalhos experimentais, onde relatam que a estabilidade de uma emulsão, com a presença de partículas sólidas, pode ocorrer através da formação de três arranjos estruturais em torno das gotas. A Figura 8 (a) mostra uma estrutura de partículas adjacentes com a formação de duas monocamadas densas empacotadas, dificultando o processo de coalescência entre as gotas. Em geral, estas estruturas são envolvidas através da aglomeração ou floculação das gotas, podendo ocorrer a formação de uma única camada (monocamada) densa de partículas devido a atuação do mecanismo de estabilização estérica, que impede o deslocamento das partículas (aproximação entre as partículas), auxiliando no processo de coalescência entre as gotas, conforme a Figura 8 (b). Estas partículas podem estar presentes em ambas as fases, mais a grande maioria dessas partículas são encontradas na fase aquosa indicando que elas não tem caráter amfífilico. Portanto, o terceiro tipo de arranjo estrutural entre as gotas é geralmente estabilizadas por meio da adsorção de agregados de partículas nas interfaces óleo/água, favorecendo na atuação do mecanismo de estabilização estérica entre as gotas, como ilustrado na Figura 8 (c).

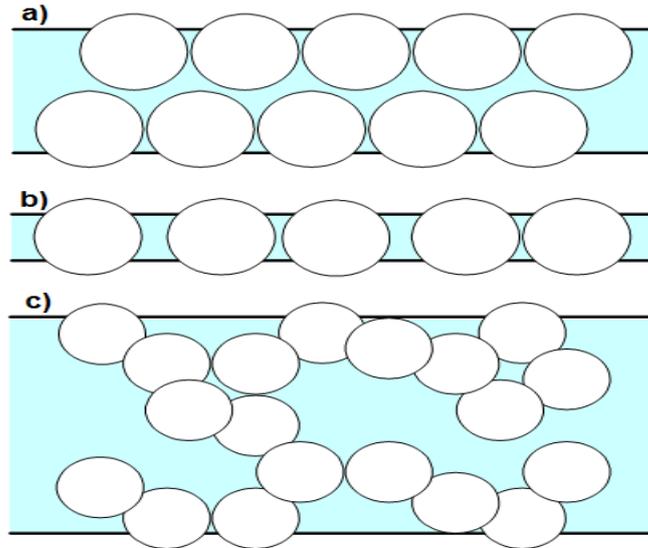


Figura 8: Representação esquemática de arranjos alternativos de partículas presente na estabilização de uma emulsão no filme interfacial: (a) separação das monocamadas estreitamente empacotadas na interface de óleo-água, (b) uma única camada densa de partículas, e (c) representa uma aglomeração de partículas com baixa densidade (*adaptado* de DICKINSON, 2010).

2.1.4.2 Componentes Polares de Alta Massa Molar

As frações pesadas do petróleo são classificadas como compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA). As resinas representam um alto peso molecular e são classificadas como hidrocarbonetos polares, as quais são conhecidos como substâncias estabilizantes dos asfaltenos no petróleo. Já os asfaltenos são classificados como hidrocarbonetos poliaromáticos e muitas vezes são precipitados. Eles são os emulsificantes naturais que mais se destacam na formação e na estabilização de emulsões de petróleo do tipo A/O. Para alguns pesquisadores, os asfaltenos juntamente com as resinas são os responsáveis pela formação de emulsões estáveis do tipo água em óleo, principalmente, por causa da sua capacidade em formar uma película estável ou um filme interfacial mecanicamente rígido (SPEIGHT, 2007; KRALOVA *et al.*, 2011).

SJÖBLOM *et al.* (2003) caracterizam os asfaltenos como moléculas polares similares as resinas, apresentando elevado peso molecular, na faixa de 500-1500 g/gmol. A fração de asfaltenos é constituída de alguns heteroátomos, como o oxigênio, enxofre e nitrogênio, podendo conter ainda alguns constituintes de compostos organometálicos, tais como: o níquel, vanádio e ferro, que estão presentes no petróleo

bruto. Por outro lado, a fração das resinas é composta por moléculas polares constituídas de heteroátomos, tais como: o nitrogênio, oxigênio e enxofre e também pelos ácidos naftênicos. A Figura 9 ilustra a estrutura molecular dos asfaltenos, das resinas e dos ácidos naftênicos.

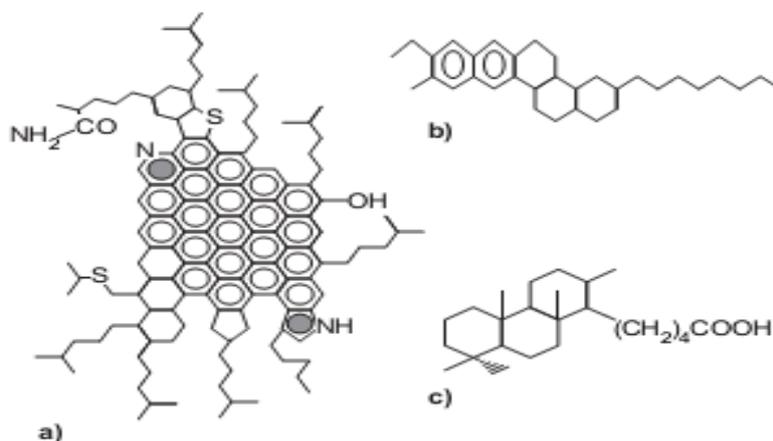


Figura 9: Estruturas moleculares: a) asfaltenos; b) resinas e c) ácidos naftênicos (*adaptado de LANGEVIN et al., 2004*).

MCLEAN e KILPATRICK (1997) relatam que agregados de resinas solubilizadas em asfaltenos apresentam uma tendência em migrar para a interface óleo/água. Estas possíveis interações, entre as resinas e os asfaltenos são ilustrados na Figura 10. Na avaliação deste estudo foi obtida emulsões estáveis contendo moléculas de asfaltenos individuais, que são dissolvidos na fase óleo, na forma de uma solução molecular. Em geral, os asfaltenos não são solúveis no petróleo bruto, mas eles se dissolvem em graus diferentes, quando associado com as resinas. Os autores verificaram ainda que os asfaltenos são os responsáveis pela formação de emulsões estáveis do tipo água em óleo, se estiverem perto ou acima do ponto de floculação, esperando-se que eles atuem e acumulem na interface. Neste contexto, foi observado ainda uma modificação na solvatação dos asfaltenos a partir de uma dispersão coloidal, onde uma das fases tende a diminuir a capacidade dos asfaltenos em estabilizar uma emulsão.

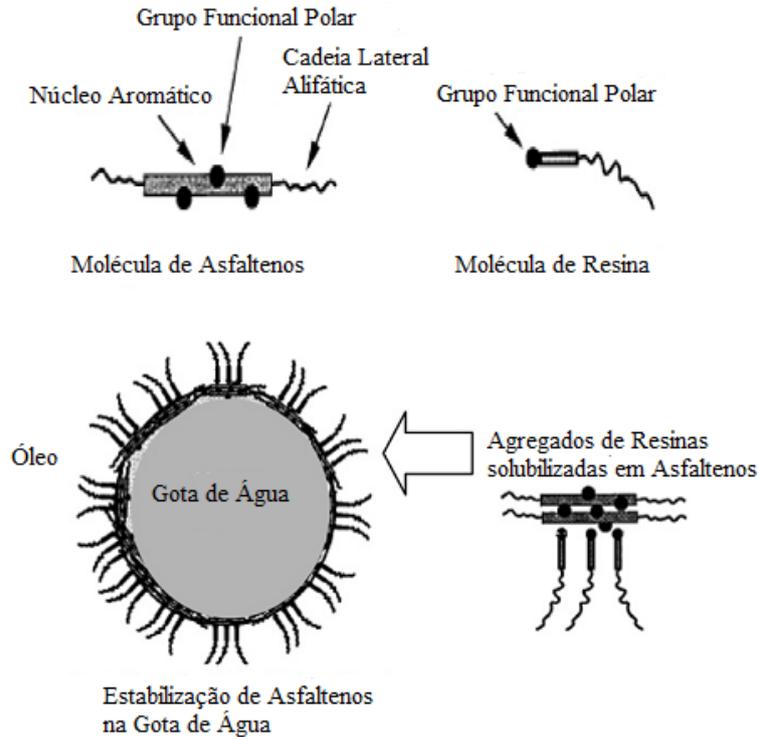


Figura 10: Esquemática de mecanismos propostos nas interações entre as resinas e os asfaltenos na formação de filme interfacial nas emulsões O/A (*adaptado de MCLEAN e KILPATRICK, 1997*).

SULLIVAN *et al.* (2007) enfatizaram que as resinas apresentam uma estrutura anfífilica (hidrofóbica e hidrofílica) em suas extremidades, sendo caracterizadas através da adsorção interfacial da gota. Os agregados de asfaltenos são solvatados nas resinas, como mostrado na Figura 11 (a). Na Figura 11 (b) representa uma interação entre os asfaltenos e resinas, na interface da emulsão água em óleo, formando um filme interfacial mecanicamente rígido, caracterizado como um comportamento viscoelástico, o que dificulta o processo de coalescência entre as gotas.

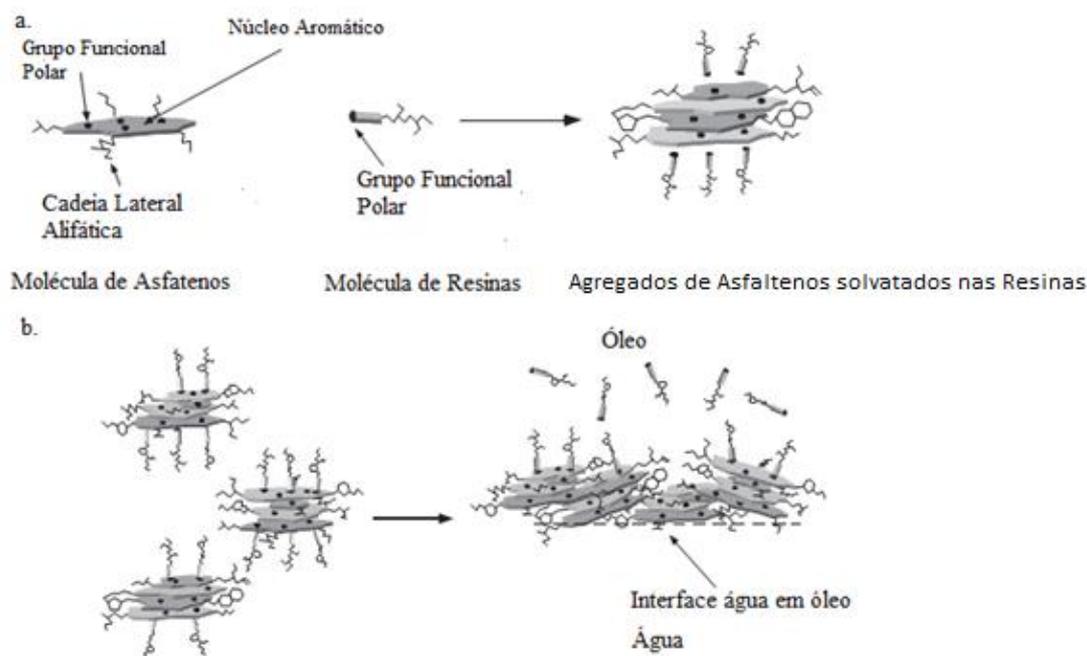


Figura 11: Esquema de interações de asfaltenos do petróleo bruto: a) Formação de agregados de asfaltenos solvatados nas resinas, b) Adsorção de agregados de asfaltenos na interface água em óleo com atuação de forças de interações entre as espécies do tipo dipolo-dipolo na formação de um filme viscoelástico (*adaptado* de SULLIVAN, 2007).

2.1.4.3 Temperatura

A temperatura pode afetar significativamente a estabilização de emulsões, podendo afetar as propriedades físicas do óleo, da água, do filme interfacial e também a solubilidade de ambas as fases (CUNHA, 2007). Neste contexto, o aumento da temperatura da emulsão é acompanhada pela diminuição da viscosidade do meio que é fundamental, conforme a equação da lei de Stokes, para aumentar a velocidade de sedimentação das gotas (facilitando a aproximação das gotas de água e consequentemente acelerando o processos de sedimentação), o aumento da temperatura leva também ao aumento da taxa de colisão das gotas (pelo aumento do movimento browniano) e ao aumento da diferença de densidade entre ambas as fases, possibilitando uma dissolução dos emulsificantes, facilitando a drenagem, a ruptura e a diminuição da rigidez do filme interfacial. Aumenta também a mobilidade da gotas, e consequentemente, a sua coalescência (ARNOLD e SMITH, 1992; CUNHA, 2007; FRISING *et al.*, 2008).

OLIVEIRA (2010) mostrou que a temperatura tem uma correlação com a viscosidade através de expressões que consideram um decréscimo exponencial da viscosidade com a temperatura, podendo ser aplicada para petróleo cru, através da norma ASTM D431. GHANNAM (2005) estudou o efeito da temperatura na estabilidade de uma emulsão A/O num intervalo de 13 à 40 °C. O estudo mostrou que em temperaturas elevadas ocorreu uma redução da viscosidade do óleo e conseqüentemente uma redução na estabilidade da emulsão, devido ao aumento da colisão de gotículas de água, facilitando a separação do óleo e da água.

FRISING *et al.* (2006) salientam que a temperatura é amplamente conhecida e pode ser benéfica na desemulsificação de uma emulsão água em óleo. Esta desemulsificação é uma alteração da tensão interfacial, resultado das modificações de adsorção de emulsificantes na interface e uma redução na viscosidade da fase contínua.

2.1.4.4 Tamanho de Gotas

É consenso da literatura que a distribuição de tamanho de gotas (DTG) influencia na estabilidade das emulsões. De acordo com MORADI *et al.* (2011) a DTG de uma emulsão é muito importante, pois controla a floculação (difusão de gotas na fase contínua), coalescência e a resistência à sedimentação, podendo interferir no controle da estabilidade. Como uma regra geral, quanto menor o tamanho das gotas de água na emulsão, maior é a tendência para formar emulsões mais estáveis, como mostrado na Figura 12.

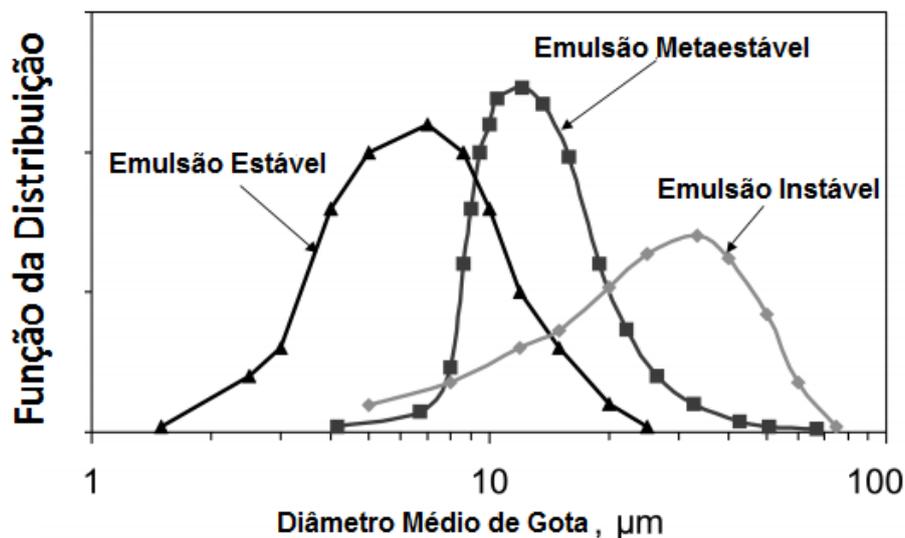


Figura 12: Classificação da emulsão quanto ao tamanho médio de gota (*adaptado de KOKAL, 2002*).

Segundo JURADO *et al.* (2007), a DTG exerce influência nas propriedades de uma emulsão em alguns aspectos, os quais são: taxa de degradação, estabilidade, resistência a coalescência, viscosidade, textura e na aparência óptica. Neste contexto, a classificação de uma emulsão é resultado do acompanhamento da DTG e é utilizado para determinar alguns parâmetros importantes na caracterização da emulsão, a exemplo do $D(4,3)$ que se refere ao diâmetro médio volumétrico (corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema) e o $D(0,5)$ - é o diâmetro da mediana (divide a distribuição obtida exatamente na metade, ou seja, 50% do volume total das partículas encontram-se abaixo deste valor e 50% encontram-se acima).

2.1.4.5 Acidez (pH)

De acordo com SALAGER (1999) o pH pode influenciar no tipo da emulsão formada, ou seja, valores baixos de pH (ácido) produz emulsões A/O e com valores elevados pH (básico) geram emulsões O/A.

HAVRE e SJÖBLOM (2003) investigaram a interferência do pH em emulsões (água e heptano/tolueno) contendo compostos parafínicos, aromáticos ou ácidos

naftênicos. O estudo mostrou que em valores elevados de pH (acerca de 11) originou-se emulsões O/A com alta estabilidade e com a diminuição do pH ocorreu uma redução significativa na estabilização da emulsão, formando assim uma emulsão A/O.

AGUILERA *et al.* (2010) realizaram estudos experimentais, demonstraram a influência do pH na estabilidade de emulsões A/O. O estudo mostrou que para pH neutro ocorreu uma interferência mínima na estabilidade dessa emulsão. Por outro lado, para valores elevados ocorreu um aumento na estabilidade devido à presença de vários grupos funcionais presentes na fase óleo e que contribuem para a estabilidade de uma emulsão A/O.

POTEAU *et al.* (2005) mostraram que o pH tem uma forte influência nas propriedades interfaciais de asfaltenos na interface petróleo venezuelano/água, que para valores altos ou baixos de pH os asfaltenos apresentou-se como o principal fator na estabilização da emulsão. Recentemente, FORTUNY *et al.* (2007) estudaram os efeitos da salinidade, temperatura, teor de água e o pH na estabilidade de emulsões de petróleo, sobre o processo de desemulsificação micro-ondas. Os autores afirmaram que o aumento da energia micro-ondas aplicada na amostra conduz a um aumento no processo desestabilização. A variação da absorção da energia aplicada no sistema pode aumentar a eficiência de separação, a menos que esse fator venha contribuir para a estabilização da emulsão, como foi observado com a emulsão contendo simultaneamente valores elevados de sal e pH.

O estudo experimental de KOKAL (2002) mostrou que a interferência do pH com a salmoura na estabilização de emulsões A/O. Os valores de pH ótimo para a separação de água passou de 10 (quando utilizado água destilada), enquanto que para a salmoura obteve-se valores entre 6 e 7. O autor assegura que este resultado é proveniente da associação e interação dos íons presentes na salmoura com os asfaltenos. O autor recomenda que existe para muitas emulsões de petróleo e salmoura uma faixa ótima de pH, onde o filme interfacial exibe o mínimo na estabilização da emulsão correspondente a um máximo na separação das fases.

2.1.4.6 Envelhecimento das Emulsões

À medida que uma emulsão envelhece, aumenta sua estabilidade pela oxidação, perda de frações leves, precipitação de alguns componentes, e, principalmente, maior adsorção dos emulsificantes naturais na interface, que propicia a formação de películas interfaciais mais rígidas (RAMALHO, 2000).

RAMALHO (2000) estudou o efeito do envelhecimento sobre viscosidade e estabilidade de emulsões A/O. À medida que uma emulsão de petróleo do tipo A/O envelhece, ocorre gradativamente, incremento na viscosidade e redução na estabilidade. O autor afirma que este resultado é devido a maior adsorção de emulsificante naturais e de finos na interface das gotas de água geradas. O autor ainda assegura que o excessivo envelhecimento de uma emulsão poderá ocasionar: perda de eficiência no tratamento, aumento no consumo de produto desemulsificante, aumento da temperatura do processo e do tempo de separação, implicando no aumento de carga térmica necessária e no emprego de maior quantidade de equipamentos necessários ao tratamento, perda de eficiência de escoamento, quando for necessário transferir a emulsão para a unidade de processamento.

2.2 Separação das Emulsões Água em Óleo

A separação de sistemas contendo duas fases, incluindo líquidos (dispersos e contínuo) é um grande desafio em tecnologias avançadas, necessitando de equipamentos mais sofisticados, os quais possam melhorar a eficiência do processo, apresentando uma distribuição do tamanho de gota (DTG) em uma faixa de 1-50 μm . Geralmente esses sistemas são classificados como emulsões estáveis, onde é necessário a aplicação de vasos separadores convencionais adaptados por placas coalescedoras, com o objetivo de separar os fluidos (óleo, água e gás) e tratá-los individualmente, quando for necessário (ORCIUCH *et al.*, 2012).

A fim de atender as especificações internacionais, o óleo deve ser separado da água. Diante do exposto, diversas técnicas podem ser empregadas na separação de emulsões de petróleo, os quais são: o congelamento, hidrociclones, microondas, repulsão eletrostática, tratamento químico (adição de desemulsificantes), barreira mecânica (placas, defletores e entre outros), o tratamento térmico e a separação

gravitacional ou centrífuga, entre outros (FRISING, 2006; SILSET *et al.*, 2010), como pode ser observado na Figura 13.



Figura 13: Processos disponíveis para a separação de emulsões EOW *et al.* (2001), adaptado de CUNHA (2007).

Segundo THOMAS *et al.* (2001) e CUNHA (2007) os processos envolvidos na separação de emulsões de petróleo não são utilizados individualmente nas indústrias petrolíferas e sim em combinações, a fim de melhorar a eficiência de separação durante o processo. Como por exemplo, pode-se citar a separação gravitacional, que na maioria dos casos é utilizada em associação com o tratamento químico (adição de desemulsificantes) e muitos casos o tratamento térmico.

2.2.1.1 Fenômenos Envolvidos na Separação das Fases

A estabilidade de uma emulsão pode ser explicada através da sua condição física dos componentes e sua terminologia utilizada. Existem quatro termos importantes no processo de estabilização, os quais são: sedimentação, cremação, floculação e coalescência (MYERS, 1999). A Figura 14 ilustra esses processos durante a separação das fases.

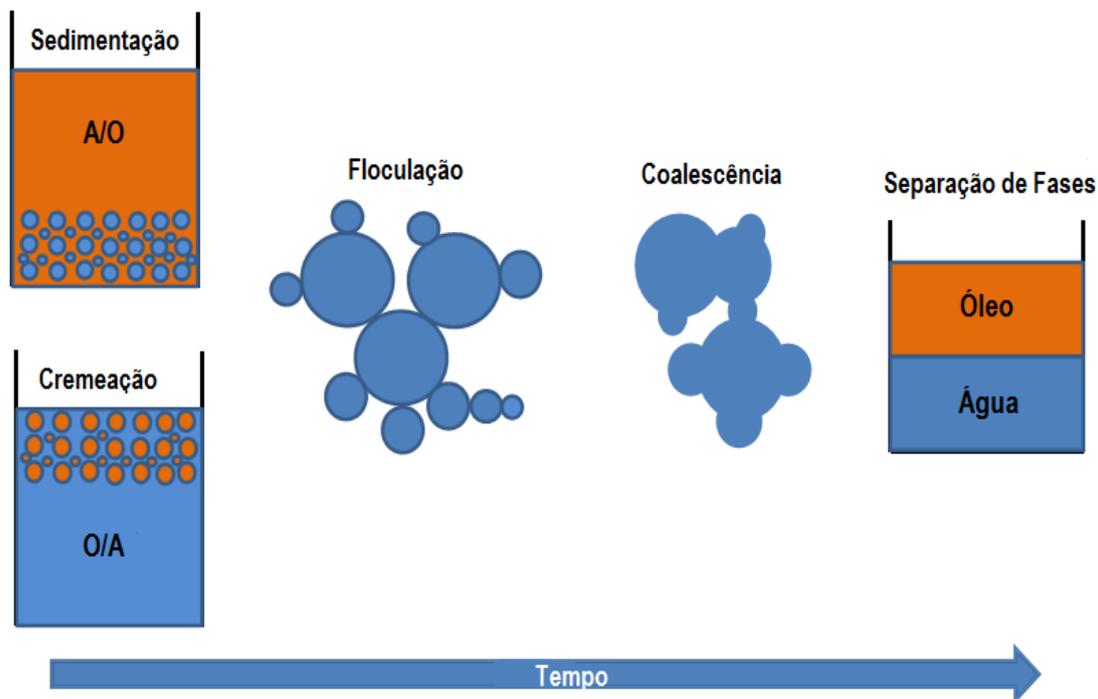


Figura 14: Representação esquemática do processo de separação de emulsão (*adaptado de ALVARADO et al., 2011*).

A sedimentação ou a cremeação e a floculação podem ser caracterizados pelo empacotamento das gotas, sem nenhuma deformação. Por outro lado, a coalescência ocorre pelo rompimento do filme interfacial da gota. Assim, para que ocorra a separação das fases é necessário avaliar os efeitos gerados na emulsão através dos seguintes mecanismos: (a) sedimentação ou cremeação, b) a coalescência ou floculação das gotas de água, e (c) a coalescência com o filme interfacial (EOW *et al.*, 2001; EOW *et al.*, 2002; AUFLEM *et al.*, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2003 e SILVA, 2010).

2.2.1.2 Floculação

De acordo com PETSEV (2004), a floculação ocorre quando as gotas se aproximam e formam agregados devido a uma fraca energia de interação. Estes agregados podem ser compactos ou formados por uma estrutura espalhada. No entanto, as gotas permanecem separadas por uma película fina (filme interfacial) onde h é a distância entre o filme interfacial das gotas, a o raio da gota, r é a distância entre o raio das gotas, $2R$ é a altura que ocorrerá o contato entre as gotas, como mostra a Figura 15.

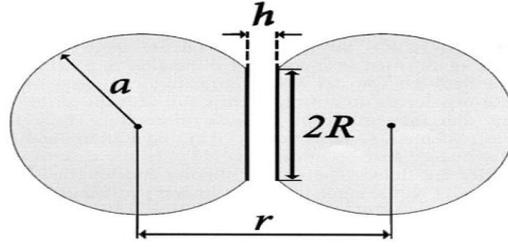


Figura 15: Aproximação de duas gotas, com a presença de forças repulsivas, formando uma distância h (adaptado de PETSEV, 2004).

2.2.1.3 Sedimentação Gravitacional

A sedimentação pode ocorrer antes da floculação ou após a coalescência, como foi mostrado anteriormente na Figura 14. De acordo com a literatura, a força que governa a sedimentação é regida pela lei de Stokes (STOKES, 1851), referente a um sistema sólido-líquido, no qual considera-se uma partícula sólida em um líquido, onde a velocidade terminal (V_{STOKES}) de sedimentação é dada pela equação 2:

$$V_{\text{STOKES}} = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \quad \text{Eq.(2)}$$

Onde d é o diâmetro da gota (m), $\rho_d - \rho_c$ são respectivamente as massas específicas das fases dispersa e contínua (kg/m^3), g a aceleração da gravidade (m/s^2) e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua (Pa.s) (NOÏK, 2006; FRISING *et al.*, 2006; FRISING *et al.*, 2008).

A literatura apresenta uma correção à lei de Stokes, chamada de equação de Hadamard e Rybczynski (HADAMARD, 1911; RYBCZYNSKI, 1911), referente a um sistema líquido-líquido, no qual se considera a sedimentação de uma gota em um líquido, onde a velocidade terminal (V_{HR}) de sedimentação é dada pela equação 3:

$$V_{\text{HR}} = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \frac{1+k}{1+\frac{2}{3}k} \quad \text{Eq.(3)}$$

onde k é a razão da viscosidade da fase contínua pela viscosidade da fase dispersa. Considerando situações limites, $k = \infty$ representaria bolhas de gás dispersas em um líquido e para $k = 0$ (acontece quando a viscosidade da fase dispersa é muito maior que a viscosidade da fase contínua) tem-se uma partícula sólida dispersa em um líquido (FRISING *et al.*, 2008).

A literatura também destaca a aplicação da equação de Richardson e Zaki (RICHARDSON e ZAKI, 1954), considerando ainda a concentração do sistema, onde a velocidade terminal (V_{RZ}) de sedimentação é dada pela equação 4 a seguir:

$$V_{RZ} = V_{STOKES}(1 - \phi)^n \quad \text{Eq.(4)}$$

onde ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa e n é uma constante experimental num intervalo entre 2,3 e 5 (FRISING *et al.*, 2008).

O aspecto fluidodinâmico da sedimentação das gotas é uma parte importante da separação, porém é influenciada também por fenômenos físico-químicos do sistema (FRISING *et al.*, 2008). Por exemplo, a correção de Hadamard e Rybczynski em relação à Stokes não leva em conta camadas de tensoativos adsorvidos na superfície da gota, o que faz com a interface se torne mais rígida ou elástica, além do fenômeno de coalescência que altera o tamanho das gotas (HUNTER, 1986).

Diversos trabalhos são encontrados na literatura referentes aos modelos de sedimentação (nomeados de modelo de Hartland's), em sua grande maioria, utilizando líquidos puros (Tabela 1) e com tamanho médio das gotas da fase dispersa ($>50\mu\text{m}$). Nesse sentido, esses sistemas apresentavam tempos de coalescência muito curtos, por exemplo, menos de um minuto de avaliação. Por outro lado, os estudos que foram observados em sistemas utilizando petróleos, são caracterizados por apresentar tempos de avaliação maiores. Assim, a aplicação destes modelos em sistemas de emulsões de petróleo, portanto, exige um estudo mais detalhado, no qual devem ser acoplados por equipamentos mais sofisticados e mais precisos devido a sua complexidade. Por fim, em alguns estudos em que os autores avaliaram sistemas com emulsões finas ($<10\mu\text{m}$), não foram aplicadas a uma abordagem com o modelo de Hartland (FRISING *et al.*, 2006).

Tabela 1: Sistemas do tipo líquido-líquido encontrados na literatura utilizados como modelos de sedimentação.

Autor (s)	Ano	Fase Contínua	Fase Dispersa	Diâmetro Inicial d_0 (μm)
RYON <i>et al.</i>	1960	Solução aquosa de sulfato	DEPA em TBP e Querosene	
		DEPA em TBP e Querosene	Solução aquosa de sulfato	
BARNEA	1972	Salmoura	Butanol	
BARNEA e MIZRAHI	1975	Butanol	Salmoura	500-600
ASSENOV e SLATER	1976	Solução aquosa de sulfato de cobre	Ácido Novadel	
WIDJAJA	1977	o-Xileno	Água	
		Acetato de Butila	Água	
GOLDFREY <i>et al.</i>	1979	Água	Querosene	
KUMAR	1983	60% de n-heptano em óleo parafínico	Água	
DALINGAROS	1985	Água	Acetato de Amila	
		Água	Acetato de Isoamila	
		Água	Anilina	
		Água	Benzeno	
		Água	Butila	
		Água	Ciclohexano	
		Água	n-Decano	
		Água	n-Heptano	
		Água	MIBK	
		Água	Shellsol T	
		Água	Tolueno	
JEELANI e HARTLAND	1986 a, b	Água	50% de n-Heptano em óleo parafínico	1470-3770

Continuação da Tabela 1

Autor (s)	Ano	Fase Contínua	Fase Dispersa	Diâmetro Inicial d_0 (μm)
JEELANI e HARTLAND	1988	40% de n-heptano em óleo parafínico	Água	
		Água	50% de n-Heptano em óleo parafínico	
JEELANI <i>et al.</i>	1990	Querosene	Água	300-700
		40% de n-heptano em óleo parafínico	Água	
		40% de n-heptano em óleo parafínico + 2% de acetona	Água	
		CCl4	Água	
JEELANI e HARTLAND	1993	Água	50% de n-Heptano em óleo parafínico	
		Água	50% de n-Heptano em óleo parafínico	
LOBO <i>et al.</i>	1993	Água (surfactante SDS)	Hexadecano	
MEON <i>et al.</i>	1993	Água	n-Ácool de amila	500-4000
		Água	Tolueno	
BHARDWAJ e HARTLAND	1994	Petróleo da Velde (D)	Água + NaCl (2,5%)	5 (não aplicou o modelo de Hartland's)
TSOURIS e TAVLARIDES	1994	Água	Tolueno	400-700
MASON <i>et al.</i>	1995	Petróleo de Hechst	Água + NaCl (2,5%)	2 (não aplicou o modelo de Hartland's)
		Água + NaCl (2,5%)	Petróleo de Hechst	2 (não aplicou o modelo de Hartland's)
NADIV e SEMIAT	1995	Água	40% de n-Heptano em óleo parafínico	612-771
PANOUSSOPO ULOS <i>et al.</i>	1997	Petróleo do Mar do Norte	Água	500
			20% (v/v) Kelex®	
KYUCHOUKO V e KOUNEV	1998	Água	100 + 15% (v/v) octanol + 65% (v/v) querosene	(não aplicou o modelo de Hartland's)

Continuação da **Tabela 1**

Autor (s)	Ano	Fase Contínua	Fase Dispersa	Diâmetro Inicial d_0 (μm)
BALMELLI	2000	Tolueno	Água	67-85
		o-Xileno	Água	
HENSCHKE <i>et al.</i>	2002	Ciclohexanona	Água	
SPETH <i>et al.</i>	2002	Água	Butenoato de Ácido Acético	
YU e MAO	2004	Água	Querosene	444-606
JEELANI <i>et al.</i>	2005a	Água + surfactante não- iônico	Ácool graxos	1,88-2,16
JEELANI <i>et al.</i>	2005b	Água	Óleo de Canola	55-270
CUNHA	2007	Petróleo	Água	29-134
FRISING <i>et al.</i>	2008	Água + 25 g/l de NaCl	Óleo isoparafínico (Soltrol 130)	2,3-2,4
KHATRI <i>et al.</i>	2011	Água+NEO-10 (surfactante) 1,5gL ⁻¹ de asfaltenos+50% Tolueno +50%n-heptano	50% Tolueno+50% n-heptano Água+(AOT+Tween 80 surfactantes)	5-350
XU <i>et al.</i>	2013	Água	Petróleo Fuyu	3,8-10,2 (não aplicou o modelo de Hartland's)
NOÏK <i>et al.</i>	2013	Água Salina	Petróleo	15-300

DEPA: ácido dietil fosfato, MIBC: metil-isobutil-cetona, TBP: fosfato de tributila, NEO: nonilfenol etoxilado com 10 moles de óxido de etileno, AOT (Aerosol): sódio bis(2-etilhexil) sulfossuccinato com um título de 98%.

Em geral, a aplicação de sistemas modelos para o estudo em processos de sedimentação, na sua maioria, são representados por Hartland e Jeelani e seus colaboradores. A configuração e o procedimental experimental são avaliados em função do tempo, onde foi utilizado um vaso de mistura cilíndrico, equipado com defletores, um rotor e seis lâminas aclopado em uma turbina de Rushton. Logo após, foi introduzido os dois líquidos em um período de duas horas e a mistura foi colocada em repouso com o intuito de observar se realmente tinha ocorrido a mistura dos dois líquidos. Em seguida, essa mistura foi transferida para dentro do separador gravitacional (recipiente de vidro), a fim de acompanhar a separação das fases. Durante

a separação fases, foi realizado o acompanhamento da altura das interfaces água/emulsão e a fase orgânica/emulsão ao longo do tempo. Fotografias também foram obtidas e avaliadas pelo princípio comumente conhecido como diâmetro de Sauter da dispersão mediante do tratamento automático de captura da imagem. Não foi levada em consideração o fenômeno de floculação das gotas. Os autores realizaram uma nova configuração no sistema onde os líquidos foram recolocados no misturador e transferidos continuamente para dentro do vaso separador gravitacional. A velocidade de agitação do misturador típico em torno de 5 e 25 s⁻¹. Os autores ainda afirmaram que as gotas em fluxo contínuo se apresentam na zona de empacotamento denso, onde as gotas encontram-se em contato e que a altura desta zona aumentava durante a primeira fase do experimento. A coalescência das gotas ocorreu apenas na extremidade inferior da zona de empacotamento denso e se encontrava na zona da interface de coalescimento. Já na segunda fase, a altura da zona de empacotamento denso diminuiu. De acordo com os autores, o diâmetro médio das gotas permaneceu relativamente constante ao longo desse estudo, sendo caracterizada pela influência do fenômeno de coalescência entre as gotas, e conseqüentemente, a separação da fases (JEELANI *et al.*, 2005b; FRISING *et al.*, 2006). O detalhamento deste estudo é mostrado na Figura 16.

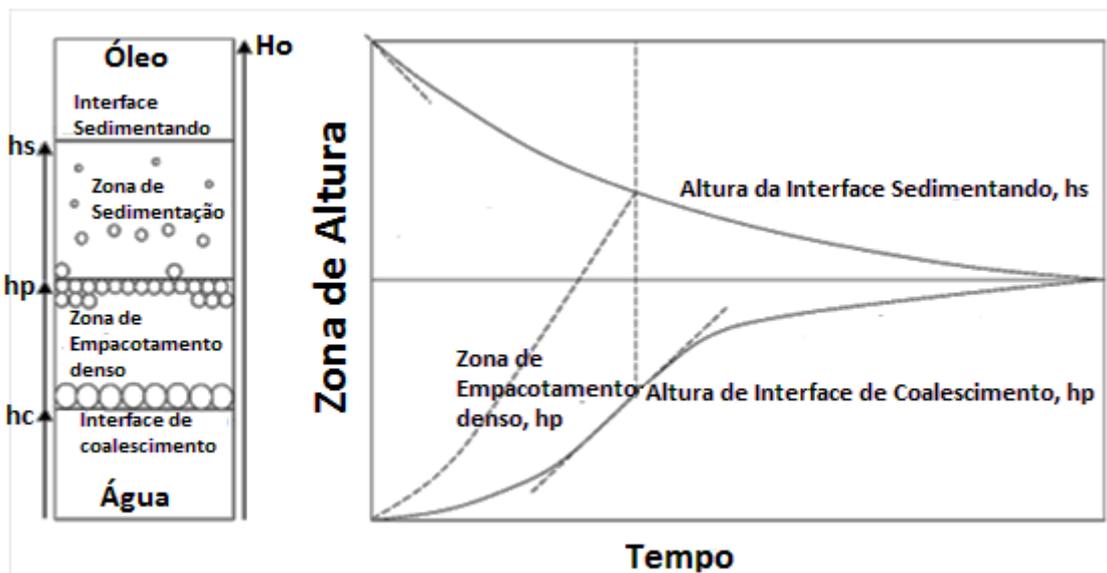


Figura 16: Visão esquemática de um modelo baseado em sedimentação de Hartland's e sua configuração (esquerda), com a zona de sedimentação (em cima), zona de empacotamento densa (meio), e a interface de coalescimento (abaixo), onde a evolução da zona de altura como mostra o gráfico à direita (*adaptado de FRISING et al.*, 2006).

ABEYNAIKE *et al.* (2012) mostraram que a sedimentação gravitacional de dispersões do tipo líquido/líquido é caracterizada em quatro camadas principais (Figura 17), os quais são:

- Camada Limpa: fase contínua que não contém gotículas.
- Zona de Sedimentação: ocorre a sedimentação das gotas em concentração uniforme e nela está presente o processo de sedimentação na interface na parte superior.
- Zona de Empacotamento Máximo: nela ocorre o empacotamento na interface e conseqüentemente o processo de coalescência das gotas.
- Camada Sedimentada: após a coalescência forma-se uma fase contínua sedimentada.

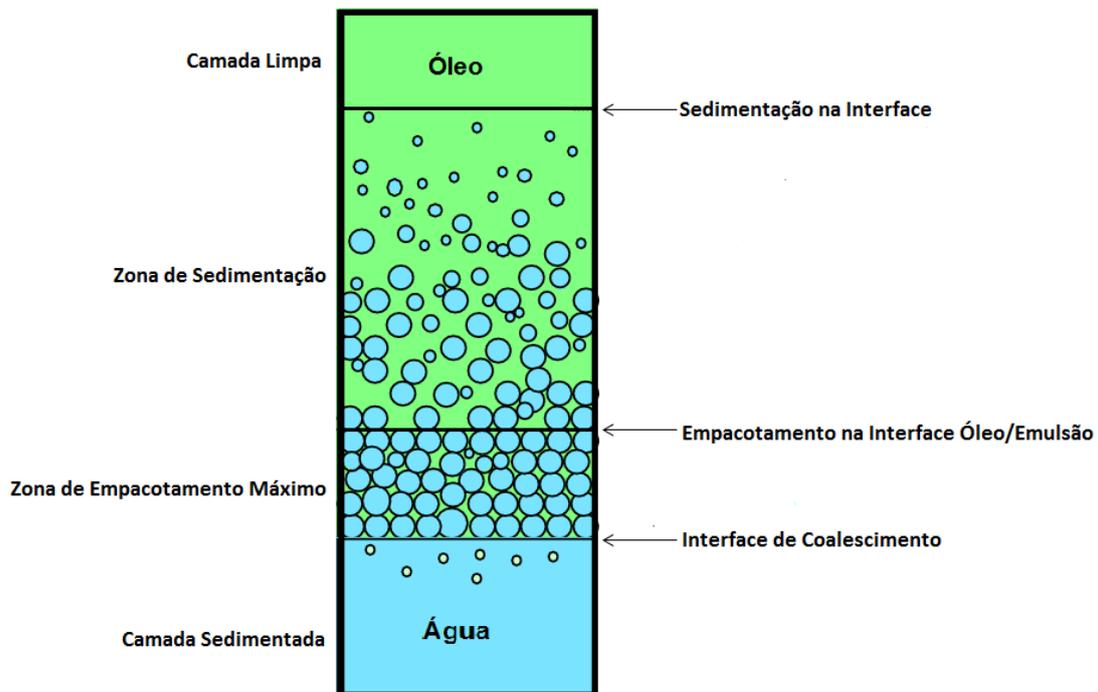


Figura 17: Camadas de dispersões do tipo líquido-líquido em processo de sedimentação gravitacional (*adaptado de ABEYNAIKE et al., 2012*).

2.2.1.4 *Sedimentação Centrífuga*

A centrifugação pode ser entendida como uma operação de separação mecânica que permite acelerar o fenômeno de decantação por meio da imposição do movimento de rotação em uma suspensão líquido-partícula. Na centrífuga, a força centrífuga faz

com que as partículas se afastem radialmente do eixo de rotação. A centrifugação tem por base a separação de partículas por diferença de tamanho, de massa específica ou de ambos (CREMASCO, 2012), como é ilustrado na Figura 18.

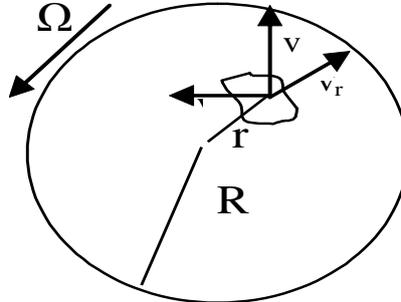


Figura 18: Partícula submetida a um campo centrífugo (*adaptado* de CREMASCO, 2012).

MASSARANI (1997) apresentou uma equação para obter o valor de tempo necessário (t) para uma partícula deslocar-se da posição radial r até o equipamento de raio R por meio da integração da lei de Stokes, no campo centrífugo, como é ilustrado na equação 5 a seguir:

$$t = \frac{18\mu_c}{K_1(\rho_d - \rho_c)\Omega^2 d^2} \ln\left(\frac{R}{r}\right) \quad \text{Eq.(5)}$$

Onde d é o diâmetro da gota, $\rho_d - \rho_c$ são respectivamente as massas específicas das fases dispersa e contínua, Ω é a velocidade angular e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua e K_1 é uma constante de integração em função da esfericidade.

Neste contexto, é possível determinar o valor do tempo gasto de uma partícula, no campo centrífugo, por meio da integração da equação de Hadamard e Rybczynski, obtendo-se a seguinte equação:

$$t = \frac{18\mu_c \left(\frac{1+k}{1+\frac{2}{3}k}\right)}{K_1(\rho_d - \rho_c)\Omega^2 d^2} \ln\left(\frac{R}{r}\right) \quad \text{Eq.(6)}$$

A equação 6 corresponde a uma extensão do resultado anterior para gotas (sistema líquido-líquido), onde se leva em conta a correção efetuada pelo parâmetro k .

2.2.1.5 Coalescência

A coalescência ocorre efetivamente pela ruptura do filme interfacial e a fusão das gotas em outra de maior tamanho e peso (TANSEL e SEVIMOGLU, 2006). No trabalho de FRISING *et al.* (2006) destacam alguns mecanismos importantes durante a etapa de coalescência, os quais são:

- Aproximação e a colisão de duas gotas (coalescência binária) ou apenas uma gota coalescer com a fase homogênea (coalescência interfacial), como mostra a Figura 19 a seguir:

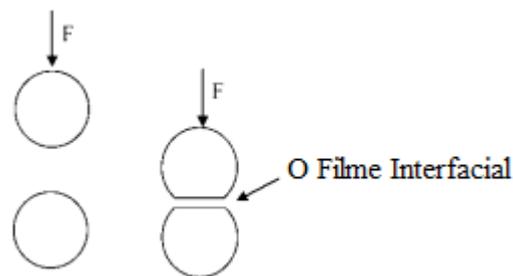


Figura 19: Aproximação de duas gotas (à esquerda) que se colidem (à direita) com a presença de uma força F que atua sobre elas, onde a gota menor está estagnada (*adaptado de FRISING *et al.*, 2006*).

- A drenagem do filme interfacial, como é ilustrada na Figura 20 a seguir:

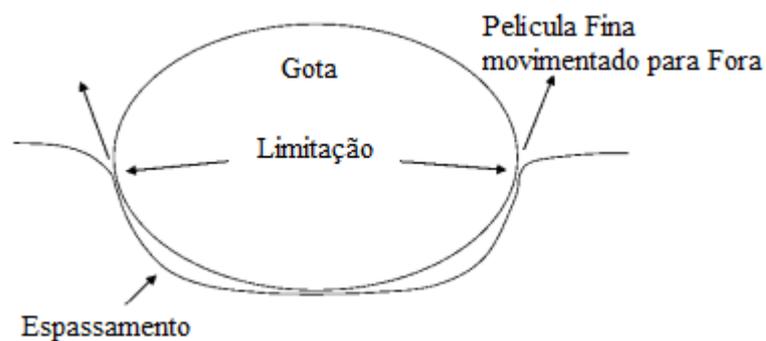


Figura 20: A drenagem do filme interfacial da gota entre a fase contínua e a fase homogênea (*adaptado de FRISING *et al.*, 2006*).

- E a presença de forças intermoleculares (Van de Waals, do tipo dipolo-dipolo e entre outras) no sistema pode auxiliar na ruptura do filme interfacial formado.

No caso de emulsões com baixa concentração, a colisão das gotas pode ser o fator limitante para a separação da mesma (a maioria das gotas não estão em contato). Já as emulsões com elevadas concentrações, a drenagem do filme interfacial pode atuar com o fator limitante no processo de separação (FRISING *et al.*, 2008).

2.2.1.6 Inversão de Fases

A inversão de fases é um fenômeno encontrado em processo de inversão entre a fase dispersa e contínua. De acordo com TADROS (2009), uma emulsões O/A pode em função do tempo ou com uma mudança nas condições de armazenamento inverter para uma emulsão A/O. Inversão de fase em uma emulsão pode ser gerada, quando a mistura passa por mudanças em fatores os quais afetam o balanço hidrofílico-lipofílico do sistema como a temperatura, concentração (Inversão transitória) e pelo aumento da fração molar da fase dispersa (Inversão catastrófica) (BORGES, 2011). A fração de fase crítica em que ocorre a inversão de fases é conhecida como “ponto da inversão de fases”. A viscosidade e o teor de água desempenham um papel importante no ponto da inversão de fases (Figura 21).

No trabalho de MUKHERJEE *et al.* (1981) foram utilizados um óleo diesel com densidade igual a 852 kg/m³ e uma viscosidade de 3,65 mPa.s e água para o estudo de emulsões O/A com fluxo em vários ângulos de inclinação na faixa entre $\pm 30^\circ$ a 90° . Os autores identificaram que o ponto de inversão de fases, ocorreu durante um aumento do gradiente de pressão e que a fração volumétrica da água se apresentava na faixa entre 0,4 e 0,5 para todos os ângulos de inclinação exceto -30° . Para o ângulo de -30° , o ponto de inversão de fases ocorreu com uma fração volumétrica entre 0,7 e 0,8. Os autores afirmam que este resultado é devido ao deslizamento máximo neste ângulo de inclinação.

Para ARIRACHAKARAM *et al.* (1989) explicaram sobre a inversão de fases. Como mostrado na Figura 21, a população das gotas aumenta e ocorre o fenômeno de coalescência entre elas. À medida que a população das gotas aumenta tendem a se aglomerar e a aprisionar a fase óleo neste momento ocorre o mecanismo de inversão de

fases. Durante a inversão de fases ocorre uma queda na viscosidade e a água torna-se a fase contínua no sistema.

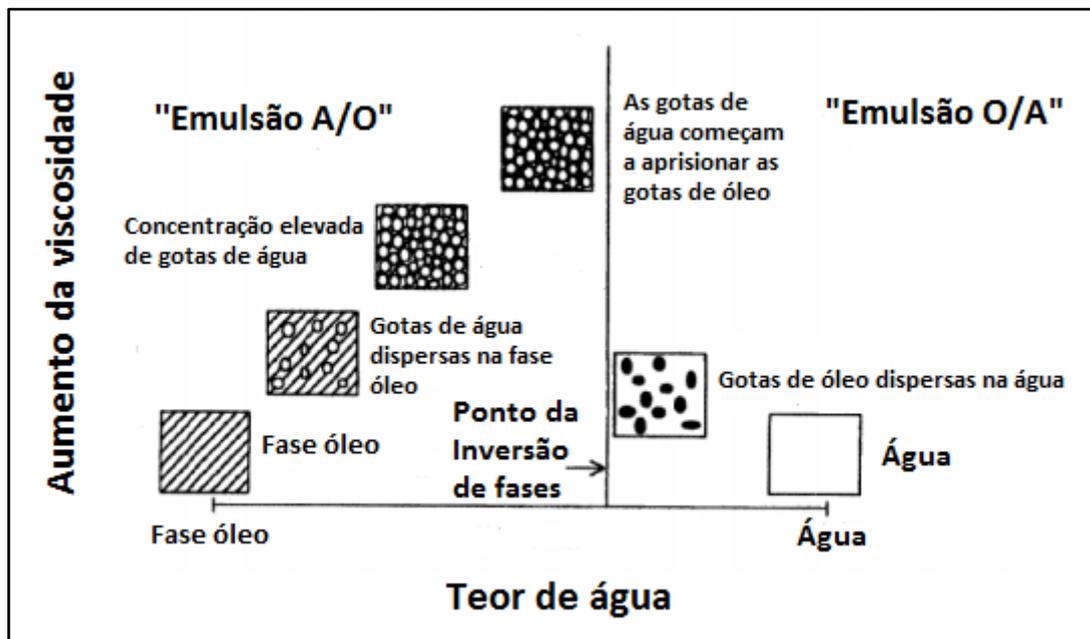


Figura 21: Esquema para identificação do mecanismo da inversão de fases (*adaptado de ARIRACHAKARAN et al., 1989*).

2.2.2 Separadores Gravitacionais

Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de gás e água associado e a formação de emulsões A/O. Normalmente, a separação dessas fases é realizada na etapa do processamento primário do petróleo, onde são empregados vasos separadores gravitacionais trifásicos para remover grande parte da água e do gás. Estes apresentam formato cilíndrico e são projetados para trabalharem a temperaturas e pressões razoavelmente elevadas, além de promoverem, em seu interior, o padrão de fluxo desejado para a segregação gravitacional (RAMALHO, 2000).

RAMALHO (2000) apresentou uma revisão sobre vaso separador gravitacional trifásico, o qual é constituído por quatro seções distintas, as quais são:

- Seção de separação primária- localizada na entrada do vaso, onde o fluido choca-se com dispositivos defletores, ou passa por um difusor, fazendo com que grande parte do gás separe, e o líquido decante em direção à parte inferior do vaso;

- Seção de separação secundária- constitui a porção superior do interior do vaso, ocupada pela fase gasosa. Nesta seção, grande parte do líquido arrastado, sob a forma de gotas, é separada por decantação, e pelo emprego de dispositivos mecânicos;
- Seção de acúmulo de líquido- localizada imediatamente abaixo da região ocupada pela fase gasosa, é formada pela extensão ocupada pela fase líquida. Esta seção é caracterizada pelo aparecimento de duas camadas distintas: óleo, acima, e água, abaixo;
- Seção de aglutinação- localizada na saída de gás do vaso, esta seção é constituída de dispositivos mecânicos, com elevada área de contato, permitindo a coalescência das gotas de líquido remanescente na corrente gasosa.

Como já descrito, estas seções de um vaso separador gás-líquido pode ser observadas na Figura 22.

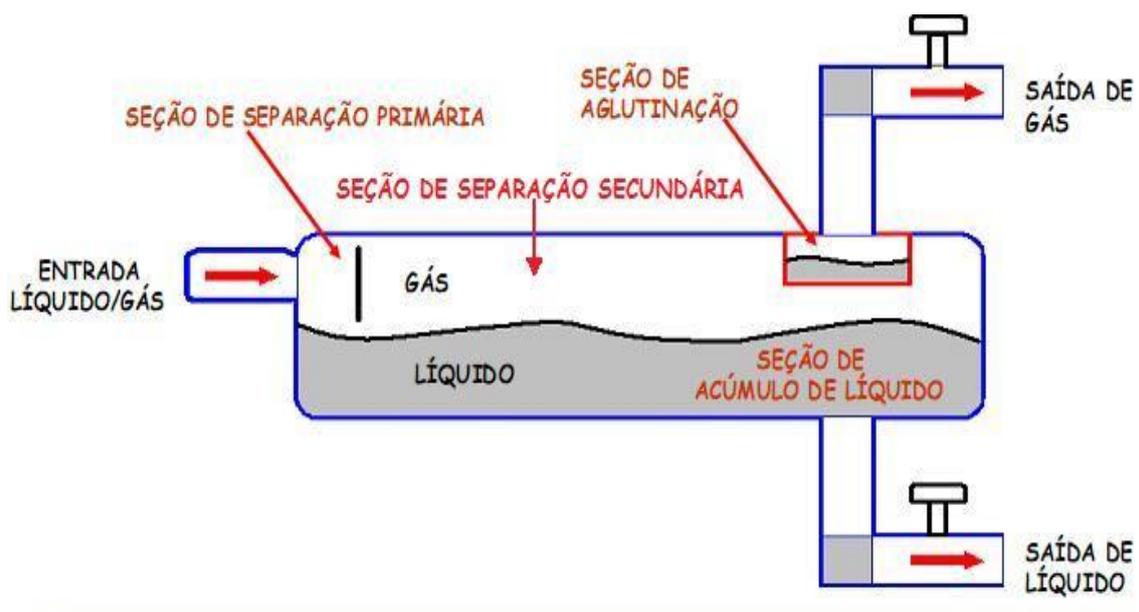


Figura 22: Esquemática de um vaso separador bifásico na horizontal (*adaptado de MOKHATAB et al., 2006*).

Os vasos separadores podem ser tanto horizontais, como mostra a Figura 22 ou verticais com é ilustrado na Figura 23.

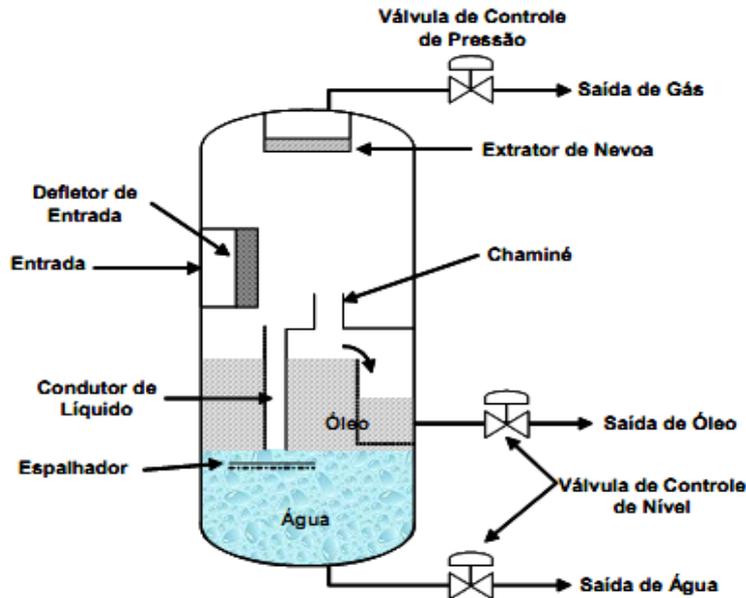


Figura 23: Esquemática de um vaso separador trifásico na vertical (*adaptado* de MOKHATAB *et al.*, 2006).

Durante o funcionamento do vaso separador, alguns problemas podem ser encontrados como: a geração de espuma (perda do controle de nível), obstrução nos equipamentos (devido à formação de parafinas), areia (desgaste em equipamentos), emulsão e arrastes tanto de líquido como de gás (THOMAS *et al.*, 2001).

2.2.3 Separadores Centrífugos

As centrífugas são aplicadas na separação de líquidos imiscíveis, com a presença de partículas sólidas. Para a separação de emulsões estáveis é necessário a utilização de forças centrífugas elevadas devido à diferença de densidade dos líquidos envolvidos. Elas podem ser encontradas em uma ampla escala industrial (ANLAUF, 2007).

KREBS *et al.* (2012) apresentaram um esquema simplificado das etapas durante o processo de separação de uma emulsão do tipo água em óleo em um campo centrífugo, como é ilustrado na Figura 24.

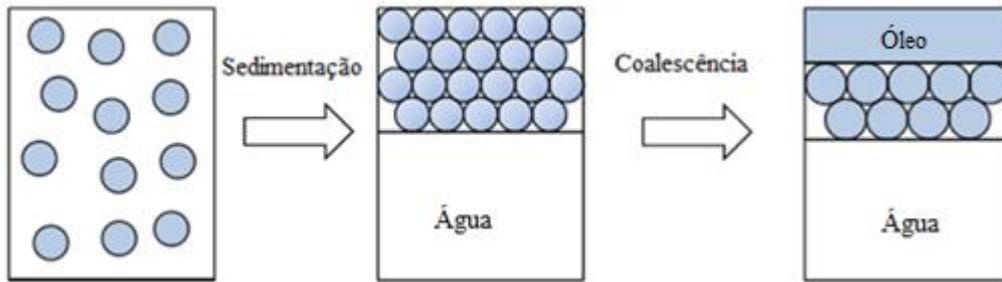


Figura 24: Esquema básico das etapas de separação na centrífuga. Após a preparação, a distribuição de gotas da emulsão é homogênea, com a utilização de uma centrífuga as gotículas tende ficar na parte superior formando uma camada densa e na parte inferior a fase aquosa. Através da coalescência das gotas, uma parte da fase oleosa é separada e a outra parte está emulsionada junto com a fase aquosa (adaptado de KREBS *et al.*, 2012).

Em escala de laboratório são utilizados tubos de centrífugas como é ilustrado na Figura 25 (tubos).

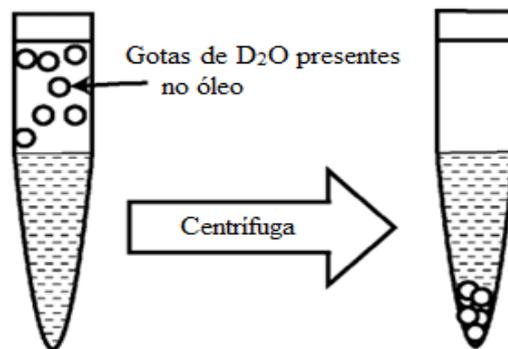


Figura 25: Método de preparação utilizando material de superfície chamado de Wu's contidos em tubos de centrífuga (adaptado de CZARNECKI, 2009).

Dois tipos de sedimentação centrífuga utilizados na indústria petrolífera são apresentados nas Figuras 26 e 27.

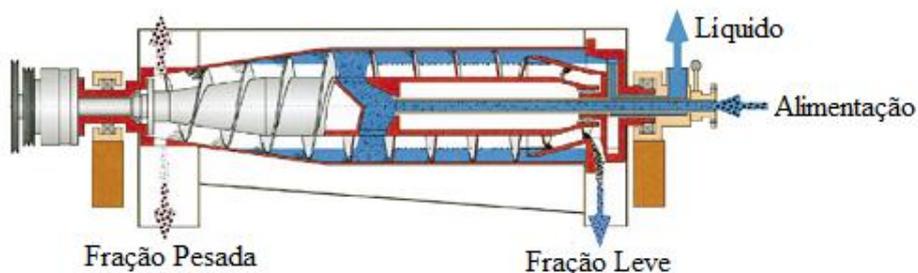


Figura 26: Centrífuga decantadora do tipo Flottweg (adaptado de ANLAUF, 2007).

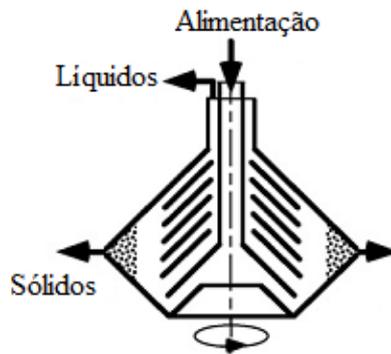


Figura 27: Separador do tipo disco (*adaptado de ANLAUF, 2007*).

O ciclone e hidrociclone são equipamentos normalmente destinados à separação de partículas sólidas presentes em uma corrente gasosa, no caso de ciclones, ou contidos em uma corrente líquida (hidrociclones). Tais equipamentos apresentam-se na sua forma clássica uma construção cone-cilíndrica. Esses dispositivos, sem peças móveis, constituem-se basicamente de uma entrada tangencial e duas saídas orientadas no eixo central do equipamento. Uma saída de partículas, então separadas da corrente gasosa, situa-se à base do aparato e que dá acesso a um coletor de sólidos. Outra, disposta no topo do equipamento, que permite a descarga da corrente fluida com uma baixa concentração de particulados finos para um filtro. A separação de partículas no interior do ciclone ou do hidrociclone é efetuada pela ação do campo centrífugo resultante da configuração do equipamento e do modo como a suspensão é alimentada e são muito utilizados na indústria petrolífera (CREMASCO, 2012). Um esquema básico do funcionamento destes equipamentos está ilustrado na Figura 28.

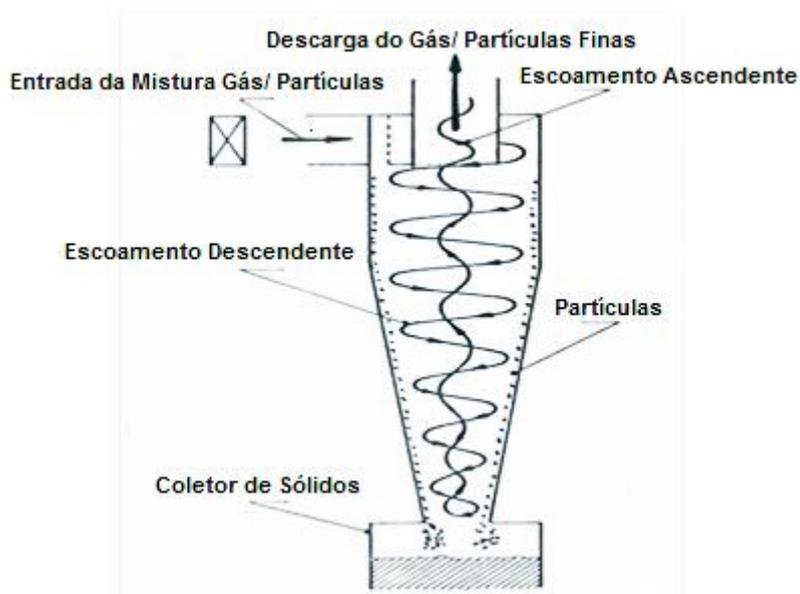


Figura 28: Esquema básico do funcionamento dos ciclones e hidrociclones (CREMASCO, 2012).

De acordo com a presente revisão da literatura, existem poucos trabalhos que aplicaram a correção da velocidade de sedimentação para sistemas do tipo líquido-líquido (conforme a Equação 3) correlacionando com o efeito da concentração (teor da fase) no sistema, a fim de melhorar a concepção, o funcionamento e a eficiência de separação nos vasos separadores de emulsões de petróleo. Diante disto, propõe-se uma metodologia de acesso para monitoramento do processo de separação envolvendo emulsões de petróleo, o que ajudaria no adequado entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de estabilização de emulsões de petróleo e aprimoraria a concepção dos vasos separadores com o objetivo de otimizar os processos de separação.

Assim, para relacionar quantitativamente a estabilidade de uma emulsão e comportamento da separação da mesma, é necessário conhecer a influência dos fatores (teor de água, distribuição do tamanho de gota e a velocidade de sedimentação) e das condições operacionais do vaso separador com emulsões de petróleos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este capítulo apresenta uma abordagem geral dos materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Os estudos experimentais foram realizados no Núcleo de Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), localizado no campos Aracaju-Falorândia da Universidade Tiradentes (UNIT).

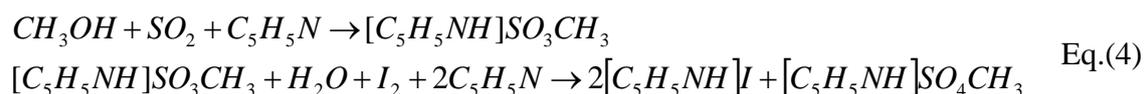
3.1 Titulação por Karl Fischer

Para determinação do teor de água da emulsão foi utilizado o método baseado na titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer. Para tanto foi utilizado um titulador potenciométrico (Metrohm modelo Titrand 836), ilustrado na Figura 29.



Figura 29: Titulador Potenciométrico - Modelo Titrand 836 (Metrohm).

A reação da titulação baseia-se oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água. É utilizada uma mistura de iodo e dióxido de enxofre para promover o deslocamento da reação. O solvente de titulação utilizado foi uma mistura de metanol seco (pureza 99,8%) e clorofórmio (pureza 99%) na proporção molar 3:1. A Equação 4 mostra a reação de Karl Fischer.



A reação do álcool metílico com o dióxido de enxofre resulta na formação de um sal, que é oxidado pelo iodo do reagente de Karl Fischer e se encerra quando consome a água presente. O teor de água é determinado através do volume do reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade conhecida de amostra (tipicamente entre 0,1 e 0,2 g).

3.2 Preparo da Emulsão

Foram preparadas emulsões modelo do tipo água em óleo. A fase dispersa contida de água destilada, enquanto que a fase contínua foi composta de uma mistura de óleo mineral transparente EMCA70® da Ipiranga (19,3 cP @ 25°C) com 1% de petróleo. Foi utilizado um homogeneizador Ultra-Turrax (modelo T-25 Basic da IKA com elemento dispersor S25-25G) para auxiliar o cisalhamento e dispersão da fase aquosa. A Figura 30 ilustra o aparato utilizado para o cisalhamento das emulsões e as velocidades de rotação estão dispostas na Tabela 2.

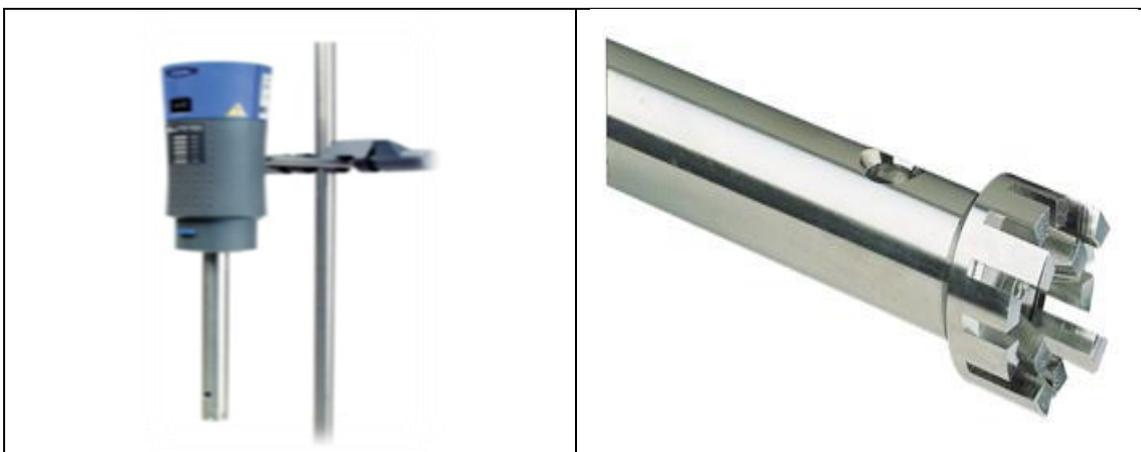


Figura 30: Equipamento de geração de emulsão – homogeneizador ULTRA-TURRAX.

Tabela 2: Frequência rotacional do homogeneizador Ultra-Turrax.

Nível de velocidade	Rotação do elemento dispersor (RPM)
1	6500
2	9500
3	13500
4	17500
5	21500
6	24000

O procedimento empregado para a síntese das emulsões modelo é apresentado a seguir:

- Pesagem das massas das fases: água destilada, óleo (mistura de um óleo mineral transparente (EMCA70®) com 1% de petróleo);
- Incorporação da fase dispersa na fase contínua utilizando a agitação manual;
- Síntese da emulsão através do homogeneizador Ultra-Turrax.

As emulsões modelo foram homogeneizadas por 5 minutos a um nível de velocidade igual a 4 referente a uma rotação de 17500 rpm, conforme a Tabela 2. A massa total das emulsões foi de 1350 gramas correspondente a um volume total de 1,6 litros. Essas amostras foram rapidamente transferidas para um vaso separador cilíndrico acoplado a um banho termostático (controle de temperatura), conforme a Figura 31. As aferições da altura do óleo/emulsão foram em intervalos de 5 minutos e a partir de 30 minutos observou-se a cada 10 minutos. A cada teste realizado foram recolhidas amostras das emulsões utilizando uma seringa em diferentes alturas (aproximadamente 4 cm, 13 cm e 22 cm) referente à escala contida no vaso separador (Figura 31), para todos teores de água e nas temperaturas de 25, 40 e 60°C com intervalos de 20 minutos a 120 minutos. Essas amostras recolhidas foram utilizadas para determinar o teor de água e a distribuição do tamanho médio das gotas presente na emulsão em função do tempo. As emulsões sintetizadas possuíam teores de água entre 10%-50% e o diâmetro médio volumétrico variou entre 3,3 µm e 44 µm. Estes resultados foram observados em durante os testes de sedimentação gravitacional, conduzidos nas temperaturas de 25, 40 e 60°C durante 2 horas.



Figura 31: Aparato experimental empregada para o acompanhamento da interface óleo/emulsão e realização de coletas de amostras (análise de DTG e teor de água) da emulsão. A) indicador de temperatura, B) banho termostático, C) termopar aclopada no vaso separador para o controlar a temperatura e D) pontos de coletas de amostras da emulsão.

3.3 Análise da DTG por microscopia ótica

As medidas da DTG das emulsões modelo foram realizadas em um microscópio ótico invertido da Carl Zeiss, modelo Axiovert 40 MAT (Figura 32), apresentando quatro lentes objetivas possibilitando ampliações de 50, 100, 200 e 500x. O equipamento possui uma câmara de vídeo CCD (do inglês, Charge Coupled Devide) acoplada a um micro-computador dotado com o software Axio Vision, versão 4.7.2 apropriado para aquisição, tratamento das imagens e principalmente para a medição das gotas. A Figura 33 mostra uma foto-micrografia de uma emulsão do tipo A/O obtida pelo equipamento.



Figura 32: Vista geral do microscópio óptico invertido utilizado no presente trabalho. A) microcomputador, B) câmera CCD, C) fonte de luz e D) microscópio óptico invertido.

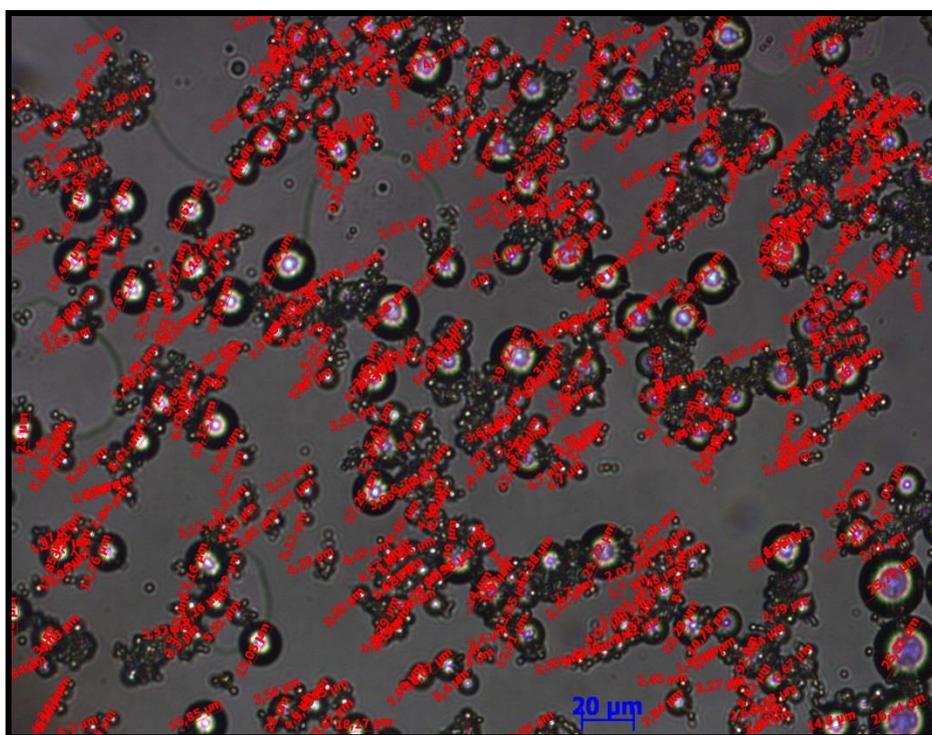


Figura 33: Micrografia de uma emulsão do tipo A/O contendo um teor de água de 30% obtida pelo microscópio invertido, e os traços obtidos como equipamento com os intervalos em micrometros para cada gota.

No presente estudo, foram contados aproximadamente 800 gotas para cada teste realizado. Utiliza-se essas informações do diâmetro das gotas de cada imagem, onde a medida é obtida através do software do equipamento. Em seguida, exporta-se a planilha gerada com o valor de cada medida para software Microsoft Excel®. Calcula-se o diâmetro médio volumétrico das gotas utilizando o Fortran 2.0, o qual corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema, enquanto que o D(0,5)- é o diâmetro da mediana, onde é a distribuição obtida exatamente na metade, ou seja, 50% do volume total das partículas encontram-se abaixo deste valor e 50% encontram-se acima (BORGES, 2011).

3.4 Determinação da densidade

As medidas da densidade da fase oleosa (mistura de óleo mineral com 1% de petróleo) foram determinadas pelo equipamento de marca Anton Paar, modelo DMA 4500 na faixa de temperatura de 20°C a 60°C em duplicatas para a estimativa do erro experimental durante a realização da medida. A Figura 34 apresenta o equipamento utilizado nas caracterizações da fase contínua.



Figura 34: Densímetro da Anton Paar - modelo DMA 4500

3.5 Determinação da viscosidade

As análises da viscosidade da fase oleosa (mistura de óleo mineral com 1% de petróleo) foram determinadas através de uma caracterização reológica utilizando um reômetro de tensão controlada fabricado pela Anton Paar (modelo Physica MCR 301). O controle de temperatura é provido por um elemento do tipo Peltier, com faixa de trabalho de -30 °C a 200 °C e incerteza de 0,1 °C na medida da temperatura. A caracterização da fase contínua foi realizada através de testes rotacionais de varredura da taxa de cisalhamento (entre 0,1 e 1000 s⁻¹ com variação logarítmica) para amostras submetidas a diferentes temperaturas (20 a 60 °C). Todos os experimentos foram realizados em duplicata para a estimativa do erro experimental medição da viscosidade (OLIVEIRA, 2010). A Figura 35 mostra o equipamento (esquerda) e a geometria utilizada na determinação da viscosidade da fase orgânica (direita).



Figura 35: Reômetro Physica MCR 301 da Anton Paar (esquerda) e geometria utilizada para realizar a medição da viscosidade PP (placa-placa) (direita). O número que segue o prefixo indica o diâmetro (mm) da geometria.

3.6 Determinação da velocidade de sedimentação

A velocidade de sedimentação experimental (V_s) foi determinada através da linearização da curva e é expressa pela seguinte equação:

$$V_s = -\frac{dHi}{dt} \quad \text{Eq.(7)}$$

onde Hi é a altura da interface óleo/emulsão em mm e t é o tempo decorrido.

3.7 Determinação da eficiência de separação

A eficiência de separação foi calculada, de acordo com a Equação 8.

$$Efic (\%) = \frac{Ti - Tf}{Ti} \times 100 \quad \text{Eq.(8)}$$

onde $Efic$ é a eficiência de separação em porcentagem (%), Ti e Tf são teores de água inicial e final presentes na emulsão, respectivamente, para teores de água entre 10% e 50% nas temperaturas de 25, 40 e 60°C.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Caracterização da fase contínua

Inicialmente foi feita a caracterização composicional do petróleo (B1) utilizado para a diluição em óleo mineral através da análise de SARA, cujos resultados são apresentados na Tabela 3. O petróleo B1 utilizado neste estudo é classificado como petróleo leve ($^{\circ}\text{API} > 20$) e também como um óleo naftênico.

Tabela 3: Composição do petróleo B1 através da análise de SARA.

Hidrocarbonetos (% m/m)	B1
Saturados	47,2
Aromáticos	26,9
Resinas	23,1
Asfaltenos	2,77

A caracterização da fase contínua (mistura de óleo mineral EMCA com 1% de petróleo B1) foi mediante a determinação da densidade (densímetro) e da viscosidade (reômetro) em diferentes temperaturas (Tabela 4), para a aplicação das leis físicas no presente estudo. Conforme esperado, os dados medidos mostram uma pequena redução linear na densidade e uma forte redução na viscosidade com o acréscimo da temperatura, mostrando que o aquecimento aproxima fortemente a viscosidade da fase contínua à viscosidade da água pura (aproximadamente entre 0,5 a 1 mPa.s no intervalo de temperatura entre 60-20°C).

Tabela 4: Propriedades físico-químicas da fase contínua.

Temperatura (°C)	Densidade (g/cm ³)	Viscosidade (mPa.s)
20	0,8342	24,0009
25	0,8309	2,6386
30	0,8276	1,3915
40	0,8212	0,7334
50	0,8147	0,4728
60	0,8083	0,4514

4.2 Estudo da velocidade de sedimentação da gota

A separação das emulsões modelo água-óleo foram estudadas em diferentes teores de água e temperaturas (25, 40 e 60°C). A Tabela 5 apresenta os resultados obtidos na temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) na fase inicial dos testes, com os respectivos teores de água e o diâmetro característico da emulsão tanto em volume - $d_{4,3}(\mu\text{m})$ e número - $d_{0,5}(\mu\text{m})$. De acordo com a Tabela 5, o acréscimo do tamanho médio das gotas e o decréscimo da velocidade de sedimentação estão associados com a variação do teor de água e pelo efeito da distribuição populacional das gotas na emulsão durante sua desestabilização. Isto porque o diâmetro é dependente da variação do teor de água e da energia dissipada para formar a emulsão. Vale ressaltar que as emulsões modelo foram submetidas a uma mesma taxa de agitação mecânica (ultra-turrax), conforme foi relatado anteriormente no item 3.2. Os diâmetros médio da gota se apresentam em uma margem de erro de $\pm 1\mu\text{m}$.

Tabela 5: Diâmetros das gotas e as velocidades de sedimentação (V_s) obtidas a partir dos testes de sedimentação na temperatura ambiente de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$).

Teor de água(%)	$d_{0,5}(\mu\text{m})$	$d_{4,3}(\mu\text{m})$	$V_s(\text{mm/minutos})$
10	3,4	3,3	1,73
20	7,6	8,4	0,78
30	21,2	20,8	0,73
40	24,9	25,2	0,49
50	43,3	44	0,40

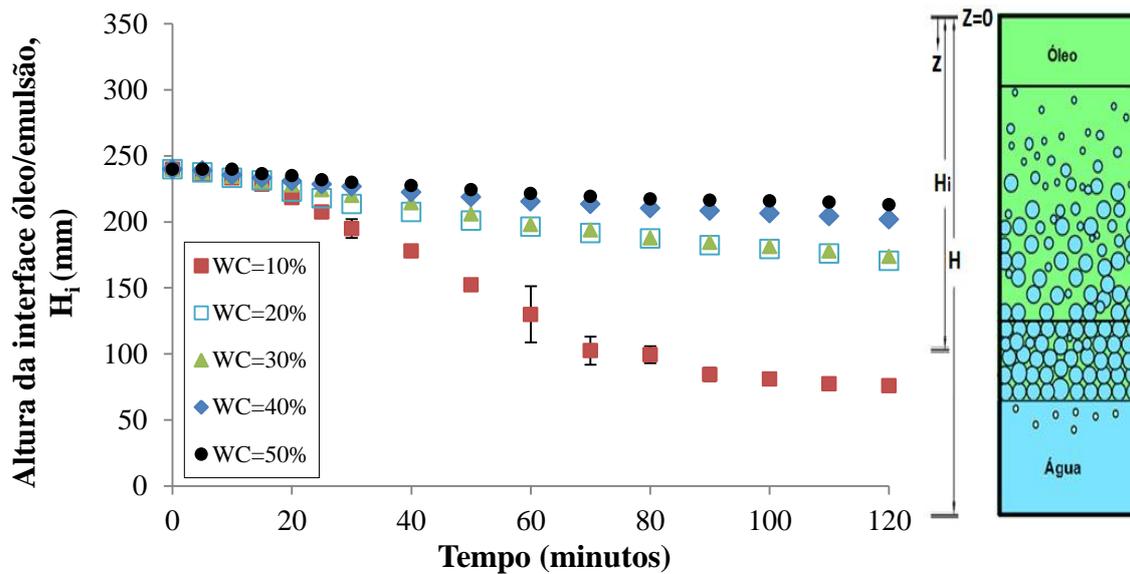


Figura 36: Acompanhamento das alturas da interface óleo/emulsão da emulsão ao longo do tempo para diferentes teores de água a uma temperatura experimental de $25^{\circ}\text{C}(\pm 2^{\circ}\text{C})$.

De acordo com GRIMES (2012), as emulsões água-óleo geralmente são representadas como um sistema de sedimentação através de uma coordenada axial espacial (z). Quando z for igual a zero se refere ao topo do vaso separador e estende-se na direção positiva para o fundo do vaso separador. A Figura 36 mostra uma curva típica da altura da interface óleo/emulsão (H_i) com diferentes teores de água em função do tempo. A velocidade de sedimentação é determinada através da linearização da curva. Após introduzir a emulsão água-óleo no vaso separador observou-se o acompanhamento da posição da interface água-óleo ao longo do tempo e foi determinada a velocidade de sedimentação experimental (Tabela 5). Observa-se que para baixas concentrações ocorreu um aumento da velocidade de sedimentação experimental ao longo tempo, isto porque o fator limitante na separação da emulsão é a colisão das gotas. Em contraste, o aumento da concentração gerou um decréscimo na velocidade de sedimentação experimental, provavelmente por apresentar como fator limitante na separação da emulsão a drenagem do filme interfacial (FRISING *et al.*, 2008). Durante a separação dos fluidos envolvidos no vaso separador ocorre uma variação na concentração da emulsão ao longo da altura e do tempo. Cabe resaltar que não foi possível verificar a formação de água livre no fundo do vaso separador devido à obscurência da emulsão. A emulsão modelo apresentou uma boa reprodutibilidade durante os testes de sedimentação, os quais foram realizados em duplicata para a estimativa do erro experimental através do desvio padrão e o ponto médio.

4.2 Efeito da concentração da fase dispersa (água)

A Figura 37 mostra os valores da velocidade de sedimentação experimental (Tabela 5) em função do teor de água. De acordo com o formato da Equação 9, os resultados apresentados na Tabela 5 foram ajustados e são apresentados na Tabela 6.

$$V_S = k (1 - \phi)^n \quad \text{Eq.(9)}$$

Na Equação 9 V_S é a velocidade de sedimentação experimental, ϕ é a fração volumétrica da água no sistema e n é uma constant experimental.

Os valores ajustados de k e n para V_S expressado em mm/minutos são apresentados na Tabela 6 para três temperature diferentes. Devido aos efeitos da adsorção dos tensoativos, interação entre asfaltenos/resinas, floculação ou aglomeração das gotas no sistema o valor de k foi ajustado aos dados experimentais. De fato, não se espera que este parâmetro seja previsto pela correlação de Richardson e Zaki, mas a partir dos resultados da velocidade de sedimentação e fluidização das partículas sólidas. A Figura 37 ilustra o comportamento dos dados experimentais através do ajuste obtido pela Equação 9.

Tabela 6: Valores de k e n obtidos pelo ajuste da correlação do tipo Richardson-Zaki para temperatura de 25, 40 e 60°C.

Temperatura (°C)	k	n
25	2,28	3,22
40	4,37	3,92
60	5,15	3,48

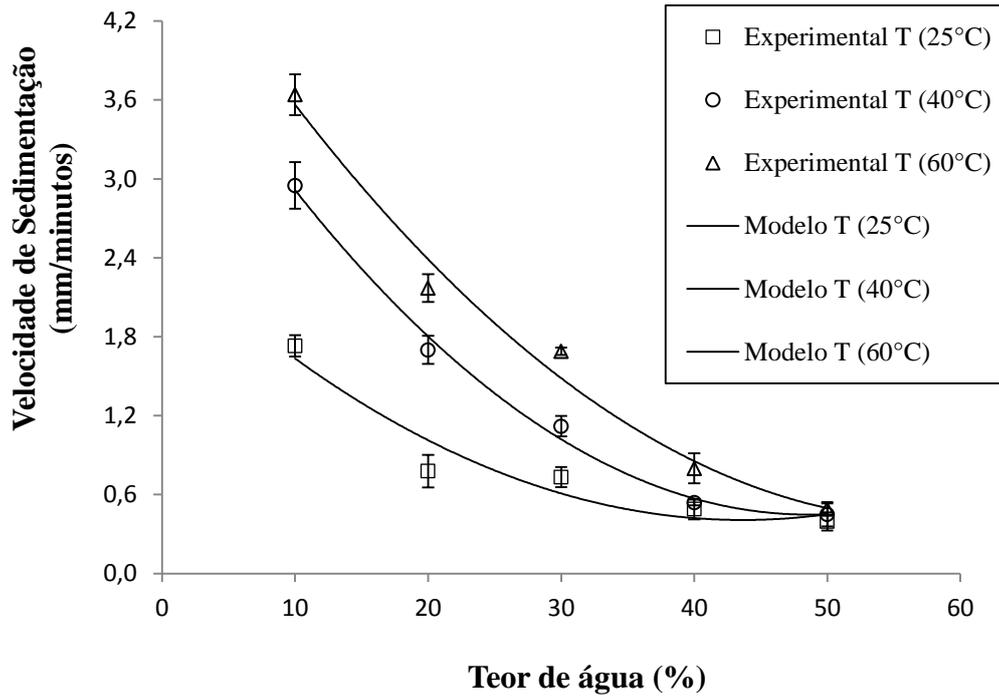


Figura 37: Velocidade de sedimentação experimental obtida pelo modelo de Richardson-Zaki.

A Figura 38 mostra alguns exemplos das imagens das emulsões através da utilização do microscópio na fase inicial dos testes, conforme descrito na seção 3.3, para todos os teores de água. Essas fotos foram utilizadas para a determinação da distribuição do tamanho médio das gotas (DTG) da emulsão. Observa-se também que diversas gotas possuem deformações acentuadas, fruto de efeitos da adsorção dos tensoativos, interação entre asfaltenos/resinas, a floculação ou aglomeração das gotas e a influência dos mecanismos de estabilização nas emulsões. Os valores de n na Tabela 6 são sempre maiores do que 2 devido a forte influência da população de gotas de água no sistema, quando comparados com o efeito relativamente menor do tamanho médio das gotas (por exemplo, expoente 2 das equações 2 e 3).

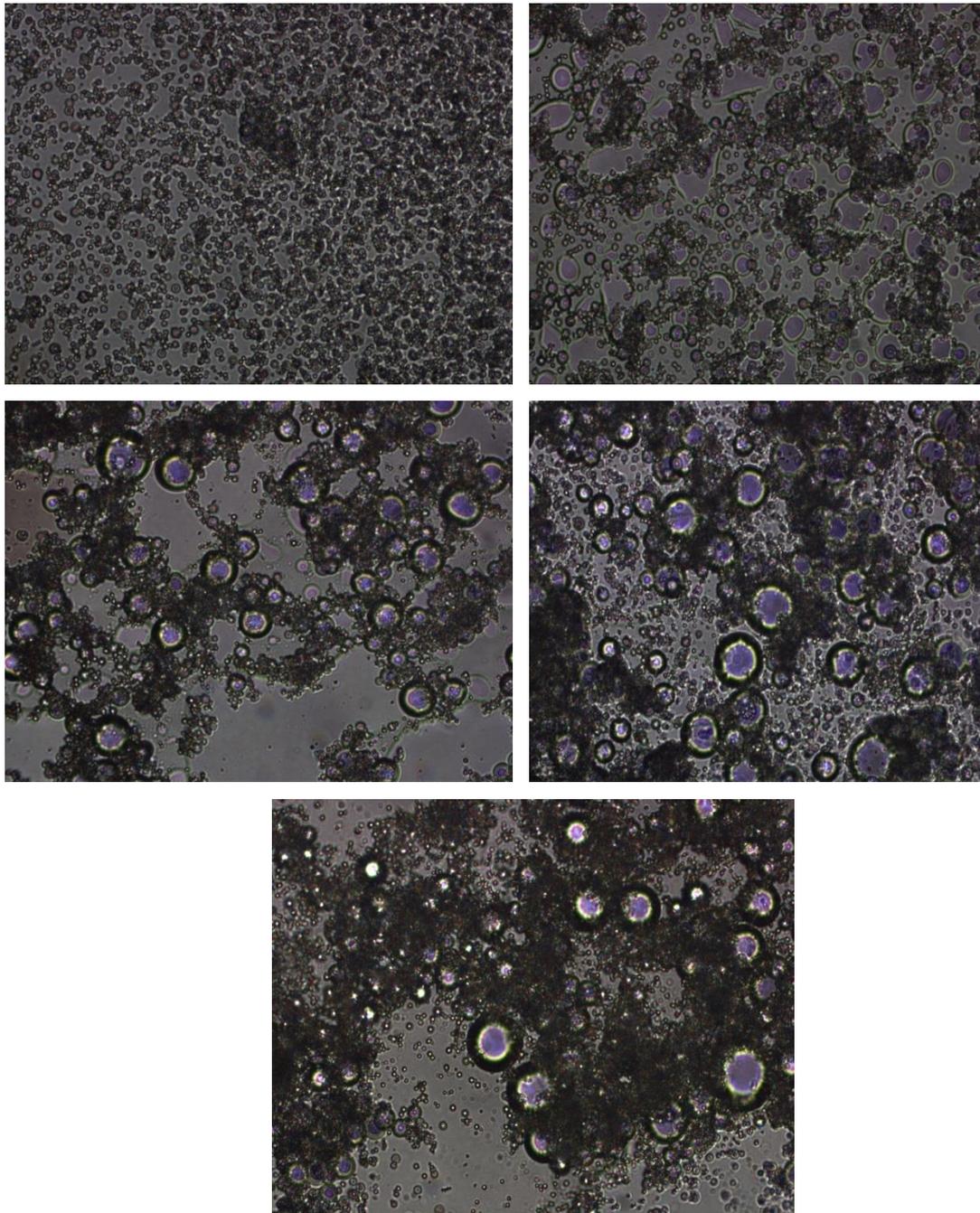


Figura 38: Imagens obtidas pela microscopia para todos os teores de água (10%, 20%, 30%, 40% e 50% respectivamente) a uma temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$) com uma magnificação de 200 vezes (x200).

4.3 Influência do teor de água sobre o tamanho médio das gotas na emulsão

O diâmetro médio das gotas de emulsões modelo (A/O) contendo de 10%-50% de água na fase inicial de cada teste, são mostrados na Tabela 6. A Figura 39 apresenta

o tamanho médio das gotas em função dos teores de água para as temperaturas de 25, 40 e 60°C.

Tabela 7: Diâmetro das gotas (v/v) para cada teor de água da emulsão.

Teor de água(%)	d _{4,3} (µm)
10	3,3
20	8,4
30	20,8
40	25,2
50	44

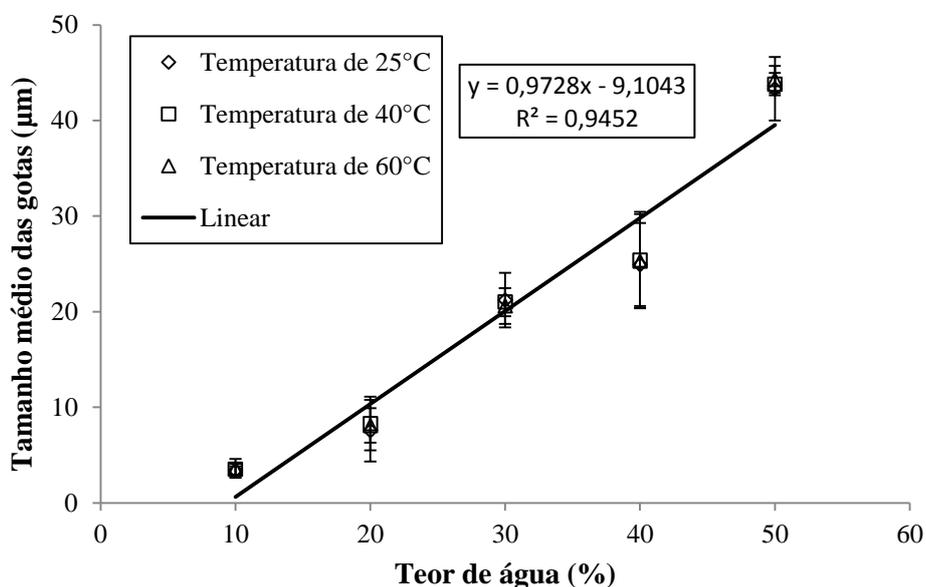


Figura 39: Tamanho médio das gotas *versus* o teor de água da emulsão.

Observa-se o decréscimo do tamanho médio das gotas com a diminuição do teor de água, provavelmente porque as emulsões modelo foram submetidas a um mesma taxa de agitação mecânica (ultra-turrax), conforme descrito anteriormente no item 3.2. O tamanho médio das gotas das emulsões diminuiu de 44 µm para 3,3 µm correspondentes aos teores de água de 50% e 10% respectivamente. O tamanho médio das gotas diminuiu significativamente, quando o teor de água da emulsão se apresentava inferior a 30% (Figura 39). A Figura 39 ainda mostra que para o intervalo de temperatura de 25 a 60°C a uma baixa influência no tamanho médio das gotas, enquanto que o teor de água apresenta uma dependência quase linear. Dentro da faixa de

temperatura estudada, uma boa correlação linear ($R^2 = 0,945$) entre o tamanho médio das gotas e o teor de água presentes nas emulsões e é representado pela Equação 10.

$$D_{4,3} = 0,986 \times \text{Teor de água} - 9,104 \quad \text{Eq.(10)}$$

Na Equação 10 foi obtida pela equação linear apresentada na Figura 39 e apresenta um erro de aproximadamente igual a 6%.

4.4 Variação do teor de água e acompanhamento da DTG com a altura do vaso separador

Foram recolhidas amostras de emulsões (10% a 50%) em três pontos (4 cm, 13 cm e 22 cm) durante a separação das fases a uma temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), como mostra a Figura 40. A Figura 40 apresenta o comportamento do teor de água ao longo do tempo na qual a emulsão foi sintetizada.

Observa-se na Figura 40 a uma altura de 4 cm que ocorreu um decréscimo do teor de água para os casos de 10, 20, 30 e 40%, isto porque, está ocorrendo o processo de sedimentação (pela diferença de densidades dos fluidos envolvidos) e em um determinado instante a fase óleo é formada e se aproxima cada vez mais do ponto de coleta. Para teor de água de 10% isso ocorre em 40 minutos por apresentar altas taxas de sedimentação. Enquanto que os teores de 20, 30 e 40% decrescem a partir de 60 minutos apresentando velocidade de sedimentação menores do que o para 10%. Já o teor de água de 50% sofreu uma leve alteração nas três alturas, provavelmente por ser uma emulsão com alta concentração (fator limitante é a drenagem do filme interfacial). Observa-se ainda que para as alturas de 13 cm e 22 cm, os teores de água de 20, 40 e 50% permaneceram estáveis ao longo o período analisado. Por outro lado, no teor de água de 30% ocorreu um aumento da concentração nas alturas de 13 cm e 22 cm. Já o teor de água de 10% apresentou-se um decréscimo para 13 cm e um aumento em 22 cm, por apresentar um grande valor na velocidade de sedimentação.

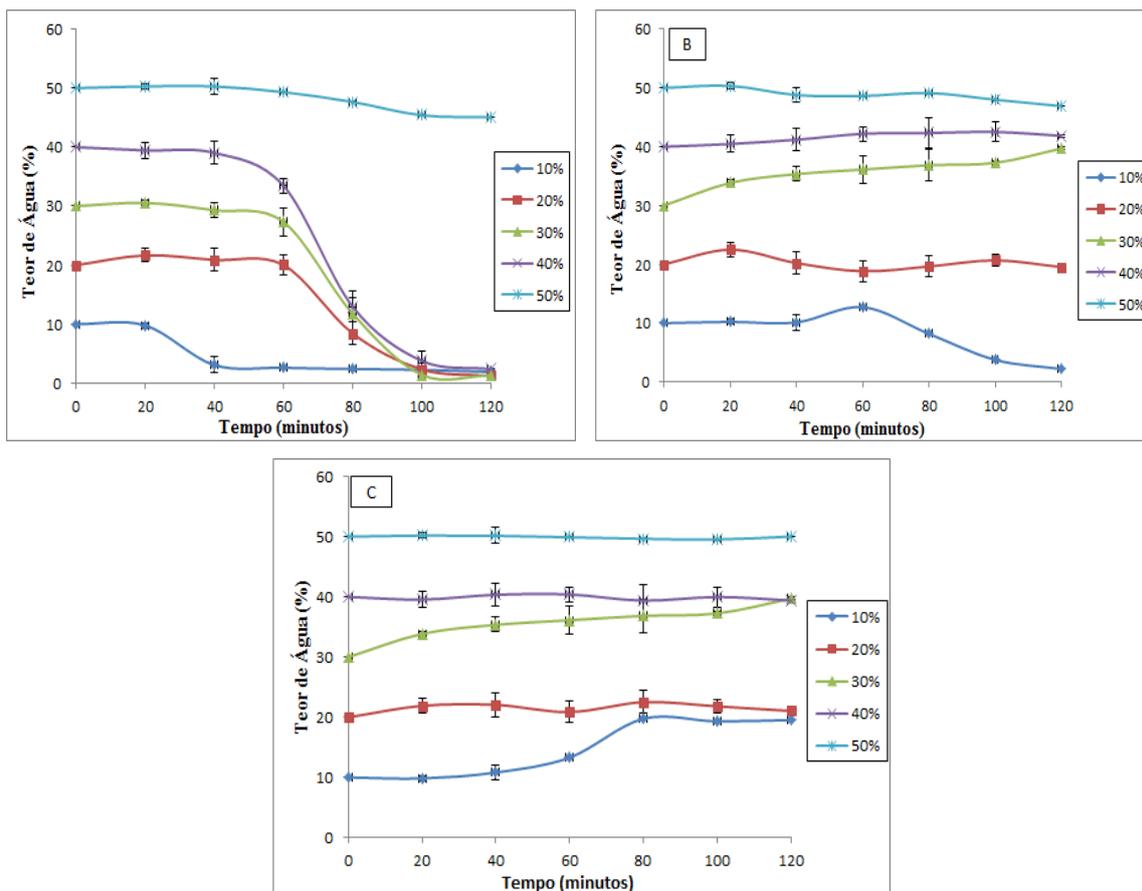


Figura 40: Monitoramento do teor de água das emulsões para diferentes alturas ao longo do tempo a uma temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). A) altura de 4 cm, B) altura de 13 cm e C) altura de 22 cm.

A Figura 41 mostra o comportamento da distribuição de gotas ao longo do tempo para amostras coletadas em uma altura de 4 cm corresponde à escala do separador. Observa-se, em todos os caso, o deslocamento das distribuições no sentido da diminuição do diâmetro das gotas devido à formação da fase oleosa no ponto coletado no vaso separador, provavelmente porque as gotas maiores já sedimentaram e permaneceram, em grande volume, as de menores tamanhos.

A Figura 42 apresenta o acompanhamento da distribuição de gotas ao longo do tempo para amostras recolhidas em uma altura de 13 cm referente à escala do separador. Observa-se que para teores de água de 10, 20 e 30% um deslocamento das distribuições no sentido da redução do diâmetro das gotas devido à coalescência binária. Enquanto que para teores de água de 40% e 50% as distribuições permanecerem praticamente inalterada por causa das baixíssimas taxas de sedimentação e coalescência entre as gotas.

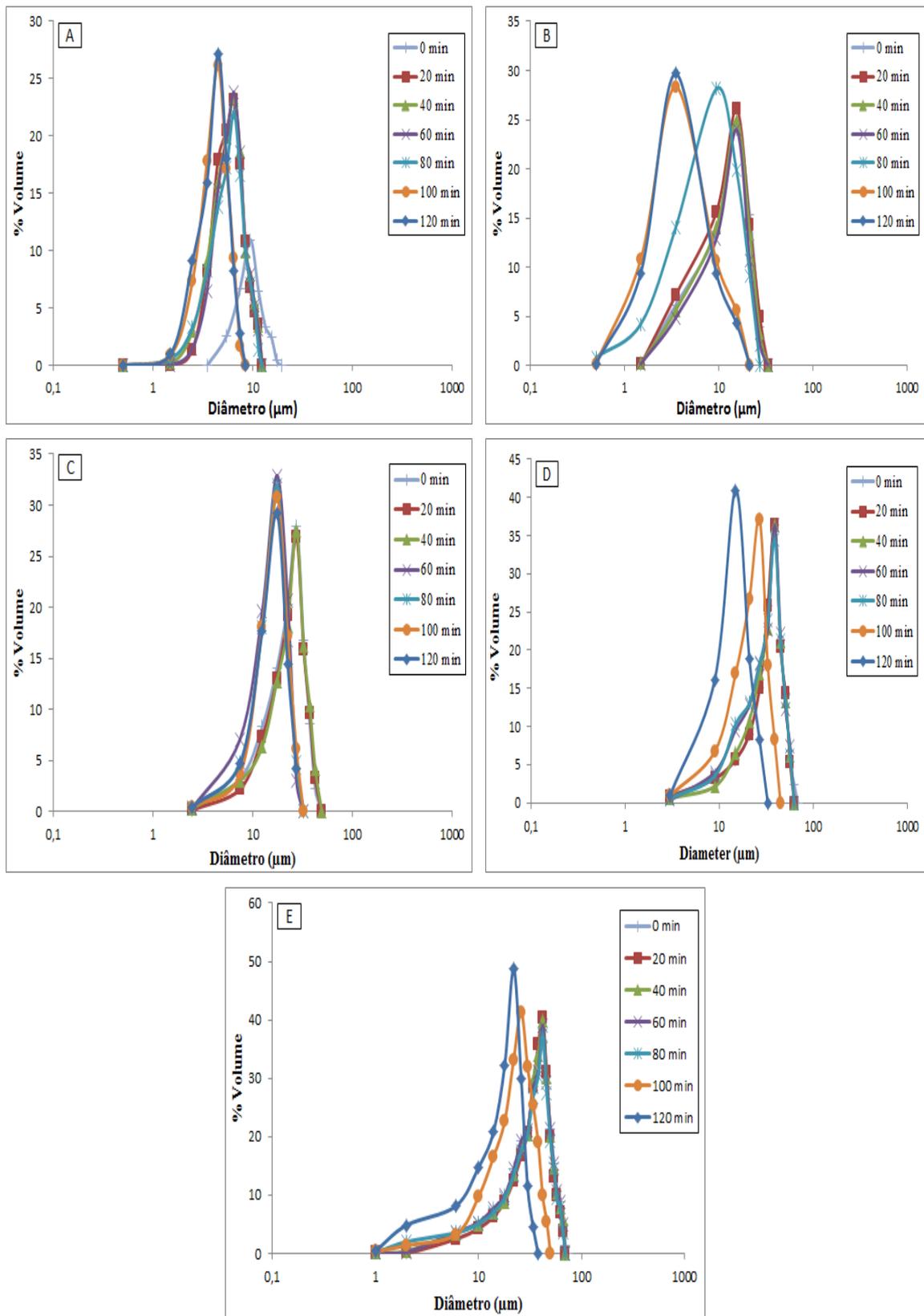


Figura 41: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a um altura de 4 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

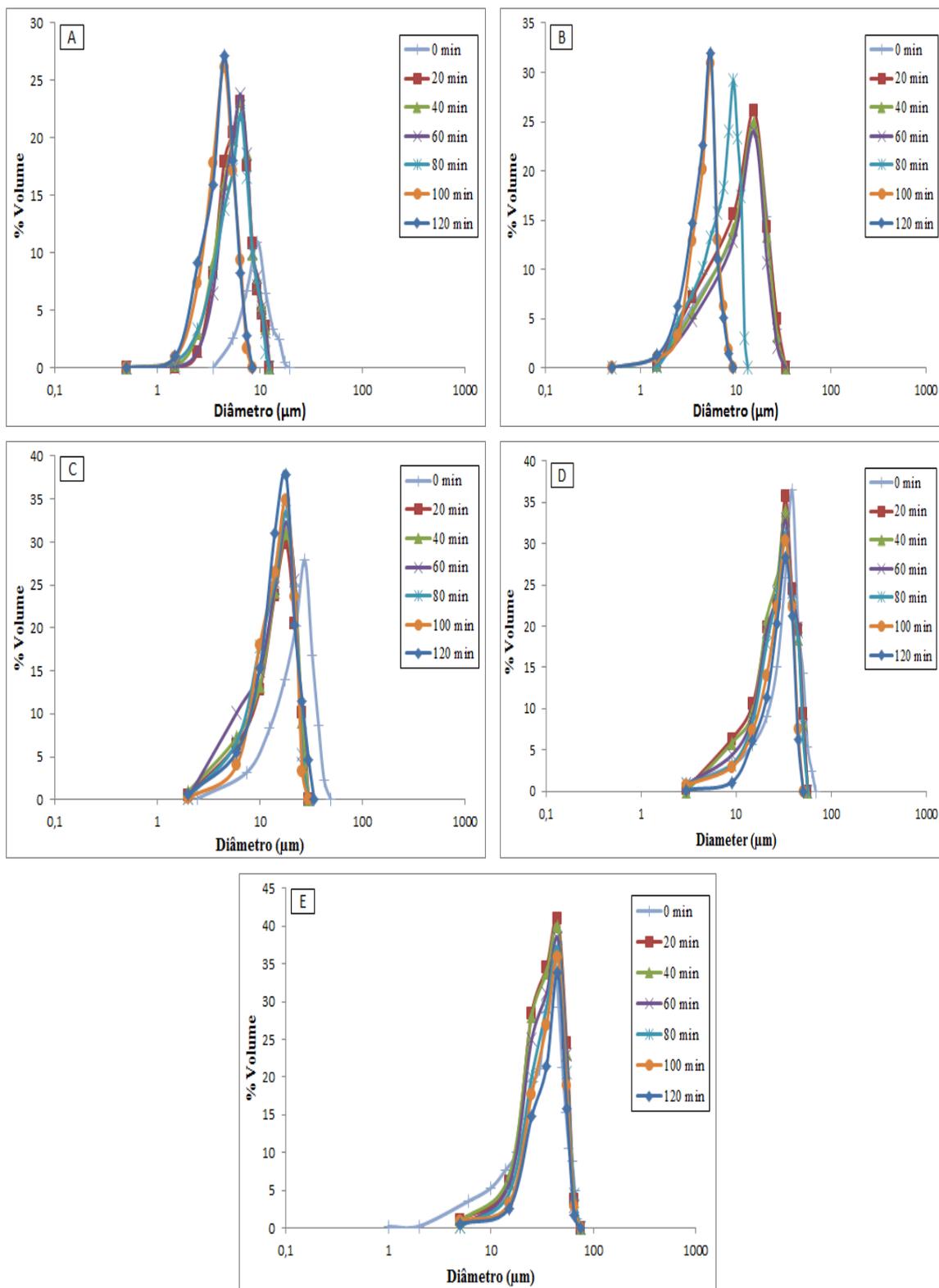


Figura 42: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a um altura de 13 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

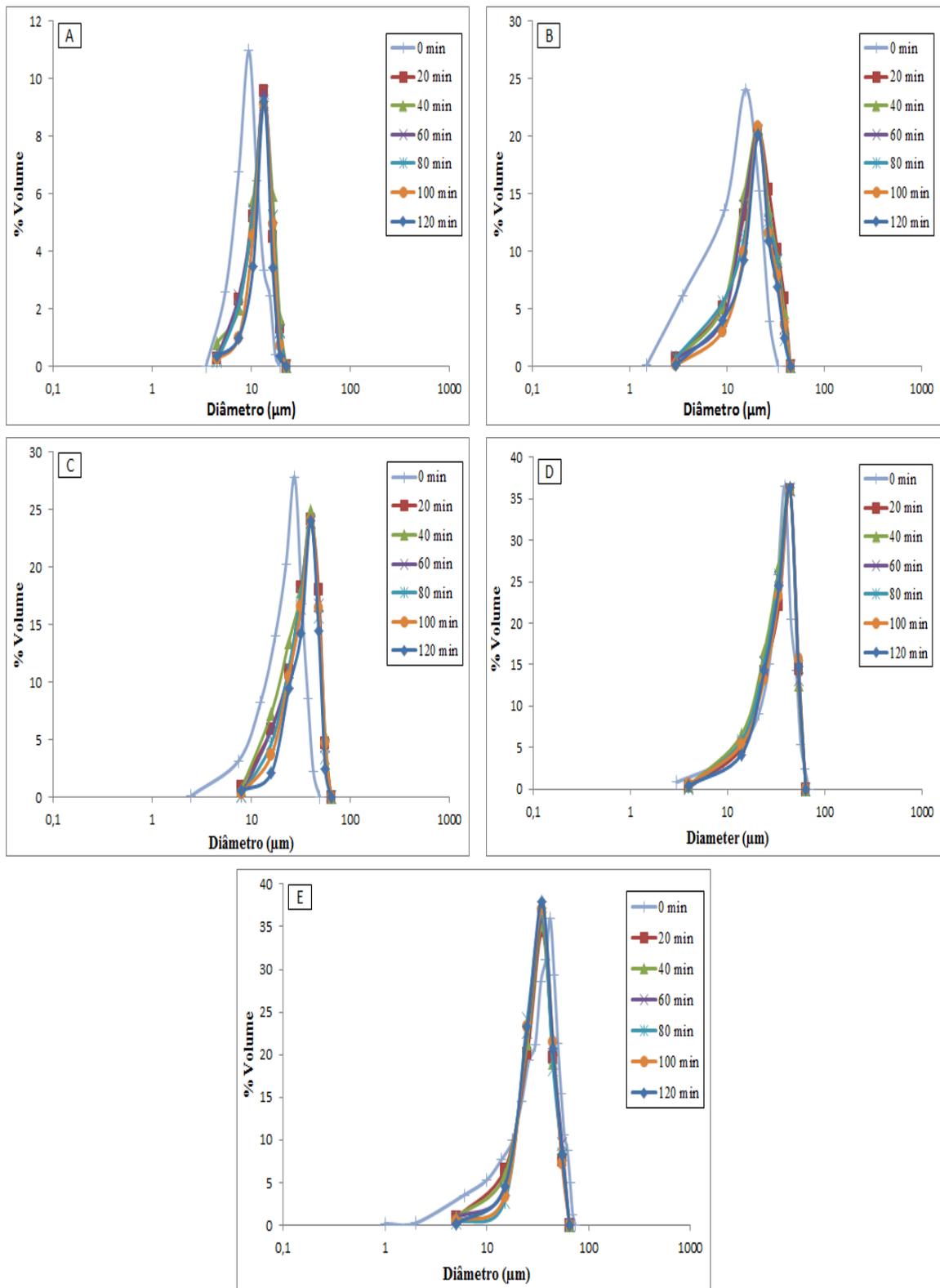


Figura 43: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 25°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a um altura de 22 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

A Figura 43 demonstra monitoramento da distribuição de gotas ao longo do tempo para as amostras retiradas do separador a uma altura de 22 cm. Observa-se que para os teores de água de 10, 20, e 30%, o deslocamento das distribuições no sentido do aumento do diâmetro das gotas devido à coalescência binária. Já para teores de 40% e 50% a DTG permaneceu praticamente inalterada indicando baixíssimas taxas de coalescência binária entre as gotas.

4.5 Influência da Temperatura

A temperatura experimental é uma variável muito importante, isto porque aplicação do tratamento térmico pode acelerar o processo de separação de emulsões água-óleo devido à diminuição da fase contínua (conforme as Eq. 2 e 3), contribuindo na atuação dos mecanismos de sedimentação e coalescência entre as gotas. A Figura 44 apresenta as aferições da posição das interfaces óleo/emulsão ao longo do tempo para os teores de água entre 10% e 50%. Observa-se que com o incremento da temperatura houve uma oscilação significativa no sistema, principalmente para teores de água abaixo de 30%, indicando que houve sedimentação de gotas ao longo do separador. Em contraste, para teores de água de 40 e 50% apresentaram uma leve oscilação, provavelmente pela baixíssimas taxas de sedimentação e coalescência entre as gotas. A Figura 44 ainda mostra que para teores de água acima de 30% a emulsão apresenta-se uma alta estabilidade, mesmo quando aplicados ao tratamento térmico.

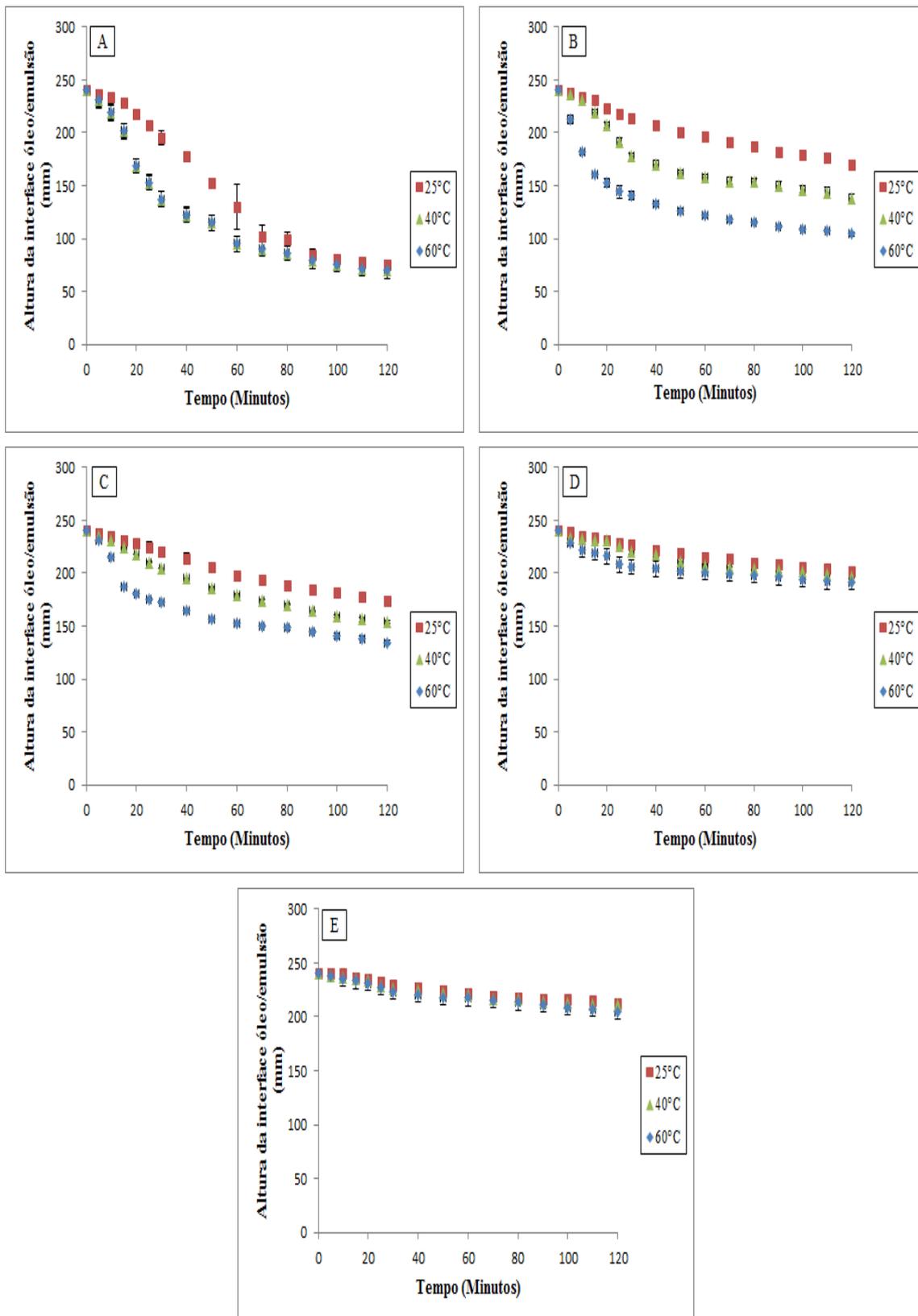


Figura 44: Acompanhamento das alturas da interface óleo/emulsão da emulsão ao longo do tempo para diferentes teores de água nas temperaturas experimental de 25, 40 e 60°C. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

As Figuras 45 e 46 apresentam o monitoramento dos teores de água para diferentes pontos de coletas no separador nas temperaturas de 40°C e 60°C ao longo do tempo. Para os casos A e B houve um decréscimo do teor de água devido à ocorrência da sedimentação das gotas no separador, nas duas temperaturas, por apresentar maiores valores de velocidade de sedimentação das gotas (conforme as Equações 2 e 3) nas emulsões. Enquanto que para o caso C apresentou uma evolução do teor de água ao longo do tempo nas duas temperaturas, indicando a sedimentação de gotas maiores para o fundo do separador devido à forte atuação da temperatura na redução da viscosidade da fase contínua, levando a um acréscimo na velocidade de sedimentação das gotas, e consequentemente, auxiliando no processo de separação das emulsões em função do tempo.

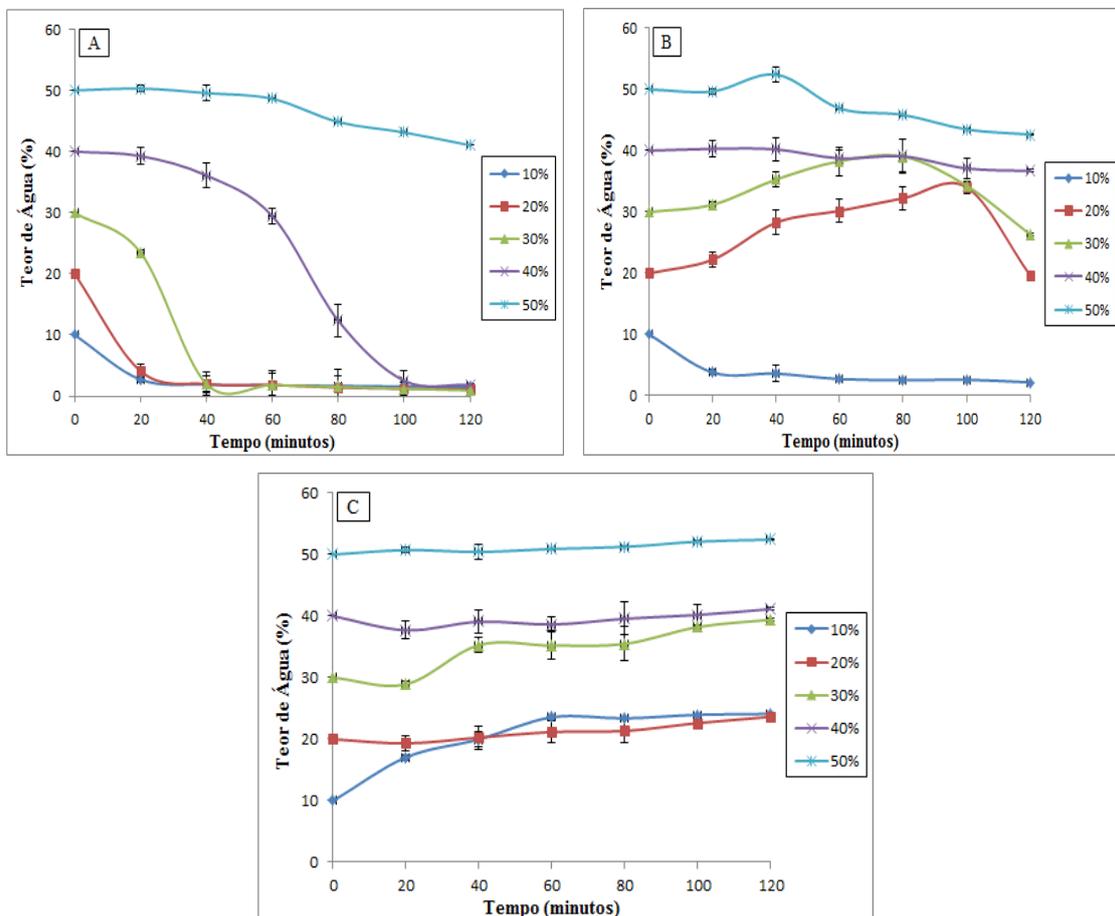


Figura 45: Monitoramento do teor de água das emulsões para diferentes alturas ao longo do tempo a uma temperatura de 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). A) altura de 4 cm, B) altura de 13 cm e B altura de 22 cm.

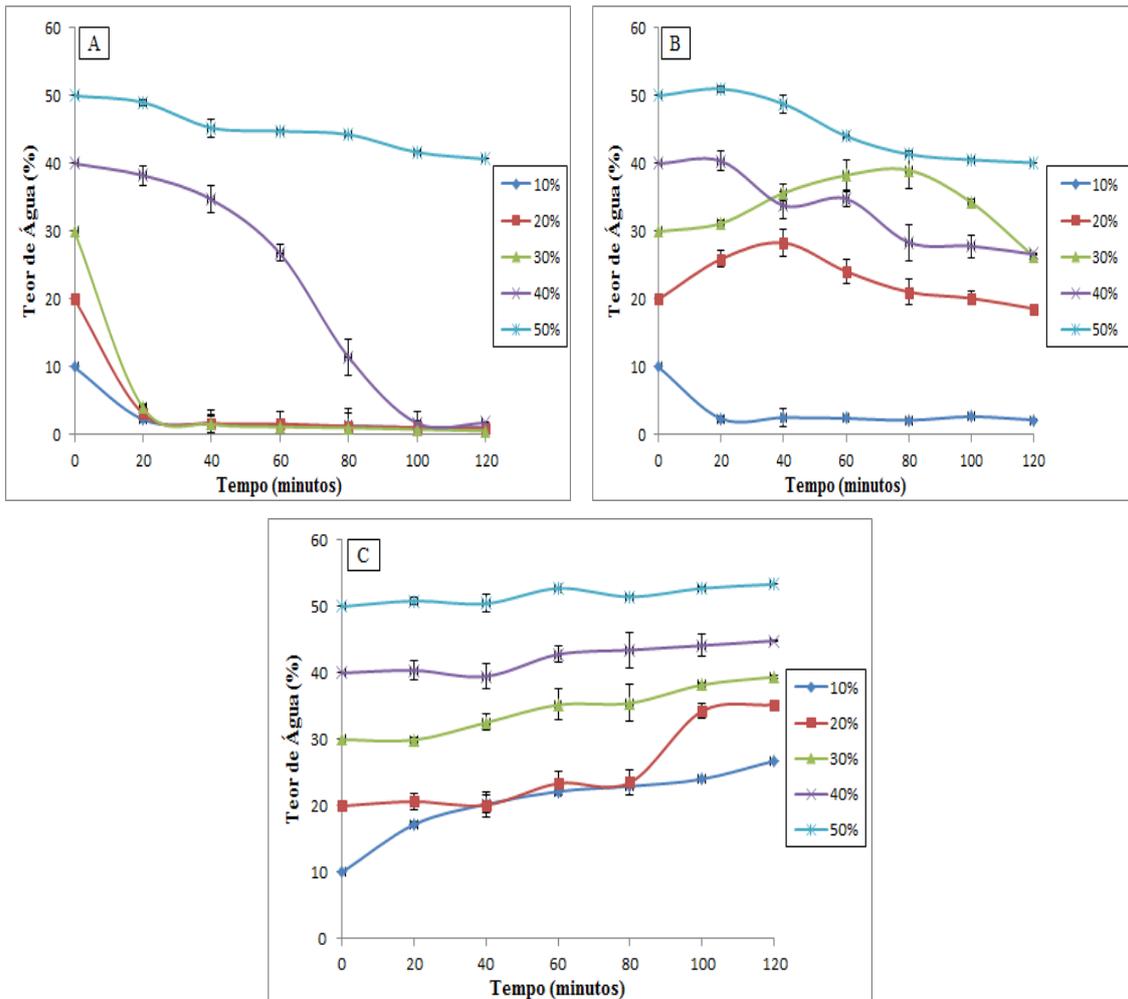


Figura 46: Monitoramento do teor de água das emulsões para diferentes alturas ao longo do tempo a uma temperatura de 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). A) altura de 4 cm, B) altura de 13 cm e C) altura de 22 cm.

As Figuras 47 e 48 apresentam o comportamento da distribuição de gotas ao longo do tempo para amostras retiradas a uma altura de 4 cm nas temperaturas de 40°C e 60°C. Observa-se, a partir destes gráficos, que nas duas temperaturas ocorreram um deslocamento das distribuições no sentido de diminuição do diâmetro das gotas devido à permanência de gotas menores nessa fase de coleta em função do tempo, indicando ainda a atuação dos mecanismos de sedimentação e coalescência no vaso separador, favorecendo a separação das fases envolvido no processo.

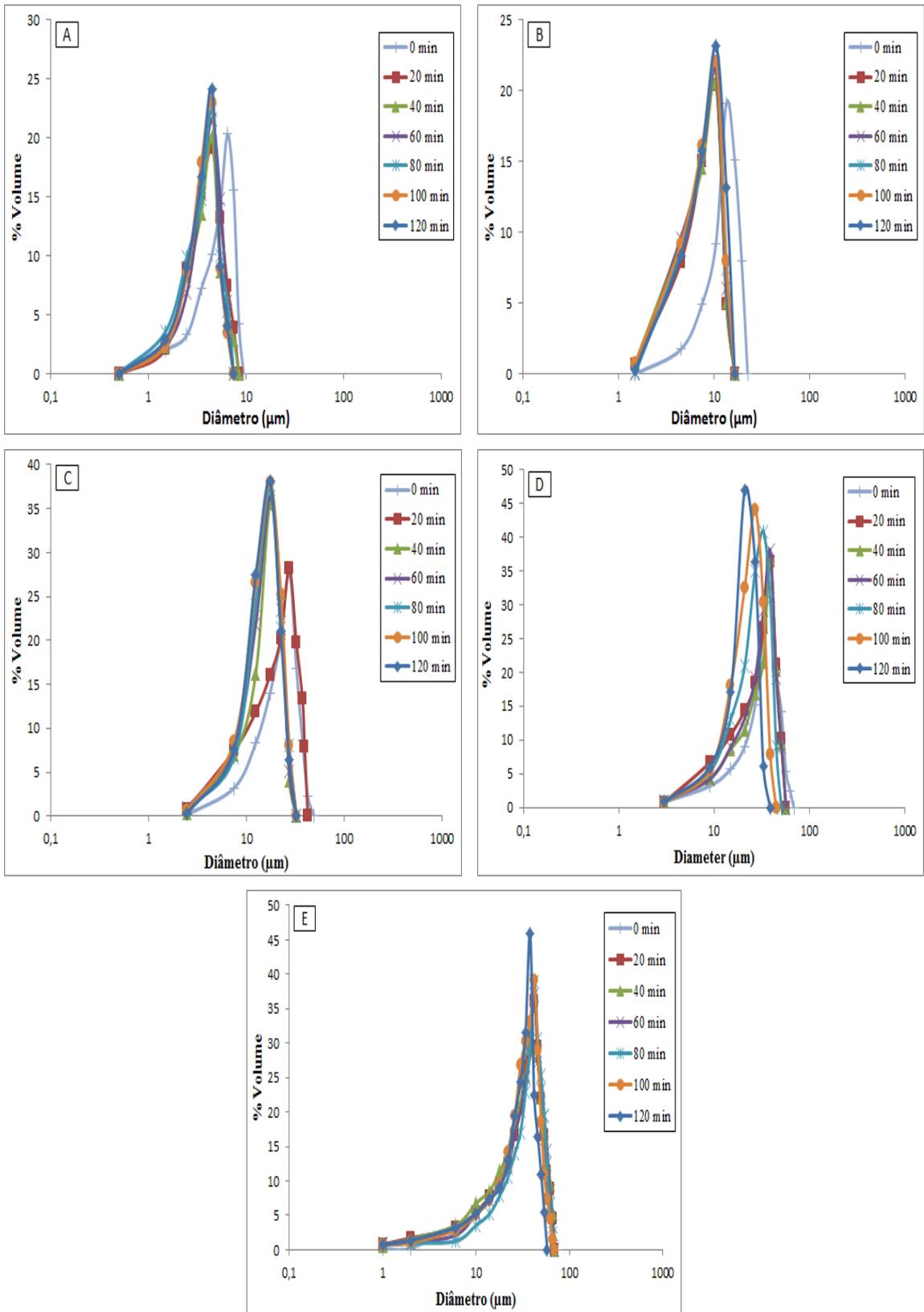


Figura 47: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 40°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), correspondente a uma altura de 4 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

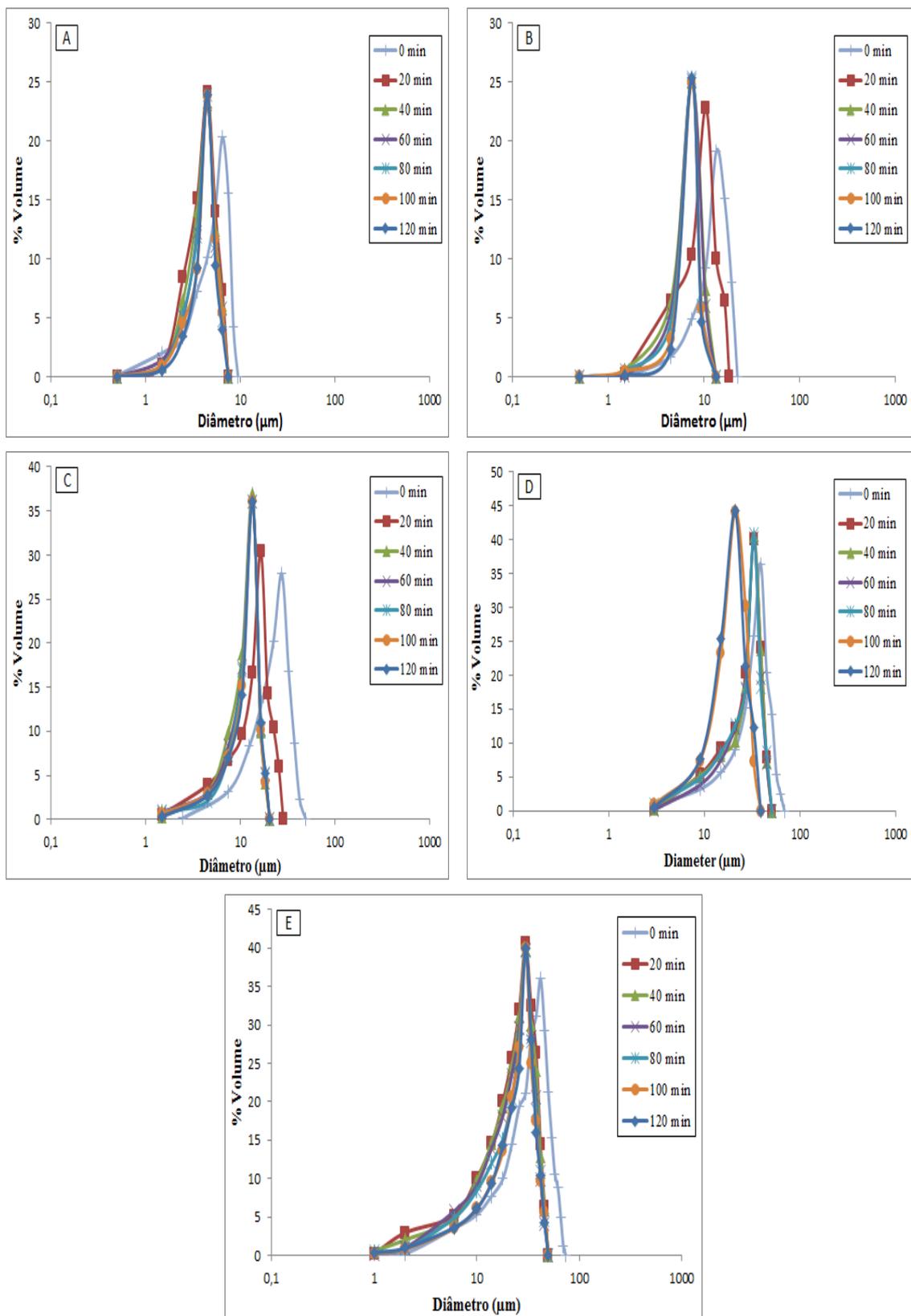


Figura 48: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 60°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), correspondente a uma altura de 4 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

As Figuras 49 e 50 demonstram o acompanhamento da DTG em função do tempo para as amostras recolhidas a uma altura de 13 cm nas temperaturas de 40°C e 60°C. Observa-se, a partir destes gráficos, leves variações no deslocamento das distribuições tanto no sentido de diminuição (mecanismo de estabilização) e aumento (sedimentação e coalescência binária) das gotas por representar a fase de empacotamento denso, indicando diferentes tamanhos de gotas e sendo caracterizado como emulsões polidispersas.

As Figuras 51 e 52 apresentam a evolução da distribuição de gotas ao longo do tempo para as amostras coletadas a uma altura de 22 cm nas temperaturas de 40°C e 60°C. Observa-se, a partir destes gráficos, o deslocamento das distribuições no sentido do aumento do diâmetro das gotas devido à coalescência binária indicando a ocorrência da sedimentação das gotas no separador. Comparando os gráficos, pode-se afirmar que com o incremento da temperatura ocorreu um aumento na velocidade de sedimentação das gotas (Equações 2 e 3) devido à redução da viscosidade da fase contínua, acelerando o processo de sedimentação no sistema e conseqüentemente a separação das fases envolvidas.

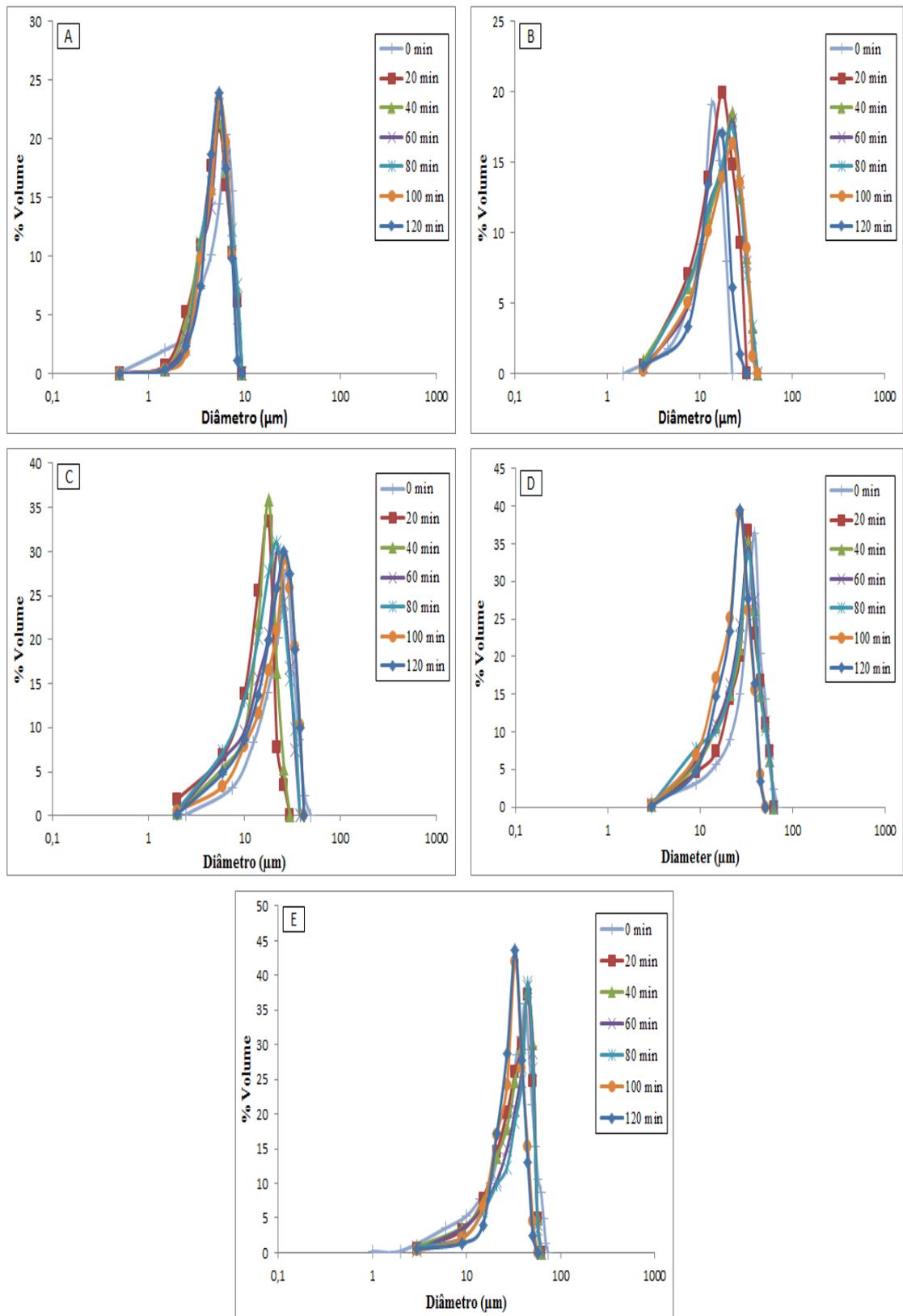


Figura 49: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a uma altura de 13 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

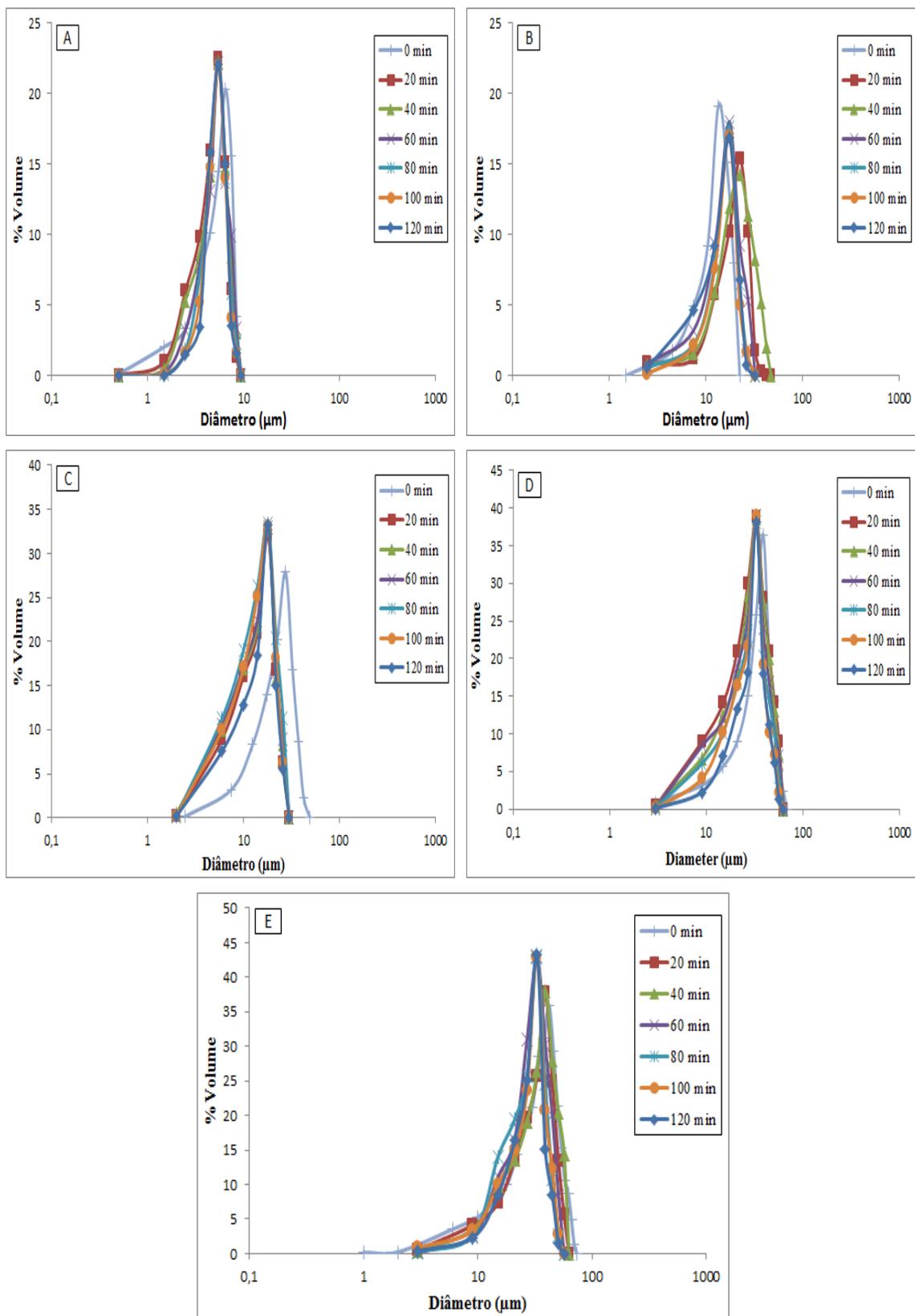


Figura 50: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a uma altura de 13 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

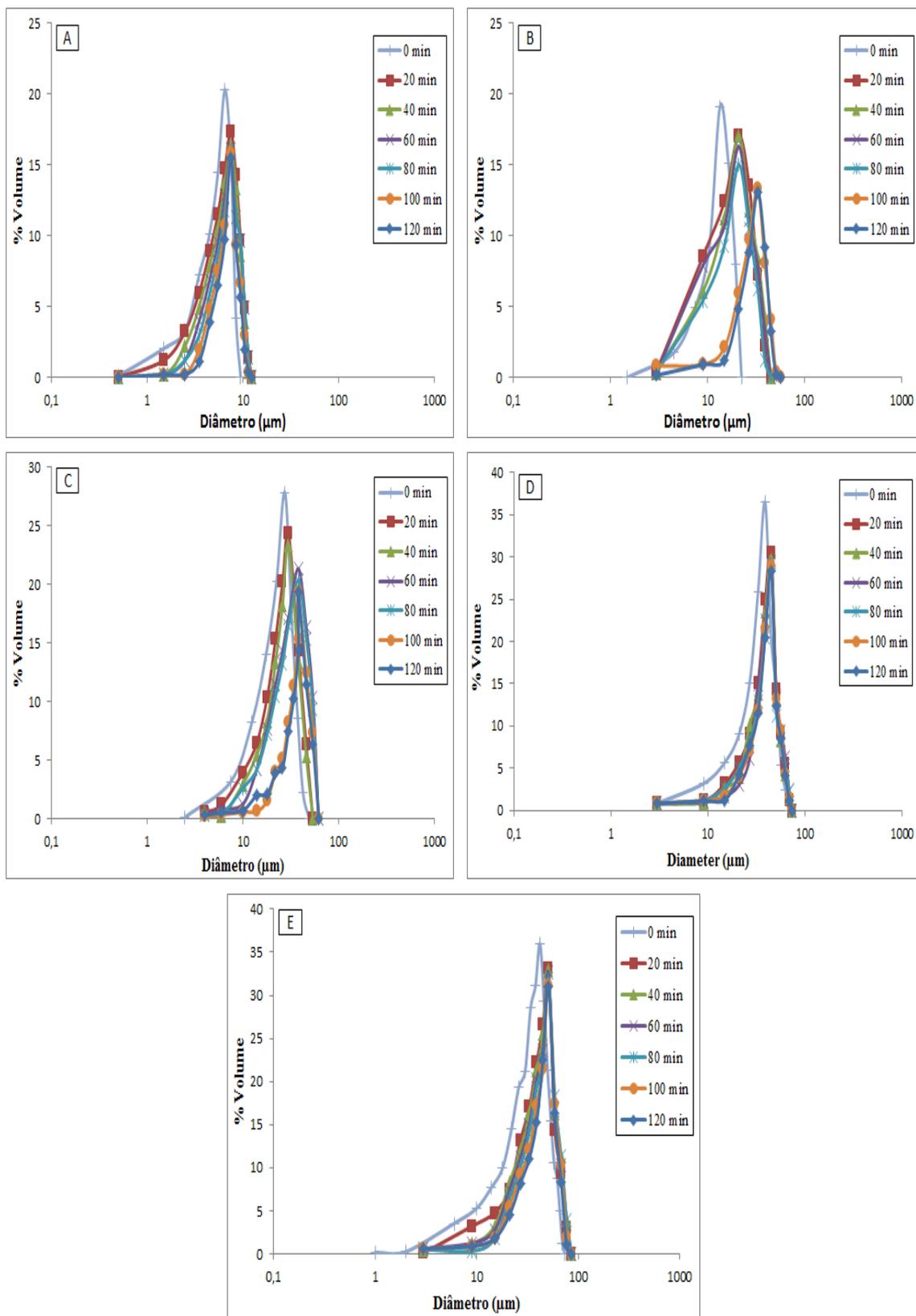


Figura 51: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$), correspondente a uma altura de 22 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

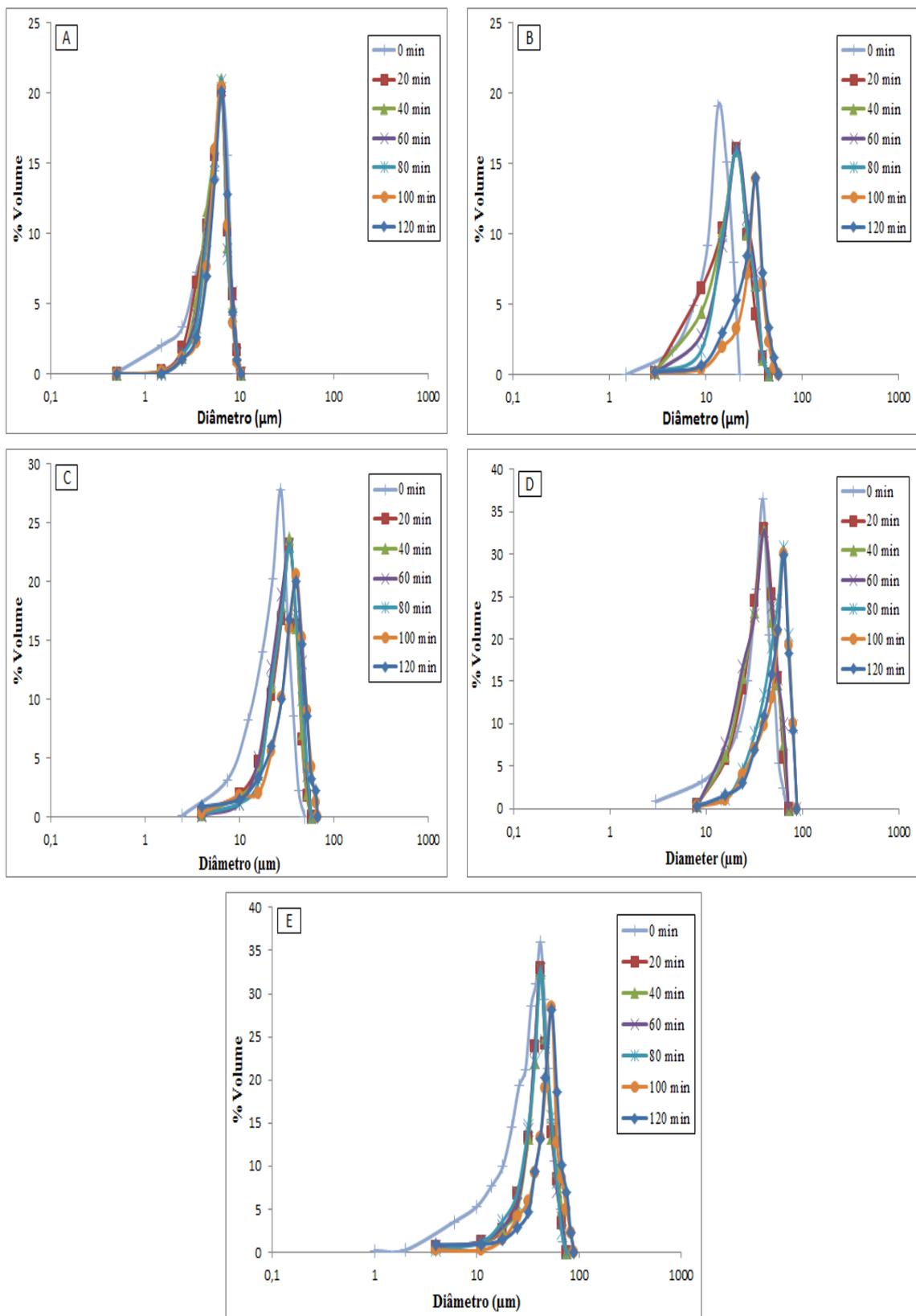


Figura 52: Monitoramento da DTG das emulsões ao longo do tempo a uma temperatura de 60°C ($\pm 2^{\circ}\text{C}$), correspondente a uma altura de 22 cm. A) teor de água de 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água de 50%.

Para o teor de água total e temperatura fixa, os valores médios do teor de água com três posições diferentes na ação da gravidade produz perfis aproximados de teor de água em função do tempo (Figura 53 e 55). Estes perfis ajudam na interpretação da cinética de sedimentação no processo de separação.

Como já descrito anteriormente, o teor de água desempenha um papel importante nos resultados de sedimentação. Como previsto pela correlação de Richardson-Zaki, as altas taxas de velocidade de sedimentação são dadas para baixos teores de água. Para verificar como o teor de água evolui em função do tempo de sedimentação e do espaço, os perfis de sedimentação foram plotados em gráficos 3D, considerando o tempo e a posição do vaso separador. Para ilustrar o comportamento da sedimentação, a análise foi realizada em dois casos em que as taxas de sedimentação são significativos no sistema: em emulsões com teor de água inicial de 10% e 20%. A Figura 53 mostra os perfis de sedimentação de emulsões A/O com teor de água inicial de 10%, a temperatura diferentes. De acordo com estes perfis, as gotas de água se acumulam no fundo do separador ao longo do tempo. A temperatura baixa (Figura 53A), o processo de sedimentação é lento, e as gotas de água acumulando-se no meio de separador. Nesta posição, a coalescência entre as gotas é provável que acontece (isto será evidente para a Figura 54A). Por outro lado, a altas temperaturas (Figura 53B e 53C), a acumulação de água na parte inferior ocorre rapidamente, de tal forma que não existe qualquer acumulação significativa de água no meio do separador, a ausência de coalescência (novamente, neste ponto será bem claro, olhando para Figura 54B e 54C). Nas temperatura mais elevadas, as gotas tendem a se acumular rapidamente do topo para base do separador devido as baixas taxas de coalescência binária presente no meio do vaso separador. Como consequência, os perfis de sedimentação de emulsão A/O no topo e no meio do separador deve ser similar.

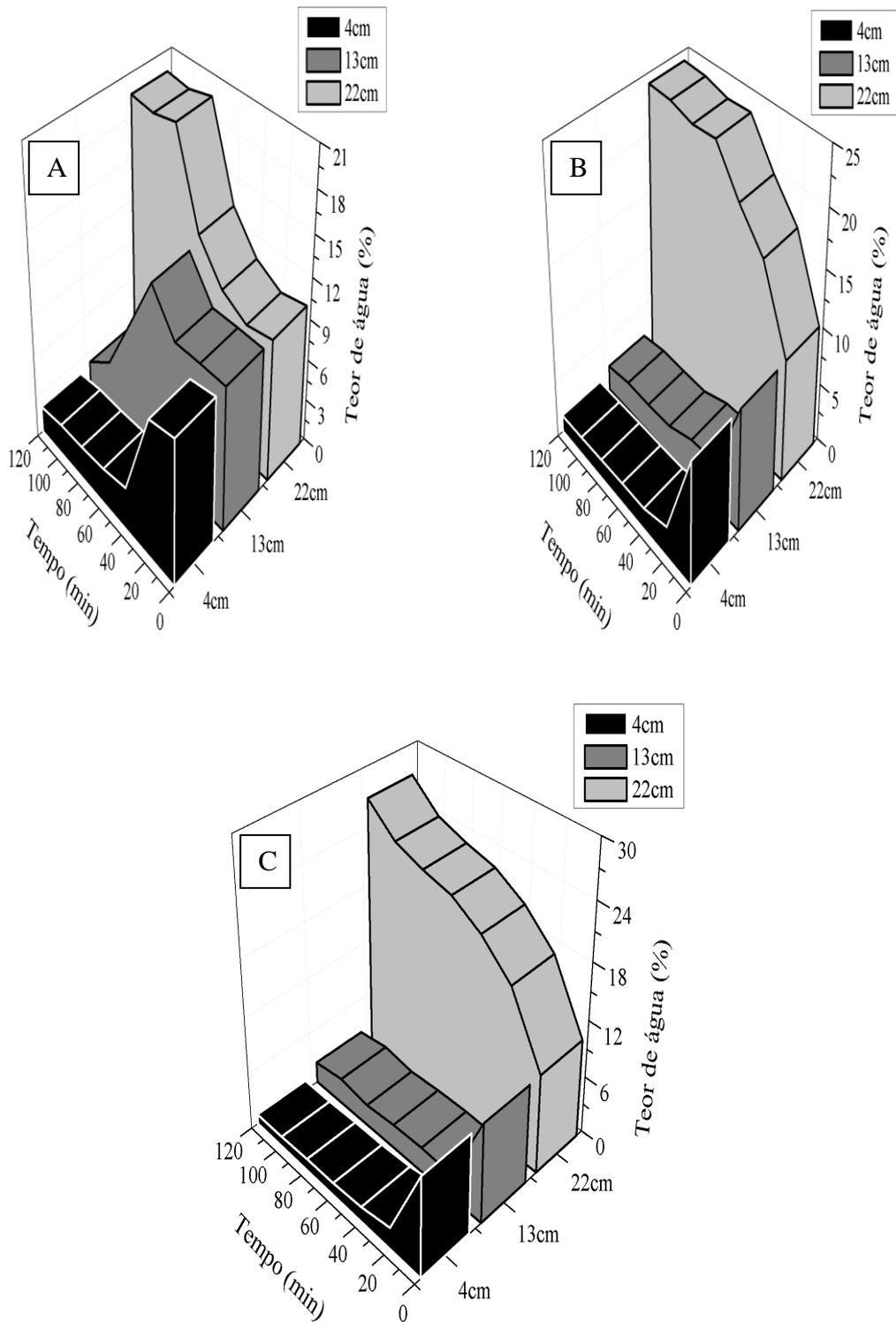


Figura 53: Perfis de sedimentação para emulsão com teor de água de 10% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).

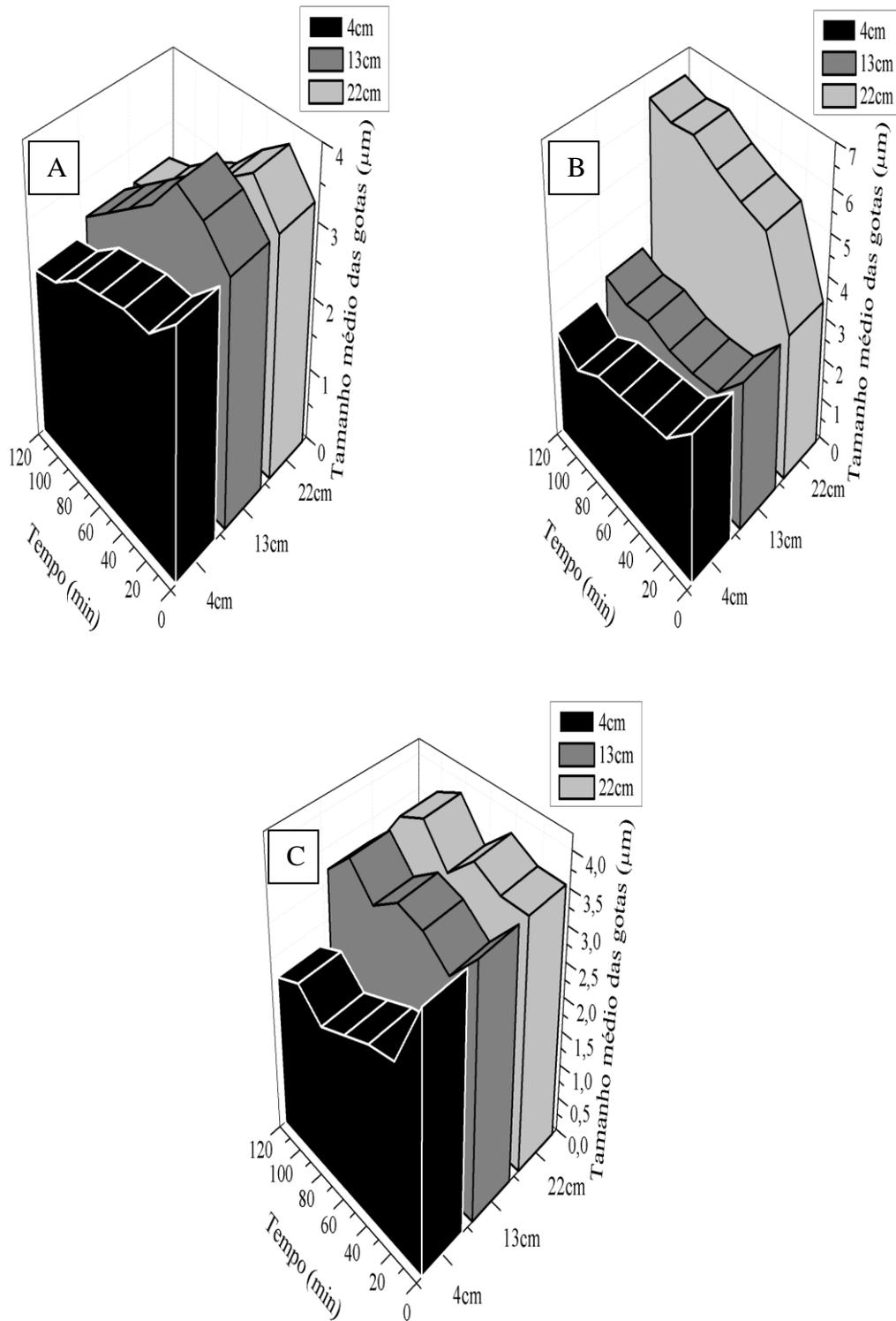


Figura 54 : Perfis de sedimentação para emulsão com o tamanho médio das gotas para um teor de água de 10% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).

A Figura 55 apresenta os perfis de sedimentação de emulsões com teor de água inicial de 20%. Como esperado, a sedimentação de água é um processo lento, a baixa temperatura (Figura 55A), e o teor de água na parte superior do separador permanece praticamente inalterada em função do tempo (80 minutos). Por outro lado, o acréscimo da temperatura até 40 e 60°C, as gotas de água sedimentam rapidamente, em seguida, a parte superior permanece em pequena quantidade de água (Figura 55A e 55C). Além disso, a partir destas Figuras, a altas temperaturas, pode-se notar que a água acumula-se no meio do separador, o que indica que a coalescência entre as gotas desempenha um papel importante, e em seguida, as gotas podem depositar-se na parte inferior. Os perfis de sedimentação para o tamanho médio das gotas de água com teores de água inicial de 20% pode ser visto na Figura 56. Nota-se que na Figura 56A, que os tamanhos médios das gotas no início e meio do separador permaneceram constantes durante os primeiros 80 minutos, isto na temperatura de 25°C. Além disso, um aumento significativo dos tamanhos médio das gotas ocorre quando as gotas de água sedimentam do meio para o fundo do separador, revelando que as gotas de água sedimentam com uma velocidade controlada, de tal modo que o tamanho médio das gotas são mantidos a valores levados no fundo do vaso em função do tempo. Por outro lado, para os testes com temperatura de 40 e 60°C, a população de gotas para vários tamanhos pode ser observado a partir do topo para o fundo do recipiente.

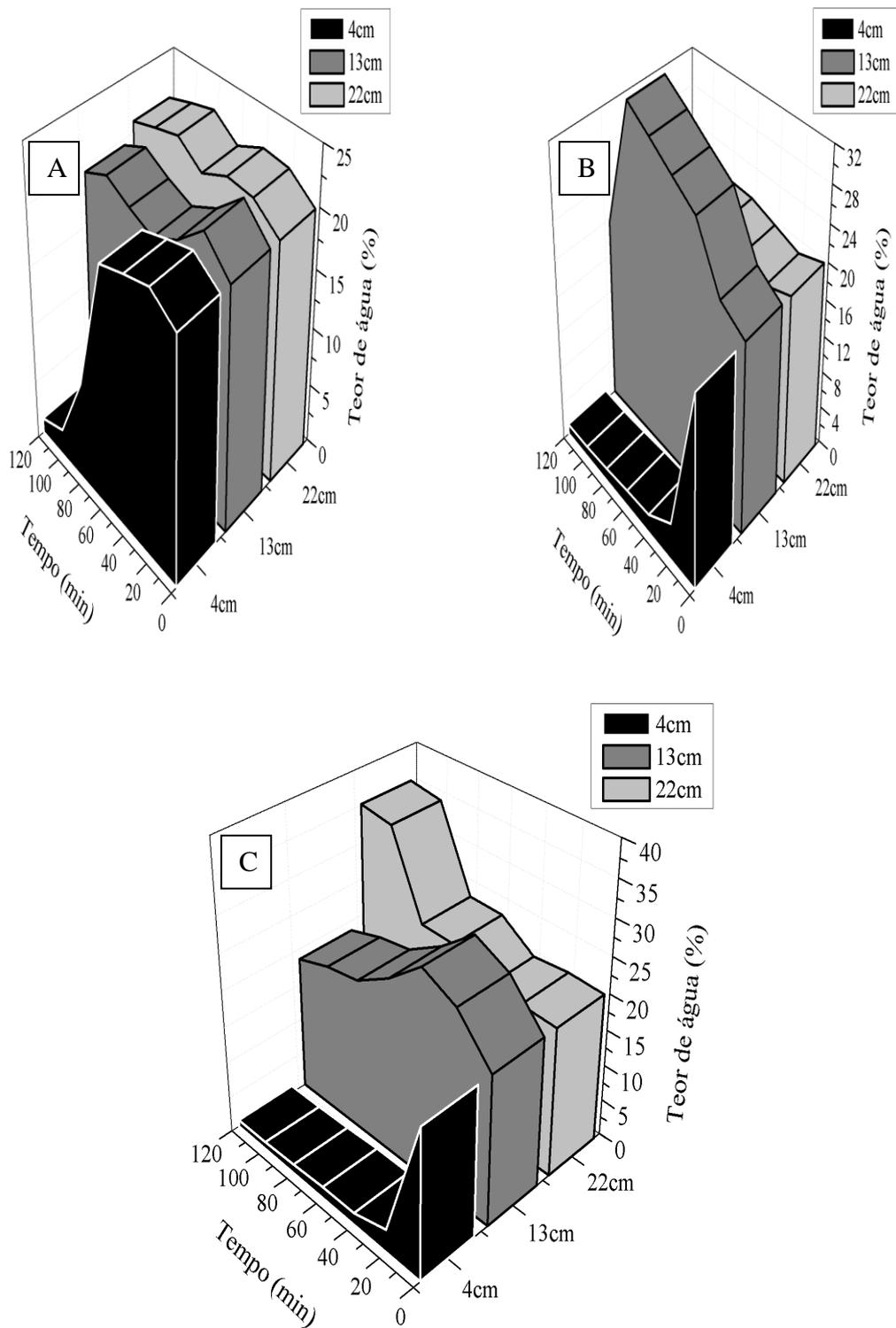


Figura 55 : Perfis de sedimentação para emulsão com teor de água de 20% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).

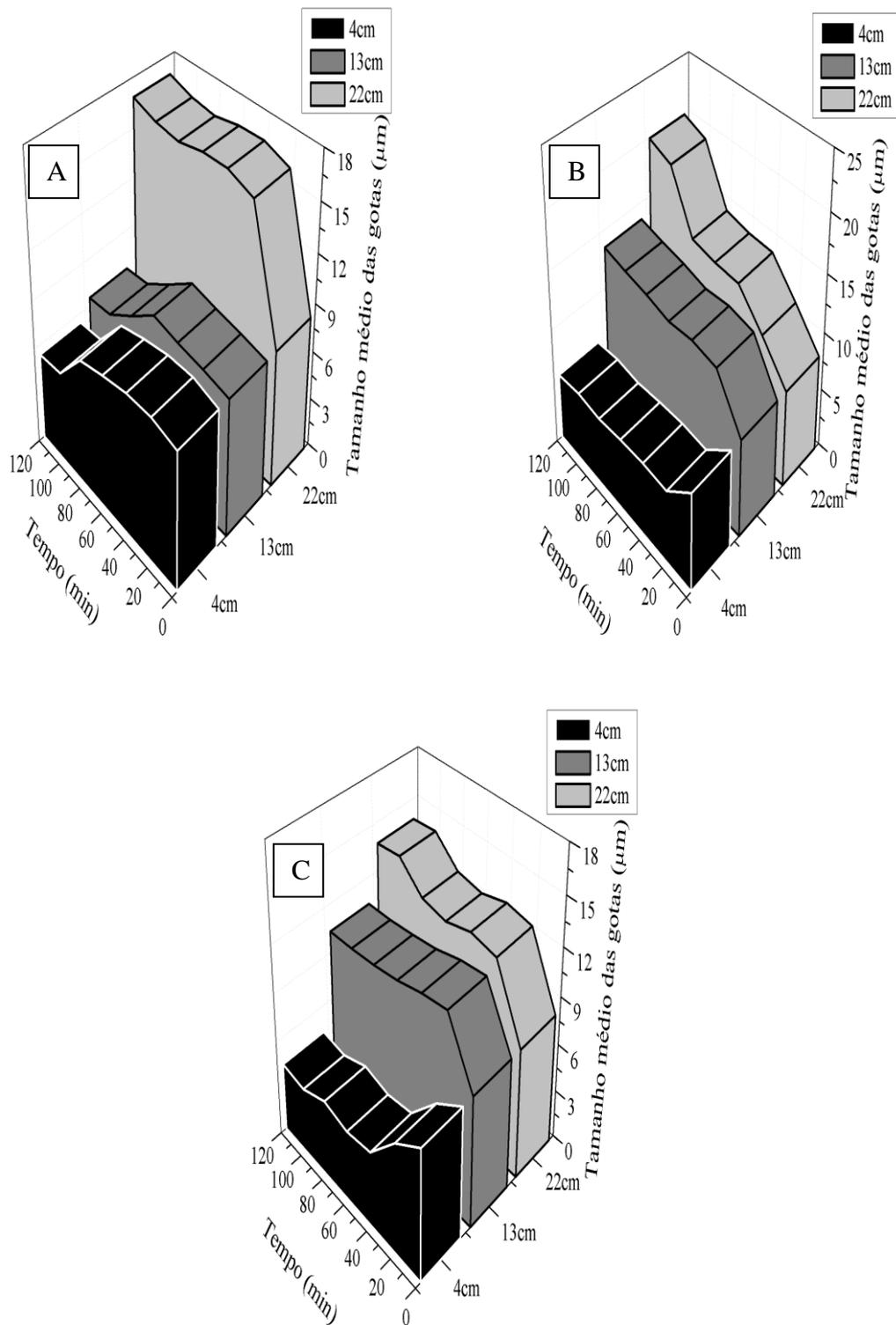


Figura 56 : Perfis de sedimentação para emulsão com o tamanho médio das gotas para um teor de 20% em função do tempo e da posição (pontos de coletas das amostras) nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C).

A Figura 57 ilustra a eficiência de separação das emulsões correlacionada com a variação da temperatura em função do tempo. Observa-se o aumento das eficiência de separação com o incremento da temperatura para todos os teores de água, principalmente para as concentrações de 10, 20, 30 e 40% correlacionados com o aumento do tempo decorrido no sistema. Para os teores de 10% a 40% apresentaram uma eficiência de separação de aproximadamente 90% ao final dos testes. Verifica-se também que no intervalo de até 80 minutos, para os teores de água de 20% e 30%, a influência da temperatura no sistema. Já para o teor de água de 50% apresentou uma eficiência de separação de aproximadamente 15% devido às baixíssimas taxas de sedimentação e coalescência entre as gotas, sendo caracterizado por um sistema com elevada estabilidade no processo.

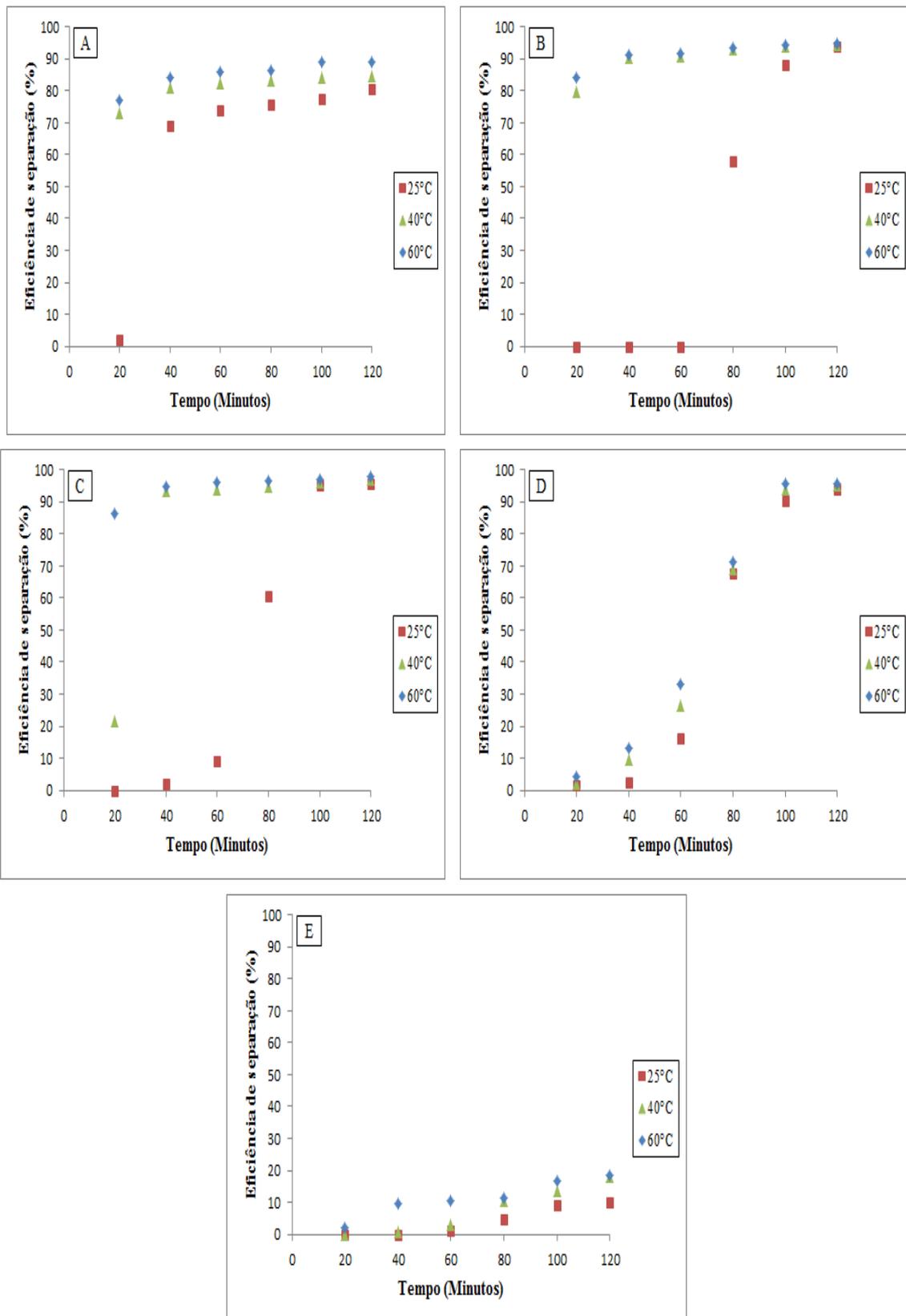


Figura 57: Efeito da temperatura versus a eficiência de separação das emulsões ao longo do tempo. A) teor de água 10%, B) teor de água de 20%, C) teor de água de 30%, D) teor de água de 40% e E) teor de água 50%.

Por fim, a análise dos resultados indica que é possível estudar sistemas modelos água-óleo em vasos separadores gravitacionais, aproximando aos sistemas reais de óleo cru e água, através da dinâmica dos fenômenos de coalescência e sedimentação envolvidos no processo de separação gravitacional de petróleo e demonstrar a aplicação da correção da velocidade de sedimentação das gotas em um sistema líquido-líquido.

5 CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

5.1 CONCLUSÕES

Ao final deste trabalho pode-se concluir que a metodologia estabelecida para o estudo da velocidade de sedimentação das gotas e o efeito do teor da fase dispersa produz resultados que podem ser úteis para o escalonamento e dimensionamento de vasos separadores gravitacionais de emulsões de petróleo. Cabe ressaltar que a abordagem neste trabalho foi baseado em um aparato experimental simples com o auxílio das técnicas de caracterização de emulsão padrão, tais como: a análise de titulação Karl Fischer e microscopia ótica. O monitoramento da distribuição do tamanho médio das gotas em três diferentes posições no vaso separador foi utilizada para identificar também o efeito dessa variável nos fenômenos de sedimentação e coalescência das emulsões estudadas.

Os mecanismos de sedimentação e coalescência estão inseridos como um tema importante de estudo referente à separação de emulsões de petróleo, os quais devem ser bem compreendidos, a fim de melhorar a concepção de vasos separadores gravitacionais óleo/água e conseqüentemente a sua eficiência na separação de sistemas coloidais, principalmente nas operações submarinas.

O processo de separação de emulsões água-óleo é influenciada pela variação do tamanho médio das gotas e da variação na temperatura correlacionados para cada teor de água. A eficiência de separação apresentou uma forte dependência com o efeito da temperatura no sistema, chegando a um valor de aproximadamente 90% para os teores de água entre 10% e 40%. Para teor de água de 50% obteve-se uma eficiência de separação aproximadamente de 15%, revelando-se portanto um sistema de alta estabilidade. Nestes sistemas altamente estáveis, a variação da temperatura é fundamental para acelerar o processo de separação.

O acompanhamento das DTGs e do teor de água foram fatores importantes na avaliação da estabilidade de emulsões água-óleo. A estabilidade decresce com a diminuição do teor da fase dispersa (água) ou com o aumento da temperatura no sistema. A aplicação do sistema experimental modelo permitiu avaliar os efeitos do teor da fase dispersa (água) e do tamanho médio da gota correlacionados com a velocidade de sedimentação de emulsões água-óleo. Foi obtida uma correlação do tipo Richardson-Zaki para os teores de água entre 10% e 50%. A velocidade de sedimentação das gotas aumenta quando ocorre um aumento da temperatura no sistema. Estes resultados indicam um papel importante dos tensoativos de petróleo bruto na estabilização das emulsões, mesmo em um sistema diluído. Além disso, a elevada estabilidade das emulsões concentradas estão em boa concordância com valores baixos de velocidades de sedimentação previstos pela correlação Richardson-Zaki. Assim, a metodologia empregada mostra-se útil para o dimensionamento e escalonamento de vasos separadores gravitacionais de emulsões.

5.2 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Utilizar esse sistema experimental modelo mantendo o diâmetro médio das gotas constante para vários teores de água através da variação de energia quando aplicada ao cisalhamento da emulsão para verificar o comportamento da estabilidade nas emulsões.
- Utilizar esse sistema experimental modelo para caracterizar o comportamento dos tensoativos presentes no filme interfacial através da utilização do conceitos da Tensiometria ou Reometria e para determinar a velocidade de difusão dos surfactantes presentes na diluição do óleo mineral (EMCA) com 1% de petróleo.
- Associar os tratamentos térmico e químico em sistemas líquido-líquido em uma tentativa de acelerar o processo de separação para a verificação e quantificação na formação de água livre.
- Estudar sistemas reais contendo óleo cru para obter informações mais detalhadas e precisas utilizando um equipamento chamado de Turbiscan (dispositivo de espectrofotometria de varredura ótica) com a finalidade de desenvolver uma metodologia rigorosa na avaliação da estabilidade de emulsões de petróleo.

- Estudar sistemas em processo contínuo através do balanço de massa para avaliar o comportamento dos mecanismos de sedimentação e coalescência entre as gotas.
- Realizar uma modelagem matemática, com base em Balanço Populacional ou Monte Carlo, considerando os efeitos da adsorção dos tensoativos, interação entre asfaltenos/resinas, a floculação ou aglomeração das gotas, resistência estérica e o efeito de Gibbs-Marangoni para uma formulação matemática analítica e rigorosa baseada em leis de sedimentação, a exemplo da Lei de Stokes modificada por Hadamard - Rybczynski e Richardson – Zaki com o objetivo de avaliar os aspectos fenomenológicos envolvidos na separação gravitacional.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEYNAIKE, A.; SEDERMAN, A. J.; KHAN, Y.; JOHNS, M. L.; DAVIDSON, J. F.; MACKLEY, M. R. The Experimental Measurement and Modelling of Sedimentation and Creaming for Glycerol/Biodiesel Droplet Dispersions, *Chemical Engineering Science*, 79, p.125-137, 2012.

AGUILERA, B. M.; DELGADO, J. G.; CÁRDENAS, A. L. Water-in-Oil Emulsion by Asphaltenes Obtained from Venezuelan Crude Oils, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31, p. 359-363, 2010.

ALVARADO, V.; WANG, X.; MORADI, M. Stability Proxies for Water-in-Oil Emulsion and Implications in Aqueous-based Enhanced Oil Recovery, *Energies*, 4, p. 1058-1086, 2011.

ALVAREZ, G.; POTEAU, S.; ARGILLIER, J. F.; LANGEVIN, D.; SALAGER, J. L. Heavy Oil-Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution, *Energy & Fuels*, 23, p. 294-299, 2009.

ANLAUF, H. Recent Developments in Centrifuge Technology, *Separation and Purification Technology*, 58, p. 242-246, 2007.

ARDITTY, S.; SCHMITT, V.; KAHN, J. G. ; LEAL-CALDERON, F. Materials Based on Solid-Stabilized Emulsions, *Journal of Dispersion Science and Interface Science*, 275, p.659-664, 2004.

ARIRACHAKARAN, S; OGLESBY, K. D.; Malinovsky, M. S.; SHOHARN, O; BRILL J.P. An Analysis of Oil-Water Flow Phenomena in Horizontal Pipes, *Society of Petroleum Engineer*, 18836, p. 155-170, 1989.

ARNOLD, K. E.; SMITH, H. V. Crude Oil Emulsion. IN: Bradley, **Petroleum Engineering Handbook**, 3rd Ed., Cap. 19, Richardson-Texas-USA, Society of Petroleum Engineer, 1992.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physical-chemical parameters and near-infrared spectroscopy, *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 36, p. 1-17, 2002.

ASSENOV, A.; SLATER, M.J. Measurements of drop size in liquid/liquid systems by sedimentation, *Hydrometallurgy*, 2 (2), p.157-170, 1976.

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

AVEYARD, R.; BINKS, B. P.; CLINT. J. H. Emulsion Stabilised Solely by Colloidal Particles, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p. 503-546, 2003.

BALMELLI, M., STEINER, L., AND HARTLAND, S. Behaviour of turbulent dispersions in a stirred single-stage cell, *Chemical Engineering Science*, 55, p.1653–1660, 2000.

BARNEA, E. **Israel Institute of Technology**: Haifa, Israel. Ph.D. diss., 1972.

BARNEA, E.; MIZARAH, J. Separation mechanism of liquid-liquid dispersions in deep-layer gravity settler: Part III – Hindered settling and drop-to-drop coalescence in the dispersion band, *Transactions Institution Chemical Engineers*, 53: 75–82, 1975.

BHARDWAJ, A. AND HARTLAND, S. Kinetics of coalescence of water droplets in water-in-crude oil emulsions, *Journal Dispersion Science Technology*, 15 (2), p.133–146, 1994.

BORGES, G.R. **Desenvolvimento de metodologia para avaliação em tempo real de distribuição de tamanho de gota e teor de água de emulsões de petróleo sob pressão**, Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2011.

BOUYER, E.; MEKHLLOUFI, G.; ROSILIO, V.; GROSSIORD, J.; L.; AGNELY, F. Proteins, polysaccharides, and their complexes used as stabilizers for emulsions: Alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field?, *International Journal of Pharmaceutics*, 436, p. 359-378, 2012.

CAMBIELLA, A.; BENITO, J. M.; PAZOS, C.; COCA, J.; RATOI, M.; SPIKES, H. A. The Effect of Emulsifier Concentration on the Lubricating Properties of Oil-in-Water Emulsions, *Tribology Letters*, 22 (1), p. 53-65, 2006.

CHEN, G.; TAO, D. An Experimental Study of Stability of Oil-Water Emulsion. *Fuel Processing Technology*, 86, p. 499-508, 2005.

CHEN, J.; VOGEL, R.; HEINRICH, G.; CLAUSSE, D.; DUTSCHK, V. Influence of the Particle Type on the Rheological behavior of Pickering Emulsion, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 382, p. 238-245, 2011.

COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

CREMASCO, M. A. **Operações Unitárias em Sistemas Particulados e Fluidomecânicos**, São Paulo, Editora Blucher, Cap. 8, 2012.

CUNHA R. E. P. **Modelagem Matemática da Separação Gravitacional de Emulsões de Petróleo**. Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2007.

CZARNECKI, J. Stabilization of Water in Crude Oil Emulsions. Part 2, *Energy & Fuels*, 23, p. 1253-1257, 2009.

DAAOU, M.; BENDEDOUCH, D. Water pH and Surfactant Addition Effects on the Stability of an Algerian Crude Oil Emulsion, *Journal of Saudi Chemical Society*, 16, p. 333-337, 2012.

DALINGAROS, W. **Über die Trennung von flüssig/flüssigen Tropfendispersionen.** Swiss Federal Institute of Technology: Zurich diss. techn. wiss., ETH, 7745, 1985.

DICKINSON, E. Food Emulsions and Foams: Stabilization by Particles, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, p.40-49, 2010.

EOW, J. S.; GHADIRI, M.; SHARIF, A. O.; WILLIAMS, T. J. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplets in Oil: a Review of the Current Understanding, *Chemical Engineering Journal*, 84, p. 173-192, 2001.

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.

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.

FREITAS, L. S.; MÜHLEN, C. V.; BORTOLUZZI, J. H.; ZINI, C. A.; FORTUNY, M.; DARIVA, C.; COUTINHO, R.C. C.; SANTOS, A. F.; CARAMÃO, E. B. Analysis of Organic Compounds of Water-in-Crude Oil Emulsions Separated by Microwave Heating using Comprehensive Two-Dimensional Gas Chromatography and Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 1216, p. 2860-2865, 2009.

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

FRISING, T.; NOÏK, C.; DALMAZZONE, C.; PEYSSON, Y.; PALERMO, T. Contribution of the Sedimentation and Coalescence Mechanisms to the Separation of Concentrated Water-in-Oil Emulsions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, p. 827-834, 2008.

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

GEORGIEVA, D.; SCHMITT, V.; LEAL-CALDERON, F.; LANGEVIN, D. On the Possible Role of Surface Elasticity in Emulsion Stability, *Langmuir*, 25 (10), p. 5565-5573, 2009.

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

GODFREY, J.C.;; CHANG-KAKOTI, D.K., SLATER, M.J., AND THARMALINGAM, S. **The interpretation of batch separation tests for**

liquid/liquid mixer-settler design, Proceedings of the International Solvent Extraction Conference 1, p.406–412, 1979.

GRIMES, B. A. Population balance model for bath gravity separation of crude oil an water emulsions. Part I: Model formulation, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33, p. 1029: 1042, 2012.

HADAMMARD, J. S. C. Mouvement Permanent Lent D'Une Sphère Liquide et Visqueuse Dans un Liquide Visqueux, *Hebdomadaires Séances Academie Sciences*, 152, p. 1735-1738, 1911.

HAVRE, T. E.; SJÖBLOM, J. Emulsion Stabilization by means of Combined Surfactant Multilayer (D-phase) and Asphaltene Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 228, p. 131-142, 2003.

HEMMINGSEN, P. V.; SILSET, A.; HANNISDAL, A.; SJÖBLOM, J. Emulsion of Heavy Crude Oils. I: Influence of Viscosity, Temperature, and Dilution, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 26, p. 615-627, 2005.

HENSCHKE, M., SCHLIPER, L.H., AND PFENNIG, A. Determination of a coalescence parameter from batch-settling experiments, *Chemical Engineering Journal*, 85, p.369–378, 2002.

HOSHYARGAR, V. AND ASHRAFIZADEH, S. N. Optimization of Flow Parameters of Heavy Crude Oil-in-Water Emulsions through Pipelines, *Industrial & Engineering Chemical Research*, 52 (4), p. 1600-1611, 2013.

HUNTER, R. J. **Foundations of Colloid Science**, Cap. 3, p.137, Oxford Science Publications, 1986.

ISRAELACHVILI, J. The Science and Applications of Emulsions- an Overview, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 91, p. 1-8, 1994.

JEELANI, S.A.K. AND HARTLAND, S. Dynamic response of gravity settlers to changes in dispersion throughput, *AIChE Journal*, 34 (2), p.335–340, 1988.

JEELANI, S.A.K. AND HARTLAND, S. Prediction of dispersion height in liquid/liquid gravity settlers from batch settling data. *Chemical Engineering Research and Design*, 64, p.450–460, 1986a.

JEELANI, S.A.K. AND HARTLAND, S. **Scale-up of industrial gravity settlers from batch settling data**, Proceedings of the International Solved Extraction Conference ISEC'86, Munich; 3, p.453–460, 1986b.

JEELANI, S.A.K. AND HARTLAND, S. The continuous separation of liquid/liquid dispersions, *Chemical Engineering Science*, 48 (2): 239–254, 1993.

JEELANI, S.A.K., PANDIT, A., AND HARTLAND, S. Factors affecting the decay of batch liquid-liquid dispersions, *Canadian Journal Chemical Engineering*, 68, p.924–931, 1990.

JEELANI, S.A.K.; BENOIST, G.; JOSHI, K.S.; GUNDE, R.; KELLENBERGER, D.; WINDHAB, E.J. Creaming and aggregation of particles in suspensions, *Colloids Surface A*, 263, p.379–389, (2005a).

JEELANI, S.A.K.; HOSIG, R.; WINDHAB, E.J. Kinetics of low Reynolds number creaming and coalescence in droplets dispersions, *AIChE Journal*, 51 (1), p.149–161, 2005b.

JURADO, E.; BRAVO, V.; CAMACHO, F.; VICARIA, J. M.; FERNÁNDEZ-ARTEAGA, A. Estimation of the Distribution of Droplet Size, Interfacial Area and Volume in Emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 295, p. 91-98, 2007.

KANG, W.; XU, B.; WANG, Y.; LI, Y.; SHAN, X.; AN, F.; LIU, J. Stability Mechanism of W/O Crude Oil Emulsion Stabilized by Polymer and Surfactant, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 384, p. 555-560, 2011.

KELEŞOĞLU, S.; PETTERSEN, B. H.; SJÖBLOM, J. Flow Properties of Water-in-North Sea Heavy Crude Oil Emulsions, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 100, p. 14-23, 2012.

KHAN, B. A.; AKHTAR, N.; KHAN, M. S.; WASEEM, K.; MAHMOOD, T.; RASUL, A.; IQBAL, M; KHAN, H. Basics of Pharmaceutical Emulsions: A Review, *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 5 (25), p. 2715-2725, 2011.

KHATRI, N. L.; ANDRADE, J.; BAYDAK, E. N.; YARRANTON, H. W. Emulsion Layer Growth in Continuous Oil-Water Separation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 384, p. 630-642, 2011.

KILPATRICK, P. K. Water-in-Crude Oil Emulsion Stabilization: Review and Unanswered Questions, *Energy & Fuels*, 26, p. 4017- 4026, 2012.

KOKAL, S. Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, SPE Annual Technical Conference and exhibition, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 Setembro – 2 Outubro 2002.

KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J.; ØYE, G.; SIMON, S.; GRIMES, B. A.; PASO, K. Heavy Crude Oils-Particle Stabilized Emulsions, *Colloid and Interface Science*, 169, p. 106-127, 2011.

KREBS, T.; C. G. P. H.; BOOM, R. M. Separation Kinetics an Oil-in-Water under Enhanced Gravity, *Chemical Engineering Science*, 71, p. 118-125, 2012.

KUMAR, A. Droplet behaviour in liquid/liquid extraction. Swiss Federal Institute of Technology: Zurich. Ph.D.diss. ETH, 7332, 1983.

KYUCHOUKOV, G.; KOUNEV, R. On the Coalescence Effects in Batch Mixer-Settler, *Chemical Engineering Journal*, 69, p. 63-67, 1998.

LANGEVIN, D.; POTEAU, S.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J. F. Crude Oil Emulsion Properties and their Application to Heavy Oil Transportation, *Oil & Gas Science and Tecnology*, 59 (5), p. 511-521, 2004.

LAREDJ-BOUREZG, F.; CHEVALIER, Y.; BOYRON, O.; BOLZINGER, MARIE-ALEZANDRINE. Emulsions Stabilized with Organic Solid Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Engineering Aspects*, 413, p. 252-259, 2012.

LOBO, L., IVANOV, I., AND WASAN, D. Dispersion coalescence: Kinetic stability of creamed dispersions, *AIChE Journal*, 39 (2), p.322–334, 1993.

MASON, S.L., MAY, K., AND HARTLAND, S. Drop size and concentration profile determination in petroleum emulsion separation, *Colloids Surface A*, 96, p.85–92, 1995.

MASSARANI, G. **Fluidodinâmica em Sistemas Particulados**, Rio de Janeiro, Editora UFRJ, Cap. 2, 1997.

MCLEAN, J. D. and KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.189, p. 242-253, 1997.

MCLEAN, J. D.; KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Aggregation in Model Heptane–Toluene Mixtures on Stability of Water-in-Oil Emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 196, p. 12, 1997.

MEON, W., ROMMEL, W., AND BLASS, E. Plate separator for dispersed liquid-liquid systems: Hydrodynamic coalescence model. *Chemical Engineering Science*, 48 (1), p.159–168, 1993.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; SPEIGHT, J. G. **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing**, Cap. 5, p. 197-246, 2006.

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.

MUKHERJEE, H.; BRILL, J.B.; and BEGGES, H.D. Experimental Study of Oil-Water Flow in Inclined Pipes, *Journal of Energy Resources Technology*, p.56-66, 1981.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**, Second Edition. Copyright _ 1999 John Wiley & Sons, Inc. ISBNs: 0-471-33060-4 (Hardback); 0-471-23499-0 Electronic).

NADIV, C. AND SEMIAT, R. (1995) Batch settling of liquid-liquid dispersions, *Industrial Engineering Chemical Research*, 34, p.2427–2435, 1995.

NOÏK, C.; JIAQING, C.; DALMAZZONE, C. Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A State-of-the-Art Review. *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 103808, Beijing, China 5-7 December, 2006.

NOÏK, C.; PALERMO, T.; DALMAZZONE, C. Modeling of liquid/liquid phase separation: Application to petroleum emulsions, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 34, p.1029-1042, 2013.

OLIVEIRA, C. B. Z. **Reologia de Petr6leos e suas Emuls6es do Tipo A/O**, Disserta7ao de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2010.

ORCIUCH, W.; MAKOWSKI, L.; MOSKAL, A.; GRADON', L. Evolution of the droplet size during a two-phase flow through a porous media: Population balance studies, *Chemical Engineering Science*, 68, p. 227-235, 2012.

PANOUSSOPOULOS, K., HARTLAND, S., GRAMME, P.E., AND SONTVEDT, T. Drop size and hold-up profiles in the separation of crude oil-water dispersions, Paper presented at International Symposium on Liquid-Liquid Two-Phase Flow and Transport Phenomena, Antalya, Turkey, 3-7 November, 1997.

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

POTEAU, S.; ARGILLIER, J. F. Influence of pH on Stability and Dynamic Properties of Asphaltenes and Other Amphiphilic Molecules at the Oil-Water Interface. *Energy & Fuels*, 19 (4), p. 5, 2005.

RAMALHO, J. B. V. S. *Ensaio para avalia7ao dos principais parâmetros necessários ao dimensionamento de separadores gravitacionais trifásicos*. Boletim Técnico PETROBRÁS S. A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 43 (1): p. 28-33, 2000.

RAMALHO, J. B. V. S.; OLIVEIRA, M. C. K. *Efeitodo Envelhecimento sobre Viscosidade e Estabilidade de Emuls6es de Petr6leo do Tipo gua-leo*. Boletim Técnico PETROBRÁS S. A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 43 (2): p.100-103, 2000.

RICHARDSON, J. F and ZAKI, W, N, Sedimentation and Fluidisation. Part 1., *Transactions Institution Chemical Engineering*, 32, p. 35-53, 1954.

RONDÓN, M.; BOURIAT, P.; LACHAISE, J; SALAGER, J. L. Breaking of Water-in-Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action, *Energy & Fuels*, 20, p. 1600-1604, 2006.

RYBCZYNSKI, W. Ueber die Fortschreitende Bewegung Einer Fluessigen Kugel in Einem Zachen Medium, *Bulletin Academie Science Cracovie, A.*, p. 40-46, 1911.

RYON, A. D.; DALEY, F. L.; LOWRIE, R. S. **Design and scale-up of mixer-settlers for the Dapex solvent extraction process**. Report No. ORNL-2951. Oak Ridge National Laboratory: Oak Ridge, Tenne, 1960.

SALAGER, J. L. *Formulaci6n, Composici6n y Fabricaci6n de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado Del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medic6n*. In: Cuaderno FIRP S747- B, Merida, Venezuela, 1999.

SCHRAMM, L. L. (Ed.). **Emulsion: Fundamentals and Applications in the Petroleum industry**. Washington: American Chemical Society, 1992.

SCHRAMM, L. L. **Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications**. Weinheim: Wiley VCH, 2005.

SILSET, A.; HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. Emulsions of Heavy Crude Oils. II. Viscous Responses and their Influence on Emulsion Stability Measurements, *Journal of Dispersion Science and Tecnology*, 31, p. 1432-1445, 2010.

SILVA, E. B. **Quebra de Emulsões de Petróleo Via Micro-Ondas: Estudo da Partição de Espécies Ácidas**, Dissertação de Mestrado, PEP/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2010.

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLEM, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p. 399-473, 2003.

SPEIGHT, J. G. **The Chemistry and Technology of Petroleum**. 4th. Ed. New-York: Marcel Dekker; 2007.

SPETH, H., PFENNIG, A., CHATTERJEE, M., AND FRANKEN, H. Coalescence of secondary dispersions in fiber beds, *Separation and Purification Technology*, 29, p.113–119, 2002.

STOKES, G. G. On the effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums, *Philosophical Magazine*, 1, p. 337-339, 1851.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P. K. The Effects of Inorganic Solid Particles on Water and Crude Oil Emulsion Stability, *Industrial Engineering Chemical Research*, 41, p. 3389-3404, 2002.

SULLIVAN, A. P.; ZAKI, N. N.; SJÖBLOM, J.; KILPATRICK, P.K. The Stability of Water-in-Crude and Model Oil Emulsion, *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 85, p. 793-807, 2007.

TADROS, T.F. **Emulsion science and technology: a general introduction**. In: TADROS, T.F. (ed) **Emulsion Science and Technology**, chap. 1, Weinheim, WILEY-VCH, 2009.

TANSEL, B.; SEVIMOGLU, O. Coalescence and Size Distribution Characteristics Oil Droplets Attached on Floccs after Coagulation, *Water, Air and Soil Pollution*, 169, p. 293-302, 2006.

THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Processamento Primário de Fluidos, em: THOMAS J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 1ª ed., Rio de Janeiro-RJ, Editora Interciência, 2001.

TSOURIS, C. AND TAVLARIDES, L.L. Breakage and coalescence models for drops in turbulent dispersions, *AIChE Journal*, 40 (3), p.395–406, 1994.

WIDJAJA, H. **Über das Koaleszenzverhalten von Tropfen in konzentrierten Dispersionsschichten.** Swiss Federal Institute of Technology, Zurich diss. techn. wiss., ETH, 5954, 1977.

XU, B.; KANG, W.; WANG, X.; MENG, L. Influence of Water Content and Temperature on Stability of W/O Crude Oil Emulsion, *Petroleum Science and Technology*, 31, p. 1099-1108, 2013.

YU, G.Z.; MAO, Z. S. Sedimentation and coalescence profiles in liquid-liquid batch settling experiments, *Chemical Engineering Technology*, 27 (4), p.407–413, 2004.

YU, W.; H. XIE. A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications, *Journal of Nanomaterials*, Article ID 435873, 2012.