



Emulsões e Tratamento Eletrostático no Processamento Primário de Petróleo

Danielle Gierling Castro

Monografia em Engenharia Química

Orientador

Prof. Márcio Nele de Souza, D. Sc

Maio, 2011

Emulsões e Tratamento Eletrostático no Processamento Primário de Petróleo

Danielle Gierling Castro

Monografia em Engenharia Química submetida ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenharia Química.

Aprovado por:

Andréa Medeiros Salgado, D.Sc

Elizabeth Ferreira da Fonseca, D.Sc

Robson Pereira Alves

Orientado por:

Márcio Nele de Souza, D.Sc

Rio de Janeiro, RJ – Brasil
Maio de 2011

Castro, Danielle Gierling.

Emulsões e Tratamento Eletrostático no Processamento Primário do Petróleo/
Danielle Gierling Castro. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2011.
xii, 100 p.; il.

(Monografia) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2011.

Orientador: Márcio Nele de Souza

1. Emulsões água em óleo. 2. Tratamento Eletrostático. 3. Processamento Primário de Petróleo. 4. Monografia (Graduação – UFRJ/EQ). 5. Márcio Nele de Souza. I. Emulsões e Tratamento Eletrostático no Processamento Primário do Petróleo.

*A Deus, pela sua infinita misericórdia por todos os seus cuidados e milagres.
A minha família que me ajudou e incentivou.*

Ainda que eu ande por um vale escuro como a morte, não terei medo de nada. Pois tu, ó Senhor Deus, estás comigo; tu me proteges e me diriges. (Salmos 23:4)

AGRADECIMENTOS

Ao Carlos Alberto dos Santos Castro por sua companhia e apoio;

Ao Josué, meu marido, pelo amor, paciência e compreensão;

Aos docentes da Escola de Química, pelos conhecimentos transmitidos;

Aos verdadeiros amigos, em especial: Cristina, Jaira, Odete, Patrícia e Izabel, pelo companheirismo e atenção;

Ao Professor Márcio, pela paciência prestada a essa monografia;

A Liane Cristinne Costa pelos ensaios realizados;

A PETROBRÁS S/A que mudou totalmente minha vida, especialmente as plataformas: P-25, P-52 e P-56.

Resumo da Monografia apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção de grau em Engenharia Química.

Emulsões e Tratamento Eletrostático no Processamento Primário de Petróleo

Danielle Gierling Castro

Maio, 2011

Orientador: Prof. Márcio Nele de Souza, D. Sc

Os processos produtivos de petróleo normalmente são acompanhados da co-produção de água. Durante o escoamento da produção, esses fluidos são submetidos à intensa agitação que promove a dispersão de uma fase em outra formando emulsões de água em óleo. A desidratação do petróleo no processamento primário faz-se necessária devido a uma grande variedade de problemas operacionais, entre eles: incrustações, corrosão, formação de hidratos e perda de especificação não só do petróleo exportado como também de algumas frações refinadas.

A utilização do campo elétrico é um método largamente utilizado nas unidades de produção para desestabilização das emulsões através do tratador eletrostático que é o responsável pela especificação do petróleo quanto aos teores de água e sal.

Os mecanismos de formação e estabilização de emulsões e as principais tecnologias de desidratação eletrostáticas foram revisadas nesta monografia. O efeito da diluição de petróleo com solventes (ciclohexano, n-heptano e xileno) na avaliação da tratabilidade das emulsões de água em óleo submetidas ao tratador eletrostático de bancada foi avaliado.

Abstract of a Final Project presented to Escola de Química/UFRJ as partial fulfillment of the requirements for the degree on Chemical Engineering.

Emulsions and Treatment in electrostatic Primary Processing Oil

Danielle Gierling Castro

May, 2011

Advisor: Márcio Nele de Souza, D. Sc

Oil production processes are usually followed by the co-production of water. During the production flow, these fluids are subjected to intense agitation which promotes the dispersion of one phase into another forming water-in-crude oil emulsions. The separation of water-in-crude oil production is necessary due to a variety of operational problems, including: scale, corrosion, formation of hydrates and loss of specification not only in the oil exported but also in some refined fractions.

The use of the electric field is a method widely used in production for the destabilization of emulsions through electrostatic treater that is responsible for the specification of oil, as the contents of water and salt.

The mechanisms of formation and stabilization of emulsions and key technologies of electrostatic dehydration were reviewed in this work. The effect of dilution with petroleum solvents (cyclohexane, n-heptane and xylene) in assessing the treatability of water in crude oil emulsions subjected to the bench electrostatic destabilizer was assessed.

ÍNDICE

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | INTRODUÇÃO | 1 |
| 2 | REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 2 |
| 2.1 | A Origem e Formação do Petróleo..... | 2 |
| 2.2 | Conceitos das Formas da Água Associada ao Petróleo..... | 4 |
| 2.2.1 | Água Livre..... | 5 |
| 2.2.2 | Água Emulsionada..... | 5 |
| 2.2.3 | Água Solúvel..... | 5 |
| 2.3 | Razões do Tratamento de Óleo | 7 |
| 2.4 | Teoria das Emulsões..... | 8 |
| 2.4.1 | Definição e Classificação de Emulsões..... | 8 |
| 2.4.2 | Surfactantes..... | 9 |
| 2.4.3 | Frações Constituintes do Petróleo..... | 11 |
| 2.5 | Estabilidade das Emulsões..... | 13 |
| 2.5.1 | O Tamanho das Gotículas de Água | 13 |
| 2.5.2 | O Tipo e a Quantidade de Agente Emulsionante | 14 |
| 2.5.3 | A Quantidade da Fase Dispersa | 14 |
| 2.5.4 | A Viscosidade do Óleo Cru..... | 15 |
| 2.5.5 | A Presença de Sólidos..... | 15 |
| 2.5.6 | A Idade da Emulsão | 16 |
| 2.6 | Mecanismos de Estabilização de Emulsões de Petróleo do Tipo Água-em- óleo | 16 |
| 2.6.1 | Emulsificantes Naturais do Petróleo..... | 16 |
| 2.6.2 | Repulsão Eletrostática..... | 18 |
| 2.6.3 | Impedimento Estérico | 18 |
| 2.6.4 | Efeitos Marangoni Gibbs | 19 |
| 2.6.5 | Filme Interfacial | 20 |
| 2.7 | Mecanismos de Destabilização de Emulsões de Petróleo do Tipo Água- em-óleo..... | 21 |
| 2.7.1 | Floculação..... | 22 |
| 2.7.2 | Coalescência | 22 |
| 2.7.3 | Sedimentação | 23 |
| 2.8 | Métodos de Destabilização de Emulsões de Petróleo do Tipo Água-em- óleo | 24 |
| 2.8.1 | Adição de Desemulsificante | 24 |
| 2.8.2 | Segregação Gravitacional | 25 |
| 2.8.3 | Aquecimento | 26 |
| 2.8.4 | Aumento do Teor de Água..... | 26 |
| 2.8.5 | Campo Elétrico | 27 |
| 2.8.6 | Campo Centrífugo | 29 |
| 2.9 | Tratamento Elétrico de Petróleo | 30 |
| 2.9.1 | Descrição do Processo Eletrostático..... | 31 |
| 2.10 | Tratador Eletrostático na Planta de Processo | 33 |
| 2.10.1 | Separação Primária de Óleo Típica em Plataforma de Produção ... | 33 |
| 2.10.2 | Operação Normal de um Tratador Eletrostático | 35 |
| 2.11 | Tecnologias de Tratadores Eletrostáticos | 38 |
| 2.11.1 | Tratadores Eletrostáticos Convencionais..... | 38 |
| 2.11.1.1 | Tratadores Convencionais de Baixa Velocidade..... | 38 |
| 2.11.1.2 | Tratadores Convencionais de Alta Velocidade..... | 39 |

| | | |
|--------|--|----|
| 2.11.2 | Tratadores Eletrostático Dual Polarity | 42 |
| 2.11.3 | Tratadores Eletrostático Dual Frequency | 45 |
| 2.12 | Coalescedores Eletrostáticos..... | 46 |
| 2.12.1 | Compact Electrostatic Coalescer - CEC..... | 46 |
| 2.12.2 | Vessel Internal Electrostatic Coalescer – VIEC | 48 |
| 2.12.3 | Low Water Content Coalescer – LOWACC..... | 50 |
| 3 | MATERIAL E MÉTODO | 52 |
| 3.1 | Determinação das Medidas de Viscosidade | 52 |
| 3.2 | Determinação das Medidas de Densidade..... | 53 |
| 3.3 | Determinação do Teor Médio de Asfaltenos | 53 |
| 3.4 | Preparo das Emulsões | 53 |
| 3.5 | Medidas de Condutividade | 54 |
| 3.6 | Desestabilização Eletrostática | 54 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÕES | 56 |
| 4.1 | Teor Médio de Asfaltenos | 56 |
| 4.2 | Viscosidades | 57 |
| 4.3 | Densidades..... | 59 |
| 4.4 | Condutividades | 59 |
| 4.5 | Eletrocoalescência..... | 61 |
| 4.5.1 | Óleo A | 61 |
| 4.5.2 | Óleo B | 64 |
| 4.5.3 | Óleo C | 67 |
| 4.5.4 | Óleo D | 69 |
| 4.5.5 | Óleo E | 71 |
| 4.5.6 | Óleo F..... | 73 |
| 4.6 | Determinação da Energia para Desidratação..... | 75 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 76 |
| 6 | REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 79 |
| | ANEXO A – Estrutura-Arquipelago, proposta para agregados de asfaltenos | 87 |
| | ANEXO B – Estudo comparativo da distribuição do tamanho de gotas em .. | 88 |
| | ANEXO C – Efeito do envelhecimento sobre a estabilidade da emulsão (RAMALHO, 2000). | 89 |
| | ANEXO D – Representação do modelo proposto por McLean e Kilpatrick (1997) para o mecanismo de formação e de estabilização das emulsões de petróleo. | 90 |
| | ANEXO E – Estabilidade de uma emulsão do tipo água-em-óleo em n-decano em função da razão entre asfaltenos e D-phase. | 91 |
| | ANEXO F – Gráfico Densidade vs Temperatura para óleos, água e salmoura. | 92 |

ÍNDICE DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 2-1:Diferentes tipos de emulsões. Adaptado de SALAGER (1999)..... | 9 |
| Figura 2-2:Esquema de separação das frações de petróleo SARA. Adaptado de HANNISDAL <i>et al.</i> (2005)..... | 11 |
| Figura 2-3:Estruturas moleculares típicas de asfaltenos (Adaptado de LANGEVIN <i>et al.</i> , 2004)..... | 12 |
| Figura 2-4: Representação da repulsão eletrostática entre duas gotas de água. Adaptado de FRANCO <i>et al.</i> ,1988. | 18 |
| Figura 2-5: Impedimento estérico entre duas gotas de água. Adaptado de KOKAL, 2002. | 19 |
| Figura 2-6: Mecanismos de desestabilização de emulsões proposto por KOKAL, 2005. | 21 |
| Figura 2-7:Formação de dipolo induzido. | 27 |
| Figura 2-8: Atração elétrica entre as gotas de água. | 27 |
| Figura 2-9: Combinações de tecnologias para tratamento de emulsões. Adaptado de (EOW, J.S., GHADIRI, M., 2002)..... | 29 |
| Figura 2-10: Influência dos aspectos de emulsão A/O em função de aplicação de um campo elétrico. Adaptado de ASKE <i>et al.</i> , 2002..... | 31 |
| Figura 2-11: Esquemas de forças que atuam na gota de água dentro do tratador eletrostático. Adaptado de SALLES, 2005..... | 32 |
| Figura 2-12: Foto do tratador eletrostático de uma plataforma na Bacia de Campos. | 34 |
| Figura 2-13: Foto dos pontos de amostragem do tratador eletrostático Dual Polarity da Bacia de Campos..... | 37 |
| Figura 2-14: Esquema do Tratador eletrostático Q&A/NPRA (COLLINS, 2004).39 | |
| Figura 2-15:Configuração de um tratador eletrostático de alta velocidade e dos eletrodos (COLLINS, 2004)..... | 40 |
| Figura 2-16: Fluxograma de processo típico de uma unidade de processamento offshore. | 41 |
| Figura 2-17: Esquema elétrico da aplicação de campo elétrico para a tecnologia Dual Polarity. (SALLES, 2005). | 42 |
| Figura 2-18: Foto dos quatros segmentos distribuidores de um tratador Dual Polarity da Bacia de Campos..... | 43 |
| Figura 2-19: Foto do conjunto de eletrodos de um tratador eletrostático da Bacia de Campos. | 44 |
| Figura 2-20: Placas de eletrodos danificadas por arco elétrico numa plataforma na Bacia de Campos..... | 44 |
| Figura 2-21: Foto da Interligação entre os eletrodos e as placas de um tratador eletrostático Dual Polarity da bacia de campos. | 45 |
| Figura 2-22: Esquema de instalação de uma unidade do CEC. | 47 |
| Figura 2-23: Foto do CEC modelo 130 pronto para expedição ao FPSO Chevron no Mar do Norte. | 48 |
| Figura 2-24: Detalhes da instalação VIEC no FPSO Munin no Mar da China Meridional. | 49 |
| Figura 2-25: Localização do VIEC no interior de um separador. | 49 |
| Figura 2-26: Instalação típica do VIEC e do LOWACC no separador..... | 50 |
| Figura 2-27: Coalescedores eletrostático VIEC e LOWACC utilizados no laboratório da Vecto..... | 51 |

| | |
|--|-----------|
| Figura 2-28:Elemento coalescedor do LOWACC. | 51 |
| Figura 3-1: Esquema do desestabilizador eletrostático de emulsões EST-100. | 54 |
| Figura 3-2: Frascos das amostras e eletrodos do desestabilizador eletrostático de emulsões EST-100 NATCO. | 55 |
| Figura 3-3: Curva ideal de uma emulsão tratável gerada pelo EST-100. Adaptado Manual de Operação do EST-100. | 56 |
| Figura 4-1: Gráfico do teor médio de asfalteno dos óleos crus. | 57 |
| Figura 4-2: Gráfico das condutividades dos óleos crus e diluídos. | 60 |
| Figura 4-3: Curva do óleo A cru em corrente alternada. | 62 |
| Figura 4-4: Curva do óleo A cru em corrente contínua. | 62 |
| Figura 4-5: Curva do óleo A em solvente ciclohexano. | 63 |
| Figura 4-6: Curva do óleo A em solvente n-heptano. | 63 |
| Figura 4-7: Curva do óleo A em solvente xileno. | 64 |
| Figura 4-8: Curva do óleo B cru em corrente alternada e contínua. | 65 |
| Figura 4-9: Curva do óleo B em solvente ciclohexano. | 65 |
| Figura 4-10: Curva do óleo B em solvente n-heptano. | 66 |
| Figura 4-11: Curva do óleo B em solvente xileno. | 66 |
| Figura 4-12: Curva do óleo C cru em corrente alternada e contínua. | 67 |
| Figura 4-13: Curva do óleo C em solvente ciclohexano. | 68 |
| Figura 4-14: Curva do óleo C em solvente n-heptano. | 68 |
| Figura 4-15: Curva do óleo C em solvente xileno. | 69 |
| Figura 4-16: Curva do óleo D cru em corrente alternada. | 70 |
| Figura 4-17: Curva do óleo D cru em corrente contínua. | 70 |
| Figura 4-18: Curva do óleo E em solvente ciclohexano. | 71 |
| Figura 4-19: Curva do óleo E em solvente n-heptano. | 72 |
| Figura 4-20: Curva do óleo E em solvente xileno. | 72 |
| Figura 4-21: Curva do óleo F em solvente ciclohexano. | 73 |
| Figura 4-22: Curva do óleo F em solvente n-heptano. | 74 |
| Figura 4-23: Curva do óleo F em solvente xileno. | 74 |
| Figura 4-24: Gráfico da energia necessária para desidratação dos óleos diluídos. | 75 |

ÍNDICE DE TABELAS

| | |
|--|-----------|
| Tabela 2-1: Composição Típica elementar do petróleo. Adaptado de SPEIGHT (2005). | 3 |
| Tabela 2-2: Sistemas Típicos de uma Plataforma de Produção | 35 |
| Tabela 2-3: Condições de operação de um tratador eletrostático da Bacia de Campos | 37 |
| Tabela 3-1: Petróleos usados na avaliação do uso de solventes – amostras de referência. | 52 |
| Tabela 4-1: Viscosidades dos óleos crus e diluídos a 60°C | 57 |
| Tabela 4-2: Densidades dos óleos crus e diluídos a temperatura ambiente. | 59 |
| Tabela 4-3: Tempo de eletrocoalescência (min.) | 61 |

1 INTRODUÇÃO

O objetivo do Processamento Primário de Petróleo é de separar: gás, óleo, água e tratar essas correntes, de maneira a especificá-las aos padrões de envio aos terminais e refinarias (óleo e água) e de descarte (água oleosa).

Na vida de um poço de petróleo, chega sempre o momento em que uma quantidade grande de água começa a ser produzida junto com o óleo, seja pelas próprias condições do reservatório, ou como uma consequência da injeção de água no processo de recuperação secundário do poço.

A separação da água na produção de petróleo faz-se necessária, pois, além de não apresentar valor econômico, a água apresenta sais em sua composição, tais como cloretos, sulfatos e carbonatos de sódio, cálcio, bário e magnésio, dentre outras espécies químicas, que podem provocar a corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de produção, transporte e refino (PERRONE, 1965).

O tratamento das emulsões água-em-óleo na indústria do petróleo é um dos problemas do processamento encontrados em Sistemas de Produção, onde a emulsão é gerada durante o processo de produção do petróleo. O fluido produzido no reservatório é um produto bruto sendo composto por uma mistura complexa de hidrocarbonetos, constituídas por cadeias com números de carbono bastante elevado, além de água livre e emulsionada, areia e outras impurezas sólidas em suspensão.

No reservatório sob altas pressões a maioria destes hidrocarbonetos está na forma líquida. Entretanto, conforme tal fluido vai sendo produzido e escoado até a plataforma, sua pressão vai declinando e vários hidrocarbonetos passam da forma líquida para a gasosa (pressão de saturação). Tão logo o fluido atinja a plataforma, à pressão média de 9 Kgf/cm², passa por um sistema de separação óleo/gás/água explorando as diferenças de densidades entre os mesmos (THOMAS, 2004).

As emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo apresentam viscosidade muito superior à do petróleo desidratado. Com isso, a alta viscosidade dessas emulsões afeta a elevação e o escoamento do petróleo, em função do aumento das perdas de carga, podendo levar à perda de produção e à perda de eficiência do sistema de bombeio e transferência.

Os tratadores eletrostáticos são os equipamentos responsáveis por especificar o petróleo quanto aos teores de água e sal, utilizados tanto no processamento primário quanto no refino de petróleo.

No petróleo tratado, o teor de água deve ser menor ou igual a 1,0% v/v, e o teor de sais deve ser menor ou igual a 570 mg/L de NaCl conforme padrão acordado entre a área de Abastecimento e Exploração e Produção (E&P) na Petrobras.

Cabe ressaltar que especificações mais rígidas que estas são desejáveis, pois amplia a aceitação de um petróleo no mercado internacional, alguns novos projetos e projetos do Pré-Sal já estão com a especificação menor ou igual a 0,5 % v/v para teor de água e menor ou igual a 285 mg/L de NaCl para teor de sais.

Nesta monografia avaliou-se o efeito da diluição das emulsões de água em óleo das amostras de petróleo com solventes (ciclohexano, n-heptano e xileno) submetidas ao tratador eletrostático de bancada. A avaliação do efeito da diluição é necessária pois dependendo das características físico-químicas do petróleo analisado precisa-se da adição de solvente para conseguir o tratamento eletrostático em bancada.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O objetivo deste capítulo é apresentar uma breve revisão da literatura sobre os temas abordados nesta monografia. Inicialmente são apresentadas a origem e formação do petróleo e suas características básicas. Em seguida, uma descrição das formas de associação da água ao petróleo e as razões do tratamento do óleo.

2.1 A Origem e Formação do Petróleo

O petróleo, não é uma substância homogênea e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. É uma mistura de ocorrência natural, constituído predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido. O petróleo bruto está comumente acompanhado por quantidades variáveis de substâncias estranhas tais como: água, matéria inorgânica e gases. A remoção destas substâncias estranhas não modifica a condição de mistura do petróleo cru. No entanto, se houver

qualquer processo que altere apreciavelmente a composição do óleo, o produto resultante não poderá mais ser considerado petróleo (THOMAS, 2004)

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo apresentam propriedades bastante distintas entre si, o que se reflete sobre as propriedades do petróleo. Assim, suas propriedades físicas podem variar bastante de acordo com o tipo de hidrocarbonetos predominante no petróleo – parafínicos, naftênicos ou aromáticos.

Podem ocorrer óleos muito fluidos e claros, com grandes proporções de destilados leves, até óleos muito viscosos e escuros com grande proporção de destilados pesados. Suas densidades podem variar bastante, entre 0,75 e 1,00. Seu odor pode apresentar em alguns casos características agradáveis, típica de compostos aromáticos até o aroma fortemente desagradável produzido pelos compostos sulfurados. Vale ressaltar, no entanto, que, em geral, todo petróleo é inflamável à temperatura ambiente. Apesar destas diferenças em suas características físicas, sua composição centesimal varia pouco, o que pode parecer contraditório. Isto é explicado através da composição química do petróleo, pois ele é composto majoritariamente por séries de hidrocarbonetos homólogos (SPEIGHT, 2005).

No entanto, as diferenças entre as propriedades físicas e químicas destes hidrocarbonetos são muito grandes, o que resulta em uma diversidade de características dos petróleos para uma faixa estreita de variação de composição elementar do óleo bruto.

Tabela 2-1: Composição Típica elementar do petróleo. Adaptado de SPEIGHT (2005).

| Elemento | Distribuição Proporcional |
|-----------------|---------------------------|
| Carbono | 83 - 87% |
| Hidrogênio | 10 - 14% |
| Nitrogênio | 0,1 – 2,0% |
| Oxigênio | 0,05 - 1,5% |
| Enxofre | 0,05 – 6,0% |
| Metais (Ni e V) | < 1000 PPM |

A presença de fósseis em rocha geradoras de petróleo e a existência de determinados compostos, com similaridade aos encontrados em animais e plantas, evidenciam que o petróleo é de origem orgânica. Há milhares de anos, grande quantidade de material vegetal e animal foram soterrados sob camadas e, com a ação da

pressão exercida pelas camadas de rocha e do calor, essa matéria orgânica foi decompondo-se e transformando-se em moléculas com estruturas químicas menos complexas, formadas, em sua maioria, por moléculas de hidrogênio e carbono – hidrocarbonetos. Dessa maneira, o petróleo quase sempre é encontrado em regiões cujo subsolo seja constituído por diversas camadas de rocha sobrepostas, nas bacias sedimentares (THOMAS, 2004).

Geralmente, o petróleo depois de formado não se acumula na rocha na qual foi gerado – rocha geradora ou rocha matriz. Sob a ação de pressões do subsolo, o petróleo migra até encontrar uma rocha porosa, que, se cercada por uma rocha impermeável (rocha selante ou rocha capeadora), aprisiona o petróleo em seu interior. Essa rocha, na qual o petróleo se encontra aprisionado e acumulado, é denominada de reservatório, normalmente de origem calcária ou arenítica. O petróleo encontra-se em condições de ser extraído se os poros da rocha reservatório se comunicam entre si, formando, assim a jazida comercial.

Dependendo da pressão e do local em que se encontra o petróleo acumulado, é comum encontrar o gás natural ocupando as partes mais altas do interior do reservatório, e o petróleo (óleo) e a água salgada ocupando as parte mais baixas, em função da diferença de densidade e da imiscibilidade entre as fases.

2.2 Conceitos das Formas da Água Associada ao Petróleo

A quantidade de água produzida junto com o petróleo varia tipicamente de 0,5 a 10% em volume, mas, freqüentemente, alcança valores da ordem de 50%. À medida que o poço chega ao fim da sua vida produtiva, a água produzida pode se aproximar dos 100%. A água associada com o petróleo pode estar presente de três formas: água livre, água emulsionada e água solúvel (THOMAS, 2004).

2.2.1 Água Livre

Uma vez que água e óleo são líquidos imiscíveis e desde que o volume de água seja tal que não haja tempo suficiente para um íntimo contacto com o óleo, uma parte da água estará escoando junto com o óleo, porém em fases diferentes, ou as gotas de água terão um diâmetro tal que torna fácil a coalescência. Nestes casos, a separação entre as fases é facilmente obtida por decantação (OLIVEIRA, R.C.G. e ALVES, R.P., 2007).

2.2.2 Água Emulsionada

Havendo um mistura íntima entre a água e o óleo, devido ao escoamento turbulento ou à ação cisalhante criada em bombas, válvulas, etc., a água será dispersa em gotículas muito pequenas dando origem a uma emulsão água-óleo. O interesse do tratamento eletrostático no processamento primário de petróleo está na remoção da água sob esta forma.

2.2.3 Água Solúvel

Embora sejam considerados líquidos imiscíveis, existe uma pequena solubilidade da água em óleo. Esta solubilidade é função da temperatura, do tipo de hidrocarbonetos e dos compostos com heteroátomos presentes no petróleo. Esta água só se separará do petróleo, por destilação (BRASIL, 2002).

A água obtida junto com o petróleo nos campos de produção é, na realidade, uma solução salina (salmoura) contendo também partículas sólidas dispersas (sedimentos). Esta salmoura, em muitos aspectos semelhantes à água do mar, pode alcançar teor de sais, expresso em NaCl, da ordem de 300.000 ppm (30% em massa) e raramente o teor de sais chega a valores inferiores a 15.000 ppm. São muito comuns valores da ordem entre 20.000 e 130.000 ppm. O teor de sais na água do mar se situa na faixa de 30.000 a 40.000 ppm (COUTINHO, 2005 e SJÖBLOM *et al.*, 2003).

Os sais solúveis em água são: carbonatos, sulfatos e cloretos de sódio, potássio, cálcio e magnésio. Eles são os principais responsáveis por problemas de corrosão (devido aos cloretos) e incrustação (devido aos sulfatos e carbonatos) durante o refino do petróleo. Entretanto, nem todo sal encontrado no óleo cru está necessariamente dissolvido em água. Partículas cristalinas de sais encontradas em petróleos tanto leves quanto pesados só serão removidas da fase oleosa, se uma lavagem adequada for realizada.

As partículas sólidas molháveis pela água são também conhecidas como sedimentos básicos, residuais ou de fundo porque na sua maioria aparecem no fundo do tubo utilizado no teste padrão para determinação de água e sedimentos por centrifugação (BS&W), descrito na equação 1 (THOMAS, 2004).

Estas partículas são constituídas por produtos de erosão, sólidos liberados da rocha durante a fase de produção e/ou partículas resultantes da interação entre a água injetada na fase de produção secundária, o óleo cru e a salmoura. Tipicamente, partículas, entre 20 e 200 μm , de areia, lodo, argila, outros silicatos, gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), BaSO_4 , Fe_2O_3 e FeS podem estar presentes entre os contaminantes.

$$\text{BS \& W} = \frac{\text{Volume de (Água + Sedimentos)}}{\text{Volume de Água + Volume de Óleo + Sedimentos}} \quad (1)$$

O FeS é o sal metálico mais comum encontrado no óleo cru, tanto por ocorrência natural como por corrosão nos campos de produção ou nas facilidades de transporte; ele é um dos principais estabilizadores naturais de emulsão encontrados no óleo cru.

Todas estas partículas têm alta energia superficial, o que as tornam preferencialmente molháveis pela água. Valores da ordem de 0,01 a 1% (ou até maiores) de sedimentos podem ser encontrados, dependendo da fase de produção, da idade do campo de produção e da quantidade de salmoura contida no cru. O óleo cru também pode conter dispersões de partículas de compostos inorgânicos insolúveis tanto em óleo como em água.

2.3 Razões do Tratamento de Óleo

Várias são as razões para a remoção de todos os contaminantes presentes no óleo cru. Além dos problemas operacionais provocados durante o refino, não há interesse em transportá-los com o óleo cru, pois esta carga extra não só sobrecarrega o sistema de bombeamento e oleodutos, como também pode provocar erosão e corrosão destes sistemas.

Nos campos de produção, o óleo sofre o primeiro tratamento, o chamado tratamento primário que é o processo de desidratação através do tratamento eletrostático, onde ocorre uma redução do teor de água e sais, deixando o óleo cru com um teor menor destes contaminantes, porém ainda inadequado às operações de refino.

Os teores de sais dissolvidos encontrados nas águas produzidas são bastantes variáveis, onde desde concentrações baixas de 30.000 mg/l até valores altos de 150.000 mg/L são bastante comuns (COUTINHO, 2005). Considerando que após a desidratação nos campos de produção, o teor de água residual, expresso em BS&W, seja de 1% em volume e, que esta água possua um teor de sais expresso em NaCl de 30.000 mg/l, o petróleo chegará à refinaria com um teor de sais de 300 mg/l de óleo, desde que não haja contaminação com água salgada durante o transporte. Para os óleos nacionais, desde 1984, por decisão de Diretoria da Petrobras, as refinarias não podem receber óleos com teor de sais expresso em NaCl acima de 570 mg/l de óleo, embora valores tão altos quanto este máximo seja problemas para a refinaria.

A inexistência ou a má operação do tratamento eletrostático na refinaria, no processamento de óleo com teores elevados de água, sais e sedimentos causará sérios danos às unidades de processo, onerando o custo de processamento (HUMBERTO e AZEVEDO FILHO, s.d.; CHAMPMAN, 1976).

2.4 Teoria das Emulsões

2.4.1 Definição e Classificação de Emulsões

Emulsões são definidas como uma dispersão termodinamicamente instável de dois líquidos total ou parcialmente imiscíveis, onde um líquido é disperso no outro na forma de gotas. A fase da emulsão que está na forma de gotas é denominada fase descontínua, dispersa ou interna, enquanto a fase contínua é denominada de fase externa.

Quando as fases envolvidas na emulsão são óleo e água, uma forma de classificação das emulsões é dada pela distribuição dessas fases. Assim as emulsões podem ser do tipo: água em óleo, óleo em água e múltiplas, de acordo com a seguinte definição (SCHRAMM, 2005):

- Água em óleo (A/O): São emulsões que apresentam gotas de água dispersa em óleo. Na indústria do petróleo são conhecidas como emulsões normais;
- Óleo em água (O/A): São emulsões que apresentam gotas de óleo dispersas em água. Na indústria do petróleo são conhecidas como emulsões inversas;
- Múltipla ou multiestágios (A/O/A): São emulsões em que as gotas de óleo dispersas em água possuem em seu interior gotículas de água;
- Múltipla ou multiestágios (O/A/O): São emulsões em que as gotas de água dispersas em óleo possuem em seu interior gotículas de óleo.

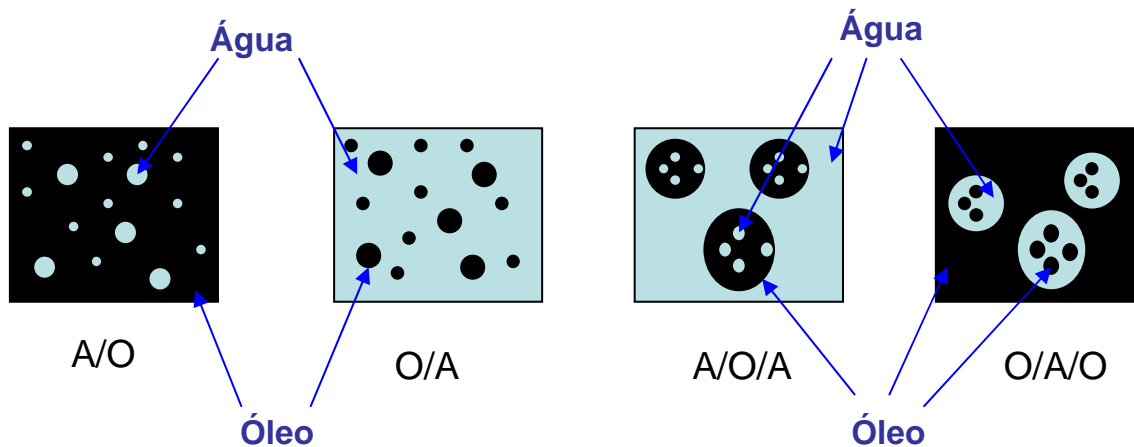


Figura 2-1:Diferentes tipos de emulsões. Adaptado de SALAGER (1999).

2.4.2 Surfactantes

Para que ocorra a formação de uma emulsão estável é necessário que se cumpra as três condições: existência de dois líquidos imiscíveis em contato, agitação para misturá-los intimamente, existência de um agente emulsionante.

Por maior que seja a agitação aplicada a um sistema puro, como por exemplo, n-hexano e água, não se formará uma emulsão estável. Desta forma, se colocados em um mesmo recipiente e fortemente agitados, os dois líquidos puros rapidamente encontrarão um estado que permita a menor superfície de contato possível entre eles. Isto porque é necessário satisfazer, também, a terceira condição para se conseguir uma emulsão estável, que é a existência de um terceiro componente que evite o coalescimento da fase dispersa, envolvendo-a com uma película.

A dispersão da água no óleo, em forma de gotículas, só pode ser feita à custa de energia. Como é uma regra da natureza que todo sistema tende a encontrar o nível mais baixo de energia de superfície, as gotículas terão forma esférica, pois a esfera possui a menor área superficial e menor energia de superfície para um dado volume.

Como as gotículas de água acabam se tocando, elas se unem para formar gotas maiores. Estas gotas têm área superficial menor do que a soma das áreas superficiais das gotículas menores. Este fenômeno de coalescência ocorre porque o sistema procura o estado de menor energia de superfície que só será alcançado quando todas as gotículas se unirem, até que formem uma fase aquosa separada (MYER, 1999).

No entanto, no sistema petróleo e água existem substâncias que provocam redução de energia de superfície por outro mecanismo que não seja o coalescimento das gotículas de água. Estas substâncias são os agentes surfactantes (ou emulsionantes) que migram para a interface água-óleo e lá se concentram.

Esta migração ocorre porque as moléculas destas substâncias são menos similares que o restante do óleo e, por conseguinte, são sujeitas a menores forças intermoleculares, o que facilita esta movimentação para a interface. Estas substâncias tenso-ativas apresentam uma forte afinidade pelas interfaces porque elas contêm partes hidrófilas (atração pela água) e partes hidrófobas ou lipófilas (atração por lipídeos ou óleos) e ao migrarem para as interfaces criam um meio de separação entre as gotículas dispersas e a fase contínua (MYER, 1999).

Como conseqüência, elas atuam no sentido de reduzir a tendência que a água tem de minimizar sua área de contato com o óleo, promovendo uma redução da tensão interfacial água-óleo diminuindo a diferença nas propriedades do óleo e da água. Por isto, estas substâncias são também chamadas de agentes tenso-ativos. Quanto maior a compactação, ou seja, maior a quantidade de emulsionante na interface, menor será a tensão interfacial e mais estável será a emulsão.

A película de surfactantes, que se forma na interface, comporta-se como uma barreira física que impede que as gotículas de água se aproximem o necessário para que as forças intermoleculares de atração água-água sejam de suficiente intensidade, não permitindo assim a coalescência (SCHRAMM, 1992).

O Balanço Hidrofílico-Lipofílico (HBL) é uma propriedade característica de cada tensoativo. Ele foi introduzido por Griffin em 1949 para selecionar o tensoativo adequado para determinadas aplicações, tais como: flotação e emulsão.

Devido ao sistema desenvolvido por Griffin, a seleção de um tensoativo (ou mistura de tensoativos) mais adequado para cada tipo de emulsão, ou seja, água em óleo ou óleo em água tornou-se mais simples e racional (FERNANDES, 2005).

Os tensoativos mais hidrofílicos possuem valores altos de HBL e atuará principalmente em emulsões óleo em água. Analogamente, os tensoativos mais lipofílicos apresentam HBL mais baixos e a sua ação se dará nas emulsões água em óleo.

Estes agentes emulsionantes são moléculas de grandes dimensões que ocorrem naturalmente no óleo cru, como os asfaltenos, resinas, ácidos orgânicos, outros

compostos organo-nitrogenados, ésteres de ácidos aromáticos e outros. Todas estas substâncias são altamente polares e apresenta baixo HLB, o que favorece a estabilização de emulsões do tipo água em óleo.

2.4.3 Frações Constituintes do Petróleo

O petróleo é de natureza química orgânica, sendo constituído, basicamente de hidrocarbonetos. O petróleo contém uma grande variedade de compostos químicos, sendo a separação desses compostos praticamente impossível para sua caracterização química (RAMALHO, 2007).

Assim, os constituintes do petróleo são caracterizados em termos do teor das frações denominadas por: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) (THOMAS, 2004). Essas frações são separadas do petróleo de acordo com a adsorção em superfície ativa e a solubilidade em solventes com diferentes polaridades.

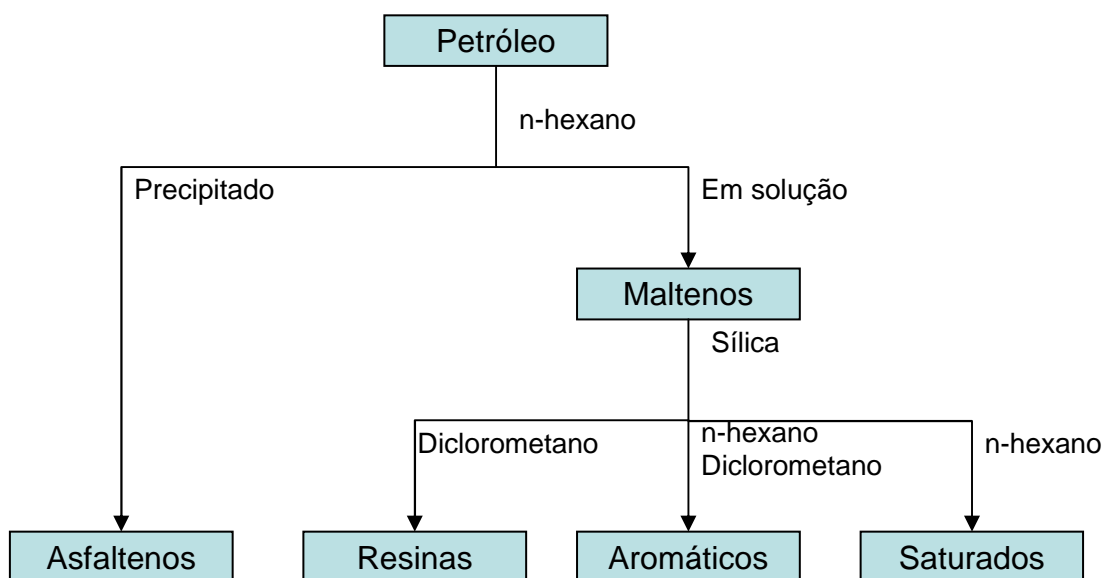


Figura 2-2:Esquema de separação das frações de petróleo SARA. Adaptado de HANNISDAL *et al.* (2005).

Os hidrocarbonetos saturados (ou alifáticos) são os compostos não polares, formados por cadeias lineares normais, ramificadas e cíclicas. Os hidrocarbonetos lineares normais são denominados de parafinas. Os hidrocarbonetos saturados ramificados são denominados de isoparafinas. Os hidrocarbonetos saturados cíclicos são denominados de naftênicos. Os hidrocarbonetos aromáticos consistem em todos os

compostos contendo um ou mais anéis benzênicos ligados a cadeias alifáticas e/ou a anéis naftênicos (MORRISON e BOYD, 1981).

As resinas são definidas como a fração solúvel em alcanos leves, como o pentano e o heptano. São formadas por moléculas polares, contendo heteroátomos como o nitrogênio, o oxigênio e o enxofre, e metais como o níquel, o vanádio e o ferro. As resinas também podem apresentar anéis aromáticos policondensados em sua estrutura, que conferem aromaticidade à molécula (ASKE *et al*, 2001).

Os ácidos naftênicos, os quais apresentam o grupamento carboxila em sua estrutura química, também fazem parte dessa fração. Os ácidos naftênicos são quimicamente classificados como os ácidos carboxílicos monobásicos. Entretanto, o termo ácido naftênico tem sido usado para designar todo o tipo de ácido carboxílico existente no petróleo, incluindo os acíclicos e os aromáticos.

Os asfaltenos são definidos com a classe de produtos que precipitam quando são adicionadas quantidades apreciáveis de alcanos leves, como o pentano e o heptano, em função da elevada polaridade apresentada pelas moléculas de asfaltenos.

Os asfaltenos apresentam estruturas químicas similares às das resinas e diferem das resinas por apresentarem: maior peso molecular, maior aromaticidade e por possuírem quantidades apreciáveis de heteroátomos (O, S, N) e metais (Ni, V, Fe) em sua composição química (ASKE *et al*, 2001).

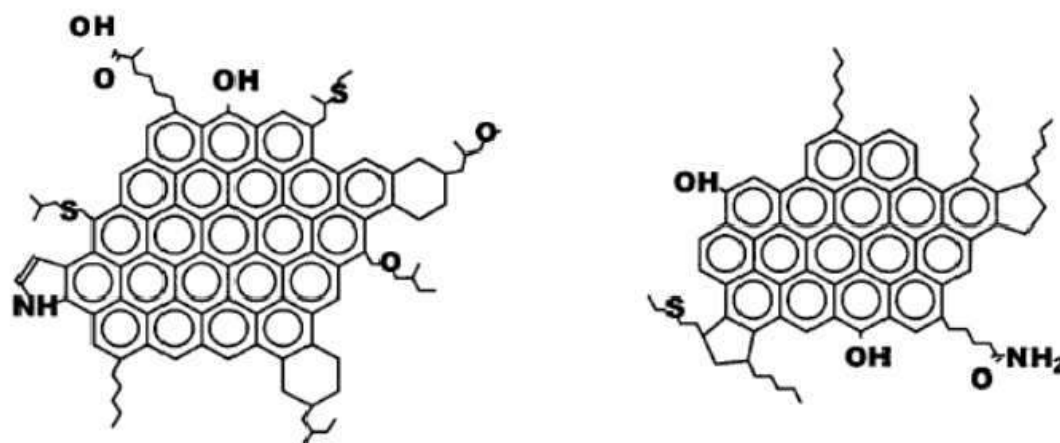


Figura 2-3:Estruturas moleculares típicas de asfaltenos (Adaptado de LANGEVIN *et al.*, 2004).

Em função da elevada aromaticidade e da polaridade, os asfaltenos tendem a interagir quimicamente entre si, associam-se em lamelas, que dão origem a agregados ou micelas. A agregação das moléculas dos asfaltenos deve-se às interações entre as

nuvens dos eletros π dos anéis aromáticos, às interações ácido-base entre os grupos funcionais (carbonilas, carboxilas, pirróis, amidas e fenóis) e às ligações de hidrogênio.

2.5 Estabilidade das Emulsões

Foi visto no capítulo anterior que para uma emulsão ser estável as três condições básicas devem ser satisfeitas. No entanto, a estabilidade da emulsão sofre a influência dos seguintes fatores (ZAOUK *et al*, 1999):

- O tamanho das gotículas de água;
- O tipo e a quantidade de agente emulsionante;
- A quantidade da fase dispersa (água);
- A viscosidade do óleo cru;
- A presença de sólidos;
- A idade da emulsão (envelhecimento).

2.5.1 O Tamanho das Gotículas de Água

O tamanho das gotículas de água dispersa no óleo influirá bastante na estabilidade da emulsão. Para um dado volume de água, quanto menor for o tamanho das gotículas formadas, maior será a área superficial total e, portanto, maior a área de interface para a atuação dos agentes emulsionantes. Neste caso, torna-se mais difícil tratar o petróleo, requerendo a instalação de equipamentos de maior porte para remover a água presente sob a forma de emulsão (KOKAL, 2005).

Portanto, torna-se importante conhecer a distribuição do diâmetro de gotas em emulsões de petróleo do tipo água-óleo, para o dimensionamento de equipamentos e desenvolvimento de novas tecnologias (RAMALHO *et al*, 2007).

O tamanho das gotículas formadas depende do tipo e da intensidade da agitação aplicada. Quanto maior o esforço cisalhante (mistura, acidente, etc.) aplicado a uma mistura água-óleo, menor o diâmetro das gotículas de água e mais estável se torna a emulsão (KOKAL, 2002).

2.5.2 O Tipo e a Quantidade de Agente Emulsionante

O tipo do agente emulsionante natural presente no petróleo afeta consideravelmente a estabilidade da emulsão, destacando-se os asfaltenos, as resinas, os ácidos orgânicos (naftênicos, carboxílicos) e bases (KOKAL, 2002). A diferença na atividade das diversas substâncias depende basicamente da velocidade de migração para a interface e das características surfactantes destas substâncias. A velocidade de migração é função da difusividade no meio oleoso e, em última análise, do tamanho da molécula. A característica surfactante é função do HLB do agente emulsionante.

No início da formação da emulsão água-óleo, os agentes emulsionantes estão dissolvidos na fase oleosa. A emulsão é, então, relativamente instável. Com o tempo, os surfactantes migram para a interface com velocidades de difusão variáveis.

O acúmulo destas substâncias na interface com possíveis interações entre elas produz uma película espessa e resistente ao redor da gotícula, resultando em uma emulsão cada vez mais estável, portanto mais difícil de ser rompida, à medida que a emulsão vai envelhecendo. Como os agentes emulsionantes são muitos e distintos em suas propriedades, o tempo requerido para essa migração varia de caso para caso.

2.5.3 A Quantidade da Fase Dispersa

Uma maior quantidade de água presente na fase oleosa influi adversamente na estabilidade da emulsão. Para um mesmo nível de agitação, uma maior quantidade de água produz um número maior de gotículas por unidade de volume ou um maior diâmetro, favorecendo a coalescência e, por conseqüência, a decantação.

Por outro lado, quando o volume total de gotículas é muito grande, elas vão perdendo a forma esférica e se deformando para conter o excesso de água nos espaços que ainda existem, até que alcança um ponto em que há uma inversão da emulsão, isto é, a emulsão passa a ser do tipo óleo em água. Em muitos casos, a inversão da emulsão pode ser incompleta e dar origem a uma emulsão múltipla, que é, na realidade, uma emulsão dentro de outra emulsão.

2.5.4 A Viscosidade do Óleo Cru

À medida que cresce a viscosidade do óleo para uma dada energia aplicada ou em um processo de agitação, a quantidade de gotículas será menor e o diâmetro das mesmas será maior.

Por outro lado, em um óleo de alta viscosidade é possível manter com mais facilidade gotas de água em suspensão, dificultando o processo de choque e união das mesmas (KOKAL, 2002). Contrapondo-se a isto, óleos muito viscosos também **dificultam a difusão dos agentes emulsionantes para a interface.**

De um modo geral, pode-se dizer que, para emulsões de mesma idade, óleos de alta viscosidade produzem emulsões menos estáveis, entretanto, a dificuldade em resolvê-las é muito grande (BRASIL, 2002).

2.5.5 A Presença de Sólidos

Emulsões também podem ser estabilizadas pela presença de sólidos. Os sólidos finamente divididos ao se estabelecerem na interface impedem o contato físico entre as gotículas evitando, deste modo, o coalescimento. Para tal, os sólidos precisam satisfazer às condições de serem realmente finos (menores que o tamanho das gotículas) e de serem parcialmente molháveis pelo óleo e pela água.

Os sólidos encontrados em petróleos são basicamente oriundos de produtos de corrosão (sulfeto de ferro e óxidos), incrustações minerais, areia da formação, argila, parafinas e asfaltenos precipitados, lamas de perfuração e fluidos para estimulação (TAMBE *et al.*, 1995 e LEVINE *et al.*, 1989).

2.5.6 A Idade da Emulsão

Como mencionado anteriormente, quanto mais velha for uma emulsão, maior será a sua estabilidade, pois aumenta a quantidade de agentes emulsionantes e sólidos presentes na interface, espessando o filme interfacial.

MIDTTUN *et al.*, (2000) apresentaram em seu estudo o efeito do aumento da estabilidade devido ao envelhecimento de emulsões, fica claro que este aumento é atribuído ao tempo necessário para que ocorram as migrações dos asfaltenos e resinas para interface da gota, sendo o tempo para atingir o equilíbrio dependente do tipo de resina presente, e das quantidades de asfaltenos e resinas.

2.6 Mecanismos de Estabilização de Emulsões de Petróleo do Tipo Água-em-óleo

A estabilidade de uma emulsão está relacionada com o grau de dificuldade da emulsão de separar em suas fases originais. Esta dificuldade está relacionada com a natureza do filme interfacial que circunda as gotas de água, das interações entre as gotas que se aproximam uma das outras e das características físico-químicas do meio dispersante (FRANCO *et al.*, 1988)

A desestabilização da emulsão é obtida mediante a coalescência das gotas dispersas. Primeiro, as gotas se aproximam, formando superfícies plano-paralelas entre elas. Em seguida, ocorre a drenagem do filme intersticial entre as gotas, que é acompanhada da drenagem e do afinamento do filme interfacial. Finalmente, com a ruptura do filme interfacial ocorre a coalescência das gotas em uma gota de maior tamanho, mais fácil de ser removida da fase oleosa por segregação gravitacional.

2.6.1 Emulsificantes Naturais do Petróleo

As emulsões de petróleo são estabilizadas pelos emulsificantes naturais existentes no petróleo. Esses emulsificantes naturais apresentam caráter lipofílico dominante, que levam à formação preferencial de emulsões do tipo água-em-óleo.

O petróleo apresenta uma variedade de compostos em sua composição que apresentam regiões polares e apolares distintas em sua estrutura molecular. Destacam-se os asfaltenos, as resinas, os ácidos e as bases orgânicas. A diferenciação de polaridade

nas moléculas desses compostos faz com que essas espécies apresentem dupla afinidade química a compostos orgânicos e inorgânicos. Assim, esses agentes tendem a depositarem-se na superfície das gotas de água geradas, conferindo ação surfactante e atividade interfacial a esses compostos.

Ao depositarem na superfície das gotas de água, ocorre a formação de um filme interfacial, que circunda a superfície de cada gota de água (SJÖBLOM *et al.*, 2003). Esse filme interfacial cria uma barreira física, que impede a coalescência das gotas. Por outro lado, a deposição desses surfactantes e a formação do filme interfacial também fazem com que haja a diminuição da tensão existente na interface das gotas de água (tensão interfacial).

Essa diminuição da tensão interfacial também contribui para a formação do sistema disperso estável (emulsão). Os asfaltenos e as resinas são os compostos mais polares e com maior aromaticidade. Por isso que essas duas classes de compostos apresentem uma ação emulsificante predominantes na formação das emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo

Muitos autores (SPIECKER *et al.*, 2003) têm mostrado, por meio de seus estudos, que os asfaltenos são os compostos com maior propriedade emulsificante no petróleo. Esses pesquisadores também têm mostrado que a interação entre os asfaltenos e as resinas também têm papel fundamental na formação e na estabilidade das emulsões de petróleo do tipo água em óleo. As resinas são conhecidas por solvatarem os agregados de asfaltenos e mantê-los dispersos no petróleo, sob a forma de suspensões microcoloidais.

As partículas de asfaltenos encontram-se dissolvidas no petróleo na forma de colóides estericos ou na forma micelar, dependendo da polaridade do petróleo e da presença de outros componentes. Um colóide esterico é formado quando uma grande quantidade de asfaltenos é estabilizada na solução pela adsorção das resinas em sua superfície. Já as estruturas do tipo micela resultam de um processo de auto-associação de um pequeno número de moléculas de asfaltenos (PRIYANTO *et al.*, 2001).

A ação dos ácidos naftênicos na estabilidade das emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo tem despertado a atenção de alguns pesquisadores, em função da crescente produção dos petróleos pesados e dos petróleos ácidos. Entretanto, o assunto carece de maiores estudos, para que se possa melhor entender a ação dos ácidos naftênicos na estabilização das emulsões de petróleo.

2.6.2 Repulsão Eletrostática

A existência de emulsificantes naturais adsorvidos na superfície das gotas de água pode impedir, por repulsão elétrica, o contato para ocorrer a coalescência das gotas de água.

Os grupos polares dos emulsificantes são capazes de interagir eletricamente com a água, formando uma camada elétrica superficial (Figura 2-4), que causa a repulsão entre as gotas e impede o contato entre elas (FRANCO *et al.*,1988).

Os sólidos finamente divididos também possuem carga elétrica superficial que pode causar a repulsão entre as gotas, causando estabilidade a emulsão.

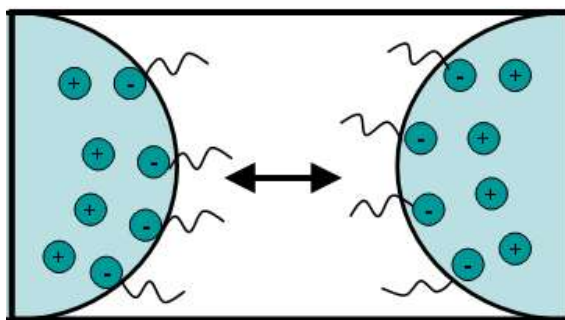


Figura 2-4: Representação da repulsão eletrostática entre duas gotas de água. Adaptado de FRANCO *et al.*,1988.

A estabilização pela repulsão elétrica é mais significativa quando a fase contínua é a água, isto é, em emulsões do tipo óleo-em-água. Nas emulsões água-em-óleo esse mecanismo não é governante na estabilização devido à baixa constante dielétrica do óleo (SJÖBLOM *et al.*, 2003 e COUTINHO, 2005).

2.6.3 Impedimento Estérico

O elevado peso molecular e cadeias com estruturas complexas da parte apolar dos emulsificantes criam uma barreira física, que pode gerar um impedimento estérico, dificultando a aproximação entre as gotas. Essa barreira física é comumente conhecida como película ou filme interfacial.

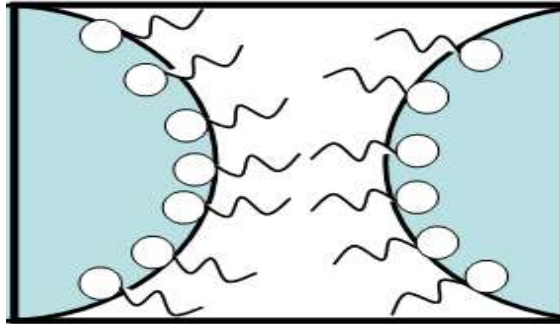


Figura 2-5: Impedimento estérico entre duas gotas de água. Adaptado de KOKAL, 2002.

Quando as duas gotas se aproximam ocorre uma redução de espaço diminuindo assim o número de configurações que as cadeias podem assumir. A redução de volume diminui os graus de liberdade que as cadeias possuem, reduzindo então a entropia do sistema que provoca a repulsão entre as gotas. Além disso, considera-se que a repulsão ocorre sobretudo quando é energeticamente mais favorável a interação das espécies adsorvidas com a fase contínua (forças de Van der Waals com a mistura de hidrocarbonetos saturados e aromáticos) do que com as espécies adsorvidas na outra gota (COUTINHO, 2005 e KOKAL, 2002).

2.6.4 Efeitos Marangoni Gibbs

Quando duas gotas se aproximam, as mesmas deformam-se e estabelece-se o aparecimento de superfícies plano-paralelas entre essas gotas, levando à formação um filme intersticial entre essas superfícies. A pequena distância criada entre as gotas faz com que, por capilaridade, haja a tendência à drenagem do filme intersticial.

Entretanto, com a formação das superfícies plano-paralelas e a drenagem do filme intersticial ocorre a perturbação da distribuição das moléculas dos surfactantes ao longo das superfícies plano-paralelas. Essa diferença de distribuição das moléculas do surfactante gera o aparecimento de um gradiente de tensão nessas superfícies e, para compensar esse desequilíbrio, imediatamente são gerados fluxos reversos para restaurar o equilíbrio de distribuição de surfactante na interface.

A força adicional que promove a migração dessas espécies na área de deformação é o efeito Marangoni Gibbs. Esses fluxos reversos que contrapõem-se à drenagem do filme intersticial, contribui de certa maneira para estabilização das gotas de água .

Na realidade o efeito Marangoni Gibbs acontece conjuntamente com os outros mecanismos e normalmente pode ser interpretado como um mecanismo adicional de estabilização (SULLIVAN, 2000 e COUTINHO, 2006).

2.6.5 Filme Interfacial

A rigidez do filme interfacial que circunda a gota é outro fator que influencia na estabilidade da emulsão. Filmes muito rígidos apresentam dificuldade em serem rompidos, dificultando a coalescência entre as gotas (KOKAL, 2002).

A viscosidade interfacial é um parâmetro que mede a resistência do filme interfacial a deformar-se, que tem haver com a estabilidade da emulsão, pois filmes com alta viscosidade interfacial reduz, consideravelmente, a drenagem do filme interfacial e, conseqüentemente, diminui a coalescência entre as gotas (NIEVE, 1987).

A quantificação da compressibilidade do filme interfacial também avalia sua rigidez, e filmes interfaciais incompressíveis estão associados com a alta estabilidade da emulsão.

Conforme já citado, os asfaltenos exercem um papel fundamental na desestabilização das emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo, em função da formação de uma interface resistente (ALBUQUERQUE *et al.*, 2006). Quando a razão entre os asfaltenos e as resinas (R/A) é muito baixa, obtêm-se emulsões menos estáveis, pois se formam agregados com grandes dimensões e com baixa atividade interfacial. Por outro lado, acredita-se que, em função das grandes dimensões desses agregados, aparecem defeitos no filme interfacial, que comprometem a rigidez e a elasticidade desse filme.

Quando se aumenta a razão R/A, os colóides com menores dimensões depositam-se na superfície das gotas e formam um filme mais rígido, em função do surgimento de uma estrutura mais organizada. Entretanto, quando a razão R/A é muito grande, os asfaltenos mantêm-se mais solúveis na fase oleosa, ocorre menor migração desses agregados para a interface e se formam filmes menos espessos e menos rígidos.

Outro fenômeno que deve ser considerado rigidez do filme interfacial é o envelhecimento da interface. À medida que o tempo passa mais emulsificantes vão sendo adsorvidos na superfície das gotas e maior é o grau de empacotamento das moléculas desemulsificantes e a interação entre as moléculas. Conseqüentemente, o

filme interfacial vai tornando-se cada vez mais espesso e rígido, aumentando a estabilidade da emulsão.

2.7 Mecanismos de Destabilização de Emulsões de Petróleo do Tipo Água-em-óleo

Os mecanismos de desestabilização de emulsões são aqueles que dizem a respeito à quebra da emulsão. Eles são classificados de acordo com seu acontecimento cronológico. Segundo KOKAL (2005), a quebra da emulsão se dá através de dois mecanismos: floculação e coalescência. Além destes, temos a sedimentação que constitui o mecanismo final de separação da água emulsificada no petróleo. A Figura 2-6 abaixo representa essas etapas:

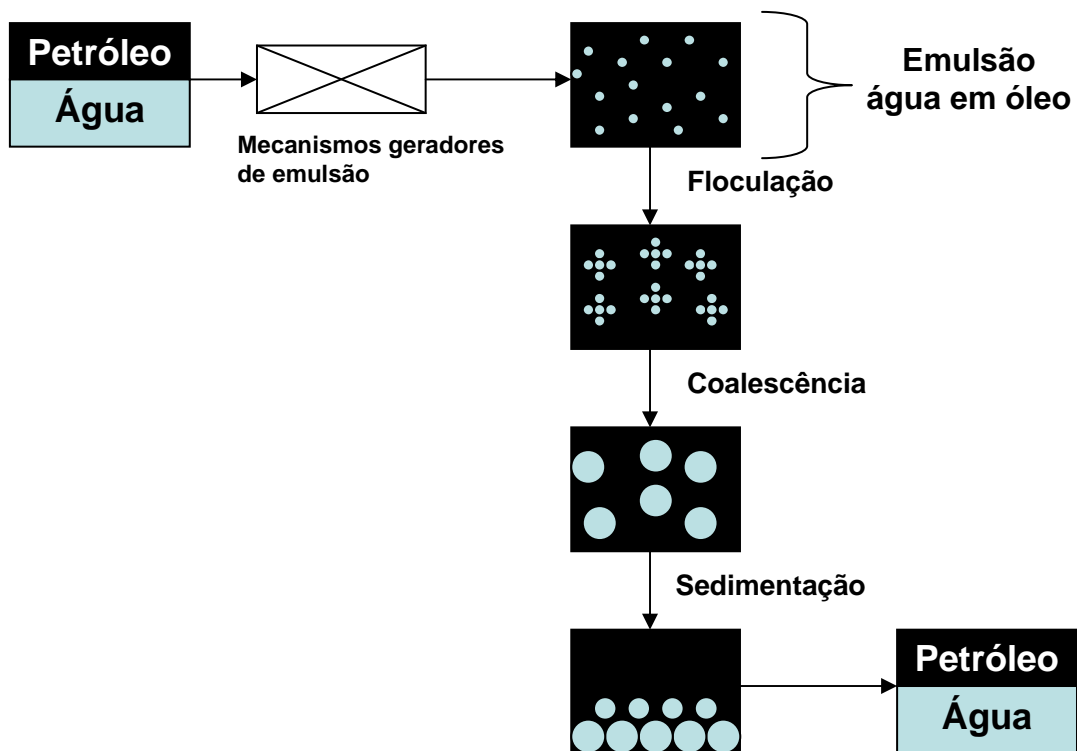


Figura 2-6: Mecanismos de desestabilização de emulsões proposto por KOKAL, 2005.

2.7.1 Floculação

A floculação é a aglomeração das gotas em agregados quando a emulsão é colocada em repouso. A floculação não é um fenômeno irreversível, podendo as gotas voltar a serem dispersas na fase contínua, quando submetidas à moderada agitação.

As forças responsáveis pela floculação são as de Van der Waals. Entretanto, a repulsão elétrica e o impedimento estérico podem impedir a etapa subsequente: a coalescência (KOKAL, 2005).

Sendo assim a floculação é uma etapa importante para a desestabilização das emulsões, uma vez que as gotas são colocadas mais próximas umas das outras, estando, portanto, predispostas para o processo de coalescência (NIEVES, 1987).

2.7.2 Coalescência

A coalescência ocorre com a ruptura do filme interfacial e a fusão das gotas em outra de maior tamanho e peso. O surgimento de gotas de maior tamanho favorece a sedimentação e, por conseguinte, a separação da água do petróleo (SANTOS *et al.*, 2006).

A coalescência das gotas de água no petróleo só irá ocorrer após os emulsificantes naturais terem sido removidos da superfície das gotas, assim o uso do produto quebrador de emulsão, chamado desemulsificante, é essencial nesta etapa.

2.7.3 Sedimentação

Em função da imiscibilidade entre as fases, da diferença de densidade e da ação do campo gravitacional, as gotas de água tendem a sedimentar, quando a emulsão é posta em repouso. A equação 2 descrita por Stokes demonstra a velocidade de sedimentação de uma gota de água em óleo.

$$V_g = \frac{(\rho_a - \rho_o).d_g^2}{18.\eta_o} .g \quad (2)$$

Onde:

V_g - velocidade de sedimentação da gota, cm/s;

ρ_o - massa específica do óleo, g/cm³;

ρ_a - massa específica da água, g/cm³;

η_o - viscosidade absoluta do óleo, g/cm.s;

d_g - diâmetro da gota, cm;

g - aceleração da gravidade, cm/s².

A partir da Lei de Stokes verifica-se que a velocidade terminal da gota é influenciada pelo tamanho da gota, pela diferença de massa específica entre as fases dispersas e contínua e pela viscosidade da fase contínua (SCHRAMM, 1992).

A diferença de massas específicas não é a variável que controla a sedimentação, pois tem, geralmente, um valor pequeno. No entanto, há casos (óleos de baixo grau API) em que esta diferença é tão pequena, ou mesmo, assume um valor negativo, que a decantação das gotículas de água se torna difícil ou mesmo impossível.

Nestes casos, deve-se adotar uma das duas soluções: adiciona-se um diluente ao óleo ou adicionam-se sais (por exemplo, MgSO₄) à fase aquosa. Como a temperatura afeta no mesmo sentido as massas específicas da água e do óleo, pode-se ver que um aumento da temperatura pode até piorar a diferença de massas específicas para óleos de muito baixo grau API.

Embora a viscosidade e a densidade dependam da composição do óleo, pode-se afirmar que quanto menor o API de um óleo, maior a sua viscosidade a uma dada temperatura.

2.8 Métodos de Destabilização de Emulsões de Petróleo do Tipo Água-em-óleo

Diferentes métodos de desestabilização das emulsões de petróleo do tipo água-em-óleo são empregados para promover a quebra das emulsões em campo. Eles serão apresentados a seguir.

2.8.1 Adição de Desemulsificante

Para haver a desestabilização da emulsão, é adicionado produto químico “quebrador” de emulsão ao petróleo. Essa classe de produto é denominada desemulsificante, que é injetado em linha, na corrente produzida.

Usualmente, são injetados entre 10 ppm e 100 ppm de desemulsificante (KOKAL, 2002). Os copolímeros de poli (óxido de etileno-b-óxido de propileno) têm sido vastamente usados como desemulsificantes na indústria de petróleo. Essas macromoléculas apresentam atividade surfactante, uma vez que o bloco de óxido de metileno apresenta caráter hidrofílico predominante e interage, preferencialmente, com as moléculas de água, e o bloco de óxido de propileno apresenta caráter lipofílico dominante e sua afinidade é maior para com a fase oleosa (AMARAVATHI, 1991).

Os desemulsificantes comerciais são normalmente formulados a partir da mistura de bases de desemulsificante, dispersa em solventes orgânicos, usualmente solventes aromáticos e alcoóis. Normalmente, é requerida uma formulação específica de desemulsificante para o tratamento de cada petróleo (SCHRAMM, 1992).

SJÖBLOM (1993) descreve que inicialmente as moléculas do desemulsificante adsorvem na superfície das gotas de água e promovem remoção dos emulsificantes naturais da interface, desestabilizando a emulsão.

Em seguida, ocorre a coalescência das gotas em gotas de maior tamanho e peso. Finalmente, ocorre a sedimentação das gotas de água, havendo a separação da água do petróleo, por segregação gravitacional.

Os desemulsificantes usados para desidratar os petróleos são, na maioria das vezes, de natureza não-iônica, por serem menos suscetíveis à salinidade da água co-produzida. O emprego industrial do óxido de etileno (EO) e do óxido de propileno (PO) na síntese de polímeros permitiu o preparo desses surfactantes não-iônicos para o uso comercial.

O desempenho dos desemulsificantes não-iônicos foi aumentado com o desenvolvimento dos copolímeros em bloco de óxido de etileno e de óxido de propileno e foi possível o preparo de uma grande variedade de derivados poliméricos. A partir desse processo, pode-se controlar a massa molecular e o balanço hidrofílico-lipofílico dessas macromoléculas.

A parte lipofílica da macromolécula é constituída pelos blocos de poli (óxido de propileno), que são obtidos a partir da policondensação do óxido de propileno (PO) a alcoóis polifuncionais, como o glicol propilênico e a glicerina, as resinas, como a resina de alquil-fenol-formaldeído e a resina epóxi, a compostos amínicos polifuncionais, como a monopropileno tetramina, e a compostos sulfurados, como um poli (óxido tioalquilênico) (AMARAVATHI, 1991).

O processo de desemulsificação é comumente avaliado em laboratório através do método conhecido por bottle tests (testes de garrafa). Existem vários procedimentos para a realização de testes de garrafa, mas todos envolvem a adição do desemulsificante à emulsão e a observação da quantidade de água separada ao longo do tempo (SCHRAMM, 1992).

2.8.2 Segregação Gravitacional

A segregação gravitacional é o princípio mais antigo e vastamente usado para separar a água do petróleo. A separação de água é realizada pela sedimentação das gotas de água não emulsionada, em função da imiscibilidade entre a fase aquosa e oleosa e da diferença de densidade entre elas. Os principais equipamentos que utilizam o princípio da segregação gravitacional são o tanque de lavagem e o separador gravitacional. Esses equipamentos oferecem, em seu interior, regime de fluxo e tempo de separação suficientes, que permitem a sedimentação das gotas de água.

Como já escrito nesta monografia, o petróleo bruto ao chegar a sua unidade de processamento primário deverá ter suas fases água, óleo e gás devidamente separadas.

Para a primeira etapa da separação dessas fases são normalmente utilizados os separadores gravitacionais (CUNHA, 2007).

2.8.3 Aquecimento

A elevação de temperatura da emulsão não é propriamente um meio de desemulsão, e sim uma forma auxiliar. Ao aquecer uma emulsão, pode-se conseguir a redução da viscosidade do óleo, resultando em uma maior facilidade de movimentação das gotículas através dele.

Na análise da lei de Stokes, com o aquecimento, obtém-se um aumento da velocidade de sedimentação das gotículas, dilatação das gotículas, gerando o enfraquecimento da película emulsionante (diminui a rigidez do filme interfacial), além de acelerar o seu movimento o que conduz a um aumento na frequência e na intensidade do choque entre elas, o que ajuda na coalescência (KOKAL, 2005).

2.8.4 Aumento do Teor de Água

Aumentando o teor de água na emulsão, aumenta: a população de gotas de água, a proximidade entre elas e o tamanho das gotas. Com o aumento da população de gotas na emulsão, o sistema disperso torna-se mais instável, pois aumenta a probabilidade de colisão entre as gotas, condição essencial para o processo de coalescência (SCHRAMM, 1992).

Com a incorporação de água no petróleo se chega a um determinado ponto que o sistema disperso torna-se instável e não é mais possível incorporar água ao petróleo sob a forma de emulsão estável. Esse excedente de água, que não se emulsiona no petróleo e que se mantém separado, é denominado de água livre, conforme citado no item 2.2.1.

O aparecimento de água livre no petróleo não depende somente do teor de água. A natureza do petróleo, a temperatura de incorporação e a intensidade de agitação e de cisalhamento também serão determinantes para que se atinja o ponto de saturação (BECKER, 1997).

Quanto maior forem essas intensidades, maior é a incorporação da água no petróleo. O escoamento da produção em regime turbulento gera a maior agitação dos fluidos do que em regime laminar, e os fluidos escoados a grandes distâncias são mais

submetidos à maior agitação. O intenso cisalhamento obtido através das bombas centrífugas e da válvula choke é responsável pela dispersão da água no petróleo na forma de diminutas gotas (KOKAL,2002).

2.8.5 Campo Elétrico

A estabilidade das emulsões pode ser avaliada pelo seu comportamento sob tensão elétrica crescente. O campo elétrico mínimo necessário para causar coalescência pode ser usado como uma medida da estabilidade da emulsão frente à aplicação de campo elétrico.

Quando uma gota de água é submetida a um campo elétrico intenso, ocorre a formação de um dipolo induzido (Figura 2-7). A polarização da gota faz com que ocorra seu alongamento, na direção do campo elétrico. É o meio mais eficiente de desemulsionamento.

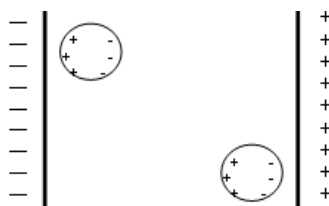


Figura 2-7:Formação de dipolo induzido.

Quando várias gotas se encontram vizinhas umas as outras, as gotas alinham-se na direção do campo elétrico, e ocorre a formação de dipolos induzidos de sentidos contrários, que se atraem (Figura 2-8). Essa atração gerada faz com que se aumente a taxa de colisão e de coalescência entre as gotas.

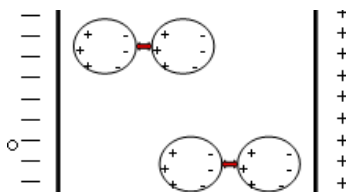


Figura 2-8: Atração elétrica entre as gotas de água.

Na metodologia proposta por KALLEVIK *et al.* (2000), uma célula foi desenvolvida e posteriormente adaptada por ASKE *et al.* (2002). Nesta metodologia, o

campo elétrico é aplicado em taxa crescente. Sob este efeito as emulsões teriam os filmes interfaciais de suas gotas de água rompidos e fechariam o circuito entre as placas energizadas (corrente contínua), formando uma ligação entre os eletrodos e causando aumento repentino da corrente elétrica pela condutividade do meio.

Sob ação de um campo fraco, apenas as gotas cercadas por um filme interfacial pouco resistente seriam capazes de coalescer. Este campo elétrico em que ocorre o aumento da condutividade do meio, atribuída a coalescência das gotas de água salina, foi denominado Campo Elétrico Crítico ($E_{\text{crítico}}$).

O processo de desidratação eletrostática utiliza densidade de campo elétrico entre 0,2 kV/cm e 2 kV/cm, com o uso de corrente alternada (AC) e frequência elétrica entre 50 Hz e 100 Hz. Devido ao uso de corrente alternada, o comportamento senoidal do campo elétrico faz com que as gotas sofram alongamentos e contrações sucessivas. Desta maneira, o filme interfacial fica submetido a vibrações longitudinais, que causam a dessorção de parte dos emulsificantes naturais, favorecendo a coalescência das gotas (EOW, J. S. e GHADIRI, M., 2002).

Por outro lado, quanto menor a tensão interfacial óleo-água, maior é o alongamento das gotas sob a ação do campo elétrico e, portanto, maior é a possibilidade de coalescência as gotas vizinhas. Entretanto, se a gota de água for submetida à intensidade de campo elétrico muito elevado, poderá haver o alongamento demasiado das gotas, ocasionando a ruptura das gotas e a formação de gotas de menores tamanhos. É por isso que o gradiente de tensão não deve superar seu valor crítico, da ordem de 4 kV/cm.

EOW, J.S., GHADIRI, M. (2002), apresenta uma extensa revisão biográfica de possíveis combinações de tratamento químico, processos mecânicos e térmicos com tratamento eletrostático, conforme resumido na Figura 2-9.

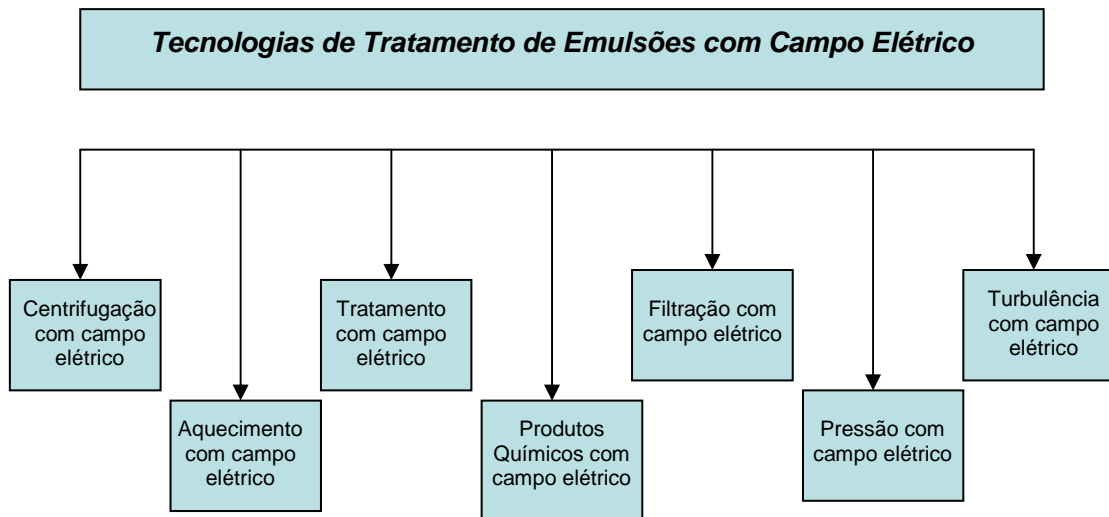


Figura 2-9: Combinações de tecnologias para tratamento de emulsões. Adaptado de (EOW, J.S., GHADIRI, M., 2002).

2.8.6 Campo Centrífugo

Os equipamentos mais conhecidos que utilizam o campo centrífugo para promoverem a separação de fases são as centrífugas e os ciclones ou hidrociclones (dispositivos ciclônicos).

As centrífugas são equipamentos providos de um rotor capaz de girar com velocidades elevadas, dando origem a campo centrífugo que permite separar boa parte de água do petróleo. A força centrífuga gerada no interior do rotor faz com que o fluido mais denso (água) seja projetado para as paredes externas do rotor e o fluido menos denso (óleo) seja empurrado para a região central do rotor (LUCKE, 1983).

Nos dispositivos ciclônicos quando a fase contínua é um gás, o dispositivo é denominado ciclone, caso a fase contínua for líquida então chamamos de hidrociclone. Nesses tipos de dispositivos não há partes móveis e o campo centrífugo é gerado pelo aproveitamento da própria energia do escoamento.

Nas unidades de produção os hidrociclones são utilizados para tratamento de água oleosa e são chamados hidrociclones “de-oiling” (YOUNG *et al.*, 1994). São responsáveis pelo condicionamento da carga, diminuindo o óleo disperso para as unidades de polimento como a flotação ou filtração. Assim ocorre a remoção do óleo da água contaminada e devolução desta ao mar com um resíduo mínimo permitido pela Resolução CONAMA nº 393 de 08 de agosto de 2007.

2.9 Tratamento Elétrico de Petróleo

O campo elétrico é aplicado para rompimento de emulsões, quando as partículas dispersas são condutoras de eletricidade e o meio contínuo é pouco condutor. Sabemos que gotas de um líquido disperso em outro líquido, assumem a forma esférica, se não há força externa atuando sobre elas.

Entretanto quando um campo elétrico é aplicado a uma emulsão água-óleo, as gotículas de água se distorcem para forma elíptica devido à polarização, principalmente pela migração dos sais dissolvidos para a superfície das mesmas.

As partículas positivas migram para o extremo da elipse mais próximo do eletrodo negativo do campo elétrico e, as partículas negativas migram para o extremo oposto. Quando várias gotas vizinhas estão submetidas ao campo elétrico e, portanto, alinhadas na direção deste campo, os pólos de sinais contrários, que ficam de frente um para o outro, criam uma força de atração induzida entre as gotas, que pode provocar a coalescência (OLIVEIRA, R. C. G.; FIGUEIREDO, A. M. P., 1989).

Quando as partículas são atraídas pelos eletrodos, se acumulando na sua superfície, elas podem ali coalescer e posteriormente decantar. Neste caso, ocorre o "coalescimento por eletroforese", que é mais predominante, quando o campo é de corrente contínua (WARREN; SAMS, 2003).

Quando o campo é de corrente alternada, o mecanismo de coalescência predominante é o do dipolo induzido. Devida à alternância do campo elétrico em cada ponto do espaço entre eletrodos, as gotas sofrem distorções periódicas na forma, provocadas pelo total deslocamento das partículas, carregadas eletricamente, para extremos opostos. Estas distorções na forma das gotículas agem como uma vibração longitudinal, que enfraquecem a película de emulsificantes naturais, facilitando o coalescimento pela colisão entre as gotículas vizinhas (WARREN; SAMS, 2003).

A Figura 2-10 apresenta fotomicrografias de emulsões em ausências e presença de campo elétrico. A fotografia da esquerda mostra as gotas de água mantidas a certa distância quando não existe aplicação de campo elétrico à emulsão. Já nas imagens do centro e da direita, as gotas de água sofreram um alinhamento em relação ao campo elétrico, devido à polarização das gotas e adquiriram uma geometria elíptica. Na

imagem da direita, o campo elétrico aplicado é suficientemente grande para provocar o coalescimento das gotas (ASKE *et al.*, 2002).

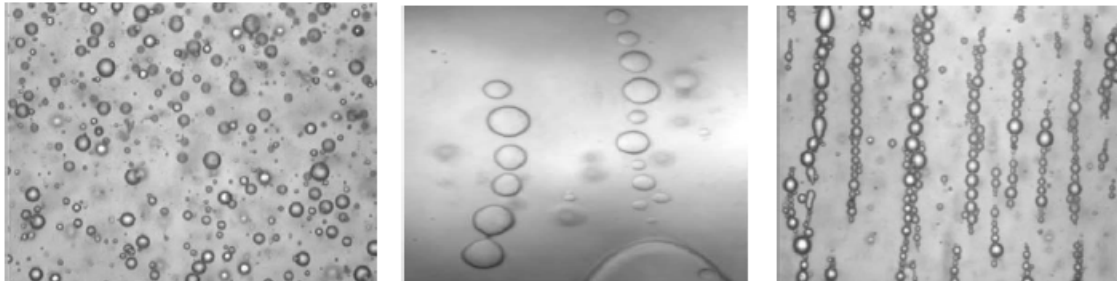


Figura 2-10: Influência dos aspectos de emulsão A/O em função de aplicação de um campo elétrico. Adaptado de ASKE *et al.*, 2002.

2.9.1 Descrição do Processo Eletrostático

O comportamento de uma gota e pares de gotas de água sob efeito de campo elétrico foi analisado por WATERMAN em 1965. Quando temos à ação de um campo elétrico, além das forças gravitacionais e viscosas, atuam sobre as gotas de uma emulsão tipo água em óleo, forças eletrostáticas e tipo dipolo-dipolo.

Temos também as forças de dieletroforese que são estabelecidas em função de campo de corrente alternada, fazendo com que as gotas tenham distorções periódicas e assim consiga enfraquecer a película de emulsificante facilitando desta forma o coalescimento. As forças descritas são mostradas na Figura 2-11.

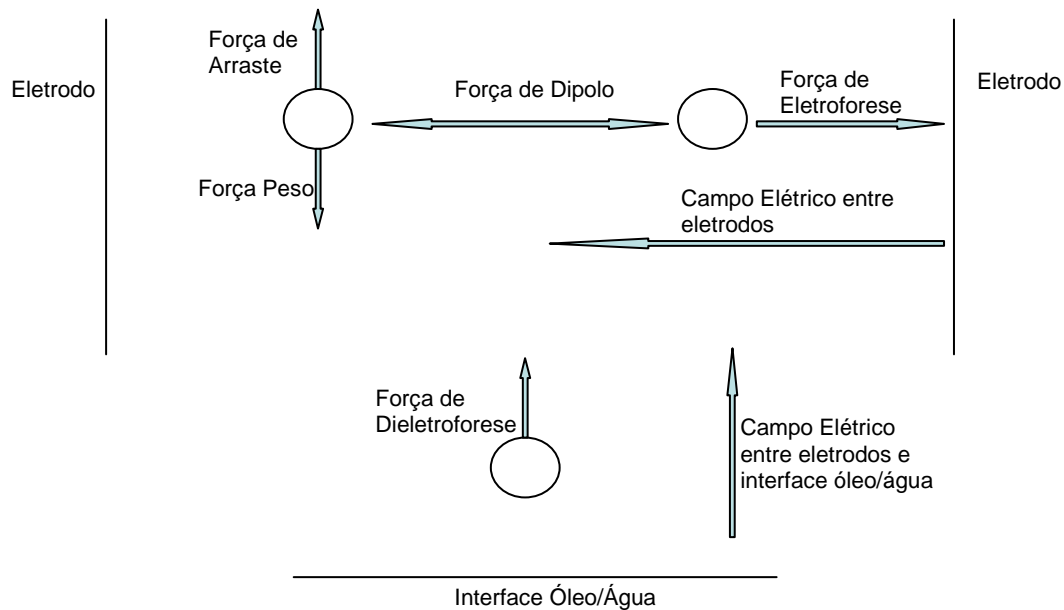


Figura 2-11: Esquemas de forças que atuam na gota de água dentro do tratador eletrostático. Adaptado de SALLES, 2005.

Com o aumento da intensidade do campo elétrico aplicado, as gotas de água se polarizam e tendem a passar da forma esférica para a forma elíptica. Uma vez polarizadas, as gotas tenderão a alinhar-se com as linhas de força do campo elétrico, dando origem às interações dipolo-dipolo entre as gotas.

No caso de campo elétrico de corrente contínua, ocorre o efeito de eletroforese, ou seja, a migração das gotas em direção aos eletrodos de carga contrária.

O rompimento de emulsões em campos elétricos de corrente contínua se processa de duas formas: pela coalescência por choque entre gotas de carga elétrica de sinais contrários e pelo efeito de eletroforese, que culmina na coalescência das gotas sobre a superfície das placas.

Para campo elétrico de corrente alternada, a velocidade de migração das gotas em direção aos eletrodos é praticamente nula. Nesse tipo de campo predomina a ação dos dipolos induzidos responsável pela polarização e mudanças na geometria das gotas. As gotas polarizadas tendem a se atrair mutuamente aumentando a probabilidade de choque entre as mesmas. Além disso, a vibração segundo a frequência aplicada provoca a dessorção de parte dos tensoativos presentes na superfície das gotas, facilitando o processo de coalescência (WARREN; SAMS, 2003).

Quanto maior o gradiente de tensão aplicado sobre as gotas de uma emulsão mais rápido ocorrerá o processo de coalescência das mesmas. No entanto, se o gradiente de tensão aplicado sobre uma gota em particular ultrapassar a certo valor crítico, a distorção imposta sobre esta gota causará a sua ruptura, originando gotas de diâmetros inferiores ao da gota original, muito mais difíceis de serem removidas.

Geralmente, os petróleos mais pesados são também os mais condutivos e de mais difícil tratamento. A característica condutora destes petróleos está associada principalmente à presença da salmoura e metais pesados, estes últimos associados às frações mais pesadas do petróleo, especialmente nos asfaltenos e resinas.

No tratamento de petróleos sabe-se que a condutividade do meio cresce proporcionalmente com a temperatura e, portanto, operações em temperaturas acima daquelas realmente necessárias devem ser evitadas, pois, além do gasto extra no aquecimento da carga, teremos um consumo de energia elétrica adicional.

Outro ponto importante que deve ser destacado é o aumento da solubilidade da água nos petróleos com o incremento da temperatura. Sob o ponto de vista prático, isso significa que mesmo a remoção total das gotas presentes em um dado petróleo não é capaz de retirar totalmente o teor de água presente no mesmo, uma vez que uma quantidade residual de água continuará sob a forma molecular, dissolvida no petróleo.

2.10 Tratador Eletrostático na Planta de Processo

2.10.1 Separação Primária de Óleo Típica em Plataforma de Produção

O fluido proveniente do “manifold” de produção passa pelas válvulas chocke, e alimenta os separadores de produção, podendo se juntar ao óleo e a água do separador de teste, após ser aquecido nos trocadores de calor.

Os trocadores de calor tem o duplo objetivo de pré-aquecer o fluido dos poços e resfriar a água produzida de forma que esta seja descartada para o mar abaixo de 40 °C conforme exigência da Resolução CONAMA 20/86.

No compartimento de entrada dos separadores, podemos ter defletor (placa defletora) ou ciclone, fazendo a separação inicial do líquido e do gás. O gás segue ao longo do separador saindo por um bocal superior onde há uma seção de aglutinação ou coalescimento para remover parte das gotículas de óleo presentes, seguindo então para

os vasos depuradores do sistema de compressão. A fase líquida contendo água e óleo sofre uma separação por decantação no separador de produção. A água separada fica no fundo do vaso, formando uma camada retida na câmara de água do separador, enquanto o óleo passa para a câmara seguinte, transbordando sobre um vertedor fixo.

O óleo é dirigido para os tratadores eletrostáticos passando por uma medição operacional. A água é enviada para o sistema de tratamento de água produzida para remoção do óleo remanescente. Em algumas unidades de produção temos o desarenador para evitar acúmulo de areia nos separadores.

A água produzida do separador de produção e separador de teste é bombeada para o Desarenador pelas Bombas de Circulação do Desarenador, onde ocorre a separação água/areia. A água retorna para o Separador e a areia vai para o Acumulador de Areia.



Figura 2-12: Foto do tratador eletrostático de uma plataforma na Bacia de Campos.

Tabela 2-2: Sistemas Típicos de uma Plataforma de Produção

| Redes Conectadas ao Subistema | | |
|---|--|--|
| Subsistemas Precedentes | | Subsistemas Subseqüentes |
| Sistema de Elevação de Óleo | Separação Eletrostática de Óleo | Sistema de Desarenação |
| Sistema de Injeção de Produtos Químicos | | Sistema de Recuperação de vapores dos separadores atmosféricos |
| Sistema de Distribuição de Energia | | Sistema de tratamento de Água Produzida |
| Sistema de Geração de Emergência | | Sistema de Separação Atmosférica de Óleo |
| Sistema de Geração Auxiliar | | Sistema de Medição e Exportação de Óleo |
| Sistema de Geração Principal | | |
| Sistema de Flare e Vent | | |
| Sistema de Drenagem | | |
| Sistema de Água Salgada | | |
| Sistema de Água Quente para processo | | |
| Sistema de ar Comprimido | | |
| Sistema de Embarcação | | |

Fonte: Manual de operação da P-52

2.10.2 Operação Normal de um Tratador Eletrostático

As condições normais de operação dos equipamentos, bem como os instrumentos de controle e monitoração de um Tratador Eletrostático utilizado no processamento primário estão descritos a seguir:

1. **Vazão de Óleo:** Os equipamentos são projetados para operar a 100% da vazão de projeto. A eficiência de separação poderá diminuir caso a vazão de operação exceda a de projeto.
2. **Temperatura do Óleo:** Cada unidade de produção possui sua temperatura de separação devido as características do óleo a ser tratado. A temperatura, em muitos casos, se situa na faixa de 40 a 65°C, podendo chegar a 125°C em algumas plataformas. Em geral, aumentando-se a temperatura obtêm-se uma melhor eficiência e um menor consumo de

produtos químicos. Como regra geral, eleva-se a temperatura até que se obtenham as condições de BS&W requeridas no óleo. Operar em temperaturas maiores implicaria em consumo desnecessário de energia (água quente) para aquecimento. A temperatura do óleo é monitorada através do controlador indicador de temperatura, que tem funções de indicação e registro.

3. Pressão de Operação: O sistema opera sempre a uma pressão superior (1,5 a 2,0 Kgf/cm²) à pressão de vapor do óleo cru. Caso a pressão caia abaixo do ponto-de-bolha, pode ocorrer a formação de bolhas de gás dentro dos separadores, com perda de eficiência de separação. Desvios de processo, tais como, rápida abertura das válvulas de controle ou arraste de gás proveniente dos separadores de produção podem causar reduções de pressão que podem levar a liberação de gás no sistema. A pressão do sistema é equilibrada com a dos separadores.
4. Nível da Interface Óleo/Água: O nível da interface é determinado durante a operação em campo. De forma geral, a elevação do nível de água (elevação do nível da interface) causa redução do tempo de residência do óleo, aumento do tempo de residência da água e aumento da tensão do campo elétrico de corrente alternada. Um exemplo de aplicação offshore é manter o nível da interface no mínimo 150 mm (6") abaixo das chicanas, de forma a evitar a formação de ondas de interface que podem danificar os internos do equipamento. Para a aferição do nível real da interface os equipamentos contam com cinco pontos de amostragem, como podemos observar na Figura 2-13, localizados de forma a cobrir toda a região de interface possível.



Figura 2-13: Foto dos pontos de amostragem do tratador eletrostático Dual Polarity da Bacia de Campos.

5. Tensão Secundária dos Transformadores: Para alterar a tensão de operação é necessário, primeiramente, desenergizar o transformador. Em seguida, selecionar a tensão desejada, através da chave seletora, geralmente entre as cinco posições possíveis: 12, 16.5, 20, 23 e 25 kV. O fabricante recomenda iniciar a operação na posição intermediária (20 kV) e alterar a tensão até que se obtenha a eficiência desejada.
6. Corrente: Geralmente é 30% da corrente máxima do transformador (considerando a tensão de alimentação de 480 V).

Tabela 2-3: Condições de operação de um tratador eletrostático da Bacia de Campos

| Equipamento | Fluido | Temp.(^o C) | Pressão (Kpa) | Nível |
|-------------------------|----------------|------------------------|---------------|--------------|
| Separador Eletrostático | Óleo | 70 | 879 | Vaso Alagado |
| | Água Produzida | 70 | NA | NA |
| | Interface | NA | NA | 762 mm |

Fonte: Adaptado do manual de operação de um tratador eletrostático da Bacia de Campos.

2.11 Tecnologias de Tratadores Eletrostáticos

O tratador eletrostático foi inventado para indústrias do setor petrolífero localizadas na Califórnia [E.U. Patentes 987 115 (1911)]. Várias tecnologias têm sido introduzidas e aprimoradas ao longo desses anos. Inicialmente o campo elétrico era fixado e aplicado para valores de tensão e frequência, hoje em dia já temos tecnologia baseada na modulação de frequência, a chamada Dual Frequency fornecida pela NATCO.

Os tratadores chamados de convencionais estão na maior parte das plantas de processamento primário de petróleo da Petrobras, embora a tecnologia usada atualmente em alguns novos projetos de plataformas de produção é chamada Dual Polarity.

2.11.1 Tratadores Eletrostáticos Convencionais

Este tipo de tratador eletrostático utiliza apenas campo elétrico de corrente alternada, e estão subdivididos em baixa velocidade e alta velocidade.

2.11.1.1 Tratadores Convencionais de Baixa Velocidade

Nos modelos de baixa velocidade, a carga é introduzida abaixo da região de eletrodos (longe da região dos eletrodos) próximo à interface água-óleo, sob regime laminar por meio do uso de um tubo distribuidor ao longo do vaso. Na Figura 2-14 temos o exemplo do tratador eletrostático da empresa Q&A/NPRA.

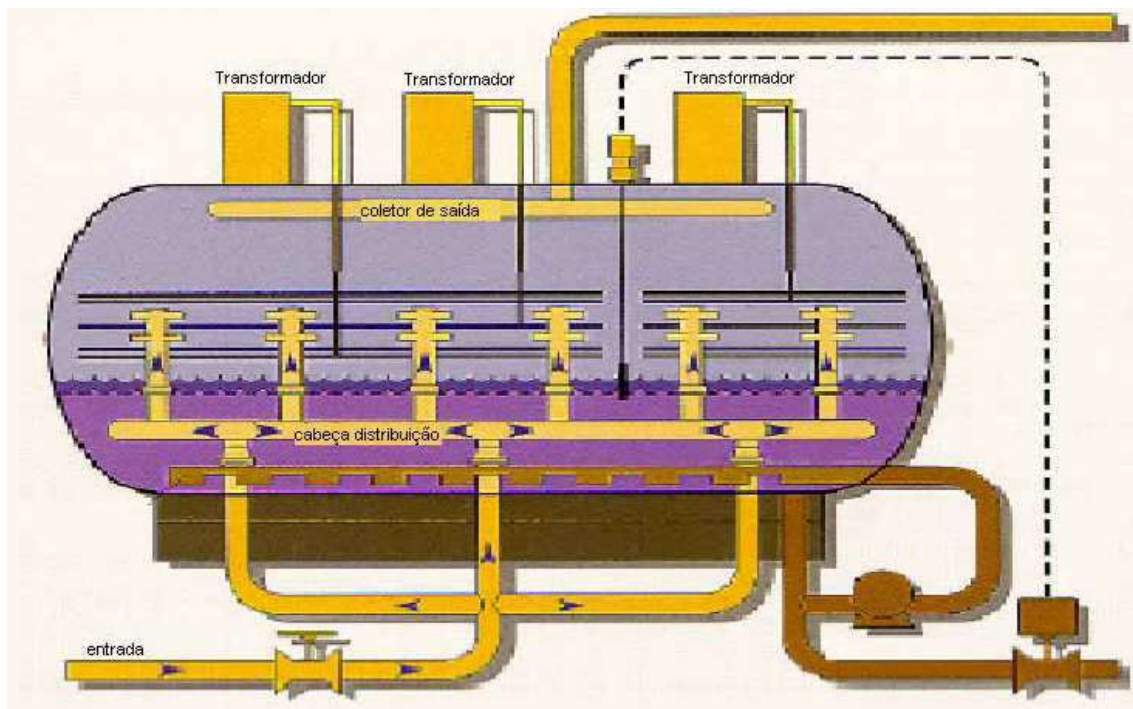


Figura 2-14: Esquema do Tratador eletrostático Q&A/NPRA (COLLINS, 2004).

Entre os eletrodos e a interface água-óleo é gerado um campo elétrico fraco, assim a maioria das gotas de água de maior tamanho coalescem nessa região e somente as gotas de menor diâmetro chegam à região entre os eletrodos sob o efeito campo elétrico de maior intensidade com esse tipo de configuração permite que o equipamento suporte maior variação de teor de água na carga.

2.11.1.2 Tratadores Convencionais de Alta Velocidade

Nos tratadores eletrostáticos de alta velocidade, a carga é diretamente introduzida na região entre os eletrodos conforme a Figura 2-15, favorecendo a coalescência mais rápida das gotas de água, quer pela maior população de gotas na região entre eletrodos, quer pela captura das gotas menores pelas maiores. Desta maneira, os tratadores eletrostáticos de alta velocidade apresentam dimensões ligeiramente inferiores aos tratadores de baixa velocidade (COLLINS, 2004).

Apesar da injeção da carga de entrada na região entre os eletrodos favorecer a coalescência, esse tipo de configuração é muito suscetível às variações na carga de entrada, principalmente em relação ao teor máximo de água, à presença de água livre e

ao tamanho das gotas de água, que poderá acarretar uma desestabilização do sistema elétrico, ocasionado curto-circuito na região entre os eletrodos.

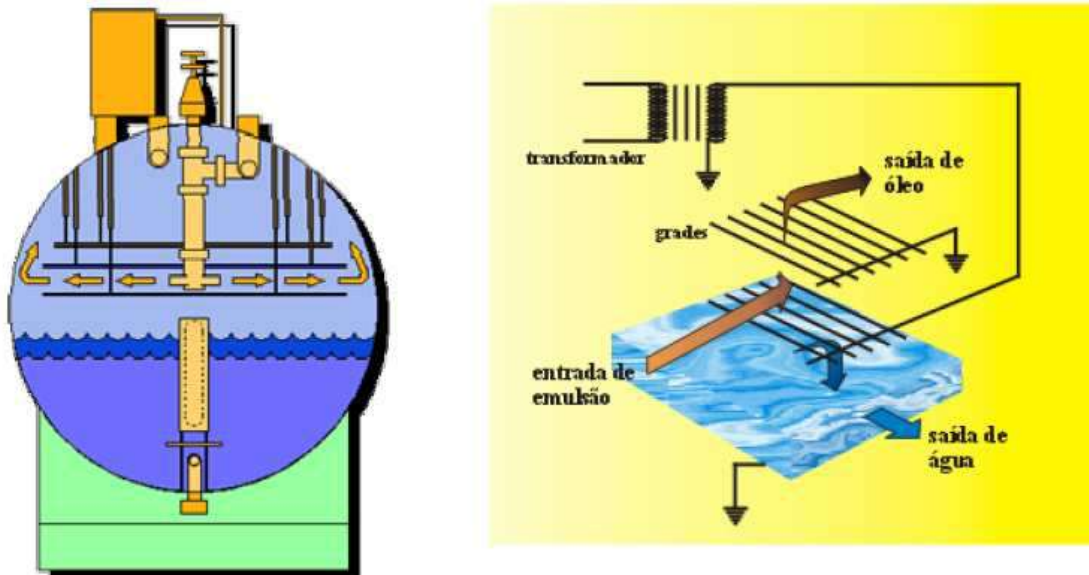


Figura 2-15:Configuração de um tratador eletrostático de alta velocidade e dos eletrodos (COLLINS, 2004).

Temos também o modelo bielétrico, o chamado Biletric[®] fabricado pela Petreco[®]. O Biletric[®] foi introduzido em 1980, o projeto original foi produzido para processar óleos mais leves. Em maio de 1986 um novo Biletric Design[®] foi introduzido com várias modificações significativas de projeto necessárias ao sistema para lidar eficientemente com óleos pesados.

Esse modelo é semelhante ao tratador de alta velocidade, porém estes possuem três grades de eletrodos energizadas e distribuidores de fluxo horizontais fixos. A emulsão é injetada horizontalmente entre as grades de eletrodos energizadas, com isso temos aumento do tempo de residência do petróleo entre os eletrodos e, conseqüentemente, aumento da capacidade do processo de desidratação (COLLINS, 2004).

Como foi apresentada anteriormente, na tecnologia de tratamento eletrostático em alta velocidade a admissão da emulsão ocorre diretamente entre os eletrodos, o que limita o teor de água emulsificada a valores inferiores a 20% v/v e esse limite pode ser muito inferior a 20% v/v dependendo da forma em que a água se encontra dispersa no petróleo. Cargas contendo água livre ou que apresentem valores de teor de água que

flutuem acima ou abaixo desse limite prejudicam significativamente a eficiência e a garantia operacional dos sistemas que operam com essa tecnologia.

Além de flutuações no teor de água da carga, outros fatores devem ser considerados quando da especificação do tipo de tratador eletrostático a ser instalado nos sistemas de processamento primário offshore tais como, as flutuações de vazão e qualidade da carga processada e as condições de agitação do mar.

Usualmente numa Unidade de Produção, o tratador eletrostático é instalado a jusante de um separador gravitacional trifásico como se pode observar na Figura 2-16, este último também é afetado pelas condições do mar, movimentos de ondas que gera perturbações na sua interface (óleo/água/gás) acarretando redução na eficiência de separação.

Assim somente um tratador eletrostático de baixa velocidade poderá proporcionar garantia operacional da Unidade de Produção, mesmo havendo redução da quantidade da carga processada. Em contra partidas os tratadores eletrostáticos de alta velocidade são mais utilizados na dessalgação do petróleo nas refinarias, onde a carga de entrada é controlada e mantida constante em termos de vazão e teor de água.

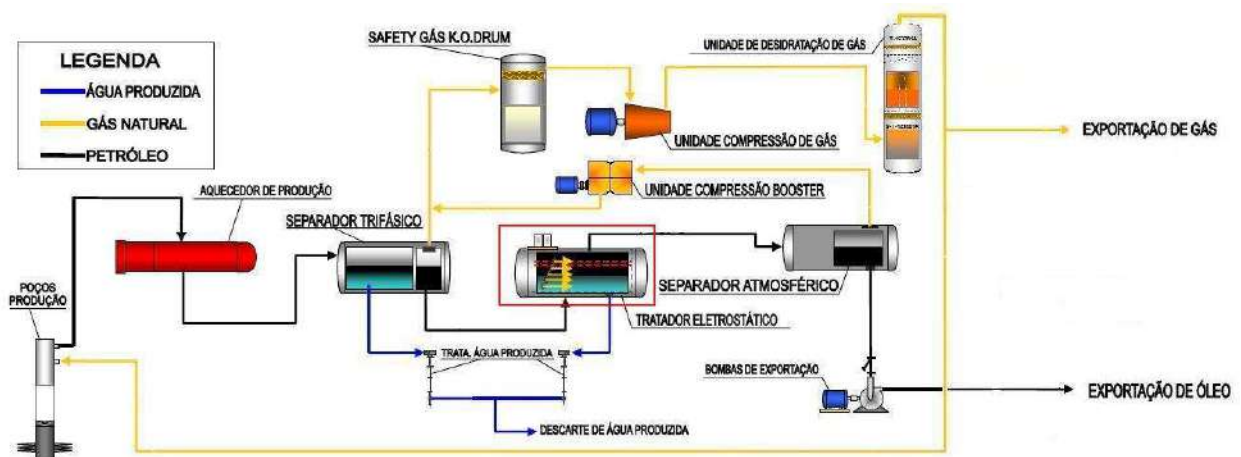


Figura 2-16: Fluxograma de processo típico de uma unidade de processamento offshore.

2.11.2 Tratadores Eletrostático Dual Polarity

Os tratadores eletrostáticos do tipo Dual Polarity são também chamados de polaridade dupla ou AC/DC, como o próprio nome diz combina corrente alternada e corrente contínua no lugar do tradicional sistema elétrico de corrente alternada. Apresentam um campo elétrico de corrente alternada entre as placas (a extremidade inferior dos eletrodos) e a interface água-óleo, e um campo elétrico de corrente contínua na região entre as placas (os eletrodos verticais), conforme Figura 2-17.

Desde a sua introdução na década de 1970 pela Natco os tratadores eletrostáticos Dual Polarity têm sido amplamente utilizados. Este design acelera coalescência e melhora a eficiência de separação.

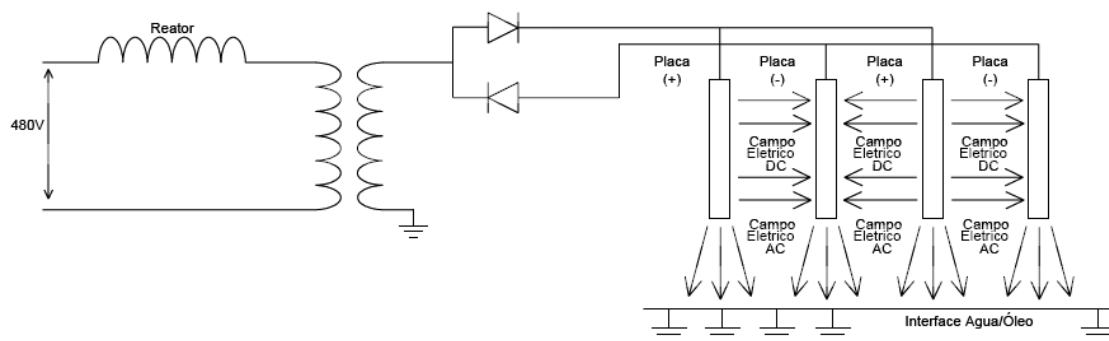


Figura 2-17: Esquema elétrico da aplicação de campo elétrico para a tecnologia Dual Polarity. (SALLES, 2005).

Esse tipo de tratador é feito de placas posicionadas verticalmente, com separação usual de 6", a mistura de petróleo e água entra por baixo destas placas, em meio ao campo elétrico alternado. A emulsão é distribuída uniformemente através de um sistema distribuidor com tubo perfurado que são projetados para proporcionar uma boa distribuição para toda a zona transversal do vaso. O campo elétrico alternado irá provocar a primeira separação da água e óleo onde serão coalescidas gotas de água maiores enquanto que as gotas de água residuais (de menor tamanho) sobem junto com o óleo e sofrem a ação do campo elétrico contínuo, que as atraem até a placa (SALLES, 2005).



Figura 2-18: Foto dos quatro segmentos distribuidores de um tratador Dual Polarity da Bacia de Campos.

Os pares de placas de eletrodos estão carregados em oposição. As gotículas de água que entram neste campo são alongadas sendo então carregadas positiva ou negativamente dependendo da carga da placa mais próxima.

Numa emulsão que contém milhares de gotículas de água, por volta da metade ficará com cargas positivas e a outra metade, cargas negativas, sendo então aceleradas em direção à placa com carga oposta, colidindo com outras gotas e coalescendo.

Utilizando o mesmo transformador dos tratadores convencionais, o tratador Dual Polarity divide a alta tensão, através de retificadores (diodos), em componentes positivos e negativos. A performance deste tipo de tratador é superior aos convencionais devido a polaridade constante do campo elétrico contínuo, pois, há tempo para as gotas de água migrarem entre os eletrodos, entretanto em um tratador convencional campo elétrico alternado o movimento é praticamente inexistente, devido a curta duração do ciclo e nenhuma carga é fornecida às gotas de água: a coalescência depende somente atração causada pela polarização das gotas. Como consequência, há aumento da capacidade de processamento do equipamento e redução da temperatura de processo, obtendo-se vasos com menores dimensões (SALLES, 2005).

Antigamente os eletrodos utilizados em tratadores Dual Polarity eram de aço carbono. Na Petrobras existem tratadores deste tipo como na plataforma PGP-1 (Garoupa), atualmente existe uma nova versão dos tratadores Dual Polarity, também já adquirida pela Petrobras que usa eletrodos de compósito que evita a formação de arco elétrico entre a região de eletrodos, aumentando o desempenho da separação eletrostática água-óleo.



Figura 2-19: Foto do conjunto de eletrodos de um tratador eletrostático da Bacia de Campos.

Estes eletrodos são constituídos de material polimérico e material condutivo (compósito), ou seja, placas de fibra reforçada com uma faixa na parte central condutiva formada de grafite. Nos eletrólitos de compósitos quando ocorre um arco provoca alta tensão apenas na localidade imediata do arco. O eletrodo por ser um próprio mal condutor, não pode alimentar o arco de corrente suficiente para mantê-la, ela se apaga e o restante do eletrodo não é afetado por esta perturbação local.



Figura 2-20: Placas de eletrodos danificadas por arco elétrico numa plataforma na Bacia de Campos.

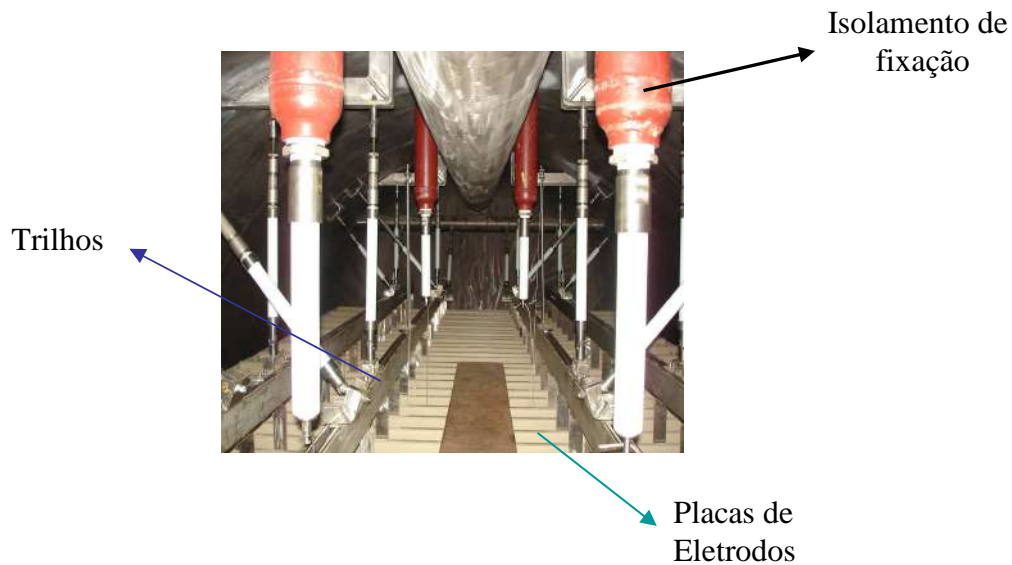


Figura 2-21: Foto da Interligação entre os eletrodos e as placas de um tratador eletrostático Dual Polarity da bacia de campos.

2.11.3 Tratadores Eletrostático Dual Frequency

Os tratadores eletrostáticos do tipo Dual Frequency são fabricados pela Natco, sendo uma evolução da tecnologia Dual Polarity. Também são chamados de polaridade dupla com frequência variável ou simplesmente DF, por além de apresentarem um campo elétrico de corrente alternada e contínua como no Dual Polarity, permitem o ajuste da frequência e da tensão, através de um sistema de controle baseado em um computador.

A tecnologia Dual Frequency permite a modulação da amplitude do campo de corrente contínua, trabalhando a frequências de 1 Hz a 20 Hz. Também utiliza maiores frequências base, de 800 Hz a 1600 Hz. Esta alta frequência reduz eventuais descargas elétricas em excesso, o que permite maior eficiência no tratamento de petróleos que apresentam alta condutividade elétrica. O transformador é mais complexo que o de outras tecnologias, possuindo diversos componentes eletrônicos.

Pode-se concluir que o sistema de controle da tecnologia Dual Frequency pode fornecer uma variedade de voltagens e frequências, produzindo infinitas variações de forma de onda. Uma onda otimizada é gerada para cada tipo de óleo, permitindo maior capacidade de tratamento, menores temperaturas ou maior performance em comparação com as tecnologias convencionais (OLIVEIRA , R.C.G. e ALVES, R.P., 2007).

2.12 Coalescedores Eletrostáticos

Os coalescedores eletrostáticos possuem novas tecnologias compactas utilizando o campo elétrico. Esses equipamentos estão sendo desenvolvidos e comercializados para proporcionar uma mais compacta, eficiente e confiável separação. Testes realizados até o momento indicam o potencial desses equipamentos, com ganho de eficiência para o processo (RAMALHO *et al*, 2006).

2.12.1 Compact Electrostatic Coalescer - CEC

A Statoil é o dono da tecnologia patenteada TM CEC e emitiu uma licença comercial exclusiva para a Aker Kvaerner, uma empresa norueguesa, dando continuidade à pesquisa original na década de 1980. A tecnologia TM CEC é uma série de eletrodos circulares concêntricos, abrigados dentro de uma seção dentro de um vaso tubular. A emulsão água em óleo é submetida a um campo elétrico muito intenso nos canais anulares criado por altas tensões através dos eletrodos até vários milhares de volts o que faz com que as pequenas gotas de água vibrem e se choquem, portanto, temos um processo mais intenso do que em unidades da rede convencional.

Gotículas de água coalescem várias vezes em questão de segundos, e aumentam o seu tamanho em torno de dez vezes na seção de coalescência, em seguida são introduzidas em um segundo estágio de separação que pode ser um separador gravitacional ou um tratador eletrostático.

Esse coalescedor tem várias vantagens como menor tempo de residência total, assim sua separação exige cerca de metade do espaço e pesa cerca de um terço do tratador convencional - qualidades atraentes, principalmente para aplicações offshore.

O fato das unidades CEC TM serem externas ao separador também traz importantes benefícios em termos de manutenção mais rápida e fácil, a produção de óleo não precisa ser completamente parada, como o CEC pode ser posicionado em um by-pass no trem de separação, sua parada permite a continuidade da separação no separador de gravidade ainda que em fluxo reduzido. Pode operar em condições de movimentação, característico dos sistemas flutuantes de produção marítima e admite teor de água até de 40%.

Uma desvantagem do CEC é a necessidade de operar com pouca quantidade de gás e água na corrente a ser tratada, requer a instalação de um equipamento à montante

do CEC, para realizar a remoção do gás e da água livre, desta forma não pode ser instalado antes do primeiro estágio de separação, temos na Figura 2-22 um esquema típico de instalação do CEC.

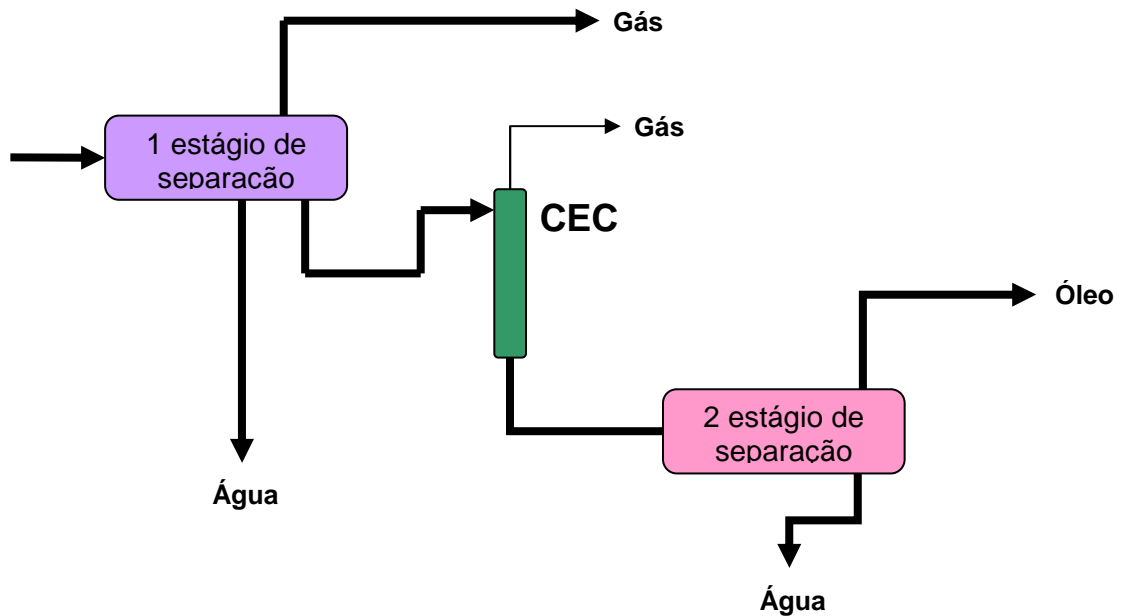


Figura 2-22: Esquema de instalação de uma unidade do CEC.

Outra desvantagem é a possibilidade de quebra das gotas coalescidas, após a passagem pelo CEC, o fluxo e as perdas de carga a jusante do CEC devem ser suficientes para que não haja cisalhamento das gotas de água que foram coalescidas no interior do equipamento.



Figura 2-23: Foto do CEC modelo 130 pronto para expedição ao FPSO Chevron no Mar do Norte.

2.12.2 Vessel Internal Electrostatic Coalescer – VIEC

O VIEC é um dispositivo modular que emprega um campo elétrico de alta intensidade à primeira fase do processo de separação. Esse dispositivo foi desenvolvido pela Vetco e combina as funções de um alinhador de fluxo mecânico e um coalescedor eletrostático.

O VIEC é constituído por uma série de módulos coalescedores (Figura 2-24), com eletrodos no seu interior. Possui diversos orifícios e tubos por onde a emulsão flui e é submetida ao campo elétrico. Os tubos funcionam como separadores em miniatura permitindo as gotículas estabelecerem em um filme de líquido e promovem o fluxo turbulento de fluidos. A turbulência aumenta a taxa de colisão de gotas d'água, e assim faz aumentar o desempenho.

Os módulos são instalados em uma estrutura metálica, posicionados na camada de óleo do separador gravitacional, com determinada margem, para compensar a variação de nível de interface de fases. Os eletrodos são recobertos de material isolante para evitar o aparecimento de curto-circuito, em função dos altos teores de água. (MARTINS *et al*, 2008).



Figura 2-24: Detalhes da instalação VIEC no FPSO Munin no Mar da China Meridional.

Utiliza-se um conversor de frequência dedicada a mudar a frequência de operação. A combinação de alta frequência e isolamento dos eletrodos faz o VIEC tolerar a combinação óleo, água e gás, por isso, pode ser instalado ainda no primeiro estágio de separação. O tempo que o fluido passa dentro do elemento VIEC depende em grande parte das propriedades do óleo e na disposição física de toda a instalação e é geralmente da ordem de um a três segundos. O VIEC tem a vantagem de poder ser instalado nos separadores gravitacionais já existentes.

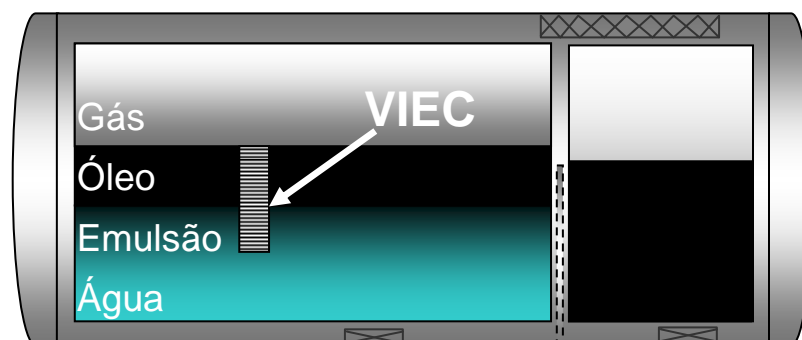


Figura 2-25: Localização do VIEC no interior de um separador.

2.12.3 Low Water Content Coalescer – LOWACC

O LOWACC é o coalescedor eletrostático que melhora e acelera a coalescência das gotas. Em função da geometria dos eletrodos é gerada intensidade de campo elétrico variável, as gotas em sedimentação são atraídas para a região próxima aos eletrodos, região com maior intensidade de campo elétrico.

Desta maneira, ocorre o aumento da taxa de coalescência e o aumento da velocidade de sedimentação das gotas de água. Este fenômeno é denominado de dieletroforese. As forças criadas pelo gradiente de campo elétrico são de duas a três vezes superiores à força gravitacional (RAMALHO *et al*, 2006).

O LOWACC foi projetado para ser instalado no interior do separador, a jusante do VIEC (Figura 2-26) para complementar a sua atuação, diminuindo mais o teor de água no petróleo tratado.

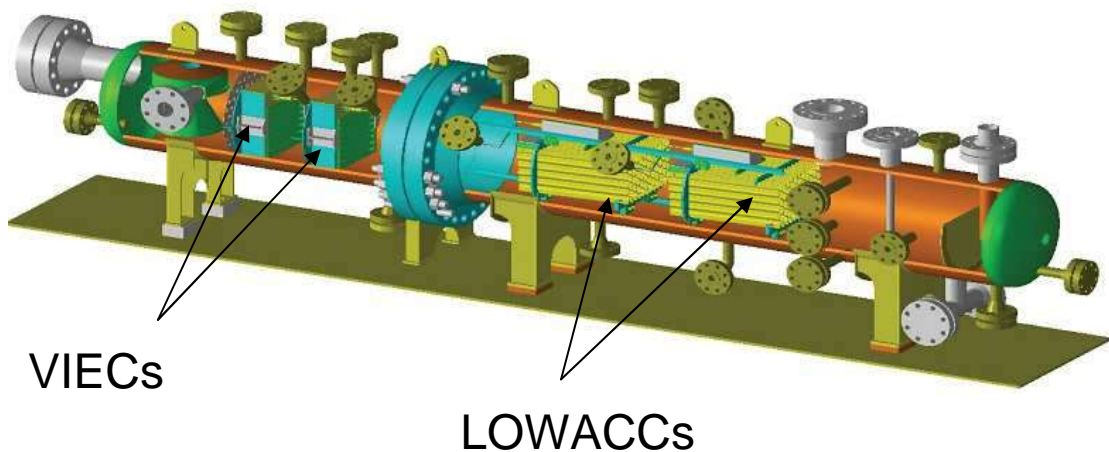


Figura 2-26: Instalação típica do VIEC e do LOWACC no separador.

As gotas de maiores diâmetro coalescem sob a ação do campo elétrico homogêneo e de menor intensidade do VIEC, enquanto as gotas menores, coalescem sob a ação do campo elétrico não homogêneo do LOWACC e de maior intensidade (RAMALHO *et al*, 2006).

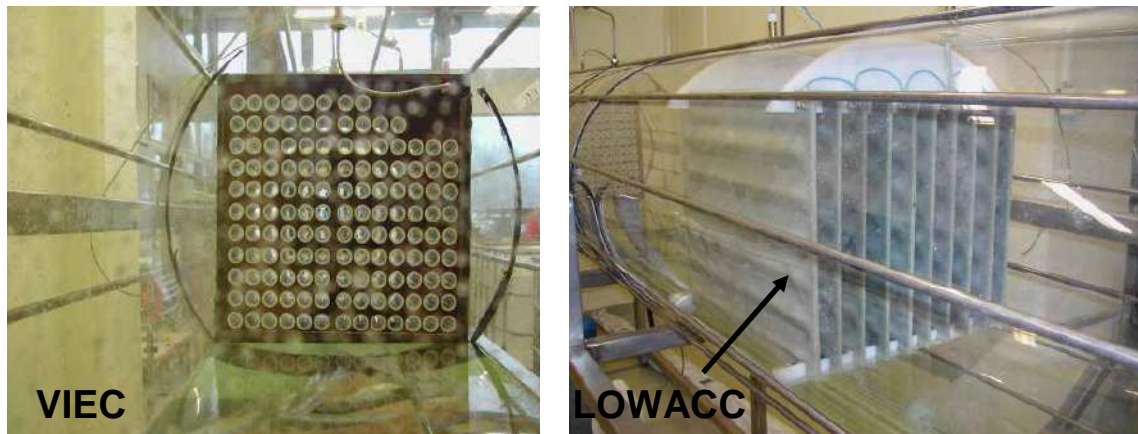


Figura 2-27: Coalescedores eletrostático VIEC e LOWACC utilizados no laboratório da Vecto.

Cada elemento coalescedor do LOWACC contém eletrodos em formato de placa e eletrodos ondulados (Figura 2-28), revestidos de material isolante, assim o LOWACC pode ser exposto a um meio com alto teor de água, sem risco de curto-circuito.



Figura 2-28:Elemento coalescedor do LOWACC.

3 MATERIAL E MÉTODO

Neste capítulo, são fornecidas informações sobre materiais e métodos de experimentos realizados em trabalho anterior para estudo de caso visando análise e avaliação do uso de solventes na emulsão água em óleo para determinação do efeito na eletrocoalescência em bancada, posteriormente são apresentados os resultados e discussões dos experimentos.

Quando queremos medir a estabilidade de emulsões quantificamos a separação das fases ao longo do tempo, as emulsões utilizadas são sintetizadas em laboratório sob determinadas condições, de maneira a obter o desempenho de separação de água próximo do campo. Inicialmente são apresentados os tipos de óleos utilizados no estudo. Em seguida, é feito um relato dos métodos de caracterização.

Nesta monografia foram escolhidos seis óleos nacionais que estão listados na Tabela 12-1 que representam na atualidade o retrato da produção da PETROBRAS S.A e foram gentilmente cedidos pelo CENPES/PETROBRAS S.A. Os solventes Ciclohexano, n-Heptano e Xileno foram distribuídos por VETEC S.A.

Tabela 3-1: Petróleos usados na avaliação do uso de solventes – amostras de referência.

| Amostra | ^o API* |
|---------|-------------------|
| A | 18,96 |
| B | 24,00 |
| C | 21,04 |
| D | 17,10 |
| E | 13,20 |
| F | 13,50 |

*Densidade API, segundo Banco de Dados de Avaliação de Petróleos da PETROBRAS S.A.

3.1 Determinação das Medidas de Viscosidade

Os testes de viscosidade foram realizados em um Reômetro *ARES* da TA Instruments. Os óleos crus foram pré-aquecidos em um banho termostático a 60°C para garantir a homogeneidade das amostras. As amostras foram levadas ao reômetro, também mantido a 60°C, para os testes. Cada medida foi realizada a um cisalhamento constante de 100s⁻¹ por 600s. A geometria utilizada foi a de cilindros concêntricos tipo

couette – onde o cilindro interno é fixo, enquanto o cilindro externo executa o cisalhamento.

Os óleos diluídos obedeceram à mesma metodologia das utilizadas nos experimentos dos óleos crus. Porém, durante o preparo das amostras de óleos diluídos, houve a necessidade de variar as massas de óleo e solventes, dependendo da espécie que estava sendo utilizada, para que fosse possível obter uma viscosidade de aproximadamente 13cP, esse é o valor médio encontrado usualmente dentro dos tratadores eletrostáticos. Para cada análise foram usados 8 – 10 ml de amostra. As medidas foram realizadas em triplicata e o valor médio foi considerado.

3.2 Determinação das Medidas de Densidade

As análises de densidade foram executadas em um tensiômetro *Processor Tensiometer K100* da Krüss.

As densidades de todas as amostras (cruas e diluídas) foram medidas a temperatura ambiente, com duração de 1 minuto.

3.3 Determinação do Teor Médio de Asfaltenos

Os asfaltenos foram isolados das amostras de petróleo de acordo com a norma padronizada ASTM D6560 que se refere à determinação de asfaltenos insolúveis em n-heptano.

3.4 Preparo das Emulsões

Foram preparados 400g (aproximadamente 400 ml) de emulsão a uma proporção de 10% de água. As emulsões foram preparadas com 360g de óleo (cru e diluído) e 40 g de água aproximadamente. Para o processo de emulsão, as amostras foram agitadas em um Turrax (modelo T25, Haste dispersora S25N18G fabricado pela IKA) por 4 minutos a 13500 rpm. Então a emulsão era dividida em dois recipientes de 200 ml cada, que seriam levados ao desestabilizador eletrostático (dessalgadora) para eletrocoalescência.

3.5 Medidas de Condutividade

As diluições para as medidas de condutividades foram feitas para uma massa total de 120 gramas de emulsão, para todos os óleos e solventes, como as diluições foram feitas levando em consideração à massa, não foi considerada as diferentes densidades dos óleos crus e dos solventes utilizados.

Realizaram-se as medidas de condutividades nos solventes utilizados nas diluições, na temperatura de 60 °C utilizando o condutímetro X1000 e X100.

3.6 Desestabilização Eletrostática

O equipamento utilizado para estas medidas de eletrocoalescência foi um Desestabilizador Eletrostático *NATCO EST-100*, gentilmente cedido pelo CENPES.

O EST-100 é um dispositivo destinado a determinar e comparar a tratabilidade de emulsões de petróleo. No EST, uma amostra de emulsão é exposta a um campo eletrostático e a energia e o tempo necessário para coalescer e separar seus componentes são determinadas e podem ser visualizadas graficamente, pois é gerada uma representação gráfica de desidratação elétrica.

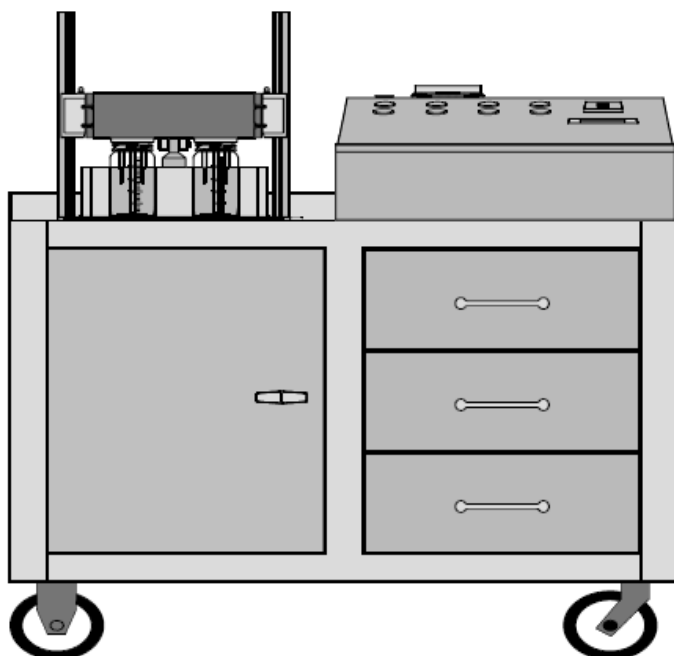


Figura 3-1: Esquema do desestabilizador eletrostático de emulsões EST-100.

Os dois frascos contendo as emulsões foram posicionados na dessalgadora, onde foram imersos eletrodos. Foi aplicada uma tensão de 6500 V por 10 min. Um dos frascos era submetido a um campo elétrico gerado por uma corrente contínua (DC) e o outro frasco era levado a um campo com corrente alternada (AC). Então foi gerado um gráfico corrente versus tempo para cada corrida de amostra.

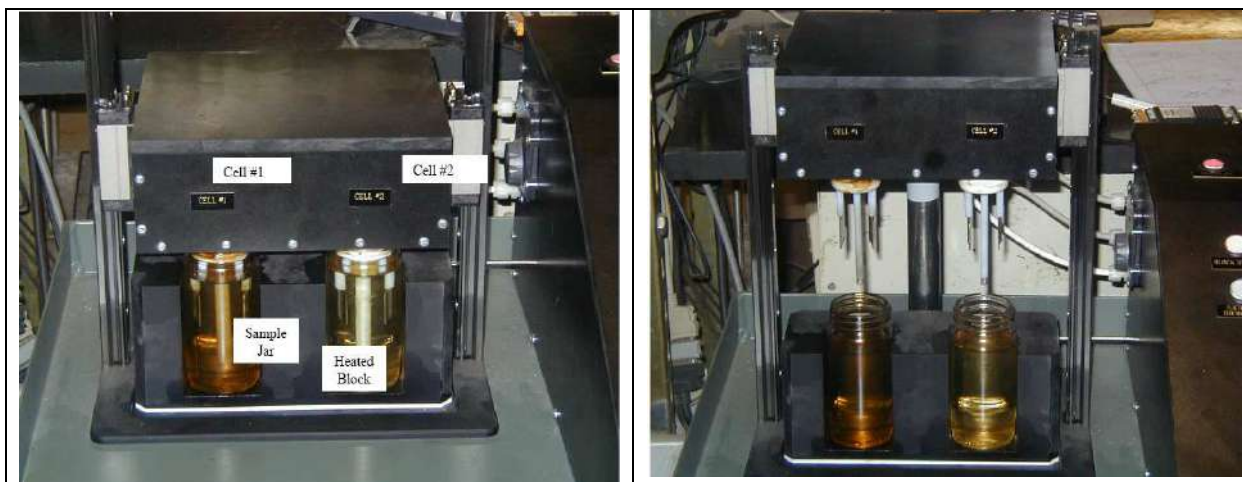


Figura 3-2: Frascos das amostras e eletrodos do desestabilizador eletrostático de emulsões EST-100 NATCO.

O gráfico gerado pelo EST representa a desidratação eletrostática e fornece informações críticas para avaliação da estabilidade da emulsão e eficiência do tratamento eletrostático para resolução da emulsão.

A amplitude da corrente elétrica na curva é proporcional ao fluxo de corrente através da emulsão no EST. Um decaimento da corrente após a aplicação da tensão indica resistência a coalescência. O tempo da aplicação da tensão até a corrente mínima indica o tempo requerido para “quebrar” a emulsão nas condições particulares que foram feitos os testes.

A magnitude do deslocamento final da curva acima do valor inicial é uma indicação do BS&W residual ou outro componente condutivo deixado no óleo. A área abaixo do gráfico é proporcional a energia necessária para separar a emulsão durante as condições mantidas no teste.

Uma emulsão que requer mais de cinco minutos para “quebrar” e/ou possui o deslocamento maior de 25% em relação ao valor inicial de corrente é definida como de difícil de tratamento. A Figura 3-3 representa a curva ideal de uma emulsão submetida ao tratamento eletrostático com o EST-100. Na primeira etapa temos a polarização e orientação das gotas de água, na segunda etapa ocorrem floculação e separação da água

do óleo e na última etapa há formação de um patamar da corrente caracterizando a condutividade do óleo e o BS&W residual.

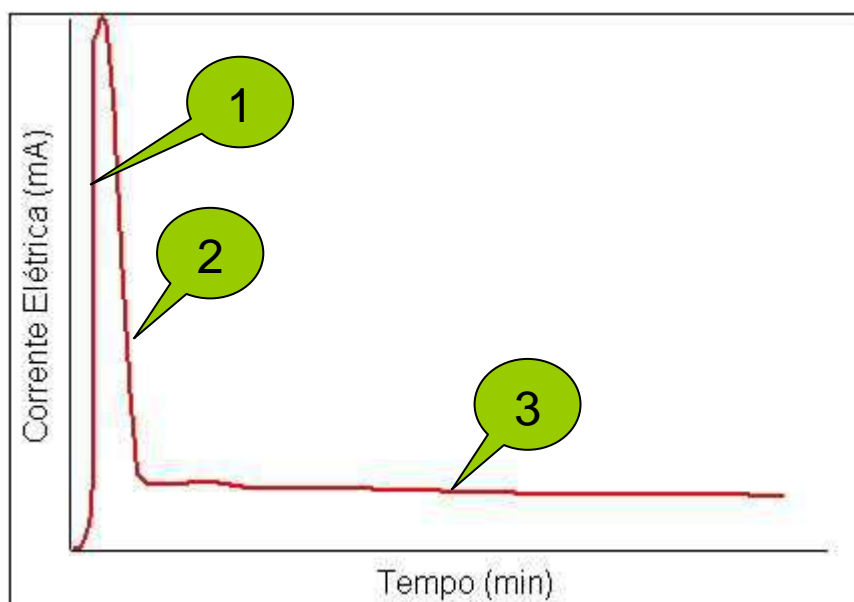


Figura 3-3: Curva ideal de uma emulsão tratável gerada pelo EST-100. Adaptado Manual de Operação do EST-100.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados em trabalho anterior e valores utilizados nesta monografia, cujo objetivo é a escolha do melhor solvente para ser usado numa metodologia controlada para caracterização de emulsões.

4.1 Teor Médio de Asfaltenos

Conforme observamos na Figura 4-1 existem três grupos de óleos quanto ao teor de asfaltenos: dois óleos com um teor próximo de 1,5% (C e D), três com aproximadamente 2,5% (A, B, F) e um com quase 7% (E). Embora os asfaltenos sejam os principais agentes estabilizadores de emulsões água/óleo, não se pode afirmar só com base no teor de asfaltenos qual óleo formará uma emulsão mais estável (LEE, 1999).

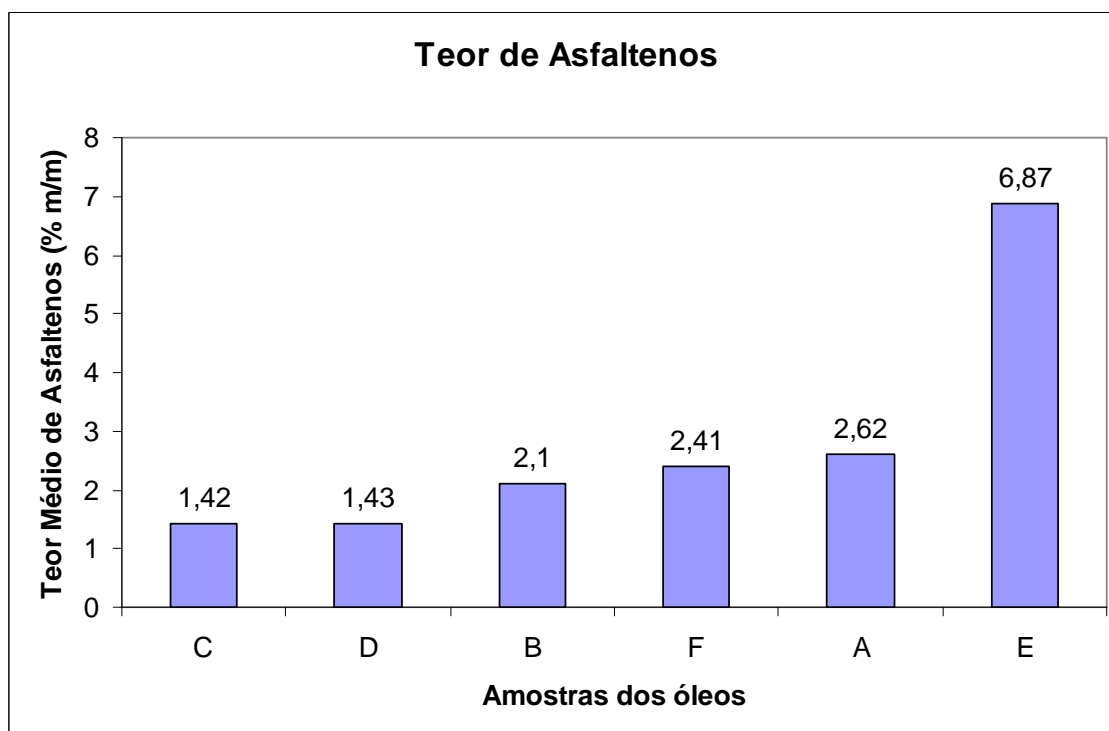


Figura 4-1: Gráfico do teor médio de asfalteno dos óleos crus.

4.2 Viscosidades

A tabela 13-1 mostra os resultados de viscosidade dos óleos crus e diluídos a 60°C, bem como as viscosidades dos solventes à temperatura de 25°C.

Tabela 4-1: Viscosidades dos óleos crus e diluídos a 60°C

| | | VISCOSIDADE (cP) a 60°C | | | | | |
|------------|------|--------------------------------------|------|--------------------------------------|------|-------------------------------|------|
| Óleos Crus | | Diluídos | | | | | |
| | | Ciclohexano (0,92cP) ¹ | | n-Heptano (0,409 cP) ¹ | | Xileno (0,62 cP) ¹ | |
| A | 68 | 15% | 14,8 | 13% | 13,2 | 15% | 13,2 |
| B | 27 | 5% | 13,3 | 5% | 13,3 | 10% | 13,5 |
| C | 42 | 17% | 13,6 | 13% | 13,5 | 15% | 13,5 |
| D | 134 | 25% | 14,4 | 19% | 14,0 | 25% | 13,5 |
| E | 1059 | 35% | 14,5 | 30% | 13,0 | 28% | 14,0 |
| F | 1273 | 35% | 13,1 | 27% | 13,3 | 30% | 14,3 |

¹ – Viscosidade dos solventes fornecido pela VETEC S.A à temperatura de 25 °C.

Sabe-se que, em escala industrial, diferentes petróleos são tratados com aproximadamente a mesma viscosidade e como dito anteriormente o valor aproximado dentro do separador eletrostático é 13 cP.

Os valores de viscosidade obtidos para os óleos diluídos variaram entre 13 e 14,8 cP. Os óleos diluídos com n-heptano foram os que necessitaram de menor quantidade de solvente e também os que obtiveram os menores valores de viscosidade. Esse comportamento era esperado, pois quanto menor a viscosidade do solvente menor a viscosidade obtida na diluição. Pela mesma razão o ciclohexano, solvente mais viscoso, apresentou os valores mais altos de viscosidade entre os diluídos. Este solvente também apresentou as maiores frações de diluição.

Em todas as diluições, os óleos mais pesados (maiores densidades) consumiram mais solventes. Os teores de solvente e as viscosidades dos óleos crus mostraram uma proporcionalidade direta, com exceção do óleo C que, embora menos viscoso que o óleo A, necessitou de uma maior quantidade de solvente. Entretanto, pelos valores de densidade pode-se entender porque isso ocorreu: o óleo em questão é mais denso que o óleo A. O cálculo inicial do teor de solvente esperado para os óleos foi baseado na equação 2.

$$\eta = \frac{1}{\frac{f_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{óleo}}} + \frac{1-f_{\text{óleo}}}{\rho_{\text{solvente}}}} \eta_{\text{mistura}} \quad (2)$$

Em que:

η : Viscosidade desejada (no caso, em torno de 13cP);

$\rho_{\text{óleo}}$: Densidade do óleo;

ρ_{solvente} : Densidades do solvente;

η_{mistura} : Viscosidade da mistura (obtida nos testes de viscosidade pelo reômetro);

$f_{\text{óleo}}$: Fração de óleo na mistura (em %) usada para obter a viscosidade desejada.

4.3 Densidades

Os óleos crus apresentaram valores maiores de densidade, como esperado. Entre os diluídos os óleos com xileno se mostraram mais densos e os com n-heptano, por sua vez, tiveram os menores valores, mesmo usando menos solvente.

O comportamento dos óleos foi condizente com a teoria: os mais densos requereram mais solventes.

Tabela 4-2: Densidades dos óleos crus e diluídos a temperatura ambiente.

| DENSIDADE (g/ml) | | | | |
|------------------|-------------|-----------|--------|-------|
| Óleos Crus | Diluídos | | | |
| | Ciclohexano | n-Heptano | Xileno | |
| A | 0,920 | 0,904 | 0,892 | 0,917 |
| B | 0,910 | 0,902 | 0,899 | 0,906 |
| C | 0,930 | 0,900 | 0,860 | 0,926 |
| D | 0,950 | 0,900 | 0,879 | 0,923 |
| E | 0,970 | 0,893 | 0,861 | 0,936 |
| F | 0,960 | 0,895 | 0,878 | 0,939 |

4.4 Condutividades

Condutividade elétrica é definida pela capacidade de um material conduzir corrente elétrica. Corrente elétrica é o movimento de elétrons carregados negativamente ou o movimento dos elétrons em direção ao fluxo de carga elétrica positiva (LOWRIE, 1997). As medidas de condutividade são dependentes da temperatura. A variação necessária para que a temperatura afete a condutividade varia de solução para solução e pode ser calculada.

Vários fatores interferem diretamente na medida de condutividade de uma solução, dentre elas a temperatura, que varia cerca de 2% por grau centígrado (apud. VELOSO, 2004). Por isso, todo condutímetro é equipado com um sensor de temperatura para correções das medidas em relação à condutividade de uma solução de referência (SANTOS, 2003). Outros fatores que afetam a condutividade são, por exemplo, a viscosidade da solução, a constante dielétrica do solvente, a mobilidade dos

íons, a existência de pontes de hidrogênio (VELOSO, 2004), além da composição do meio.

Forster (1962) no seu estudo de condutividade elétrica nos hidrocarbonetos líquidos observou diferenças nos experimentos entre hidrocarbonetos saturados e insaturados. A interpretação dos resultados desses experimentos foi a distinção de dois mecanismos de condução para as duas classes de compostos.

No caso dos hidrocarbonetos saturados, a condução elétrica foi atribuída à presença de impurezas polares ou elétrons presos que se originam tanto na superfície do eletrodo e no volume do líquido, enquanto em hidrocarbonetos insaturados e aromáticos foi atribuído ao salto de elétrons.

Tivemos esse resultado esperado nas condutividades dos óleos. Os óleos diluídos com o solvente xileno, um solvente aromático, mostraram os maiores valores de condutividade.

Podemos dividir os óleos em grupos conforme fizemos no item 13.1 por teor de asfaltenos. Pelos valores temos quatro grupos de condutividade: dois óleos com condutividades próximas a zero (E e F), um óleo com uma condutividade de 20 nS/m (D), dois com condutividade próxima de 55 nS/m (A e C) e um com 100 nS/m (B).

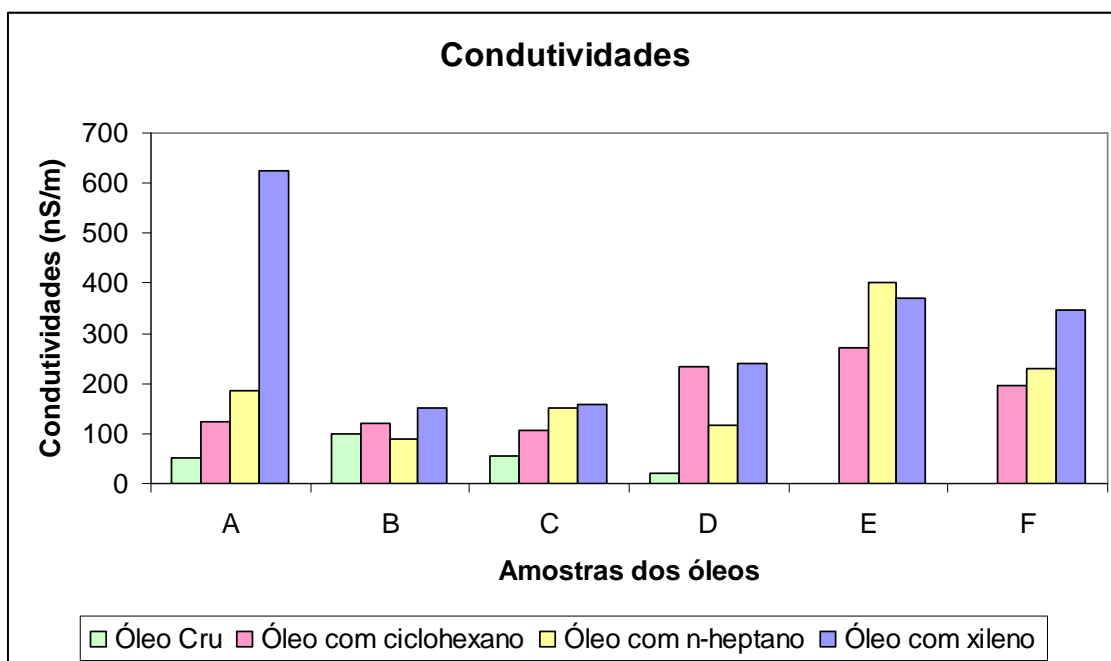


Figura 4-2: Gráfico das condutividades dos óleos crus e diluídos.

4.5 Eletrocoalescência

A tabela 13-3 apresenta o tempo de coalescência das gotas de água nas emulsões formadas.

Tabela 4-3: Tempo de eletrocoalescência (min.).

| Tempo (min.) de Eletrocoalescência | | | | | | | | |
|------------------------------------|-----|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|--------------------------------|-----|
| Óleos | Cru | | Diluídos | | | | | |
| | | | C ₆ H ₁₂ | | C ₇ H ₁₆ | | C ₈ H ₁₀ | |
| | AC | DC | AC | DC | AC | DC | AC | DC |
| A | 2,2 | 2,6 | 1,2 | 1,0 | 1,2 | 1,0 | 1,5 | 1,0 |
| B | 1,0 | 2,7 | 0,4 | 1,6 | 0,6 | 0,8 | 3,0 | 2,2 |
| C | 2,0 | 8,2 | ∞ | ∞ | 7,1 | 4,6 | 8,0 | 5,3 |
| D | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ | ∞ |
| E | ∞ | ∞ | 1,3 | 1,6 | 1,6 | 1,0 | 2,0 | 0,8 |
| F | ∞ | ∞ | 1,2 | 1,0 | 2,0 | 1,0 | 3,0 | 2,5 |

4.5.1 Óleo A

De acordo com os gráficos na Figura 4-3 e Figura 4-4 percebemos que a emulsão do óleo cru A não teve dificuldade de ser desestabilizada. No início do experimento há o aumento da corrente caracterizada por uma subida vertical na curva indicando que a energia está sendo consumida conforme as gotas de água estão sendo energizadas.

Posteriormente temos a queda da corrente devido à coalescência eletrostática das gotas de água e finalmente a corrente se mantém constante num valor aproximado ao inicial demonstrando a finalização da coalescência e desidratação. A desestabilização da emulsão em ambas correntes durou em média 2,4 minutos.

Os gráficos do óleo A diluído com o solventes utilizados (Figura 4-5 a 4-7) mantiveram o formato da curva dos gráficos com óleo cru, não havendo assim uma diferença significativa entre os solventes para este óleo, que como dito anteriormente está no grupo de 2,5% de teor de asfalto e 55 nS/m de condutividade.

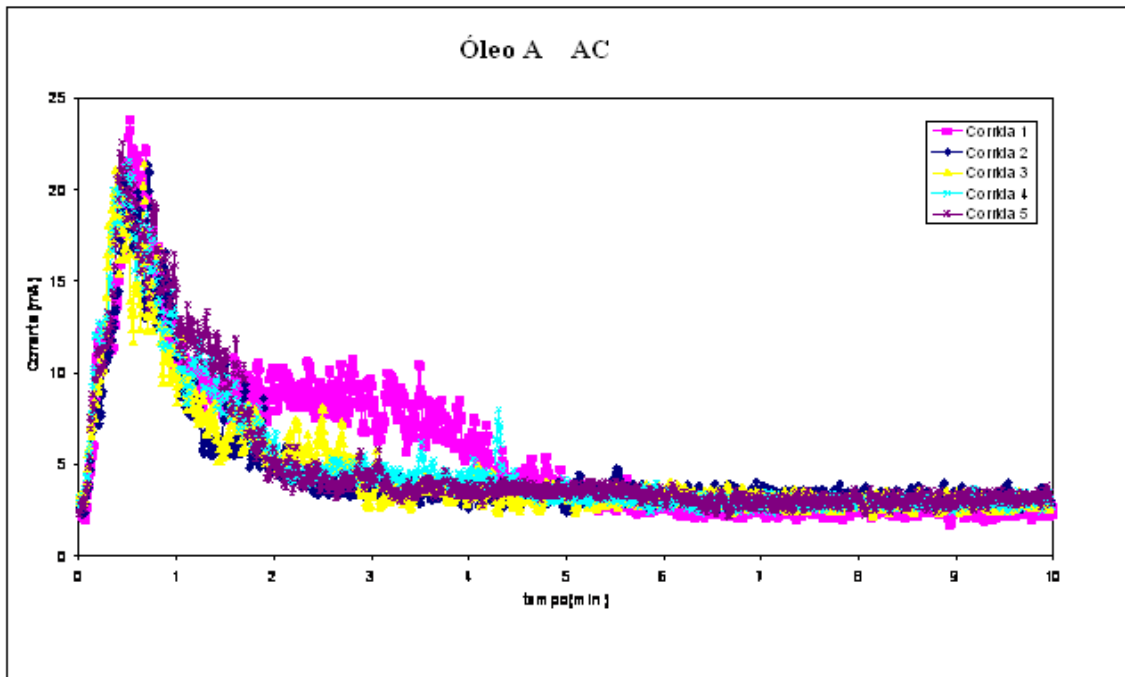


Figura 4-3: Curva do óleo A cru em corrente alternada.

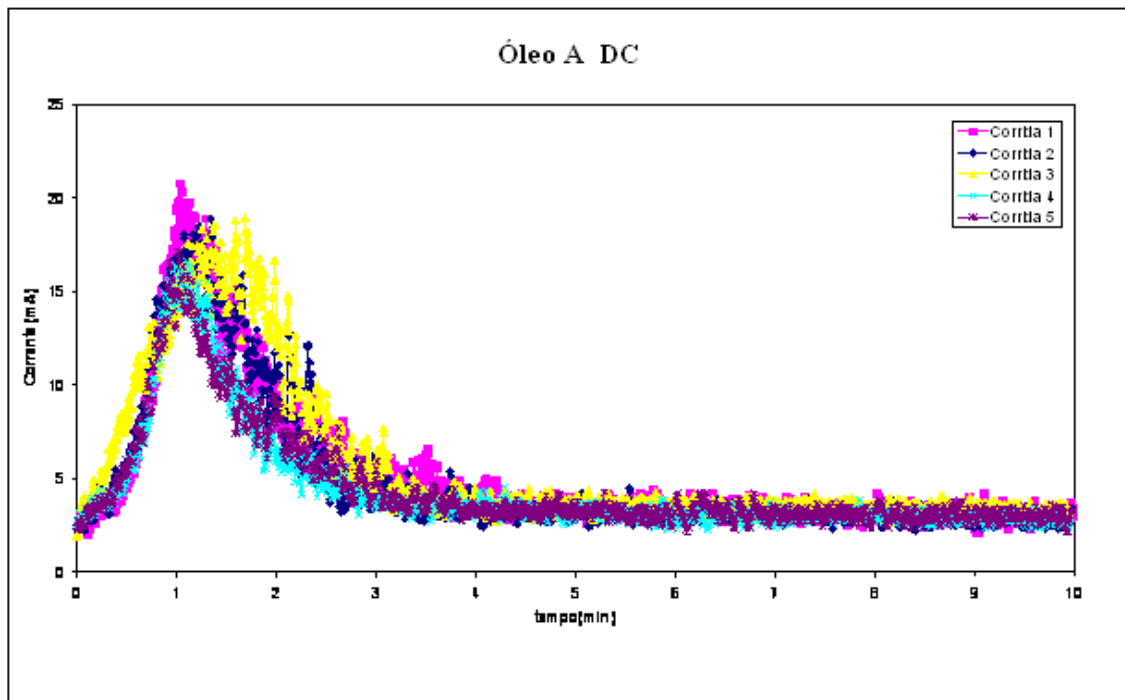


Figura 4-4: Curva do óleo A cru em corrente contínua.

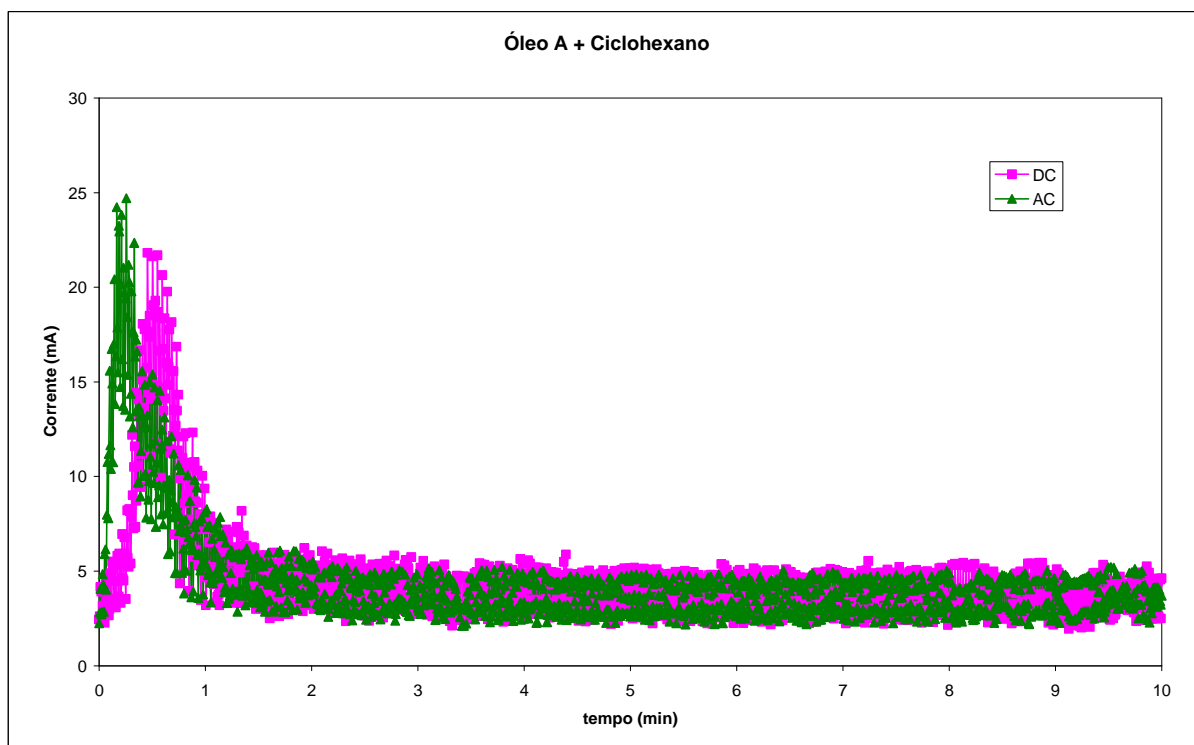


Figura 4-5: Curva do óleo A em solvente ciclohexano.

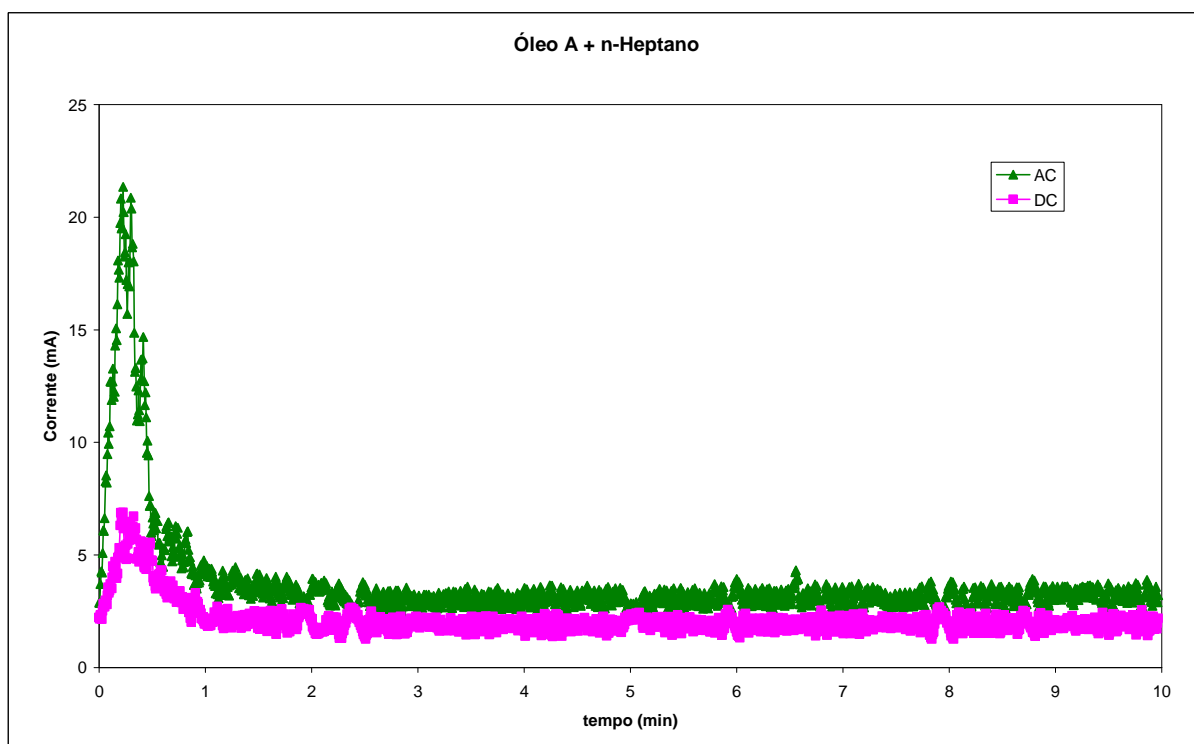


Figura 4-6: Curva do óleo A em solvente n-heptano.