UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

ESCOLA DE QUÍMICA

SIMONE DE BRITTO

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE DESEMULSIFICANTES UTILIZADOS NA SEPARAÇÃO DAS FASES DE MISTURAS DE ÁGUA E ÓLEO.

RIO DE JANEIRO

2013

SIMONE DE BRITTO

Avaliação da eficiência de desemulsificantes utilizados na separação das fases de misturas de água e óleo

Dissertação do Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos da Escola de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, no Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímicas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Ciências.

Orientador: Luiz Antonio d'Avila

Co-orientador(a): Jussara Lopes de Miranda

Rio de Janeiro
2013

Britto, Simone

Avaliação da eficiência de desemulsificantes utilizados na separação das fases de misturas de água e óleo. / Simone de Britto- 2013.
xviii, 108f.:il Color.

Dissertação do Mestrado Profissional de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímicos da Escola de Química – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2013.

Orientadores: Luiz Antonio D'Avila

Co-orientadora: Jussara Lopes de Miranda

1.Desemulsificação 2.Copolímeros 3.Emulsão natural água-em-óleo 4.Emulsão sintetizada água-em-óleo – Dissertação. I – d'Avila, Luiz Antonio (Orientador), Miranda, Jussara Lopes de (Co-orientadora). II – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Mestrado Profissional em Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímica, Escola de Química. III – Título

SIMONE DE BRITTO

Avaliação da eficiência de desemulsificantes utilizados na separação das fases de misturas de água e óleo.

Dissertação de Mestrado Profissional submetida ao corpo docente do curso de Pós-Graduação de Engenharia de Biocombustíveis e Petroquímicos da Escola de Química – UFRJ como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Mestre em Ciências (M. Sc.).

Aprovada em 12 de setembro de 2013 por:

_____
Professor Luiz Antonio d'Ávila, D. Sc.(EQ/UFRJ)
(orientador-presidente da banca examinadora)

_____
Professora Jussara Lopes de Miranda, D. Sc (IQ/UFRJ)
(co-orientadora)

_____
Professor Marcio Nele de Souza, D. Sc.(EQ/UFRJ)

_____
Antonio Pedro de Oliveira Filho , D. Sc.(Clariant S.A.)

_____
Marco Antônio Gomes Teixeira, D. Sc.(CENPES/Petrobras)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

“Às vezes precisamos fazer um pouco de ficção...

... para entender melhor a realidade.”

Attico Chassot

Dedicatória

Agradeço primeiramente a Deus, por estar sempre presente em minha vida, aos meus pais, meus filhos, companheiro e irmãos, pela verdadeira e única razão que me fazem trilhar todos os meus caminhos. Sem vocês nada disso seria possível.

Agradecimentos

Diante do cumprimento da longa, importante e inesquecível jornada que foi o Mestrado, jamais poderia deixar de agradecer aos que sempre foram os meus suportes, amparando, fortalecendo ou, ainda, me alertando para que meu objetivo final fosse atingido.

Primeiramente, agradeço a Deus pela vida, saúde e, principalmente, pela oportunidade que me foi concedida.

A toda minha família, que me incentivou com palavras de conforto, apoio e carinho.

A Professora Adelaide pelo estímulo a prosseguir nos momentos de angústia e compreensão, concedida num momento tão crucial de escolha do tema.

Ao meu orientador, professor Luiz Antonio d'Avila pelo apoio e inúmeros ensinamentos, e, sobretudo, pela confiança e muita paciência.

A minha co-orientadora, professora Jussara Lopes de Miranda, por acreditar no meu potencial, pelo apoio, inúmeros ensinamentos, dedicação e pelo carinho.

Ao Antonio Pedro de Oliveira Filho da empresa CLARIANT S.A., pelo fornecimento das bases poliméricas e dos petróleos emulsionados naturais, para realização dos experimentos, e pelo apoio financeiro da bolsa concedida.

Ao João B. V. S. Ramalho e Osvaldo Karnitz, do laboratório de TPP do CENPES/Petrobras, por terem sido extremamente prestativos e atenciosos no treinamento e na execução do início da parte experimental dos ensaios de desemulsificação e pelo fornecimento de amostras de Petróleo crus para realização dos experimentos.

Aos funcionários da secretaria da Pós-Graduação da EQ/UFRJ pela ajuda, paciência e atenção.

Todos os funcionários queridos do laboratório LABCOM e LCQ-LTA da Escola de Química da UFRJ, em especial Amanda Franco e Estevam Pandini Neto, onde tive a valiosa oportunidade de trabalhar em meus experimentos, que alegraram meus dias com sua prazerosa convivência, comprometimento, ajuda e incentivo.

Ao Professor Marcio Nele de Souza e Carla Napoli Barbato, por abrir as portas do laboratório LMSCP/ LADEQ/EQ/UFRJ, onde tive apoio para realização do ensaio de caracterização dos petróleos emulsionados, quanto ao ensaio de DTG – Distribuição do Tamanho de Gotas.

A Professora Érika Nunes e sua equipe do laboratório DOPOLAB/EQ/UFRJ, pelo carinho e apoio para realização do ensaio de caracterização dos petróleos em estudo, quanto ao ensaio de teor de asfaltenos.

Não poderia deixar de dedicar um parágrafo especial de agradecimento ao meu querido companheiro, pelo amor, pela força, dedicação, compreensão, palavras de carinho e amizade, além da inegável paciência, e pelas noites mal dormidas compartilhadas. Obrigada por me ajudar a manter o ambiente do nosso lar organizado e em harmonia.

Agradeço, ainda, aos meus amigos e parentes, que sempre estiveram ao meu lado buscando comigo mais essa conquista. Obrigada por me compreenderem nos inúmeros momentos de ausência e mau humor, pelas palavras amigas de afeto, pelos incentivos nos momentos em que mais precisei quando tudo parecia estar perdido, pela paciência por “emprestarem seus ouvidos” aos meus desabafos diários, por compartilhar comigo as alegrias e receios em comum durante essa “jornada”, por me permitirem dividir as poucas e raras horas juntos das minhas desventuras do mestrado, por sempre ter lindas e reconfortantes palavras de carinho e amizade.

Por último, mas não menos importante, não poderia deixar de fazer uma distinção à ajuda essencial de grandes amigos e mestres, Karla Consort Ribeiro, Maria Luisa Aleixo e Marco Antônio Gomes Teixeira, um caloroso e carinhoso meu “*MUITO OBRIGADA*”, pela extrema compreensão nos momentos de desabafos, pelo suporte e incentivo que me mantiveram motivada ao longo desses anos. Inclusive, por me tornar a metade do profissional que vocês são e que tenho como muito orgulho de ter tido a grande oportunidade de um dia ter trabalhado juntos com vocês.

RESUMO

BRITTO, Simone de. Avaliação da eficiência de desemulsificantes utilizados na separação das fases de misturas água e óleo. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

A produção de petróleo geralmente é acompanhada pela produção de água, gás, sedimentos e outros contaminantes, que devem ser separados, para que o petróleo possa ser enviado às refinarias. A água pode estar presente sob a forma de emulsões de água em óleo (A/O), que podem permanecer estáveis por um período longo devido à presença de agentes emulsificantes naturais no petróleo cru. Neste trabalho, a estabilidade da emulsão do tipo água em óleo (A/O) foi investigada através da utilização de seis bases poliméricas do tipo copolímeros (óxido de etileno e óxido de polipropileno), em quatro amostras diferentes de petróleo brasileiro. Duas das emulsões foram sintetizadas, preparadas com petróleo cru e água salina e as outras duas emulsões foram naturais, contendo um teor de água em torno de 20% e 40%. As amostras de petróleo foram previamente caracterizadas através das seguintes análises: determinação de teor de água, densidade, viscosidade, teor de asfaltenos, SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), análise termogravimétrica e determinação do tamanho de gotas. Todas as emulsões foram testadas, em escala de bancada, pelo procedimento analítico do *Teste de Garrafa,* como ferramenta na comparação e avaliação da quebra das emulsões em estudo. Os resultados obtidos nos testes de desempenho demonstraram que as emulsões dos diferentes petróleos comportaram-se de maneira distinta em relação às bases poliméricas, que apresentavam características e estruturas moleculares diferentes. As emulsões dos petróleos formadas sinteticamente (PE01 e PE02) foram mais instáveis, enquanto que os petróleos emulsionados naturalmente (PE03 e PE04) resultaram em emulsões bem estáveis. A melhor eficiência obtida de separação das fases água/óleo foi com a emulsão sintética (PE01) com duas bases poliméricas lineares, com caráter mais lipofílico.

Palavras-chave: petróleo, emulsão, emulsificantes naturais, estabilidade e desestabilidade da emulsão, envelhecimento e desemulsificantes.

ABSTRACT

BRITTO, Simone. Evaluation of the efficiency of demulsifiers used for water and oil separation mixtures. Rio de Janeiro, 2013. Dissertação – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2013.

The production of oil is usually accompanied by the production of water, gas, sediments and other contaminants which must be separated for the oil refinement . The water may be present in water/oil emulsions (W / O) that can remain stable for a long period due the presence of natural emulsifying agents in crude oil. In this work, the emulsion stability of water-in-oil (W / O) was investigated by using six types of polymeric bases, which were copolymers of poly (ethylene oxide and polypropylene oxide) in four different Brazilian crude oil samples. Two of the emulsions were synthesized by mixturing crude oil with a brine solution and the other two were natural emulsions, containing a water content of around 20% and 40%. The oil samples were previously characterized using the following analyses: water percentage determination (Karl Fisher), density, viscosity, asphaltene percentage, SARA (Saturade, Aromatic, Resins and Asphaltenes), thermogravimetric analysis and size drop determination. All the emulsions were tested in a bench scale test procedure known by *Bottle Test* as a tool for the comparison and evaluation of breaking the emulsions under study. The results of the performance tests showed that the oil emulsions behaved in different ways in relation to the polymeric bases with distinct molecular structures and features. The synthetic emulsions of oils (PE 01 and PE 02) were more instable while the naturall ones(PE03 and PE04) resulted in very well stable emulsions. The best eficciency for separation of water/oil phases was observed with PE01 synthetic emulsion using two linear polymeric bases which were more lipophilic.

Keywords: *oil, emulsion, natural emulsifiers, stability and destabilization of the emulsion, aging and demulsifier*

Lista de Figuras

Figura 1:Esquema ilustrativo da geologia de um reservatório de petróleo.....02
Figura 2: Diferentes tipos de emulsões em um sistema água e óleo, onde: **a)** óleo seria círculo preto disperso em água, **b)** água seria o círculo branco disperso em óleo, **c)** múltipla gotículas de água em gotas maiores de óleo suspensos na fase aquosa e **d)** múltipla gotículas de óleo em gotas maiores de água suspensas na fase oleosa.....06
Figura 3: Exemplo de estruturas moleculares no petróleo bruto dos compostos: a) asfaltenos, b) resinas e c) ácidos naftênicos.....09
Figura 4: Exemplo de mecanismo de desestabilização de emulsões.....19
Figura 5: Gotículas de água suspensas em petróleo.....20
Figura 6: Ilustração simplificada do efeito do envelhecimento sobre as características da emulsão de petróleo, sobre o filme interfacial e sobre a ação do desemulsificante. A) Filme interfacial e desemulsificação da emulsão de petróleo não envelhecida; B) Filme interfacial e desemulsificação da emulsão de petroleo com pelo menos 30 dias de envelhecimento.....23
Figura 7: Representa estruturas moleculares de alguns polímeros usados em formulação de desemulsificantes comerciais.....26
Figura 8: Ilustra o mecanismo de desestabilização.....27
Figura 9: Tubos de centrífuga utilizados determinação do BSW.....41
Figura 10: Exemplo de resultado do teste de solubilidade da base polimérica B6.....45
Figura 11: Frasco de incorporação metálico com tampa de rosca.....47
Figura 12: Estufa pendular Nova Ética LBC 400-DE.....47
Figura 13: Homogeneizador Polytron modelo PT 3100.....47
Figura 14: Banho de circulação e aquecimento da Huber modelo CC-118A.....49
Figura 15: Modelo de tubo teste graduado com amostra de petróleopara realização do ensaio de desemulsificação.....49
Figura 16: Mesa agitadora modelo LBC 109/1TCM – MARCA ETHIK.....49
Figura 17: Tubo teste com fases separadas.....50
Figura 18: Tubo teste com óleo aderido as paredes.....50
Figura 19: Curvas TG/ DTG da amostra PE 01 – Hélio.....59
Figura 20: Curvas TG/ DTG da amostra PE 02 – Hélio.....59
Figura 21: Curvas TG/ DTG da amostra PE 03 – Hélio.....60
Figura 22: Curvas TG/ DTG da amostra PE 04 – Hélio.....60

Figura 23: Comparação das curvas TG obtidas em Hélio.....61
Figura 24: Curvas TG/DSC da amostra PE 01 – Hélio a 10ºC/min.....61
Figura 25: Curvas TG/DSC da amostra PE 02 – Hélioa 10ºC/min.....62
Figura 26: CurvasTG/DSC da amostra PE 03 – Hélio a 10ºC/min.....62
Figura 27: Curvas TG/DSC da amostra PE 04 – Hélio a 10ºC/min.....63
Figura 28: Comparação das curvas de DSC obtidas em atmosfera de gás Hélio 64
Figura 29: Comparação das curvas de DSC entre 50° e 200℃.... 65
Figura 30: Curvas TG/ DTG da amostra PE 01 – ar sintético.....66
Figura 31: Curvas TG/ DTG da amostra PE 02 – ar sintético.....66
Figura32: Curvas TG/ DTG da amostra PE 03 – ar sintético.....67
Figura 33: Curvas TG/ DTG da amostra PE 04 – ar sintético.....67
Figura34: Curvas TG/ DSC da amostra PE 01– ar Sintético.....68
Figura 35: Curvas TG/ DSC da amostra PE 02 – ar sintético.....69
Figura 36: Curvas TG/ DSC da amostra PE 03 – ar sintético.....69
Figura 37: Curvas TG/ DSCda amostra PE 04 – ar sintético.....70
Figura38: Comparação das curvas DSC em ar sintético, com atmosfera oxidativa, na faixa de 300° e 700℃..... 71
Figura 39: Estrutura molecular :a) linear; b) estrelar; c) ramificada..... 72
Figura 40: Espectro obtido pela análise qualitativa do desemulsificante B1 no FTIR.....75
Figura 41: Gráficos comparativos da eficiência de separação das emulsões entre os seis tipos de desemulsificantes comerciais com relação ao tempo de separação da emulsão sintética do óleo PE 01, a 95℃ e nas dosag ens de desemulsificante de: a) 50ppm, b) 100ppm e c) 200ppm.....77
Figura 42: Gráfico comparativo do teste de desempenho das seis bases utilizadas no estudo com relação ao ISA - Índice de Separação de Água no PE 01.....78
Figura 43: Gráficos comparativos da eficiência de separação das emulsões entre os seis tipos de desemulsificantes comerciais com relação ao tempo de separação da emulsão sintética do óleo PE 02, a 40℃ e nas dosag ens de desemulsificante de: a) 25ppm, b) 50ppm e c) 100ppm.....80
Figura 44: Gráfico comparativo do teste de desempenho das seis bases utilizadas no estudo com relação ao ISA - Índice de Separação de Água no PE 02.....81
Figura 45: Gráficos comparativos da eficiência de separação das emulsões entre os seis tipos de desemulsificantes comerciais com relação ao tempo de separação da emulsão sintética do óleo PE 03, a 102℃ e nas dosa gens de desemulsificante de: a)

100ppm, b) 150ppm e c) 200ppm.....84
Figura 46: Gráfico comparativo do teste de desempenho das seis bases utilizadas no estudo com relação ao ISA - Índice de Separação de Água no PE 03.....85
Figura 47: Gráficos comparativos da eficiência de separação das emulsões entre os seis tipos de desemulsificantes comerciais com relação ao tempo de separação da emulsão sintética do óleo PE 04, a 58℃ e nas dosag ens de desemulsificante de: a) 100ppm e b) 200ppm.....87
Figura 48: Gráfico comparativo do teste de desempenho das seis bases utilizadas no estudo com relação ao ISA - Índice de Separação de Água no PE 04..... 87

Lista de Tabelas

Tabela 1:Análises de caracterização dos petróleos com as respectivas técnicas e normas utilizadas.....37
Tabela 2:Classificação do Petróleo adotado pela Petrobras quanto à densidade.....39
Tabela 3:Propriedades físico-químicas dos óleos P/PE 01 e P/PE 02.....52
Tabela 4:Propriedades físico-químicas dos óleos PE 03 e PE 04.....54
Tabela 5:Comportamento reológico do PE 01..... 56
Tabela 6: Comportamento reológico do PE 02.....56
Tabela 7: Comportamento reológico do PE 03.....57
Tabela 8: Comportamento reológico do PE 04.....57
Tabela 9: Resumo dos resultados das curvas de TG.....58
Tabela 10:Estruturas e valor de HLB.....71
Tabela 11:Resultados preliminares das bases poliméricas.....73
Tabela12:Absorções dos espectros de infravermelho de todas as bases poliméricas comerciais em estudo.....74
Tabela 13: Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 01.....76
Tabela 14: Resultados obtidos na desemulsificação da emulsão PE 01 em 200ppm.....78
Tabela 15: Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 02.....79
Tabela 16: Resultados obtidos na desemulsificação da emulsão PE 02 em 100ppm.....81
Tabela 17:Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 03.....83
Tabela 18:Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 03 em 200 ppm.....85
Tabela 19: Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 04..... 86
Tabela 20:Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 04 em 200 ppm.....88

Lista de Abreviaturas

µm - micrômetro

A/O – água em óleo;

A/O/A – água/óleo/água;

API - American Petroleum Institute;

APP – Avaliação de processamento primário;

ASTM – *American Society for Testing and Materials;*

BSW – teor de água e sedimentos;

CENPES – Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello;

cSt – centistokes;

DOPOLAB - Laboratório de Desenvolvimento e Processos Orgânicos;

DSC –Calorimetria Exploratória Diferencial - *Differential Scanning Calorimetry*

DTG- Distribuição de Tamanho de Gotas;

EO – óxido de etileno;

g – grama;

HLB – balanço lipofílico e hidrofílico;

IQ – Instituto de Química;

IV – infravermelho;

Kg – quilograma;

L – litro;

LABCOM – Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo;

LACES – Laboratório de Catálise e Energia Sustentável;

LADEQ – Laboratório do Departamento de Engenharia Química;

LMSCP – Laboratório de Simulação, Modelagem e Controle de Processos;

m – metro;

m^3– metro cúbico;

mg– miligrama;

min. – minuto;

O/A – óleo em água;

O/A/O – óleo/água/óleo;

PA – Procedimento analítico;

PO – óxido de propileno;

ppm – parte por milhão;

PPP – Processamento Primário do Petróleo;

s – segundo;

s^2 – segundo ao quadrado;

SARA – saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos;

STA – Análise Térmica Simulada;

TG – Termogravimétrica;

TG/DSC –Termogravimétrica/Calorimetria Exploratória Diferencial

TG/DTG – Termogravimétrica/Termogravimetria Derivada

TIAC – temperatura inicial de aparecimento de cristais;

TPP – Tecnologia de Processamento Primário;

UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro;

v – volume;

WOR (WATER-OIL-RATIO) – razão entre as fases oleosas e aquosas;

Lista de Equações

Equação 1:Determinação da Densidade..... 38
Equação 2*:* Determinação de Viscosidade Cinemática..... 39
Equação 3*:*Equação da ASTM D 341..... 40
Equação 4*:* Determinação da Eficiência de Separação de Água (ES)..... 51
Equação 5*:* Determinação do Índice de Separação de Água (ISA)..... 51

Sumário

Capítulo 1 – Introdução 1
1.1 Motivação 1
1.2 Revisão Bibliográfica 4
1.2.1 – Emulsão 4
1.2.2 – Emulsificantes Naturais 7
1.2.3 – Estabilidade da Emulsão 10
1.2.4 – Desestabilidade da emulsão 16
1.2.5 – Envelhecimento de emulsões 21
1.2.6 – Desemulsificante 24
1.2.7 – Estado da Arte da desemulsificação na Indústria de Petróleo 28
Capítulo 2 – Objetivos 32
Capítulo 3 – Experimental 33
3.1 Produtos Químicos 33
3.2 Materiais e Equipamentos 34
3.3 Métodos Experimentais 36
3.3.1 – Caracterizações dos Petróleos desidratados e emulsionados 37
3.3.2 – Caracterização das bases poliméricas. 44
3.3.3 Preparo das soluções das bases poliméricas 45
3.3.4 Preparo das emulsões sintéticas dos petróleos desidratados 46
3.3.5 - Análise de desempenho - Teste de Garrafa (*Bottle Test*) 48
Capítulo 4 – Resultados e Discussão 52
4.1 Resultados da caracterização físico- química dos petróleos 52
4.2. Determinação das temperaturas dos testes de desempenho 55
4.3 Resultados da análise Térmica (TG/ DTG/ DSC) 57
4.3.1– Ensaio realizado em gás Hélio (He), com temperaturas programadas. 58
4.3.2– Ensaio realizado com atmosfera em ar sintético com temperaturas programadas 65
4.4 Resultados da caracterização das seis bases poliméricas 71
4.4.1 Características químicas das bases poliméricas 71
4.4.2–Resultado dos ensaios preliminares das bases poliméricas 73
4.4.3–Resultado das análises de Espectroscopia de Infravermelho (IV). 74
4.5 Resultados do desempenho das seis bases poliméricas nas emulsões 75
4.5.1 – Teste de desempenho de desemulsificação da emulsão sintetizada PE 01. 76

4.5.2 - Teste de desempenho de desemulsificação da emulsão sintetizada PE0279

4.5.3 – Ensaios preliminares da metodologia aplicada com as emulsões naturais PE 03 e PE 04 82

4.5.4- Teste de desempenho de desemulsificação da emulsão PE 03. 83

4.5.5 – Teste de desempenho de desemulsificação da emulsão PE 04 86

Capítulo 5 – Conclusões 90

Capítulo 6 – Sugestões 91

7 – Referências Bibliográficas 92

8 – ANEXO 101

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Motivação

O petróleo é definido como uma mistura extremamente complexa de inúmeras substâncias químicas que se agrupam em diversas frações que podem ser separadas em função de suas faixas de ebulição distintas. A proporção e o comportamento destes componentes, entretanto, diferem significativamente dependendo da geoquímica (natureza do solo, condições de formação e matéria-prima original) do óleo (SKRIFVARS *et al*, em 1999).

No seu processo de produção, o petróleo é raramente produzido na forma de um fluido homogêneo. É comum ocorrer ao longo da vida de um campo petrolífero a produção simultânea de óleos, gás, água e contaminantes. Essa mistura é, então, conduzida a uma planta de processamento primário de petróleo (PPP), localizada no campo marítimo ou terrestre, onde são realizados processos de separação desses componentes através de um conjunto de equipamentos e de operações unitárias (TRIGGIA *et al*, em 2012 e RAMALHO, em 2009).

Os óleos obtidos de diferentes plataformas e reservas de petróleo têm suas próprias propriedades físico-químicas e composição que variam continuamente. Alguns são negros, pesados e grossos, como piche, outros são marrons, com baixa viscosidade e menor densidade (MCCAIN, em 1990).

A Figura 1 representa a geologia de um reservatório de petróleo destacando as três fases geralmente encontradas e o fluxo migratório do petróleo (da rocha geradora até a rocha sedimentar, ou rocha reservatório) que provoca o acúmulo do petróleo na armadilha geológica sob a rocha selante (ANDRADE, em 2009).

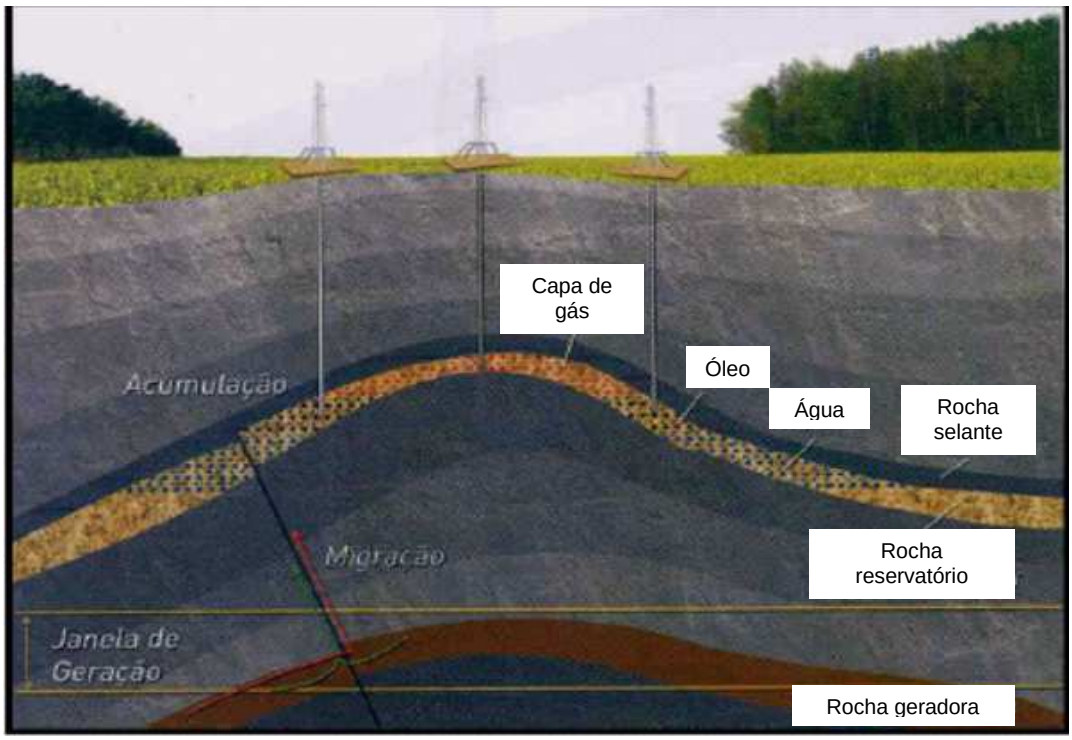


Figura 1: Esquema ilustrativo da geologia de um reservatório de petróleo. Adaptado de Andrade, em 2009.

Os fluidos são produzidos do reservatório do fundo do poço, sendo escoados pela coluna de produção, seguindo para a superfície através de dutos, válvulas, conexões e acessórios de tubulações até chegar às plantas de processamento primário. Todo esse percurso acidentado que os fluidos produzidos devem atravessar, sob condições severas de temperatura e pressão, promove uma mistura intensa entre os componentes, principalmente da água com óleo e contaminantes, resultando no aparecimento da formação de emulsões (ARNOLD *et al*, em 1992).

No percurso entre o reservatório e as instalações de superfície, as condições de temperatura e pressão variam fortemente. As condições nas quais as emulsões são formadas, geralmente, são muito distintas daquelas usualmente disponíveis em laboratório. Essas diferentes temperaturas e pressões introduzem modificações de composição no petróleo, podendo alterar a solubilidade de componentes e provocar mudanças de fases, influenciando, assim, na atividade dos emulsificantes naturais do petróleo, assim como, na sua atuação na estabilidade das emulsões (AFLUEN, em 2002; SJOBLOM *et al*, 2003; AFLUEN *et al*, em 2001).

Normalmente, a formação de emulsões em campos depetróleo é considerada indesejável já que pode causar sérios problemas nas operações de transporte, armazenamento e refino. Durante a produção é essencial remover a água e os sais orgânicos do óleo antes dos processos de refino, objetivando reduzir problemas de corrosão das linhas, o que pode incrementar o custo do transporte e causar problemas de manutenção, pois a maioria dos oleodutos não aceita óleos com significativas quantidades de água em emulsão com o óleo (DOURADO, em 2009).

O processamento primário de petróleo (PPP) é normalmente realizado no próprio campo produtor e tem como finalidade a separação das três fases (óleo, água e gás), sendo a etapa de separação da água a mais complicada e importante do processo. Dentre as operações de separação dos fluidos produzidos com o petróleo, a desestabilização das emulsões formadas, é uma das etapas mais complexas e de menor entendimento no contexto do processamento primário de petróleo (CUNHA, em 2007). O PPP tem a função de colocar o óleo dentro das especificações de BSW ("*Basic Sediments and Water"* - Água e Sedimentos Básicos) exigidas pelo refino como: a) um mínimo de componentes mais leves (os gases); b) quantidade de sais abaixo de 300 miligramas por litro (300 mg/L) de óleo; c) quantidade de água e sedimentos abaixo de 1% (do volume do óleo) (CUNHA, em 2007).

Acredita-se que esse setor na indústria de petróleo e gás tende a evoluir tecnologicamente no decorrer dos anos, devido a sua grande importância. Isto torna-se-á mais premente à medida que aumentar a incidência de poços cada vez mais maduros, que apresentam óleos com BSW bem elevado, e que, consequentemente, estão associados a uma maior quantidade de emulsões formadas, dificultando mais o processamento primário do petróleo e aumentando o custo da produção.

É praticamente impossível prever o produto ou mistura que vai dar melhores resultados em uma emulsão. Os testes de seleção devem ser feitas a partir das amostras frescas, ou seja, amostras que são coletadas diretamente no campo de produção. As características de uma emulsão mudam constantemente, desde o início da formação até a sua completa resolução. Isso ocorre devido à existência de uma grande variedade de substâncias presentes no óleo (PAL *et al*, em 1992). Com o passar do tempo, o envelhecimento de

uma emulsão pode causar a migração de agentes emulsificantes para interface da gota de água, tornando-se a interface mais rígida e mais estável.

1.2 Revisão Bibliográfica

Nas últimas décadas, inúmeros artigos sobre emulsões de petróleo e tecnologias de tratamento foram publicados. Este capítulo descreve uma breve revisão bibliográfica buscando um melhor entendimento no processo que rege a estabilização e desestabilização das emulsões de petróleo em trabalhos relacionados com o tema da dissertação. Os tópicos abordados foram: emulsão, emulsificantes naturais do petróleo, estabilização e desestabilização das emulsões de petróleo, envelhecimento de emulsões, desemulsificantes e estado da arte de diferentes tratamentos de emulsões de petróleo.

1.2.1 – Emulsão

Santos *et al*, em 2006, definem uma emulsão como um sistema heterogêneo, consistindo de pelo menos um líquido imiscível disperso em outro em forma de gotas. O líquido que contém as gotas dispersas é denominado de fase contínua ou fase externa, e a outra é chamada de fase descontínua ou fase interna.

De acordo com Voyutsky, em 1978, as emulsões são classificadas em função da polaridade da fase dispersa no meio dispersante ou da concentração da fase dispersa no sistema. De acordo com a polaridade, as emulsões podem ser de um líquido não polar em um líquido polar (emulsão óleo em água), sendo classificadas como de primeira ordem, ou podem ser de um líquido polar em um líquido não polar (emulsão água em óleo), sendo, então, de segunda ordem. Existem ainda as emulsões múltiplas, onde a partícula dispersa já é uma emulsão (A/O/A ou O/A/O).

Quando o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua, a emulsão será aqui chamada de O/A (óleo em água) e quando o meio disperso é a água e o óleo é a fase contínua, a emulsão será dita de A/O. Segundo Kokal, 2002, as emulsões podem ser encontradas nos campos petrolíferos em quase todas as fases de produção: nos reservatórios, nos poços produtores, nas facilidades de produção, nos dutos de transporte, no processamento primário e no

armazenamento. As emulsões tipo A/O são as mais comuns, devido à natureza hidrofóbica dos agentes estabilizantes presentes no petróleo (IILDA, em 2007).

Três fatores básicos são necessários para formação de uma emulsão (CUNHA, em 2007; BRADLEY, em 1999; SILVA, em 2004; MELO, em 2007):

- Os líquidos devem ser imiscíveis ou parcialmente miscíveis;
- Aporte de energia mecânica (na forma de agitação ou de turbulência) para dispersar um líquido no outro líquido;
- Presença de agentes emulsionante naturais

Quando as emulsões são formadas não se percebe visualmente a presença de duas fases distintas. Entretanto, as emulsões são termodinamicamente instáveis, e por este motivo, tendem a se separar retornando a condição original de duas fases. A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de emulsificantes naturais nas interfaces o principal fator de estabilização das emulsões, capaz de reduzir a probabilidade de coalescência entre as gotas (AUFLUEM, em 2002).

Os asfaltenos são emulsificantes naturais de fração mais pesada e mais polar no óleo bruto, desempenhando um papel preponderante na estabilização da emulsão A/O durante a produção do petróleo bruto.

Nos campos petrolíferos, a água é concomitantemente produzida com o óleo, seja esta oriunda do próprio reservatório (água presente originalmente nos poros da rocha) ou de injeção de água nos projetos de recuperação secundária. E a água produzida pode estar presente no petróleo sob duas formas: como água livre, na qual a separação por decantação ocorre rapidamente ou como água emulsionada (KOKAL, em 2002).

A emulsão gerada, devido ao cisalhamento que a água e o óleo são submetidos nos equipamentos de processos (bombas e/ou válvulas), apresenta uma viscosidade maior que a do óleo desidratado, e por isso, demanda um maior consumo de energia nos processos de bombeamento e transporte. Além disso, a presença de água é indesejável, pois contém sais inorgânicos como cloretos, sulfatos e carbonatos que causam a corrosão das instalações de produção, transporte e no refino (SALAGER, em 1986).

1.2.1.1 – Tipos de Emulsões

As emulsões se distinguem pelo fato de existir uma grande dispersão de um líquido dentro de outro, havendo uma pequena coalescência (união das partículas do mesmo liquido) que tradicionalmente são classificadas em três tipos (SCHRAMM, em 2005):

- Água em óleo (A/O) – água como fase dispersa na forma de gotículas em fase oleosa. Na indústria do petróleo, são conhecidas como emulsões normais; Óleo em água (O/A) – óleo como fase dispersa na forma de gotículas em fase aquosa. Na indústria do petróleo, são conhecidas como emulsões inversas;

- Múltiplas ou complexas – ocorre quando há a formação de duas ou mais fases, imiscíveis separadas por, pelo menos, dois filmes emulsificantes. Essas emulsões podem ser divididas em duas categorias: A/O/A ou O/A/O.

A Figura 2 apresenta os diagramas representativos dos principais tipos de emulsão existentes no petróleo.

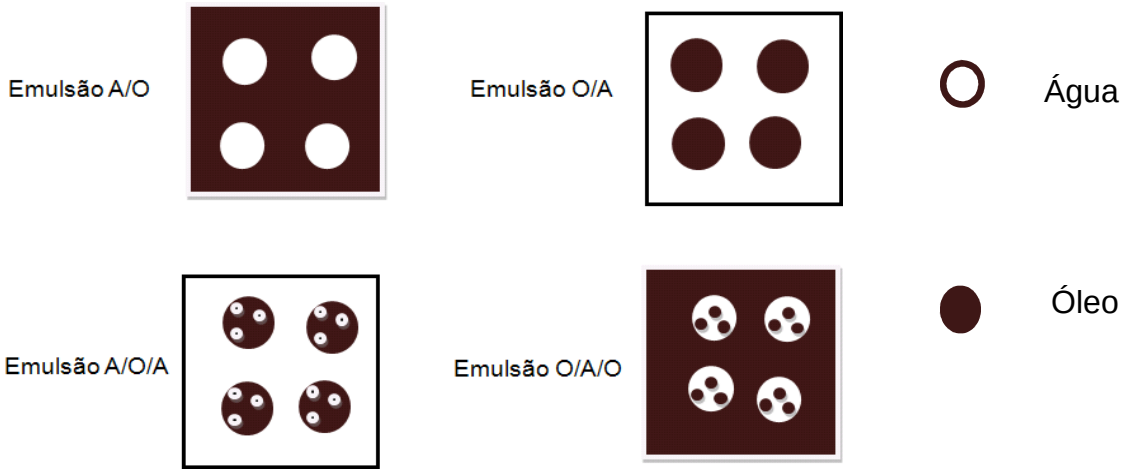


Figura 2: Diferentes tipos de emulsões em um sistema água e óleo, onde: **a)** óleo seria círculo preto disperso em água, **b)** água seria o círculo branco disperso em óleo, **c)** múltiplas gotículas de água em gotas maiores de óleo suspenso na fase aquosa e **d)** múltiplas gotículas de óleo em gotas maiores de água suspensa na fase oleosa – adaptado de Melo, em 2008.

O tipo de emulsão depende de vários fatores, incluindo a fração em volume de ambas as fases, a composição das fases o tipo e a concentração de emulsificantes, etc. (KOKAL, em 2002; NIEVES, em 1987). Em particular, a produção de petróleo geralmente ocorre com formação de emulsões A/O. O tamanho das gotas encontra-se na faixa de 0,1 – 50 micra de diâmetro (THOMAS *et al*, 2004). Para alguns sistemas, uma emulsão A/O ou O/A pode se transformar em emulsão múltipla dependendo da agitação aplicada à mesma. Quanto maior for agitação, maior a probabilidade da emulsão se converter numa emulsão múltipla. É importante salientar que as emulsões múltiplas são geralmente mais estáveis, e por esse motivo, é muito mais difícil se promover a separação das fases óleo e água (MIDTTUN *et al*, em 2000).

A quebra destas emulsões é uma etapa complexa e geralmente requer a utilização de tratamentos físicos (gravitacionais, térmicos e/ou eletrostáticos) e químicos. A compreensão dos mecanismos de desemulsificação do petróleo apresenta uma dificuldade elevada, devido a diversos fatores entre os quais: a complexa composição dos emulsificantes naturais, a atuação de mecanismos de estabilização pouco conhecidos associada à forte influência das condições de processamento (teor de água, composição das fases oleosas e a distribuição do tamanho de gotas, idade da emulsão, etc.) na estabilidade das emulsões (BRASIL, em 2003; COUTINHO, em 2005).

1.2.2 – Emulsificantes Naturais

Os agentes emulsificantes naturais existentes na maioria dos petróleos são normalmente classificados por (SJOBLOM *et al*, em 2003; SANTOS, 2006; KOKAL, 2005):

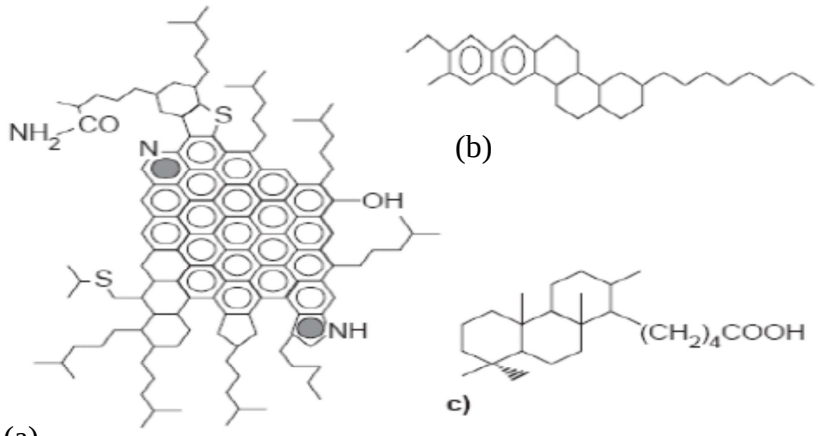
- Substância naturalmente presente no óleo, tais como asfaltenos e resinas, bases e ácidos orgânicos, compostos de enxofre, fenóis e outros emulsificantes naturais de alto peso molecular;
- Sólidos finamente divididos, tais como areia, argila, lama de perfuração, asfaltenos precipitados, parafinas, compostos oriundos da corrosão (por ex.: sulfetos de ferro, óxidos);

- Produtos químicos introduzido no óleo, tais como inibidores de corrosão, biocidas, tensoativos, etc.

A presença de tais agentes garante que a dispersão se mantenha inalterada por um longo período, estabilizando cineticamente a emulsão. Sólidos finamente divididos têm a tendência de se acumular na interface óleo-água, promovendo estabilidade à emulsão (SHAW, em 1991). Quando um surfactante é adicionado ao sistema óleo-água, o sistema espontaneamente o adsorve na interface, provocando a redução da tensão interfacial do sistema. No equilíbrio, a parte polar da molécula do surfactante se orienta em direção à água, e a parte hidrofóbica em direção ao óleo, arranjo que representa um estado de estabilidade favorecido por interações entre os grupos (ADAMSON, em 1982).

No petróleo cru, principalmente nas frações mais pesadas, dentre os agentes emulsificantes naturais mais importantes, destacam-se: as macromoléculas dos asfaltenos e as moléculas das resinas (Figura 3a e 3b), com alta relação carbono/hidrogênio e formadas predominantemente por anéis aromáticos e grupos polares contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre. Estes compostos tendem a se concentrar nas frações mais pesadas de petróleo. Também se destacam os ácidos naftênicos (Figura 3c), substâncias de caráter lipofílico dominante e que propiciam à formação de emulsões tipo A/O (STRASSNER, 1968; DJUVE *et al*, em 2001), as quais são extremamente indesejáveis, pois, ao contrário das emulsões tipo O/A, aumentam a viscosidade do sistema bifásico e dificultam o escoamento da produção (KOKAL, em 2002).

Outros surfactantes podem estar presentes oriundos de operações de injeção na formação, fluidos de perfuração, inibidores de corrosão e/ou hidratos (LANGEVIN *et al*, em 2004).



(a) (b) (c)

Figura 3: Exemplo de estruturas moleculares no petróleo bruto dos compostos: a) asfaltenos, b) resinas e c) ácidos naftênicos. Fonte: Adaptado de Langevin *et al*, em 2004.

Estudos recentes vêm estabelecendo a importância de compostos como os asfaltenos e as resinas nas emulsões, que devido à ação superficial e propriedades estruturais, acumulam-se na interface e, por consequência, têm efeitos pronunciados sobre a estabilização (MCLEAN *et al*, em 1997; KOKAL, em 2002; RAMOS, em 2001).

Os asfaltenos tendem a formar agregados adsorvidos junto a moléculas de resinas aromáticas formando uma camada estabilizante na interface.

Após a formação da emulsão, os agentes estabilizadores tendem a se concentrar na interface A/O devido à sua afinidade com ambas as fases, formando um filme elástico e resistente. Esse filme tende a se consolidar em função do envelhecimento da emulsão, dificultando a separação da água dispersa (ALBUQUERQ *et al*, em 2006).

Filmes interfaciais de alta viscosidade promovem uma barreira à coalescência, o que leva a redução da taxa de quebra da emulsão. Os filmes interfaciais podem ser classificados em duas categorias de acordo com a sua mobilidade (KOKAL, em 2005):

- Filmes Rígidos ou Sólidos: esses filmes são como uma parede insolúvel sobre as gotículas de água e caracterizam-se pela alta viscosidade interfacial. Evidências indicam que são formados por frações polares de óleo e também por sólidos finamente divididos.

Estes filmes representam um fator importante no impedimento do processo de coalescência das gotas. De acordo com Albuquerque *et al*, em 2006, inúmeros trabalhos apontaram os asfaltenos como os principais envolvidos na estabilização de emulsões do tipo A/O. Esses têm ação estabilizante, principalmente pela auto associação na interface, dando origem a um filme elástico e mecanicamente resistente;

- Filmes Líquidos ou Móveis: são filmes com mobilidade e caracterizados pela baixa viscosidade (KOKAL, em 2002). Eles são formados quando um desemulsificante é adicionado à emulsão. Esses são de natureza instável e por isso, a coalescência das gotas é favorecida.

1.2.3 – Estabilidade da Emulsão

A estabilização das emulsões, conforme já citado, é um dos maiores problemas encontrados na produção e no refino de petróleos pesados. Uma emulsão é considerada como uma dispersão termodinamicamente instável de dois líquidos imiscíveis. Verifica-se, entretanto, que emulsões de petróleo apresentam grandes resistências à coalescência das gotículas e, consequentemente, estes sistemas apresentam alta estabilidade dinâmica, chegando a permanecer praticamente inalteradas por muitos anos. A elevada estabilidade destes sistemas está associada à formação de um filme interfacial rígido entre a gota da água e a fase contínua, que é determinada pelo tipo e pela quantidade de agentes emulsificantes que agem na superfície das gotas formadas.

Os primeiros estudos acerca da estabilidade das emulsões já indicavam que o efeito de estabilização estava relacionado com a presença de espécies na superfície das gotas, como os trabalhos realizados por Pickering, em 1907, que atribuíam a estabilidade à presença de partículas finamente divididas na superfície das gotas constituintes do sistema disperso. Mais tarde, Waarden, em 1958, observou que alguns petróleos apresentavam seus asfaltenos próximos da condição de precipitação, o que o levou a sugerir que essas

partículas de asfaltenos se depositavam na superfície das gotas de água e eram as responsáveis pelo mecanismo de estabilização das emulsões obtidas a partir desses petróleos (RAMALHO, em 2009).

Vários estudos demonstraram que o efeito de estabilização de uma emulsão provocado por moléculas individuais de asfaltenos dissolvidos em petróleo é menor, quando comparado com a estabilidade provocada por agregados de asfaltenos na forma coloidal (MCLEAN *et al*, em 1997). Na realidade, os agregados de asfaltenos formam uma película rígida entre a interface A/O, dificultando a coalescência entre as gotas.

Mclean e Kilpatrick, em 1997, estudaram o efeito da solvência dos asfaltenos com a estabilização de emulsões do tipo A/O. Neste trabalho, foram utilizados quatro tipos de petróleos, com diferentes propriedades, para o preparo de emulsões com diferentes misturas de n-heptano e tolueno, ou seja, meios com diferentes graus de aromaticidade (e consequentemente parâmetros de solubilidade). O estudo mostrou que os asfaltenos estabilizam as emulsões formadas apenas se estiverem próximos ou acima de seu ponto de floculação. Os autores sugeriram que a modificação do grau de solvência dos asfaltenos (do estado de agregação para o estado molecular) reduziria sua influência na estabilização. Portanto, os agregados parcialmente solvatados pelas resinas podem se adsorver nas interfaces água-óleo.

Além de aspectos relacionados à formação do filme interfacial, à adsorção e à solubilidade de agentes emulsificantes naturais, outros fatores são igualmente importantes para a estabilidade das emulsões.

Dickinson, em 2003, relata que vários fatores afetam a estabilidade da emulsão como, por exemplo: a distribuição do tamanho das gotas (inicialmente determinada pelo equipamento de emulsificação), a concentração e o tipo de emulsificante, a razão óleo/água e outros fatores como a temperatura, o pH e a viscosidade, a natureza do filme interfacial adsorvida (determinada pelo tipo de emulsificante, interação e competição entre as espécies envolvidas), a natureza da fase aquosa contínua (reologia, qualidade do solvente, ambiente iônico, polímeros não adsorvidos e anfifílicos) e a natureza da fase óleo dispersa (conteúdo sólido/líquido e solubilidade da fase contínua).

Os fatores discutidos a seguir foram listados a partir de uma compilação de trabalhos anteriores que já revisaram o assunto: filme interfacial, quantidade

da fase dispersa, temperatura, viscosidade da fase contínua, tamanho e distribuição do tamanho de gotas, acidez, teor de sais na fase dispersa e o tempo de envelhecimento.

- Filme interfacial:

A estabilidade da emulsão depende de uma barreira formada na interface A/O, capaz de suportar as constantes colisões das gotas de água que estão em movimento. Esse filme interfacial rígido é devido principalmente ao efeito dos asfaltenos, resinas, partículas finas e sólidas.

- Quantidade da fase dispersa (relação entre os volumes das fases):

A relação entre os volumes das fases são denominadas de WOR "*water-oil-ratio*". Em emulsões, WOR representa a razão entre as fases oleosa e aquosa, e está relacionada com a estabilidade do sistema, visto que o volume de fase dispersa influencia a quantidade de gotas formadas (MELO, em 2008; SANTOS *et al*, em 2006). Com o aumento do número de gotas, ocorre a redução da distância entre as mesmas, favorecendo os fenômenos de desestabilização, como colisões, coalescência e sedimentação (MELO, em 2007).

- Temperatura:

A temperatura é uma importante variável na estabilização das emulsões, podendo afetar as propriedades físicas do óleo, da água e do filme interfacial, influenciando também na solubilidade dos emulsificantes naturais presentes na fase óleo e água. O aumento de temperatura contribui para desestabilizar a emulsão. Um primeiro efeito é a redução da viscosidade do óleo (fase contínua), o que permite uma coalescência mais rápida e reduz a resistência das películas interfaciais desestabilizando-as, uma vez que influencia a solubilidade dos tensoativos (KOKAL, em 2002).

A redução da viscosidade do óleo facilita a aproximação e sedimentação das gotas de água. O aumento da temperatura é também responsável pela

redução da viscosidade do filme interfacial, o que facilita a coalescência entre as gotas de água (CUNHA, em 2007).

O papel da temperatura sobre a formação de emulsões é maior em petróleos parafínicos, principalmente em petróleos produzidos em alto mar, onde os poços encontram-se em águas profundas e, onde o petróleo, ao sair do poço, experimenta temperaturas muito baixas. Nestes óleos, em temperaturas abaixo da temperatura inicial de aparecimento de cristais (TIAC), os cristais de parafina atuam como agentes sólidos causando estabilização e repulsão estérica entre as gotas (BECKER, em 1997).

No entanto, a solução para desestabilização dessa emulsão não é difícil implantar, bastando aumentar a temperatura do petróleo na unidade de tratamento através de um sistema de aquecimento. O aumento da temperatura acima do TIAC permite dissolver as parafinas, eliminando o problema de estabilização de emulsão por parafinas no estado sólido. Verifica-se, ainda, que o aumento de temperatura acentua a diferença de densidade entre as fases contínuas e dispersas de modo a aumentar a velocidade de sedimentação das gotas de água. Além disso, o aumento de temperatura acentua a diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa de modo a aumentar a velocidade de sedimentação das gotas de água (KOKAL, em 2002).

- Viscosidade da fase contínua:

A mobilidade das gotas da fase dispersa é inversamente proporcional à viscosidade da fase contínua, influenciando na taxa de colisão e coalescência (RAMALHO, em 2009).

- Distribuição do Tamanho de Gotas (DTG):

Gotas possuem mecanismo de atração e repulsão. Por exemplo, os tamanhos das gotas de água dispersas na fase oleosa interferem significativamente na estabilidade da emulsão. Quanto maior o tamanho das gotas, menor será a área interfacial e menor será a ação dos agentes emulsificantes. Além disso, gotas maiores apresentam maior força de atração, favorecendo a coalescência (SANTOS *et al*, em 2006; MELO, em 2007). As

gotas das emulsões de petróleo são geralmente maiores que 0,1 μm e podem ser bem maiores que 50 μm. Além disso, as emulsões do tipo A/O formadas em campo são normalmente polidispersas. O tamanho das gotas de água e a DTG dependem de vários fatores, entre eles, a tensão interfacial, o grau de cisalhamento (turbulências, obstáculos etc.), a natureza do emulsificante, a presença de sólidos, além das propriedades do óleo e da fase aquosa (RAMALHO, em 2009).

Segundo Sjöblom *et al,* em 2003, a estabilização das emulsões é favorecida quando a distribuição do tamanho de gotas é estreita e as gotas são pequenas, pois, em sistemas polidispersos ocorre o fenômeno de maturação de Ostwald (*Ostwald Ripening*), caracterizado pelo crescimento das gotas maiores em detrimento das gotas menores, ou seja, a difusão das moléculas de pequenas gotículas para grandes através da fase contínua.

Segundo Kokal, em 2002, a distribuição do tamanho de gotas exerce influencia na viscosidade das emulsões. Estas se apresentam mais viscosas quando as gotas são menores e também quando a distribuição é estreita, isto é, com tamanho de gotas mais uniforme. De acordo com Becker, em 1997, o aumento da estabilidade pode ser atribuído às elevadas viscosidades encontradas em emulsões com tamanho de gotas pequenos.

- Acidez e teor de sais na fase dispersa:

Segundo Ghannam, em 2005, o aumento do teor de sais na água da fase dispersa provoca aumento de força iônica e pode reduzir a atração eletrostática entre as gotículas de água e, portanto, impede a floculação e o crescimento dessas gotículas. Entretanto, este efeito é significativo principalmente para baixos teores de sal. Para elevadas concentrações a variação da força iônica resultante do aumento de concentração pode ser considerada pequena (IILDA, em 2007).

A grande influência do pH da água emulsionada se dá no filme interfacial. A adição de ácidos e bases inorgânicas ioniza fortemente o filme de asfaltenos, resinas e principalmente qualquer espécie tensoativa ácida ou básica, as quais possuam grupos iônicos, podendo, em algumas situações,

destruir as propriedades mecânicas que dificultam a coalescência das gotas (CUNHA, em 2007).

Estudos experimentais realizados por Kokal *et al*, em 1999, mostraram a interferência do pH da salmoura na estabilização de emulsão A/O. Segundo este autor, existe para muitas emulsões de petróleo e solução aquosa, uma faixa ótima de pH e salinidade, onde o filme interfacial exibe um mínimo na estabilização da emulsão (onde se alcança máxima separação de fases).

- Tempo de Envelhecimento:

Na literatura, são encontrados alguns estudos a respeito do efeito do envelhecimento de emulsões A/O (MIDTTUN *et al*, em 2000; RAMALHO, em 2000; ASKE *et al*, em 2002). Midittun et al, em 2000, apresentaram em seu estudo o efeito do aumento da estabilidade devido ao envelhecimento de emulsões. O aumento de estabilidade, nesse trabalho, foi atribuído ao tempo necessário para que ocorram as migrações dos asfaltenos e resinas para a interface da gota, sendo o tempo para atingir o equilíbrio dependente da natureza da resina presente e da razão entre o teor de resinas e asfaltenos (MIDTTUN *et al*, em 2000).

Ronningsen et al, em 1995, citam que o petróleo, e consequentemente, as emulsões formadas a partir desse petróleo, podem sofrer mudanças de propriedades com o envelhecimento. Os autores destacam três possíveis alterações de características do óleo cru durante o envelhecimento de petróleos quando expostos ao ar, ou exposto à luz: (1) perda de frações leves (acredita-se que o problema de perder os leves, por evaporação, é que a fase oleosa fica mais viscosa e densa); (2) precipitação de componentes pesados como parafinas e asfaltenos e (3) alterações químicas resultantes de oxidação e fotólise.

Segundo Ramalho, em 2000, à medida que uma emulsão do tipo A/O envelhece ocorre, gradativamente, incremento da viscosidade da emulsão, não da fase oleosa, e aumento na estabilidade. Este efeito foi atribuído à maior adsorção de emulsificantes naturais e de finos na interface com o tempo. Segundo o autor, o excessivo envelhecimento das emulsões poderá ocasionar a perda de eficiência no tratamento, o aumento de consumo de produto

desemulsificante, o aumento de temperatura e do tempo do processo de separação, além da perda de eficiência de escoamento. Segundo Aske *et al*, em 2002, para evitar que as emulsões fiquem mais estáveis e mais difíceis de serem tratadas, as suas análises devem ser realizadas o mais rápido possível.

1.2.4 – Desestabilidade da emulsão

Uma vez formadas, as emulsões de petróleo são normalmente estáveis, tornando o processo de separação relevante. Durante a produção, é essencial remover a água e os sais orgânicos do óleo cru, objetivando reduzir o potencial de corrosão das linhas. Grande parte da água que vem associada ao petróleo é facilmente separada por simples decantação (água livre) nos separadores. Porém, o óleo emulsionado remanescente apresenta uma porcentagem de água superior a 1%, acima da especificação requerida pelas refinarias. Assim, torna-se necessária a quebra desta emulsão.

Emulsões estáveis podem ser quebradas aumentando o tempo de sedimentação, através de aquecimento, da utilização de agentes desemulsificantes, do tratamento eletrostático, de centrifugação e da filtração.

A desestabilização, ou quebra das emulsões A/O ocorre com a coalescência das gotas de água que se encontram dispersas na fase oleosa. A coalescência ocorre com a remoção do filme interfacial, seguida da fusão das gotas de água em gotas maiores. A separação da fase aquosa produzida com o óleo normalmente é realizada por dois tipos de operação. A primeira, a desidratação, um tratamento primário é realizado na própria unidade de produção, tendo como objetivo principal remover grande parte da água produzida. Essa etapa consiste em separar a água livre por meio de separadores gravitacionais e reduzir seu conteúdo disperso no óleo. O teor de sal do petróleo tratado deve ser de 3mg de sal/L (água + petróleo) e 1% de BSW (teor de água e sedimentos). A principal característica desse tratamento é a combinação de efeitos objetivando a remoção de agentes estabilizadores de emulsão e o aumento da taxa de coalescência. A próxima etapa do tratamento de petróleo é o processo de dessalinização, que é realizada na refinaria, consistindo na lavagem da corrente oleosa, onde a água é emulsionada juntamente com o óleo.

A especificação exigida para o petróleo após a dessalgação deve ser de BSW entre 0,2%-0,5% e teor de sal inferior a 3mg de sal/L (água + petróleo) (KILPATRICK *et al*, em 2001; RAMALHO, em 2000).

A emulsão é, então, quebrada para recuperar o óleo limpo. Entretanto, uma considerável parte do óleo permanece emulsionada e estável por um longo período de tempo (MCLEAN *et al*, em 1997). Quanto à desidratação realizada em plataformas de produção, no tanque de separação gravitacional, observa-se a formação de três sistemas: a água livre na camada inferior, o óleo na camada superior, e entre as duas camadas, uma zona de dispersão. O ponto crítico na desidratação é a separação da água emulsionada no óleo (emulsão tipo A/O). Para remover o restante da água, que permanece emulsionada, há a necessidade de se utilizar processos físicos e químicos para promover as etapas de floculação, fazendo com que as gotas se aproximem e, em seguida, coalesçam (THOMAS, em 2001).

A desestabilização das emulsões água em óleo de petróleo é realizada por meio de tratamento químico, mediante o aquecimento da emulsão e a adição de desemulsificante. Para haver a desestabilização da emulsão, é adicionado um produto químico denominado de desemulsificante, no qual é injetado em linha, na corrente produzida, usualmente numa concentração entre 10ppm e 100ppm (ARNOLD *et al*, em 1992).

Os copolímeros de poli (óxido de etileno e óxido de propileno) têm sido bastante utilizados como desemulsificantes na indústria de petróleo. Essas macromoléculas apresentam atividade surfactante, uma vez que o bloco de óxido de etileno apresenta caráter hidrofílico predominante e interage, preferencialmente, com as moléculas de água, e o bloco de óxido propileno apresenta caráter lipofílico dominante apresentando maior afinidade com a fase oleosa (AMARAVATHI, em 1991).

A investigação da cinética do processo de desemulsificação química se mostra uma tarefa complexa, pois se deve considerar a interação dos principais efeitos (DJUVE *et al*, em 2001). Para que um desemulsificante seja capaz de desestabilizar emulsões, o mesmo deverá desempenhar as quatro ações descritas a seguir:

- Deslocamento do filme de asfalteno da interface água-óleo, onde o desemulsificante deve alcançar rapidamente a interface e competir com sucesso por um lugar na interface na qual o emulsificante se encontra alojado e, se possível, devolvê-lo para fase oleosa. Desta forma, será capaz de impedir que novos agentes emulsionantes voltem a se localizar na interface;
- Floculação. O mecanismo é caracterizado pela aproximação das gotas de água, com formação de agregados e sem perda de identidade (KOKAL, em 2005). Nesse mecanismo, as gotas ficam próximas uma das outras por muito tempo, porém, as forças de atração não são suficientemente significativas para que elas formem uma única gota (AUFLEM, em 2002). Um bom desemulsificante concentrado na superfície da gotícula deve apresentar forte atração por outras gotículas:
- Coalescência da água. No mecanismo da coalescência, as gotas fundem-se para transformar em gotas com diâmetro maiores. Portanto, é um mecanismo irreversível com diminuição do número de gota. Nos casos em que o filme é fraco (tipo emulsão recente), a floculação permite, devido à proximidade das gotículas, que a força da atração intermolecular seja suficiente para se conseguir a coalescência. Entretanto, na maioria dos casos, cabe ao desemulsificante à ação adicional de neutralizar o agente emulsionante e prover a ruptura da película, o que facilita a coalescência. A coalescência das gotas de água, seguida da decantação, só é possível através do enfraquecimento e redução do filme estabilizante da emulsão.
- Remoção de sólidos. Os sólidos finamente divididos (estabilizadores de emulsão) devem ser removidos da interface pelo desemulsificante, que os dispersam na fase óleo ou os arrastam para fase aquosa. Além destes, a sedimentação constitui o mecanismo final de separação da água emulsionada no petróleo.

A instabilidade de uma emulsão pode ser expressa através dos seguintes fenômenos. A Figura 4 representa um esquema dos fenômenos envolvidos na ruptura de emulsões tipo A/O, na qual envolvem as seguintes etapas distintas: floculação, coalescência e sedimentação.

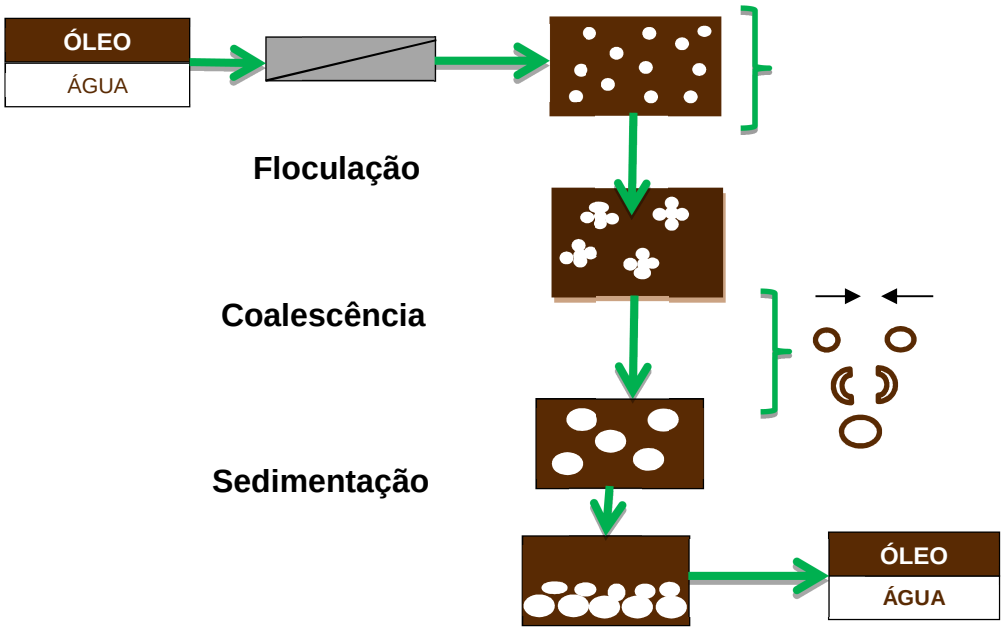


Figura 4: Exemplo de mecanismo de desestabilização de emulsões. Fonte: adaptado por Kokal, em 2005.

De acordo com Souza, em 2009, a floculação é a adesão reversível das gotículas, com manutenção do filme interfacial e da individualidade, formando uma rede bidimensional, sem coalescência. A coalescência é o processo de crescimento das gotículas emulsificadas, formando gotículas maiores que se separam completamente da fase externa. Na sedimentação (cremeação), as partículas da emulsão tendem a se separar do corpo da emulsão, sedimentando ou emergindo de acordo com a diferença de densidade entre as fases (SOUZA, em 2009).

A etapa de sedimentação é regida pela a Lei de Stokes, que descreve a segregação de uma gota de água em petróleo, onde a velocidade terminal, ou seja, a velocidade de sedimentação, é determinada pela relação 1 (STALSS *et al*, em 1991)

$$V \alpha a \frac{d^2 (\rho_d - \rho_c) g}{\mu_c} \qquad (1)$$

Onde: d é o diâmetro da gota(m); ρ_d é a massa específica da fase dispersa (kg/m^3); ρ_c é a massa específica da fase contínua (kg/m^3); μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua (kg/m.s) e g é a aceleração da gravidade (m/s^2).

A partir da Lei de Stokes, verifica-se que a velocidade terminal da gota é influenciada pelo tamanho de gota, pela diferença da densidade entre as fases dispersas e contínua e pela viscosidade da fase contínua. Porém, essa velocidade decresce com a viscosidade da fase contínua, o que faz com que o processo de sedimentação em emulsões de óleos pesados e ultra pesados, torne mais lento. Uma forma de reduzir o problema é aquecer a emulsão, pois o aumento da temperatura diminui (exponencialmente) a viscosidade do óleo e provoca um aumento na diferença de densidade das fases (SALAGER *et al*, em 2001). Logo, podemos inferir que os óleos mais pesados (densidade elevada), para os quais a massa específica é muito próxima da água, tendem a produzir emulsões mais estáveis e que a temperatura é um fator importante, já que pode favorecer a diminuição da viscosidade da fase contínua, inclusive, em taxa diferente da diminuição da fase.

De acordo com Thomas, em 2001, a desestabilização pode ser realizada pela ação de calor, eletricidade e desemulsificantes (copolímeros de OE/OP). O tratamento termoquímico consiste na quebra da emulsão por meio de aquecimento, geralmente na faixa de 45℃ a 60℃. Po de-se também aplicar um campo elétrico de alta voltagem (15.00 a 50.000 volts) a uma emulsão fazendo com que as gotículas de água dispersas no óleo (meio de baixa constante elétrica) adquiram uma forma elíptica. O princípio do método envolve mecanismos de deformação das gotas de emulsões A/O e, nos casos de emulsões O/A, a eletroforese como mostrado na Figura 5.

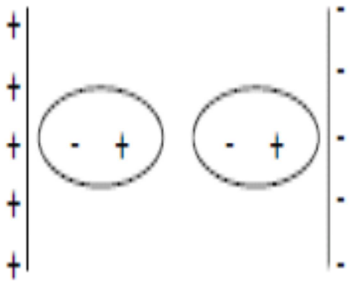


Figura 5: Gotículas de água suspensas em petróleo. Fonte: Thomas, em 2001

Quando a emulsão é submetida à influência de um campo elétrico, as gotas de água com seus sais dissolvidos em seu interior se polarizam através

da reorientação dos dipolos moleculares com o campo elétrico imposto. Este tipo de coalescência é muito comum quando o campo aplicado é de corrente contínua. Entretanto, se o campo elétrico aplicado é de corrente alternada, o dipolo induzido provocado pela alternância do campo elétrico faz com que as gotas sofram distorções periódicas na forma, enfraquecendo o filme interfacial existente na interface A/O.

1.2.5 – Envelhecimento de emulsões

Foi observado por alguns pesquisadores que a presença de asfaltenos no petróleo exerce importante papel na estabilização das emulsões do tipo água em óleo e essa estabilização é em função do teor de asfaltenos que se adsorvem na interface A/O. Além disso, a capacidade do meio da fase oleosa manter os asfaltenos dispersos induz à formação de emulsões menos estáveis.

Com relação ao envelhecimento, foi observado que o tempo de estocagem das emulsões parece promover um aumento da concentração de asfaltenos na interface, provavelmente, entre outros fatores, devido à variação na composição do petróleo. Foi constatado que um aditivo desemulsificante de alto desempenho pode se tornar ineficiente no tratamento de emulsões envelhecidas (MAIA, em 2010).

Nas últimas décadas, inúmeros artigos sobre emulsões de petróleo e tecnologias de tratamento foram publicados, entretanto, poucos trabalhos foram realizados com o intuito de investigar o efeito do envelhecimento sobre as características das emulsões. Apesar disso, nos poucos trabalhos disponíveis, os autores reconhecem a relevância de tais estudos e propõem que as emulsões de petróleo sofram mudanças em suas propriedades com o tempo e que essas mudanças podem influenciar na estabilidade e nos processos de separação.

Um dos primeiros trabalhos sobre o tema foi realizado por Ronningsen *et al*, em 1995, que verificaram que o petróleo e, consequentemente, a emulsão formada a partir dele, sob determinada condição, pode sofrer mudanças de propriedades com o envelhecimento. Posteriormente, estes estudos foram complementados pelo trabalho de Midittun *et al*, em 2000, observaram que o efeito do aumento da estabilidade devido ao envelhecimento de emulsões. Os

autores destacam três possíveis alterações de características do óleo cru durante o envelhecimento de petróleo quando exposto ao ar, ou exposto à luz:

- Perda de frações leves (evaporação) ou perda de componentes oleosos por volatilização ou adsorção;
- Precipitação de componentes pesados de alto peso molecular como parafinas e asfaltenos;
- Alterações químicas resultantes de oxidação e fotólise ou mudança na composição por reação de oxidação com oxigênio atmosférico.

Um dos raros trabalhos sobre o tema com petróleos nacionais foi publicado por Ramalho, em 2009, e evidenciou um grande aumento de estabilidade e viscosidade em função do envelhecimento em emulsões de petróleo. Segundo o autor, à medida que uma emulsão do tipo A/O envelhece, ocorre gradativamente, o incremento da viscosidade e o aumento da estabilidade devido à oxidação, perda de frações leves, precipitação de alguns componentes e, principalmente, maior adsorção dos emulsificantes naturais e finos na interface com o tempo, o que propicia a formação de películas interfaciais mais elásticas (RAMALHO, em 2000). Baseado nestes trabalhos, Aske *et al*, em 2002, sugerem, por segurança, que para evitar que as emulsões tornem-se mais estáveis e de difícil o tratamento, o processo de desestabilização das emulsões de petróleo deve ser realizado o mais rápido possível. Portanto, é necessário um melhor entendimento do efeito do envelhecimento sobre as características e sobre a estabilidade das emulsões extraídas de um determinado poço para auxiliar as empresas produtoras para saber como tratar o petróleo produzido de maneira mais eficiente. Tais estudos podem permitir, por exemplo, através de testes laboratoriais, a avaliação do tempo que as emulsões podem ser armazenadas ou transportadas antes de serem submetidas ao tratamento primário de separação de água, auxiliando na tomada de decisões em relação à logística a ser adotada. Estas pesquisas podem contribuir ainda para elucidar o mecanismo de emulsificação, que é premissa importante para o desenvolvimento de novas tecnologias, desenvolvimento de formulações de desemulsificantes e otimização das variáveis operacionais de processos de tratamento, existentes em várias etapas da cadeia produtiva de petróleo.

Ainda segundo Ramalho, em 2000, o excessivo envelhecimento das emulsões poderá ocasionar perda de eficiência no tratamento, aumento de consumo de produto desemulsificante, aumento de temperatura de tempo do processo de separação e perda de eficiência de escoamento.

A Figura 6 mostra o efeito do envelhecimento sobre as características da emulsão de petróleo e as mudanças ocorridas na interface líquido-líquido e o mecanismo de desestabilização.

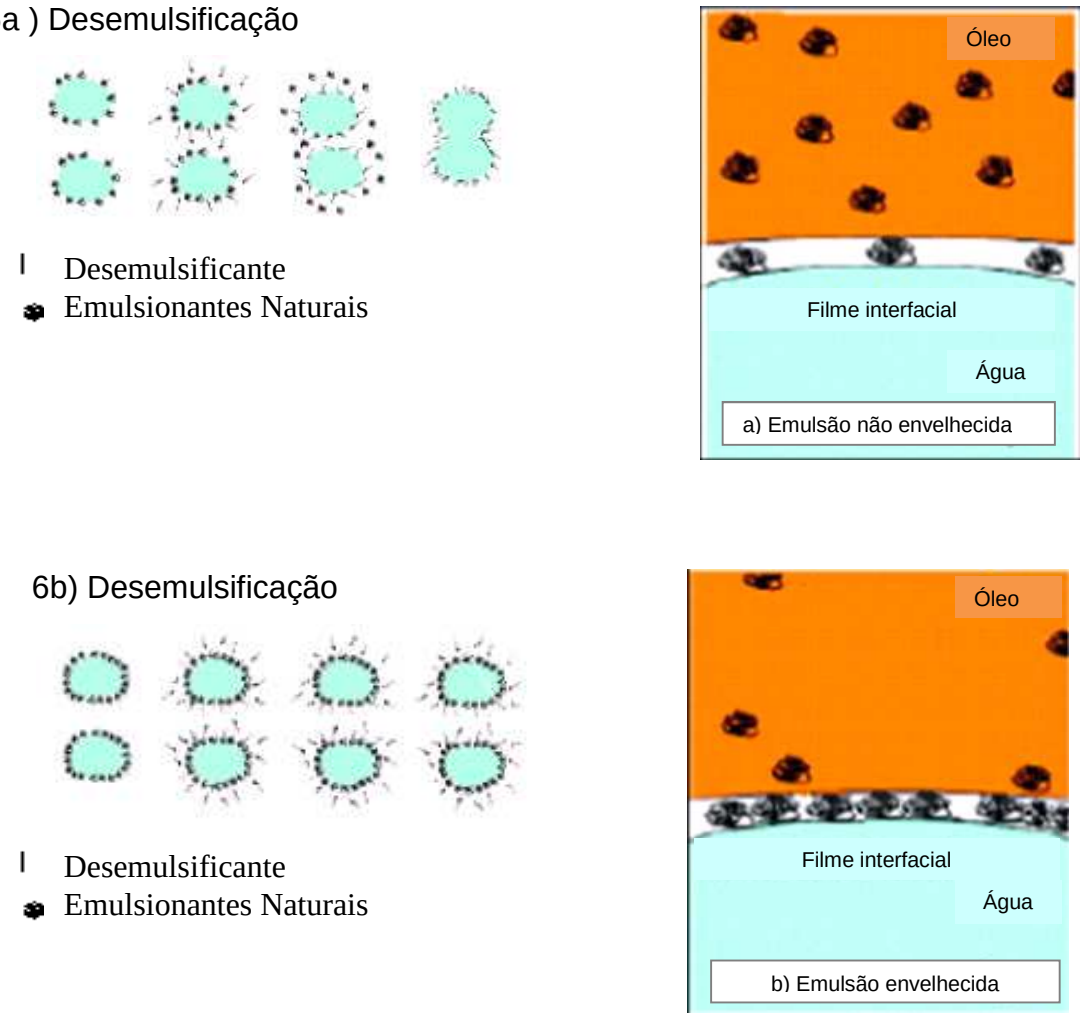


Figura 6: Ilustração simplificada do efeito do envelhecimento sobre as características da emulsão de petróleo, sobre o filme interfacial e sobre a ação do desemulsificante. a) Filme interfacial e desemulsificação da emulsão de petróleo não envelhecida; b) Filme interfacial e desemulsificação da emulsão de petroleo com pelo menos 30 dias de envelhecimento. Adaptado de Souza, em 2009.

Provavelmente, conforme ilustrado na Figura 6b, à medida que a emulsão de petróleo envelhece, mais partículas de agregados de asfaltenos (que se apresentam inicialmente solvatados no meio devido ao efeito de solvência da fase oleosa) migram para a superfície das gotas preenchendo os vazios deixados pela primeiras espécieis adsorvidas na interface entre as duas fases distintas. Para desestabilizar a emulsão, as moléculas tensoativas do desemulsificante precisam ser adsorvidas na interface, promovendo com isso a dessorção dos asfaltenos, formando-se, assim, uma camada interfacial menos resistente conforme a Figura 6a (SOUZA, em 2009). Portanto, pode-se dizer que nas duas situações seriam formadas emulsões de elevada estabilidade, com filmes interfaciais coesos e resistentes, que comprometem a eficiência do tratamento químico com o agente desemulsificante avaliado. As emulsões modelos não envelhecidas, devido às caracaterísticas de suas fases oleosas, favorecem uma rápida adsorção das partículas de agregados de asfaltenos na superfície das gotas durante o preparo das emulsões, formando filmes mais resistentes na interface. As emulsões de petróleo envelhecidas a partir de um determinado período apresentam migração de espécies do meio solvente para superfície das gotas, o que contribui para o enrijecimento do filme interfacial e preenchimento dos vazios entre as espécies adsorvidas na interface.

1.2.6 – Desemulsificante

Normalmente, cada desemulsificante tem um efeito diferenciado para cada tipo de petróleo. Trata-se da adição de pequena quantidade de produtos específicos formulados com um ou mais ingredientes ativos, além de solventes à formulação, tais como compostos aromáticos e alcoóis, que atuam como co-aditivos, para diminuir a viscosidade das substâncias contidas, facilitando o manuseio e a dosagem. Os solventes desempenham principalmente o papel de carrear as moléculas ativas, mas, dependendo de sua natureza, também podem influenciar no desempenho do produto ativo no tratamento. A aplicação de aditivos químicos (desemulsificantes) para desestabilizar emulsões é bastante comum (AUFLEM, em 2002; COUTINHO, em 2005).

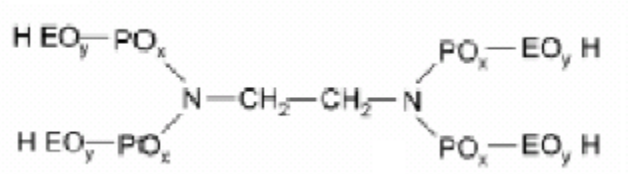
Os desemulsificantes apresentam propriedades interfaciais e são adsorvidas na interface água-óleo mudando suas propriedades físico-químicas e favorecendo, assim, a coalescência entre as gotas de água (KOKAL, em 2002).

Atualmente, os componentes ativos dos desemulsificantes comerciais são geralmente oligômeros tensoativos com diversas estruturas químicas e diferentes faixas de massa molar e, devido à salinidade da água, os mais empregados são de natureza não iônica. Trata-se de surfactantes poliméricos não iônicos que contêm uma parte hidrofílica e outra lipofílica. Como partes hidrofílicas, incluem-se os óxidos etileno e os grupos hidroxilas, carboxilas e aminas. As partes lipofílicas são compostas por grupos alquilas, alquilfenóis e óxido de propileno (DAVID *et al*, em 2005). Tais compostos apresentam em sua estrutura uma parte com característica hidrofílica, com maior tendência a interagir com moléculas de água, e outra lipofílica, que tende a interagir com a fase oleosa das emulsões (RAMALHO, em 2009; CUNHA, em 2007; BHARDWAJ *et al*, em 1993; MIKULA *et al*, em 2000; ZHANG *et al*, em 2004; KANG *et al*, em 2006).

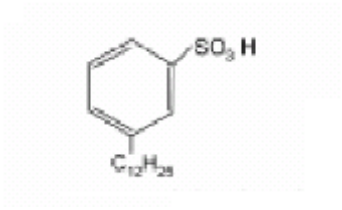
Um importante avanço no campo de síntese de desemulsificantes não iônicos foi alcançado ao serem desenvolvidos métodos de produção de copolímeros em bloco de óxido de etileno e óxido de propileno (EO-PO), que possibilitaram o preparo de uma grande variedade de derivados poliméricos, controlando a massa molar e o balanço hidrofílico-lipofílico dessas macromoléculas (HLB) (RAMALHO, em 2009).

A Figura 7 mostra algumas estruturas moleculares de polímeros utilizados na formulação de desemulsificantes comerciais (KELLAND, em 2009): a) Amina polifuncional propoxilada e etoxilada; b) Ácido dodecilbenzeno sulfônico; c) Resina de octilfenol propoxilado e etoxilado; d) Resina de nonilfenol etoxilada.

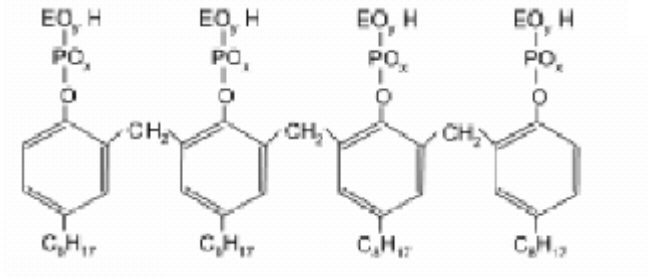
a)



(b)



(c)



(d)

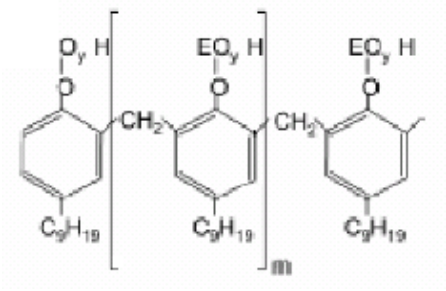


Figura 7: Estruturas moleculares de polímeros utilizados na formulação de desemulsificantes comerciais.

A relação entre as partes hidrofílicas e lipofílicas na estrutura molecular de polímero tensoativo não iônico, constituinte do desemulsificante, é importante, pois, definirá o seu comportamento em solução. Esta relação pode ser estudada em termos da medida empírica chamada de balanço hidrofílico-lipofílico (HLB), que é o resultado de estudos desenvolvido por Griffin, em 1954.

Muitos mecanismos são propostos para a ação dos desemulsificantes, sendo em comum entre eles, a rápida adsorção na interface água-óleo, o deslocamento dos emulsificantes naturais que estabilizam as emulsões e a formação de películas finas e frágeis na interface (RAMALHO, em 2009; CUNHA, em 2007; URDHAL *et al*, em 1993).

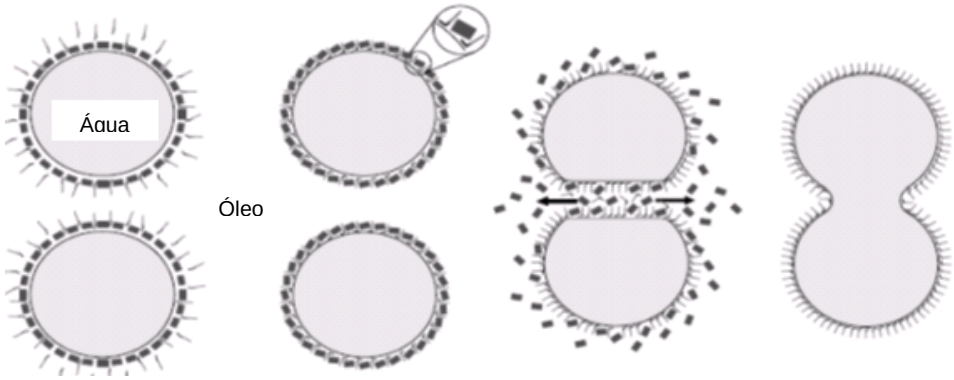


Figura 8: Mecanismo de desestabilização, proposto e adaptado por Ramalho, em 2009.

A Figura 8 ilustra o mecanismo de desestabilização adaptada e proposta por Ramalho, em 2009, que contribui para o entendimento de como o desemulsificante vence a barreira física dos emulsificantes naturais e chega até a superfície das gotas de água, ocorrendo nas seguintes etapas: a) as macromoléculas do desemulsificante atravessam os vazios entre os agregados de asfaltenos depositados na superfície das gotas; b) as macromoléculas do desemulsificantes começam a ser adsorvidos na interface e anulam as interações entre os agregados de asfaltenos e as moléculas de água; e c) os agregados de asfaltenos são dissolvidos da superfície das gotas de água anulando-se, assim, os efeitos envolvidos na estabilização e resultando na d) coalescência das gotas de água.

A ação dos desemulsificantes pode ser descrita a partir do efeito de Gibbs-Marangoni atuando na estabilização (NIEVES, em 1987). Este mecanismo descreve a formação de gradientes de tensão de interface A/O devido à aproximação das duas gotas de água. A drenagem da fase contínua entre as gotas produz a diminuição da concentração das espécies tensoativas localizadas na interface. Estes espaços são ocupados por moléculas de desemulsificantes que possuem alta velocidade de adsorção e melhores propriedades interfaciais que os desemulsificantes naturais. Desta forma, é aumentada a tensão nas interfaces, localizadas entre as duas gotas, criando-se

um gradiente de tensões entre estas regiões e as demais partes da interface da gota. Assim, é favorecida a remoção de mais emulsificantes na região entre as gotas, seguido da adsorção de desemulsificantes. A película rígida inicialmente formada pelos emulsificantes naturais é substituída por um filme fino e frágil de desemulsificantes de fácil ruptura (CUNHA, em 2007).

No entanto, alguns pesquisadores, entre eles Sulivan e Kilpatrick, em 2002, e Aske, em 2002, rejeitaram a importância desse mecanismo em emulsões de água e petróleo. A presença ou extensão desse mecanismo é questionada porque pressupõe que haja transferência de massa significativa neste sistema, enquanto a estrutura do filme (viscoelástico e rico em asfaltenos) dificultaria a movimentação das substâncias.

1.2.7 – Estado da Arte da desemulsificação na Indústria de Petróleo

O setor da indústria de petróleo e gás tende a evoluir tecnologicamente no decorrer dos anos, ao utilizar poços cada vez mais maduros e formando, consequentemente uma maior quantidade de emulsões água em óleo pesado, dificultando o processamento primário do petróleo e aumentando os custos de produção. Por isso, novas pesquisas devem ser elaboradas, sempre buscando melhorias, como métodos que possam adiantar o processo de coalescência das gotículas, assim como, métodos de elevação que proporcionem menor agitação e possam produzir o óleo sem favorecer a formação de emulsões.

Para os patamares atuais, os métodos utilizados atendem muito bem o setor. Porém, com o aumento da demanda, a preocupação com mecanismos que busquem o desenvolvimento do setor na indústria petrolífera deve ser maior, a ponto de estar aberto a novas ideias, estudos e pesquisas, a fim de desenvolver projetos capazes de melhorar os procedimentos utilizados atualmente.

Atualmente, emprega-se na indústria petrolífera o método teste de garrafa em campo como metodologia padrão para o tratamento químico na separação das fases, usando como agentes desemulsificante os surfacatantes não iônicos à base de copolímeros de óxido de propileno e óxido de etileno.

Vários métodos são estudados, atualmente, para atender o tratamento das emulsões formadas, tanto na produção de petróleo no mar como em terra.

Examinando as literaturas, os tratamentos mais utilizados são os seguintes: térmicos, químicos e eletrostáticos.

Com isso, resolveu-se fazer um estudo mais atual, apresentado resumidamente, com base no principal objetivo deste trabalho, a desemulsificação de emulsões aplicada por diversas metodologias.

Cendejas *et al*, em 2013, apresentaram testes utilizando novos agentes desemulsificantes, propondo um melhor desempenho do que compostos tradicionais, tais como copolímeros em bloco não-funcionalizado e formulações comerciais normalmente utilizadas, para remover a água do óleo bruto superpesado. Observou-se a existência de separação de água máxima numa determinada concentração dos agentes desemulsificantes funcionalizados, e explicada em termos de saturação de interfase água/óleo, com cadeias poliméricas.

Anisa *et al*, em 2011, apresentaram testes utilizando uma nova metodologia, por irradiação de micro-ondas, sendo empregada para demulsificação das emulsões água em óleo (A/O), que são as mais encontradas na indústria de petróleo. O estudo visou aperfeiçoar custos efetivos na separação da água em petróleos. Neste estudo, três tipos de óleos leves e pesados foram utilizados. As condições ideais para a irradiação de micro-ondas foram determinados pela Metodologia de Superfície de Resposta (RSM) para cada petróleo bruto. Este estudo pôde mostrar que a irradiação de micro-ondas pode ser um método analítico alternativo na desemulsificação da emulsão, podendo ser rentável, dentro de processamento primário, no menor tempo possível.

Ekott *et al*, em 2011, mencionaram que o processo desemulsificação química é o método mais amplamente aplicado para o tratamento de emulsões e envolve a utilização de aditivos químicos para acelerar o processo de ruptura da emulsão. Emulsões em óleo bruto são estabilizadas por asfaltenos que estão dispersos na forma coloidal. Os asfaltenos são constituídos, principalmente, por compostos héteroatomos polares, conhecidos por diminuírem a tensão interfacial entre óleo e água, e por formar películas interfaciais mais estáveis. A pesquisa revela o desempenho de agentes desemulsificantes comerciais, em relação ao conteúdo de asfaltenos nas emulsões de petróleo.

Mosayebi et al, em 2013, identificaram que as bases de poliméricas compostas de copolímeros EO/PO em bloco são mais eficazes, em relação às taxas de eficiência de separação nas emulsões de água em óleo, do que utilizando bases compostas de grupos aminas, através da metodologia empregada neste estudo.

Guzman *et al*, em 2010, avaliaram a estabilidade das emulsões sintetizadas água em óleo e óleo em água, comparando as influências, de agentes surfactantes poliméricos iônicos e não iônicos, sobre as propriedades interfaciais de emulsão sintetizada com óleo bruto e água, através da medição da tensão interfacial, viscoelasticidade interfacial e potencial Zeta. Os resultados mostraram que, os dois tipos de agentes surfactantes poliméricos iônico e não iónico, são capazes de reduzir a tensão interfacial entre a fase oleosa e a fase aquosa.

Xu *et al*, em 2013, invetigaram que o teor de água e a temperatura têm uma grande influência na estabilização da emulsão de água em óleo. Neste trabalho, foram utilizados os equipamentos Microscópio elétrico e Turbiscan, analisador de estabilidade, a fim de investigar a influência do teor de água e temperatura na estabilidade da emulsão sintetizada. Os resultados obtidos mostraram que o tamanho médio das gotículas de água diminuiu, quando o teor de água é menor, e a estabilidade da emulsão diminuiu com o aumento do conteúdo de água e de temperatura.

Desta forma, a proposta deste trabalho será utilizar a metodologia, denominada de teste de garrafa, sendo uma técnica simples e mais utilizada em campo, de fácil execução em escala de laboratório, para avaliação do desempenho da separação das fases, utilizando bases poliméricas com diferentes características e estruturas moleculares.

Apesar da complexidade na composição dos petróleos em estudo, espera-se uma possível separação das fases distintas nas emulsões formadas e uma correlação das características distintas das suas propriedades físico-químicas com o bom resultado do desempenho no tratamento químico.

Previamente ao tratamento químico das emulsões, algumas considerações básicas devem ser seguidas quando ensaiadas em escala de bancada, como por exemplo: as amostras a serem analisadas devem ser coletadas isentas de qualquer produto químico; as condições de amostragem e

o ponto de coleta devem ser as mesmas para cada amostra estudada; os tubos testes utilizados no ensaio devem ser bem limpos e isentos de umidade.

Kokal, em 2005, demonstrou que as principais premissas que este tipo de tratamento químico deve ter, são:

- Especificidade do efeito do agente desemulsificante para cada emulsão. Isso se deve à complexidade composicional da fase óleo que possibilita a formação de emulsões água/óleo com características bem distintas. Logo, para cada tipo de petróleo deve-se ter uma especificação de desemulsificante.
- Definir uma ótima taxa de dosagem;
- Misturar adequadamente os agentes desemulsificantes nas emulsões;
- Tempo adequado para promoção da coalescência das gotas de água.

Capítulo 2 – Objetivos

O objetivo geral dessa dissertação de mestrado é avaliar o desempenho de quatro petróleos brasileiros quanto à separação de fases água/óleo, através do procedimento analítico do teste de garrafa *(Botlle Test)*, utilizando-se seis bases poliméricas comerciais diferentes dispersas em xileno.

Os objetivos específicos são:

- Caracterizar os quatro petróleos em estudo, tanto os desidratados como os emulsionados naturalmente, através da determinação de suas propriedades físico-químicas e análises termogravimétricas;
- Caracterizar as seis bases poliméricas, através de propriedades e características químicas;
- Analisar os resultados obtidos em relação às propriedades físico-químicas dos petróleos em estudo e tentar correlacionar com as características e estruturas químicas diferentes dos seis agentes desemulsificantes comerciais.

Capítulo 3 – Experimental

Neste capítulo, são descritos os produtos químicos e materiais e equipamentos, utilizados bem como toda a parte experimental deste trabalho. Os estudos experimentais foram realizados nos laboratórios LABCOM - Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo, LMSCP – Laboratório de Simulação, Modelagem e Controle de Processos e DOPOLAB – Laboratório de Desenvolvimento e Otimização e Processos Orgânicos da Escola de Química da UFRJ, no laboratório TPP- Tecnologia de Processamento Primário do CENPES/Petrobras e no laboratório LACES do Instituto de Química da UFRJ.

Todas as técnicas aplicadas serão apresentadas nas seções a seguir, tais como: a caracterização das propriedades dos petróleos crus e emulsionados, o preparo das soluções (conc. 50%v/v dispersa em xileno) das bases poliméricas, bem como, o preparo de emulsões sintéticas de água/óleo com água salina (solução de 50g/L de cloreto de sódio) para petróleo cru e o teste de desempenho com a adição das bases poliméricas na quebra das emulsões A/O, em escala laboratorial, conhecido como teste de garrafa, baseado na norma ASTM D1401-12.

Nesta etapa experimental, foram utilizadas quatro amostras de óleo oriundas de diferentes poços de produção de petróleo no Brasil e seis bases poliméricas fornecidas pela empresa Clariant S.A, com características e estruturas moleculares diferentes.

3.1 Produtos Químicos

- Petróleos crus (desidratados) com origens distintas provenientes da Petrobras, denominados de P 01 e P 02;
- Petróleos emulsionados. Duas amostras cedidas pela Clariant S.A, denominados de PE 03 e PE 04;
- Bases poliméricas comerciais do tipo copolímeros de poli (óxido etileno e óxido propileno) cedidas pela Clariant S.A, denominadas de B1, B2, B3, B4, B5 e B6;
- Água deionizada e destilada;

- Cloreto de Sódio. Proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: P.A.;
- Xileno proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: UV-HPLC;
- Clorofórmio seco (H_2O 0,005 % Máxima) proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: P.A.;
- Metanol seco (H_2O 0,01 % Máxima) proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: P.A.;
- Reagente Karl Fischer sem piridina proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: P.A.;
- Acetona proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: comercial;
- Óleo Mineral Spindle proveniente da Refinaria REDUC;
- Gás Hélio (He) ultra puro proveniente Linde Gases;
- Ar sintético ultra puro proveniente Linde Gases;
- Hidrogênio (H_2) ultra puro proveniente Linde Gases;
- Metanol proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: UV-HPLC;
- n -Hexano proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: UV-HPLC;
- Tolueno proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: UV-HPLC;
- Diclorometano proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: UV-HPLC;
- Clorofórmio proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: UV-HPLC;
- Ácido Sulfúrico proveniente da Vetec Química Fina. Grau de pureza: PA;
- Cadinhos de óxido de alumínio (Al_2O_3) de capacidade de 84 µL;
- Bastões de Sílica, Chromarods – SIII;
- Cápsulas de alumina com capacidade de 85µL

3.2 Materiais e Equipamentos

- Titulador Potenciométrico automático com duas interfaces de medida com agitador e dosador automático - modeloTitrando 836 marca Metrohm [(a)];

- Balança analítica da Ohaus[(a)] modelo AR 2140;
- Eletrodo duplo de platina da Metrohm[(a)];
- Misturador ULTRA-TURRAX T18 Basic da IKA[(a)]
- Densitômetro digital da Anton Paar[(a)] modelo DMA 4500,
- Viscosímetro Automático da HERZOG[(a)] modelo HVM 472;
- Reômetro Programável da Brookfield[(a)] modelo DV III Ultra, com elemento cisalhante *spindle SC 18*;
- Sistema de Micro Destilação Manual do CENPES / Petrobrás;
- Centrifuga da PETROTEST[(a)] modelo 6-15H;
- Tubo de centrífuga de vidro, cilíndrico- cônico e graduado, calibrado e certificado;
- Analisador IATROSCAN modelo MK-6 – marca Mitsubish Kagaku Iatron[(a)];
- Estufa IATRON[(a)] modelo ROD DRYER TK-8;
- Cubas de vidro - Development Tank DT-150 (Tanque DT 150);
- Câmara de estocagem - Chromarod Storage Chamber ;
- Injetor Sample Spotter Model, modelo SES 3202/IS.02;
- Integrador AGILENT[(a)] modelo INTERFACE 35900E;
- Balão volumétrico de 10 ml;
- Balança secadora da Sartorius[(a)] modelo MA 35;
- Microscópio vertical da Carl Zeiss[(a)] modelo Axiovert MAT40;
- Software Axion Vision versão 4.8.;
- Lamínula de vidro ultra fina da Glasscyto;
- FT- IR da Thermo[(a)] modelo NICOLET/NEXUS 6700;
- Analisador Termogravimétrico Simultâneo da NETZSCH[(a)] modelo STA 449 F1 Júpiter ® acoplado a Espectrometria de Massa da NETZSCH[(a)] modelo QMS403 D Aëolos®;
- Estufa de aquecimento da Nova Ética[(a)] LBC 400-1 NDE;
- Estufa pendular da Nova Ética[(a)] modelo LBC 400-DE;
- Homogeneizador Polytron[(a)] modelo PT 3100 com haste PT-DA 3020/2T, da Kinematica;
- Banho de aquecimento e circulação da HUBER[(a)] modelo CC-118A;

- Mesa agitadora com movimento orbital da ETHIK[(a)] modelo LBC 109/1TCM;
- Tubo teste com tampa, cônico, de 100mL, com graduação permanente;
- Cronômetro digital marca Vollo[(a)] modelo VL-1809, calibrado e certificado;
- Funil de vidro;
- Micro seringa de 10 µL;
- Bureta automática de 10 mL – marca Metrohm[(a)];
- Agitador magnético;
- Cuba de vidro;
- Seringa hipodérmica de 10 mL;
- Papel de Filtro qualitativo da Whatman;
- Provetas graduadas de 500 mL, 250 mL e 10 mL;
- Bécher de polietileno de 2L;
- Frasco de incorporação metálico, com tampa de rosca de capacidade de 1L;

3.3 Métodos Experimentais

Todas as análises deste trabalho foram realizadas com quatro amostras de petróleos crus: duas amostras desidratadas, P01 e P02 que foram emulsionadas sinteticamente, e posteriormente, denominadas como PE 01 e PE 02, e duas emulsionadas naturalmente, PE 03 e PE 04. Foram utilizadas seis bases poliméricas identificadas como B1 a B6, para os testes de desempenho de quebra das emulsões A/O para as quatro amostras de petróleos emulsionados. Esses ensaios foram realizados no laboratório do TPP (Tecnologia de Processamento Primário) no CENPES/Petrobras e no laboratório LABCOM da Escola de Química da UFRJ. Os anexos 8.1 e 8.2 (páginas 102 e 103) mostram fotos das amostras conforme recebidas.

Os dois óleos emulsionados naturalmente, PE 03 e PE 04, foram coletados e armazenados em cilindros metálicos (anexo 8.2) com capacidade

de 5L, apresentando indicação de pressão interna de 2 bar em gás nitrogênio. Verificou-se, no entanto, na abertura dos cilindros que as emulsões não se encontravam pressurizadas conforme a identificação.

3.3.1 – Caracterizações dos Petróleos desidratados e emulsionados

As quatro amostras de petróleo coletadas em diferentes campos foram caracterizadas em laboratório visando avaliar alguns parâmetros básicos relacionados às suas composições. Essas informações são essenciais para um melhor entendimento ou conhecimento dos petróleos em estudo, de modo a se buscar correlações das propriedades físico-químicas com o processo de desemulsificação de cada óleo.

A Tabela 1 resume as técnicas analíticas utilizadas e as respectivas normas, quando aplicável, para a caracterização dos petróleos em estudo.

Tabela 1 – Análises de caracterização dos petróleos com as respectivas técnicas e normas utilizadas.

Análise	**Normas**
Teor de água (Karl Fischer)	ASTM D4377-00(2011)
Densidade °API	ASTM D 4052-11 e ABNT NBR 14065:2006
Densidade relativa	ASTM D 4052-11 e ABNT NBR 14065:2006
Viscosidade Cinemática	ASTM D445-12 e ABNT NBR 10441: 2007
Temperatura da Viscosidade a 16cts	ASTM D 341
Microdestilação	PE-4CE-00774-A/12 - aprovado em: 07/03/12
BSW	ASTM D4007-11 e ABNT NBR 14647:2010
SARA no corte de 260°C	IP 469 / 01 e Ref. Manual IA TROSCAN
Análise de TG e DSC	Procedimento analítico do laboratório LACES / IQ / UFRJ Ref. Artigo termogravimétricos
Asfaltenos	ASTM D6560-12
DTG – Distribuição do Tamanho de Gotas	Procedimento analítico LMSCP / LADEQ/ EQ/ UFRJ Ref. Manual do Microscópio Carl Zeiss

3.3.1.1 – Determinação do teor de água por titulação potenciométrica empregando o reagente de Karl Fischer

A determinação do teor de água nos petróleos em estudo, sem a presença de água livre, foi realizada pela técnica de titulação potenciométrica, a partir do emprego do reagente de Karl Fischer e do titulador automático

Metrohm, modelo Titrando 836.

A determinação do teor de água baseia-se na reação química de oxidação do dióxido de enxofre por iodo na presença de água. Nesta reação, emprega-se uma base para promover o deslocamento da reação e o reagente de Karl Fischer. O solvente de titulação utilizado foi uma mistura de metanol seco e clorofórmio seco na proporção molar 3:1.

A reação de oxidação consome a água emulsionada presente na amostra, sendo finalizada após todo seu consumo. O teor de água é determinado através do volume de reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade conhecida de amostra. O ponto final da reação é observado através do aumento abrupto do potencial químico no meio reacional. O método empregado está baseado no procedimento analítico da norma ASTM D4377-00(2011).

3.3.1.2 – Determinação da densidade

A densidade dos petróleos foi determinada por meio do uso do Densitômetro digital DMA 4500, da Anton Paar, nas temperaturas de 20℃ e 15℃. O procedimento utilizado para quantificar a densidade do petróleo se baseia nas normas ASTM D 4052-11e ABNT NBR 14065:2006, utilizando-se um tubo em U oscilante como o elemento para medir a densidade.

A densidade é determinada em g/cm³ e pode ser correlacionada com a escala de densidade ºAPI (*API, do inglês American Petroleum Institute),* utilizada na indústria petrolífera para classificar os óleos leves, médios e pesados. A Equação nº 1 mostra como a densidade ºAP I é determinada.

$$^{o}API = \frac{141,5}{\rho_{15,6^{\circ}C}} - 131,5 \qquad (1)$$

onde: $\rho_{15,6℃}$ é a densidade a 15,6℃.

A Tabela 2 apresenta a classificação do petróleo utilizada pela Petrobras (GUIMARÃES *et al*, em 2007) e sua relação com a densidade relativa.

Tabela 2 – Classificação do Petróleo adotado pela Petrobras quanto à densidade (GUIMARÃES *et al*, em 2007).

Petróleo	**ºAPI**	**d $_{20/4ºC}$(*)**
Extraleve	>40,0	<0,821
Leve	>40,0 ºAPI >33,0	0,821-0,857
Médio	>33,0ºAPI >27,0	0,857-0,889
Pesado	>27,0ºAPI>17,0	0,889-0,937
Extrapesado	>17,0ºAPI>15,0	0,937-0,962
Asfáltico	<15,0	>0,962

(*) Densidade relativa d $_{20/4ºC}$ é a razão entre a massa específica do petróleo a 20ºC e a massa específica da água a 4ºC [73].

3.3.1.3 – Determinação de Viscosidade Cinemática

A determinação da viscosidade cinemática foi feita utilizando-se o viscosímetro automático modelo HERZOG HVM 472, na faixa de 1 a 5000 mm^2/s e nas temperaturas de 20° a 100ºC. A metodologia empregada baseou-se nas normas ASTM D445-12 e ABNT NBR 10441: 2007.

A determinação da viscosidade cinemática é obtida a partir dos tempos de fluxo medidos, t_1 e t_2 e da constante do instrumento, C, por meio da equação nº 2:

$$V_1 = C \times t_{1,2} \qquad (2)$$

Onde: V_1 é a viscosidade cinemática determinada em mm^2/s; C é a constante de calibração do tubo viscosimétrico, em mm^2/s e $t_{1,2}$ é a medida do tempo de fluxo para t_1 e t_2, em segundos.

3.3.1.4 – Determinação da temperatura a viscosidade de 16 cSt.

A temperatura na qual os petróleos apresentavam viscosidade cinemática de 16 cSt foram medidas antes de realizar os ensaios de desemulsificação. Este procedimento foi realizado visto que é usualmente

aplicado nos processos de separação de água e óleo em laboratório de Tecnologia de Processamento Primário – TPP.

Para a realização deste ensaio foi utilizado o reômetro programável DV III Ultra, da Brookfield, com elemento cisalhante *spindle SC 18*.

A partir da quantificação da viscosidade a diversas temperaturas, foi levantado o comportamento reológico de cada petróleo em função da temperatura, pelo emprego da Equação da ASTM D 341 (Equação n° 3).

$$\text{Log}\,[\,\text{Log}\,(\eta + 0{,}7)\,] = A - B\,\text{Log}\,(T + 273) \qquad (3)$$

Onde: η é a viscosidade cinemática (cSt), T é a temperatura (℃) e A e B são constantes características do petróleo, determinadas a partir dos valores de viscosidade e temperatura.

3.3.1.5 – Microdestilação

A microdestilação foi feita utilizando-se o micro destilador manual, empregando-se a metodologia segundo o procedimento da Petrobras – PE-4CE-00774 - A/12 - Microdestilação.

3.3.1.6 – Determinação de BSW

A determinação da água e do sedimento nas amostras de petróleo (Figura 9) foi realizada através de centrifugação, após a diluição das mesmas em solventes orgânicos na presença de um agente desemulsificante. Esta metodologia baseou-se nas normas ASTM D4007-11 e ABNT NBR 14647:2010. Geralmente, a quantidade de água determinada é menor do que o teor de água efetiva.

Figura 9 – Tubos de centrífuga utilizados na determinação do BSW

3.3.1.7 – Determinação semi-quantitativa de SARA (hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) no resíduo do corte de 260℃

A metodologia aplicada para esta análise baseou-se na norma IP 469 e no manual do equipamento Iatroscan TLC/FID Analyser.

A separação e a semi-quantificação das frações nos petróleos foram realizadas em duas etapas:

- Microdestilação para obtenção do resíduo de corte de 260℃;
- Determinação semi-quantitativa as proporções de SARA por cromatografia em camada fina com detecção por ionização de chama (TLC/FID). O equipamento usado na realização deste ensaio foi analisador IATROSCAN modelo MK-6.

As concentrações das substâncias presentes na amostra foram determinadas a partir das áreas dos picos correspondentes observados nos cromatogramas obtidos. O processamento dos cromatogramas das amostras foi realizado traçando-se uma linha base do primeiro pico ao último. Nas condições usadas, a área de saturados está compreendida entre 0,1min e 0,25min., a área de aromáticos entre 0,25min e 0,35min., de resinas entre 0,35min. e 0,45min., e a de asfaltenos a partir de 0,45min. até o final do cromatograma.

3.1.1.8– Análise de térmica (TG/DTG/DSC)

O equipamento utilizado nessa análise foi o Analisador Termogravimétrico da NETZSCH[(a)], modelo STA 449 F1 Júpiter ®. Esse

analisador térmico permite efetuar simultaneamente a análise Termogravimétrica (TG) e a Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), em atmosfera controlada, a partir da temperatura ambiente até 1500℃.

Foram avaliadas as quatro amostras de petróleos na forma de emulsões, pelas técnicas de TG/DTG/DSC, em temperaturas e atmosferas diferentes.

Dados experimentais utilizados no ensaio:

- Equipamento: STA 449 F1 Jupiter
- Mistura oxidante: Ar sintético
- Gás Hélio 99,99%
- Massa de amostra: 5 mg
- Cadinhos de Al_2O_3: volume de 85 µL com as dimensões de 6 mm de diâmetro x 4mm de altura.

Programação de temperatura e atmosferas para cada ensaio:

- Ensaio 1 – Atmosfera Hélio (He)

O ensaio iniciou-se em 35℃. Cada amostra foi aquecida sob uma taxa controlada de temperatura a 10ºC/min. até 700ºC, na presença de atmosfera inerte de Hélio (45 ml/min.).

- Ensaio 2 – Atmosfera ar Sintético

O ensaio iniciou-se em 35℃. Cada amostra foi aquecida sob uma taxa controlada de temperatura a 10ºC/min. até 700ºC, na presença de atmosfera de ar sintético (45 mL/min.). As mudanças de massa durante este ensaio foram procedentes de eventos causados pela ação da temperatura e oxidação da amostra uma vez que o ar é uma mistura oxidante.

3.3.1.9 Determinação de Asfaltenos

O objetivo dessa análise foi determinar o teor de asfaltenos nos petróleos em estudo. Essa metodologia baseou-se na norma ASTM D6560-12.

O princípio desta análise consiste no fato da fração de asfaltenos ser solúvel apenas em solventes polares e insolúveis em solventes apolares.

A extração dos asfaltenos foi realizada no resíduo de desidratação dos petróleos, através do seguinte procedimento:

- Pesou-se a amostra e adicionou-se n-heptano como solvente na razão de 30 mL para 1 g de amostra, num balão de fundo chato de 250 mL de capacidade;
- Deixou-se a mistura entrar ebulição, mantendo um refluxo por 60 minutos;
- Desligou-se o sistema, deixou-se a mistura em repouso e ao abrigo da luz por um período de 90 minutos;
- Filtrou-se a mistura contida no balão com auxílio de funil de vidro e papel de filtro;
- Lavou-se todo o resíduo insolúvel obtido com n-heptano até o solvente tornar-se incolor;
- Realizou-se novo refluxo com o resíduo insolúvel resultante da filtração, em soxhlet, utilizando-se tolueno como solvente, até que toda a fração solúvel fosse extraída;
- Em seguida, concentrou-se a fração solúvel em tolueno no rotaevaporador, a fim de eliminar todo o solvente e quantificou-se a massa obtida.

3.3.1.10 Determinação da distribuição do tamanho de gotas de água nas emulsões de petróleo.

As emulsões A/O foram analisadas quanto ao tamanho das gotas de água existentes. Para as amostras muito viscosas, foram necessárias diluições, adicionando-se um pouco mais da sua fase contínua. Nesse estudo, foi utilizado óleo mineral - *Spindle* como fase contínua por se tratar de uma emulsão A/O. As amostras foram diluídas em spindle em uma proporção de 1:30 (1 g de emulsão para 30 g de spindle). Pingou-se uma gota da amostra diluída numa lamínula (24 mm x 60 mm), e esta foi colocada sobre a lente do microscópio (com o aumento de 100 vezes) e, em seguida, foram feitos ajustes tais como: filtro, luz, lente de aumento e no foco do equipamento, até obter-se

uma boa visualização da imagem, para que a foto fosse tirada. Para realizar a medição do tamanho das gotas, usou-se o *software* AxioVision 4.8, instalado no microcomputador acoplado ao microscópio, a fim de realizar a segmentação da imagem a ser medida. A medição do tamanho de gotas da água na emulsão foi quantificada sobre a própria foto obtida. O cálculo obtido foi referente ao diâmetro médio de 100 gotas de água, determinado pela média aritmética dos tamanhos das gotas. A técnica utilizada foi a do campo claro, na qual o campo de visão aparece iluminado e os objetos que estão sendo observados apresentam-se mais escuros. A metodologia aplicada baseia-se como procedimento padrão do laboratório executor, LMSCP – Laboratório de Simulação, Modelagem e Controle de Processos LADEQ/EQ/UFRJ, como referência o manual do equipamento do Microscópio Óptico vertical e digital da marca Carl Zeiss [(a)] modelo Axiovert MAT40.

3.3.2 – Caracterização das bases poliméricas.

Os agentes desemulsificantes utilizados nesse trabalho foram à base de um copolímero de óxido de propileno (OP) e óxido de etileno (EO), com diferentes relações molares, contendo algumas copolimerizações de substâncias tensoativas, utilizadas para remoção de água emulsionada no petróleo bruto. As análises feitas para esses agentes desemulsificantes foram: teste solubilidade, teor de voláteis e espectroscopia no infravermelho.

3.3.2.1 – Teste de Solubilidade

Este teste descreveu a solubilidade dos seis agentes desemulsificantes em quatro solventes de polaridades diferentes, utilizando-se 0,5g de cada base em 10 mL de cada solvente: água, xilol, etanol e hexano. A Figura 10 mostra uma foto de exemplo do teste de solubilidade realizado com uma base polimérica em estudo.

Figura 10: Exemplo de resultado do teste de solubilidade da base polimérica B6

3.3.2.2 – Teor de Voláteis

A base polimérica foi submetida ao ensaio de voláteis, para confirmar o percentual de matéria ativa (100%), utilizando-se uma balança secadora de infravermelho a uma temperatura máxima de 150ºC, para remover eventuais solventes leves e água nas bases fornecidos pela empresa Clariant S.A.

Essa determinação é de grande importância para o preparo das soluções das bases com xileno como solvente a uma conc. de 50%v/v de matéria ativa.

3.3.2.3 – Análise de Espectroscopia no Infravermelho

Foram realizadas as análises qualitativas de espectroscopia no infravermelho, utilizando-se o equipamento FTIR da Thermo[(a)], modelo NICOLET/NEXUS 6700 para todas as bases poliméricas, em uma faixa de comprimento de onda de 4000-500 cm^{-1}, com porta-amostra de seleneto de zinco.

3.3.3 Preparo das soluções das bases poliméricas

Em função da alta viscosidade das bases, estas foram diluídas em xileno, na proporção 1:1 em volume (v/v). Para cada base polimérica, foram

preparados 50 mL de solução contendo 50% v/v de matéria-ativa solubilizada em xileno 99,9%. Estas soluções foram empregadas em todos os ensaios experimentais feitas com as bases poliméricas.

3.3.4 Preparo das emulsões sintéticas dos petróleos desidratados

As emulsões de água em petróleo foram sintetizadas no laboratório TPP no CENPES/Petrobras, de modo a conter um teor de água de 50% v/v, utilizando uma solução salina de 50 g/L de cloreto de sódio (NaCl) e o petróleo desidratado. O procedimento empregado no preparo das emulsões dos petróleos nesta dissertação foi baseado na metodologia empregada para avaliação de desempenho de agentes desemulsificantes em petróleos nas indústrias petrolíferas (RAMALHO, em 2000).

3.3.4.1 – Preparo da emulsão do PE 01

A amostra P 01 precisou ser submetida a um prétratamento de aquecimento em função da sua alta viscosidade. Este aquecimento foi feito a 53℃ em uma estufa, utilizando-se as fases óleo (2 litros) e solução salina (2L de solução de 50g/L de NaCl), separadamente. Todo o material a ser utilizado (frasco de incorporação metálico - Fig. 11, duas provetas de 500mL e tubos do teste de garrafa) também foi pré aquecido a mesma temperatura .

A emulsão foi preparada transferindo-se 500 mL do P 01 para o frasco de incorporação (Figura 11) e adicionando-se 500 mL de solução salina (50g/L NaCl). Para que ocorresse a incorporação de toda solução salina à fase oleosa, colocou-se a mistura contida no frasco metálico na estufa pendular de marca Nova Ética[(a)] modelo LBC 400-DE (Figura 12), previamente aquecida a uma temperatura de 53℃, com agitação de 100 rpm po r 2 minutos. Transferiu-se a emulsão para um bécher plástico de 2 L de capacidade e submeteu-se ao cisalhamento no homogenizador, da marca Polytron modelo PT3100 (Figura 13), com uma rotação de 10.000 rpm por 3 minutos. Durante o cisalhamento, circulou-se, permanentemente, toda a massa líquida em torno do dispersor. Em seguida, a emulsão A/O já formada foi homogenizada com o auxílio de uma

espátula, e 100 mL foram transferidos para os tubos testes graduados limpos, isentos de umidade e específicos para realização do ensaio de separação.

Figura 11 – Frasco de incorporação metálico com tampa de rosca

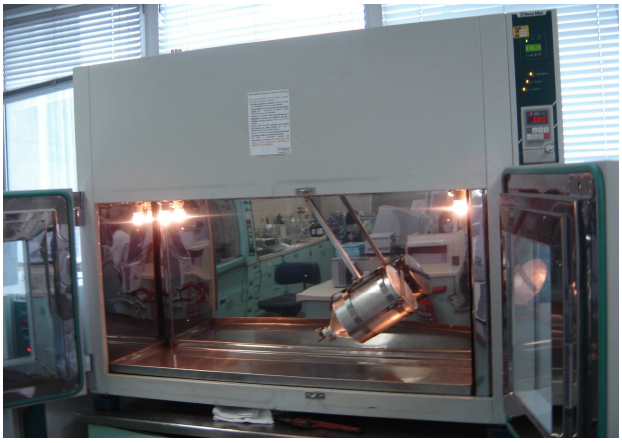


Figura 12 – Estufa pendular Nova Ética LBC 400-DE

Figura 13 – Homogeneizador Polytron modelo PT 3100 com dipensor TK18

3.3.4.2 – Emulsão do PE 02

Todo o preparo da emulsão foi executado da mesma forma que o preparo da emulsão PE 01 na seção 3.3.4.1, sendo que a emulsão do PE 02 foi preparada a temperatura ambiente (25℃), ou seja, s em aquecimento prévio de todo o material e da emulsão preparada.

3.3.5 - Análise de desempenho - Teste de Garrafa (*Bottle Test*)

O teste consistiu na adição da solução de uma base polimérica num tubo teste contendo emulsão, imerso num banho de circulação com temperatura controlada, observando visualmente a quantidade das fases distintas a serem separadas num determinado espaço de tempo. A metodologia baseou-se no procedimento PETROBRAS N-2401 e na norma ASTM D1401-12.

3.3.5.1 – Execução do ensaio

Utilizou-se o banho de aquecimento e circulação da HUBER modelo CC-118A (Figura 14) para estabilizar a temperatura com 3℃ acima da temperatura do ensaio a ser executado. Transferiram-se 100 mL da emulsão para cada tubo de teste graduado, limpos e isento de umidade, em triplicata (Figura 15). Imergiu-se os tubos testes no banho de aquecimento e circulação, que se encontravam estabilizados a temperatura do ensaio, e deixou-os em repouso por 30 minutos.

Após 30min. de aquecimento da emulsão, na temperatura de ensaio, observou-se se houve separação de água no interior do tubo teste. Quando houve separação, o volume separado foi anotado. Para iniciar a desemulsificação, foram adicionadas diferentes dosagens em ppm das bases poliméricas a serem testados. Em seguida, o tubo teste foi imediatamente fechado, retirado do banho e levado para mesa agitadora com movimento orbital, modelo LBC 109/1TCM – MARCA ETHIK sob agitação de 240 rpm por um minuto (Figura 16).

Figura 14 – Banho de circulação e aquecimento da Huber modelo CC-118A

Figura 15 – Modelo de tubo teste graduado com amostra de petróleo para realização do ensaio de desemulsificação.

Figura 16 - Mesa agitadora modelo LBC 109 /1TCM – MARCA ETHIK

Retornou-se o tubo teste ao banho e iniciou-se a contagem do tempo por

meio de um cronômetro digital Vollo modelo VL - 1809. Observou-se a ocorrência de separação da água (Fig. 17) a cada 15 min.

Figura 17 – Tubo teste com fases separadas

Os valores da água separada foram anotados para cada concentração utilizada, no intervalo de tempo correspondente.

Em alguns casos, foi necessária a aplicação de força manual para retirar o óleo aderido nas paredes internas do tubo na região da fase aquosa, a fim de promover a migração deste óleo para fase orgânica. Na Figura 18 são mostrados a interface de forma regular (18A e 18B), assim como, a interface irregular (18C). Efetuou-se a leitura somente para as interfaces regulares, estabelecendo um valor médio entre o maior e a menor altura.

(A) (B) (C)

Figura 18 – Tubo teste com óleo aderido as paredes

As seis bases poliméricas foram adicionadas na forma de solução 50% v/v em xileno, previamente preparadas conforme descrito na seção 3.3.3.

Foram realizados alguns testes preliminares com a finalidade de verificar o grau de estabilidade das emulsões naturais PE 03 e PE 04. Por sugestão do

fornecedor das bases poliméricas, foram adicionados 60 μL da solução, contendo 50% v/v em xileno, de todas as bases poliméricas (B1, B2, B3, B4, B5 e B6) em seis tubos testes contendo 100 mL da emulsão de petróleo PE 03. O mesmo procedimento foi efetuado para o PE 04, sendo utilizados 20 μL de soluções de bases 50 % v/v em xileno. Os ensaios de desemulsificação das emulsões do petróleo PE 03 e PE 04 foram realizados a temperatura de 60℃. Durante a execução dos testes, verificou-se a necessidade de variar a temperatura do banho e aumentar a dosagem estipulada pelo fornecedor das bases poliméricas para um valor inicial de 100 ppm, já que não se observou separação visual de água nessas emulsões. A eficiência das separações foi obtida a partir da medição das quantidades de água separadas (AS_{total}) em tempos e dosagens diferentes, através da Equação n° 4 (RAMALHO, em 2000).

$$ES\ (\%) = \frac{AS_{(total)}}{AS_{(max.)}} \times 100 \qquad (4)$$

O desempenho da desemulsificação foi quantificado através do índice de separação de água (ISA), que foi calculado a partir do emprego da Equação nº5 (RAMALHO, em 2000).

$$ISA\ (\%) = \frac{\Sigma\ [(AS_{(t)} / AS_{(max.)}) \times 100]}{n} \qquad (5)$$

Onde,

$AS_{(t)}$ – porcentagem de água separada no tempo de separação;

$AS_{(max.)}$ – porcentagem máxima de água separada;

n – número de leituras realizadas da eficiência de separação da água.

Os resultados obtidos da relação do volume de fase aquosa separada da emulsão com o tempo de separação, utilizando as seis bases, com suas respectivas dosagens, serão apresentadas na seção a seguir.

Capítulo 4 – Resultados e Discussão

Apresentaremos, a seguir, os resultados obtidos da caracterização dos petróleos através de propriedades físico-químicas, e das análises térmicas, da caracterização das seis bases poliméricas, dos ensaios preliminares e da análise de desempenho para separação das fases em emulsão A/O, pelo teste de garrafa.

4.1 Resultados da caracterização físico- química dos petróleos

A seguir, serão apresentados os resultados obtidos na caracterização de algumas propriedades físico-químicas dos petróleos desidratados e emulsionados naturalmente, mostrados nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas dos petróleos crus P 01/ PE 01 e P 02/ PE 02*

Propriedades	**P 01 / PE 01** (20°API)	**P 02 / PE 02** (28 °API)
Teor de água (Karl Fischer) %, m/m	0,31%	1,28%
Densidade a 20º/4ºC g/cm^3	0,9297	0,8852
Densidade a 15º/4ºC g/cm^3	0,9329	0,8884
Temperatura ℃ da Viscosidade a 16 cSt	103	46
Microdestilação (corte 260℃)	83,4% resíduo	72,6% resíduo
BSW (v/v)	0,2%	1,7%
° API	20,1	27,7
Teor de Asfaltenos (Norma ASTM)	3,4%	<0,5%
Saturados	11%	17%
Aromáticos	39%	34%
Resinas	18%	27%
Asfaltenos (TLC-FID)	32%	22%
DTG – Microscópio Carl Zeiss	3,5 µm	10,2 µm

*P01 e P02 são petróleos desidratados, PE 01 e PE 02 são os respectivos petróleos emulsionados sinteticamente.

Os resultados contidos na Tabela 3 mostraram que:

a. Os óleos P 01 e P 02 utilizados no estudo experimental, apresentavam-se praticamente desidratados, sendo o P 02 com teor de água um pouco acima de 1%;
b. de acordo com a classificação da densidade ºAPI descritos na Tabela 2, o P 01 (ºAPI 20) foi classificado como óleo pesado e o P 02 (ºAPI aprox. 28) como um óleo médio;
c. o ºAPI dos petróleos desidratados fornecidos pelo laboratório do CENPES/Petrobras estão de acordo com os valores encontrados nos resultados obtidos (20,1ºAPI para P 01 e 27ºAPI para P 02);
d. os valores de BSW encontrados foram bem próximos aos teores de água obtidos;
e. as temperaturas utilizadas no tratamento das emulsões obtidas à viscosidade de 16 cSt foram 103ºC e 46ºC para os petróleos PE 01 e PE 02, respectivamente. Para facilitar a manipulação das amostras durante os testes foram utilizados as temperaturas mais baixas, obtidas à viscosidade de 20 cSt, respectivamente, 95ºC e 40ºC;
f. com os resultados obtidos, podemos verificar que o petróleo P 01 apresenta uma viscosidade maior que o P 02;
g. o petróleo P 01 apresentou para o ensaio SARA um menor teor de saturados e resinas, e um maior teor de aromáticos e asfaltenos do que o petróleo P 02;
h. a média dos valores de DTG (diâmetro do tamanho de gotas) do petróleo emulsionado PE 01 foi de 3,5 µm e de 10,2 µm, para o PE 02. Considerando-se que o diâmetro da gota e o ºAPI do PE 02 são maiores que os do PE 01, pressupõe-se que PE02 seja menos resistente ao processo de separação das fases água e óleo.

Os resultados indicaram que o petróleo P 01 (20ºAPI) é mais denso, mais viscoso e com maior teor de asfaltenos em sua composição que P 02(28ºAPI), logo, deverá apresentar maior tendência a formar emulsões A/O mais estáveis, o que está concordante com os resultados já relatados na literatura (SJOLOM *et al*, em 2003; MCLEAN *et al*, em 1997).

Tabela 4 – Propriedades físico-químicas dos óleos PE 03 e PE 04 (emulsionados naturalmente).

Propriedades	**PE 03** (18ºAPI /50% BSW)	**PE 04** (25ºAPI/ 27% BSW)
Teor de água (Karl Fischer) m/m	39,5%	22,2%
Densidade a 20/4℃ g/cm^3	0,9776	0,9314
Densidade a 15/4℃ g/cm^3	0,9808	0,9346
Temperatura ℃ da Viscosidade a 16cSt	111	65
Microdestilação (corte 260℃)	85,8% resíduo	72,6% resíduo
BSW (v/v)	40%	24%
° API	12,7	19,8
Teor de Asfaltenos (Norma ASTM)	4,4%	3,3%
Saturados	16%	20%
Aromáticos	34%	30%
Resinas	30%	26%
Asfaltenos (TLC-FID)	20%	24%
DTG – Microscópio Carl Zeiss	3,7 µm	3,8µm

Os resultados obtidos na Tabela 4 mostraram que:

a. Os petróleos utilizados nos estudos experimentais apresentavam-se emulsionados naturalmente com teor de água diferentes;
b. os valores obtidos de ºAPI e de BSW para PE 03 foram de 13 e 40%, e para o PE 04, de 20 e 25%, respectivamente, que diferiram daqueles

fornecidos inicialmente pela Clariant (PE03 - 18ºAPI e BSW 50, PE04-25ºAPI e BSW 27). Isto pode ter sido ocasionado pelo longo tempo de estocagem das amostras, o que comprometeu algumas das suas propriedades;

c. as temperaturas utilizadas no tratamento das emulsões obtidas à viscosidade de 16 cSt foram 65ºC e 111ºC para PE 03 e PE 04, respectivamente. Para facilitar a manipulação das amostras durante os testes, foram utilizados as temperaturas mais baixas, obtida com a viscosidade de 20 cSt, respectivamente, 102ºC e 58 ºC;
d. o petróleo PE 03 apresentou menor teor de saturados e asfaltenos e um maior teor de aromáticos e resinas do que o petróleo PE 04;
e. as médias dos valores de DTG para o PE 03 (3,7 µm) e PE 04 (3,8 µm), indicam uma grande possibilidade das emulsões apresentarem uma resistência maior no tratamento de desemulsificação.

Os resultados mostram que o petróleo PE 04 (19,8ºAPI) é menos denso, menos viscoso e com menor teor de asfaltenos, indicando uma maior tendência em formar emulsões A/O menos estáveis do que o petróleo PE03 (12,7° API), de acordo com os resultados da literatura (SJOLOM *et al*, 2003; MCLEAN *et al*, em 1997).

Assim, os resultados obtidos na caracterização físico-química, demonstraram que os quatro petróleos utilizados no estudo experimental apresentaram características distintas.

4.2. Determinação das temperaturas dos testes de desempenho

Para facilitar a manipulação das amostras em estudo, as temperaturas utilizadas para os testes de desempenho foram determinadas a uma viscosidade de 20 cSt, já que os valores obtidos das temperaturas com viscosidade de 16 cSt foram consideradas elevadas.

As tabelas 5, 6, 7 e 8 mostram os resultados das variações da viscosidade com temperatura das emulsões PE 01, 02, 03 e 04, permitindo então, o cálculo da temperatura à viscosidade de 20 cSt, através da Equação nº 3 (página 39).

Tabela 5 - Comportamento reológico do P 01

Temperatura (°C)	Viscosidade(cSt)	Log(T+273)	Log[log(Visc+0,7)]
30,0	367,50	2,4814	0,4093
40,0	190,70	2,4955	0,3583
50,0	110,40	2,5092	0,3108
60,0	71,70	2,5224	0,2695

A	B	R2
8,8895	-3,4181	0,9990

Visc. (cSt)	Temp. (°C)
25,0	87,7
20,0	95,0
16,0	103,0
10,0	122,4

A temperatura de ensaio recomendada para **20 cSt (℃) foi de 95℃.**

Tabela 6 - Comportamento reológico do P 02

Temperatura (°C)	Viscosidade (cSt)	Log(T+273)	Log [log(Visc+0,7)]
30,0	30,31	2,4814	0,1736
40,0	19,56	2,4955	0,1162
50,0	14,03	2,5092	0,0675
60,0	10,36	2,5224	0,0186

A	B	R2
9,5026	-3,7602	0,9992

Visc. (cSt)	Temp. (°C)
25,0	34,2
20,0	39,9
16,0	46,1
10,0	61,0

A temperatura de ensaio recomendada para **20 cSt (℃) foi de 40℃.**

Tabela 7 - Comportamento reológico do PE03

Temperatura (°C)	Viscosidade (cSt)	Log(T+273)	Log [log(Visc+0,7)]
40,0	249,30	2,4955	0,3798
50,0	140,20	2,5092	0,3322
60,0	89,97	2,5224	0,2917

A	B	R2
8,5590	-3,2779	0,9986

Viscosidade (cSt)	Temperatura (°C)
25,0	94,8
20,0	102,6
16,0	111,1
10,0	131,9

A temperatura de ensaio recomendada para **20 cSt (℃) foi de 102℃.**

Tabela 8 - Comportamento reológico do PE04

Temperatura (°C)	Viscosidade (cSt)	Log(T+273)	Log [log(Visc+0,7)]
20,0	95,35	2,4669	0,2972
30,0	56,66	2,4814	0,2452
40,0	38,12	2,4955	0,2011

A	B	R2
8,5638	-3,3515	0,9985

Viscosidade (cSt)	Temperatura (°C)
25,0	51,1
20,0	57,9
16,0	65,2
10,0	83,0

A temperatura de ensaio recomendada para **20 cSt (℃)** foi de **58℃.**

4.3 Resultados da análise Térmica (TG/ DTG/ DSC)

A técnica de Termogravimetria (TG) fornece informações com relação às variações de massa em função do tempo ou temperatura e de acordo com a atmosfera aplicada. Tais variações podem indicar volatilização, degradação térmica ou até mesmo combustão quando aplicada uma atmosfera oxidativa. A DTG é a curva representada pela primeira derivada da curva TG em função do tempo (SILVA *et al,* 2007).

As amostras de petróleos emulsionados, PE01, PE02, PE03 e PE04, foram analisadas TG/DTG/DSC em atmosfera inerte e oxidante, sendo os resultados apresentados e discutidos a seguir.

4.3.1– Ensaio realizado em gás Hélio (He), com temperaturas programadas.

Os resultados das curvas de TG e DTG, apresentados nas Figuras 19, 20, 21 e 22, mostram um comportamento geral das amostras em estudo.

A primeira região de perda de massa (35-150ºC) é atribuída à volatilização de hidrocarbonetos leves e de água que são evaporados com o aquecimento. As perdas de massa subsequentes indicam volatilização de hidrocarbonetos de maior peso molecular e degradação térmica dos mesmos. Após 527℃, as perdas de massas permanecem em valor es muito baixos até 700℃, onde termina a pirólise e os resíduos formad os do petróleo (KOK, em 1993, KOK e KARACAN, em 1998, *apud* RIBEIRO, em 2009).

O resíduo observado no final do ensaio (Tabela 9) indica a quantidade de coque formado durante o aquecimento das emulsões (GONÇALVES, em 2006).

Tabela 9: Resumo dos resultados das curvas TG

Emulsão	**1ª Região (35℃- 150℃) (%)**	**2ª Região (150-400℃) (%)**	**3ª Região (400-500℃) (%)**	**4ª Região (500-700℃) (%)**	**Resíduo 700ºC (%)**
PE 01	45,9	28,4	20,1	0,6	5,0
PE 02	55,6	29,5	12,3	0,9	1,7
PE 03	33,2	34,2	30,0	0,8	1,8
PE 04	19,4	58,8	14,9	1,0	6,0

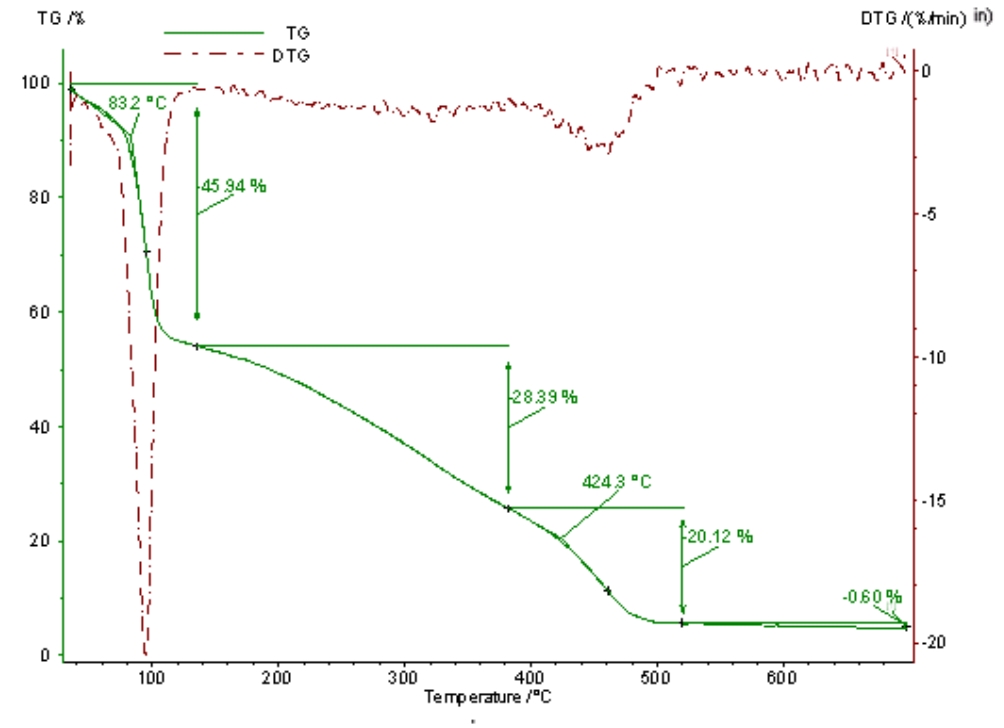


Figura 19 – Curvas TG/ DTG da amostra PE01 – Hélio

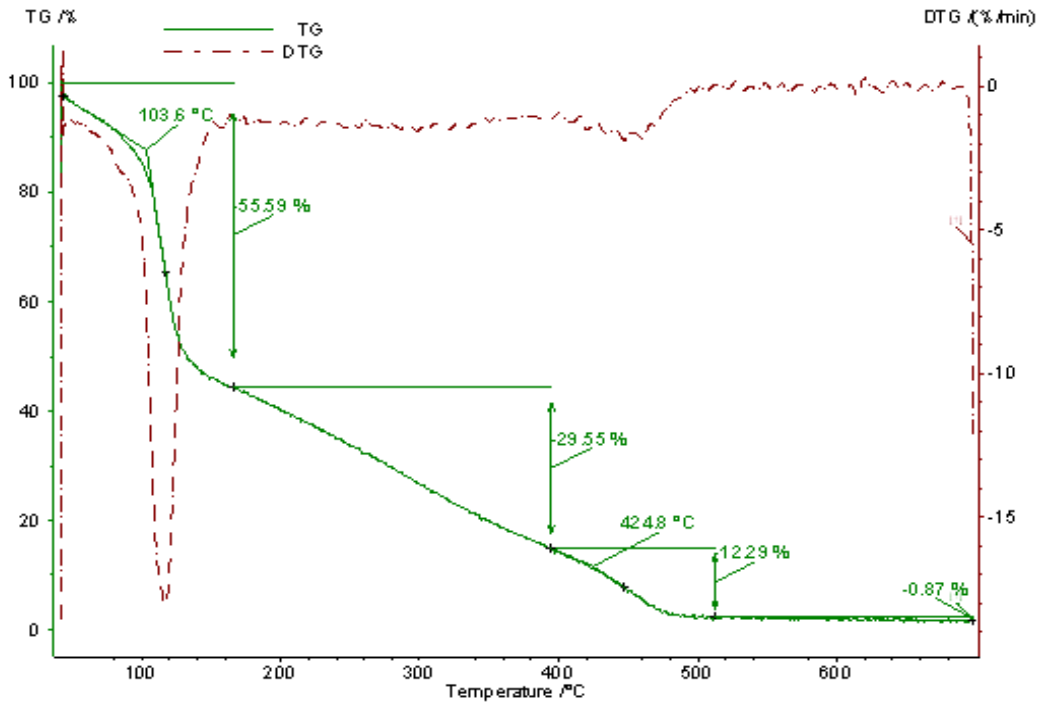


Figura 20 – Curvas TG /DTG da amostra PE02 – Hélio

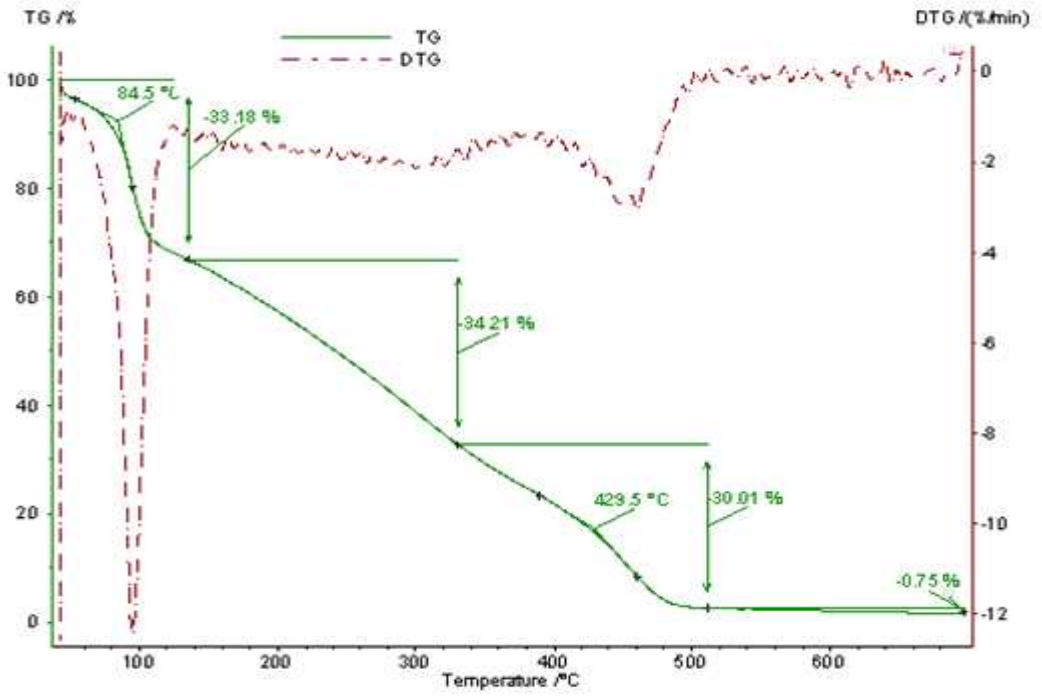


Figura 21 – Curvas TG /DTG da amostra PE03 – Hélio

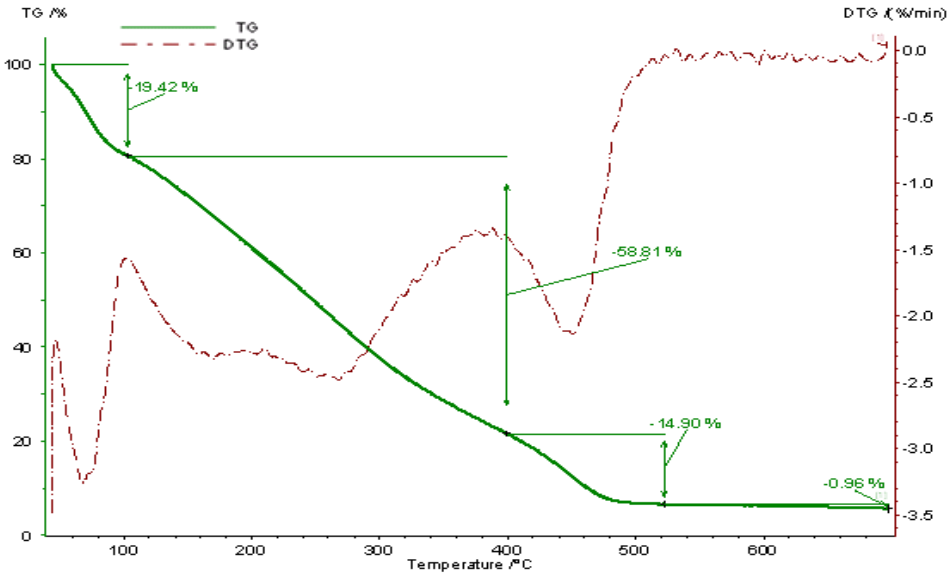


Figura 22 – Curvas TG /DTG da amostra PE04 – Hélio

Na Figura 23, são comparadas as curvas TG em atmosfera de gás He das amostras PE 01 a PE 04, observando-se que o PE 02 apresentou uma temperatura inicial de perda de massa maior que as outras três amostras. Talvez isso possa indicar uma maior estabilidade da emulsão desse óleo. As amostras emulsionadas sinteticamente, PE 01 e PE 02, apresentaram um perfil de perda de massa semelhante. Dentre as emulsões naturais, PE 03 e PE 04,

observou-se que a PE 04 apresentou um perfil de perda de massa diferenciado, concordante com seu menor teor de água.

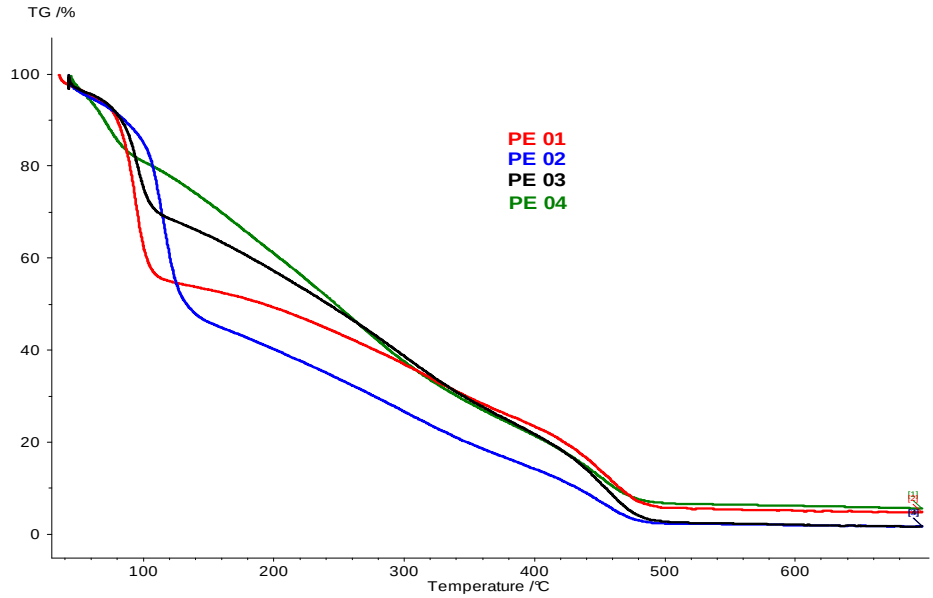


Figura 23 – Comparação das curvas TG obtidas em Hélio

Os resultados de DSC são apresentados nas Figuras 24 a 27. Nestas análises, os sinais ascendentes caracterizam eventos exotérmicos, enquanto os descendentes eventos endotérmicos.

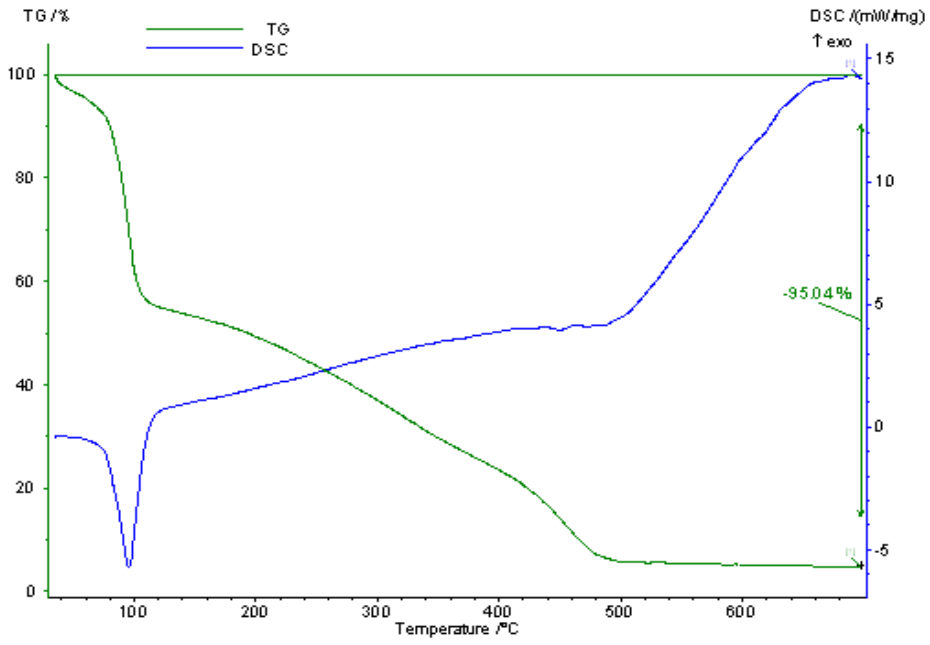


Figura 24 – Curvas TG/DSC da amostra PE 01 – Hélio a 10ºC/min.

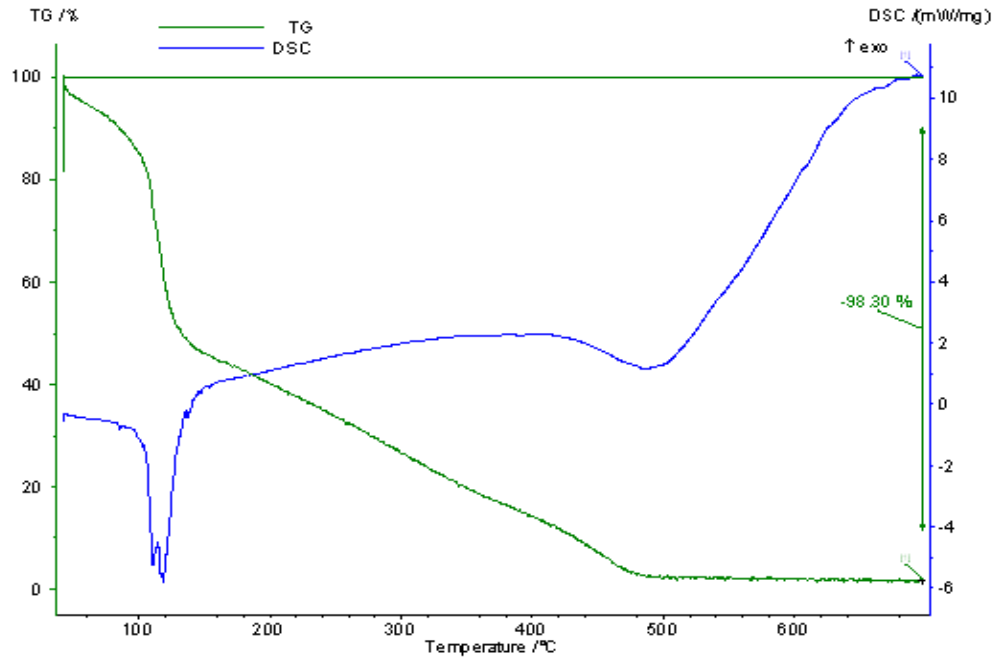


Figura 25 – Curvas TG/DSC da amostra PE 02 – Hélio a 10ºC/min.

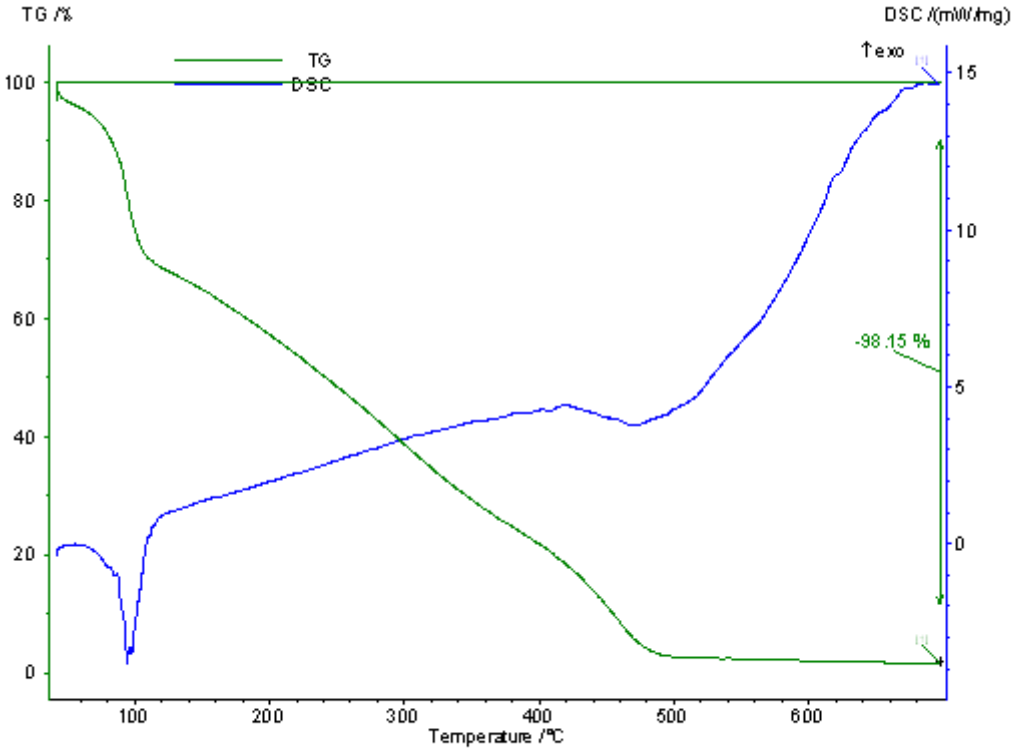


Figura 26 – Curvas TG/DSC da amostra PE 03 – Hélio a 10ºC/min.

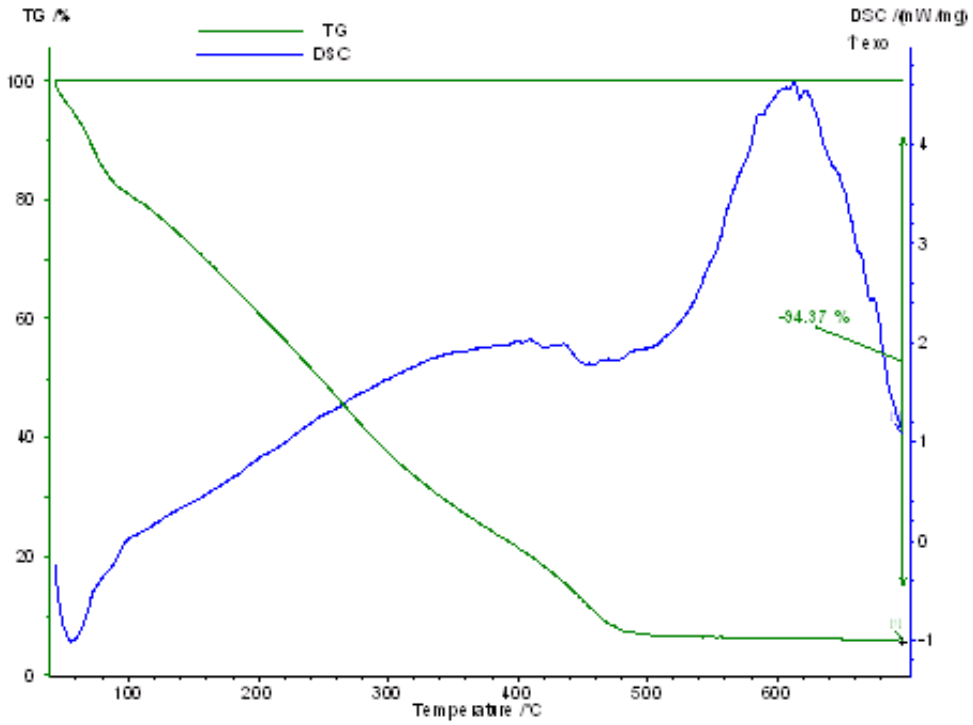


Figura 27 – Curvas TG/DSC da amostra PE 04 – Hélio a 10ºC/min.

Comparando-se as curvas DSC (Figura 28), verificou-se um sinal endotérmico bem definido na faixa de 35-200ºC e outro, mais largo, também endotérmico, entre 400 e 700ºC, que mistura eventos de volatilização e degradação térmica dos hidrocarbonetos mais pesados (400° e 700ºC). O primeiro sinal é relativo, possivelmente, à perda de água e de outros hidrocarbonetos mais leves presentes nas emulsões e o segundo sinal relativo à região de craqueamento, que ocorre entre 388ºC e 527℃.

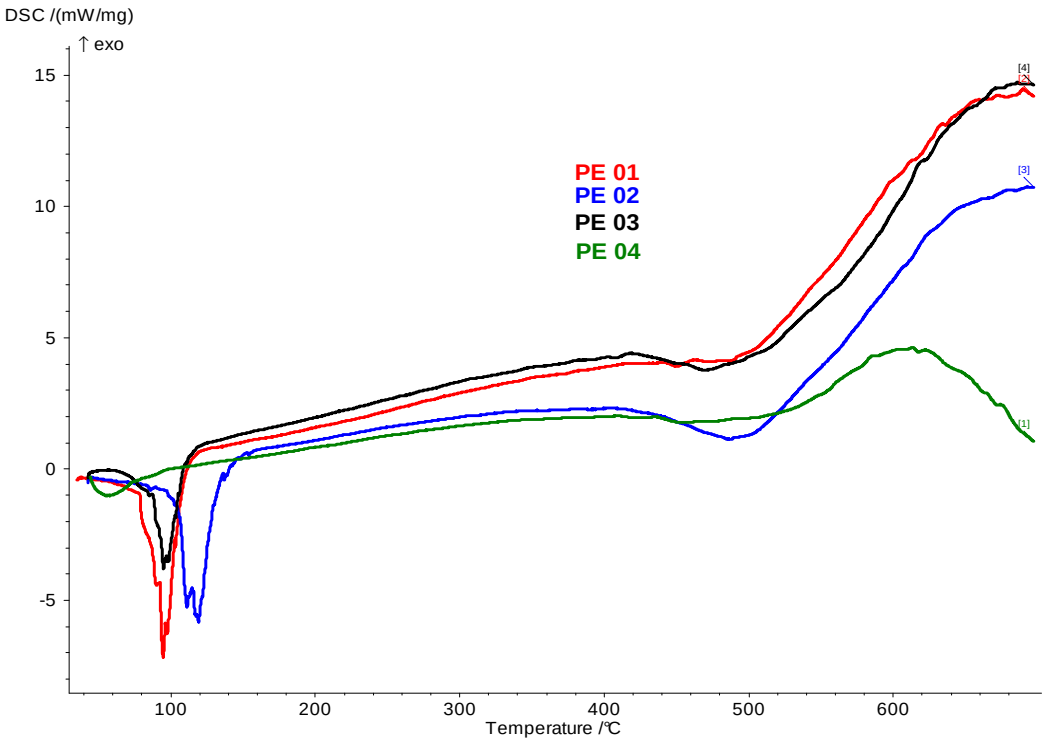


Figura 28 – Comparação das curvas de DSC obtidas em atmosfera de gás Hélio

Ampliando-se os sinais entre 50℃e 200ºC (Figura 29) , que provavelmente indicam a perda de água da emulsão, verificou-se que a amostra PE04 mostra sinal endotérmico muito pequeno e largo relativo à perda de água e leves. Observou-se também que a amostra PE 02 perdeu água e leves em temperatura maior que a amostra PE 01, mesmo sendo ambas as emulsões sintetizadas.

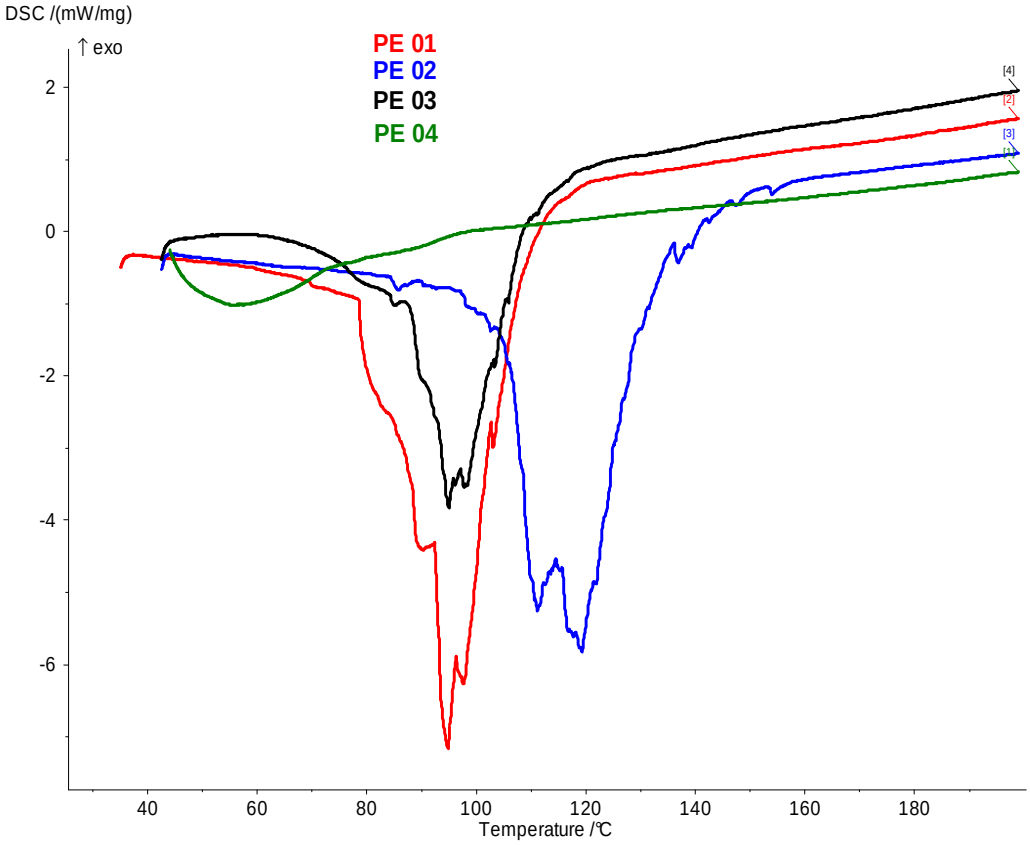


Figura 29 – Comparação das curvas de DSC entre 50°e 200℃

4.3.2– Ensaio realizado com atmosfera em ar sintético com temperaturas programadas

Efetuou-se o ensaio com atmosfera em ar sintético, para verificar uma possível obtenção de informações durante a combustão do petróleo. As Figuras 30, 31, 32 e 33 apresentam as curvas TG/DTG obtidas em ar sintético e os respectivos percentuais de perda de massa. Todas as curvas apresentaram várias perdas de massa ao longo da faixa de temperatura estudada, indicando a oxidação dos hidrocarbonetos presentes, mas sem informações relevantes ao estudo.

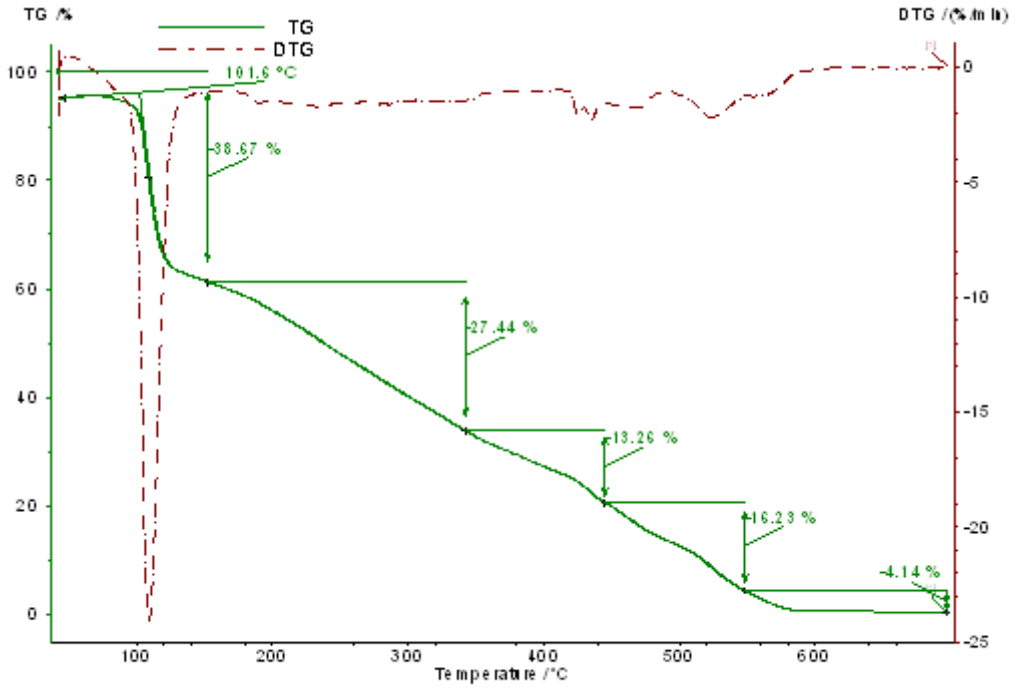


Figura 30 – Curvas TG/ DTG da amostra PE 01 – ar sintético

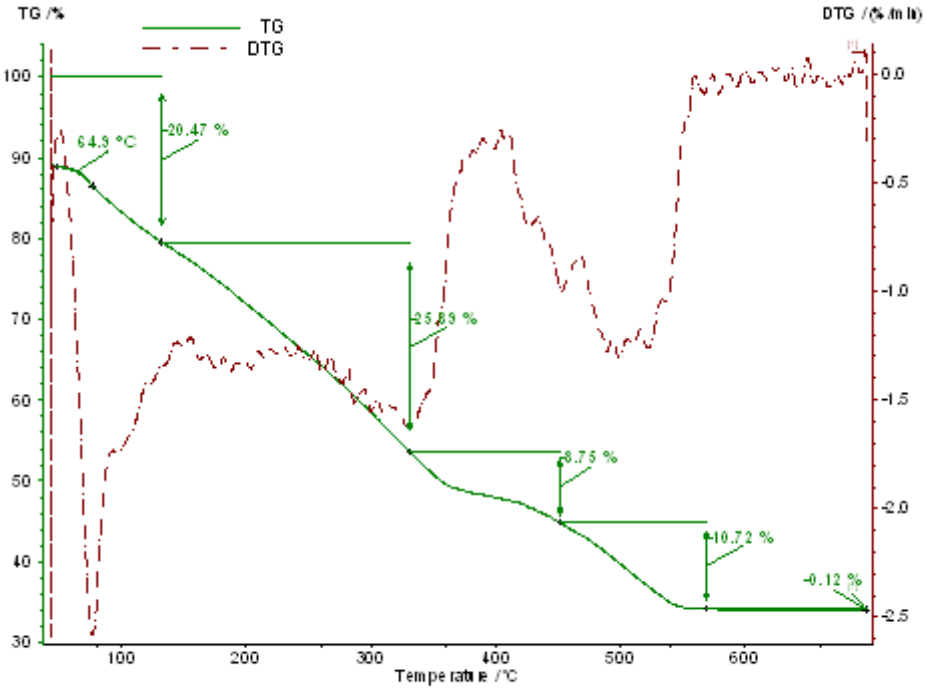


Figura 31 – Curvas TG/ DTG da amostra PE 02 – ar sintético

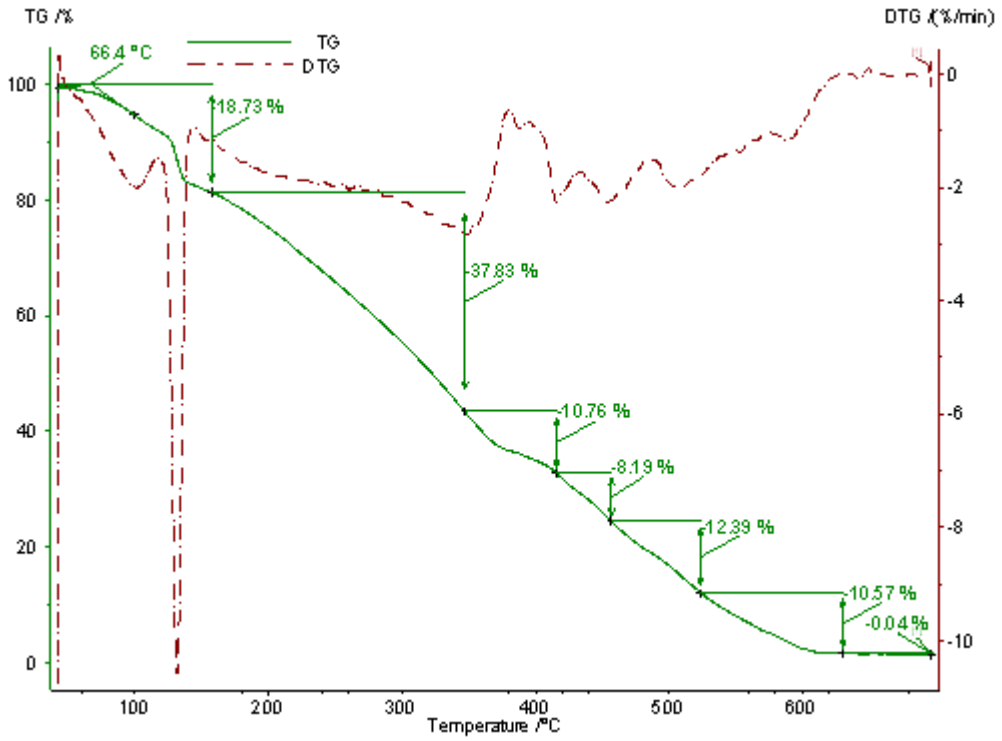


Figura 32– Curvas TG/ DTG da amostra PE 03 – ar sintético

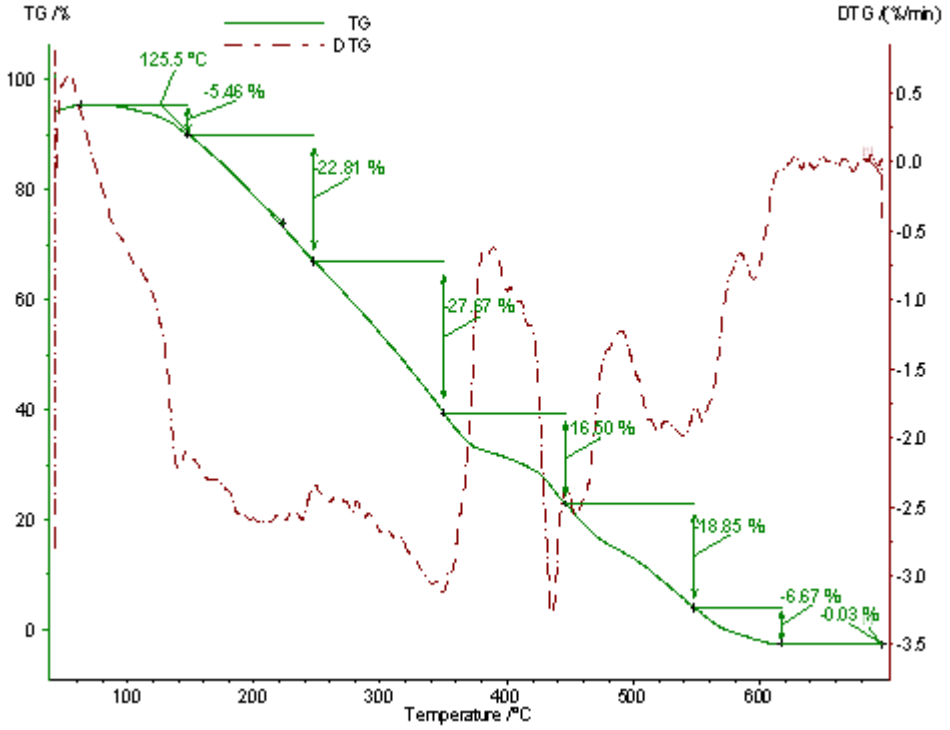


Figura 33 – Curvas TG/ DTG da amostra PE 04 - ar sintético

As Figuras 34, 35, 36 e 37 apresentam as curva TG/DSC obtidas em ar sintético.

Segundo Shishkin, em 2006, é possível distinguir de forma bem definida, duas faixas de oxidação nos petróleos. Uma ocorrendo a temperatura entre 300° e 500ºC e outra acima de 500ºC. Este autor, ap ós observações com substâncias modelos, propôs que as parafinas, isoparafinas e naftenoparafinas sejam os grupos de hidrocarbonetos responsáveis pela oxidação na faixa mais baixa de temperatura. Já as resinas e asfaltenos, segundo o mesmo autor, devem ser as substâncias aromáticas de alto peso molecular, são responsáveis pela oxidação acima 500ºC.

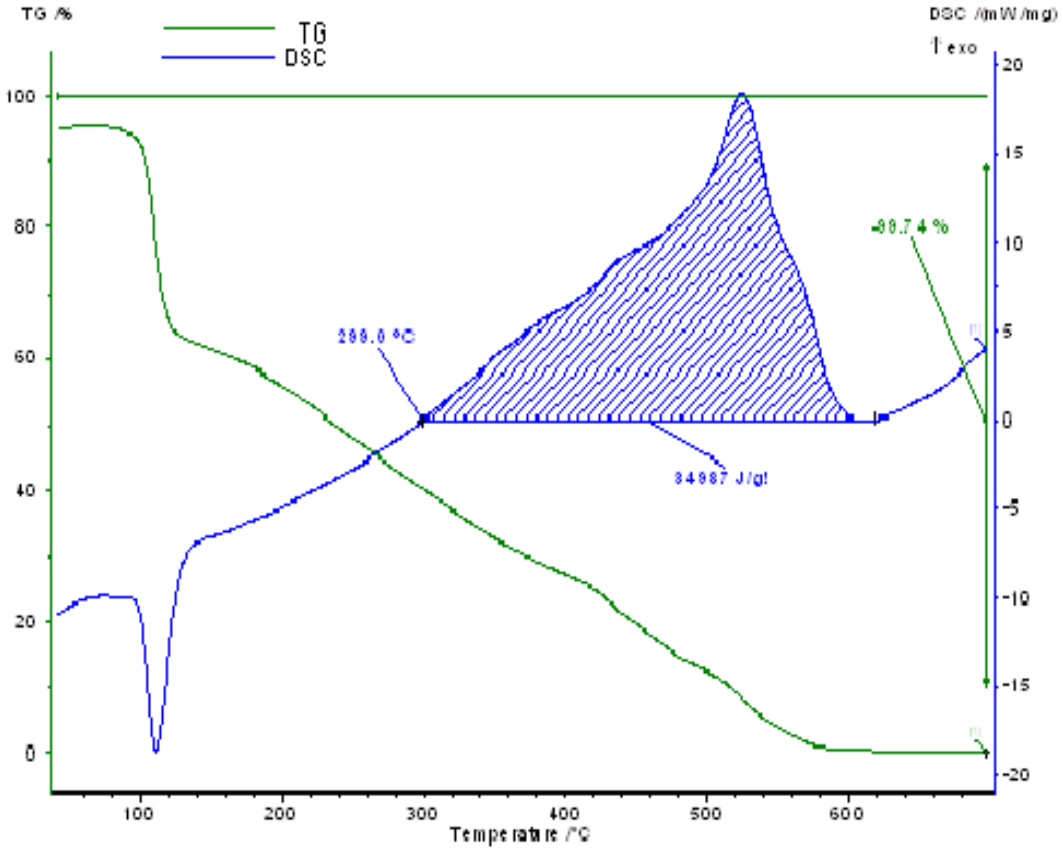


Figura 34– Curvas TG/ DSC da amostra PE 01– ar sintético

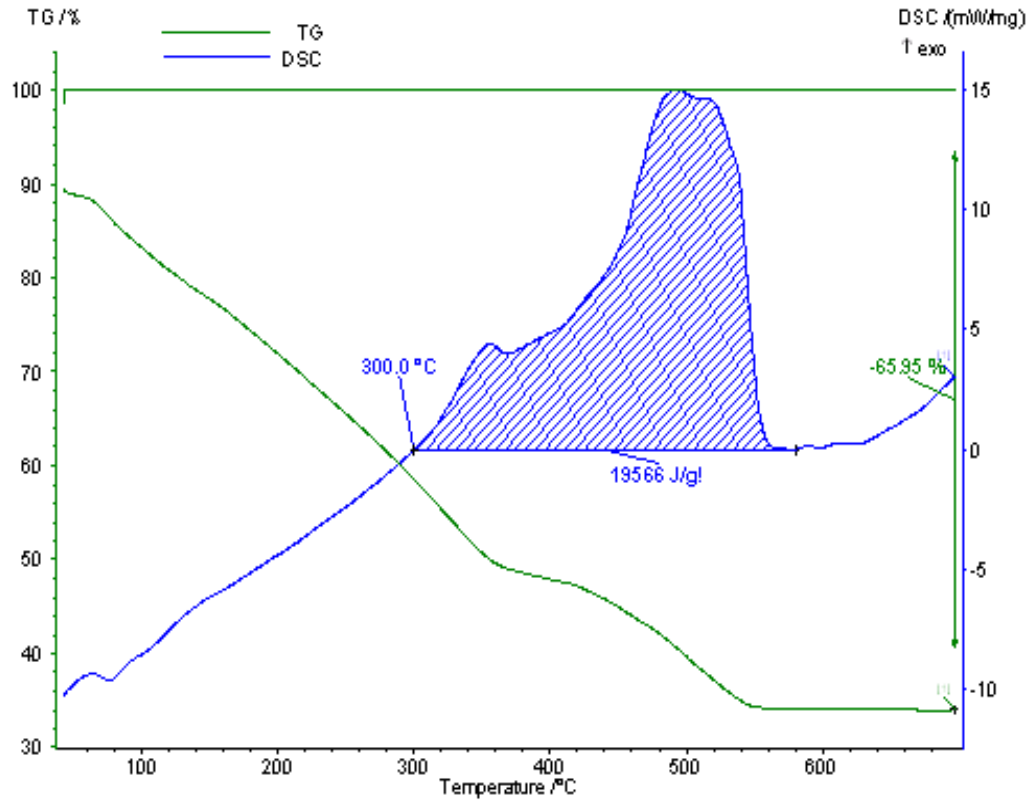


Figura 35 – Curvas TG/ DSC da amostra PE 02 – ar sintético

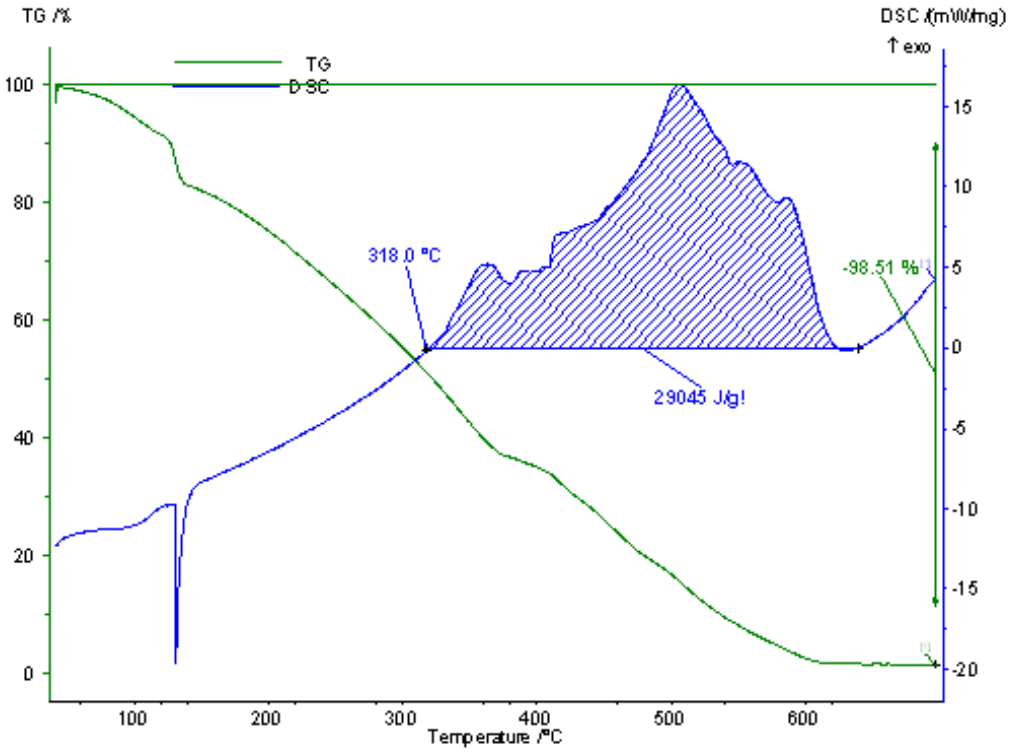


Figura 36– Curvas TG/ DSC da amostra PE 03 – ar sintético

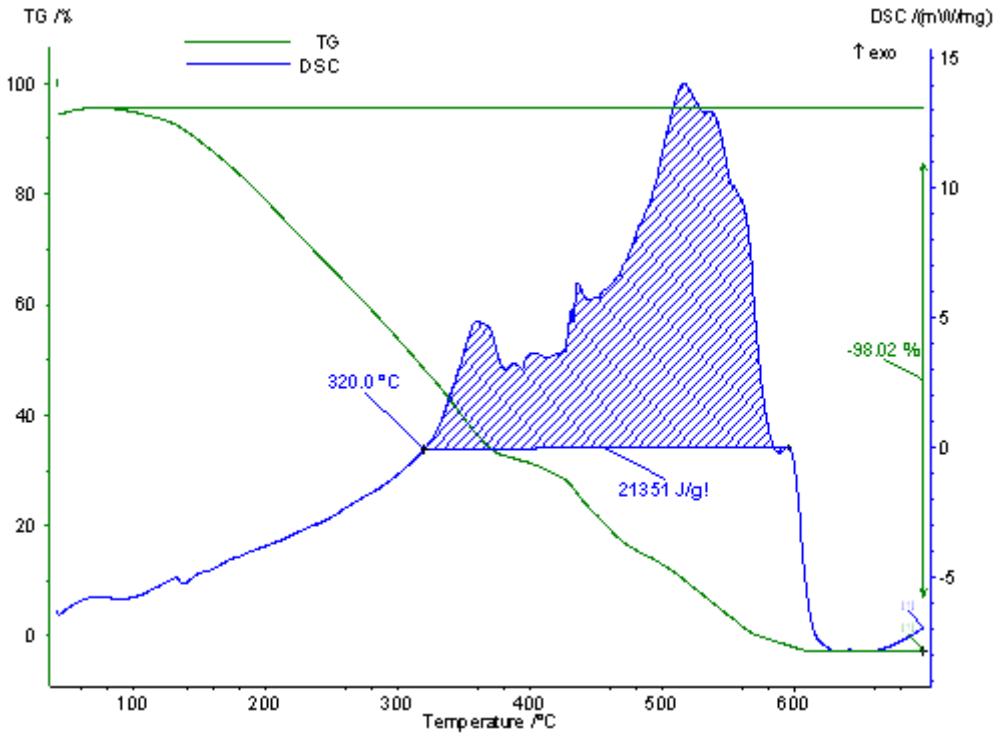


Figura 37– Curvas TG/ DSC da amostra PE 04 – ar sintético

Comparando-se a região de combustão entre 300° e 70 0ºC (Figura 38), observou-se que as amostras PE 04, PE 03 e PE 01 apresentaram maior temperatura final de combustão, devendo conter maior quantidade de componentes pesados, confirmando, assim, a tendência obtida com o teor de polares (resinas e asfaltenos) do ensaio de SARA por TLC-FID encontrados nos resultados da caracterização dos óleos. As amostras de petróleos estão nessa ordem decrescente de conteúdo de material pesado (asfaltenos e outros hidrocarbonetos de alto peso molecular, como por exemplo, os aromáticos de maior cadeia):

PE 01>PE 03> PE 04 > PE 02

Ainda podemos observar na figura 38 que as amostras de PE 04 e PE 03 apresentaram sinal exotérmico relevante entre 300° e 400ºC e bem mais pronunciado do que a amostra PE 02. Isso revela a indicação de maior conteúdo de saturados. A amostra PE 01 não apresentou sinal tão pronunciado nessa faixa de temperatura, confirmando a porcentagem menor no teor de saturados obtidos no ensaio de SARA descritos, na seção 4.1, da tabela 4. Então, temos a seguinte ordem para conteúdo de saturados:

PE 04 e PE 03 > PE 02 > PE 01

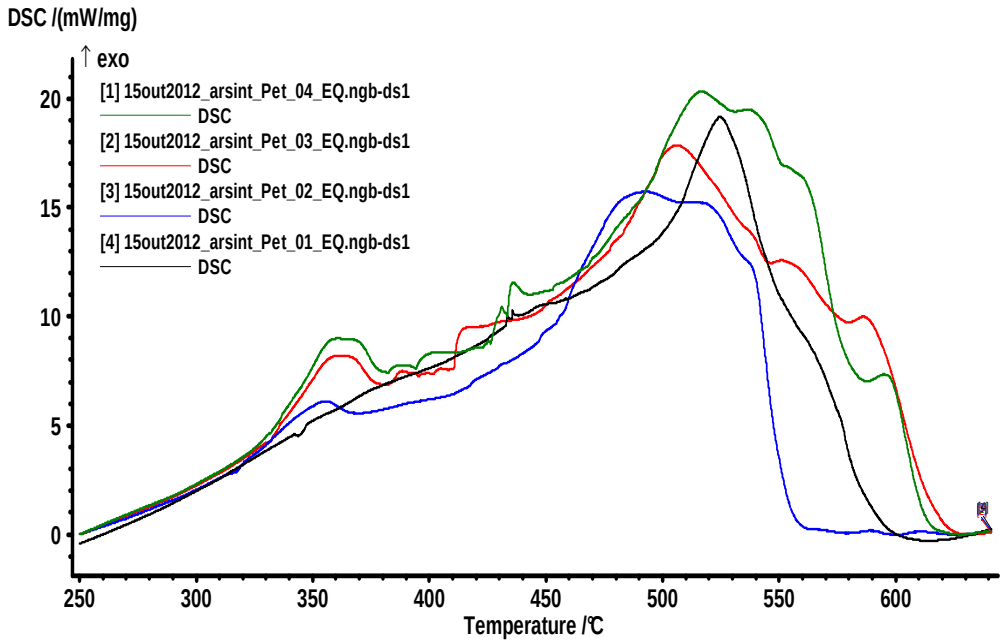


Figura 38– Comparação das curvas DSC em Ar sintético, com atmosfera oxidativa, na faixa de 300 e 700℃.

4.4 Resultados da caracterização das seis bases poliméricas

4.4.1 Características químicas das bases poliméricas

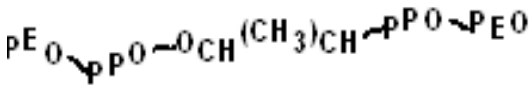
A Tabela 10 apresenta as informações das seis bases poliméricas com relação às suas características químicas das estruturas moleculares e aos seus valores HLB (Balanço hidrofílico-Lipofílico), assim como, à natureza da cadeia e ao percentual de EO.

Tabela 10 – Estruturas e valor de HLB.

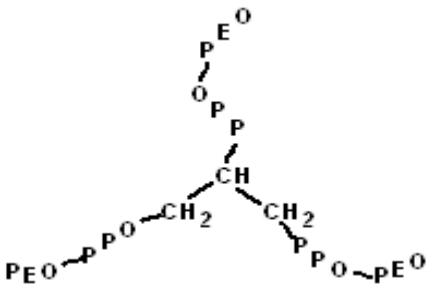
Produto	Tipo de Estrutura
B1	Resina fenólica **Ramificada** Crosslink e etoxilada (EO) **HLB = 4,6**
B2	Resina composta por copolímero em bloco (EO-PO) **Linear HLB = 6,2**
B3	Resina composta por copolímero em bloco (EO-PO) **Linear - HLB = 3,6**
B4	Resina composta por copolímero em bloco (EO-PO) **Ramificada** Crosslink **HLB=1,9**
B5	Copolímero em bloco (EO-PO) **Linear** - **HLB = 7,2**
B6	Resina fenólica **Ramificada** combinada em bloco de EO - **HLB = 8,4**

O anexo 8.1 mostra as fotos de todas as bases poliméricas conforme cedidas pela empresa Clariant S.A.

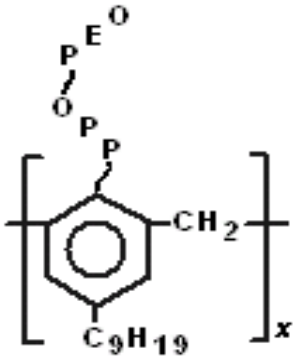
A Figura 39 mostra as possíveis estruturas moleculares das bases poliméricas, citado por Ramalho, em 2009.



(a)



(b)



(c)

Figura 39 – Estrutura molecular: a) linear; b) estrelar; c) ramificada, adaptado de Ramalho, em 2009.

As bases poliméricas B2, B3 e B5 apresentam estrutura linear, conforme Figura 39a, e com valores de balanço hidrofílico-lipofílico de HLB=6,2, HLB=3,6 e HLB=7,2, respectivamente. As bases B2 e B3 diferenciam-se de B5 em relação a sua composição, já que, além da estrutura linear, possuem uma

resina associada ao copolímero em bloco. A base polimérica B3 é mais lipofílica, pois possui um balanço hidrofílico-lipofílico menor que B2 e B5.

Já as bases poliméricas B1, B4 e B6 apresentam estruturas ramificadas, conforme Figura 39b, possuindo valores de balanço hidrofílico-lipofílico iguais a HBL=4,6, HLB=1,9 e HLB=8,4, respectivamente. Dentre de todas as bases poliméricas em estudo, a que apresenta um valor relativamente mais lipofílico é a base polimérica B4.

4.4.2–Resultado dos ensaios preliminares das bases poliméricas

Os resultados preliminares, obtidos na caracterização, das seis bases poliméricas comerciais fornecidas pela empresa Clariant S.A, usadas no estudo experimental, apresentaram uma melhor solubilidade no solvente Xileno e revelaram produtos comerciais contendo 100% de matéria ativa (puros), isentos de solventes leves e voláteis.

A Tabela 11 apresenta os resultados de solubilidade das bases poliméricas em diferentes solventes utilizados

Tabela 11: Resultados preliminares das bases poliméricas

Ensaio	Solvente	B1	B2	B3	B4	B5	B6
SOLUBILIDADE	**Água**	Parcialmente solúvel com aspecto branco leitoso	Solúvel	Solúvel	Parcialmente solúvel, ligeiramente turvo	Solúvel	Insolúvel
	Xilol	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel	Solúvel com aspecto ligeiramente turvo	Solúvel
	Hexano	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel	Insolúvel
	Etanol	Solúvel	Solúvel	Parcialmente solúvel , ligeiramente turvo	Parcialmente solúvel , ligeiramente turvo	Solúvel	Parcialmente solúvel, ligeiramente turvo
Teor de voláteis (%)		Zero	Zero	Zero	Zero	Zero	Zero
Observação: Todas as bases poliméricas são isentas de solventes leves e voláteis. Produto comercial com 100% de matéria ativa (puro).							

4.4.3–Resultado das análises de Espectroscopia de Infravermelho (IV).

Por meio da espectroscopia na região do infravermelho (IV), foi possível identificar a presença dos principais grupos funcionais presentes nas bases poliméricas.

As absorções observadas nos espectros são características de formulações basicamente compostas de uma mistura de copolímeros à base de poli(óxido de etileno) e poli(óxido de propileno) (EO-PO) como constituintes principais das formulações, com bandas relativamente de fácil identificação. As absorções estão descritas na Tabela 12.

No anexo 8.3 constam todos os espectros de infravermelho para as bases poliméricas dos seis agentes desemulsificantes comerciais em estudo.

Tabela 12: Absorções dos espectros de infravermelho de todas as bases poliméricas comerciais em estudo.

Modo Vibracional	**B1**	**B2**	**B3**	**B4**	**B5**	**B6**
Estiramento de –OH	3566	3504	3491	3511	3513	3446
Estiramento assimétrico de – CH_2	2969	2969	2970	2967	2970	2955
Estiramento simétrico –CH–CH_2	2869	2867	2870	2856	2870	2870
Deformação angular CH_3	1456	1456	1455	1458	1452	1458
Deformação angular da de –OH e CH_3	1373	1373	1373	1373	1373	1293
Deformação Axial de –C–O–C–	1109	1108	1108	1110	1109	1112
Deformação angular de –CH2 e – CH––CH–	865	843	835	832	843	886

Estas bandas confirmam a presença de grupamentos óxido de etileno e óxido de propileno na composição das bases poliméricas, como constituintes principais na formulação dos agentes desemulsificantes, praticamente com o mesmo valor de absorção semelhantes, mas com intensidades diferentes.

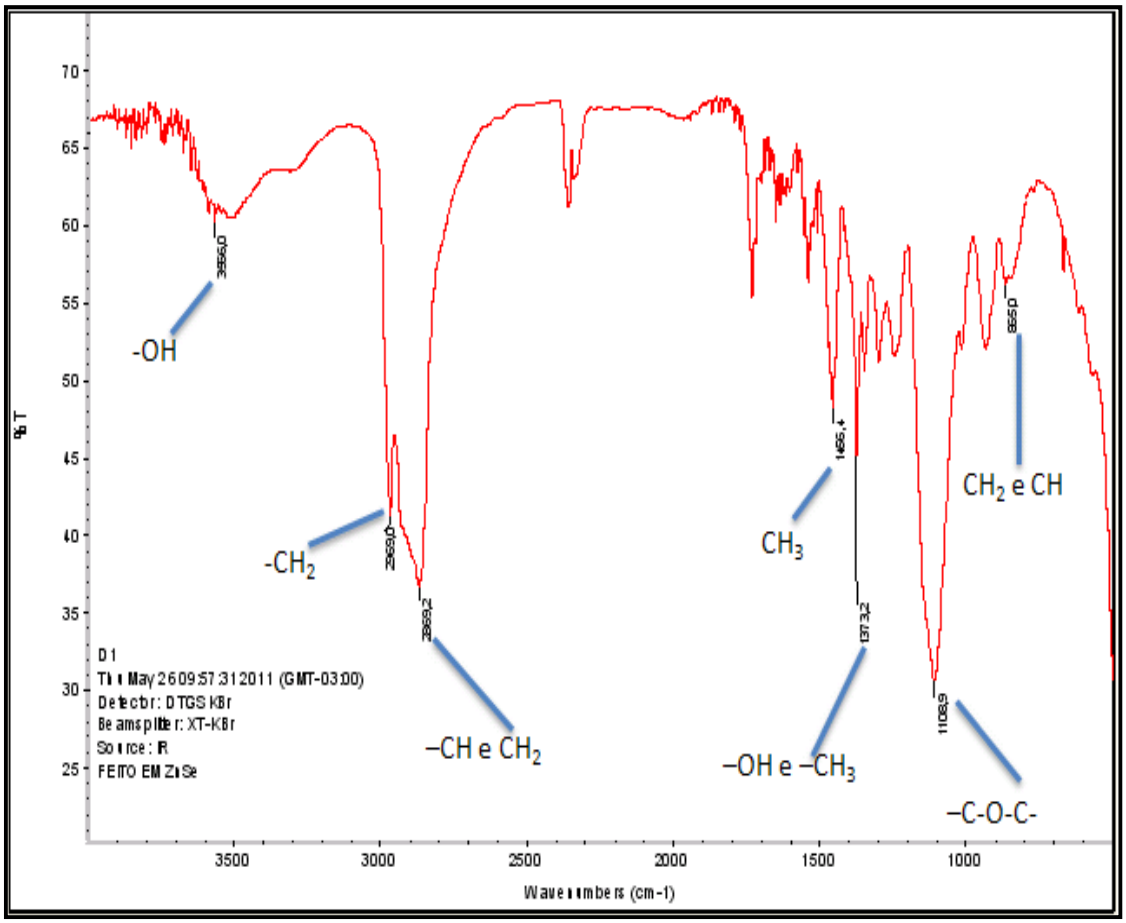


Figura 40 – Espectro na região do infravermelho obtido pela análise qualitativa da base polimérica B1 (4000 a 500 cm^{-1}).

4.5 Resultados do desempenho das seis bases poliméricas nas emulsões

O teste foi realizado nos petróleos emulsionados sinteticamente e naturalmente, PE 01, PE 02, PE 03 e PE 04.

O propósito deste teste foi fornecer informação a respeito da eficiência de tratamentos químicos para dada emulsão. Através de uma simples inspeção visual nos resultados obtidos, verificou-se que o volume de água separada do óleo cresce com o tempo até a maior taxa de desemulsificação.

O melhor desempenho na quebra de uma emulsão A/O é obtido quando o emulsificante utilizado consegue uma separação das duas fases distintas, com valores do índice de separação da água - ISA > 90% de desemulsificação, em menor espaço de tempo, de acordo com Ramalho, 2009.

4.5.1 – Teste de desempenho de desemulsificação da emulsão sintetizada PE 01.

A emulsão do PE 01 foi ensaiada pelo teste de desempenho da separação de A/O com o banho a uma temperatura de 20 cSt de 95℃, conforme determinado na seção 3.3.1.4. A Tabela 13 mostra os resultados obtidos da desemulsificação da emulsão sintetizada PE 01, ensaiado em triplicata e nas dosagens de 50 ppm, 100 ppm e 200 ppm, a 95℃ de temperatura do banho de aquecimento e circulação, realizada no laboratório TPP do CENPES/Petrobras.

Tabela 13: Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 01.

Desemulsificante (50%v/v)	**Dosagem** (ppm)	**Eficiência de Separação (%)**					**ISA(%)**
		3min.	**6min.**	**9min.**	**12min.**	**15min.**	
B1 (Ramificada) HLB= 4,6	50	23	65	80	83	85	67
	100	25	72	79	81	84	68
	200	29	81	84	87	90	74
B2 (Linear) HLB=6,2	50	0	0	0,4	7	22	6
	100	12	67	87	91	92	70
	200	82	91	91	94	96	**91**
B3 (Linear) HLB=3,6	50	0	1	30	80	85	39
	100	1	44	95	97	99	67
	200	82	93	99	100	100	**95**
B4 (Ramificada) HLB=1,9	50	0	0	0	4	6	2
	100	0	3	47	65	79	39
	200	0	37	60	90	97	57
B5 (Linear) HLB=7,2	50	1	0	2	7	15	5
	100	0	15	29	51	63	32
	200	14	53	77	87	92	65
B6 (Ramificada) HLB=8,4	50	0	0	1	1	2	1
	100	0	0	1	2	5	2
	200	0	1	1	7	15	4,8

A seguir serão representados, graficamente, nas Figuras 41 e 42, todos os resultados obtidos do teste de desempenho da eficiência de separação da água descritos na Tabela 13.

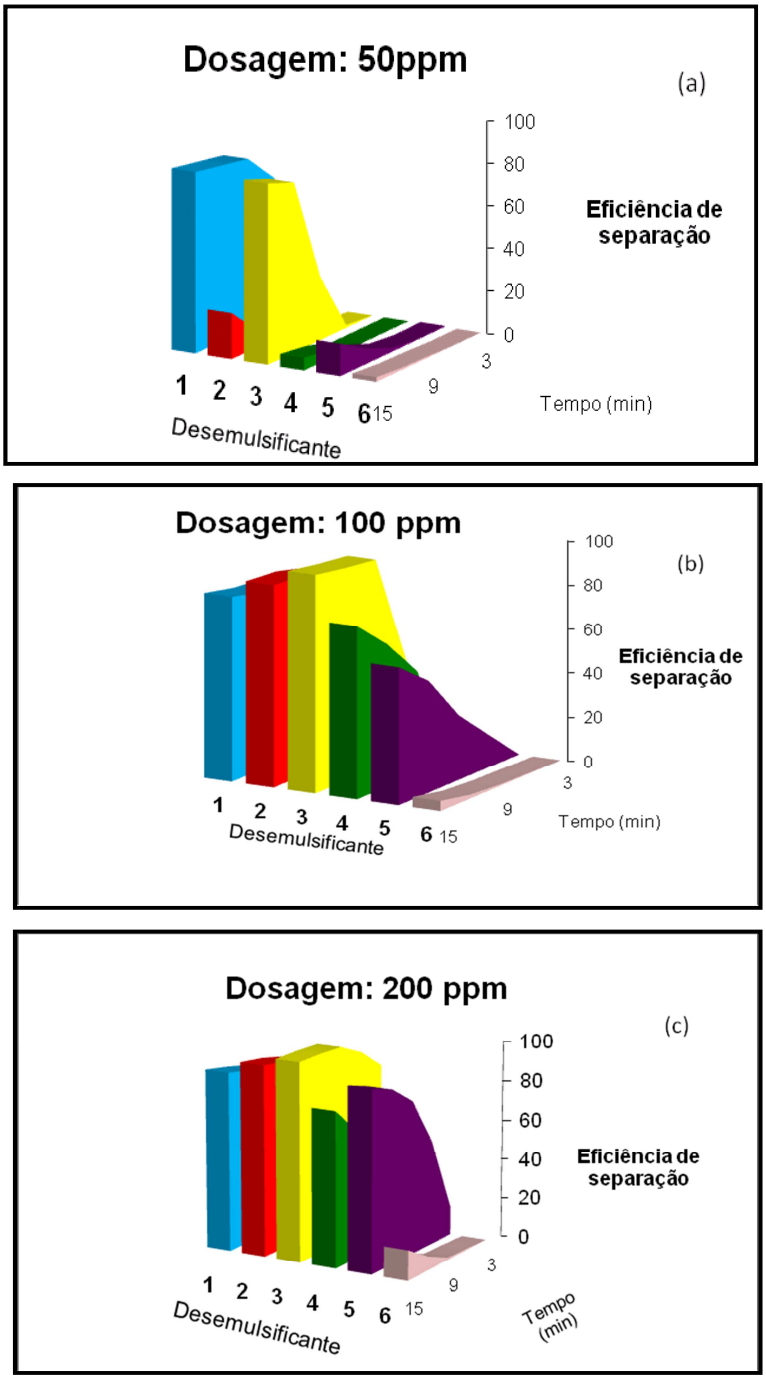


Figura 41: Gráficos comparativos da eficiência de separação das emulsões entre os seis tipos de agentes desemulsificantes comerciais com relação ao tempo de separação da emulsão sintética do óleo PE 01, a temperatura de 95℃ e nas dosagens de desemulsificante de: a) 50 p pm, b) 100 ppm e c) 200 ppm.

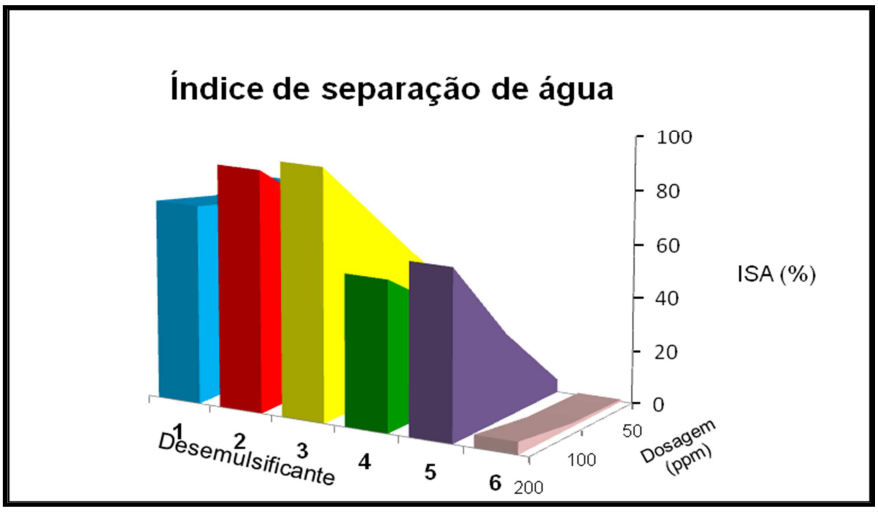


Figura 42 – Gráfico comparativo do teste de desempenho das seis bases utilizadas no estudo com relação ao ISA - Índice de Separação de Água no PE 01.

Na Tabela 14, verifica-se, que dentre as seis bases poliméricas testadas, nas diferentes concentrações, os resultados obtidos mostram um melhor desempenho na dosagem de 200 ppm (teor de 100% de matéria ativa) com as bases poliméricas B2 e B3 para o PE 01. Comparando-se com as demais bases, B2 e B3 apresentaram uma eficiência de separação acima de 90% (ISA), nas mesmas concentrações e com menor tempo. Verifica-se também, que a base polimérica B3, de menor valor de HLB, apresentou uma maior eficiência na separação das fases água e óleo do que a B2. Isto está relacionado ao caráter mais lipofílico de B3.

Tabela 14: Resultados obtidos na desemulsificação da emulsão PE 01 em 200ppm.

EMULSÃO SINTETIZADA		**B1 (ramificada) HLB= 4,6**	**B2 (linear) HLB= 6,2**	**B3 (linear) HLB= 3,6**	**B4 (ramificada) HLB= 1,9**	**B5 (linear) HLB= 7,2**	**B6 (ramificada) HLB= 8,4**
PE 01	**3,4% teor de asfalteno 95℃ 20°API**	200_{PPM} = 74	**200 $_{PM}$ = 90**	**200_{PPM}=95**	200 $_{PPM}$ = 57	200 $_{PPM}$ =65	200 $_{PPM}$=5

4.5.2 - Teste de desempenho de desemulsificação da emulsão sintetizada PE02

A Tabela 15 mostra resultados obtidos na desemulsificação da emulsão do PE 02, ensaiado em triplicata com dosagens de 25 ppm, 50 ppm e 100 ppm, e com 40℃ de temperatura do banho de aquecimento e circulação, realizados no laboratório TPP do CENPES/Petrobras.

Tabela 15: Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 02.

Desemulsificante (50% v/v)	**Dosagem** (ppm)	**Eficiência de Separação (%)**					**ISA(%)**
		3min.	**6min.**	**9min.**	**12min.**	**15min.**	
B1 (Ramificada) HLB= 4,6	25	0	0	13	29	50	20
	50	0	5	14	29	52	21
	100	5	16	45	81	93	**52**
B2 (Linear) HLB=6,2	25	0	0	0	6	11	4
	50	0	0	5	13	31	11
	100	2	6	24	57	80	36
B3 (Linear) HLB=3,6	25	0	0	0	6	16	5
	50	0	9	13	29	46	21
	100	0	9	22	37	56	27
B4 (Ramificada) HLB=1,9	25	0	14	26	48	74	35
	50	11	28	45	77	89	54
	100	9	45	79	90	94	**68**
B5 (Linear) HLB=7,2	25	0	0	0	4	9	3
	50	0	0	2	5	7	3
	100	0	3	5	11	19	8
B6 (Ramificada) HLB=8,4	25	0	0	0	0	0	0
	50	0	0	0	0	0	0
	100	0	0	0	2	4	1

Nas Figuras 43 e 44 serão demonstrados, graficamente, todos os resultados obtidos do teste de desempenho da eficiência de separação da água descritos na Tabela 15.

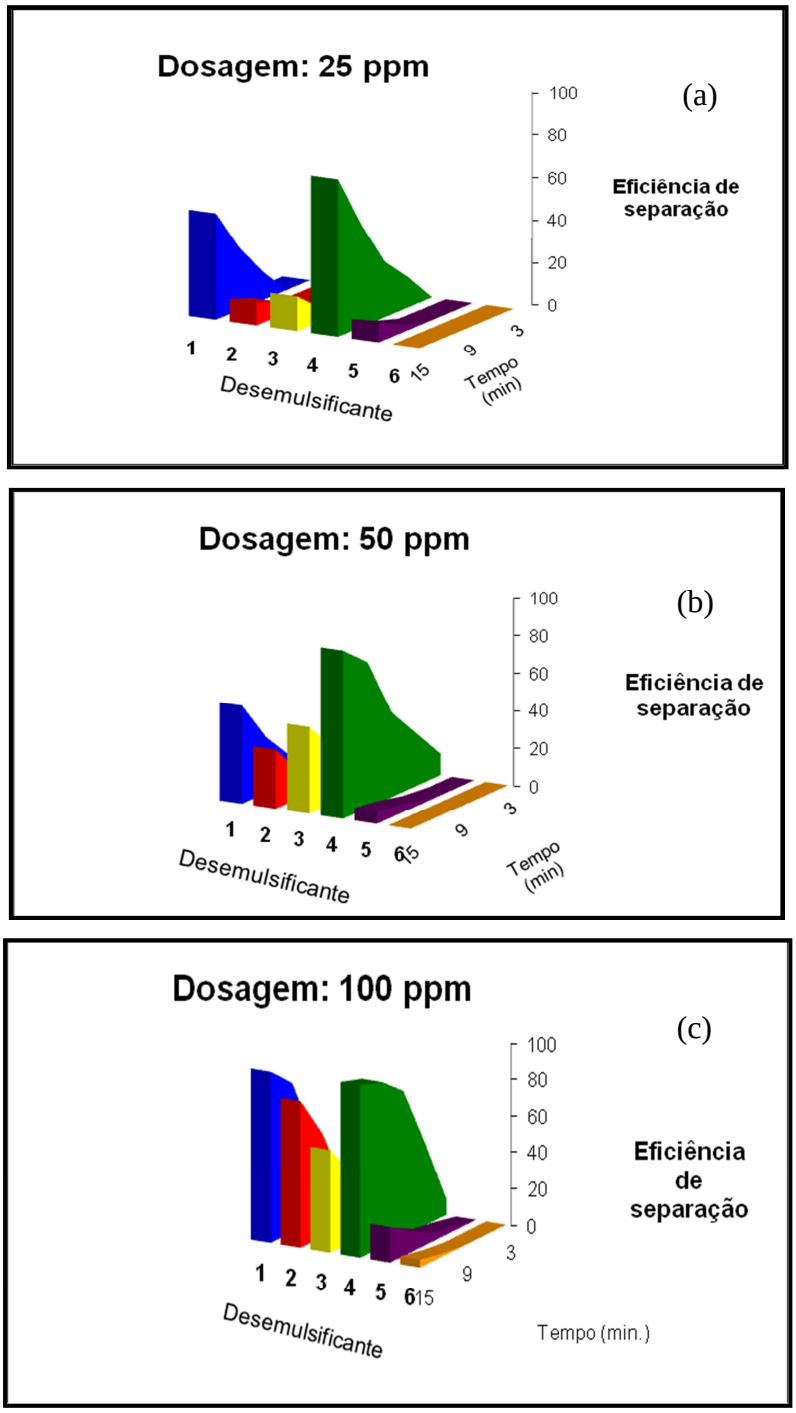


Figura 43: Gráficos comparativos da eficiência de separação das emulsões entre os seis tipos de desemulsificantes comerciais com relação ao tempo de separação da emulsão sintética do óleo PE 02, a 40°C e nas dosagens de desemulsificante de: a) 25 ppm, b) 50 ppm e c) 100 ppm.

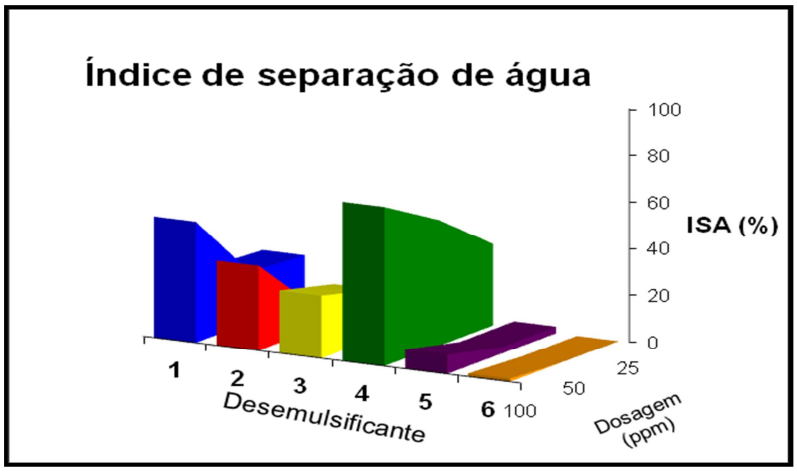


Figura 44. Gráfico comparativo do teste de desempenho das seis bases utilizadas no estudo com relação ao ISA no PE 02

Dentre as três concentrações de bases poliméricas testadas, nos resultados obtidos no PE 02, conforme mostra na Tabela 16, nenhuma das bases estudadas, mostram que a separação das fases água e óleo atingiu um valor maior de 90% do ISA na maior concentração. As bases poliméricas B1 e B4, de mesma estrutura molecular (ramificada), apresentaram resultados acima da faixa de 50% de ISA na concentração de 100 ppm. Para a base polimérica B1 obteve-se 52% e 68% de ISA para a base polimérica B4.

Iniciou-se o teste com uma dosagem mais baixa, devido à emulsão apresentar um ºAPI característico de um óleo mais leve que o anterior, mas não foi possível avaliar em dosagens maiores, por insuficiência de amostra.

Mais uma vez, verifica-se que a base polimérica B4, ao apresentar um caráter mais lipofílico e de valor menor de HLB, revelou-se mais eficiente na separação das fases água e óleo do que a B1.

Tabela 16: Resultados da desemulsificação da emulsão sintetizada PE 02 em 100 ppm.

EMULSÃO SINTETIZADA		**B1 (ramificada) HLB= 4,6**	**B2 (linear) HLB= 6,2**	**B3 (linear) HLB= 3,6**	**B4 (ramificada) HLB= 1,9**	**B5 (linear) HLB= 7,2**	**B6 (ramificada) HLB= 8,4**
PE 02	**Teor de asfalteno <0,5% 40℃ 28ºAPI**	**100 PPM= 52**	100 PPM= 36	100 PPM=27	**100 PPM= 68**	100 PPM= 8	100 PPM= 1

4.5.3 – Ensaios preliminares da metodologia aplicada com as emulsões naturais PE 03 e PE 04

Foram realizados alguns testes preliminares com as emulsões naturais PE 03 e PE 04, com a finalidade de verificar o seus graus de estabilidade. Os testes realizados nas emulsões PE 03 e PE 04 foram ensaiados em triplicata, com a adição dos seis agentes desemulsificantes, utilizando-se uma dosagem de 20 ppm para a emulsão de ºAPI 20 (PE 04) e a dosagem 60 ppm para o de ºAPI 13 (PE 03). Utilizou-se uma temperatura de banho de aquecimento e circulação para as duas emulsões de 60ºC, conforme usualmente é testado em campo pela empresa fornecedora de desemulsificantes. Acredita-se que as emulsões testadas foram óleos possivelmente coletados diretamente do reservatório, aguardando tratamento químico e armazenados há mais tempo.

Nos resultados obtidos no teste de desempenho com PE03 e PE 04, com as dosagens e temperaturas determinadas, não houve separação visível da água presente com o tempo estipulado de 15 min. da metodologia aplicada e, nem mesmo, observou-se nenhuma separação das fases água e óleo com o tempo estendido até 60 min. Este fato pode ter ocorrido em função do envelhecimento das emulsões naturais, armazenadas ao longo do tempo, o que pôde causar um aumento da rigidez do filme que envolve as gotas de água emulsionadas, dificultando, portanto, a coalescência das emulsões. Isto também foi corroborado com a necessidade de aquecimento dessas amostras (até 102 ^{o}C), PE 03 e PE 04, para se verificar algum índice de separação de fases A/O após a adição dos agentes desemulsificantes.

Em razão da não visualização de separação total de fases A/O para as amostras PE 03 e PE 04 mesmo com aquecimento, foram realizados novos ensaios em temperaturas e viscosidades diferentes. Estes ensaios foram efetuados, utilizando a mesma metodologia, quantificando-se a viscosidade nas diversas temperaturas, baseando-se no levantamento do comportamento reológico de cada petróleo em função da temperatura e na Equação nº 3 . Finalmente, foi estimada a temperatura na qual o petróleo apresenta o valor de viscosidade no valor de 20 cSt.

Com isso, fez-se necessário realizar novos testes para verificar a eficiência dos produtos desemulsificantes em estudo. Realizaram-se, em

ambas as emulsões naturais, PE 03 e PE 04, a adição de todos agentes desemulsificantes em estudo, utilizando-se as respectivas temperaturas para viscosidade de 20 cSt e variadas concentrações dos agentes desemulsificantes, procurando, assim, melhorar os resultados anteriormente observados.

Os testes foram executados em duplicata, já que o óleo emulsionado naturalmente não era suficiente para realização de mais testes em triplicata e com diferentes dosagens.

As Tabelas 17 e 18 nas seções 4.5.4 e 4.5.5, respectivamente, mostram os resultados obtidos no desempenho da separação de A/O das emulsões naturais PE 03 e PE 04.

4.5.4- Teste de desempenho de desemulsificação da emulsão PE 03.

A Tabela 17 mostra os resultados obtidos na emulsão PE 03, ensaiadas em duplicata, com dosagens de 100 ppm, 150 ppm e 200 ppm a temperatura do banho de aquecimento e circulação de 102℃.

Tabela 17: Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 03.

Desemulsificante (conc. 50% v/v)	**Dosagem** (ppm)	**Eficiência de Separação (%)**					**ISA(%)**
		0min.	**15min.**	**30min.**	**45min.**	**60min.**	
B1 (Ramificada) HLB= 4,6	100	0	0	0	0	6	1
	150	0	0	0	0	6	1
	200	0	1	2	5	15	5
B2 (Linear) HLB=6,2	100	0	1	5	20	30	11
	150	0	6	15	30	30	6
	200	1	10	35	35	35	23
B3 (Linear) HLB=3,6	100	0	0	0	0	0	0
	150	0	0	0	3	12	3
	200	0	0	1	8	15	10
B4 (Ramificada) HLB=1,9	100	0	0	0	0	0	0
	150	0	0	0	0	0	0
	200	0	0	0	0	6	1
B5 (Linear) HLB=7,2	100	0	3	5	10	15	7
	150	0	14	28	30	32	21
	200	0	24	28	35	35	24
B6 (Ramificada) HLB=8,4	100	0	18	32	35	35	24
	150	0	26	33	35	35	26
	200	0	30	34	35	35	**27**

A seguir serão demonstrados, nas Figuras 45 e 46 graficamente, todos os resultados obtidos do teste de desempenho da eficiência de separação da água descritos na Tabela 17.

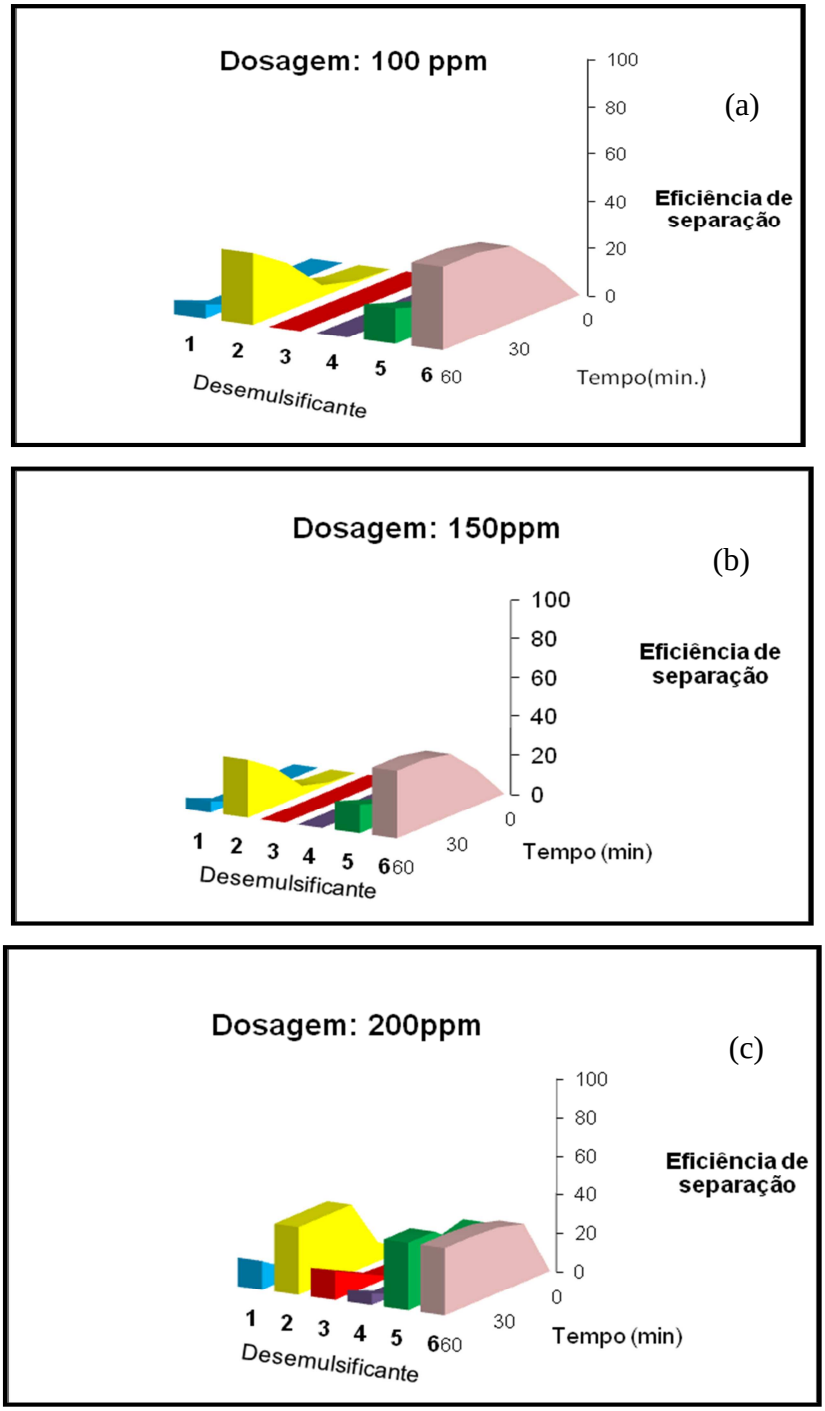


Figura 45: Gráficos comparativos da eficiência de separação das emulsões entre os seis tipos de desemulsificantes comerciais com relação ao tempo de separação da emulsão sintética do óleo PE 03, a 102℃ e nas dosagens de desemulsificante de: a) 100 ppm, b) 150 ppm e c) 200 ppm

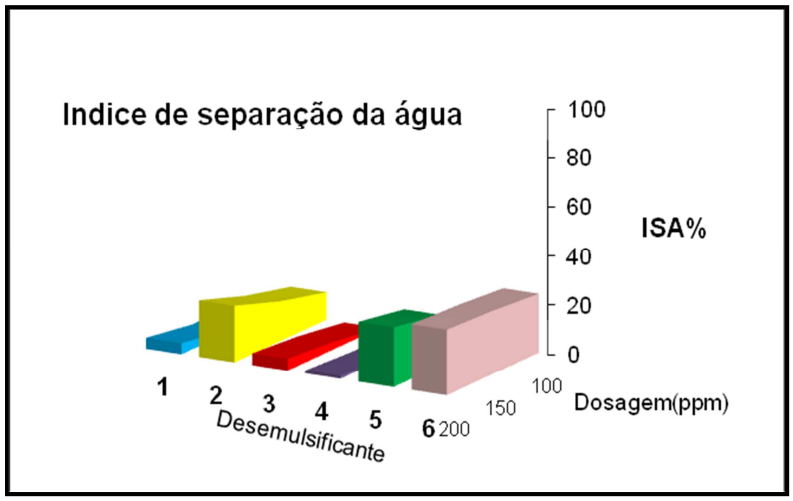


Figura 46 – Gráfico comparativo do teste de desempenho das seis bases utilizadas no estudo com relação ao ISA no PE 03.

Analisando-se os resultados encontrados no PE 03, observou-se que todas as bases ensaiadas tiveram um desempenho muito baixo na separação das fases, ou seja, um percentual de ISA abaixo de 50% em todas as concentrações aplicadas. Para esse tipo de emulsão natural, o máximo que se conseguiu separar foi um valor médio de 25% de ISA com as bases poliméricas B2, B5 e B6, na concentração de 200 ppm. Estas bases, B2, B5 e B6, possuem os maiores valores de HLB dentre as bases usadas, devendo isto estar correlacionado com a maior lipofilicidade dos óleos PE 03 e PE 04. Pode-se observar também que a diferenciação entre estrutura linear ou ramificada não foi preponderante na eficiência de separação destas amostras.

Tabela 18: Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão naturais PE 03 em 200 ppm.

EMULSÃO NATURAL		**B1 (ramificada) HLB= 4,6**	**B2 (linear) HLB= 6,2**	**B3 (linear) HLB= 3,6**	**B4 (ramificada) HLB= 1,9**	**B5 (linear) HLB= 7,2**	**B6 (ramificada) HLB= 8,4**
PE 03	**39%H_2O 102℃ Teor de asfalteno 4,4% 13°API**	200 $_{PPM}$= 5	**200$_{PPM}$=23**	200$_{PPM}$=10	200 $_{PPM}$= 1	**200$_{PPM}$=24**	**200$_{PPM}$=27**

4.5.5 – Teste de desempenho de desemulsificação da emulsão PE 04

A Tabela 19 mostra resultados obtidos da emulsão do PE 04, em duplicata, com dosagens diferentes e com temperatura em torno de 58℃ no banho de aquecimento e circulação.

Tabela 19: Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão PE 04.

Desemulsificante (conc. 50% v/v)	**Dosagem (ppm)**	**Eficiência de Separação (%)**					**ISA (%)**
		0 min	**15 min**	**30 min**	**45 min**	**60 min**	
B1 (Ramificada) HLB=4,6	100	0	0	0	0	0	0
	200	0	0	0	0	0	0
B2 (Linear) HLB=6,2	100	0	0	0	0	0	0
	200	0	0	1	1	2	1
B3 (Linear) HLB=3,6	100	0	0	0	0	0	0
	200	0	0	1	1	10	2
B4 (Ramificada) HLB=1,9	100	0	0	0	0	0	0
	200	0	0	0	0	0	0
B5 (Linear) HLB=7,2	100	0	0	0	0	0	0
	200	0	0	0	0	2	1
B6 (Ramificada) HLB=8,4	100	0	0	2	5	8	3
	200	0	1	7	10	12	6

Nas Figuras 47 e 48 serão demonstrados, graficamente, todos os resultados obtidos do teste de desempenho da eficiência de separação da água descritos na Tabela 19.

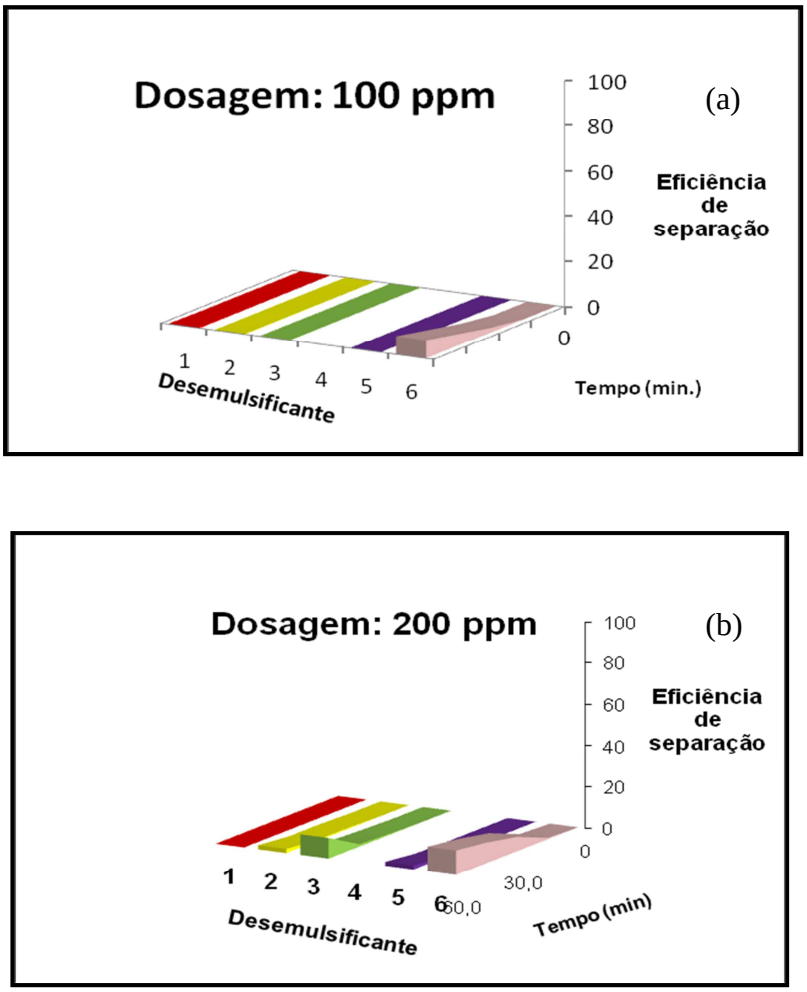


Figura 47: Gráficos comparativos da eficiência de separação das emulsões entre os seis tipos de desemulsificantes comerciais com relação ao tempo de separação da emulsão sintética do óleo PE 04, a 58°C e nas dosagens de desemulsificante de: a) 100 ppm e b) 200 ppm

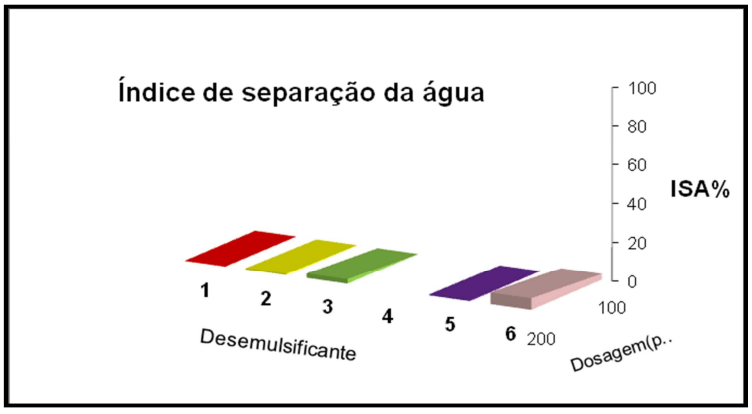


Figura 48 – Gráfico comparativo do teste de desempenho das seis bases utilizadas no estudo com relação ao ISA no PE 04.

Para a amostra PE 04, verificou-se a necessidade de dobrar a concentração das bases poliméricas em função dos valores obtidos em 100 ppm. Não foram observados nenhuma separação das fases de água e óleo satisfatórias na emulsão PE 04, com o tempo de 60 min., nas concentrações testadas, conforme visualizado nas Figuras 47 e 48 da Tabela 19.

A amostra PE 04 apresentou-se uma emulsão mais estável do que as demais, pois possui um teor de água e distribuição de tamanho de gotas menores, ocasionando uma maior distância entre as gotículas de água presente na emulsão, dificultando a coalescência.

Emulsões que possuem um menor tamanho de gota apresentam uma maior estabilidade, sendo mais difíceis de serem tratadas, de acordo com Xu *et al*, em 2013. As características da emulsão também variam com a temperatura, pressão, grau de agitação e tempo de formação da emulsão (PAL *et al*, em 1992).

Tabela 20: Resultados obtidos da desemulsificação da emulsão naturais PE 04 em 200 ppm.

EMULSÃO NATURAL		**B1 (ramificada) HLB= 4,6**	**B2 (linear) HLB= 6,2**	**B3 (linear) HLB= 3,6**	**B4 (ramificada) HLB= 1,9**	**B5 (linear) HLB= 7,2**	**B6 (ramificada) HLB= 8,4**
PE 03	**22%H_2O 58℃ Teor de asfalteno 3,3% 20°API**	200_{PPM}= 0	200_{PPM}=0	200_{PPM}=2	200_{PPM}=0	200_{PPM}=0	200_{PPM}=6

Analisando-se de um modo geral os resultados obtidos dos ensaios realizados no laboratório como teste de desempenho, verificou-se a influência de vários fatores, sendo identificado como principal fator para eficiência ou não do desemulsificante, o envelhecimento de uma emulsão. O sistema apresentou aumento de estabilidade com o passar do tempo que as emulsões foram coletadas e armazenadas até a execução dos testes de garrafa. Confirma-se assim, que o armazenamento do petróleo antes do processamento primário pode causar sérios prejuízos ao tratamento (RAMALHO, em 2000). Por isso, as emulsões devem ser tratadas de imediato nos reservatórios da produção,

conforme citado por Ramalho, em 2009.

Considerando-se as concentrações dos agentes desemulsificantes testados nas emulsões, o que proporcionou melhor desempenho foram as amostras das emulsões sintetizadas e testadas de imediato, confirmando assim, que emulsões não envelhecidas apresentam uma menor estabilidade.

Além disso, classificam as estruturas moleculares das bases poliméricas como outro fator importante para justificar o desempenho do processo da desemulsificação, conforme, apresentam as emulsões PE 01 e PE 02. Logo, com os resultados obtidos indicaram a influência das estruturas moleculares das bases poliméricas em estudo.

Capítulo 5 – Conclusões

O melhor resultado de eficiência de separação (100%) foi observado com as bases poliméricas B2 e B3 (estruturas lineares) na emulsão sintetizada PE 01, com a dosagem de 200 ppm e os tempos de 12 min. e 15 min.

Nas amostras naturalmente emulsionadas, PE 03 e PE 04, não foi observada a quebra das emulsões, provavelmente, em função do seu maior grau de envelhecimento em comparação com as emulsões sintetizadas (PE 01, PE 02).

PE 01 e PE 02 apresentaram diâmetros das gotas muito diferentes, mesmo as suas emulsões tendo sido preparadas nas mesmas condições (concentração 1:1 das fases, homogeneização e cisalhamento). Isto pode ser explicado em razão da presença de emulsificantes naturais em PE 02 e/ou do seu menor teor de asfalteno (< 0,5%).

As estruturas químicas dos agentes desemulsificantes mostraram-se importantes variáveis na desemulsificação das emulsões testadas.

PE 01 – eficiência com bases de estruturas lineares

PE 02 – eficiência com bases de estruturas ramificadas

Quanto maior a lipofilicidade, melhor foi a eficiência observada nas emulsões. PE 01 e PE 02 apresentaram melhor quebra das emulsões com bases mais lipofílicas, concordante com os seus valores semelhantes nos percentuais de resinas e asfaltenos.

Dentre as bases poliméricas utilizadas, aquela que apresentou o maior valor de HLB (8,4), B6, ou seja, menos lipofílica, foi a menos eficiente na quebra das emulsões dos petróleos emulsionados sinteticamente, que foram médios a pesados, com teores de Resinas +Asfaltenos próximos a 50%.

Capítulo 6 – Sugestões

Comparando os resultados obtidos tanto nas amostras emulsionadas naturalmente, que apresentavam emulsões envelhecidas, como nas amostras de emulsões sinteticamente preparadas e analisadas de imediato, sugere-se, que as empresas fornecedoras de desemulsificantes comerciais, devam elaborar protocolos padrão que possam contemplar fatores de extrema importância, tais como: local e forma de coleta, preservação das amostras, definir ensaios físico-químicos nas emulsões e bases poliméricas, determinar uma quantidade adequada de amostra a ser testada e garantir que as amostras estejam isentas de qualquer produto químico, tais como: aditivos, agentes desemulsificantes, inibidores de corrosão, etc., aumentando assim a confiabilidade das tendências futuras a serem observadas e possíveis correlações entre os resultados obtidos nas emulsões de petróleos com os agentes desemulsificantes. Isso porque foi visto com clareza, que o desenvolvimento de soluções via aditivação, não se considerando os efeitos de modificação da interface em relação ao momento de aplicação do produto no campo, levam certamente a algum tipo de formulação inadequada.

Sugere-se, que as bases poliméricas sejam testadas com misturas.

Sugere-se, preparar as bases poliméricas dissolvidas em mistura de solventes, em xileno e etanol.

Sugere-se, incluir nesse padrão as técnicas analíticas da análise térmica nos estudos futuros, como uma ferramenta inicial para obtenção mais detalhada do comportamento da emulsão e no controle do processo de desemulsificação.

7 – Referências Bibliográficas

ABNT NBR 10441:2007, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT NBR 10441** - Produtos de petróleo - Líquidos transparentes e opacos - Determinação da viscosidade cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica, 2007.

ABNT NBR 14065:2006, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT NBR 14065** - Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital. Norma baseada na ASTM D4052

ABNT NBR 14647:2010, ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, **ABNT NBR 14647** - Produtos de petróleo – Determinação de água e sedimentos em petróleos e óleos combustíveis pelo método de centrifugação,2010.

AMARAVATHI, M., PANDEY, B. P. *Ethylene oxide-propylene oxide copolymeros demulsifier for petroleum emulsion.* **Research and Industry**, v. 36, p. 198- 202, 1991.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD. *Standard Test Method for Determination of Asphaltenes (Heptane Insolubles) in Crude Petroleum and Petroleum Products*. **West Conshohocken**, 2000. ASTM D 6560 – 12.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD. *Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation.* **West Conshohocken**, 2000. ASTM D 4006-11.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD. *Standard test method for density and relative density of liquids by digital density meter*. **West Conshohocken**, 2002. ASTM D 4052-11.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD. *Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity).* **West Conshohocken**, 2000. ASTM D 445-12.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD. *Standard test method for viscosity-temperature charts for liquid petroleum products*. **West Conshohocken**, 2003. ASTM D 341.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD. Standard test method for water crude oils by potentiometric Karl Fisher Titration. **West Conshohocken**, 2000. ASTM D 4377.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD**.** Standard Test Method for Water Separability of Petroleum Oils and Synthetic Fluids. West Conshohocken, 2000. ASTM D 1401-12.

AMERICAN STANDARD TEST METHOD.*Standard Test Method for Water and Sediment in Crude Oil by the Centrifuge Method*. **West Conshohocken**, 2000. ASTM D 4007-11.

ANDRADE, G. H. Estudo da Espectroscopia na Região do Infravermelho Médio e Próximo para Previsão das Propriedades do Petróleo e Emulsão de Petróleo do Tipo Água em Óleo. **Dissertação de mestrado**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química UFRJ/EQ, 125p 2009.

ANISA,AN Ilia, NOUR, Abdurahman H., NOUR Azhari H. . *Destabilization of heavy and light oil emulsions crude via Microwave Heating Technology: A Study Optimization.* **Journal of Applied Sciences***, 11: 2898-2906,* 2011*.*

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

ASKE, N., Charaterisation of Crude oil components, Asphatene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and multivariate Analysis, PhD Dissertation, **Norwegian University of Science and Technology**, Trondheim, Norway, 2002.

AUFLEM, I. H. (2002). *Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability.* **Norwegian University of Science and Technology**. Doctor Ingeniør Thesis.

BHARDWAJ, A., HARTLAND, S. *Application of surfactants in petroleum industry.* **Journal of Dispersion Science**, v. 14, n. 1, p. 87-116, 1993.

BRADLEY, H. B. *"Petroleum Engineering Handbook"*. Terceira Impressão. **Society of Petroleum Engineers.** Cap 19. Richardson, TX, Estados Unidos da América. 1999.

CENDEJAS, G., ARREGUIM, F., CASTRO, Laura V., FLORES, E. A., VAZQUEZ, Flavio. Desemulsificação do petróleo super-pesado, com copolímeros em bloco bifuncionalizado*.* **Energy & Fuel**. Vol. 103 Pages 356-363, 2013.

CUNHA, Roberto E. P. *Modelagem matemática de separação gravitacional de emulsões de petróleo.* 2007. 148f. **Dissertação de mestrado em Engenharia de Processos** – Universidade Tiradentes de Aracajú-SE, 2007.

DANIEL-DAVID, D.; PEZRON, I.; DALMAZZONE, C.; NOIK, C.; CLAUSSE, D.; KOMUNJER, L. *Elastic properties of crude oil/water interface in prensence of polymeric emulsion breakers, Colloids and Surfaces A:Physicochemical and Engineering Aspects, 270-271, p. 257-262, 2005.*

DICKINSON, E., *"Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems",* **Food Hydrocolloids***,* v. 17, pp. 25-39, 2003.

DOURADO, Robson. Gestão e Engenharia de Petróleo e Gás. **IBEC** – Instituto Brasileiro de Engenharia de Custos. Acesso em: out. 2009.

EKOTT, Emmanuel J.. AKPABIO, Emmanuel J. Influência do conteúdo asfaltenos no desempenho da desumificação em emulsões de óleo bruto. ***Journal Medwell Publishing*** *Vol.* 6 Página No.: 200-204, 201.

FARAH, M. A. Caracterização do petróleo e seus derivados – Petróleo e Combustíveis, **Comunicação interna PETROBRAS** S.A, 2000.

GONÇALVES , Maria Luisa A., RIBEIRO, Daniel A., TEIXEIRA, Ana Maria R.F., TEIXEIRA, Marco Antonio G..*Influence of asphaltenes on coke formation*

during the thermal cracking of different Brazilian distillation residues. **ENERGY & FUELS**. Pages 619-623, 2006.

GRIFFIN, W. C. *Calculation of HLB Values of Non-Ionic Surfactants*. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists** 5: 259 85, 1954.

GUIMARÃES, R.C.; PINTO, U. B. Curso de caracterização e análise de petróleo. **CENPES/PDP/TPAP-PETROBRAS**, Rio de Janeiro,RJ,2007.99p.

GUZMAN-LUCERO, Diego; FLORES, Patricia; ROJO, Tania; *et al.* Ionic Liquids as Demulsifiers of Water-in-Crude Oil Emulsions: Study of the Microwave Effect ENERGY & FUELS Vol. 24 Pages: 3610-3615, 2010.

IIDA, Patrícia Hiromi, et al. "ESTUDO DO EFEITO DA ÁGUA EM EMULSÕES DE PETRÓLEO." **4º PDPETRO**, Campinas, SP. 21-24 de Outubro de 2007.

IP 469. *Determination of saturated, aromatic and polar compounds in petroleum products by thin layer chromatography and flame ionization detection.* IP Test methods. Energy Institute. Janeiro de 2001

JUNIOR, CLENILSON DA SILVA SOUSA (2008). ‘’Tecnologia de óleos pesados e ultrapesados” Dissertação de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro;

KANG, W. I. *et al*. *Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water.* **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 272, p. 27-31, 2006.

KELLAND M. *Production Chemicals for the Oil and Gas Industry*. Taylor & Francis Group 2009.

KILPATRICK, P. K.; SPIECKER, M. Asphaltene emulsions. In: SJÖBLOM, J. **Encyclopedic handbook of emulsion technology**. New York: Marcel Dekker, 736 f. p. 701-707. 2001.

KOKAL, S. *Crude Oil Emulsions*: A State-of-the-Art Review. SPE 77947, SPE *Annual Technical Conference and Exhibition*. *Proceedings.* San Antonio, Texas, EUA, 2002.

KOKAL, S., AL-JURAID, J. *Quantification of various factors affecting emulsion stability: watercut, temperature, shear, asphaltene content, demulsifier dosage and mixing different crudes*. In: ANNUAL TECHNICAL CONFERENCE AND EXHIBITION, 1999, Houston. **Proceedings** of… Texas: SPE, 9 p. SPE 56641.

MAIA, Dilson da Costa. Efeito do Envelhecimento Sobre as Características de Emulsões de Petróleo do Tipo Água-em-*Óleo* 134 f. **Dissertação Mestrado** em Ciência e Tecnologia de Polímeros – Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano – IMA, 2010.

Manual do equipamento Iatroscam TLC/FID Analyser – Application IATRON LABORATORIES, INC. 11-4, HIGASHI KANDA 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO,101 JAPAN.

MCCAIN Jr., W. D. *"The properties of petroleum fluids"*. **PennWell Books**, 1990.

MCLEAN, J., KILPATRICK, K. K. Effects of Asphaltenes Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions. ***Journal of Colloid and Interface Science***, 189, pp.242-253, 1997.

MELO, E. M. *"Estabilidade de Emulsões Petróleo em Sistemas Pressurizados"*. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Tiradentes - UNIT. Aracaju, SE - BRASIL. 2007. pgs 7-15

MELO, E. M. Estabilidade de Emulsões de Petróleo em Sistemas Pressurizados. **Dissertação de Mestrado**, NDTR/UNIT, Aracaju, SE, Brasil, 2008.

MIDTTUN, Ø.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J.; KVALHEIM, O. M. Multivariate Screening Analysis of Water-in-Oil Emulsions in High External Electric Fields as Studied by Means of Dielectric Time Domain Spectroscopy III. Model Emulsions Containing Asphaltenes and Resins. **Journal of Colloid and Interface Science,** 227, p. 262–271, 2000.

MIKULA R. J., MUNOZ, V. *Characterization of demulsifiers*. In: SCHRAMM, L. L. **Surfactants**: fundamentals, and applications in the petroleum industry. Cambridge: Cambridge University Press, 2000, 621 p. p. 51-77.

MOSAYEBI, Amir, ABEDINI, Reza. *Using demulsifiers for phase breaking of water/oil emulsion,* **Petroleum & Coal**, 2013.

NIEVES, J. *Effect of Demulsifiers on the Separation of Water-In-Oil Emulsions* – **Tese de Doutorado** – Swwiss Federal Institute of Technology, Zurich, Swiss, 1987.

OLIVEIRA, R. C. G., CARVALHO, C. H. M. Influência do Tipo de Emulsão Sobre o Escoamento e o Processo de Deposição Orgânica de Petróleos. **Boletim Técnico Petrobras**,v.41, pp.153-159, 1998.

PAL, R.; YAN, Y; MASLIYAH,J. *Rheology of Emulsions* In: SCHRAMM,L.L. Emulsions- Fundamentals and Aplications in the Petroleum Industry. Washington DC: **American Chemical Society**, 1992.428p.p.131-170.

PETROBRAS. **Desemulsificante – avaliação do desempenho de petróleo (teste de garrafa)**. Rio de Janeiro, 2004. PETROBRAS N-2401 C.

PICKERING, S. U. *Emulsions*. **Journal of Chemical Society**, v. 91, p. 2001-2021, 1907.

PO – 078. Determinação de Água por Karl Fischer do laboratório **LABCOM** - Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo. 2012 Rev. 03.

PO 087 – Determinação de Tipos de Compostos (ANÁLISE SARA) POR TLC – FID – **LABCOM** - Laboratório de Combustíveis e Derivados de Petróleo. 2013 Rev. 04

Procedimento CENPES / PETROBRAS PE-4CE-00774-A/12 – Micro destilação – Aprovado 07/03/2012.

Procedimento padrão do laboratório executor, LACES – Laboratorio de Catálise e Energia Sustentável/ IQ/ UFRJ), como referência artigos Termogravimétricos.

Procedimento padrão do laboratório executor, LMSCP – Laboratório de Simulação, Modelagem e Controle de Processos LADEQ/EQ/UFRJ), como referência o manual do equipamento do Microscópio Óptico vertical e digital da marca Carl Zeiss [(a)] modelo Axiovert MAT40.

RAMALHO, J. B. V. S. Efeito de bases desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli (óxido de etileno-b-óxido de propileno) na desemulsificação de emulsões água-em-óleo de petróleo: elucidação do mecanismo de desemulsificação. 2009. 120 f. **Tese** (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

RIBEIRO, M. P.. Aplicação de Termogravimetria acoplada a espectrometria de massa para caracterização de petróleo e determinação da curva de evolução de gás sulfídrico. **Dissertação de mestrado**. Páginas 96f. UFRN/Natal,RN, 2009.

SALAGER, J. L., BRICENO, M. I., BRACHO, C. L. *Making Use of the State of the Art in Formulation Engineering,* pp. **Encyclopedic Handbook of EmulsionsTechnology**, New York: Marcel Dekker, 2001, Cap. 20, Heavy Hydrocarbon Emulsions 455-495.

SALAGER. J. L. Teoria das Emulsões e sua Aplicação na Indústria do Petróleo. **Apostila CENPES** – Petrobras, Rio de Janeiro, 1986.

SANTOS, A. F.; HEREDIA, M. F.; MELO, R., Relatório Bibliográfico estabilidade de emulsões, ITP – Instituto de tecnologia e pesquisa Universidade Tiradentes, Aracaju, Brasil, 2006.

SHISHKIN, Yu.L. Thermochimica. **Acta** 440 p.156). 2006;

SILVA, Elton Clementino da, PAOLA, Maria Valéria Robles Velasco de, MATOS, Jivaldo do Rosário. Análise térmica aplicada à cosmetologia. **Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences** vol. 43, n. 3, jul./set., 2007.

SILVA, R. P. "Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projeto de Separadores Gravitacionais"

Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP - Brasil. 2004 pg 8-9.

SKRIFVARS, B. J.; HANSEN, L.A; FRANDSEN, F. J.; DAM-JOHASEN, K.; SORENSEN, H. S. *"Characterization on ashes and deposits from high-temperature coalstrawco-firing".* **Energy & Fuels**, v.13, n.4. p803-816. 1999.

SOUZA, Marcos Aurélio. Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional de Petróleo e Gás Para o Setor de Petróleo e Gás PRH–ANP/MME/MCT. Rio de Janeiro. Acesso em: out. 2009.

SPEIGHT, J. G., The Chemistry of Petroleum**.** 2. ed., New York, Marcel Dekker. SUNDARARAMAN, P., HWANG, R. J., 1993, "Effect of biodegradation on anadylporphyrin distribution". **Geochimica et Cosmochimica Acta 57**, pp. 2283-2290, 1991.

SPEIGHT, J. G., MOSCHOPEDIS, S., 1981, "On the Molecular Nature of Petroleum Asphaltenes" J. W. Bunger and N. C. Li (Ed.), **American Chemical Society**, Washington, D. C., pp. 1 - 13.

STALSS, F.; BÖHM, R.; KUPFER, R. *Improved demulsifier chemistry: a novel approach in the dehydration of crude oil.* SPE INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY, 1989, Houston. **Proceedings of…** Texas: SPE, p. 334-338, SPE 18481, 1991.

SULLIVAN, A. P.; KILPATRICK, P.K., *Effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability.* In: **Industrial & Engineering Chemistry** Research, v. 41, p. 3389-3404, 2002.

THOMAS, J. E. A. P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. V.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; ITOMO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Processamento Primário de Fluidos, em: THOMAS J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo**, 2a ed., Rio de Janeiro-RJ, Editora Interciência, 2004.

TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; FILHO, C. V.; XAVIER, J. A.D.; MACHADO, J. C. V.; THOMAS, J. E.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVEA, P. C. V.M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAM, R. V. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001.

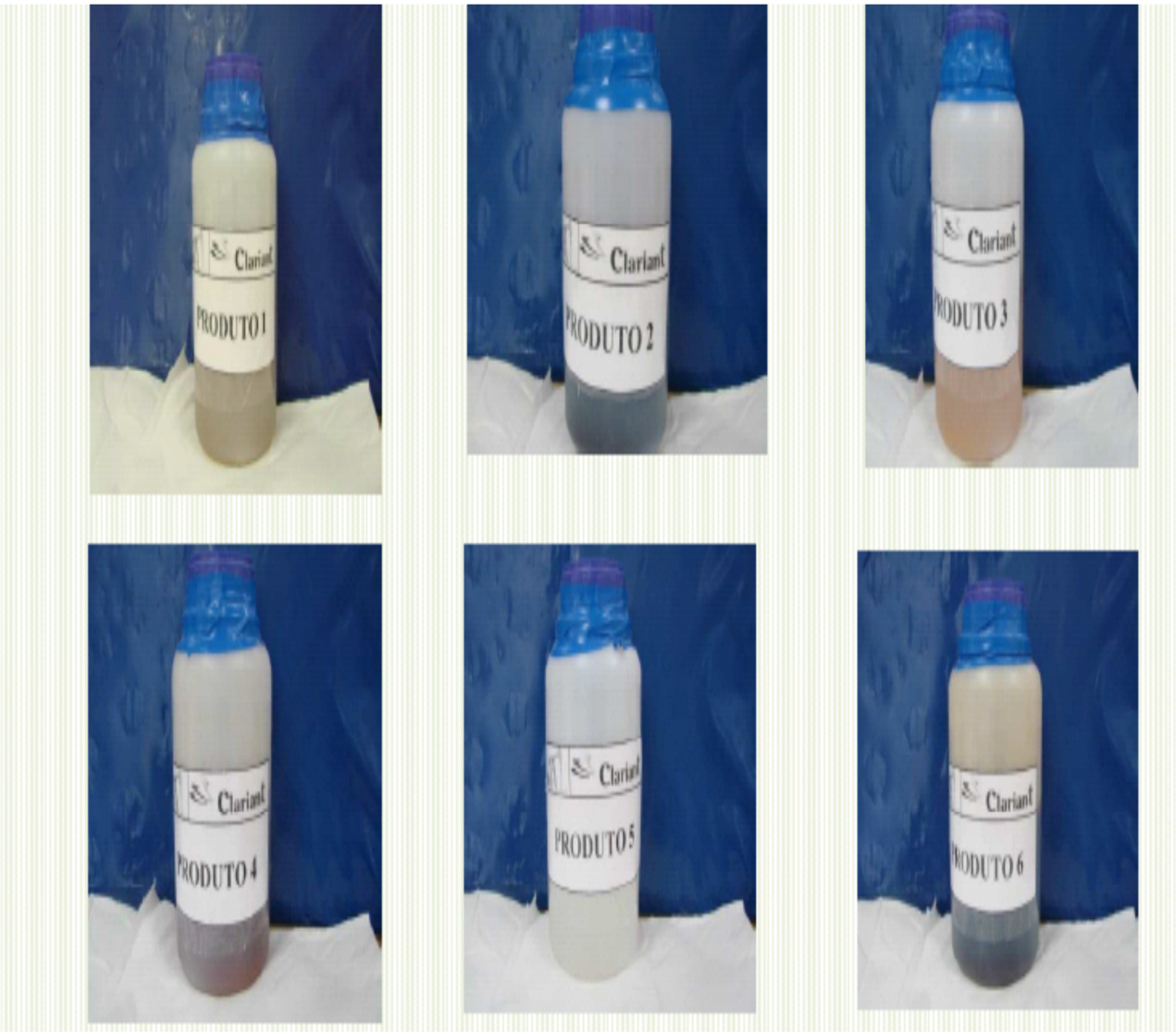
URDHAL, O.; MØVIK, A. E.; SJÖBLOM, J. *Water-in-crude oil emulsion from Norwegian continental shelf 8. Surfactant and macromolecular destabilization.* **Colloids and Surface A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 74, p. 293-302, 1993.

XU, B.; KANG, W.; WANG, X.; et al. *Influence of Water Content and Temperature on Stability of W/O Crude Oil Emulsion* **PETROLEUM SCIENCE AND TECHNOLOGY** Vol. 31 Issue: 10 Pages: 1099-1108, 2013.

ZHANG, Z. *et al*. *Characterization and demulsification of poly(ethylene oxide)-block-poly(propylene oxide)-block-poly(ethylene oxide) copolymers*. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, p. 464-470, 2004.

8 – ANEXO

8.1 - Fotos das seis bases de desemulsificante recebidas e provenientes da Clariant.



8.2 - Fotos das amostras de petróleo emulsionadas naturalmente recebidas da empresa Clariant.

8.3 - Espectros de absorção de Infravermelho das seis bases desemulsificantes comerciais sendo analisado por um filme em cristal de Seleneto de Zinco

Figura 8.3.1 – Espectro da base polimérica B1

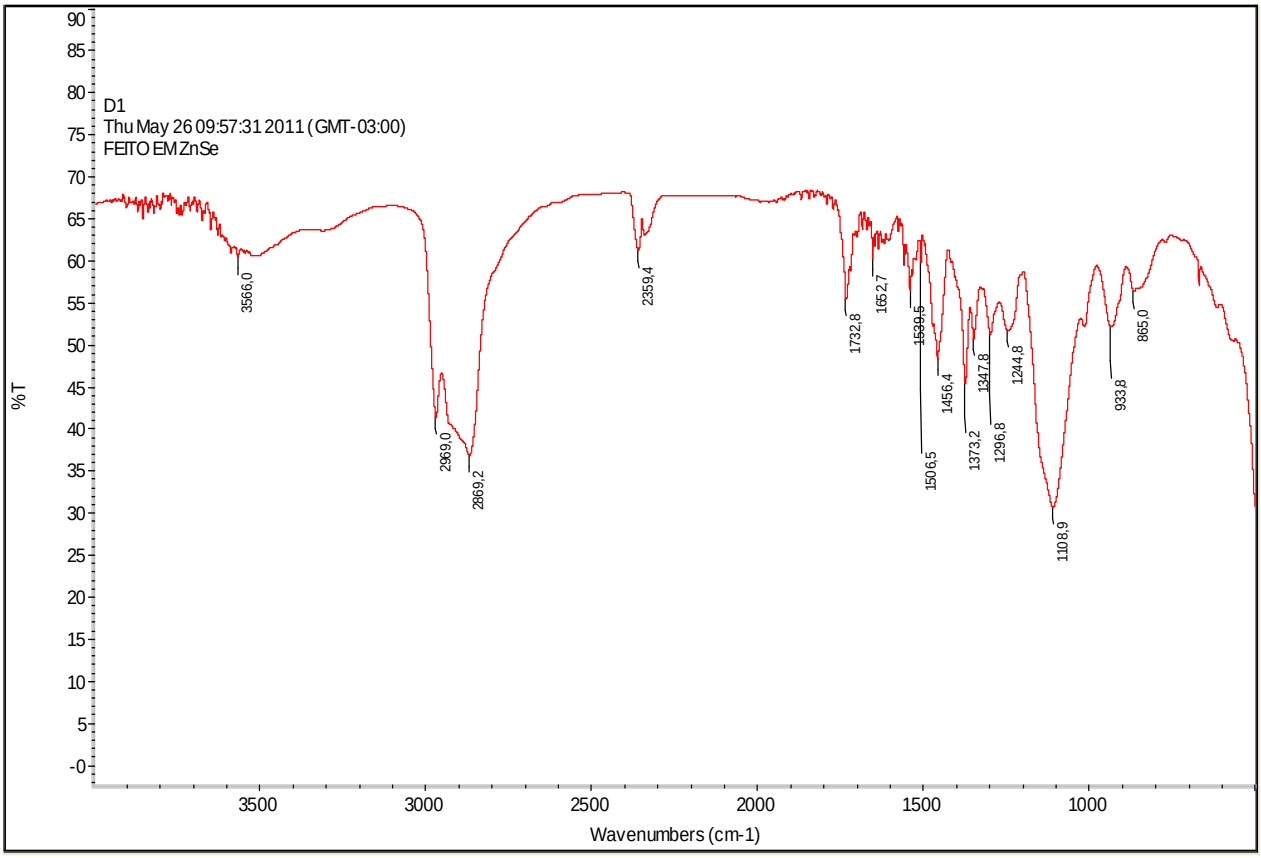


Figura 8.3.2 – Espectro da base polimérica B2

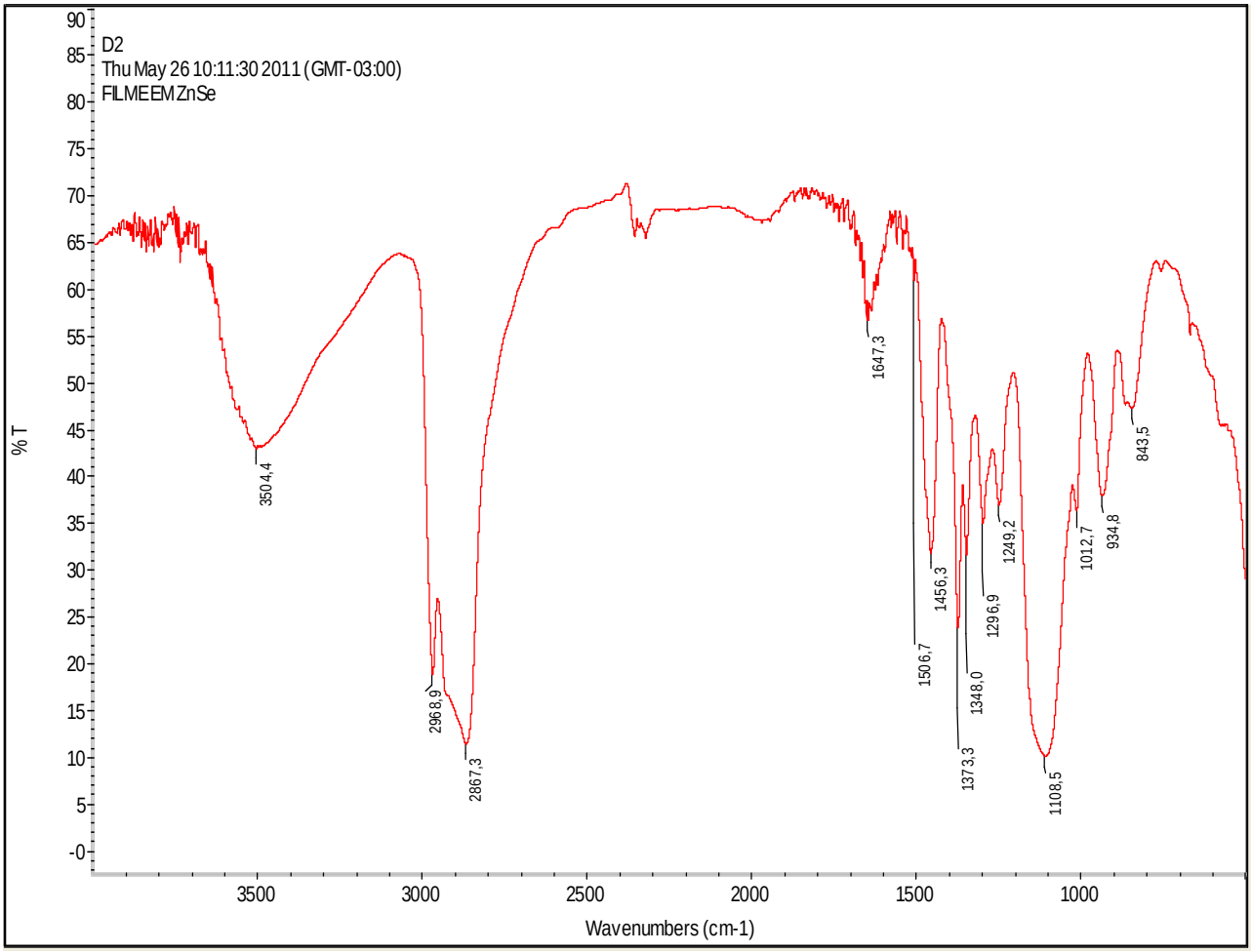


Figura 8.3.3 – Espectro da base polimérica B3

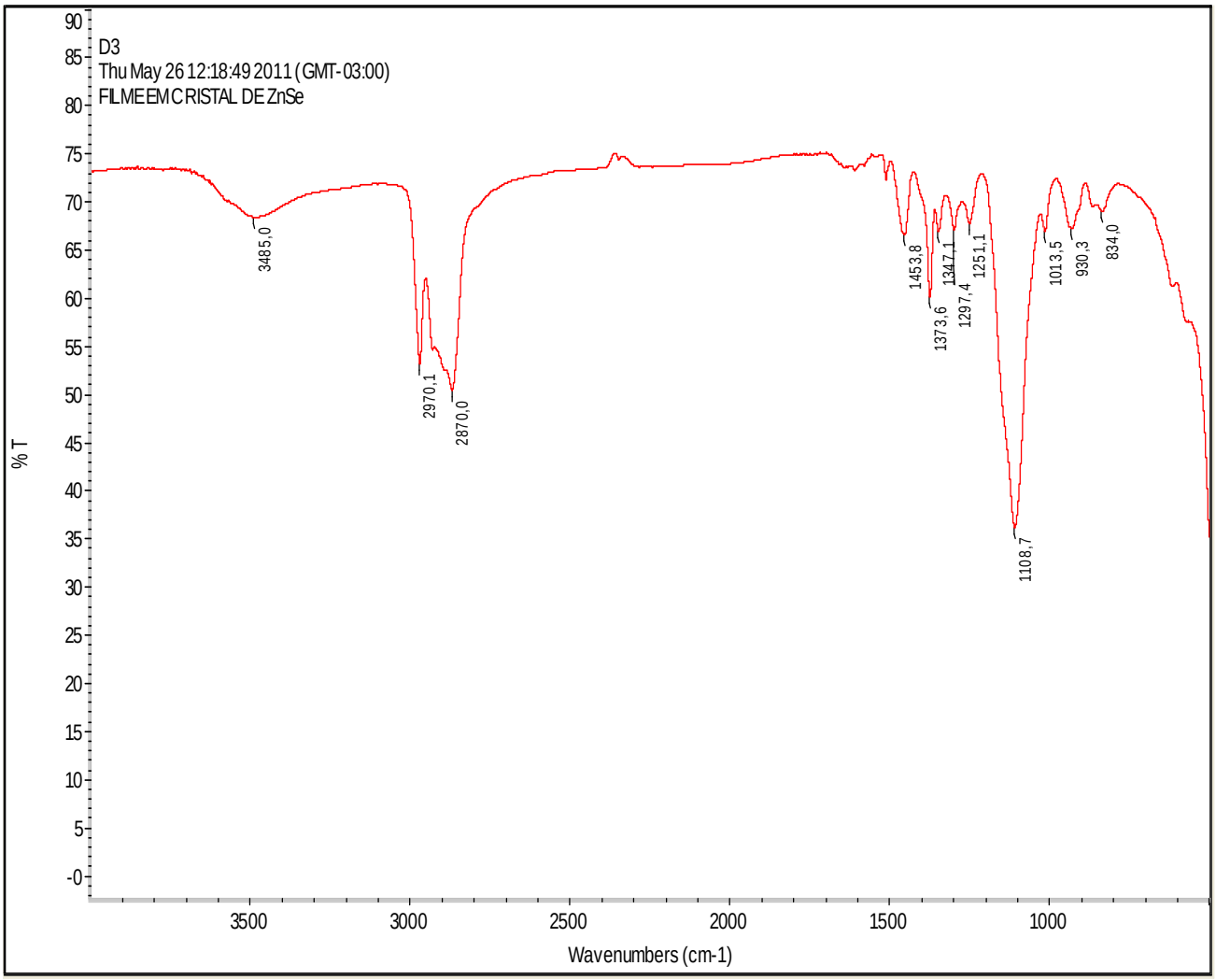


Figura 8.3.4 – Espectro da base polimérica B 4

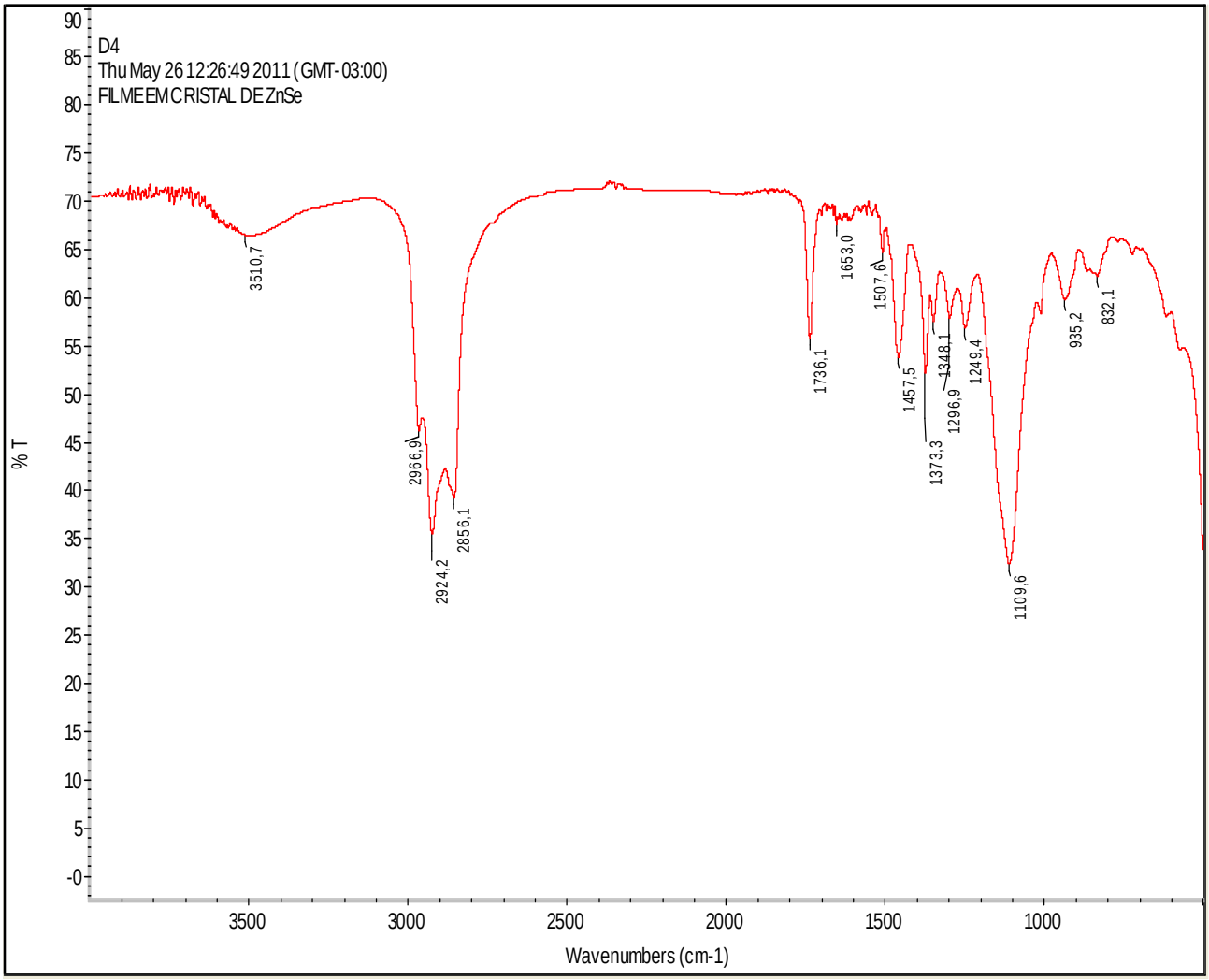


Figura 8.3.5 – Espectro da base polimérica B5

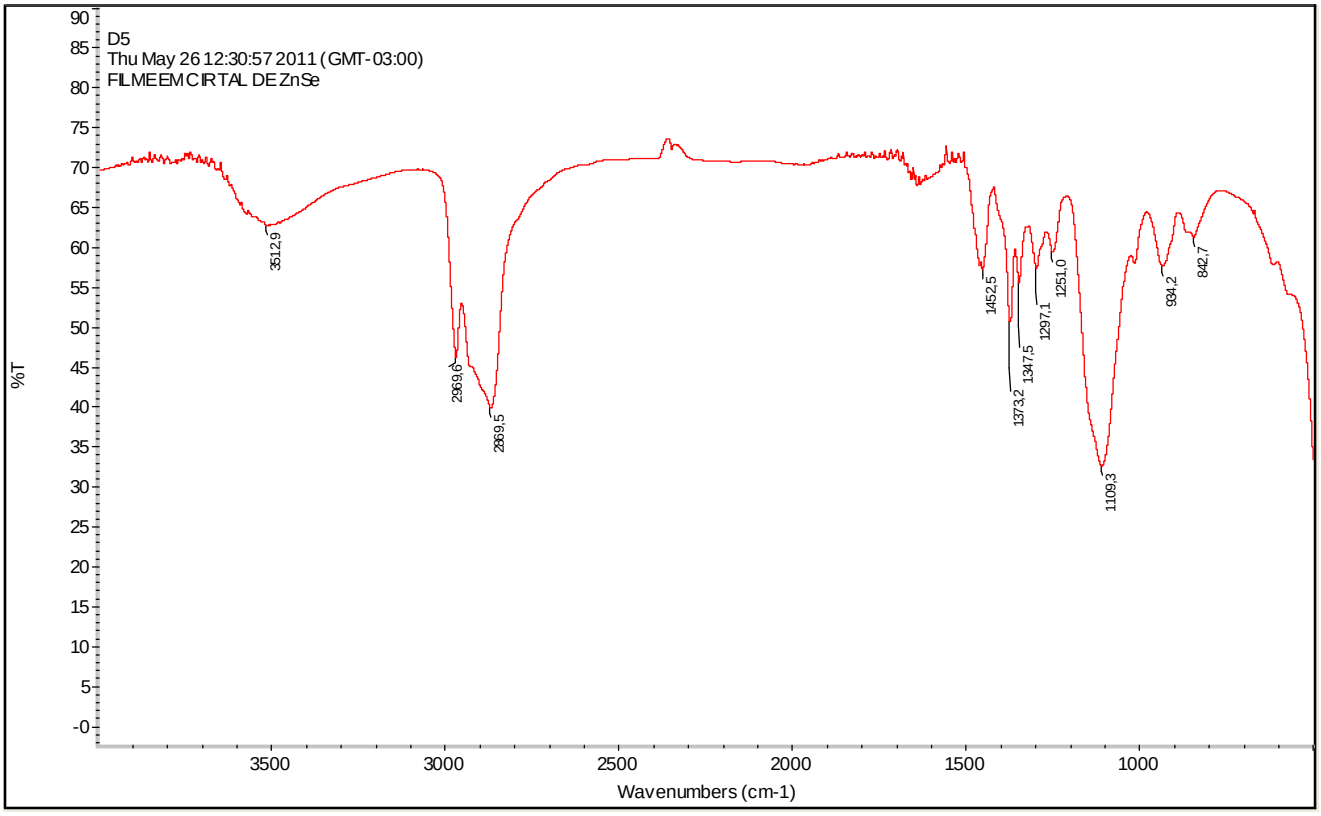
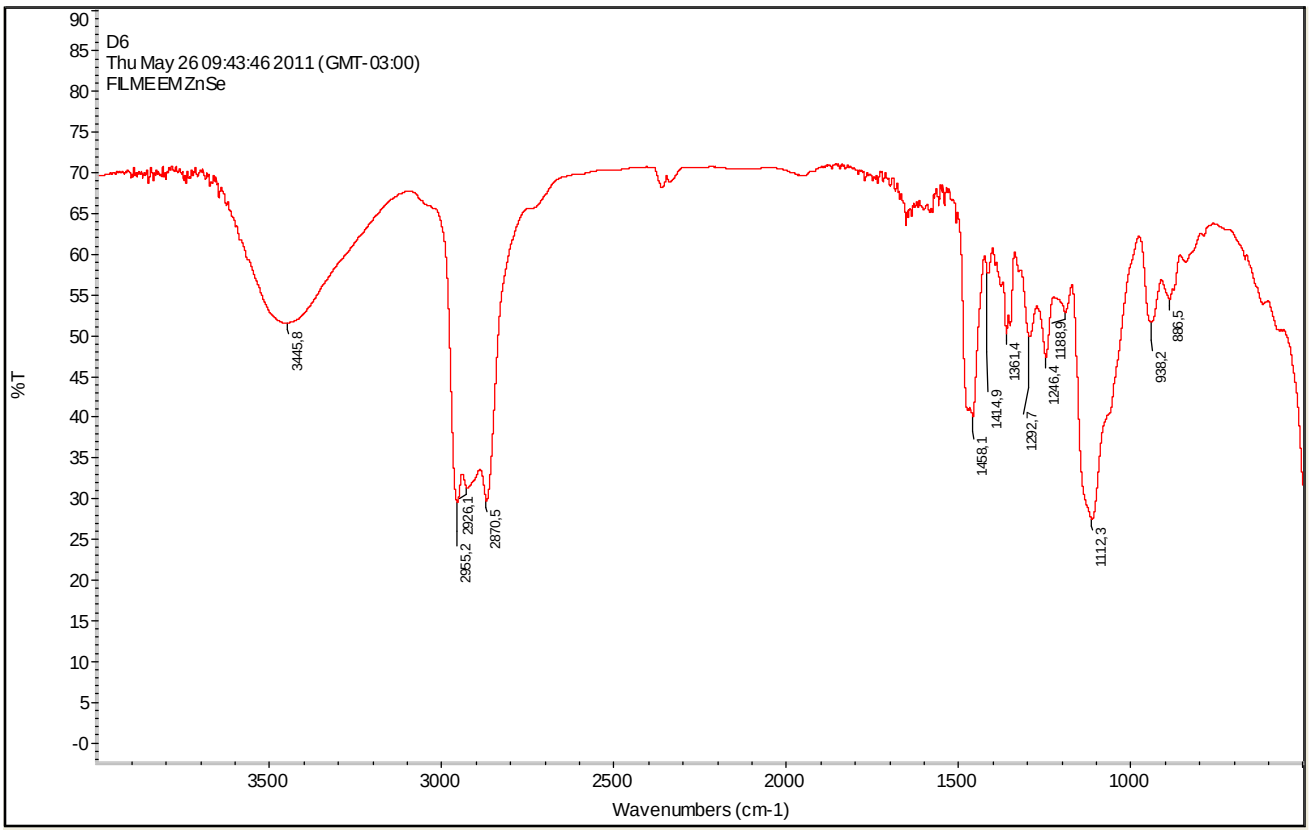



Figura 8.3.6 – Espectro da base polimérica B6