

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓSGRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA, SALINIDADE E QUEDA DE PRESSÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GOTAS DE EMULSÃO DE PETRÓLEO APÓS DESPRESSURIZAÇÃO EM UMA RESTRIÇÃO

Autor: Vinícius Airão Barros

Orientadores: Prof. Claudio Dariva, D.Sc.

Prof. Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2015

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA, SALINIDADE E QUEDA DE PRESSÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GOTAS DE EMULSÃO DE PETRÓLEO APÓS DESPRESSURIZAÇÃO EM UMA RESTRIÇÃO

Vinícius Airão Barros

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

Aprovada por:

Claudio Dariva, D.Sc.

Gustavo Rodrigues Borges, D.Sc.

Elton Franceschi, D.Sc.

Wilson Linhares dos Santos, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL

MARÇO DE 2015

FICHA CATALOGRÁFICA

B277a Barros, Vinicius Airão
Avaliação da influência do teor de água, salinidade e queda de pressão sobre a distribuição de tamanhos de gotas de emulsão de petróleo após despressurização em uma restrição / Vinicius Airão Barros ; orientação [de] Prof. Dr. Cláudio Dariva , Prof. Dr. Gustavo Rodrigues Borges – Aracaju: UNIT, 2015.

75 p. il.:

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos)

1. Petróleo. 2. Emulsão. 3. Quebra de emulsões. 4. Microscopia ótica.
I. Dariva, Cláudio. (orient.). II. Borges, Gustavo Rodrigues. (orient.). III. Universidade Tiradentes. IV. Título.

CDU: 665.61:54

A minha esposa
A minha filha

Agradecimentos

Agradeço à minha esposa Rubimara e à minha filha Gabriela pelo apoio e paciência durante essa jornada, onde tiveram de abrir mão de muitas coisas para que o objetivo fosse alcançado.

Agradeço aos meus orientadores Claudio Dariva e Gustavo Rodrigues Borges pelas sugestões, discussões e orientação acerca dos temas estudados e analisados nesta pesquisa.

Agradeço aos amigos e colegas do NUESC, em especial Robson Moura.

Finalmente, agradeço à Petrobras por me ter concedido a oportunidade de realizar esses estudos que possibilitaram meu crescimento pessoal e profissional, ao Instituto e Tecnologia e Pesquisa (ITP) e ao Núcleo de Estudos em sistemas Coloidais (NUESC).

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

AVALIAÇÃO DA INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÁGUA, SALINIDADE E QUEDA DE PRESSÃO SOBRE A DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHOS DE GOTAS DE EMULSÃO DE PETRÓLEO APÓS DESPRESSURIZAÇÃO EM UMA RESTRIÇÃO

Vinícius Airão Barros

O objetivo desse trabalho é avaliar a influência do teor de água, salinidade e queda de pressão sobre a distribuição de tamanho de gotas (DTG) de uma emulsão de petróleo após sua passagem por uma restrição. Para tal, distintas emulsões de um petróleo nacional foram sintetizadas e analisadas as suas propriedades por microscopia ótica. Testes foram realizados para determinar as características necessárias para que a emulsão de petróleo fosse avaliada no microscópio ótico. Modelos de distribuição de probabilidades foram ajustados aos dados experimentais visando analisar a evolução da DTG da emulsão. Uma unidade experimental de bancada foi construída para avaliar a influência do teor de água, salinidade e queda de pressão sobre as características da emulsão de petróleo. As emulsões em todas as condições experimentais sofreram alteração devido à passagem da emulsão pela válvula, a partir da análise dos parâmetros dos modelos. Os maiores impactos na DTG ocorreram em emulsões com maior teor de água e submetidas às maiores despressurizações.

Palavras-chave: Petróleo, emulsão, quebra de emulsões, microscopia ótica

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

ASSESSING THE INFLUENCE OF WATER CUT, BRINE SALINITY AND PRESSURE DROP OVER THE DROPLET SIZE DISTRIBUTION OF A PETROLEUM EMULSION AFTER DESPRESSURIZATION IN A RESTRICTION

Vinícius Airão Barros

The aim of this study is to evaluate the influence of water content, salinity and pressure drop on the drop size distribution (DSD) of an oil emulsion after its passage through a restriction. Therefore, different emulsions of a national oil were produced and analyzed by light microscopy. Tests were conducted to determine the necessary characteristics of oil emulsion to be evaluated using light microscope. Probability distribution models were fitted to experimental data in order to analyze the emulsion's DSD evolution. An experimental unit bench was constructed to evaluate the influence of water content, salinity and pressure drop over the oil emulsion characteristics. The emulsion's DSD in all the experimental conditions were influenced by its passage through a valve, analyzing the model parameters. The largest impacts on DTG occurred in emulsions with higher water content and subjected to higher depressurizations.

Keywords: Crude oil, emulsion, emulsion breaking, optical microscopy

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL | 16 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 16 |
| 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 17 |
| 2.1 EMULSÕES DE PETRÓLEO | 17 |
| 2.2 ESTABILIDADE DE EMULSÕES DE PETRÓLEO | 19 |
| 2.3 MECANISMOS DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES | 20 |
| 2.3.1 <i>Repulsão Eletrostática</i> | 21 |
| 2.3.2 <i>Estabilização Estérica</i> | 21 |
| 2.3.3 <i>Efeito Gibbs-Marangoni</i> | 22 |
| 2.3.4 <i>Estabilização do filme interfacial</i> | 23 |
| 2.4 QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO | 23 |
| 2.4.1 <i>Floculação</i> | 24 |
| 2.4.2 <i>Sedimentação ou cremação</i> | 25 |
| 2.4.3 <i>Coalescência</i> | 26 |
| 2.4.4 <i>Maturação de Ostwald</i> | 27 |
| 2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A ESTABILIDADE DE EMULSÕES | 27 |
| 2.5.1 <i>Componentes de alta massa molar</i> | 27 |
| 2.5.2 <i>Partículas sólidas</i> | 29 |
| 2.5.3 <i>Distribuição do tamanho de gotas (DTG)</i> | 30 |
| 2.5.4 <i>Temperatura</i> | 31 |
| 2.5.5 <i>Acidez (pH)</i> | 31 |
| 2.5.6 <i>Envelhecimento da emulsão</i> | 32 |
| 2.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE A AMOSTRAGEM DE PETRÓLEO | 32 |
| 2.7 MEDIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS POR ANÁLISE DE IMAGEM | 33 |
| 2.7.1 <i>Microscopia ótica</i> | 34 |
| 2.7.2 <i>Representação dos resultados e tratamento dos dados</i> | 36 |
| 2.7.3 <i>Ajuste de modelos a dados experimentais</i> | 40 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS..... | 43 |
| 3.1 MATERIAIS | 43 |
| 3.2 MÉTODOS | 44 |
| 3.2.1 <i>Síntese de emulsões</i> | 44 |
| 3.2.2 <i>Medição da distribuição de tamanho de gotas de emulsões</i> | 44 |
| Difração de laser | 45 |
| Microscopia ótica..... | 46 |
| 3.2.3 <i>Avaliação da estabilidade das emulsões</i> | 48 |
| 3.2.4 <i>Avaliação da transparência e da sobreposição de gotas</i> | 48 |
| 3.2.5 <i>Circuito de testes de queda de pressão</i> | 49 |
| 3.2.6 <i>Matriz experimental</i> | 50 |
| 3.2.7 <i>Aquisição e tratamento dos dados experimentais</i> | 51 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO | 53 |
| 4.1 PREPARO DAS AMOSTRAS PARA UTILIZAÇÃO DO MICROSCÓPIO ÓTICO..... | 53 |
| 4.2 SÍNTESE E TESTE DE ESTABILIDADE DE EMULSÕES..... | 55 |
| 4.3 TRATAMENTO DOS DADOS EXPERIMENTAIS E AJUSTE DO MODELO LOG-NORMAL | 57 |
| 4.4 INFLUÊNCIA TEOR DE ÁGUA, SALINIDADE E QUEDA DE PRESSÃO SOBRE A DTG DE UMA EMULSÃO | 61 |
| 5 CONCLUSÃO..... | 64 |
| 6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 67 |
| ANEXO A..... | 73 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| <i>FIGURA 1: CONSUMO MUNDIAL DE ENERGIA POR TIPO DE COMBUSTÍVEL, 1990-2040 (ADAPTADO DE EIA, 2013)</i> | 14 |
| <i>FIGURA 2 - MANIFOLD SUBMARINO (DELP, 2015)</i> | 18 |
| <i>FIGURA 3: TIPOS DE EMULSÕES (SPIECKER, 2001)</i> | 19 |
| <i>FIGURA 4: ASFALTENOS E RESINAS NA INTERFACE (ADAPTADO DE SPIECKER, 2001)</i> | 19 |
| <i>FIGURA 5: PREVENÇÃO DO COALESCIMENTO DAS GOTAS DEVIDO À ESTABILIZAÇÃO ESTÉRICA DA INTERFACE(ADAPTADO DE SPIECKER, 2001)</i> | 22 |
| <i>FIGURA 6: EFEITO GIBBS-MARANGONI (ADAPTADO DE TADROS, 2009)</i> | 23 |
| <i>FIGURA 7: REPRESENTAÇÃO DE PROCESSOS DE QUEBRA DE EMULSÃO (ADAPTADO DE TADROS, 2009)</i> | 24 |
| <i>FIGURA 8: CREMEÇÃO – AS GOTAS MAIORES SE MOVIMENTAM MAIS RAPIDAMENTE PARA O TOPO (ADAPTADO DE TADROS, 2009)</i> | 25 |
| <i>FIGURA 9: FRAGILIZAÇÃO DO FILME INTERFACIAL (ADAPTADO DE RAMALHO, 2009)</i> | 26 |
| <i>FIGURA 10: COMPONENTES DE ALTA MASSA MOLAR (ADAPTADO DE SULLIVAN E KILLPATRICK, 2002)</i> | 28 |
| <i>FIGURA 11: PARTÍCULAS SÓLIDAS COM SURFACTANTES ADSORVIDOS (ADAPTADO DE SULLIVAN E KILLPATRICK, 2002)</i> | 29 |
| <i>FIGURA 12: ÂNGULO DE CONTATO (ADAPTADO DE SJÖBLOM ET AL, 2013)</i> | 30 |
| <i>FIGURA 13: DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS (ADAPTADO DE KOKAL, 2005)</i> | 31 |
| <i>FIGURA 14 - DESVIO PADRÃO DA QUANTIDADE DE PIXELS EM RELAÇÃO AO DIÂMETRO NOMINAL, EXPRESSO EM PORCENTAGEM, PARA AS FAIXAS DE DIÂMETRO DE INTERESSE.</i> | 36 |
| <i>FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO GRÁFICA DOS RESULTADOS</i> | 37 |
| <i>FIGURA 16 – AJUSTE DE UMA DISTRIBUIÇÃO LOG-NORMAL A DADOS EXPERIMENTAIS</i> | 41 |
| <i>FIGURA 17: ULTRA- TURRAX</i> | 44 |
| <i>FIGURA 18: MEDIDOR DE TAMANHO DE PARTÍCULA POR DIFRAÇÃO A LASER</i> | 45 |
| <i>FIGURA 19: MICROSCÓPIO (ZEISS, 2015)</i> | 47 |
| <i>FIGURA 20 - DESVIO PADRÃO DA QUANTIDADE DE PIXELS EM RELAÇÃO AO DIÂMETRO NOMINAL, EXPRESSO EM PORCENTAGEM, PARA A FAIXA DE DIÂMETROS MEDIDOS PELO MICROSCÓPIO ÓTICO UTILIZADO NESTE TRABALHO (LINHA PONTILHADA)</i> | 47 |
| <i>FIGURA 21 – ESQUEMA DO CIRCUITO DE QUEBRA DE GOTAS</i> | 49 |
| <i>FIGURA 22 – FOTO DO CILINDRO, ÊMBOLO E TAMPA</i> | 49 |
| <i>FIGURA 23 – FOTO DO APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO</i> | 50 |

FIGURA 24 - DILUIÇÃO NA EMULSÃO NAS RAZÕES DE 1:4, 1:5 E 1:6 DE EMULSÃO PARA DILUENTE 54

FIGURA 25 – TRANSFORMAÇÃO DE FREQUÊNCIA NUMÉRICA DOS DIÂMETROS DE GOTAS PARA FREQUÊNCIA VOLUMÉTRICA DOS DIÂMETROS DE GOTAS (32 CLASSES)..... 57

FIGURA 26 - AJUSTE DE CURVA LOG-NORMAL AOS DADOS DE UMA CONDIÇÃO EXPERIMENTAL, TABULADO EM 16, 24 E 32 CLASSES..... 58

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|-----------|
| <i>TABELA 1 - CARACTERÍSTICAS DO PETRÓLEO M1</i> | <i>43</i> |
| <i>TABELA 2 – MATRIZ EXPERIMENTAL</i> | <i>51</i> |
| <i>TABELA 3 – INTENSIDADE DE LUZ TRANSMITIDA COM A DILUIÇÃO DA EMULSÃO COM ÓLEO TRANSPARENTE</i> | <i>53</i> |
| <i>TABELA 4 - TESTE DO NÚMERO MÍNIMO DE GOTAS</i> | <i>55</i> |
| <i>TABELA 5 - EVOLUÇÃO DOS DIÂMETROS MÉDIOS COM O TEMPO PARA EMULSÃO.....</i> | <i>56</i> |
| <i>TABELA 6 - EVOLUÇÃO DOS DIÂMETROS MÉDIOS COM O TEMPO PARA EMULSÃO DILUÍDA COM ÓLEO TRANSPARENTE NA PROPORÇÃO 1:4.....</i> | <i>56</i> |
| <i>TABELA 7 - PARÂMETROS DA DISTRIBUIÇÃO AJUSTADA.....</i> | <i>59</i> |
| <i>TABELA 8 – DV0,5[MM] CALCULADO DURANTE AS DIVERSAS ETAPAS DE CÁLCULO</i> | <i>59</i> |
| <i>TABELA 9 – D3,2[MM] CALCULADO DURANTE AS DIVERSAS ETAPAS DE CÁLCULO.....</i> | <i>60</i> |
| <i>TABELA 10 – D4,3[MM] CALCULADO DURANTE AS DIVERSAS ETAPAS DE CÁLCULO.....</i> | <i>60</i> |
| <i>TABELA 11 – ERRO MÉDIO DOS DIÂMETROS MÉDIOS DV0,5, D3,2 E D4,3 OBTIDOS A PARTIR DOS MODELOS AJUSTADOS ÀS CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS EM RELAÇÃO AOS DADOS BRUTOS</i> | <i>61</i> |
| <i>TABELA 12 – RESULTADOS DA MATRIZ EXPERIMENTAL – CALCULADOS A PARTIR DOS DADOS DO MODELO AJUSTADO.....</i> | <i>62</i> |
| <i>TABELA 13 – ANÁLISE DE VARIÂNCIA.....</i> | <i>63</i> |

LISTA DE SÍMBOLOS

- d_g – diâmetro da gota
- α – aceleração da gota
- ρ_d – densidade da fase dispersa
- ρ_c – densidade da fase contínua
- η – viscosidade da fase contínua
- ν – limite de Rayleigh
- λ – comprimento de onda (em μm)
- θ – metade do ângulo da objetiva (em graus)
- μ – índice de refração da fase contínua
- σ – desvio padrão do número de pixels
- d_c – diâmetro do círculo
- n_c – número de pixels
- r – tipo de distribuição de frequência (numérica, de área ou volumétrica)
- q_r – distribuição de frequência
- q_r^* – estimativa do modelo para distribuição de frequência
- \bar{q}_r – distribuição de frequência normalizada
- $\bar{q}_{r,i}$ – frequência normalizada da classe i
- Q_r – distribuição de frequência acumulada
- $Q_{r,i}$ – frequência acumulada da classe i
- Q^* – estimativa do modelo para frequência acumulada
- Δx_i – largura da classe i
- M_p – momento da amostra
- m_p – momento da amostra em torno da média
- N – número total de partículas envolvidas na medição
- D_i – ponto central da classe i
- n_i – número de partículas presentes na classe i
- δ – número de classes
- p – ordem do momento do diâmetro
- q – ordem do momento do diâmetro
- \bar{D} – média aritmética do diâmetro de uma distribuição de partículas
- $\bar{D}_{p,q}$ – diâmetro médio de partícula de uma distribuição de partículas
- s_0 – variância dos diâmetros de uma distribuição de partículas

β – número de graus de liberdade

s – desvio padrão do modelo log-normal

$Dv_{0,5}$ – média aritmética da distribuição de frequência volumétrica dos diâmetros

$D_{3,2}$ – diâmetro médio ponderado pela área das partículas

$D_{4,3}$ – diâmetro médio ponderado pelo volume das partículas

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis líquidos formam o principal grupo na matriz energética mundial. Na Figura 1, observa-se a predominância dos líquidos sobre outras fontes de energia, tais como o carvão, o gás natural e energias renováveis, tendo o petróleo a maior parcela de contribuição, abrangendo 98% dessa categoria. No Brasil, a maior parte da energia consumida provém dos combustíveis líquidos (47% do consumo) sendo o petróleo, da mesma forma, o seu maior componente. Porém o que diferencia o Brasil de outros países é sua matriz hidroelétrica, responsável pela geração de 35% da energia consumida no país. O Brasil também é o maior produtor de combustíveis líquidos da América do Sul, sendo o responsável pelas maiores descobertas mundiais de novas reservas de petróleo, localizadas na camada pré-sal (EIA, 2013). Como pode ser observado, a produção de petróleo é uma atividade crucial para o suprimento mundial de energia, possuindo grandes desafios nas etapas de exploração, produção, refino e distribuição.

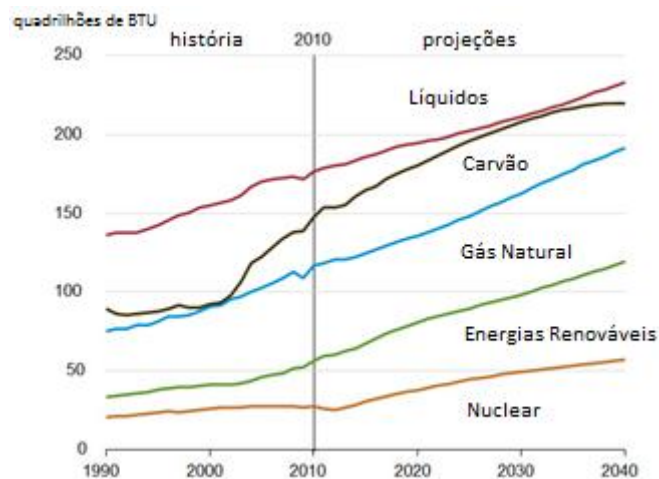


Figura 1: Consumo mundial de energia por tipo de combustível, 1990-2040 (adaptado de EIA, 2013)

O petróleo é constituído por uma mistura de compostos químicos orgânicos, podendo conter milhares deles. Separá-los em compostos puros ou misturas conhecidas é praticamente impossível (THOMAS, 2001; SJÖBLOM *et al.*, 2003). Uma das classificações do petróleo é em relação à sua densidade, com o chamado grau API (*American Petroleum Institute*). Essa classificação expressa uma relação entre o peso específico do óleo e o peso específico da

água, estabelecendo relação inversa entre densidade e grau API. O petróleo também pode ser classificado em três tipos (THOMAS, 2001; ABDEL-AAL *et al.*, 2003):

- . Parafínico: óleo com baixas percentagens relativas de compostos aromáticos e naftênicos;
- . Naftênicos: óleo com maiores percentagens de cicloparafinas e asfaltenos que óleo parafínicos;
- . Asfáltico: óleos com elevados teores de compostos aromáticos e asfaltenos;

Durante a vida produtiva de um reservatório, o petróleo é produzido juntamente com crescentes teores de água, o que causa problemas variados em toda a cadeia de produção, entre eles o aumento os custos de bombeamento e escoamento, incrustação inorgânica nos equipamentos, corrosão, entre outros. Dessa forma, é crescente a demanda por melhores eficiências de separação e tratamento da água emulsionada, podendo tornar-se um agente limitante para as plantas de produção, além de aumentar os seus custos e ser uma importante questão ambiental devido ao seu descarte. A água pode ser produzida na forma de “água livre” (fração que se separa facilmente da mistura com o óleo) ou na forma de emulsão (KOKAL, 2005).

Pouco se conhece sobre a separação de fases de emulsões no momento da quebra da emulsão. As informações sobre a evolução da emulsão são obtidas essencialmente por medições *off line* da distribuição do tamanho de gotas (DTG) e do teor de água amostrados de vasos (ARAUJO *et al.*, 2008). Porém essas medições são fortemente afetadas pelos métodos de amostragem disponíveis, principalmente a medição da DTG da emulsão, devido ao intenso cisalhamento que ocorre durante a despressurização realizada na amostragem (RAMALHO, 2002). A DTG é um dos principais fatores que influenciam a eficiência dos equipamentos utilizados na quebra de emulsões, sendo um dado crítico no projeto desses equipamentos (HEMMINGSSEN *et al.*, 2006).

Para alcançar uma crescente eficiência de separação, é necessário o monitoramento da evolução da separação da mistura óleo-água ao longo da planta de produção. Há várias metodologias utilizadas para medição da DTG de emulsões de petróleo, sendo a microscopia ótica um método de medição direta do tamanho de gotas. A microscopia é a primeira técnica que deve ser utilizada para uma avaliação das emulsões antes de se decidir por uma técnica de medição indireta de algum diâmetro médio característico da DTG (Allen, 2003). A utilização

de modelos matemáticos para ajuste nos dados de DTG possibilita a obtenção de mais informações das distribuições de tamanhos do que simplesmente um diâmetro médio.

Nessa ótica, este trabalho tem o objetivo de avaliar a influência do teor de água, salinidade e queda de pressão sobre a distribuição de tamanhos de gota (DTG) de uma emulsão de petróleo após sua passagem por uma válvula.

1.1 Objetivo geral

O objetivo dessa pesquisa é avaliar a influência do teor de água, salinidade e queda de pressão sobre a distribuição de tamanho de gotas (DTG) de uma emulsão de petróleo após sua passagem por uma válvula de despressurização.

1.2 Objetivos específicos

- Adequação do aparato experimental existente para avaliar o efeito das variáveis do processo teor de água, salinidade e queda de pressão sobre a DTG das emulsões de petróleo durante amostragem em válvulas;
- Definir a forma de preparação da emulsão para utilização do microscópio ótico, bem como a sua estabilidade;
- Ajustar modelos de distribuição aos dados experimentais de DTG;
- Analisar a influência das variáveis de processo sobre a DTG das emulsões durante amostragem empregando modelos de distribuição.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados diversos aspectos sobre as emulsões de petróleo, discutindo as definições comumente aceitas, condições para sua formação e quebra, além dos mecanismos de estabilização e os fatores que influenciam esses mecanismos. Também serão discutidas a medição de tamanho de partículas por análise de imagem.

2.1 Emulsões de petróleo

Emulsão é um sistema no qual gotas líquidas ou cristais líquidos estão dispersos em outro líquido, sendo uma mistura de substâncias imiscíveis. Em uma emulsão de petróleo um dos líquidos está distribuído em forma de gotas, a fase dispersa, em outro líquido, a fase contínua (MCNAUGHT e WILKINSON, 1997; SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2013).

As emulsões podem ser encontradas em vários ramos da indústria como a de alimentos, a química, a de cosméticos e a de produtos agrícolas, entre outras (TADROS, 2009). A presença de emulsões na cadeia produtiva do petróleo poderá em alguns casos ser benéfica durante o processo de extração do reservatório sendo, por exemplo, sendo um meio natural de transporte de hidratos em baixas temperaturas e altas pressões, evitando o uso de aditivos químicos (PASO *et al.*, 2009) ou no escoamento de óleo pesados, quando há um contato da água com a parede das tubulações em emulsões de óleo-em-água, diminuindo a viscosidade no escoamento do petróleo. Porém, problemas significativos também são encontrados quando da existência das emulsões, tais como o aumento severo da viscosidade causado pela fase dispersa (o que eleva os custos de bombeamento), elevadas taxas de corrosão causadas por sais dissolvidos na fase aquosa, perdas de produção devido ao carreamento de óleo na fase aquosa, problemas ambientais causados pelos grandes volumes de salmoura a serem descartados e contaminação de catalisadores em plantas de processamento, entre outros (THOMAS, 2001; SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; PASO *et al.*, 2009; NENNINGSLAND *et al.*, 2011; KILPATRICK, 2012).

Durante a produção de petróleo dos reservatórios, geralmente é extraído água e sólidos concomitantemente. Água, ou salmoura, pode ser produzida na forma de “água livre” (fração

que se separa facilmente da mistura com o óleo) ou na forma de emulsão (KOKAL, 2005). As emulsões estão presentes em quase todas as etapas de produção: no interior de reservatórios, poços produtores, estações de produção, tubulações de transporte, tanques de armazenamento e plantas de refino. Elas se formam a partir da presença de salmoura, juntamente com petróleo produzido, combinado com a aplicação de altas taxas de cisalhamento desde o reservatório até as unidades de processamento e escoamento da produção (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; SJÖBLOM et al., 2003; HEMMINGSEN et al, 2006). As emulsões se formam em locais e equipamentos onde há uma queda de pressão acentuada, principalmente válvulas e manifolds (Figura 2), que consiste em um conjunto de válvulas e acessórios para direcionar a produção de vários poços para um duto coletor.



Figura 2 - Manifold submarino (DELP, 2015)

Dependendo de qual líquido compõe a fase dispersa e qual compõe a fase contínua, as emulsões podem ser classificadas tanto como emulsão óleo-em-água (o/a), que consiste em gotas de óleo dispersas em fase contínua água (Figura 3-A), quanto como emulsão água-em-óleo (a/o), que consiste em gotas de água dispersas na fase contínua de óleo (Figura 3-B), ou como emulsão múltipla ou complexa (Figura 3-C), que consiste em gotas pequenas, dispersas em gotas maiores, que por sua vez estão dispersas em um meio contínuo (KOKAL, 2005; NENNINGSLAND *et al.*, 2011; TADROS, 2013). As gotas de água na emulsão podem chegar a diâmetros de 100 μm , sendo grandes em comparação à definição da dimensão superior de um sistema coloidal, que é de 1 μm (SCHRAMM, 1992).

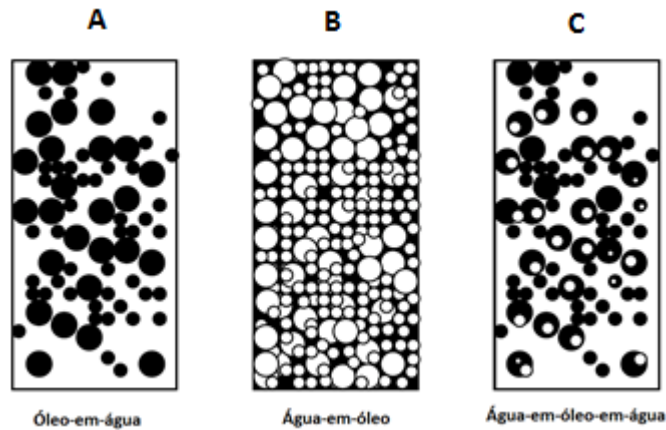


Figura 3: Tipos de emulsões (SPIECKER, 2001)

2.2 Estabilidade de emulsões de petróleo

Há uma série de mecanismos físico-químicos pelos quais as emulsões são estabilizadas, os quais ainda não são completamente entendidos (SULLIVAN E KILPATRICK, 2002). Muitos atribuem a estabilidade das emulsões à formação de um filme interfacial com propriedades viscoelásticas, criado principalmente pela interação entre moléculas que ocorrem naturalmente no petróleo e compõem o grupo das resinas e dos asfaltenos (Figura 4). Essas moléculas surfactantes formam agregados que se depositam na interface das gotas (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; ASKE, KALLEVIK e SJÖBLOM, 2002; KOKAL, 2005; SJÖBLOM, HEMMINGSEN e KALLEVIK, 2007; FINGAS e FIELDHOUSE, 2009; BORGES *et al.*, 2009). Outros surfactantes presentes no petróleo são as parafinas e os ácidos naftênicos (ocorrem naturalmente) e produtos químicos injetados durante a produção, tais como fluidos de perfuração, estimuladores de formação e inibidores de corrosão e de incrustação, entre outros (SJÖBLOM *et al.*, 2000; KOKAL, 2005). A Figura 4 representa a migração de componentes de alta massa molar para a interface óleo-água.

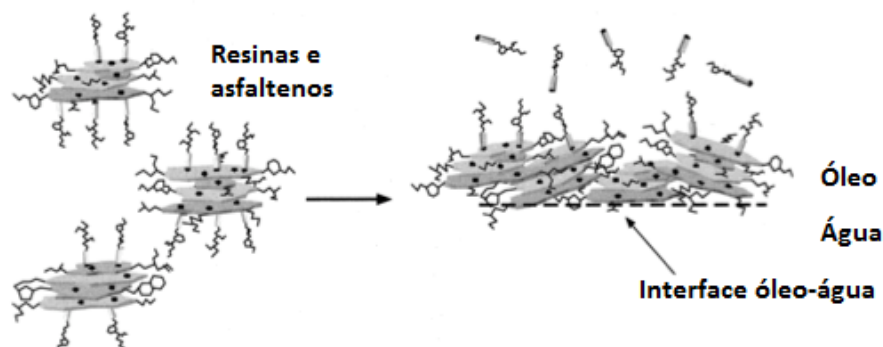


Figura 4: Asfaltenos e resinas na interface (*adaptado de SPIECKER, 2001*)

Sólidos inorgânicos, caso sejam pequenos o bastante para se depositarem na interface das gotas, também adicionam estabilidade às emulsões quando possuem sua superfície modificada por surfactantes naturais encontrados no petróleo (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2003; KRALOVA *et al.*, 2011; NENNINGSLAND *et al.*, 2011; KILPATRICK, 2012). Combinados, todos esses componentes criam um cenário complexo de mecanismos de estabilização de emulsões.

Quando se menciona estabilidade das emulsões refere-se à estabilidade cinética, pois as emulsões são termodinamicamente instáveis e tendem a se separar em suas fases constituintes de modo a diminuir a sua energia interfacial (SCHRAMM, 1992). Segundo KOKAL (2005), as emulsões são classificadas na indústria quanto ao seu grau de estabilidade cinética:

- . Emulsão fraca: separa a água em poucos minutos. Nesse caso considera-se água livre;
- . Emulsão média: se separa em dez minutos ou mais;
- . Emulsões fortes: irão se separar, muitas vezes parcialmente, em horas ou dias.

Após a formação das gotas, causado pela agitação intensa entre o óleo e a água e dispersão de uma fase sobre a fase contínua, os agentes surfactantes migram para a fronteira entre as fases formando um filme interfacial viscoelástico, o qual previne o coalescimento das gotas formadas. O requisito básico de energia para formação de emulsão é exceder o aumento da energia interfacial devido à expansão da área de interface entre a fase contínua e fase dispersada (FRIBERG e FRIBERG, 2013). O tipo de emulsão formada depende de vários fatores tais como a fração volumétrica das fases (quando a fração volumétrica de uma das fases for muito menor do que a fração volumétrica da outra fase esta tende a ser a fase dispersa), o tipo e a quantidade de surfactantes presente na mistura, a interação entre eles e seu balanço hidrofílico-lipofílico (SPIECKER, 2001; KOKAL, 2005; TADROS, 2009).

2.3 Mecanismos de estabilização de emulsões

Após as gotas estarem completamente dispersas na fase contínua, surfactantes migram para a interface óleo-água e podem inibir a ruptura das gotas por quatro mecanismos distintos: (i) repulsão eletrostática; (ii) repulsão estérica; (iii) efeito Gibbs-Marangoni e (iv) estabilização do filme interfacial (SPIECKER, 2001; SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

2.3.1 Repulsão Eletrostática

A maioria das substâncias adquire carga elétrica superficial quando colocadas em contato com a água. Para emulsões, as cargas podem se originar da ionização de substâncias presentes nas fases contínua e dispersa ou pela adsorção de íons surfactantes ou partículas carregadas na superfície das gotas (SCHRAMM, 1992; TADROS, 2009).

Forças eletrostáticas de camada dupla sempre estão presentes em gotas de emulsões carregadas em uma solução eletrolítica. Essa camada é formada por íons, presentes na fase contínua e carregados com cargas contrários aos íons surfactantes adsorvidos na superfície das gotas. Esses íons presentes na fase dispersa que se aderem à superfície das gotas formam uma filme de dupla camada (CLAESSON, BLOMBERG e POPTOSHEV, 2001; SJÖBLOM *et al*, 2013). Assim, a concentração desses íons é maior em volta das gotas do que a concentração no restante da fase contínua.

As interações eletrostáticas de dupla camada ocorrem quando duas gotas carregadas estão tão próximas que os efeitos repulsivos tornam-se relevantes. Porém essas forças eletrostáticas não possuem um papel significativo nas emulsões água-em-óleo devido à baixa constante dielétrica do meio contínuo (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

2.3.2 Estabilização Estérica

A presença de surfactantes na superfície das gotas de emulsões de petróleo (tais como os asfaltenos, resinas, ácidos orgânicos, sólidos inorgânicos e cristais de parafina) produz filmes interfaciais mecanicamente estáveis, com propriedades viscoelásticas que lhes conferem resistência à compressão e à deformação, produzindo uma barreira que inibe a coalescência das gotas (ASKE, 2002; KOKAL, 2005; FORTUNY *et al.*, 2007). Para que esse mecanismo de estabilização atue é necessário que as gotas estejam completamente cobertas por surfactantes firmemente aderidos à sua superfície, formando uma camada espessa (TADROS, 2009).

Surfactantes que possuem uma região hidrofílica e outra lipofílica se orientam na interface óleo-água formando uma barreira mecânica, que impede o contato entre as gotas e a coalescência (SPIECKER, 2001). A Figura 5 ilustra a estabilização estérica de emulsões. Os surfactantes estão orientados na interface das gotas de forma que a sua porção hidrofílica permanece em contato com a água no interior da gota e a porção lipofílica fica em contato

com o meio contínuo. Por ser uma barreira viscoelástica, a interface das gotas provê uma barreira mecânica contra o coalescimento.

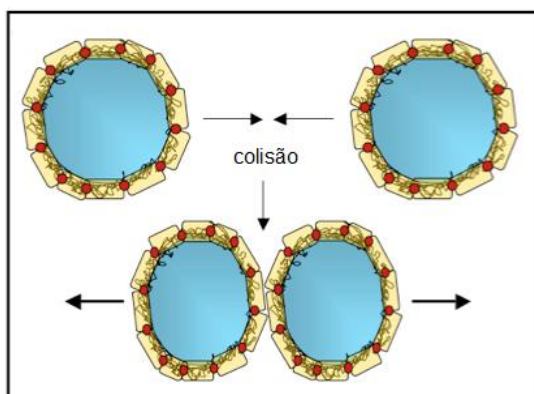


Figura 5: Prevenção do coalescimento das gotas devido à estabilização estérica da interface (*adaptado de SPIECKER, 2001*)

Estabilização estérica é comumente encontrada em sistemas poliméricos não iônicos e surge da maior afinidade do material adsorvido na interface das gotas com o solvente na fase contínua do que com o material adsorvido na interface de outra gota (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

2.3.3 *Efeito Gibbs-Marangoni*

Quando duas gotas se aproximam ocorre a deformação da interface e a formação de um fino filme intersticial, que tende a ser drenado por capilaridade. Essa drenagem provoca uma depleção de surfactantes na interface das gotas (Figura 6 - A), formando uma região de baixa concentração de moléculas adsorvidas e gerando um gradiente de tensões interfaciais e, consequentemente, um fluxo reverso para reestabelecer a concentração de surfactantes na interface (Figura 6 - B), ou seja, a interface das gotas vai se comportar elasticamente (SPIECKER, 2001; ASKE, 2002; SJÖBLOM, HEMMINGSEN e KALLEVIK, 2007; RAMALHO, 2009; TADROS, 2009). Na prática, as gotas tensionadas podem resistir à coalescência devido a presença de uma membrana elástica, que confere às gotas uma interface que se auto-regenera e não permite a coalescência (ASKE, 2002; RAMALHO, 2009).

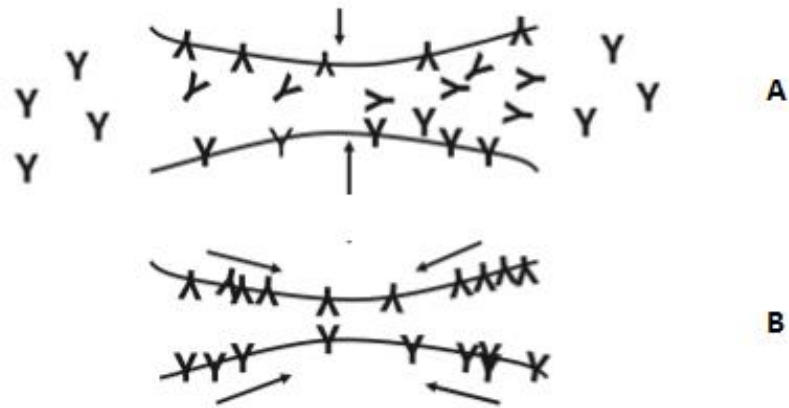


Figura 6: Efeito *Gibbs-Marangoni* (adaptado de TADROS, 2009)

2.3.4 Estabilização do filme interfacial

O filme interfacial mecanicamente rígido, viscoelástico, que envolve as gotas em uma emulsão de petróleo fornece uma barreira rígida para a coalescência das gotas (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002). A estabilização do filme interfacial é influenciada por fatores tais como a salinidade da fase aquosa, o envelhecimento da emulsão, a interação entre asfaltenos e resinas, as dimensões e a molhabilidade de sólidos finos, a viscosidade da fase dispersa, a fração da fase dispersa e o tamanho das gotas (SCHRAMM, 1992; SPIECKER, 2001; SJÖBLOM *et al.*, 2007; KILPATRICK, 2012; FILHO *et al.*, 2012b; ALVES, 2014).

Todos esses fatores influenciam na reologia da interface das gotas, sendo a resistência de ruptura (elasticidade) desse filme considerada de grande importância para estabilidade das emulsões (SCHRAMM, 1992). A estabilidade de diferentes emulsões de petróleo é altamente dependente das propriedades reológicas da interface óleo-água, sendo uma emulsão considerada relativamente estável quando o comportamento elástico predomina sobre o comportamento viscoso (TORRES *et al.*, 2009, FILHO *et al.*, 2012b). Geralmente, quanto maior a elasticidade do filme interfacial maior a estabilidade da emulsão (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2007).

2.4 Quebra de emulsões de petróleo

A quebra de emulsões envolve uma sequência de passos: floculação, sedimentação (para emulsões água em óleo) ou cremação (para emulsões óleo em água) e coalescência

(SCHRAMM, 1992; ASKE, 2002; TADROS, 2009; SJÖBLOM *et al.*, 2013). Segundo TADROS (2009) podem ocorrer vários processos relacionados à quebra das emulsões, os quais dependem da distribuição de tamanho de gota e da diferença de densidade entre as fases, da relação entre as forças atrativas e repulsivas entre as gotas, da solubilidade da fase dispersa e da estabilidade do filme interfacial.

Coalescência e floculação são processos nos quais as gotas se encontram, havendo mudanças na área superficial (coalescência) ou não (floculação). O encontro entre partículas em uma dispersão pode ocorrer devido ao movimento browniano, à agitação e à sedimentação ou à cremeação (SCHRAMM, 1992).

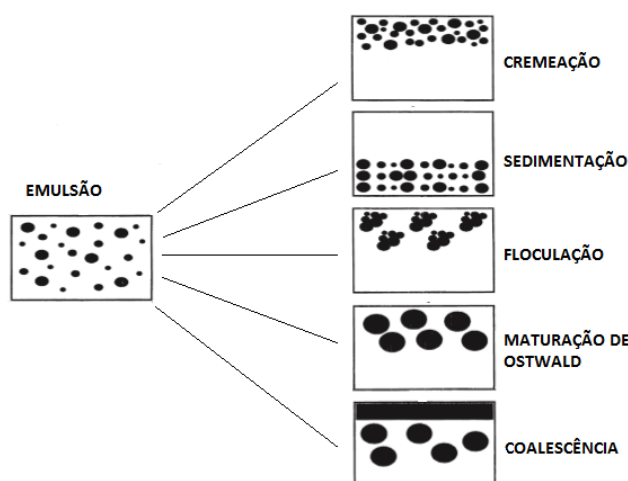


Figura 7: Representação de processos de quebra de emulsão (*adaptado de TADROS, 2009*)

2.4.1 Floculação

A floculação é resultado da atração de van der Waals, sendo inversamente proporcional à distância entre as gotas (TADROS, 2009). Durante a floculação ocorre a agregação das gotas, sem mudanças em sua distribuição de tamanhos (Figura 7), devido às forças atrativas superarem as forças repulsivas (energia de interação fraca entre as gotas) (PETSEV, 2004). No entanto as gotas mantêm-se separadas por um filme líquido delgado, permanecendo entidades distintas. A floculação pode ser fraca e reversível ou forte e irreversível, situação governada pela natureza das interações entre as gotas (PETSEV, 2002; TADROS, 2009). A floculação estimula a cremeação ou a sedimentação e geralmente é um pré-requisito para a coalescência das gotas.

2.4.2 Sedimentação ou cremação

A sedimentação ou a cremação são o resultado da ação da gravidade, ou de uma aceleração externa, quando há diferença de densidade entre a fase dispersa e o meio contínuo (PETSEV, 2002; TADROS, 2009). Quando as forças externas excedem a movimentação térmica das gotas (movimento browniano), as gotas maiores movimentam se rapidamente para o topo se sua densidade for menor que a densidade do meio ou para o fundo (Figura 8 - A), caso contrário (TADROS, 2009), enquanto as gotas menores se movimentam mais lentamente (Figura 8 - B). Apesar de ser um fenômeno distinto, a cremação ou a sedimentação promovem a coalescência devido o aumento da população local de gotas e a maior probabilidade de colisão entre elas (SCHRAMM, 1992).

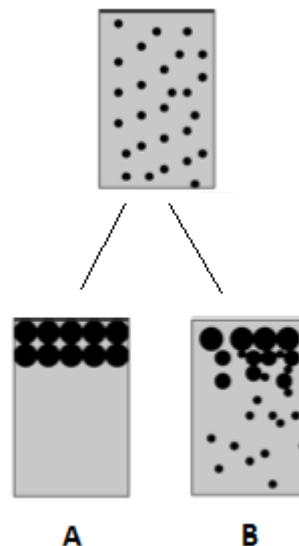


Figura 8: Cremação – as gotas maiores se movimentam mais rapidamente para o topo (*adaptado de TADROS, 2009*)

Gotas não carregadas eletricamente em uma emulsão diluída terão uma tendência de se elevar ou de sedimentar de acordo com a lei de Stokes. Este processo é resultado de forças externas, usualmente a gravidade ou força centrífuga, sendo a força de resistência a esse movimento uma força viscosa parcialmente proporcional à velocidade da gota (Equação 1):

$$V_s = \frac{d_g^2 \alpha (\rho_d - \rho_c)}{18\eta} \quad (1)$$

Onde α é a aceleração da gota, D é o diâmetro da gota, η é a viscosidade da fase contínua e ρ_d e ρ_c são as densidades da fase dispersa e da fase contínua respectivamente.

As gotas nas emulsões não são esferas rígidas, se deformando durante o escoamento, e interagem umas com as outras devido aos agentes emulsificantes, não atendendo a todas as premissas da lei de Stokes e sua aplicação pode superestimar ou subestimar a velocidade terminal das gotas (SCHRAMMM, 1992; TADROS, 2009), porém fornece informações importantes sobre seu movimento (RAMALHO, 2009). A velocidade de sedimentação é diretamente proporcional ao tamanho da gota e à diferença de densidade entre a fase dispersa e a fase contínua e inversamente proporcional à viscosidade da fase contínua. Vários modelos para descrição desse fenômeno foram propostos na literatura (SOUZA, 2014).

2.4.3 Coalescência

Coalescência consiste na fragilização e ruptura do filme interfacial que cobre as gotas da emulsão, com a junção de uma ou mais gotas para formação de uma gota maior, sendo o filme interfacial rompido tanto por forças de atração quanto por instabilidades hidrodinâmicas (PETSEV, 2002; TADROS, 2009). Esse é um processo irreversível, que modifica o número e a distribuição do tamanho de gotas, que no caso extremo ocorre a total separação das fases (KOKAL, 2005).

Para haver fragilização do filme interfacial, é necessário haver uma aproximação das gotas seguida de um fluxo de fluido e gradiente de pressão (devido ao efeito de capilaridade), ocasionando a drenagem das moléculas surfactantes (Figura 9) presentes na interface das gotas e, conseqüentemente, sua ruptura (o que equivale à coalescência) (DANOV, KRALCHEVSKY a IVANOV, 2001).

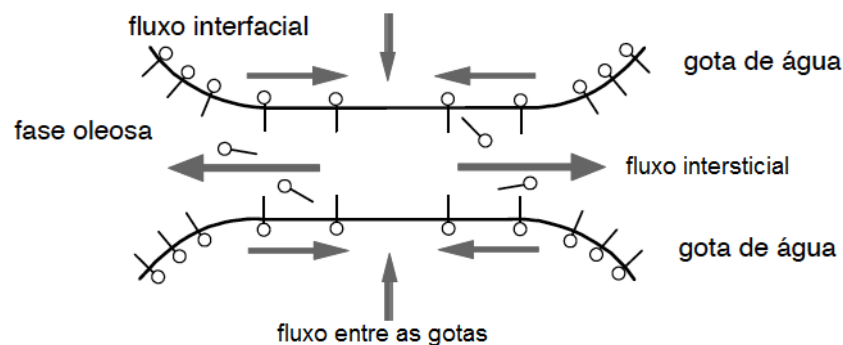


Figura 9: Fragilização do filme interfacial (*adaptado de RAMALHO, 2009*)

A fragilização é afetada pelas propriedades do sistema coloidal, sendo os principais parâmetros a densidade e a viscosidade das fases, a tensão interfacial e seu gradiente, taxa de cisalhamento e módulo dilatacional das gotas, DTG, concentração e tipo de surfactantes, e forças de interação na interface (SJÖBLOM, 2001).

2.4.4 Maturação de Ostwald

Nesse mecanismo ocorre o crescimento de gotas maiores a expensas de gotas menores, onde há o transporte do conteúdo das gotas menores para as maiores, através da fase contínua, devido ao aumento da solubilidade da fase dispersa com o aumento da curvatura das gotas (*i.e.* com a diminuição do seu tamanho) (WEISS, HERMANN e MCCLEMENTS, 1999; TADROS, 2009).

A cinética da maturação de Ostwald depende da solubilidade e difusividade das moléculas da fase dispersa através da fase contínua que separa as gotas (WEISS, HERMANN e MCCLEMENTS, 1999). Segundo MUN e MCCLEMENTS (2006) a maturação de Ostwald também é influenciada pelas propriedades interfaciais das membranas que envolvem as gotas. Líquidos considerados imiscíveis muitas vezes possuem solubilidades mútuas que não podem ser negligenciadas. Devido a esse efeito, a DTG de gotas se dirige para gotas com diâmetros maiores (TADROS, 2009). Este efeito auxilia o aumento do tamanho das gotas da emulsão, uma vez que ocorre a quebra das gotas e a transferência do volume para outra gotas adjacentes.

2.5 Fatores que influenciam a estabilidade de emulsões

Os mecanismos de estabilização das emulsões são influenciados por diversos fatores, incluindo os descritos a seguir.

2.5.1 Componentes de alta massa molar

Devido à composição química complexa do petróleo, sua caracterização por constituintes individuais não é possível. Dessa forma a análise do petróleo em grupos de hidrocarbonetos é normalmente empregada (SJÖBLOM *et al*, 2003). A análise mais utilizada

é a separação dos componentes do petróleo em quatro classes químicas principais, baseadas na solubilidade e polaridade das espécies, chamado SARA – saturados, aromático, resinas e asfaltenos (SJÖBLOM, HEMMINGSEN e KALLEVIK, 2007; PASO *et al.*, 2009; RAMALHO, 2009; MAQBOOL *et al.*, 2011).

Os asfaltenos e resinas são conhecidos por serem moléculas grandes, polares, que formam um sistema de anéis aromáticos e heteroátomos como enxofre, nitrogênio e oxigênio (quantidades variando entre 2 e 10% em massa) e traços de vanádio, níquel e ferro (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; SJÖBLOM, HEMMINGSEN e KALLEVIK, 2007; KILPATRICK, 2012). Esses componentes tendem a se auto-associar, formando agregados lipofílicos que se depositam na interface óleo-água gerando um filme viscoelástico (Figura 10) (SJÖBLOM *et al.*, 2007; KILPATRICK, 2012).

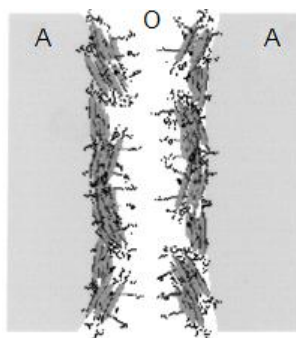


Figura 10: Componentes de Alta Massa Molar (*adaptado de SULLIVAN e KILLPATRICK, 2002*)

As resinas, apesar de possuírem atividade interfacial, produzem emulsões bem menos estáveis em sistemas modelos do que asfaltenos (SPIECKER *et al.*, 2003; FINGAS e FIELDHOUSE, 2009), porém auxiliam os asfaltenos na estabilização de emulsões agindo como solventes e provendo uma estabilidade temporária do filme interfacial durante o lento deslocamento dos agregados de asfaltenos para a superfície das gotas (SJÖBLOM *et al.*, 2003; SJÖBLOM, HEMMINGSEN e KALLEVIK, 2007).

A atividade desses agregados como surfactantes depende de sua condição de solvência, na qual permanecem solubilizados, porém próximos ao ponto de precipitação. Asfaltenos altamente dissolvidos ou grandes flocos precipitados não produzem emulsões estáveis como os nanoagregados adsorvidos na superfície (ASKE, 2002).

2.5.2 Partículas sólidas

As partículas presentes nas emulsões de petróleo possuem um papel importante na estabilização de suas emulsões (Figura 11). A presença de sólidos aumenta a estabilidade das emulsões se forem pequenos o bastante para se tornarem interfacialmente ativos (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; KOKAL, 2005). A Figura 11 apresenta sólidos com superfície modificada por moléculas surfactantes se posicionados na interface das gotas.

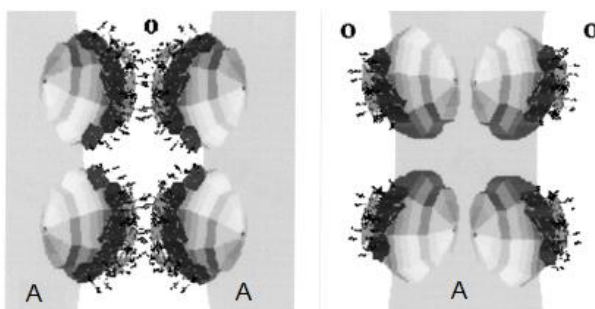


Figura 11: Partículas sólidas com surfactantes adsorvidos (*adaptado de SULLIVAN e KILLPATRICK, 2002*)

As partículas sólidas podem ter várias origens: produtos de corrosão, fragmentos de rochas provenientes dos reservatórios e produtos de incrustação. Quando expostas ao petróleo, essas partículas têm a sua molhabilidade modificada pela adsorção de componentes de alta massa molar (resinas e asfaltenos) (KRALOVA *et al.*, 2011), sendo os asfaltenos solubilizados os compostos mais efetivos na modificação da superfície desses sólidos (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002).

Há dois mecanismos importantes pelos quais os sólidos atuam como estabilizadores de emulsão: primeiro é a formação de uma barreira mecânica que inibe a coalescência; o segundo é a formação de uma camada densa tridimensional devido à interação com partículas presentes na fase contínua, aumentando a viscosidade da fase contínua e diminuindo a velocidade terminal das gotas (SJÖBLOM *et al.*, 2013).

O tipo de emulsão obtida (água-em-óleo ou óleo-em-água) depende tanto do ângulo de contato quanto do teor de água. A adsorção das partículas na interface ocorre quando as partículas são parcialmente molhadas pelas duas fases. (SULLIVAN e KILPATRICK, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2013). Para ângulos de contato menores que 90° (medidos através da fase aquosa) estabilizam-se emulsões óleo-em-água; para ângulos maiores que 90° estabiliza-se emulsões água-em-óleo; para ângulos de contato muito próximo a 90° há condições para

inversão de fase; para ângulos de contato muito maiores ou muito menores que 90° as partículas não se adsorvem na interface e ficam dispersas em ambas as fases (Figura 12).

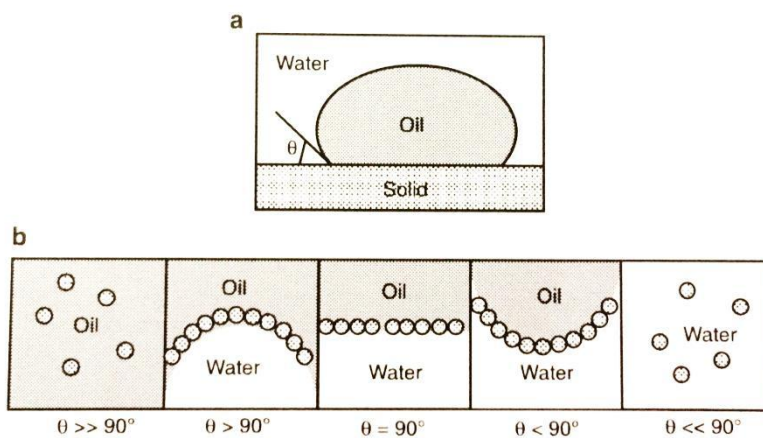


Figura 12: Ângulo de contato (adaptado de SJÖBLOM *et al.*, 2013)

2.5.3 Distribuição do tamanho de gotas (DTG)

A distribuição do tamanho de gotas é o resultado do equilíbrio entre a formação de gotas menores devido ao cisalhamento e a coalescência das gotas formadas após uma colisão (DANOV, KRALCHEVSKY e IVANOV, 2001). A DTG é um dos principais fatores que influenciam a eficiência de separação dos equipamentos utilizados na quebra de emulsões, sendo um dado crítico no projeto desses equipamentos (HEMMINGSSEN *et al.*, 2006). Em um campo de produção, emulsões possuem diâmetros que variam desde $0,1 \mu\text{m}$ até $50 \mu\text{m}$ e a medição de sua distribuição ao longo do tempo pode ser utilizado como indicador da estabilidade (SJÖBLOM *et al.*, 2003; KOKAL, 2005).

A distribuição de tamanho de gotas de uma emulsão é uma de suas principais características, pois influencia diretamente o seu processo de quebra (floculação, sedimentação ou cremação e coalescência) e sua reologia (MORADI, ALVARADO e HUZURBAZAR, 2011). Do ponto de vista da estabilidade, o tamanho das gotas está presentes em equações que descrevem importantes processos que levam à colisão de gotas: sedimentação e cremação induzidos por uma força de aceleração (Lei de Stokes) e difusão (equação de difusão de Einstein) (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

A DTG é influenciada pela tensão interfacial das gotas, cisalhamento, natureza dos agentes emulsificantes, volume da fase dispersa, presença de sólidos e propriedades macroscópicas das fases contínua e dispersa (pressão, temperatura, viscosidade entre outros)

(KOKAL, 2005). De forma geral, considera-se quanto menor o diâmetro das gotas mais estável é a emulsão. Na Figura 13 observa-se três DTGs distintas, sendo que as emulsões com maior presença de gotas pequenas são mais fortes (estáveis) que emulsões com maior presença de gotas maiores.

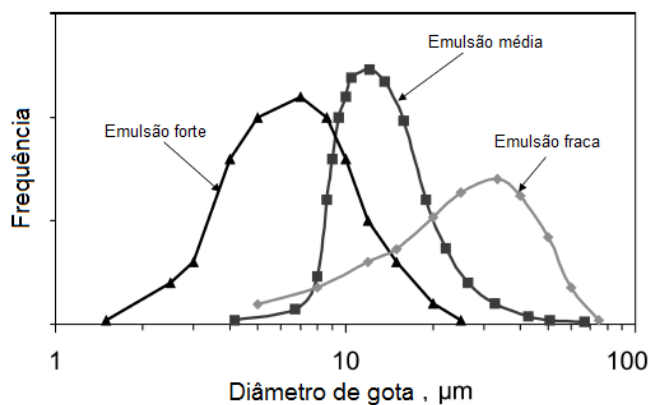


Figura 13: Distribuição de tamanho de gotas (*adaptado de KOKAL, 2005*)

2.5.4 Temperatura

As propriedades físicas do óleo, da água, do filme interfacial, a diferença de densidade entre as fases e a solubilidade dos surfactantes são afetados pela temperatura (SMITH e ARNOLD, 1992; KOKAL, 2005).

O efeito mais importante da temperatura é a mudança de viscosidade do meio contínuo (diminui com o aumento da temperatura). Essa redução na viscosidade facilita a aproximação e sedimentação de gotas da emulsão, pois a mobilidade e a energia térmica aumentam com a temperatura. O aumento da temperatura também diminui a viscosidade interfacial das gotas, o que resulta em uma drenagem mais rápida da camada de surfactantes (KOKAL, 2005).

2.5.5 Acidez (pH)

O filme estabilizante que envolve as gotas é fortemente influenciado pela ionização dos compostos que o forma, tais como ácidos e bases orgânicos, asfaltenos e resinas - qualquer tensoativo com caráter ácido ou básico que possua grupos iônicos. Valores baixos de pH geralmente formam emulsões água-em-óleo, enquanto valores altos emulsões óleo-em-água (KOKAL, 2005)

2.5.6 *Envelhecimento da emulsão*

O envelhecimento da emulsão provoca um aumento na sua estabilidade, diretamente relacionado com mudanças que ocorrem no filme interfacial (FILHO, 2010). Segundo ALVES *et al.* (2014), o filme interfacial formado entre o óleo e a água possui uma organização de agentes surfactantes presentes no petróleo, sendo este efeito mais pronunciado com o aumento da salinidade da fase aquosa.

O petróleo pode sofrer mudanças em suas características com o tempo, quando expostos à luz ou ao ar: perda de frações leves; precipitação de componentes pesados (parafinas e asfaltenos); alterações químicas (oxidação e fotólise) (RØNNINSEN, SJÖBLOM e MINGYUAN, 1995), sendo que essas mudanças podem influenciar a estabilidade das emulsões e o processo de separação (FILHO *et al.*, 2012 b).

A solubilidade dos asfaltenos na fase dispersa afeta fortemente a susceptibilidade da emulsão ao envelhecimento. Durante o envelhecimento, mais agregados de asfaltenos (inicialmente dissolvidos) migram para a superfície da gota, completando os vazios do filme interfacial (FILHO *et al.*, 2012b).

Estudos realizados por FILHO *et al.*, 2012a mostram a redução da eficiência de um desemulsificante comercial com o envelhecimento da emulsão, confirmando que o armazenamento do petróleo antes do processamento primário pode causar sérios danos ao tratamento. Assim, o processo de desestabilização de emulsões de petróleo deve ser executado o mais breve possível.

2.6 *Considerações sobre a amostragem de petróleo*

A amostragem de fluidos é muito utilizada na indústria de petróleo para proceder às análises físico-químicas das substâncias presentes nos diversos equipamentos utilizados em toda cadeia produtiva. Amostras devem ser coletadas dos mais diversos pontos tais como separadores, tubulações, tanques, poços e até mesmo diretamente do reservatório, devendo ser representativas até o momento final das análises.

Amostras de emulsões de petróleo são necessárias para verificar as especificações do óleo cru, para avaliação de desempenho dos sistemas de tratamento e para escolha de desemulsificantes e de sua concentração ótima (WILLIAMS e KOKAL, 2006).

Para análise físico-química do petróleo, não é necessário manter a integridade das gotas da emulsão, porém é importante a posição em que a coleta será realizada, seja em tanques ou em tubulações. Já para análise da DTG de uma emulsão é necessário não causar cisalhamento das gotas e a análise deve ser realizada o quanto antes, pois as emulsões podem se separar parcialmente ou até totalmente durante o envio para o laboratório. A despressurização durante a amostragem dessas emulsões causa cisalhamento das gotas, descaracterizando a DTG original (RAMALHO, 2002). Para tanto, são utilizados equipamentos para minimizar a queda de pressão da amostra durante sua amostragem (KOKAL, 2006)

2.7 Medição de tamanho de partículas por análise de imagem

Partículas podem ser definidas como entidades separadas do seu entorno por uma interface (ALDERLIESTEN, 2008). As técnicas utilizadas na medição de distribuição de tamanhos de partículas variam tanto no princípio utilizado quanto em complexidade. A medição da distribuição de tamanhos de partículas normalmente é utilizada para calcular propriedades físicas da matéria particulada tais como fluidez, cinética de reação, estabilidade de emulsões, viscosidade, textura e propriedades óticas, entre outros (JURADO *et al.*, 2007; ISO 9276-2, 2014).

Os parâmetros utilizados para caracterizar as dispersões, tais como média, mediana, maior partícula, diâmetro de Sauter, falham em prover todas as informações de uma dispersão, tornando-se necessário avaliar a distribuição de tamanho de partículas. Os métodos de medição de tamanho de partículas são divididos em dois grupos (ALDERLIESTEN, 2008): (i) métodos que medem somente algum diâmetro médio ou algum parâmetro físico da distribuição, tais como medição por difração de laser, medição por ultrassom e medição por infravermelho e (ii) métodos que medem distribuição de tamanhos, tais como microscopia ótica e microscopia eletrônica.

O tamanho das partículas pode ser obtido diretamente de uma imagem ou pode ser uma tradução de propriedade física que caracteriza essa partícula. Na prática os métodos de medição de partículas são baseados em algum princípio físico que possui uma relação bem estabelecida com o tamanho da partícula (ISO 3406-4, 1993). Em uma imagem a medida do tamanho de uma partícula depende de sua orientação espacial, sendo as metodologias mais utilizadas na medição do diâmetro de uma partícula são:

- Diâmetro de Martin (d_M) – comprimento da linha que divide a área projetada da partícula em duas, cuja direção arbitrada deve se manter fixa durante toda a análise;
- Diâmetro de Feret – distância entre duas tangentes em lados opostos da partícula e paralelas a uma direção;
- Maior dimensão – Diâmetro equivalente ao valor máximo do diâmetro de Feret de uma partícula;
- Diâmetro equivalente ao perímetro (d_C) – diâmetro de um círculo com o mesmo perímetro da partícula;
- Diâmetro equivalente à área (d_A) – diâmetro de um círculo com a mesma área projetada da partícula;

A distribuição dos diâmetros por esses métodos deve ser independente da orientação das partículas, sendo que medições no microscópio são normalmente expressadas em diâmetros equivalentes à área da partícula, no caso da análise de imagens por software, ou em diâmetro de Feret, em técnicas manuais.

A análise microscópica é a primeira técnica de medição a ser utilizada ao analisar distribuição de tamanho de partículas, inicialmente para identificar sua faixa de diâmetros e seu grau de dispersão (ALLEN, 2003). A microscopia é geralmente utilizada como um método absoluto de medição onde as partículas são avaliadas individualmente, sendo o único método de observação direta do tamanho e da forma das partículas (ISO 3406-4, 1993).

Várias técnicas de microscopia são utilizadas para medição de partículas, entre elas estão a microscopia ótica, a microscopia por varredura de elétrons (MVE) e microscopia por transmissão de elétrons (TEM), as quais necessitam de uma pequena amostra para análise. Essa característica pode ser uma vantagem se as amostras são pequenas ou de elevado custo, porém são necessários muitos cuidados para se obter representatividade adequada da população.

2.7.1 Microscopia ótica

A microscopia ótica é uma técnica que utiliza as propriedades de magnificação de lentes para visualização de partículas, sendo uma técnica baseada na reflexão, refração, espalhamento e absorção de luz visível (SÆTHER, 2001). A vídeo-microscopia é uma técnica que une a magnificação do microscópio ótico com a capacidade de aquisição de imagens de

uma câmera de vídeo. A amostra deve ser transparente à luz visível e as gotas devem possuir índice de refração distinto do meio contínuo. Há também um limite mínimo de resolução governado pelo comprimento de onda da luz visível, conhecido como limite de Rayleigh (SÆTHER, 2001, ALLEN, 2003, HEMMINGSEN, *et al.*, 2006):

$$v = \frac{0,6.\lambda}{\mu.\text{sen}\theta} \quad (2)$$

Segundo a equação 2 o limite mínimo teórico médio é 0,2 μm , porém as medições devem ser realizadas para partículas com pelo menos 10 vezes esse limite, devido ao padrão de difração nas bordas da partícula (ISO 3406-4, 1993). Partículas menores que o limite de resolução, que depende de características da luz e do equipamento utilizado, apresentam-se com bordas difusas e com dimensões maiores que as reais (ALLEN, 2003). Já o limite máximo do tamanho da partícula é dado pelo campo de visão do equipamento. Outro limite severo da microscopia ótica é a profundidade do foco, onde uma amostra com uma larga faixa de diâmetros terá poucas partículas focadas no campo de visão (ALDERLIESTEN, 2008).

É importante que as partículas presentes na imagem capturada estejam adequadamente dispersas evitando-se ao máximo a sobreposição de partículas, o que entra em conflito com o requisito de haver quantidade de partículas suficientes por imagem para se obter uma precisão adequada. A quantidade de partículas presentes em cada imagem deve ser balanceada pela precisão desejada.

Os ajustes do microscópio e sua calibração são um processo interativo, sendo influenciados pela faixa de diâmetros medidos e as propriedades óticas das amostras. A iluminação deve ser uniforme e possibilitar alto contraste da imagem e a magnificação deve levar em consideração o número mínimo de pixels para se atingir a precisão desejada (Figura 14) e ser ajustada para um foco adequado (ISO 13322-1, 2014).

O contraste da imagem possui grande importância, sendo necessário que a diferença de brilho entre a partícula e o meio circundante seja poucas vezes maior que a resolução das cores da imagem (ISO 13322-1, 2014). A precisão da medição é fortemente afetada pela quantidade de pixels de cada imagem, sendo que um grande número de pixels por partícula também limita a quantidade de partículas por captura de imagem.

Para um círculo de diâmetro d_c , expresso em pixels, cobrindo um número de pixels n_c , o desvio padrão do número de pixels que cobrem este círculo (Equação 3) pode ser aproximado por (ISO 13322-1, 2014):

$$\sigma(n_c) = 0,68 \left(\frac{d_c}{2} \right)^{0,5} \quad (3)$$

Observa-se pela Figura 14 a influência da quantidade de pixels por unidade de medida. Quanto maior a quantidade de pixels por unidade menor será a variância da medição do diâmetro das partículas, para um mesmo diâmetro (linha pontilhada na Figura 14). Para partículas pequenas, que cobrem poucos pixels, os erros crescem rapidamente (seta vermelha na Figura 14).

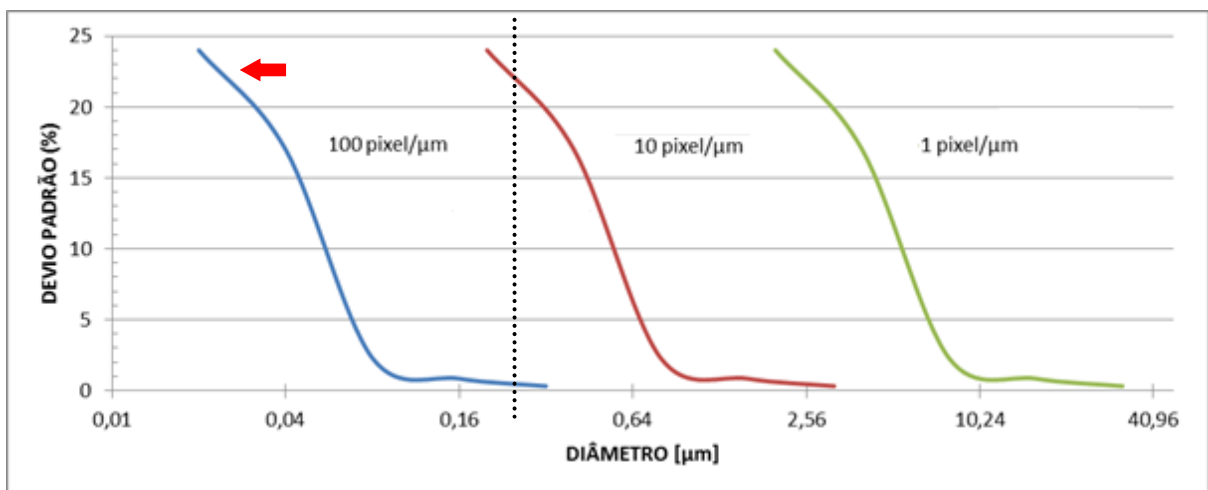


Figura 14 - Desvio padrão da quantidade de pixels em relação ao diâmetro nominal, expresso em porcentagem, para as faixas de diâmetro de interesse.

Há várias formas de se identificar os contornos de uma partícula, tais como através da diferença de contraste ou da detecção de bordas. Os procedimentos de determinação do tamanho da partícula procuram distinguir as partículas de seu entorno e distingui-las entre elas mesmas (SÆTHER, 2001).

2.7.2 Representação dos resultados e tratamento dos dados

Uma forma de visualizar a distribuição de tamanhos de gotas de uma amostra é categorizá-la em um número finito de classes e construir um histograma de frequência

normalizado ou de distribuição acumulada normalizada (Figura 15). A área de cada barra do histograma corresponde ao valor da frequência correspondente à faixa de diâmetros.

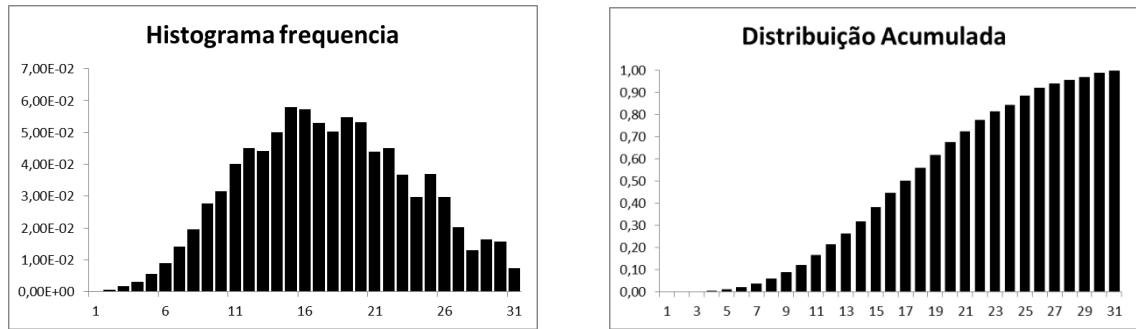


Figura 15 - Representação gráfica dos resultados

A descrição matemática das distribuições pode ser definida como (ISO 9276-1, 1998):

$$\bar{q}_{r,i} = \bar{q}_r(x_{i-1}, x_i) = \frac{\Delta Q_r(x_{i-1}, x_i)}{\Delta x_i} = \frac{\Delta Q_{r,i}}{\Delta x_i} \quad (4)$$

$$\Delta Q_{r,i} = \Delta Q_r(x_{i-1}, x_i) = \bar{q}_{r,i}(x_{i-1}, x_i) \Delta x_i \quad (5)$$

$$Q_{r,i} = \sum_{v=1}^i \Delta Q_{r,v} = \sum_{v=1}^i \bar{q}_{r,v}(x_{v-1}, x_v) \Delta x_v \quad (6)$$

$$\sum_{i=1}^n \Delta Q_{r,i} = \sum_{i=1}^n \bar{q}_r(x_{i-1}, x_i) \Delta x_i = 1 = 100\% \quad (7)$$

Para os materiais que possuem distribuição de tamanho de partículas, é importante utilizar um diâmetro médio relevante, ponderado pela quantidade ($r=0$), pelo comprimento ($r=1$), pela área ($r=2$) ou pelo volume ($r=3$) das partículas, para ser correlacionado com alguma propriedade física de interesse (ALDERLIESTEN, 2008). Esse diâmetro médio pode ser calculado diretamente de uma distribuição de frequência, que deve estar completa e possuir um número mínimo de classes para se obter uma precisão adequada dos resultados (ISO 9276-2, 2014).

Os momentos da distribuição de tamanhos são as bases utilizadas para definir os diâmetros médios e os desvios padrões das distribuições de tamanho de partícula, baseando-se em uma amostragem aleatória, contendo um limitado número de partículas de uma determinada população, envolvendo um número discreto de classes de tamanho de partículas da amostra (ISO 9276-2, 2014). O objetivo do cálculo dos diâmetros médio é prover

informações sobre uma DTG de forma adequada para se relacionar às propriedades físicas da amostra ou à qualidade do produto. O momento M_p da amostra, que deve ser distinguido do momento da população, é definido como (ALDERLIESTEN, 2008):

$$M_p = N^{-1} \sum_i n_i D_i^p \quad (8)$$

O primeiro momento, M_1 , corresponde à média aritmética \bar{D} . O momento central, em torno da média m_p , é definido como :

$$m_p = N^{-1} \sum_i n_i (D_i - \bar{D})^p \quad (9)$$

O tamanho médio de partícula $\bar{D}_{p,q}$ de uma amostra de partículas é a razão entre os momentos M_p e M_q da distribuição de densidade numérica elevado por $1/(p-q)$.

$$\bar{D}_{p,q} = \left[\frac{M_p}{M_q} \right]^{1/(p-q)}, \text{ se } p \neq q \quad (10)$$

$$\bar{D}_{p,q} = \exp \left[\frac{\sum_i n_i D_i^p \ln D_i}{\sum_i n_i D_i^p} \right], \text{ se } p=q \quad (11)$$

O tamanho médio de partícula $\bar{D}_{p,q}$ de uma amostra de partículas também pode ser estimado a partir de qualquer distribuição de frequência $q_r(D_i)$:

$$\bar{D}_{p,q} = \left[\frac{\sum_i^m q_r(D_i) D_i^{p-r}}{\sum_i^m q_r(D_i) D_i^{q-r}} \right], \text{ se } p \neq q \quad (12)$$

$$\bar{D}_{p,q} = \left[\frac{\sum_i^m q_r(D_i) D_i^{p-r} \ln(D_i)}{\sum_i^m q_r(D_i) D_i^{p-r}} \right], \text{ se } p=q \quad (13)$$

A variância de uma distribuição de frequência numérica ($r=0$) é $m_2 = N^{-1} \sum_i n_i (D_i - \bar{D})^2$.

Como m_2 subestima a variância σ^2 das partículas em uma população, o valor é corrigido multiplicando o valor $N/(N-1)$ para se obter a variância da amostra, s_0^2 , e o desvio padrão s_0 .

$$s_0^2 = \frac{N}{N-1} m_2 \quad (14)$$

Para comparação de diâmetros médios de distribuições baseadas em diferentes técnicas é necessária a conversão dos parâmetros da distribuição, como por exemplo, distribuição de frequência numérica para distribuição de frequência volumétrica. Algumas fontes de erro durante a conversão são (ISO 9276-2, 2014):

- Distribuição de frequência truncada nas extremidades;
- Distribuição de frequência medida que contém poucas partículas na classe de maiores diâmetros, levando a grandes incertezas nessas quantidades;
- Distribuição de frequência que possui picos irreais causados pela presença de heterogeneidades na amostra ou pela aplicação de modelos inadequados para transformar os valores medidos em distribuição de frequência;
- Modificação considerável no tipo de distribuição (dimensão r);
- Distribuição de frequência com poucas classes;
- Erros significativos na medição.

2.7.3 Ajuste de modelos a dados experimentais

As curvas de frequência acumulada de distribuição de partículas possuem um formato sigmoide (Figura 15), dessa forma o ajuste de modelos estatísticos a esses dados é uma tarefa difícil. Por não serem funções lineares, o quadrado dos desvios nas extremidades das curvas de frequência pode aumentar em magnitude em relação à região central da curva (o que pode ser minimizado pela consideração de pesos diferentes para cada classe de diâmetros durante a regressão), além da soma dos quadrados dos desvios não estarem relacionados a nenhuma distribuição simples, o que não possibilita qualquer teste estatístico (ISO 9276-3, 2008). Porém o desvio padrão dos resíduos entre as condições experimentais e o modelo ajustado por regressão não-linear, sem transformação de escalas, pode ser utilizado para comparação estatística de distribuições experimentais.

O objetivo da regressão não linear é encontrar o conjunto ótimo de parâmetros p para que minimize a função objetivo:

$$s^2 = \frac{1}{\delta} \sum_{i=1}^n [Q^*(x_i; p) - Q(x_i)]^2 \xrightarrow{p} \text{mínimo} \quad (15)$$

A variância dos resíduos é um parâmetro de qualidade adequado para avaliar um ajuste, desde que as medições de tamanho de partículas sejam independentes entre as classes de diâmetro (ISO 9276-3, 2008):

$$s_{res} = \sqrt{\frac{1}{\beta} \sum_{i=1}^n [Q^*(x_i; p) - Q(x_i)]^2} \quad (16)$$

Um modelo de referência pode ser utilizado como padrão de qualidade de um produto. Assim, a qualidade de um ajuste não pode ser considerada isoladamente, também deve ser levado em consideração o significado físico dos parâmetros do modelo.

Há uma grande variedade de funções matemáticas e empíricas utilizadas para ajustar aos dados de distribuição de tamanho de partículas (JURADO *et al.*, 2007; ISO 9276-2, 2008), entre elas a Distribuição Normal (Laplace-Gauss), Distribuição Log-Normal (Galton MacAlister), Distribuição Gates-Galdin-Chuhmann (bilogarítmica) e Distribuição Rosin-Rammler. A Distribuição Log-Normal (Figura 16) é uma das distribuições mais utilizadas

(JURADO *et al.*, 2007), tendo aplicações para partículas obtidas por processo de moagem ou pulverização, sendo normalmente adequada para representação de distribuição de tamanhos de qualquer dimensionalidade (r) (ISO 9276-5, 1998).

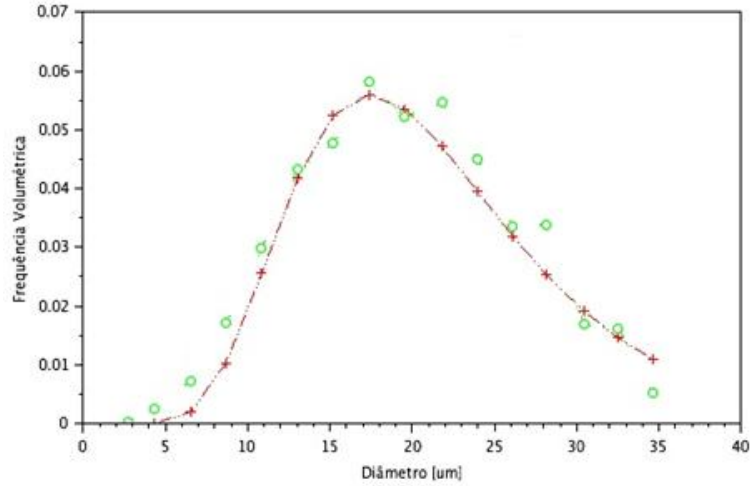


Figura 16 – Ajuste de uma Distribuição Log-Normal a dados experimentais

A Distribuição Log-Normal é descrita em termos da variável adimensional z , definida como logaritmo de x ponderado por dois parâmetros, a média $x_{50,r}$ e o desvio padrão s , ou s_g , que caracterizam a distribuição:

$$q^*_r = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-0,5z^2} \quad (17)$$

$$Q^*_r(z) = \int_{-\infty}^z q^*_r(\xi) d\xi = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^z e^{-0,5\xi^2} d\xi \quad (18)$$

$$z = \frac{1}{s} \ln \left[\frac{x}{x_{50,r}} \right] = \frac{1}{\ln s_g} \ln \left[\frac{x}{x_{50,r}} \right] = \frac{1}{\log s_g} \log \left[\frac{x}{x_{50,r}} \right] \quad (19)$$

Os parâmetros da Distribuição Log-Normal podem ser obtidos por (ALDERLIESTEN, 2008):

$$x_{50,r} = \exp \left[N^{-1} \sum_i n_i \ln(x_{i,r}) \right] = \sqrt[N]{\prod_i x_{i,r}^{n_i}} \quad (20)$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i n_i \{\ln(x_i/x_{50,r})\}^2}{N-1}} \quad (21)$$

Os diâmetros médios $Dv0,5$, $D3,2$ e $D4,3$ podem ser calculados a partir dos parâmetros da Distribuição Log-Normal (ISO 9276-5, 1998):

$$Dv0,5 = x_{50,3} \quad (22)$$

$$D3,2 = x_{50,3} e^{-0,5s^2} = x_{50,0} e^{+2,5s^2} \quad (23)$$

$$D4,3 = x_{50,3} e^{+0,5s^2} = x_{50,0} e^{+3,5s^2} \quad (24)$$

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados no Núcleo de Estudos em Sistemas Coloidais (NUESC) do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), situado no campus Aracaju - Farolândia da Universidade Tiradentes.

3.1 *Materiais*

O petróleo nacional eleito para execução dos testes foi denominado M1, com características descritas na Tabela 1.

Tabela 1 - Características do petróleo M1

| | |
|--|-------|
| API | 36,7 |
| Saturados (% m/m) | 60,3 |
| Aromáticos (% m/m) | 16,8 |
| Resinas (% m/m) | 22,3 |
| Asfaltenos (% m/m) | 0,6 |
| Índice de Acidez Total (IAT) (mg KOH/g óleo) | 0,13 |
| Teor de água (% m/m) | 1,46 |
| Salinidade (g NaCl/L) | 1,34 |
| Viscosidade 20 ^o C (mm ² /s) | 13,87 |

O diluente utilizado para as análises foi parafina líquida transparente, composto por uma mistura de hidrocarbonetos parafínicos saturados e cicloparafinas, fornecido pela RAJOL, tipo WP 70.

Para a síntese de salmoura foram utilizadas água destilada e cloreto de sódio, grau analítico (P.A.), marca SYNTH (C1060.01.AG) com pureza de 99,0%.

3.2 Métodos

3.2.1 Síntese de emulsões

A síntese da emulsão foi realizada em duas etapas de acordo com os trabalhos de FORTUNY *et al.*, 2007, ARAUJO *et al.*, 2008 e BORGES *et al.*, 2015: um estágio de pré-emulsificação e em seguida o estágio de emulsificação. Inicialmente, o óleo foi agitado vigorosamente para garantir homogeneidade antes da amostragem (FORTUNY *et al.*, 2007; ARAUJO, 2008; MORADI, ALVARADO e HUZURBAZAR, 2011). A solução salina com a concentração desejada era adicionada passo a passo no recipiente que continha o óleo e agitada manualmente para incorporação da água ao óleo. No segundo estágio a mistura era cisalhada utilizando o homogeneizador Ultra Turrax T-25, com impelidor S25-25G (FORTUNY *et al.*, 2007; ARAUJO *et al.*, 2008; BORGES *et al.*, 2015). As proporções de diluição e as porcentagens foram calculadas em base mássica.



Figura 17: Ultra- Turrax

3.2.2 Medição da distribuição de tamanho de gotas de emulsões

A medição da DTG das emulsões produzidas no laboratório foi realizada através de duas técnicas distintas: difração de laser e microscopia ótica.

Difração de laser

A técnica de difração de laser é amplamente utilizada para medição de DTG de emulsões de petróleo (FORTUNY *et al.*, 2007; ARAUJO *et al.*, 2008; BORGES, 2011; FILHO *et al.*, 2012a). É uma técnica coberta pelo ISO 13320 (2009) e consiste na medição da variação angular da intensidade de um feixe de laser causado pela sua difração em partículas dispersas (RAMALHO, 2009).

O equipamento utilizado foi o Mastersize 2000, da Malvern Instruments (Figura 18). O aparato é apropriado para medição de DTG em sistemas com baixa concentração de particulados e transparentes, ou seja, em um meio pouco escuro (FORTUNY *et al.*, 2007). Dessa forma foi necessária a diluição das amostras de emulsão em um óleo dispersante transparente (nesta pesquisa foi utilizado o diluente EMCA[®]) para evitar difração múltipla e ajustar a opacidade. A diluição adotada foi de 1 g de emulsão em 250 g de EMCA[®] (BORGES, 2011).

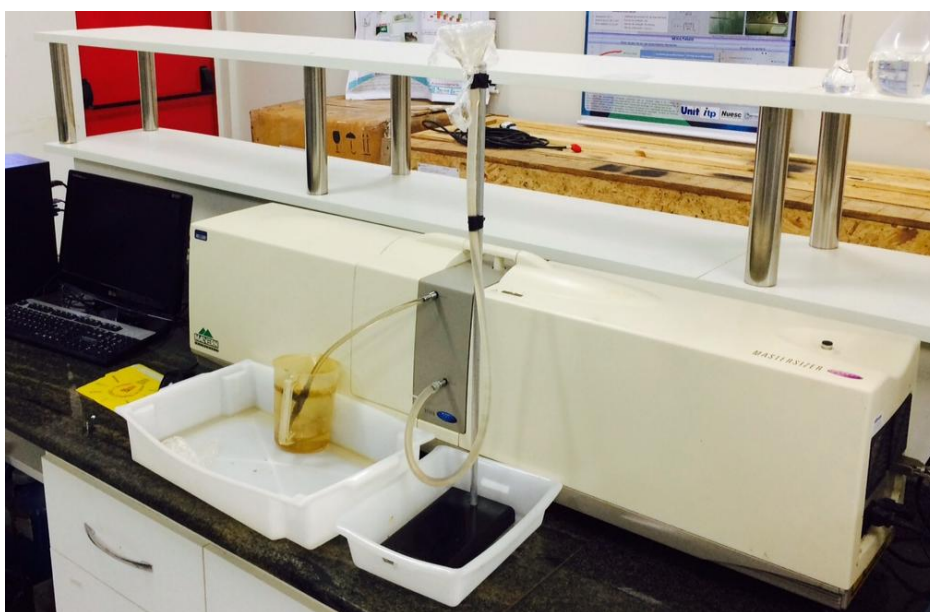


Figura 18: Medidor de tamanho de partícula por difração a laser

A opacidade (deve estar entre 10 e 30%) e valor residual, que se refere à diferença entre a intensidade de energia difratada medida e a energia calculada de acordo com a DTG obtida, deve estar entre 0 e 1% (RAMALHO e OLIVEIRA, 1999).

O procedimento para a utilização do equipamento de difração de laser se inicia com a passagem do background, que consiste na passagem de uma amostra contendo petróleo sem a fase dispersa diluídos em óleo transparente (EMCA[®]), na proporção de 1:500 m/m para que o

equipamento desconsidere a coloração escura do óleo. Em seguida é realizada medição da DTG das amostras coletadas, diluindo-as da mesma forma (BORGES, 2011), intercalando com a passagem de óleo diluente puro para limpeza do circuito de medição.

Os principais parâmetros estatísticos apresentados pela análise são os momentos $D_{v0,1}$, $D_{v0,5}$ e $D_{v0,9}$, que correspondem à faixa de diâmetros que representa o volume acumulado de gotas, partindo do menor diâmetro para o maior, com os percentis de 10, 50 e 90% do volume disperso da amostra. Foram também obtidos o $D_{4,3}$ que corresponde ao diâmetro médio ponderado pelo volume, e o $D_{3,2}$, que corresponde ao diâmetro médio ponderado pela área da superfície volumétrica das gotas (diâmetro médio de Sauter).

Microscopia ótica

A vídeo-microscopia é uma técnica que combina a capacidade de magnificação do microscópio com a capacidade de aquisição de imagens de uma câmera, sendo um método direto de medição das reais dimensões de objetos discretos (SÆTHER, 2001; HEMMINGSEN *et al.*, 2006).

Para tanto, foi utilizado um microscópio ótico invertido da Carl Zeiss, modelo Axiovert 40 MAT, que possui lentes objetivas capazes de ampliar imagens de 20, 50, 100 e 200 vezes (Figura 19). O equipamento possui uma câmera CCD acoplada e conectada a um micro computador, sendo as imagens capturadas e tratadas através do *software* Axion Vision LE, versão 4.7.2. O mesmo software é utilizado para medição do tamanho de gotas.

O cálculo da DTG das amostras é efetuado a partir dos diâmetros de gota medidos no software Axio Vision LE e exportados para um arquivo de dados. Estes são tratados por um programa computacional desenvolvido no *Scilab*, versão 5.5.1. Os diâmetros medidos são classificados de acordo com faixas de diâmetros, sendo gerada uma tabela com a distribuição de frequência de diâmetros médios. A partir dessa tabela é possível calcular o $D_{v0,1}$, $D_{v0,5}$, $D_{v0,9}$, $D_{4,3}$ e o $D_{3,2}$ da amostra (HEMMINGSEN *et al.*, 2006; BORGES, 2011; ISO 9276-2, 2014; BORGES *et al.*, 2015).



Figura 19: Microscópio (ZEISS, 2015)

Para a medição do tamanho de partículas, foi utilizada a objetiva de ampliação em 20x, cuja razão entre pixel e unidade de comprimento é de 5,6 pixel/ μm . Na Figura 20 pode ser observado o desvio padrão das medições de diâmetro para o equipamento utilizado (linha pontilhada), de acordo com a equação 3.

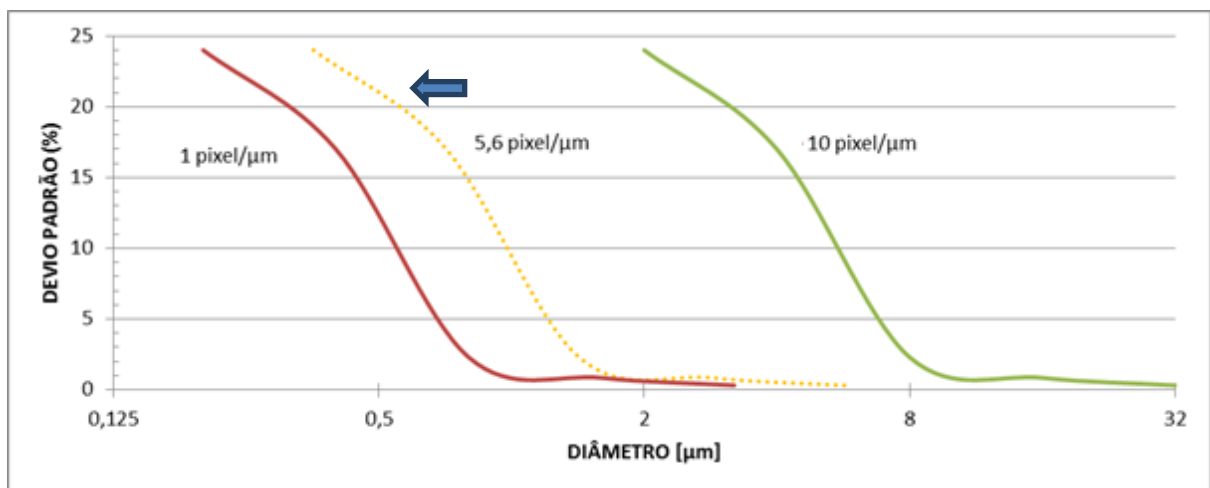


Figura 20 - Desvio padrão da quantidade de pixels em relação ao diâmetro nominal, expresso em porcentagem, para a faixa de diâmetros medidos pelo microscópio ótico utilizado neste trabalho (linha pontilhada).

3.2.3 Avaliação da estabilidade das emulsões

Para os objetivos da pesquisa, era necessário que a emulsão possuísse suas características estáveis durante o período dos ensaios (BORGES, 2011). Para avaliação das amostras de emulsão, foram utilizadas técnicas laboratoriais de medição de tamanho de gotas utilizando equipamento de difração de laser e microscópio ótico para medição da distribuição de tamanho de gotas das emulsões.

Para verificar sua estabilidade foi sintetizada uma emulsão água em óleo, com teor de água de 50% e salinidade de 50 g L⁻¹. Após a síntese, a emulsão foi deixada em repouso em um bécher de 1 L, sendo retiradas amostras do recipiente logo após a síntese até 180 minutos, com intervalos de 30 minutos. Antes da retirada da amostra era realizada a homogeneização da amostra com uma espátula, com movimentos suaves, com o objetivo de tornar homogênea a distribuição de gotas ao longo da direção vertical do recipiente. As emulsões eram analisadas por ambas técnicas de difração de laser e de microscopia ótica para avaliar a estabilidade das emulsões.

3.2.4 Avaliação da transparência e da sobreposição de gotas

Segundo SJÖBLOM *et al.* (2003), para análises no microscópio ótico, a amostra deve ser transparente, a fase contínua e a fase dispersa devem possuir diferentes índices de refração ou cores distintas. O limite de resolução é governado pelo comprimento de luz visível, sendo o limite prático por volta de 2 µm, devido aos crescentes erros causados pela diminuição das dimensões dos objetos (ISO 3406-4, 1993; HEMMINGSEN *et al.*, 2006). O tratamento da imagem depende de cada caso, envolvendo ajustes no brilho e contraste e aplicação de filtros.

Para leitura da emulsão no microscópio ótico, a amostra deve possuir transparência suficiente e deve-se evitar ao máximo a sobreposição de gotas da emulsão. Para tanto, as emulsões geradas foram diluídas em proporções de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 e 1:6 de emulsão para óleo dispersante transparente para verificação das imagens no microscópio ótico. Da mesma forma para emulsão diluída, foi realizado um teste de estabilidade ao longo do tempo durante 120 minutos, com amostragens a cada 30 minutos. O cálculo da DTG das amostras foi efetuado a partir dos diâmetros de gota medidos por essa técnica.

3.2.5 Circuito de testes de queda de pressão

O circuito de testes de queda de pressão montado para a realização deste trabalho está esquematizado na Figura 21.

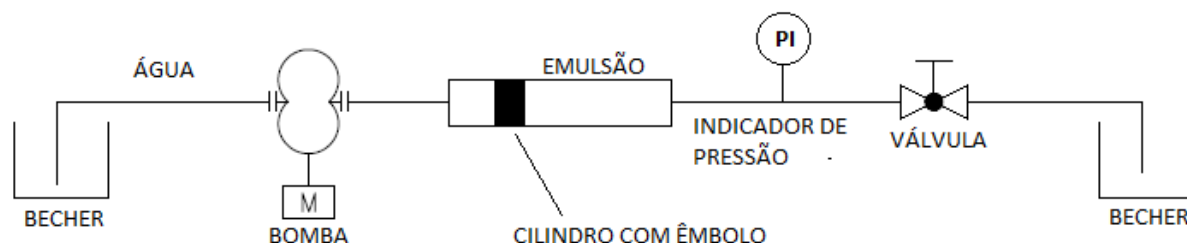


Figura 21 – Esquema do circuito de quebra de gotas

O circuito da Figura 21 é composto de bomba isocrática modelo SERIES III, da Scientific Systems Inc., com capacidade de vazão entre 0,01-10 mL/min e de pressão entre 0-6000 psi, ligada a um pistão de aço carbono, com volume interno de 450 mL e êmbolo em nylon, que isola a emulsão do líquido utilizado como fluido pressurizador (Figura 22). O circuito ainda é composto por tubulações de aço inox, diâmetro de 1/8”, e na região onde há fluxo de emulsão foi instalado um indicador de pressão (Huba Control, modelo 15T80) para monitorar a pressão do sistema. Ao final da linha foi inserida uma válvula micrométrica Swagelok (modelo SS-ORF2) onde era realizada a queda de pressão da emulsão.



Figura 22 – Foto do cilindro, êmbolo e tampa

Os testes foram realizados à temperatura ambiente do laboratório de 25°C, \pm 2°C, em uma vazão de 10 mL/min, com diferenciais de pressões variando de 0 a 15 bar. A emulsão foi sintetizada inicialmente com 300g de óleo M1 e 300g de salmoura, incorporando a salmoura ao óleo gradualmente através de agitação manual, e cisalhando a mistura no homogeneizador Ultra Turrax T-25 durante 90 segundos na rotação de 6500 rpm. Para o ajuste do teor de água de acordo com a matriz experimental de testes, a emulsão foi diluída no próprio óleo para alcançar os valores experimentais desejados.

Em seguida, a emulsão sintetizada foi adicionada ao cilindro, que possui um pistão interno, separando-o em duas câmaras. Uma das câmaras, contendo água, é ligada à bomba isocrática, enquanto a outra câmara é ligada à válvula de queda de pressão. A emulsão bombeada sofria a queda de pressão na válvula, a qual era ajustada para o valor desejado de depressurização, quando se aguardava 1 (um) minuto para estabilização da medição e então era coletada uma amostra (uma ou duas gotas) em uma lâmina de vidro e realizada a leitura da imagem no microscópio (Figura 23).

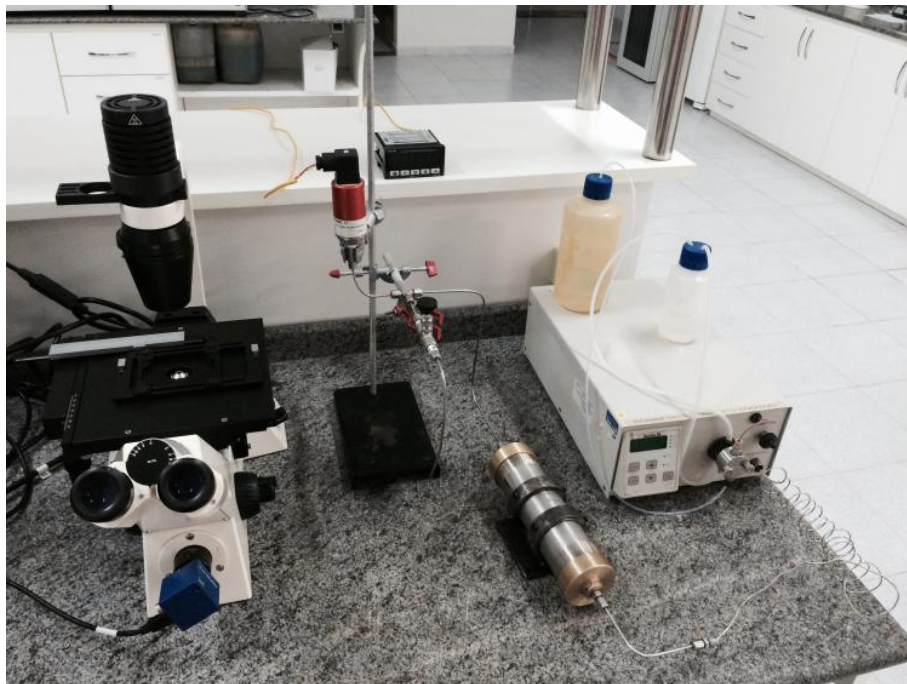


Figura 23 – Foto do aparato experimental utilizado

3.2.6 *Matriz experimental*

Foi elaborada uma matriz experimental para investigação da influência teor de água, da salinidade e a queda de pressão sobre a DTG das emulsões de petróleo, quando se escoar essa emulsão através de uma restrição. Os valores empregados estão na Tabela 2.

A matriz experimental foi dividida em nove grupos de emulsões, sintetizadas com teor de água e salinidade pré-definidas. Essa divisão foi realizada devido às características em comum de teor de água e salinidade, sendo que as análises são realizadas em relação à emulsão inicial de cada grupo (queda de pressão igual à zero), pois não é possível reproduzir a mesma DTG para todas as emulsões iniciais de cada grupo. Em nenhum dos casos a amostra inicial de um grupo é a mesma emulsão inicial de outro grupo.

Tabela 2 – Matriz experimental

| GRUPO | TEOR DE ÁGUA DA EMULSÃO [% massa] | SALINIDADE DA SALMOURA [g/L] | QUEDA DE PRESSÃO [bar] |
|-------|-----------------------------------|------------------------------|------------------------|
| A | 10,0 | 50 | 0 |
| | 10,0 | 50 | 5 |
| | 10,0 | 50 | 10 |
| | 10,0 | 50 | 15 |
| B | 10,0 | 100 | 0 |
| | 10,0 | 100 | 5 |
| | 10,0 | 100 | 10 |
| | 10,0 | 100 | 15 |
| C | 10,0 | 150 | 0 |
| | 10,0 | 150 | 5 |
| | 10,0 | 150 | 10 |
| | 10,0 | 150 | 15 |
| D | 7,5 | 50 | 0 |
| | 7,5 | 50 | 5 |
| | 7,5 | 50 | 10 |
| | 7,5 | 50 | 15 |
| E | 7,5 | 100 | 0 |
| | 7,5 | 100 | 5 |
| | 7,5 | 100 | 10 |
| | 7,5 | 100 | 15 |
| F | 7,5 | 150 | 0 |
| | 7,5 | 150 | 5 |
| | 7,5 | 150 | 10 |
| | 7,5 | 150 | 15 |
| G | 5,0 | 50 | 0 |
| | 5,0 | 50 | 5 |
| | 5,0 | 50 | 10 |
| | 5,0 | 50 | 15 |
| H | 5,0 | 100 | 0 |
| | 5,0 | 100 | 5 |
| | 5,0 | 100 | 10 |
| | 5,0 | 100 | 15 |
| I | 5,0 | 150 | 0 |
| | 5,0 | 150 | 5 |
| | 5,0 | 150 | 10 |
| | 5,0 | 150 | 15 |

Esses valores de teor de água, salinidade e queda de pressão são valores comumente encontrados em plantas de processamento primário de petróleo (MITRE *et al.*, 2014). Normalmente esse teor de água é encontrado na saída de óleo de separadores de água livre, os quais enviam a emulsão para tratadores. A pressão de trabalho desses equipamentos pode variar de 5 a 15 bar.

3.2.7 Aquisição e tratamento dos dados experimentais

A aquisição dos dados experimentais se inicia com a obtenção das imagens através do microscópio ótico. O procedimento se iniciava com a colocação de uma ou duas gotas da emulsão em uma lâmina de vidro, as quais são espalhadas sobre essa lâmina para se diminuir

a espessura do líquido (sem tocar o líquido com qualquer objeto). Esta lâmina era depositada na bandeja do microscópio ótico, sendo ajustados o foco e a luminosidade para aquisição das imagens pela câmera acoplada no equipamento. As imagens foram obtidas de regiões onde havia a menor incidência de gotas sobrepostas, percorrendo toda a lâmina.

A partir das imagens obtidas a medição das gotas foi realizada individualmente, através do software Axio Vision LE, medindo manualmente o diâmetro de cada gota presente na foto. Gotas que extrapolavam os limites das imagens foram desconsideradas. Foram aplicados filtros nas imagens, caso a caso, para aumentar o contraste e melhor visualizar os limites entre as gotas e o meio contínuo. Ao final, este programa exportava uma matriz contendo os valores individuais dos diâmetros das gotas presentes em cada imagem. Os dados obtidos de cada imagem foram condensados em uma planilha eletrônica, sendo considerados ainda dados brutos.

Utilizando o software Scilab, versão 5.5.1, foi desenvolvida uma rotina computacional para tratamento dos dados. Inicialmente, foram calculados os valores dos percentis $D_{v0,1}$, $D_{v0,5}$, $D_{v0,9}$ e dos diâmetros médios $D_{4,3}$ e $D_{3,2}$, a partir desses dados brutos (equação 10). Em seguida foi realizado o processo de classificação, seguindo as equações 4, 5, 6 e 7 presentes no Capítulo 2. Essas rotinas podem ser visualizadas no Anexo A. O processo de classificação foi realizado a partir dos dados de volume das gotas da emulsão, gerando uma distribuição de frequência de diâmetros de gotas, ponderadas pelo volume. A partir dos dados classificados foram calculadas essas mesmas variáveis (percentis e diâmetros médios), utilizando as equações 6 e 12 presentes no Capítulo 2.

A partir dos dados classificados, foram realizados os ajustes de modelos de distribuição log-normal, com a utilização do software Statistica, versão 12. Os parâmetros foram estimados por regressão não-linear de mínimos quadrados, para minimização da função objetivo da equação 15, com a utilização do método de Gauss-Newton, obtendo os parâmetros $x_{50,3}$ e s do modelo (equação 20 e 21). A partir desses parâmetros foram calculados novamente os percentis e os diâmetros médios, utilizando a equação 22, 23 e 24 presentes no Capítulo 2.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo das amostras para utilização do microscópio ótico

Para leitura da emulsão no microscópio ótico, a amostra deve possuir transparência suficiente e deve-se evitar ao máximo a sobreposição de gotas da emulsão. Assim, as amostras sintetizadas foram diluídas em óleo dispersante transparentes na proporção de 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5 e 1:6 de emulsão sintetizada com o petróleo M1 para óleo dispersante EMCA[®].

Tabela 3 – Intensidade de luz transmitida com a diluição da emulsão com óleo transparente

| Proporção | Tempo de exposição | Potência da iluminação |
|-----------|--------------------|------------------------|
| 1:1 | >500 ms | Total disponível |
| 1:2 | 350 ms | Total disponível |
| 1:3 | 124 ms | Total disponível |
| 1:4 | 12 ms | Ajustada |
| 1:5 | 12 ms | Ajustada |
| 1:6 | 12 ms | Ajustada |

A escolha da diluição se baseou primeiramente na intensidade de luz recebida pela câmera, que estava ajustada para a função de detecção automática de tempo de exposição (o software calcula o tempo de exposição necessária para que se iguale o tom médio da imagem gerada com o tom médio do objeto observado). Para a câmera utilizada, os valores adequados de tempo de exposição estão entre 10 e 15 ms. Para definição da menor diluição necessária, foi avaliada no microscópio a sobreposição das gotas, decidindo-se pela diluição de 1:4, com um compromisso entre a transparência da amostra e a superposição das gotas, garantindo uma radiação luminosa mínima para leitura das imagens pela câmera acoplada ao microscópio, com a menor diluição necessária. Observa-se na Figura 24 pouca diferença entre as diluições de 1:4 e 1:5 em relação à superposição de gotas, enquanto para diluição 1:6 a quantidade de gotas por imagem é nitidamente menor.

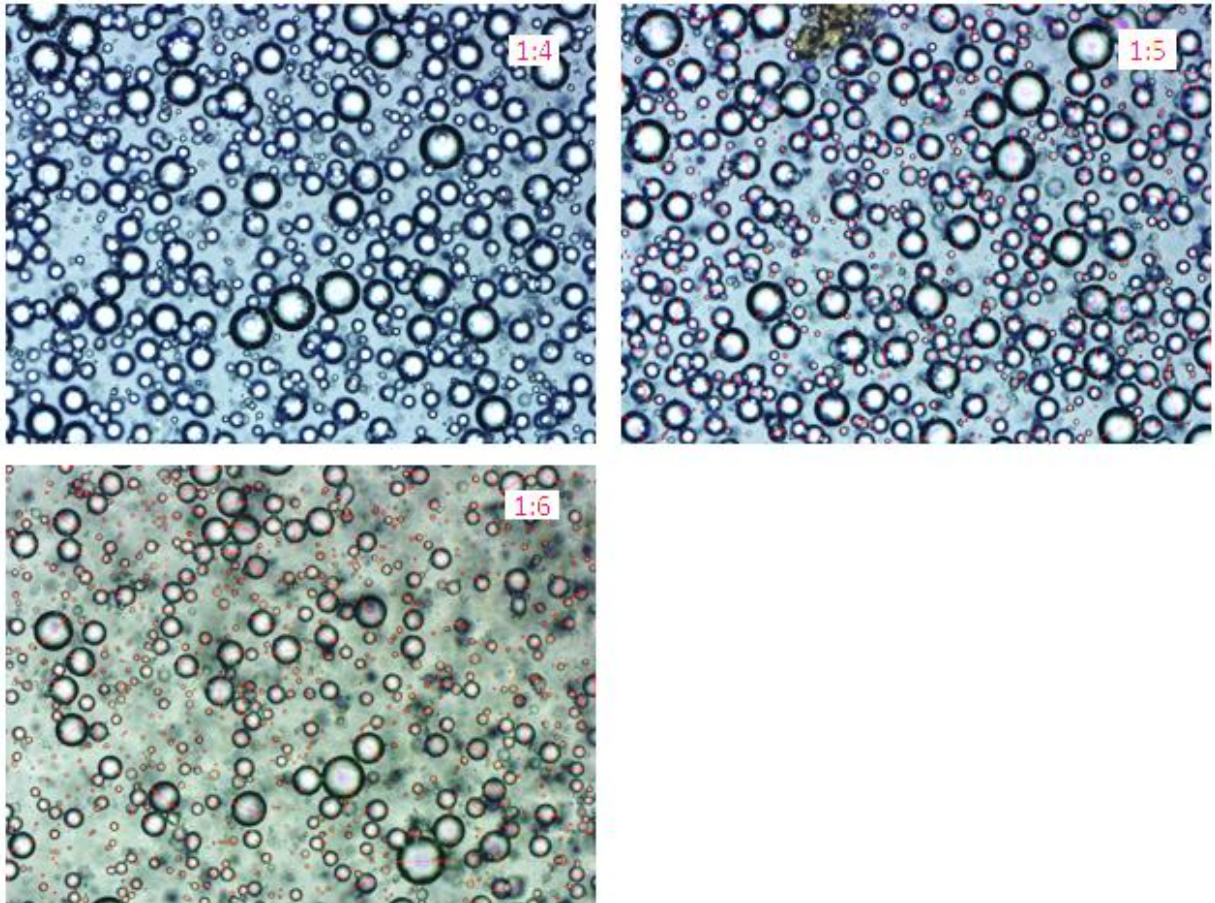


Figura 24 - Diluição na Emulsão nas razões de 1:4, 1:5 e 1:6 de emulsão para diluente

Para determinação do número mínimo de gotas para se obter uma DTG representativa da emulsão, foram realizados testes com duas amostras de emulsões distintas, ambas com teor de água de 50% e salinidade de 50 g/L e os resultados estão apresentados na Tabela 4.

Foram obtidas 10 imagens de cada emulsão, realizando combinações de 10, 8, 6 e 4 imagens, obtendo a quantidade de gotas apresentada na Tabela 4. Utilizando como critério a variação do $D_{4,3}$ com a diminuição da quantidade de gotas, observa-se estabilidade nos valores calculados desse diâmetro médio com a diminuição da quantidade de gotas medidas, de acordo com a Tabela 4. Assim, para medição da DTG foram consideradas todas as gotas da imagem obtida (desconsiderando aquelas que extrapolavam os limites da imagem), com uma quantidade de no mínimo 2000 gotas, estando de acordo com os trabalhos de BORGES, 2011 e MORADI, 2011.

Tabela 4 - Teste do número mínimo de gotas

| | | | | | |
|-----------|---------------------------|------|------|------|------|
| EMULSÃO 1 | QUANTIDADE DE GOTAS | 5393 | 4264 | 3081 | 2319 |
| | $D_{4,3}$ | 26,8 | 26,8 | 26,8 | 26,5 |
| | VARIAÇÃO DO D_{v43} (%) | - | 0,1 | 0,1 | 0,8 |
| EMULSÃO 2 | QUANTIDADE DE GOTAS | 4684 | 3491 | 2305 | 1171 |
| | $D_{4,3}$ | 32,3 | 32,3 | 32,1 | 31,4 |
| | VARIAÇÃO D_{v43} (%) | - | - | 0,6 | 2,9 |

4.2 Síntese e teste de estabilidade de emulsões

Para realização dos testes, as emulsões sintetizadas em laboratório devem possuir DTG estável nas condições dos experimentos e em todo o período dos ensaios. Assim, os primeiros testes realizados referiram-se ao preparo de amostras de emulsões, com o $D_{4,3}$ entre 10 e 20 μm com o intuito de verificar sua estabilidade. Essa faixa foi escolhida por estar dentro da faixa de diâmetros médios de gotas normalmente encontradas em equipamentos de separação.

Inicialmente, a análise das amostras foi realizada pela técnica de difração de laser, pois nesse momento buscava-se definir o modo de operação do homogeneizador Ultra Turrax T-25. Após a avaliação do $D_{4,3}$ em relação à combinação do tempo de homogeneização com sua velocidade de rotação, chegou-se aos valores de operação 90 segundos na rotação de 6500 rpm para se obter emulsões com diâmetro médio entre 10 e 20 μm para o petróleo M1 nas condições dos testes.

Um típico resultado de um teste de estabilidade da DTG das emulsões sintetizadas, com utilização da técnica de difração de laser, é apresentado na Tabela 5. Para este teste foram sintetizadas 300g de emulsão, de acordo com a metodologia descrita no Capítulo 3, sendo 150g de petróleo M1 e 150g de salmoura (solução de NaCl em água destilada) preparada no laboratório, com teor de 50g de NaCl por litro de água destilada. Resultados similares foram também obtidos para as demais emulsões sintetizadas com distintos teores de água e salinidade da fase aquosa.

Tabela 5 - Evolução dos diâmetros médios com o tempo para emulsão

| TEMPO [min] | $Dv0,1$ [μm] | $Dv0,5$ [μm] | $Dv0,9$ [μm] | $D3,2$ [μm] | $D4,3$ [μm] |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0 | 1,9 | 12,5 | 23,2 | 5,0 | 12,8 |
| 30 | 2,1 | 13,1 | 23,9 | 5,3 | 13,4 |
| 60 | 1,7 | 12,6 | 23,7 | 4,6 | 12,9 |
| 90 | 1,7 | 12,7 | 24,3 | 4,6 | 13,6 |
| 150 | 1,9 | 12,8 | 24,1 | 4,9 | 12,2 |
| 180 | 1,7 | 12,6 | 24,0 | 4,6 | 13,0 |
| Média | 1,8 | 12,7 | 23,9 | 4,8 | 13,0 |
| Desvio Padrão | 0,2 | 0,2 | 0,4 | 0,3 | 0,5 |
| Coeficiente de variação | 8,9% | 1,7% | 1,6% | 5,9% | 3,8% |

Os resultados indicam que a emulsão sintetizada mantém-se estável por um período de pelo menos três horas, com desvio padrão em torno de 4% em relação à média para o $D4,3$, calculado a partir dos dados brutos. As emulsões geradas nessas condições apresentando estabilidade adequada para realização dos ensaios (BORGES *et al.*, 2015).

Da mesma forma que a análise anterior, foi realizado um teste de estabilidade da DTG da emulsão diluída em óleo mineral EMCA[®] 70 durante o período de 120 minutos, com intervalos de amostragem de 30 minutos. Esta análise foi realizada com a utilização da técnica de microscopia ótica a partir de uma emulsão distinta do teste anterior, com amostra de no mínimo 2000 gotas (MORADI, ALVARADO e HUZURBAZAR, 2011; BORGES, 2011), com os resultados apresentados na Tabela 6. Os resultados indicam que a emulsão sintetizada mantém-se estável por um período de pelo menos 120 minutos, com desvio padrão de 3,7% em relação à média para o $D4,3$, medido a partir dos dados brutos, apresentando estabilidade adequada para realização dos ensaios.

Tabela 6 - Evolução dos diâmetros médios com o tempo para emulsão diluída com óleo transparente na proporção 1:4

| TEMPO [min] | $Dv0,1$ [μm] | $Dv0,5$ [μm] | $Dv0,9$ [μm] | $D3,2$ [μm] | $D4,3$ [μm] |
|-------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------|--------------------------|
| 0 | 8,1 | 11,8 | 14,0 | 17,7 | 20,8 |
| 30 | 8,9 | 13,0 | 15,2 | 18,8 | 21,1 |
| 60 | 9,4 | 13,8 | 16,2 | 19,9 | 22,2 |
| 90 | 7,6 | 11,5 | 13,6 | 17,6 | 20,1 |
| 120 | 8,2 | 12,6 | 14,8 | 19,0 | 21,4 |
| Média | 8,4 | 12,5 | 14,8 | 18,6 | 21,1 |
| Desvio Padrão | 0,7 | 0,9 | 1,0 | 1,0 | 0,8 |
| Coeficiente de variação | 8,4% | 7,4% | 6,9% | 5,2% | 3,7% |

4.3 Tratamento dos dados experimentais e ajuste do modelo Log-Normal

Os dados gerados pela utilização de microscopia ótica contêm os valores do diâmetro de cada gota presente na imagem obtida pela câmera. A determinação do tamanho das classes, ou sua quantidade para a faixa de diâmetros das gotas da amostra, depende das características da emulsão analisada e dos objetivos da análise. Como exposto nos Capítulos 2 e 3, a preparação dos testes utilizando a microscopia ótica é um processo iterativo, sendo necessária a definição de uma estratégia de operação do microscópio e de apresentação dos dados.

Um típico resultado do tratamento dos dados experimentais está apresentado na Figura 25. Os dados brutos, obtidos pela medição do diâmetro das gotas das imagens captadas no microscópio ótico, foram transformados de frequência numérica dos diâmetros das gotas (Figura 25 – A) para frequência volumétrica do diâmetro das gotas (Figura 25 – B), para em seguida serem classificados em 16, 24 e 32 classes utilizando a Equação 4, sendo as curvas resultantes posteriormente normalizada de acordo com a Equação 7.

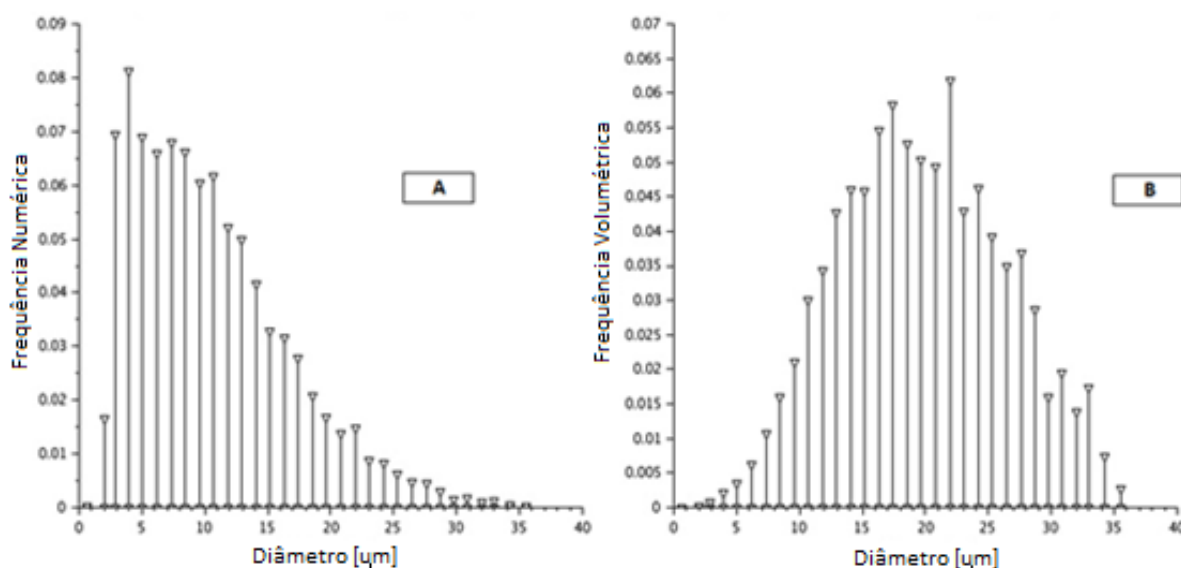


Figura 25 – Transformação de frequência numérica dos diâmetros de gotas para frequência volumétrica dos diâmetros de gotas (32 classes)

A partir dos dados classificados foi realizado o ajuste de distribuições Log-normal. Na Figura 26 se encontra um resultado típico da classificação e do ajuste do modelo aos dados.

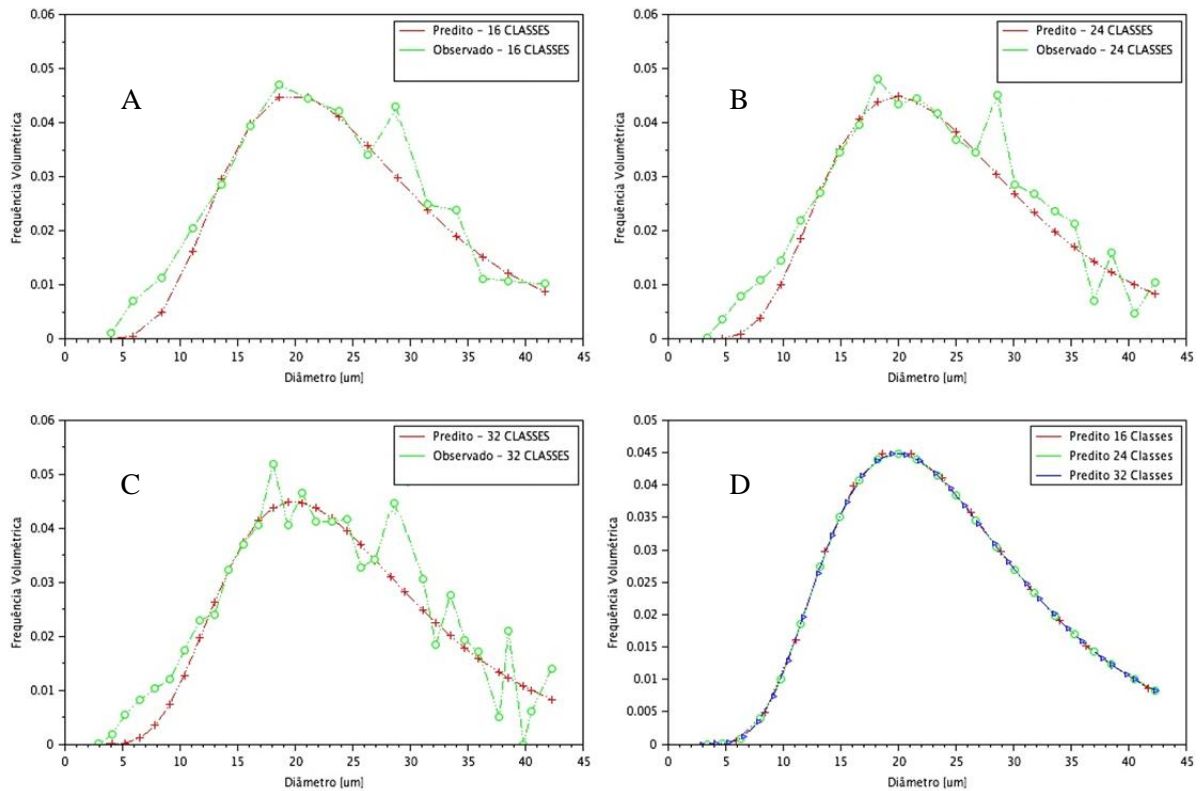


Figura 26 - Ajuste de curva Log-Normal aos dados de uma condição experimental, tabulado em 16, 24 e 32 classes

Verifica-se que há pouca distinção na curva de dados classificados (dados observados – curva verde) da região esquerda do gráfico para as três classificações distintas (Figura 26 A, B, e C), porém o mesmo não ocorre na região direita do gráfico. Essa característica ocorre por dois motivos: (i) nas imagens capturadas há uma população muito maior de gotas pequenas que, apesar de numericamente predominantes, apresentam pouca influência no volume final das gotas da amostra. Porém essa grande quantidade de gotas aumenta a representatividade da amostra nas classes de menor diâmetro (região esquerda da curva); (ii) os dados brutos são medições da frequência numérica do diâmetro das gotas, sendo que a transformação desses dados para frequência volumétrica do diâmetro das gotas amplifica os erros de medição.

O ajuste da curva log-normal aos dados experimentais é realizado para se obter dois parâmetros do modelo: (i) o parâmetro $x_{50,3}$, que corresponde ao diâmetro médio da distribuição ajustada; (ii) o parâmetro s , que corresponde à dispersão da distribuição ajustada. Como pode-se verificar na Figura 26 a distribuição ajustada é pouco influenciada pela quantidade de classes. Na Tabela 7 estão apresentados os resultados dos parâmetros do modelo para duas condições experimentais. Apesar do erro médio do ajuste da condição experimental B ser mais que o dobro do erro médio do ajuste da condição A (a condição A

corresponde ao melhor ajuste do conjunto de condições experimentais e a condição B ao pior deles), o valor médio do parâmetro estimado pouco é influenciado pela quantidade de classes, como pode ser visto na Figura 26 - D. Porém, em todos os casos investigados, a incerteza paramétrica diminui com o aumento da quantidade de classes.

Tabela 7 - Parâmetros da Distribuição Ajustada

| Condição experimental | Parâmetro do Modelo | 16 CLASSES | | | 24 CLASSES | | | 32 CLASSES | | |
|-----------------------|---------------------|------------|---|---------------------------------|------------|---|---------------------------------|------------|---|---------------------------------|
| | | Estimativa | Coefficiente de variação do parâmetro (%) | Erro médio ($\times 10^{-4}$) | Estimativa | Coefficiente de variação do parâmetro (%) | Erro médio ($\times 10^{-4}$) | Estimativa | Coefficiente de variação do parâmetro (%) | Erro médio ($\times 10^{-4}$) |
| A | $\chi_{50,3}$ s | 3,16 | 0,1 | 6,37 | 3,16 | 0,3 | 4,04 | 3,16 | 0,8 | 4,07 |
| | | 0,40 | 39,5 | | 0,41 | 14,5 | | 0,41 | 5,5 | |
| B | $\chi_{50,3}$ s | 3,11 | 3,1 | 15,7 | 3,11 | 2,4 | 10,7 | 3,11 | 2,3 | 9,0 |
| | | 0,40 | 19,0 | | 0,4 | 14,8 | | 0,39 | 14,9 | |

Os resíduos do ajuste do modelo matemático aos dados experimentais são influenciados pela quantidade de classes em que a dispersão é dividida. Nota-se que o resíduo total aumenta com a quantidade de classes, o que é esperado por haver mais pontos para minimização da equação 15. Porém, ao calcular o erro médio do ajuste, verifica-se que o aumento da quantidade de classes diminui esse valor (Tabela 7).

A influência do ajuste de uma distribuição Log-Normal aos dados amostrais também pode ser observada nos diâmetros médios característicos da distribuição $Dv0,5$, $D3,2$ e $D4,3$. O grau de dispersão dos diâmetros médios entre as classificações com 16, 24 e 32 classes se mantém na mesma ordem de grandeza para o $Dv0,5$, tanto para o cálculo a partir dos dados classificados quanto a partir da curva ajustada. Isto ocorre devido ao $Dv0,5$ ser um dos parâmetros do modelo ajustado (Equação 20), não sofrendo grande influência neste processo de ajuste do modelo, como pode ser observado na Tabela 8. Porém o mesmo não acontece para os outros dois diâmetros médios: $D3,2$ e $D4,3$.

Tabela 8 – $Dv0,5[\mu\text{m}]$ calculado durante as diversas etapas de cálculo

| Condição experimental | Dados brutos | Dados classificados | | | | Modelo ajustado | | | |
|-----------------------|--------------|---------------------|------------|------------|-------------------------------|-----------------|------------|------------|-------------------------------|
| | | 16 classes | 24 classes | 32 classes | Erro médio (% do valor bruto) | 16 classes | 24 classes | 32 classes | Erro médio (% do valor bruto) |
| A | 20,1 | 20,9 | 20,1 | 20,1 | 2,3 | 21,2 | 20,6 | 20,4 | 3,6 |
| B | 19,8 | 21,1 | 20,3 | 20,7 | 4,8 | 23,6 | 23,2 | 23,1 | 5,0 |

O diâmetro médio de Sauter ($D_{3,2}$), correspondente ao diâmetro médio ponderado pela área externa das gotas, é fortemente influenciado pela quantidade de gotas nas classes de menor diâmetro (muitas gotas de pequeno volume, porém com grande área total) enquanto o $D_{4,3}$, correspondente ao diâmetro médio ponderado pelo volume das gotas, é fortemente influenciado pela quantidade de gotas nas classes de maior diâmetro (poucas gotas com grande volume).

Podem ser observados nas tabelas 10 e 11 dois casos típicos dos resultados do tratamento dos dados experimentais, onde os valores calculados para esse dois diâmetros médios, $D_{3,2}$ e $D_{4,3}$, são influenciados pelo ajuste do modelo aos dados experimentais. Por não ser um modelo linear e ser uma função que varia de 0 (zero) a $+\infty$ (mais infinito) ocorre erro de truncamento nas extremidades da distribuição Log-Normal, impactando diretamente nesses diâmetros médios (ALDERLIESTEN, 2008). Assim o erro no ajuste de uma Distribuição Log-Normal aos dados classificados é maior nas extremidades do que na região central da curva.

Tabela 9 – $D_{3,2}$ [μm] calculado durante as diversas etapas de cálculo

| Condição experimental | Dados brutos | Dados classificados | | | | Modelo ajustado | | | |
|-----------------------|--------------|---------------------|------------|------------|-------------------------------|-----------------|------------|------------|-------------------------------|
| | | 16 classes | 24 classes | 32 classes | Erro médio (% do valor bruto) | 16 classes | 24 classes | 32 classes | Erro médio (% do valor bruto) |
| A | 17,2 | 17,1 | 17,1 | 17,1 | 0,6 | 21,2 | 21,0 | 20,8 | 22,1 |
| B | 13,4 | 13,3 | 13,4 | 13,4 | 0,4 | 23,6 | 23,2 | 23,1 | 24,7 |

Tabela 10 – $D_{4,3}$ [μm] calculado durante as diversas etapas de cálculo

| Condição experimental | Dados brutos | Dados classificados | | | | Modelo ajustado | | | |
|-----------------------|--------------|---------------------|------------|------------|-------------------------------|-----------------|------------|------------|-------------------------------|
| | | 16 classes | 24 classes | 32 classes | Erro médio (% do valor bruto) | 16 classes | 24 classes | 32 classes | Erro médio (% do valor bruto) |
| A | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 19,8 | 0,0 | 21,2 | 21,0 | 20,8 | 4,9 |
| B | 18,8 | 18,8 | 18,8 | 18,8 | 0,0 | 23,6 | 23,2 | 23,1 | 7,7 |

Sendo o $D_{3,2}$ o diâmetro médio ponderado pela área das gotas, o mesmo ainda sofre o erro causado pela transformação dos dados experimentais de uma base volumétrica para uma base de área da gota. Em alguns casos essa transformação leva a erros intoleráveis. Como podem ser observados na tabela 11, esses valores destoam muito dos dados brutos.

Tabela 11 – Erro médio dos diâmetros médios $Dv0,5$, $D3,2$ e $D4,3$ obtidos a partir dos modelos ajustados às condições experimentais em relação aos dados brutos

| Diâmetro médio | Erro médio (%) | | |
|----------------|----------------|------------|------------|
| | 16 classes | 24 classes | 32 classes |
| $Dv0,5$ | 4,5 | 3,8 | 3,5 |
| $D3,2$ | 18,7 | 17,6 | 17,0 |
| $D4,3$ | 4,3 | 3,7 | 3,4 |

Na tabela 11 observa-se que o erro médio do ajuste do modelo para todo o conjunto de condições experimentais, tanto para o $Dv0,5$ quanto para $D4,3$, possuem mesma ordem de grandeza independente da quantidade de classes, estando uma ordem de grandeza mais baixos que o erro médio do ajuste do modelo do $D3,2$. O erro adicionado ao valor do $D3,2$ inviabiliza a análise de seus resultados.

Para todas as condições experimentais, a classificação dos dados experimentais em 32 classes leva aos menores erros em relação aos dados brutos. Dessa forma, a partir do exposto, conclui-se que as condições experimentais deverão ser analisadas a partir da classificação com 32 classes, sendo que o diâmetro médio $D3,2$ não será analisado devido aos elevados erros durante o ajuste do modelo log-normal aos dados experimentais.

4.4 Influência teor de água, salinidade e queda de pressão sobre a DTG de uma emulsão

Para o estudo da influência das variáveis de processo sobre a DTG das emulsões após a passagem por uma válvula foi utilizado o aparato experimental formado por um cilindro preparado para bombear emulsões manualmente já presente no laboratório, sendo modificado para bombeamento automático com a colocação de um êmbolo no seu interior, dividindo sua câmara interna em duas, e nova tampa para conexão da tubulação ligada à bomba.

Este cilindro foi interligado a uma bomba de deslocamento positivo, a qual bombeava água e, através do êmbolo, impulsionava a emulsão para as tubulações de saída em direção a uma válvula. O bombeamento era ajustado para uma vazão fixa de 10 ml/min, sendo a pressão de bombeamento ajustada para 5, 10 e 15 bar para realização dos testes.

A amostragem de emulsões de petróleo é usualmente efetuada em tubulações de entrada e saída de vasos separadores e tratadores de óleo em plantas de processamento primário de petróleo para avaliação de desempenho de separação das fases (óleo, água e gás), onde o fluido encontra-se pressurizado. A recomendação é que essa amostragem seja realizada na

região central da tubulação, minimizando os efeitos de separação das fases (a água tende a escoar no fundo das tubulações óleo na parte superior). Neste trabalho foi realizada uma amostragem de gotas de emulsão no cilindro, antes da passagem pela válvula, e outra amostragem após a passagem pela válvula.

Foi realizado um planejamento experimental para avaliar a influência do teor de água, da salinidade e da queda de pressão de uma emulsão de petróleo após sua passagem por uma válvula de despressurização. Os resultados gerados na matriz experimental estão listados na Tabela 12.

Tabela 12 – Resultados da matriz experimental – Calculados a partir dos dados do modelo ajustado

| GRUPO | TEOR DE ÁGUA [% massa] | SALINIDADE [g/L] | QUEDA DE PRESSÃO [bar] | $x_{50,3}$ inicial [μm] | $x_{50,3}$ final [μm] | S inicial | S final | $D_{4,3}$ inicial [μm] | $D_{4,3}$ final [μm] |
|-------|------------------------|------------------|------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|-----------|---------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| A | 10,2 | 50 | 4,8 | 20,2 | 23,5 | 1,5 | 1,6 | 20,8 | 24,3 |
| | | | 10,3 | | 23,0 | | 1,6 | | 23,6 |
| | | | 15,4 | | 19,8 | | 2,2 | | 20,5 |
| B | 10,1 | 100 | 5,1 | 23,7 | 23,5 | 1,5 | 1,5 | 24,3 | 24,1 |
| | | | 9,9 | | 15,7 | | 1,6 | | 16,4 |
| | | | 14,7 | | 27,6 | | 1,7 | | 28,5 |
| C | 10,5 | 150 | 5,1 | 21,6 | 17,9 | 1,4 | 1,5 | 22,1 | 18,4 |
| | | | 10,0 | | 16,7 | | 1,9 | | 17,3 |
| | | | 15,0 | | 15,2 | | 1,7 | | 15,6 |
| D | 7,6 | 50 | 5,3 | 19,8 | 17,9 | 1,6 | 1,5 | 20,3 | 18,3 |
| | | | 9,9 | | 16,1 | | 2,2 | | 16,6 |
| | | | 14,9 | | 14,4 | | 2,1 | | 14,8 |
| E | 7,6 | 100 | 5,0 | 18,2 | 13,7 | 1,5 | 1,7 | 18,6 | 14,1 |
| | | | 10,2 | | 12,6 | | 1,9 | | 13,0 |
| | | | 15,1 | | 8,8 | | 2,1 | | 9,1 |
| F | 7,6 | 150 | 4,9 | 20,8 | 16,3 | 1,5 | 1,5 | 21,4 | 16,7 |
| | | | 10,0 | | 11,2 | | 1,9 | | 11,6 |
| | | | 15,0 | | 14,4 | | 1,4 | | 14,8 |
| G | 6,4 | 50 | 5,3 | 18,8 | 19,8 | 1,6 | 1,6 | 19,3 | 20,4 |
| | | | 10,3 | | 22,6 | | 1,5 | | 23,1 |
| | | | 14,8 | | 18,0 | | 1,7 | | 18,5 |
| H | 5,2 | 100 | 5,1 | 16,1 | 10,8 | 1,7 | 1,8 | 16,6 | 11,3 |
| | | | 10,2 | | 7,9 | | 2,1 | | 8,4 |
| | | | 14,9 | | 7,5 | | 1,9 | | 7,9 |
| I | 5,0 | 150 | 5,2 | 27,7 | 30,5 | 1,5 | 1,6 | 28,4 | 31,4 |
| | | | 10,0 | | 25,8 | | 1,9 | | 26,6 |
| | | | 15,0 | | 22,0 | | 1,9 | | 22,6 |

Realizando uma análise de variância sobre os dados experimentais, foi avaliada a influência do teor de água, da salinidade e da queda de pressão sobre os parâmetros do modelo ajustado e dos diâmetros médios calculados. De acordo com os resultados expressos na Tabela 13, foi identificado que neste experimento as variáveis possuem influencia sobre o $Dv_{0,5}(x_{50,3})$ e o $D_{4,3}$, com 95% de confiança, são a salinidade e o teor de água, não sendo

possível estabelecer uma relação de causa e efeito da queda de pressão com a variação desses diâmetros médios.

A mesma análise foi realizada para o parâmetro \underline{s} do modelo (dispersão da DTG), que por sua vez foi influenciado, com 95% de confiança, pela queda de pressão imposta na válvula, não sendo possível estabelecer uma relação de causa e efeito do teor de água e da salinidade com a variação desse parâmetro.

Tabela 13 – Análise de variância

| | | F calculado | p value |
|--------------|------------------|-------------|---------|
| <i>D4,3</i> | Teor de água | 4,718 | 0,021 |
| | Salinidade | 6,616 | 0,006 |
| | Queda de pressão | 2,159 | 0,141 |
| <i>Dv0,5</i> | Teor de água | 4,350 | 0,027 |
| | Salinidade | 7,214 | 0,004 |
| | Queda de pressão | 1,897 | 0,176 |
| <i>s</i> | Teor de água | 1,14 | 0,340 |
| | Salinidade | 0,04 | 0,966 |
| | Queda de pressão | 4,10 | 0,032 |

Para essas três variáveis, não há diferença ao se analisar os valores calculados a partir dos dados brutos, classificados ou do modelo ajustado.

Para todas as condições experimentais houve mudanças na DTG da emulsão inicial após despressurização na válvula, sendo o *Dv0,5* e o \underline{s} (dispersão da DTG) mais influenciado quanto maior o teor de água da emulsão e quanto maior a queda de pressão na válvula. Essa característica é devido a uma maior porcentagem da fase dispersa, o que aumenta a população de gotas da emulsão. Dessa forma, emulsões com maior população de gotas dispersas sofrem maior variação da DTG ao passar por uma válvula (restrição ao escoamento).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizada uma série de experimentos com o objetivo de avaliar a influência do teor de água, salinidade e queda de pressão sobre a distribuição de tamanho de gotas (DTG) de uma emulsão de petróleo após sua despressurização por uma válvula. Inicialmente foram realizados testes de estabilidade de emulsões sintetizadas, as quais se mostraram estáveis por pelo menos 120 minutos, sendo adequadas para realização dos experimentos.

Verificou-se que as amostras de emulsão de petróleo devem ser diluídas apropriadamente, havendo um compromisso da quantidade de gotas por imagem e a transmissão mínima de luz para se obter uma imagem apropriada através da câmera acoplada ao microscópio ótico. Esse compromisso foi encontrado para uma diluição 1:4 de emulsão para óleo dispersante transparente EMCA para o petróleo utilizado nos testes. Quanto à quantidade de gotas a serem contadas para se ter uma DTG adequada, considerou-se o mínimo de 2000 gotas, corroborando estudos prévios disponíveis na literatura para outros óleos.

Observa-se que a escolha da quantidade de classes influencia diretamente nos resultados do ajuste do modelo. Apesar de os valores médios dos parâmetros do modelo ajustado aos dados experimentais não apresentarem diferença significativa para as diferentes quantidades de classes, o desvio padrão do ajuste do parâmetro \underline{s} diminui drasticamente com o seu aumento, enquanto o desvio padrão do ajuste do parâmetro $x_{50,3}$ sofre um discreto aumento. Quanto maior a quantidade de classes, melhor é o ajuste do modelo aos dados experimentais, sendo que o parâmetro \underline{s} (desvio padrão da distribuição) possui melhora significativa com o aumento das classes. Dessa forma, as análises foram efetuadas utilizando 32 classes.

Porém essa melhora é atenuada com o crescimento da quantidade de classes, não havendo ganho significativo para seu aumento indiscriminado. A definição da quantidade de classes deve levar em consideração a precisão desejada para os parâmetros do modelo. Apesar do resíduo do ajuste do modelo ser maior quanto maior a quantidade de classes, o erro médio do ajuste (resíduo dividido pela quantidade de classes) será menor quanto mais classes houver.

Já o ajuste do modelo aos dados classificados acrescenta incertezas aos valores dos diâmetros médios $D_{3,2}$ e $D_{4,3}$. O valor desses diâmetros médios é influenciado pelo erro de truncamento nas extremidades direita e esquerda da dispersão, região onde o ajuste de uma distribuição Log-Normal apresenta os maiores erros. Nessas extremidades estão as gotas que mais influenciam esses diâmetros médios: $D_{3,2}$ é influenciado pelas gotas de menores diâmetros e $D_{4,3}$ é influenciado pelas gotas de maiores diâmetros. No entanto o $D_{v0,5}$ sofre pouca influência do ajuste da distribuição Log-Normal aos dados classificados.

Outra influência no cálculo dos diâmetros médios $D_{3,2}$ e $D_{4,3}$ é causada pelo tipo de distribuição de frequência adotada. Os cálculos foram baseados na distribuição de frequência volumétrica das gotas das amostras. Dessa forma, o $D_{3,2}$ terá um maior grau de dispersão dos seus resultados em relação ao $D_{v0,5}$ e $D_{4,3}$, que são calculados a partir de uma base volumétrica.

Realizando uma análise de variância sobre os dados experimentais foi identificado que neste estudo as variáveis que influenciaram o $D_{0,5}$ e o $D_{4,3}$, com 95% de confiança, são a salinidade e o teor de água, não sendo possível estabelecer uma relação de causa e efeito da queda de pressão com a variação desses diâmetros médios. A mesma análise foi realizada a variância do modelo, s , que por sua vez foi influenciado, com 95% de confiança, pela queda de pressão imposta na válvula, não sendo possível estabelecer uma relação de causa e efeito do teor de água e da salinidade com a variação desse parâmetro. Não há diferença ao se analisar os valores calculados a partir dos dados brutos, classificados ou do modelo ajustado.

Para todos as condições experimentais houve mudanças na DTG da emulsão inicial após despressurização na válvula, sendo o $D_{v0,5}$ e o s mais influenciado quanto maior o teor de água da emulsão e quanto maior a queda de pressão na válvula.. Dessa forma conclui-se que emulsões com maior população de gotas dispersas sofrem maior variação da DTG ao passar por uma válvula (restrição ao escoamento).

Há espaço para desenvolvimento de novos trabalhos nessa área de estudos, tais como metodologias para aquisição e tratamento de imagens, amostragem de emulsões de petróleo, análises de dados experimentais e desenvolvimento de modelos para previsão do comportamento de emulsões de petróleo que escoam por uma restrição (FAVERO, SILVA e LAGE, 2015). Como sugestão para trabalhos futuros propõe-se:

- Estudo de metodologias de tratamento de imagens e medição automática do tamanho de gotas na análise por microscopia ótica;

- Avaliação do erro causado pela amostragem e pelo procedimento de medição do diâmetro das gotas no microscópio ótico, utilizando esferas padrão com dimensões adequadas e com distribuição conhecida;
- Estudos de novos modelos matemáticos para ajuste aos dados amostrais, inclusive para distribuições multimodais, cujas características minimizem o erro do ajuste nas extremidades da curva de distribuição de frequência;
- Estudo de modelos de balanço populacional para previsão a distribuição do tamanho de gotas após a passagem por restrições e comparação com os valores medidos;
- Análise de outros parâmetros das emulsões, tais como temperatura (viscosidade), envelhecimento, pH, presença de gás dissolvido e a presença de partículas sólidas interfacialmente ativas sobre a DTG;

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-AAL, H. K., AGGOUR, M., FAHIM, M. A., **Petroleum and Gas Field Processing**, Marcel Dekker Inc.: New York, 2003

ALDERLIESTEN, M., **Mean Particle Diameters – From Statistical Definition to Physical Understanding**, Tese de Doutorado, Technischen Universiteit Delft, 2008

ALLEN, T., Particle size analysis by image analysis, In: **Powder Sampling and Particle Size Determination**, chapter 3, pp. 142 – 207, Elsevier Science, 2003

ALVES, D. R., CARNEIRO, J. S. A., OLIVEIRA, I. F., FAÇANHA JR. F., SANTOS, A. F., DARIVA, C. FRANCESCHI, E. FORTUNY, M., Influence of Salinity on the interfacial properties of a brasilian crude oil-brine systems, *Fuel*, 118, p.21-26, 2014

ARAÚJO, A. M., SANTOS, L. M., FORTUNI, M., MELO, R. L. F. V., COUTINHO, R. C. C., SANTOS, A. F., Evaluation of water content and average droplet size in water-in-crude oil emulsions by means of infrared spectroscopy, *Energy & Fuels*, 22, p. 3450-3458, 2008.

ASKE, N., **Characterization of Crude Oil Components, Asphaltene Aggregation and Emulsion Stability by means of Near Infrared Spectroscopy and Multivariate Analysis**, Tese de Doutorado, Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norway, 2002

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

BORGES, B., RONDÓN, M., SERENO, O., ASUAJE, J., Breaking of water-in-crude-oil emulsions. 3. Influence of Salinity and water-oil ratio on demulsifier action, *Energy & Fuels*, 23, p. 1568-1574, 2009

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

BORGES, G. R., FARIAS, G. B., BRAZ, T. M., SANTOS, L. M., AMARAL, M. J., FORTUNY, M., FRANCESCHI, E., DARIVA, C., SANTOS, A. F., Use of near infrared for evaluation of droplet size distribution and water content in water-in-crude oil emulsions in pressurized pipeline, *Fuel*, 147, p. 43-52, 2015

CLAESSON, P. M., BLOMBERG, E., POPTOSHEV, E., Surface Forces and Emulsion Stability, In: **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, p. 304-326, Marcel Dekker Inc.: New York, 2001

DANOV, K. D., KRALCHEVSKY, P. A., IVANOV, I. B., Dynamic Processes in Surfactant-stabilized Emulsions, In: **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, p. 621-659, Marcel Dekker Inc.: New York, 2001

DELP. Disponível em: <http://delp.com.br>. Acesso em 17/04/2015.

EIA, **International Energy Outlook 2013**, Washigton, DC, 2013

FAVERO, J.L., SILVA, L.F.L.R., LAGE, P.L.C., Modeling and simulation of mixing in water-in-oil emulsion flow through a valve-like element using a population balance model, *Computers and Chemical Engineering*, 75, p. 155-170, 2015.

FILHO, D. C. M., Efeito do envelhecimento sobre as características de emulsões de petróleo do tipo óleo-em-água, Dissertação de mestrado, IMA/Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2010

FILHO, D. C. M.; RAMALHO, J. B. V. S., SPINELLI, L. S., LUCAS, E., Aging of water-in-crude oil emulsions: Effect on water content, droplet size distribution, dynamics viscosity and stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 396, p. 208-212, 2012.

FILHO, D. C. M.; RAMALHO, J. B. V. S., LUCAS, G. M. S., LUCAS, E., Aging of water-in-crude oil emulsion: Effect on rheological parameters, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 405, p. 73-78, 2012.

FINGAS, M., FIELDHOUSE, B., Studies on crude oil na petroleum products emulsions: Water resolution and rheology, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 333, p. 67-81, 2009

FORTUNY, M., OLIVEIRA, C. B. Z., MELO, R. L. F. V., NELE, M., COUTINHO, R. C. C., SANTOS, A. F., Effect of salinity, temperature, water content, and pH on microwave demulsification of crude oil emulsions, *Energy & Fuels*, p. 1358-1364, 2007

FRIBERG, S. E., FRIBERG, S. H., Emulsion Formation. In: TADROS, T., **Encyclopedia of Colloid and Interface Science**, p. 366, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013

HEMMINGSSEN, P. V., AUFLEM, I. H., SÆTHER, Ø., WESTVIK, A. Droplet size distributions of oil-in-water emulsions under high pressures by vídeo microscopy. In: SJÖBLOM, J., **Emulsions and Emulsion Stability**, chapter 21, Taylor & Francis Group, 2006.

INTERNATION ORGANIZATION FOR STANDARDZATION – ISO. Methods for determination of particle size distribution – Part 4: Guide to microscope and image analysis methods. **ISO 3406-4**. 1993.

INTERNATION ORGANIZATION FOR STANDARDZATION – ISO. Representation of results of particle size analysis – Part 1: Graphical representation. **ISO 9276-1**. 1998.

INTERNATION ORGANIZATION FOR STANDARDZATION – ISO. Representation of results of particle size analysis – Part 2: Calculation of average particle sizes/diameters and moment from particle size distribution. **ISO 9276-2**. 2014.

INTERNATION ORGANIZATION FOR STANDARDZATION – ISO. Representation of results of particle size analysis – Part 3: Adjustment of an experimental curve to a reference model. **ISO 9276-3**. 2008.

INTERNATION ORGANIZATION FOR STANDARDZATION – ISO. Representation of results of particle size analysis – Part 5: Methods of calculation relating to particle size analysis using logarithmic normal probability distribution. **ISO 9276-5**. 1998.

INTERNATION ORGANIZATION FOR STANDARDZATION – ISO. Particle size analysis – Laser diffraction Methods. **ISO 13320**. 2009.

INTERNATION ORGANIZATION FOR STANDARDZATION – ISO. Particle size analysis – Image analysis methods – Part 1: Static image analysis methods. **ISO 13322-1**. 2014.

JURADO, E., BRAVO, V., CAMACHO, F., VICARIA, J. M., FERNADÉZ-ARTEAGA, A., Estimation of the distribution of droplet size, interfacial Area and volume in emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 295, p. 91-98, 2007

KOKAL, S., *Crude-oil emulsions: A state-of-the-art review*, SPE Production & Facilities, 2005

KOKAL, S. L., Crude Oil Emulsions. In: FANCHI, J. R., **Petroleum Engineering Handbook – Volume I**, chapter 12, SPE: Richardson, TX, 2006

KRALOVA, I., SJOBLUM, J., OYE, G., SIMON, S., GRIMES, B., PASO, K., Heavy crude oils/particle stabilized emulsions, *Advances in Colloids and Interface Science*, 169, p.106-127, 2011

KILPATRICK, P. K., Water-in-crude oil emulsion stabilization: Review and unanswered questions, *Energy & Fuels*, 26, p. 4017-4026, 2012

MACNAUGHT, A. D., WILKINSON, A., **IUPAC, Compendium of Chemical Terminology**, 2nd ed., Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1997

MAQBOOL, T., SRIKIRATIWONG, P., FOGLER, H. S., Effect of temperature on the precipitation kinetics of asphaltenes, *Energy & Fuels*, 25, 694-700, 2011

MITRE, J. F., LAGE, P. L. C., SOUZA, M. A., SILVA, E., BARCA, L. F., MORAES, A. O. S., COUTINHO, R. C. C., FONSECA, E. F., Droplet breakage and coalescence models for the flow of water-in-oil emulsions through a valve-like element, *Chemical Engineering research and Design*, 92, 2493-2508, 2014

MORADI, M., ALVARADO, V., HUZURBAZAR, Effect of salinity on water-in-crude oil emulsion: Evaluation through drop-size distribution proxy, *Energy & Fuels*, 25, p. 260-268, 2011

MUN, S., MCCLEMENTS, D. J., Influence of Interfacial Characteristics on Ostwald Ripening on Hydrocarbon Oil-in-Water Emulsions, *Langmuir*, 22, p. 1551-1554, 2006

NENNINGSLAND, A. L., GAO, B., SIMON, S., SJÖBLOM, J., Comparative study of Stabilizing Agents for Water-in-Oil Emulsions, *Energy & Fuels*, 25, p. 5746-5754, 2011.

PASO, K., SILSET, A., SORLAND, G., GONÇALVES, M. A. L., SJÖBLOM, J., Characterization of the formation, flowability, and resolution of Brazilian crude oil emulsions, *Energy & Fuels*, 23, p. 471-480, 2009

PETSEV, D. N., Mechanism of Emulsion Flocculation, In: SOMASUNDARAN, P., **Encyclopedia of Surface and Colloid Science**, Marcel Dekker Inc: New York, 2002

PETSEV, D. N. **Theory of Emulsion Flocculation**, In: PETSEV, D. N., **Emulsion: Structure, Stability and Interactions**, Cap.8, p.313-350, Academic Press, 2004.

RAMALHO, J. B. V. S., Cisalhamento de emulsões de petróleo do tipo A/O durante amostragem em linha. *Boletim técnico PETROBRAS*, 45(1), p. 1-5, 2002

RAMALHO, J. B. V. S., OLIVEIRA, M. C. K., Metodologia para Determinação da Distribuição do Diâmetro de Gotas em Emulsões de Petróleo tipo Água-Óleo por Difração a Laser. *Boletim Técnico PETROBRAS*, 42 (1/4), p. 72-76, 1999

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**, Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009

RØNNINSEN, H. P., SJÖBLOM, J., MINGYUAN, L., Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 11. Ageing of crude oils and its influence on the emulsion stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 97, p. 119-128, 1995.

SÆTHER, Ø., Video-enhanced Microscopy Investigation of Emulsion Droplets and Size Distributions, In: SJÖBLOM, J., **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, chapter 15, p.349-360, Marcel Dekker, Inc., 2001

SCHRAMM, L. L., Petroleum Emulsions, In: SCHRAMM, L.L., **Emulsions: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**, American Chemical Society Books: Washington DC, 1992.

SJÖBLOM, J., **Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology**, CRC Press, 2001

SJÖBLOM, J., ASKE, N., AUFLEM, I. H., BRANDAL, Ø., HAVRE, T. E., SÆTHER, Ø., WESTVIK, A., JOHNSEN, E. E., KALLEVIK, H., Our current understanding of

water-in-crude oil emulsions. Recent characterization techniques and high pressure performance, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p. 399-473, 2003.

SJÖBLOM, J., HEMMINGSEN, P. V., KALLEVIK, H., The role of asphaltenes in stabilizing water-in-crude oil emulsions. In: *Asphaltenes, Heavy Oils, and Petroleomics*, chapter 21, p. 549-587, Springer New York, 2007

SJÖBLOM, J., JOHNSEN, E. E., WESTVIK, A.; ESE, M. H., DJUVE, J.; AUFLEM, I. H., KALLEVIK, H. In: SJÖBLOM, J. *Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology*, p. 595-619, Marcel Dekker Inc.: New York, 2000

SJÖBLOM, J., MINGYUAN, L., CHRISTY, A. A., RØNNINSEN, H. P., Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf 11. Ageing of the interfacially active components and the influence on the emulsion stability, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 96, p. 261-272, 1995.

SJÖBLOM, J., STENIUS, P., SIMON, S., GRIMES, B. A., Emulsion Stabilization. In: TADROS, T., **Encyclopedia of Colloid and Interface Science**, p. 415, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013

SMITH, V. H. and ARNOLD, K. E., Crude oil emulsions. In: Bradley, H. B, **Petroleum Engineering Handbook**, Society of Petroleum Engineers. Richardson, TX, 1992

SOUZA, W. J., **Estudo da estabilidade de emulsões água-em-óleo: Efeito do teor da fase dispersa na velocidade de sedimentação da emulsão**, Dissertação de mestrado, PEP/Universidade Tiradentes, Aracaju, SE, 2014

SPIECKER, P. M., **The Impact of Asphaltene Chemistry and Solvation on Emulsion and Interfacial Film Formation**, Tese de Doutorado, North Carolina State University, Raleigh, 2001

SPIECKER, P. M., GAWRYS, K. L., TRAIL, C. B., KILPATRICK, P. K., Effects of petroleum resins on asphaltene aggregation and water-in-oil emulsion formation, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, p. 9-27, 2003

SULLIVAN, A., KILPATRICK, P. K., The effects of inorganic solid particles on water and crude oil emulsion stability, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, p. 3389-3404, 2002

TADROS, T. F., Emulsion Science and Technology: A General Introduction, In: *Emulsion Science and Technology*, p 1-56, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2009

TADROS, T. F., Emulsion Systems, IN: TADROS, T., **Encyclopedia of Colloid and Interface Science**, p. 454, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2013

THOMAS, J. E., **Fundamentos de engenharia de petróleo**, 2 ed., p. 262, Interciência, Rio de Janeiro, 2001

TORRES, L. G., ITURBE, R., SNOWDEN, M. J., CHOWDHRY, B. Z., LEHARNE, S. A., Preparation of o/w emulsions stabilized by solid particles and their characterization by

oscillatory rheology, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 302, p. 439-448, 2009

WEISS, J., HERRMANN, N., MCCLEMENTS, D. J., Ostwald Ripening of Hydrocarbon Emulsion Droplets in Surfactant Solutions, *Langmuir*, 15, p. 6652-6657, 1999

WILLIAMS, J. M., KOKAL, S. L., Fluid Sampling. In: FANCHI, J. R., **Petroleum Engineering Handbook – Volume I**, chapter 4, SPE, 2006

ZEISS. Disponível em: <http://zeiss.com>. Acesso em 03/03/2015.

Anexo A

Rotinas computacionais

- i. Leitura da planilha eletrônica com os dados brutos obtidos das tabelas exportadas do software Axion Vision LE, versão 4.7.2, convertidas previamente de arquivos tipo *comma separated values* “.csv” para arquivo excel “.xls”

```
// Lê uma coluna de arquivo excel com dados do
// ponto analisado
function y=dadosexcel(arquivo, aba, coluna)
// lê arquivo excel
sheets=readxls(arquivo)
// lê dados de uma aba do arquivo excel
sheets_number=sheets(aba)
// lê dados de uma coluna da aba escolhida
dados_string=sheets_number(:,coluna)
// transforma dados em tipo double
dados_double=dados_string.value
```

```
// conta a quantidade de posições com variáveis
// do tipo double, excluindo os NAN da tabela
count=0
i=1
while count >=0 then
count=count+dados_double(i)
i=i+1
end
// cria uma matriz somente com os números
dados=dados_double(1:i-2)
y=dados
endfunction
```

- ii. Calcula diâmetro médio $D_{v0,1}$, $D_{v0,5}$, $D_{v0,9}$, $D_{3,2}$, $D_{4,3}$ a partir de dados brutos

```
// Calcula diâmetro médio [dv01, dv05, dv09, d32,
// d43] a partir de dados brutos
function [dv01, dv05, dv09, d32,
d43]=diametromedio(x)
volume_x=volume(x)
volume_total=sum(volume_x)
volume_x=volume_x/volume_total
aux=%pi*4/3
// dv01
i=1
vol=0
while vol <= 0.1 then
vol=vol+volume_x(i)
i=i+1
end
dv01=x(i-1)
//dv05
i=1
vol=0
while vol <= 0.5 then
vol=vol+volume_x(i)
```

```
i=i+1
end
dv05=x(i-1)
//dv09
i=1
vol=0
while vol <= 0.9 then
vol=vol+volume_x(i)
i=i+1
end
//dv09=((vol/(i-1))/aux)**(1/3))*2
dv09=x(i-1)
diametro_cubo=cubo(x)
diametro_quadrado=quadrado(x)
diametro_quarta=quarta(x)
// d32
d32=sum(diametro_cubo)/sum(diametro_quadrado)
// d43
d43=sum(diametro_quarta)/sum(diametro_cubo)
endfunction
```

- iii. Classificação dos dados brutos

```
// Classifica os dados em faixa de diâmetros,
// somando os volumes das gotas em cada faixa.
// Calcula o diâmetro médio dentro da faixa (a
// partir do volume total de gotas
// e sua quantidade na faixa de diâmetros) e a
// proporção do volume das gotas da faixa
```

```
// em relação ao volume total de gotas (frequência)
function y=classificacao(dados_diametro,
quantidade_faixas, titulo_grafico, janela,
nome_arquivo)
// comprimento do vetor
```

```

l=length(dados_diametro)
// calcula volume das gotas
dados_volume=volume(dados_diametro)
// diâmetro máximo da distribuição
maximo=max(dados_diametro)
// arredonda para o inteiro mior ou igual
maximo=ceil(maximo)
// diâmetro mínimo da distribuição
minimo=min(dados_diametro)
// arredonda para o inteiro menor ou igual
minimo=floor(minimo)
// calcula o tamanho do intervalo
intervalo=(maximo-minimo)/quantidade_faixas
//cria matriz de tabulação
tab_volume=zeros(quantidade_faixas,2)
// Soma o volume das gotas por faixa de
diâmetro
// i -> quantidade de faixas de classificação
// j -> quantidade de pontos
for i=1:quantidade_faixas
    for j=1:l
        if dados_diametro(j)<=
(minimo+i*intervalo) then
            if dados_diametro(j)>(minimo+(i-
1)*intervalo) then
                // volume total por faixa
tab_volume(i,1)=tab_volume(i,1)+dados_volume(j)
                // quantidade de gotas por faixa
                tab_volume(i,2)=tab_volume(i,2)+1
            end
        end
    end
end
// Calcula o diâmetro médio em cada faixa
for i=1:quantidade_faixas
    if tab_volume(i,2)>0 then
        aux(i)=tab_volume(i,1)/tab_volume(i,2)
    else
        aux(i)=0
    end
end
// ajusta o diâmetro médio para o centro da
faixa
// quando não há gotas classificadas
tab_diametro=2*(aux/(4*pi/3)).^(1/3)
for i=1:quantidade_faixas
    if tab_diametro(i)==0 then
        tab_diametro(i)=minimo+(i-0.5)*intervalo
    end
end
// Integra pelo método de newton (trapézio) a
curva gerada para normalizar
// os dados de saída (volume)
norma1=inttrap(tab_diametro,tab_volume(:,1))
// Calcula distribuição percentual do volume
total
tab_normalizado1=tab_volume(:,1)/norma1
// Integra pelo método de newton (trapézio) a
curva gerada para normalizar
// os dados de saída (número)
norma2=inttrap(tab_diametro,tab_volume(:,2))
// Calcula distribuição percentual do volume
total
tab_normalizado2=tab_volume(:,2)/norma2
y=[tab_normalizado1,tab_diametro,tab_normalizad
o2]
endfunction

```

iv. Cálculo dos diâmetros médios a partir dos dados classificados

```

function [d05, d32,
d43]=diametromeditabulado(freq_vol, diametro,
freq_num)
// Diâmetros médios dos dados tabulados
//D05 - Baseado na frequência volumétrica
calculo=0
j=1
while calculo <= 0.5
    calculo=calculo+freq_vol(j)*(diametro(j+1)-
diametro(j))
    j=j+1
end
if calculo > 0.5 then
    largura=(calculo-0.5)/freq_vol(j-1)
    d05=diametro(j)-largura
else
    d05=diametro(j)
end

diametro_cubo=cubo(diametro)
diametro_quadrado=quadrado(diametro)
diametro_quarta=quarta(diametro)
// D32 e D43 - Baseado na frequência numérica
d32=(freq_num*diametro_cubo)/(freq_num*dia
metro_quadrado)
d43=(freq_num*diametro_quarta)/(freq_num*di
ametro_cubo)
endfunction

```

v. Cálculo dos diâmetros médios a partir dos dados do modelo

```
function [d05, d32, d43]=diametromediomodelo(a, s)
```

```
d05=exp(a)
```

```
d32=exp(a-0.5*s^2)
```

```
d43=exp(a+0.5*s^2)
```

```
endfunction
```