



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO - DPET
TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC**

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE DESEMULSIFICANTES
COMERCIAIS NA SEPARAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA DO
PETRÓLEO**

LARISSA SOBRAL HILÁRIO

**NATAL/RN
DEZEMBRO/2012**

LARISSA SOBRAL HILÁRIO

**AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DE DESEMULSIFICANTES
COMERCIAIS NA SEPARAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA DO
PETRÓLEO**

Orientador: Prof. Dr. Wilaci Eutropio Fernandes Junior

**NATAL/RN
DEZEMBRO/2012**

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Wilaci Eutropio Fernandes Junior
Orientador- UFRN

Prof^a. Dr^a. Jennys Lourdes Meneses Barillas
Membro- UFRN

Prof. Dr. Edney Rafael Viana Pinheiro Galvão
Membro-UFRN

Mestre Shirley Feitosa Machado Sena
NUPPRAR- UFRN

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Engenharia de Petróleo pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Aprovado em, 03 de Dezembro de 2012.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho às pessoas mais importantes da minha vida, que lutam diariamente ao meu lado, transmitindo amor, alegria, determinação, paz, harmonia, sabedoria e coragem, tornando os meus dias muito mais felizes e bonitos. Aos meus pais Hilário Filho e Fátima Sobral. E à minha amada irmãzinha Luana Sobral Hilário.

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela vida, saúde e perseverança por mais esta oportunidade de realização intelectual.

Aos meus pais Hilário Filho e Fátima Sobral, pelo incentivo na busca constante de novos caminhos e por terem ensinado a perseverar na direção do objetivo traçado, pelo amor, carinho, dedicação e por terem dado o melhor deles por mim durante todos os anos da minha vida até hoje.

À minha irmã Luana Sobral Hilário, que amo e admiro muito, que apesar de ser a caçula da casa, é uma intelectual nata de crítica apurada e conhecimento refinado que quando tece seus comentários me remete inexoravelmente ao silêncio das reflexões.

Aos meus familiares, que torceram pelo meu sucesso, em especial ao tio e padrinho Silvio Araújo.

Ao Prof.º Dr, Wilaci Eutropio Fernandes Junior, que aceitou meu pedido de orientação neste trabalho com muita gentileza, incentivo, dedicação e colaboração técnica que foram essenciais para a elaboração deste trabalho.

Ao Profº Djalma Ribeiro da Silva, pelo apoio e o costumeiro incentivo para a conclusão deste trabalho.

A importantíssima colaboração de Shirley Feitosa Machado Sena, pela paciência, ajuda nos experimentos com seu conhecimento prático, contribuições técnicas, e até mesmo orientações.

A todos os professores do departamento de Engenharia de Petróleo pela dedicação e excelência nos ensinamentos técnicos.

Tenho que agradecer aos meus amigos da universidade André Luiz, Ciro Rodolfo, Roselaine dos Anjos, Haroldo Filho e Priscila Gouveia.

Ao NUPPRAR, pela disponibilização dos equipamentos e o espaço físico cedido para a realização deste trabalho. Bem como toda a equipe do Laboratório e em especial Aécia Dantas, Izabel Kaline, Tarcila Frota, Raoni Anjos, Mariela Chagas, Emily Tossi, Tatiana Maranhão e Rina Lourena.

RESUMO

O petróleo é geralmente produzido em concomitância com a água. Esta chamada de água produzida, por se tratar de um subproduto sua presença é indesejada, pois além de não apresentar valor econômico, esta água apresenta sais em sua composição dentre outros contaminantes os quais devem ser separados, visto que em contato com o óleo resultam nas formações das emulsões, logo a separação da água produzida com o petróleo faz-se necessária a fim de evitar corrosão e a formação de depósitos inorgânicos nas instalações de produção, transporte e refino. O referido trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de três desemulsificantes comerciais em relação à separação da emulsão água-óleo, bem como a sua resposta em emulsões com óleos de propriedades distintas. A fim de verificar alguma tendência de comportamento dos óleos (PTR01, PTR02 e PTR03) em presença dos desemulsificantes (DES01, DES02 e DES03) e suas diluições, foram realizadas as medidas de densidade, °API e BSW ou seja, breve caracterização dos óleos. Em seguida, foram realizados os ensaios de quebra da emulsão (segundo norma da Petrobras) dos óleos com todos os desemulsificantes propostos e suas diluições, com o propósito de verificar o comportamento de separação entre as fases óleo- água. O estudo de quebra da emulsão e separação das fases permitiu concluir que um mesmo desemulsificante não apresenta o mesmo desempenho para óleos de diferentes características.

Palavras Chaves: Emulsão; Desemulsificante; Quebra de emulsão.

ABSTRACT

Petroleum is generally produced in association with water. This called “associated water” is a byproduct and its presence is unwanted. It has no economic value, and the presence of high quantities of salt in its composition, among other contaminants, must be separated, since when it comes in contact with the oil results in the formation of emulsions. Therefore, the separation of the ‘associated water’ from the oil is necessary in order to prevent corrosion and the formation of inorganic deposits in production facilities, transportation and refining. This research aims to evaluate the performance of de-emulsifying solutions in relation to water-oil separation, as well as its response in oil emulsions with distinct properties. In order to check any behavior tendency of the oil samples (PTR01, PTR02 and PTR03) in the presence of the de-emulsifying solutions (DES01, DES02 and DES03) and their dilutions, measurements such as density, °API and BSW, were carried out, that is, a brief characterization of the oils. Following these experiments, emulsion breaking tests (According to Petrobras standards) of the oil samples with all of the de-emulsifying solutions used to study the oil-water separation phase, were carried out. The emulsion breaking tests and separation of the phases allowed us to conclude that the same de-emulsifying solution showed different performance characteristics for different oils.

Key-words: Emulsion; De-emulsifying solutions; Emulsion breaking

LISTA DE FIGURAS

Secção 2	Página
Figura 2.1- Emulsões: (O/A) óleo em água; (A/O) água em óleo; (A/O/A) água em óleo em água; (O/A/O) óleo em água em óleo	7
Figura 2.2- Etapas de quebra da emulsão	12
 Secção 3	
Figura 3.1- Amostras de Petróleo: PTR-01, PTR-02 e PTR-03	14
Figura 3.2- Densímetro Digital	15
Figura 3.3- Fluxograma do procedimento de ensaio para determinação do BSW	16
Figura 3.4- Desemulsificantes concentrados: DES-01, DES-02 e DES-03	16
Figura 3.5- Diluição dos desemulsificantes	17
Figura 3.6- Tubo de 100 mL para centrifuga	18
Figura 3.7- Banho-maria com os tubos de centrífuga com os petróleos	19
Figura 3.8- Centrifuga	20
 Secção 4	
Figura 4.1- Zona intermediária entre as fase óleo e água	23
Figura 4.2- Gráfico de desempenho do DES01, DES02 e DES03 com o PTR01	25
Figura 4.3- Ensaio de quebra da emulsão do PTR02 com os desemulsificantes	27
Figura 4.4- Gráfico de desempenho do DES01, DES02 e DES03 com o PTR02	28
Figura 4.5- Ensaio de quebra da emulsão do PTR03 com os desemulsificantes	30
Figura 4.6- Gráfico de desempenho do DES01, DES02 e DES03 com o PTR03	31

LISTA DE TABELAS

Secção 2	Página
Tabela 2.1- Composição elementar média do petróleo	5
Tabela 2.2- Classificação do petróleo pelo grau API	5
 Secção 3	
Tabela 3.1- Tabela de acompanhamento da separação água total	19
 Secção 4	
Tabela 4.1 Massa específica dos óleos	21
Tabela 4.2- Grau API das amostras de petróleo	21
Tabela 4.3- Teor de BSW- Basic Sediments Water	22
Tabela 4.4-Teste de quebra da emulsão com o óleo 01 e o desemulsificante 01	23
Tabela 4.5-Teste de quebra da emulsão com o óleo 01 e o desemulsificante 02	24
Tabela 4.6-Teste de quebra da emulsão com o óleo 01 e o desemulsificante 03	24
Tabela 4.7-Teste de quebra da emulsão com o óleo 02 e o desemulsificante 01	26
Tabela 4.8-Teste de quebra da emulsão com o óleo 02 e o desemulsificante 02	26
Tabela 4.9-Teste de quebra da emulsão com o óleo 02 e o desemulsificante 03	27
Tabela 4.10-Teste de quebra da emulsão com o óleo 03 e o desemulsificante 01	29
Tabela 4.11-Teste de quebra da emulsão com o óleo 03 e o desemulsificante 02	29
Tabela 4.12-Teste de quebra da emulsão com o óleo 03 e o desemulsificante 03	30
Tabela 4.13- Resumo dos melhores resultados de separação de água	31

SUMÁRIO

	Página
Secção 1	
1- Introdução	1
1.1- Objetivo	2
Secção 2	
2- Aspectos teóricos	3
2.1- Petróleo	3
2.2- Água produzida	6
2.3- Emulsão	7
2.4- Fatores de estabilização das emulsões	9
2.5- Quebra de emulsão	10
2.6- Área estudada	13
Secção 3	
3- Metodologia	14
3.1- Amostragem	14
3.2- Caracterização dos óleos	14
3.2.1-Massa específica e °API	15
3.2.2- BSW	15
3.3- Preparação dos desemulsificantes	16
3.4- Quebra da emulsão	17
3.4.1- Preparo das amostras	18
3.4.2-Ensaio de quebra da emulsão	18
Secção 4	
4- Resultados e Discussões	21
4.1- Caracterização dos óleos	21
4.1.1-Massa específica e °API	21
4.1.2-BSW	22
4.2-Ensaio de quebra da emulsão	23
Secção 5	
5-Conclusões	33
Secção 6	
6-Sugestões para estudos futuros	34
Secção 7	
7- Referências Bibliográficas	35

1-INTRODUÇÃO

O petróleo, conforme a teoria da origem orgânica, é formado pela decomposição de grandes quantidades de material vegetal e animal que, sob ação da pressão e calor gera misturas de compostos constituídos majoritariamente por moléculas de carbono e hidrogênio - os hidrocarbonetos (Kunert *et al.*, 2007).

O petróleo é geralmente produzido em concomitância com a água. Muitas vezes esta apresenta uma alta salinidade, gás, sedimentos e outros contaminantes os quais devem ser separados, visto que em contato com o óleo resultam nas formações das emulsões.

O processamento primário do petróleo tem como finalidade a separação e o tratamento das três fases (óleo, água e gás), sendo a etapa de separação da água a mais complicada e importante do processo, uma vez que a mesma colabora para a ocorrência de corrosão e incrustações, formação de hidratos, aumento da viscosidade, podendo dificultar o escoamento etc (Cunha, 2007).

Nos campos produtores terrestres, a remoção de grande parte da água produzida ocorre através de separadores de produção, associados com a utilização de agente desemulsificante, que é um produto químico que desloca os emulsificantes naturais da superfície das gotas de água, permitindo a coalescência das mesmas e, assim, a desestabilização da emulsão água-óleo.

Para cada sistema água-óleo, a eficiência do desemulsificante dependerá da composição da espécie química e a concentração adicionada, bem como das características do óleo e tempo de contato entre o óleo e o desemulsificante. Desta forma este estudo tem como finalidade determinar a forma mais economicamente viável para a utilização de um dado desemulsificante, para a separação de um sistema água/óleo.

Para a realização deste trabalho foi utilizado os conhecimentos adquiridos durante o curso de Engenharia de Petróleo através das disciplinas de processamento primário de petróleo, tratamento da água produzida de reservatórios de petróleo, química do petróleo e propriedades dos fluidos e das rochas.

O presente trabalho encontra-se disposto da seguinte forma:

Na Secção 2 apresenta os aspectos teóricos, onde focalizam-se as teorias de formação do petróleo, bem como sua composição. Mostra também alguns parâmetros que caracterizam e classificam o petróleo. Neste capítulo, também são abordados alguns os tipos de água produzida, que divide-se em água livre e emulsionada, bem como os tipos de emulsão e os mecanismo de quebra da mesma, ressaltando a quebra da emulsão pelos mecanismo de tratamento químico fazendo uso de desemulsificantes.

Na Secção 3 aborda a metodologia experimental para fazer uma breve caracterização dos petróleos, preparação das diluições do desemulsificante bem como o ensaio de quebra da emulsão.

Na Secção 4 são mostrados os resultados e discussões da caracterização dos petróleos e o ensaio de quebra da emulsão.

Finalmente tem-se a Secção 5 foi reservado para conclusão da melhor eficiência de quebra de emulsão dos desemulsificantes em relação ao tipo de óleo.

1.1-OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de desemulsificante em relação à separação água-óleo, bem como a sua resposta em emulsões com óleos de propriedades distintas.

2-ASPECTOS TEÓRICOS

2.1- PETRÓLEO

“Ouro negro”! Esta é a denominação dada ao petróleo, face à grande importância e valor que representa para a sociedade moderna (Cardoso, 2005). A palavra petróleo deriva do latim *petra* (pedra) e *oleum* (óleo). No estado líquido, é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e cor variando entre o negro e castanho claro (Thomas, 2001). Este não pode ser definido como uma substância homogênea e suas características variam grandemente de acordo com o campo produtor. A *American Society of Testing and Materials (ASTM)*, o define como: “Uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados, a qual é ou pode ser removida da terra no estado líquido” (Farah, 2003).

Diversas teorias tentam explicar a origem do petróleo, dentre as mais aceitas estão:

- A teoria inorgânica: Datada do século XIX, defende que o petróleo teve sua origem a partir dos depósitos de carbono que provavelmente foram formados com a formação da terra (Sena, 2011).
- A teoria orgânica: admite que a origem do petróleo esteja ligada à decomposição do plâncton, e que ao longo de milhões de anos foram se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionado pelos movimentos da crosta terrestre e transformando-se no petróleo, sendo essa a hipótese mais aceita (Sena, 2011).

Devido a efeitos mecânicos decorrente dos processos físico-químicos sofridos ocorre a migração do petróleo no subsolo, acumulando-se em rochas porosas e permeáveis denominadas rochas reservatório (Pedroti, 2007).

Óleos obtidos em diferentes reservatórios de petróleo possuem características diferentes, conforme cor, viscosidade, densidade, acidez, teor de enxofre, etc. Alguns são pretos, densos, viscosos, liberando pouco ou nenhum gás, enquanto que outros são castanhos ou bastante claros, com baixa viscosidade e densidade, liberando quantidade apreciável de gás. Outros reservatórios podem produzir somente gás. Mas apesar destas

diferenças físicas, sua composição elementar varia pouco, já que óleo cru é composto de séries homólogas de hidrocarbonetos (Thomas, 2001), podendo apresentar também séries de não-hidrocarbonetos. Os hidrocarbonetos presentes no petróleo pertencem a três classes diferentes: Parafínicos, naftênicos e aromáticos.

- Parafínicos: Em geral, óleos crus leves com alto ponto de fluidez, densidade inferior a 0,85 ou teor de resinas e asfaltenos menor que 19% em peso. Apresentam normalmente baixa viscosidade, exceto nos casos de elevado teor de n-parafinas de alto peso molecular (alto ponto de fluidez) (Thomas, 2001).
- Naftênicos: Apresentam em geral, baixo teor de enxofre e originam da alteração bioquímica de óleos parafínicos e parafínicos-naftênicos. Poucos óleos se enquadram neste tipo (Thomas, 2001).
- Aromáticos: São geralmente compostos caracterizados por apresentar como cadeia principal de um ou vários anéis benzênicos (Aske, 2002)

No grupo dos não-hidrocarbonetos, estão inseridas as resinas, os asfaltenos e outros contaminantes orgânicos, além de compostos sulfurados, nitrogenados oxigenados entre outros, além de traços de compostos metálicos (Luchese, 2010)

- Resinas: São definidas como a fração do petróleo solúvel em alcanos leves. Possuem características aromáticas polares, além de possuir na sua estrutura heteroátomos, tais como nitrogênio, oxigênio ou enxofre (Aske, 2002)
- Asfaltenos: São misturas complexas de substâncias com alto peso molecular, formadas por anéis aromáticos policondensados, cadeias laterais alifáticas e em menores proporções de heteroátomos (O, N e S) e grupos funcionais ácidos (Aske, 2002).

Portanto, as diferenças físicas são basicamente decorrentes das quantidades relativas de cada série homóloga dos componentes individuais (Thomas, 2001).

No petróleo cru, assim chamado para distingui-lo do óleo refinado, produto comercial mais importante, não há quase hidrocarbonetos insaturados (Souza, 2007). Todos os petróleos contêm substancialmente os mesmos hidrocarbonetos, porém em diferentes quantidades. A Tabela 2.1 apresenta a composição média do petróleo.

Tabela 2.1- Composição elementar média do petróleo

Elemento	Distribuição Proporcional
Carbono	83 – 87%
Hidrogênio	10 – 14%
Nitrogênio	0,1 – 2%
Oxigênio	0,05 – 1,5%
Enxofre	0,05 - 6%
Metais	< 1000 ppm

Fonte: Cunha, 2005

Uma das principais características do petróleo, conforme Martins (2003), é a massa específica do óleo. De acordo com ele em relação à densidade, os diferentes tipos de petróleo são classificados segundo uma gradação que vai de petróleos leves a pesados. A classificação mais utilizada é a adotada pelo “American Petroleum Institute”, que se baseia na densidade volumétrica do óleo ou através de um índice adimensional, que se relaciona com a densidade, conhecido como “grau API”.

$$API = \frac{141,5}{d} - 131,5 \quad \text{Equação 2.1}$$

O conhecimento do grau API de um determinado óleo é um fator de extrema importância, pois é este que indica se o petróleo é leve, médio ou pesado, conforme apresentado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2- Classificação do petróleo pelo grau API

Classificação	Grau API
Leve	Acima de 31,1
Médio	22,3 a 31,1
Pesado	10,0 a 22,3
Extrapesado	Inferior a 10,0

Fonte: Szklo, 2005

Como o grau API varia inversamente com a massa específica conforme Equação 2.1, quanto menor o valor do grau API de um petróleo, maior será a sua massa específica. Para se ter uma idéia comparativa, se a massa específica da água fosse expressa em grau API, ela apresentaria grau API 10; assim, um petróleo com grau API menor do que 10 teria massa específica maior que a da água e nela não flutuaria. Em termos operacionais, isto causa muitos problemas no processo de separação da água do petróleo, operação indispensável em todo o segmento do processamento do petróleo (Santos, 2007).

2.2- ÁGUA PRODUZIDA

Nas atividades de exploração e produção de óleo e gás, são gerados resíduos e efluentes, dentre os quais se destaca a água produzida, que é extraída junto com o petróleo e o gás. A água produzida pode ser constituída de água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo e água de injeção, aquela introduzida no reservatório para aumento da produção de óleo. Geralmente, os campos de petróleo produzem pequena quantidade de água de formação no início da produção, podendo atingir acima de 90% do volume total extraído do poço, quando o campo se encontra no seu estágio final de produção econômica (Ray & Engelhardt, 1992).

A água produzida geralmente se apresenta com alta salinidade e contém gases dissolvidos, partículas de óleo em suspensão, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, sólidos livres e dispersos, metais pesados e, por vezes, alguma radioatividade os quais devem ser separados (Sena, 2011), visto que em contato com o óleo e contaminantes resultam nas formações das emulsões. (Cunha, 2007). A água produzida pode estar presente de duas formas:

- **Água Produzida Livre:** Mistura instável e heterogênea, estando em uma fase diferente do óleo e podendo ser separada por decantação (Sena, 2011).
- **Água Produzida Emulsionada:** Forma uma mistura heterogênea, consistindo de um líquido imiscível (fase interna descontínua) disperso em outro (fase externa contínua) em forma de pequenas gotas. No caso, a água produzida emulsionada o óleo é a fase contínua e a água a fase descontínua. Essa emulsão pode ser

decorrente ao cisalhamento em equipamentos como bombas, válvulas, etc (Sena, 2011). Sendo assim a água emulsionada requer tratamentos especiais para sua remoção.

2.3- EMULSÃO

O termo emulsão refere-se a uma mistura de líquidos, constituída de uma fase dispersa e uma contínua a qual é formada na presença de dois líquidos imiscíveis, um agente emulsificante e agitação suficiente para ocorrer a emulsificação do sistema. As emulsões podem ser classificadas como óleo em água (O/A), onde o óleo é a fase dispersa e a água é a fase contínua; e água em óleo (A/O), onde a água é a fase dispersa e o óleo é a fase contínua (Iida, 2007) como mostra a Figura 2.1 que apresenta tipos de emulsões:

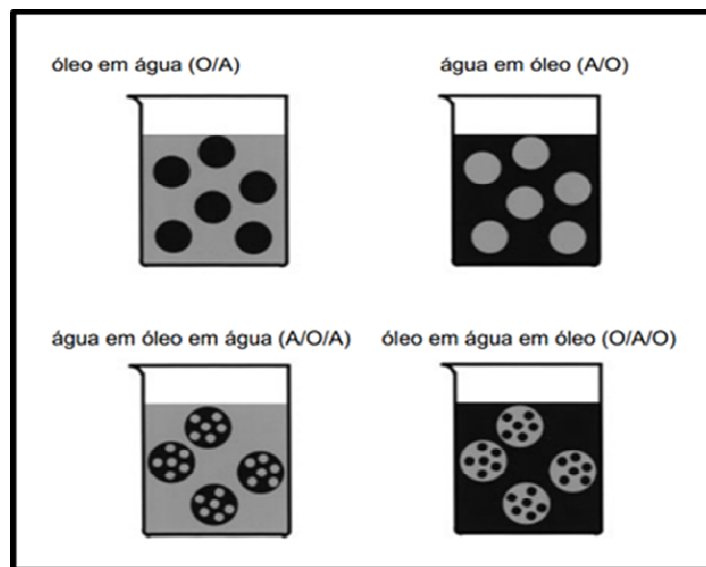


Figura 2.1- Emulsões: (O/A) óleo em água; (A/O) água em óleo; (A/O/A) água em óleo em água; (O/A/O) óleo em água em óleo

Fonte: Oliveira & Carvalho, 1998.

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre, geralmente, a produção simultânea de gás, óleo, água e impurezas. Como o interesse econômico está somente na produção de hidrocarbonetos, há necessidade do processamento primário dos fluidos (Thomas, 2001). Água e petróleo não estão, em geral, emulsificados em condições de reservatório, a formação da emulsão é consequência do bombeamento,

transporte e expansão dos fluidos produzidos. Ao transferir esses fluidos para um tanque de separação gravitacional, observa-se a separação de três zonas: abaixo encontra-se água livre; acima o óleo e entre as anteriores, uma dispersão de água em óleo ou de óleo em água, com uma fina espessura e estável. Essa razão água-óleo é chamada de BSW que deve estar abaixo de 1% para que seja aceito pela refinaria (Silva, 2004). Dependendo do tipo dos fluidos produzidos e da viabilidade técnico-econômica, uma planta de processamento primário pode ser simples ou complexa. As mais simples efetuam apenas a separação gás/óleo/água, enquanto que as mais complexas incluem o condicionamento e compressão do gás, tratamento e estabilização do óleo e tratamento da água para reinjeção ou descarte (Thomas, 2001).

A separação da água emulsionada na fase óleo envolve duas etapas: a primeira consiste em permitir uma aproximação das gotas de água para a formação da nata (coalescência) e/ou aglomeração (floculação); e, a segunda, consiste em promover a decantação das gotas. A colisão entre as gotículas na fase dispersa pode facilitar a floculação que, por sua vez, pode levar à coalescência e à formação de gotículas maiores, que por diferença de densidade entre as fases resulta numa sedimentação e “quebra” completa da emulsão. Porém, há uma grande dificuldade para a aproximação das gotículas, por dois motivos: a existência de uma repulsão elétrica entre elas e a existência de uma barreira estérica, ou película interfacial, que impede as gotas de entrarem em contato. Então, para que haja a coalescência essas partículas devem colidir com uma força suficiente para superar estas barreiras (Silva, 2004).

A presença de emulsificantes naturais, ou agentes emulsificantes, podem estar presentes tanto na água quanto no petróleo como: asfaltenos, resinas, fenóis, compostos oxigenados e de enxofre, formando uma película que dificulta o contato entre as gotículas, estabilizando a emulsão. Esses agentes emulsificantes apresentam-se na forma de partículas sólidas que tendem a serem insolúveis em ambas as fases líquidas, porém, algum elemento desse agente tem uma preferência para o óleo e outro elemento prefere a água (Lee, 1999). Esses emulsificantes formam um filme adsorvido em torno das gotículas dispersas, o que ajuda a impedir a floculação e a coalescência. Eles agem também diminuindo a tensão interfacial da partícula de água, causando formação de partículas menores (Silva, 2004).

2.4- FATORES DE ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

A propriedade física mais importante de uma emulsão é a sua estabilidade. Entende-se por estabilidade de uma emulsão a capacidade da mesma em manter sua homogeneidade durante um certo período de tempo. Conforme Rosa *et al* (2006), as emulsões estabilizadas fisicamente são formadas sem adição de substâncias surfactantes, ou seja, aquelas em que a estabilidade é mantida por cargas elétricas inerentes ao sistema ou a outras forças. Algumas emulsões estáveis podem levar semana ou meses para se separarem sem tratamento químico ou até mesmo nunca se separarem. Outras emulsões instáveis podem se separar em suas fases originais dentro de poucos minutos.

De acordo com Manning e Thompson (1995), os principais fatores que afetam a estabilidade de uma emulsão são:

- Filme Interfacial – um filme interfacial rígido dificulta a coalescência das gotas e promove a estabilidade da emulsão. A presença de surfactantes favorece o enrijecimento desse filme.
- Viscosidade da fase contínua a alta viscosidade da fase contínua dificulta a mobilidade das gotas, reduzindo sua taxa de colisão.
- Temperatura – o aumento da temperatura contribui para desestabilizar a emulsão, pois reduz a viscosidade da fase contínua, aumentando a taxa de colisão das gotas, além de afetar a solubilidade de tensoativos que reduz a rigidez do filme.
- Tamanho das gotas – gotas maiores crescem à custa da coalescência de gotas menores (envelhecimento de Ostwald). Por essa razão, emulsões possuindo uma distribuição aproximadamente uniforme de gotas pequenas se mostram mais estáveis do que aquelas em que a coalescência produziu gotas maiores.
- Envelhecimento da emulsão – à medida que o filme interfacial que reveste a partícula emulsionada envelhece, a adsorção de agentes emulsionantes se completa e a

resistência da película interfacial aumenta, até conseguir seu valor estável. Disto resulta que quanto mais velha uma emulsão, mais estável fica. Por isso, o tratamento para romper uma emulsão deve ser efetuado o mais cedo possível, inclusive de forma preventiva.

Alguns tipo de emulsão podem “inverter” para produzir a emulsão oposta, esse processo é denominado “inversão de fase” e a temperatura na qual ele ocorre é chamada “temperatura de inversão de fase”. As emulsões podem ser revertidas de óleo/água para água/óleo e vice-versa pela variação de algumas condições, tais como: temperatura do sistema, natureza do emulsificante ou sua adição, porcentagem de volume de fase dispersa, a fase em que o emulsificante está dissolvido e outros (SILVA, 2004).

2.5- QUEBRA DE EMULSÃO

A quebra da emulsão é caracterizada pela perda irreparável da estrutura química da mistura assim como de suas propriedades físico-químicas. Uma vez formadas, as emulsões de petróleo são normalmente estáveis e a separação das fases líquidas envolvidas (quebra da emulsão) é um processo importante devido a fatores já vistos anteriormente (Karcher, 2008).

Diferentes mecanismos de quebra de emulsão podem ser empregados dependendo das condições do escoamento, propriedades dos fluidos, concentração de surfactante, procedimento de formação da emulsão, entre outros, podendo ser favorecida a ocorrência de um ou mais mecanismos (Karcher, 2008).

A seguir serão apresentados brevemente os mecanismos de quebra das emulsões:

- **Tratador eletrostático:** O tratador eletrostático é mais utilizado nas plataformas marítimas (produção offshore), por ser menor e mais eficiente que os tanques utilizados em terra, e também um processo utilizado para emulsões mais estáveis. Seu sistema de funcionamento se baseia na aplicação de um campo elétrico de alta voltagem a uma emulsão, fazendo com que as gotículas de água dispersas no óleo adquiram uma forma elíptica alinhadas na direção do campo,

com pólos induzidos de sinais contrários, que criam uma força de atração, provocando a coalescência.

- Tanque de lavagem do óleo: Em campos de produção terrestres que apresentam alta razão água-óleo e baixíssima razão gás-líquido, são utilizados separadores gás-líquido no primeiro estágio de separação, tipo vaso de pressão, e tanques atmosféricos e de alta capacidade, e mais conhecidos como tanques de lavagem, e como separador de segundo estágio.
- Tratamento Térmico: São tratamentos que utilizam o ajuste de temperatura como parâmetro na quebra da emulsão. O tratamento térmico está comumente associado à outra tecnologia, como por exemplo, uso de produtos químicos e/ou tratadores eletrostáticos, pois somente o uso da temperatura não consegue especificar o óleo adequadamente.
- Tratamento químico: O tratamento químico das emulsões água-óleo através da adição de desemulsificantes apropriados é amplamente utilizado na desestabilização destes sistemas e consequentemente na separação das fases óleo e água. Os desemulsificantes apresentam propriedades interfaciais e se adsorvem na interface água-óleo mudando as suas propriedades físico-químicas e favorecendo assim a coalescência entre as gotas de água (Kokal, 2005).

A Figura 2.2 mostra as etapas que envolvem a quebra da emulsão devido à ação de um desemulsificante, onde mostra que inicialmente, o desemulsificante chega até interface água-óleo, desloca os emulsificantes naturais e desestabiliza a emulsão em seguida, ocorre a coalescência das gotas em gotas de maior tamanho e peso e finalmente, ocorre a sedimentação das gotas de água, separando as fases água e petróleo, por segregação gravitacional (Kunert, 2007).

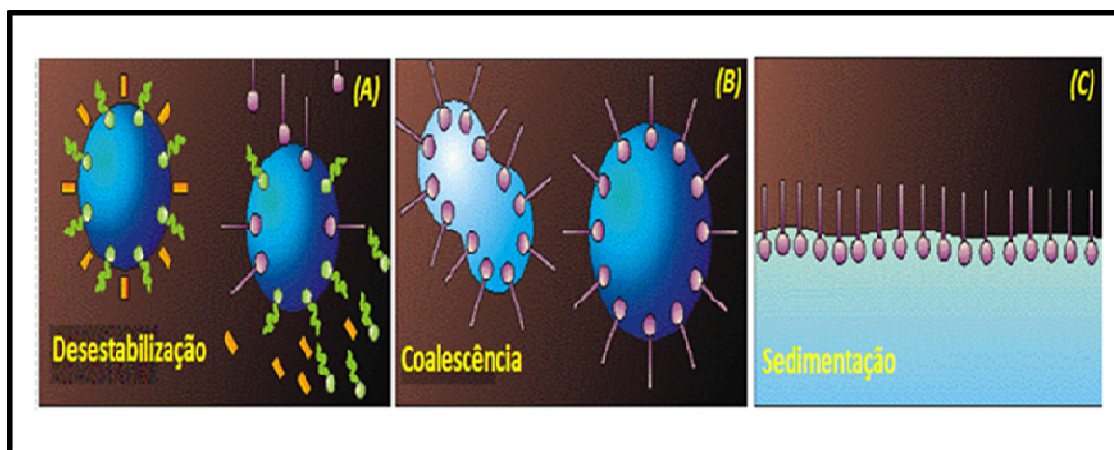


Figura 2.2- Etapas de quebra da emulsão

Entre as propriedades que são procuradas nos desemulsificantes destacam-se as altas velocidades de adsorção na interface água-óleo, deslocamento dos emulsificantes naturais que estabilizam as emulsões e a formação de películas finas e frágeis na interface água-óleo.

Os desemulsificantes aumentada a tensão nas interfaces localizadas entre as duas gotas, criando-se um gradiente de tensões entre esta região e as demais partes da interface da gota. Assim, favorecendo a remoção de mais emulsificantes na região entre as gotas seguido da adsorção de desemulsificantes. A película rígida, inicialmente formada pelos emulsificantes naturais é substituída por um filme fino e frágil de desemulsificantes de fácil ruptura. A drenagem da fase contínua entre as gotas produz a diminuição da concentração de espécies tensoativas localizadas nas interfaces. Estes espaços são ocupados pelas moléculas de desemulsificantes.

Os desemulsificantes são constituídos de poliglicóis e poliésteres glicóis, aminas, álcoois, resinas e nonilfenóis etoxilados, álcoois polihídricos e sais de ácidos sulfônicos (Lopes et al.,2003), que possuem altas velocidades de adsorção e melhores propriedades interfaciais que os emulsificantes naturais.

Para cada sistema água-óleo, a eficiência do desemulsificante dependerá da composição da espécie química e da concentração adicionada, destacando-se a proporção entre as partes hidrofílica e lipofílica da molécula, além do peso molecular da

cadeia polimérica. Apesar dos esforços que têm sido feitos na quantificação da eficiência dos desemulsificantes a partir das propriedades composicionais do sistema, a escolha do tipo de desemulsificante e a definição da concentração ótima são determinadas a partir de testes experimentais de separação (Kokal, 2002).

2.6- ÁREA ESTUDADA

O Brasil possui a maior área sedimentar da América do Sul, cerca de 6.420.000 km² de bacias sedimentares, dos quais 4.880.000 km² são em terra (*onshore*) e 1.550.000 km² em plataforma continental (*offshore*) (Parente *et al.*, 2005 apud Sena,2011).

A Bacia Potiguar representa uma das inúmeras bacias posicionadas na margem continental brasileira, que têm sua origem relacionada com a separação da América do Sul e África (Asmus & Porto, 1972 *apud* Sena,2011).

Volumes significativos de petróleo vêm sendo encontrados na Bacia Potiguar, fazendo do Rio Grande do Norte (RN) o estado que mais produziu. Sua produção ficou em 17,9 milhões de barris ou 27,1% em relação ao ano de 2011 (ANP,2011).

Os levantamentos sísmicos na porção *offshore* da Bacia Potiguar iniciaram-se em 1971, sendo que a primeira descoberta comercial, o Campo de Ubarana, aconteceu em 1973. Atualmente 12 campos *offshore* com 89 poços e 68 campos *onshore* com 3.864 poços estão em produção (ANP, 2012).

3- METODOLOGIA

Esta secção faz uma abordagem da metodologia, materiais e equipamentos utilizados na caracterização dos óleos, preparação dos desemulsificantes e nos teste de quebra de emulsão.

3.1- AMOSTRAGEM

Foram coletados amostra de óleo de três campos distintos e foi dado um nome fantasia a cada um deles: PTR-01, PTR-02 E PTR-03, conforme esta sendo mostrado na Figura 3.1.



Figura 3.1- Amostras de Petróleo: PTR-01, PTR-02 e PTR-03

Essas coletas foram feitas na cabeça do poço. Foi coletado um volume de 20 litros em uma bombona, e esse foi deixado em repouso durante duas horas com a tampa virada para baixo e por diferença de densidade entre o óleo e a água foi realizada uma drenagem da água livre.

3.2- CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS

As análises de massa específica, °API e BSW foram empregadas para caracterizar os óleos dos campos produtores.

3.2.1- Massa específica e °API

Neste trabalho foi utilizado o Densímetro Digital Tubo-U Oscilatório, modelo DMA 5000 M, Anton Paar, apresentado na Figura 3.2, a fim de fazer a medição da massa específica. O método do equipamento foi fundamentado na ASTM D1250-08, a medida do valor da massa específica foi realizada como se é estabelecido pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) para fim de padronização da medição da densidade de um líquido esta deve ser feita a 20°C.



Figura 3.2- Densímetro Digital

Já para a medida do valor do grau API, o software do equipamento se encarrega de fornecer a medida direta, conforme o American Petroleum Institute, ou seja, o valor de °API é dado segundo a temperatura de 60°F.

3.2.2- BSW (Basic sediment and water)

Para a determinação de água e sedimentos (basic sediment and water-BSW) nos óleos os ensaios foram realizados com base na norma PETROBRAS N-2381. Para o ensaio de BSW- total foi utilizado o desemulsificante DES03, pois é o desemulsificante utilizado atualmente para a determinação do BSW pela empresa fornecedora do óleo. O procedimento do ensaio para a determinação do BSW encontra-se no fluxograma da Figura 3.3.



Figura 3.3- Fluxograma do procedimento de ensaio para determinação do BSW

3.3- PREPARAÇÃO DOS DESEMULSIFICANTES

Neste trabalho foram selecionados três desemulsificantes comerciais comumente utilizados nas indústrias petrolíferas, foi dado um nome fantasia a cada um deles: DES01, DES02 e DES03, conforme Figura 3.4. Os mesmos pertencem a classe de polióxidos de etileno e propileno.



Figura 3.4- Desemulsificantes concentrados: DES-01, DES-02 e DES-03

Os desemulsificantes passaram por diluições em Álcool Etílico P.A, segundo mostra a Figura 3.5, onde, para cada desemulsificante concentrado foi retirada uma alíquota de 1mL do mesmo para preparação do desemulsificante de 1% avolumando com Álcool Etílico P.A em um balão volumétrico de 100mL. Seguindo o mesmo procedimento foi realizado para a preparação do desemulsificante de 2,5%.

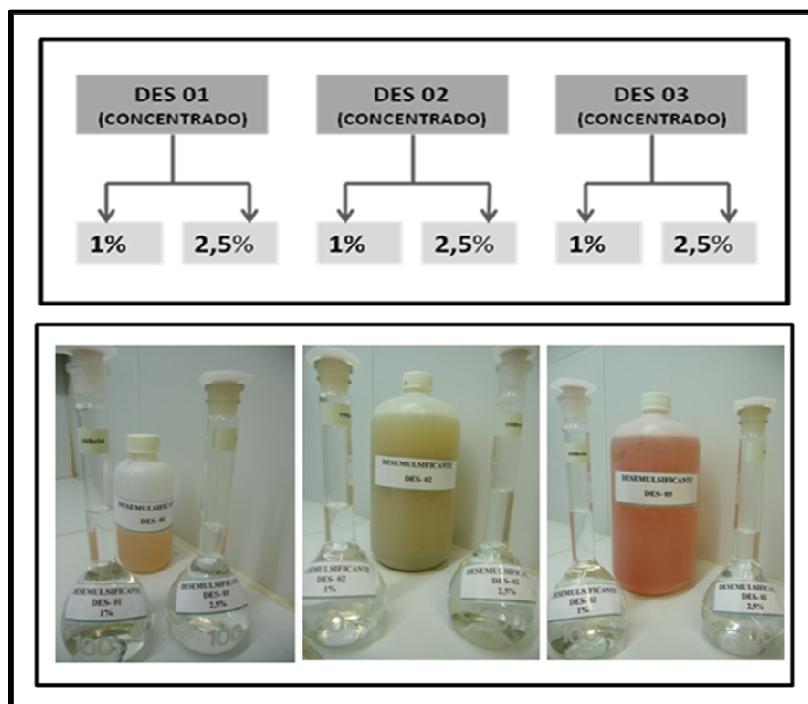


Figura 3.5- Diluição dos desemulsificantes

3.4- QUEBRA DA EMULSÃO

O preparo da amostra e o ensaio foram realizados com base na norma PETROBRAS N-2401, ou seja, a quebra da emulsão é realizada através do mecanismo químico fazendo uso de adições de desemulsificante para atuarem na interface da emulsão fazendo com ela se desestabilize, haja a coalescência das gotas de água e em seguida a sedimentação de maneira a separar as fases água e óleo.

3.4.1- Preparo das amostras

Em cada tubo de teste (tubo graduado de vidro de 100 mL para centrifuga) foram preparados um volume contendo 1 mL de desemulsificante e 99 mL de óleo. Homogeneizados com movimentos elípticos que garantam o revolvimento de camadas para que haja primeiro contato entre o óleo e o desemulsificante.

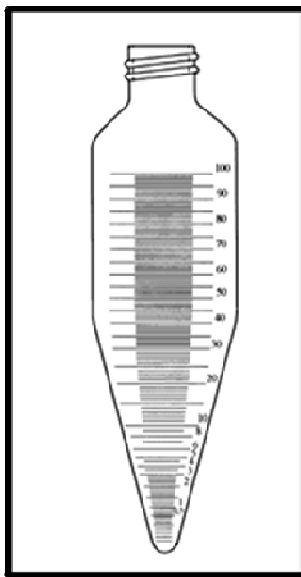


Figura 3.6- Tubo de 100 mL para centrifuga

3.4.2- Ensaio de quebra da emulsão

O procedimento passo a passo do ensaio de quebra da emulsão fazendo uso dos desemulsificantes concentrados e suas diluições apresentam-se pelos tópicos a seguir:

- Imergir os tubos no banho- maria a 60°C ;

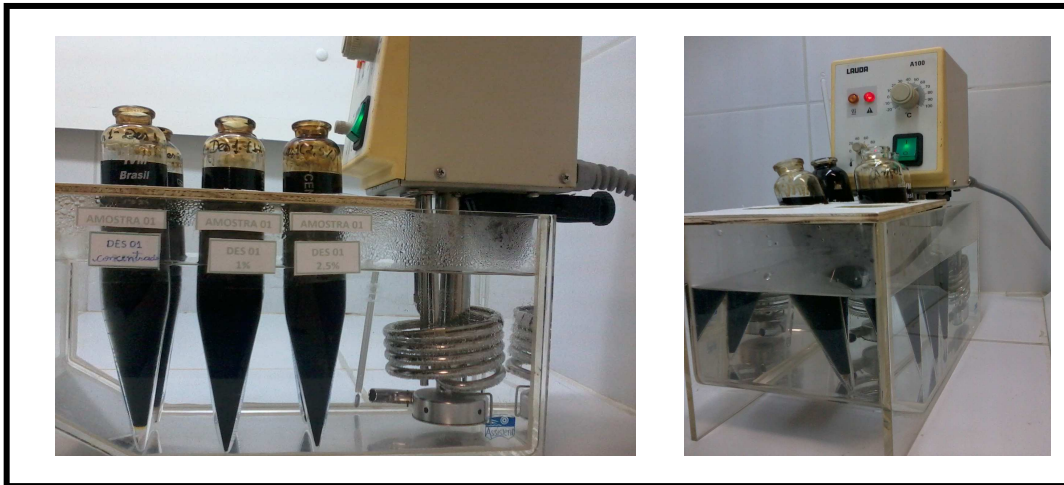


Figura 3.7- Banho-maria com os tubos de centrifuga com os Petróleos

- Ligar o sistema de agitação e controlador automático capaz de manter a temperatura da água a 60° C e a homogeneidade da temperatura em todo o meio líquido;
- Observar o volume de água separada, a cada 5 minutos durante 30 minutos e após 30 minutos corridos como mostra a Tabela 3.1 à seguir:

Tabela 3.1- Tabela de acompanhamento da separação água total

Tabela de acompanhamento da separação água total								
Código do óleo a ser analisado: PTR ____								
Tempo	Volume de água separada							Água total separada após centrifugação
	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	
DES ____								
(CONCENTRADO)								
DES 1%								
DES 2,5%								

- Destarte após 1 hora de aquecimento, levar os tubos para uma centrífuga com rotação de 1500 rpm (rotação por minuto) durante 10 minutos;

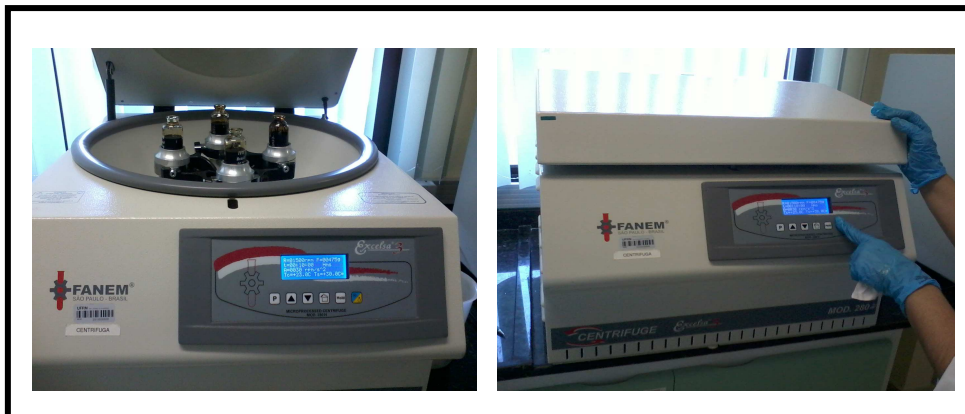


Figura 3.8- Centrífuga

- Anotar na tabela de acompanhamento, o total de água separada.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nessa secção, foram apresentados os resultados obtidos para caracterização dos óleos e os ensaios de quebra de emulsão.

4.1- Caracterização dos óleos

4.1.1- Massa específica e °API

As medidas da densidade foram realizadas no densímetro já mencionado e seus valores encontram-se na tabela abaixo.

Tabela 4.1- Massa específica dos óleos

ÓLEOS	PTR01	PTR02	PTR03
Massa específica	0,8281 g/cm ³	0,9125 g/cm ³	0,9856 g/cm ³

Na Tabela 4.1 nota-se que todas as amostras de petróleo apresentaram densidade abaixo da massa específica da água 0,9982 g/cm³, logo a separação entre fases ocorrerá de modo onde a fase inferior será de água e a superior de óleo. E desta forma, a quebra da emulsão entre o óleo mais leve (PTR01) e a água apresentará um grau de dificuldade menor, pois quanto maior a diferença de massa específica do óleo com a água torna-se mais fácil a separação gravitacional da emulsão A/O, sendo assim, quando diferença de massa específica entre as fases é muito pequena o grau de dificuldade de separação aumenta.

Através da medida de °API realizada no densímetro foi possível obter os resultados da Tabela 4.2 possibilitando classificar os óleos em leve, médio e pesado.

Tabela 4.2- Grau API das amostras de petróleo

ÓLEOS	API	Classificação
PTR01	38,69	Leve
PTR02	24,32	Médio
PTR03	11,66	Pesado

4.1.2- BSW

O BSW (Basic Sediments Water) é o quociente entre a vazão de água mais os sedimentos que estão sendo produzidos e a vazão total de líquidos e sedimentos.

Na Tabela 4.3 encontram os valores dos teores de BSW presente nas amostras de petróleo. O BSW é um parâmetro de grande importância, visto que tal fator tem implicância direta sobre a quantificação do volume produzido de petróleo de um dado campo produtor.

Tabela 4.3- Teor de BSW- Bottom Sediments Water

ÓLEOS	BSW
PTR01	4,80%
PTR02	62,00%
PTR03	16,00%

A presença de água e sedimentos em petróleos tem grande impacto em seu valor econômico. Além disso, seus interferentes causam sérios problemas nas operações. A água deve ser retirada quase completamente, antes do óleo seguir seu caminho até as refinarias. O teor de BSW para ser aceito nos requisitos legais para medição fiscal, mas também aos requisitos de processo da refinaria deve conter um teor de BSW menor do que 1 %. Mas segundo os dados obtidos na Tabela 4.3 apresenta valores do teor de BSW de 4,8% ate 62% significa que para seguir para as refinarias esses óleos terão que ser submetidos a outros processos, como por exemplo: Adição de desemulsificantes, Tanque de lavagem a quente ou ainda tratadores eletrostáticos.

4.2- Ensaio de quebra da emulsão

Os resultados de quebra da emulsão segundo a metodologia utilizada encontram-se nas tabelas seguintes.

- **PTR01- Óleo 01**

Consonantes resultados na Tabela 4.4 pode-se notar que o teste de quebra da emulsão e separação da água presente no óleo apresentou valor maior para o desemulsificante concentrado de precisamente 12 mL de água.

Tabela 4.4-Teste de quebra da emulsão com o óleo 01 e o desemulsificante 01.

Tabela de acompanhamento da separação água total								
Código do óleo a ser analisado: PTR 01								
Tempo	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	Água total separada após centrifugação
DES 01 (CONCENTRADO)	3,1mL	3,2mL	4,5mL	5,0mL	5,0mL	5,0mL	5,0mL	12mL
DES01 (1%)	1,0mL	1,5mL	2,0mL	2,6 mL	3,0mL	3,0mL	5,0mL	8,0mL
DES01 (2,5%)	1,2mL	1,6mL	2,5mL	3,5mL	4,0mL	4,0mL	6,0mL	9,0 mL

Durante os teste de quebra da emulsão para o óleo 01 foi notada uma separação precisa entre as fases óleo e água, apresentando uma zona intermediária de emulsão para todas as concentrações, a qual foi formada devida a ação inversa do desemulsificante que é a de formar emulsão, ou fazer com que esta se torne mais resistente, como mostra na Figura 4.1.

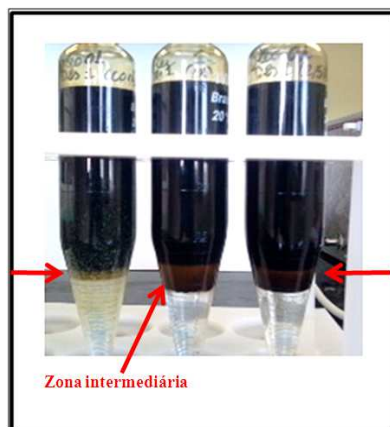


Figura 4.1- Zona intermediária entre a fase óleo e água

Já para o ensaio de remoção da água presente no óleo 01 com auxílio do desemulsificante 02 foi notada uma maior extração da água, cerca de 17 mL, com o desemulsificante DES02 no estado concentrado.

Tabela 4.5- Teste de quebra da emulsão com o óleo 01 e o desemulsificante 02

Tabela de acompanhamento da separação água total Código do óleo a ser analisado: PTR 01								
Tempo	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	Água total separada após centrifugação
DES 02 (CONCENTRADO)	2,8mL	6,0mL	10,0mL	13,0 mL	14,0 mL	14,0 mL	15,0 mL	17,0 mL
DES02 (1%)	1,4 mL	2,1 mL	3,0 mL	3,5 mL	4,0 mL	4,0 mL	4,5 mL	8,0 mL
DES02 (2,5%)	2,5 mL	5,0 mL	6,0 mL	7,0 mL	7,0 mL	7,0 mL	7,0 mL	9,0 mL

O mesmo evento que ocorreu com o óleo 01 e os desemulsificantes testados anteriormente, se repete para o desemulsificante 03, onde a melhor extração da água acontece para o desemulsificante que se encontra concentrado conforme Tabela 4.6.

Tabela 4.6- Teste de quebra da emulsão com o óleo 01 e o desemulsificante 03.

Tabela de acompanhamento da separação água total Código do óleo a ser analisado: PTR 01								
Tempo	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	Água total separada após centrifugação
DES 03 (CONCENTRADO)	1,5 mL	2,0 mL	2,2 mL	3,0 mL	4,0 mL	5,0 mL	5,0 mL	8,0 mL
DES03 (1%)	1,0 mL	1,5 mL	2,9 mL	3,0 mL	3,0 mL	3,5 mL	4,0 mL	7,0 mL
DES03 (2,5%)	1,5 mL	1,7 mL	2,5 mL	3,0 mL	3,0 mL	3,1 mL	4,0 mL	6,0 mL

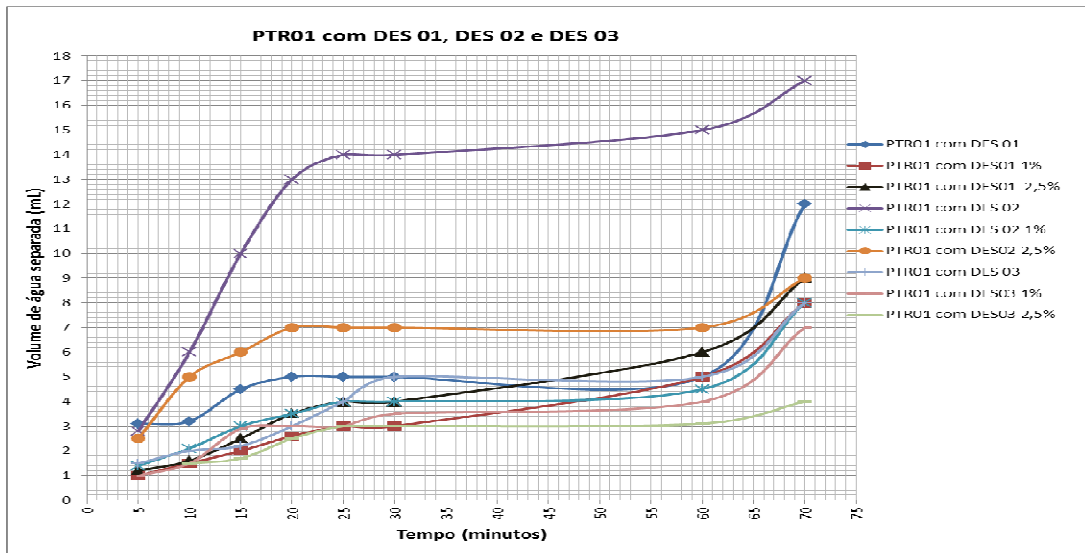


Figura 4.2- Gráfico de desempenho do DES01, DES02 e DES03 com o PTR01

A separação da água emulsionada presente no óleo 01 (PTR01) com os desemulsificantes testados (DES01, DES02 e DES03), não se mostrou muito eficaz devido à formação de uma fase intermediária de emulsão. Conforme mostrado na Figura 4.2, o desemulsificante concentrado 02 apresentou o melhor resultado, pois o volume de água separada foi maior que para os demais. Como os processos de separação gravitacional na indústria referem processos de separação na faixa de 5 a 30 minutos, vale ressaltar o ótimo desempenho do DES02 até 60 minutos, como desempenho de remoção maior que 100% de volume de água separado em relação aos demais desemulsificantes e em relação a suas diluições.

- **PTR02- Óleo 02**

A Tabela 4.7 mostra o teste de quebra do óleo 02 (PTR02) com o desemulsificante 01 e suas diluições. É notada uma eficácia do DES01-2,5% visto que separou 55 mL de água enquanto o DES01 mesmo concentrado separou tão somente 5mL a mais do que ele. Considerando a razão custo-benefício, o DES01-2,5% tem a possibilidade de ser mais economicamente viável.

Tabela 4.7- Teste de quebra da emulsão com o óleo 02 e o desemulsificante 01.

Tabela de acompanhamento da separação água total Código do óleo a ser analisado: PTR 02								
Tempo	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	Água total separada após centrifugação
DES 01 (CONCENTRADO)	2,0mL	8 mL	10 mL	15 mL	20 mL	24 mL	28 mL	60 mL
DES01 (1%)	1 mL	1,6 mL	2 mL	3 mL	4 mL	4,5 mL	5,5 mL	38 mL
DES01 (2,5%)	1,5 mL	3 mL	4 mL	5 mL	6 mL	8 mL	15 mL	55 mL

No teste de quebra do óleo 2 (PTR02) com o desemulsificante 2 mostrado na Tabela 4.8 ocorreu praticamente uma equivalência entre o DES02 concentrado e o DES02-2,5%, já que o desemulsificante diluído á 2,5% separou apenas 1mL de água a menos do que o mesmo estando concentrado.

Tabela 4.8- Teste de quebra da emulsão com o óleo 02 e o desemulsificante 02.

Tabela de acompanhamento da separação água total Código do óleo a ser analisado: PTR 02								
Tempo	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	Água total separada após centrifugação
DES 02 (CONCENTRADO)	2,9 mL	3,3 mL	3,5 mL	4 mL	4,3 mL	4,8 mL	7,0 mL	50 mL
DES02 (1%)	0,5 mL	0,6 mL	0,8 mL	0,8 mL	1,5 mL	2,0 mL	6,0 mL	23 mL
DES02 (2,5%)	2,1 mL	3 mL	5 mL	6 mL	8 mL	10 mL	15 mL	49 mL

Para o teste de quebra da emulsão do óleo 02 (PTR02) com o desemulsificante 03, ocorreu o mesmo tipo de evento do teste de quebra do óleo 02 com o desemulsificante 01 onde mostra a eficiência do desemulsificante diluído a 2,5% com uma margem de 5mL de água separada a menos do que o desemulsificante concentrado.

Tabela 4.9- Teste de quebra da emulsão com o óleo 02 e o desemulsificante 03.

Tabela de acompanhamento da separação água total								
Código do óleo a ser analisado: PTR 02								
Tempo	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	Água total separada após centrifugação
DES 03 (CONCENTRADO)	5 mL	5,1 mL	5,2 mL	5,2 mL	6 mL	6 mL	15 mL	55 mL
DES03 (1%)	1 mL	1,2 mL	1,3 mL	2 mL	2 mL	2 mL	3 mL	35 mL
DES03 (2,5%)	3,5 mL	3,5 mL	4 mL	4,5 mL	5 mL	5 mL	10 mL	50 mL

A Figura 4.3 mostra que o ensaio de quebra do óleo 02 (PTR02) com todos os desemulsificantes (DES01, DES02 e DES03) e suas diluições apresentou um resultado satisfatório visto que a separação da água ocorreu de modo eficiente podendo ser facilmente observado as distintas fases óleo e água.

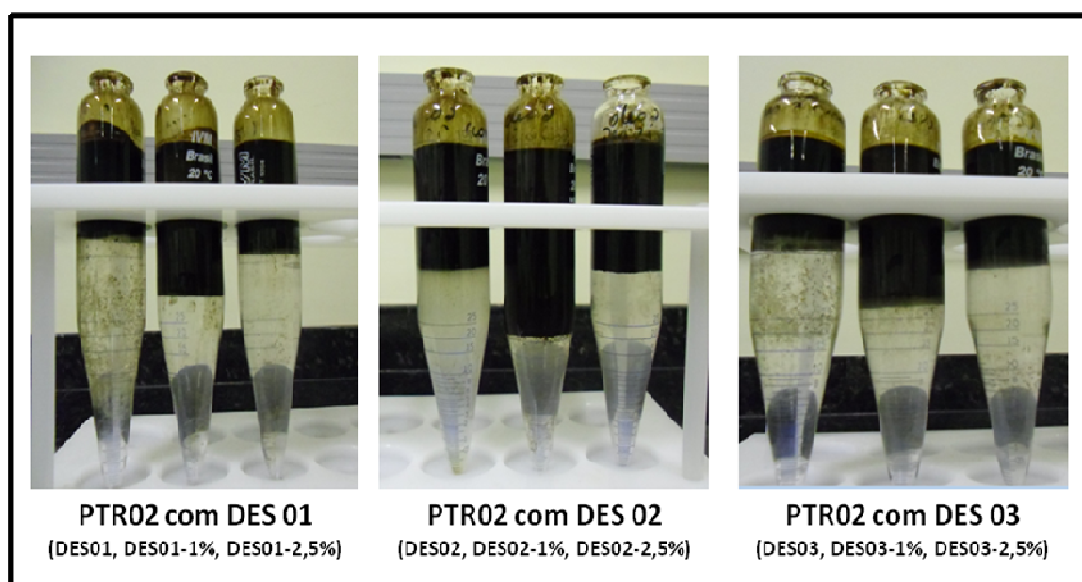


Figura 4.3- Ensaio de quebra da emulsão do PTR02 com os desemulsificantes.

O gráfico contido na Figura 4.4 mostra um comportamento satisfatório de todos os desemulsificantes para a remoção de água presente no óleo (PTR02).

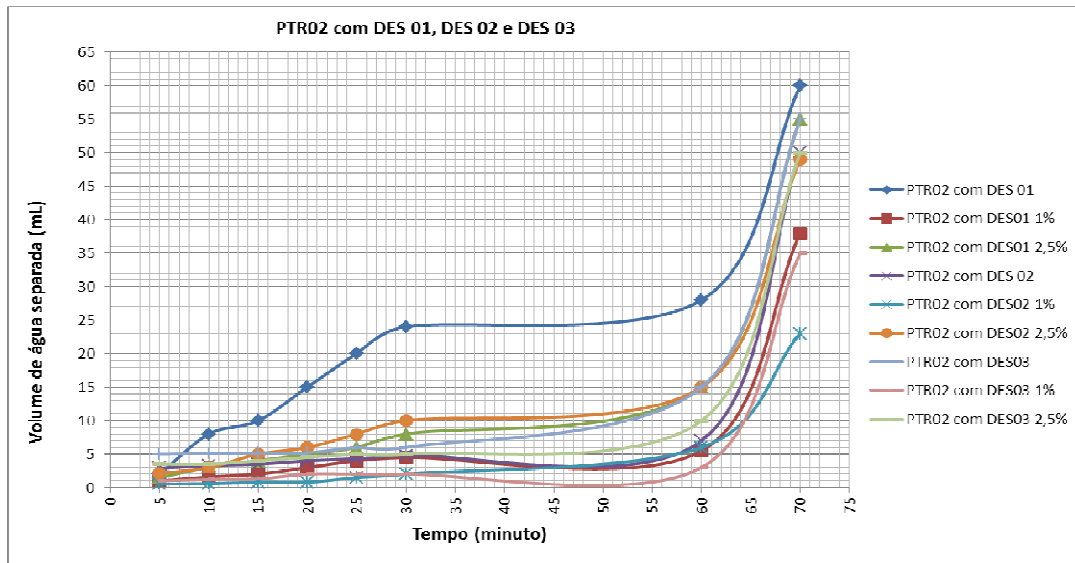


Figura 4.4- Gráfico de desempenho do DES01, DES02 e DES03 com o PTR02

Embora o DES01 concentrado apresentou uma extração de água de 60 mL, podemos observar que o DES01- 2,5% apresentou remoção de 55 mL, tornando-se mais eficiente, pois foi preciso quase 10 vezes menos de desemulsificante para remover praticamente a mesma quantidade de água. Já em relação ao tempo, o desemulsificante DES01 concentrado apresentou em 30 minutos quase que 50% do total de água separada após a centrifugação.

- **PTR03- Óleo 03**

Conforme dados apresentados na Tabela 4.10 nota-se que o DES01-1% não apresenta bom desempenho para a separação da água contida no óleo 03 (PTR03), obtendo-se o melhor resultado de separação o DES01 concentrado, alcançando a separação de apenas 3,5 mL da água, mostrando ser pouco eficiente para a remoção da água presente no óleo 3.

Tabela 4.10- Teste de quebra da emulsão com o óleo 03 e o desemulsificante 01.

Tabela de acompanhamento da separação água total Código do óleo a ser analisado: PTR 03								
Tempo	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	Água total separada após centrifugação
DES 01 (CONCENTRADO)	1,5 mL	2,0 mL	2,0 mL	2,0 mL	2,0 mL	2,5 mL	2,5 mL	3,5 mL
DES01 (1%)	0,0 mL	0,0 mL	0,0 mL	0,0 mL	0,0 mL	0,0 mL	0,0 mL	0,0 mL
DES01 (2,5%)	0,25 mL	0,25 mL	0,28 mL	0,30 mL	0,30 mL	0,40 mL	0,80 mL	1,0 mL

Para a separação da água presente no óleo 03 o desemulsificante 02 apresentou o melhor desempenho dentre os três tipos de desemulsificantes testados (DES01, DES02 e DES03), como exposto na Tabela 4.11, ele no estado concentrado conseguiu remover 40 mL da água dissolvida neste óleo.

Tabela 4.11- Teste de quebra da emulsão com o óleo 03 e o desemulsificante 02

Tabela de acompanhamento da separação água total Código do óleo a ser analisado: PTR 03								
Tempo	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	Água total separada após centrifugação
DES 02 (CONCENTRADO)	28 mL	29 mL	30 mL	32 mL	32 mL	32 mL	34 mL	40 mL
DES02 (1%)	0 mL	0 mL	0 mL	0,2 mL	0,3 mL	0,3 mL	0,5 mL	4,5 mL
DES02 (2,5%)	0,5 mL	0,6mL	0,7mL	0,7 mL	1 mL	1 mL	2 mL	6 mL

Por fim a performance do desemulsificante 03 mostrou-se ser de caráter mediano para este tipo de óleo, como estar mostrado na Tabela 4.12, removendo de forma quase análoga apenas 11mL de água estando ele de forma concentrada e 10mL diluído a 2,5%.

Tabela 4.12- Teste de quebra da emulsão com o óleo 03 e o desemulsificante 03.

Tabela de acompanhamento da separação água total								
Código do óleo a ser analisado: PTR 03								
Tempo	5min	10min	15min	20min	25min	30min	1hora	Água total separada após centrifugação
DES 03 (CONCENTRADO)	2 mL	2,8 mL	4 mL	5 mL	5 mL	5 mL	5,4 mL	11 mL
DES03 (1%)	1 mL	1,2 mL	2 mL	2 mL	2 mL	2,2 mL	3 mL	4 mL
DES03 (2,5%)	6 mL	7 mL	8 mL	9 mL	9 mL	10 mL	10 mL	10 mL

A Figura 4.5 exibe o ensaio de quebra do óleo 3 com todos os desemulsificantes (DES01, DES02 e DES03) e suas diluições o qual ofereceu um resultado aceitável, ocorrendo a separação da água de maneira adequada podendo ser notado as fases óleo e água, onde esta apresenta coloração escura sendo característica do local onde a mesma foi formada.

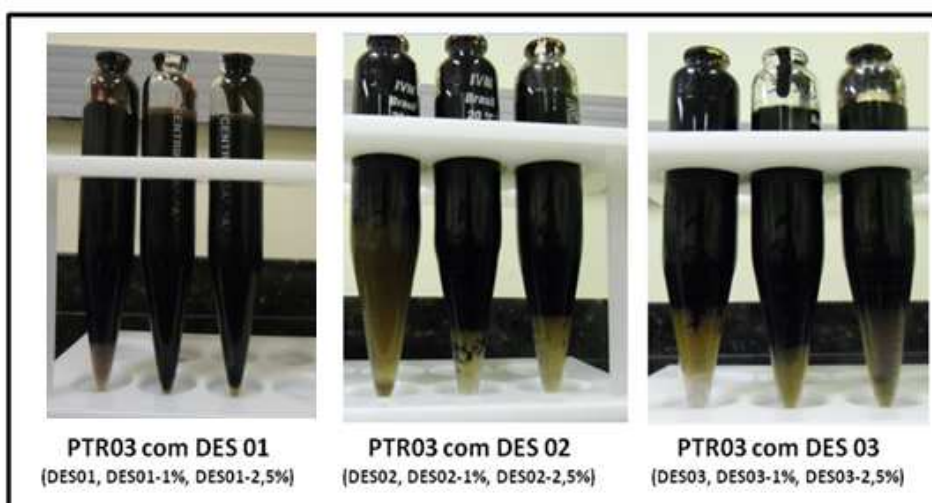


Figura 4.5- Ensaio de quebra da emulsão do PTR03 com os desemulsificantes.

O gráfico da Figura 4.6 mostra que o melhor desempenho de separação da água do óleo (PTR03) aconteceu para o DES02 concentrado removendo 40 mL de água, vale ressaltar o ótimo desempenho até 60 minutos, com eficiência de remoção maior que 200% em relação aos demais desemulsificantes e em relação ao DES03 2,5%.

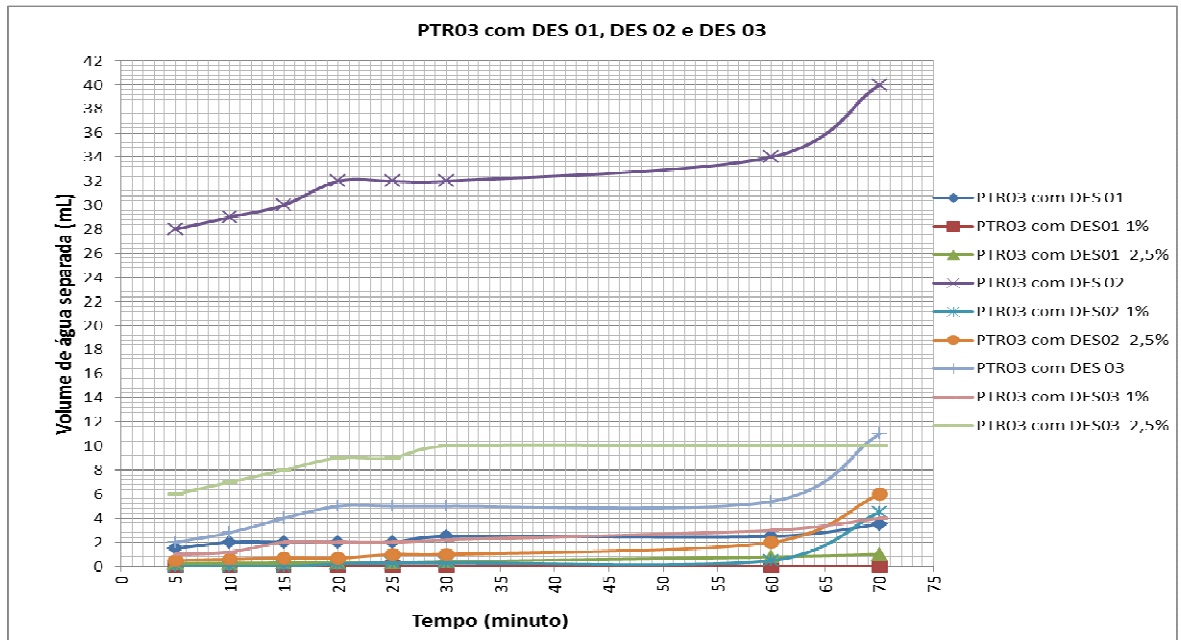


Figura 4.6- Gráfico de desempenho do DES01, DES02 e DES03 com o PTR03

A Tabela 4.13, mostra um resumo contendo os desemulsificantes que tiveram melhor atuação nos ensaios de quebra da emulsão para cada óleo.

Tabela 4.13- Resumo dos melhores resultados de separação de água

Óleos	PTR01	PTR02	PTR03
Desemulsificantes	Volume da água proveniente do teste de quebra da emulsão em mL		
DES02 (CONCENTRADO)	17 mL	-	-
DES01-2,5%	-	55 mL	-
DES02 (CONCENTRADO)	-	-	40 mL

Conforme os resultados da Tabela 4.13 pode-se observar que o PTR01 o desemulsificante que apresentou melhor atuação foi o DES02 no estado concentrado conseguindo remover um volume de 17 mL de água. Para o ensaio de quebra da emulsão com PTR02, o desemulsificante que ofereceu melhor separação foi o DES01-2,5%

resultando em um volume de água separada de 55 mL. Por fim o desemulsificante que conseguiu remover um maior volume de água emulsionada do PTR03 foi o DES02 no estado concentrado que possibilitou a remoção de 40 mL de água.

5- CONCLUSÕES

- A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que, um mesmo desemulsificante não apresenta igual desempenho para óleos de diferentes características. O óleo 01(PTR01) apresentou uma problemática, diante de todos os desemulsificantes testados, pois foi formada uma fase intermediária entre a água e óleo, ou seja, possivelmente foi adicionado um volume maior e/ou concentração necessária para separação da água presente nesse óleo com isso o desemulsificante atuou de maneira inversa formando uma emulsão entre as fases.
- Já o óleo 02 (PTR02) apresentou uma excelente eficiência frente a todos os desemulsificantes testados, tendo o DES01-2,5% com o melhor potencial de extração de água visto à relação custo-benefício, o qual conseguiu remover 55 mL da água emulsionada no óleo, com eficiência de remoção maior que 100% em relação aos demais desemulsificantes.
- Finalmente para os testes de quebra com o óleo 03(PTR03) o desemulsificante 01 apresentou eficiência quase insignificante, separando baixíssimas ou nenhuma quantidade de água emulsionada. A melhor separação de água desse óleo com os desemulsificantes utilizados foi para o desemulsificante 02 concentrado cuja remoção chegou a um valor de 40mL de água emulsionada , vale ressaltar o ótimo desempenho até 60minutos, com eficiência de remoção maior que 200% em relação aos demais desemulsificantes.

6-SUGESTÕES PARA ESTUDOS FUTUROS

- Classificar os óleos segundo o KOUP- Fator de caracterização de Watson ;
- Elaborar teste com diferentes concentrações e volumes usados de desemulsificante;
- Analisar o teor incrustante e corrosivo da água separada;
- Fazer misturas de diferentes tipos de óleos;
- Fazer um planejamento experimental.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ASKE,N., KALLEVIK,H., JOHNSEN, E. E. *Asphaltene aggregation from crude oil and model system studied by high-pressure NIR spectroscopy*. Energy Fuels, 16,p. 2002.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustível. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis 2011.**

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Bicombustível. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis 2012.**

CARDOSO, L.C. *Petróleo do poço ao posto*. Rio de Janeiro. Editora Kalitmark, 2005.

CUNHA, J. B. M. *Crítérios na Distribuição de Petróleos para o Parque de Refino Nacional*. Projeto Final de Curso. ANP, Escola de Química/UFRJ, Rio de Janeiro/RJ,2005.

CUNHA,R. E. P. *Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo*. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos, UNIT, Aracaju/SE, 2007.

FARAH, M. A. *Caracterização do petróleo e seus derivados*- Programa Trainees Petrobras 2002- Engenheiro de processamento júnior. Rio de Janeiro/RJ, 2003.

IIDA, P. H. *Estudo da formação de Emulsões de Petróleo na Água do Mar*. Monografia do curso de especialização em Petróleo e Gás Natural. , Departamento de Engenharia Química, UFPR, Curitiba/PR, 2007.

KARCHER, V. *Determinação Experimental da Energia Interfacial de Emulsões de Água em Óleo Pesado*. Dissertação de mestrado. Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo. UNICAMP, Campinas/SP, 2008.

KOKAL,S. *Crude oil emulsions: A state-of-the-art Review*, *Society of petroleum engineers*- Revision of SPE 77497, p.1-13, 2005.

KUNERT, K.*et al.*,*Processamento primário de petróleo- Apostila de Recursos Humanos*.Escola de Ciências e Tecnologias E&P 2007, p.3.

LEE, R.F. *Agents which promote and stabilize water-in-oil emulsions*. In: *Spill Science & Technology Bulletin*, v.5, n.2,pp.117-126, 1999.

LOPES, J.M.; NEVES, G. B. M.; LUCAS, E.F. *Avaliação da variação da viscosidade de óleo cru em função da adição de desemulsificante*. 2º Congresso Brasileiro de P&D em petróleo e gás, Rio de Janeiro/RJ, 2003.

LUCHESI, C. L. **Avaliação do desempenho de um novo produto químico no processo de dessalgação do petróleo.** Monografia. Departamento de Engenharia Química, UFRS, Porto Alegre/RS.2010.

MANNING, F. S., THOMPSON, R. E. **Oilfield Processing, v.2: Crude oil, Penn Well Publishing Company,** University of Tulsa, Tulsa, Oklahoma, 1995.

MARTINS, C. A. **Introdução da concorrência e barreiras à entrada na atividade de refino de petróleo no Brasil.** Dissertação de Mestrado em Economia. Instituto de Economia. UFRJ. Rio de Janeiro/RJ, 2003.

OLIVEIRA, M. C. K. **Barium sulphate precipitation study for reinjection of produced water in petroleum wells .** Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro- UFRJ, Rio de Janeiro/ RJ, 1997.

OLIVEIRA, R. C. G de; CARVALHO, C. H. M. de. **“Influência do Tipo de Emulsão sobre o Escoamento e o Processo de Deposição Orgânica de Petróleos”.** Boletim Técnico PETROBRAS, Rio de Janeiro, 41 (3/4): 153-159, jul./dez. 1998.

PEDROTI, G. I. **Ensaios de biodegradabilidade aeróbia de hidrocarbonetos derivados do petróleo em solos.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Ambiental, UFES, Vitória/ES,2007.

RAY, J. P. ENGELHARDT, F. R. **Produced Water: Technological Environmental Issues and Solutions.** James P. Ray and F. Rainer Engelhardt, Plenum Press, New York, 1992, p.616.

ROSA, A. J.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de reservatórios de petróleo.** Rio de Janeiro: Interciência, 2006.

SANTOS, A.R. **A Geração de Coque de Petróleo Devido ao Processamento de Petróleos Pesados e o Seu Uso na Produção de Clínquer de Cimento Portland.** Tese de doutorado.Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, UNIFEI. Itajubá/MG,2007.

SENA, S. F. M. **Estudo Hidroquímico da Água Produzida de um determinado Campo de Petróleo da Bacia Potiguar.** Dissertação de Mestrado. Programa de Pós Graduação Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo PPGCEP, UFRN, Natal/RN,2011.

SILVA, R. P. **Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projeto de Separadores Gravitacionais.** Dissertação de Mestrado. Pós-Graduação Interdisciplinar de Ciências e Engenharia de Petróleo,UNICAMP, Campinas/SP,2004.

SOUZA, R. M. **Desenvolvimento de métodos analíticos para determinação de elementos traço em amostras oleosas e pastosas por ICP OES e ICP-MS.** 2007. Tese de Doutorado em Química Analítica – Programa de Pós Graduação em

Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro/RJ, 2007.

SZKLO, A. *Fundamentos de Refino do petróleo*. Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2005.

THOMAS, J. E., 2001, *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*, 2 ed. Rio de Janeiro, Interciência: Petrobras.