



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DARLAN BONETTI

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM
DESEMULSIFICANTE EM ESCOAMENTO DE
EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO**

CAMPINAS

2017

DARLAN BONETTI

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM DESEMULSIFICANTE EM ESCOAMENTO DE EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO

Dissertação de Mestrado apresentada à Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo, na área de Exploração.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart

Coorientadora: Dra. Vanessa Cristina Bizotto Guersoni

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação defendida pelo aluno Darlan Bonetti e orientada pelo Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CNPq, 130431/2015-0

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Luciana Pietrosanto Milla - CRB 8/8129

B641a Bonetti, Darlan, 1987-
Avaliação experimental de um desemulsificante em escoamento de emulsões de água em óleo / Darlan Bonetti. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Antonio Carlos Bannwart.
Coorientador: Vanessa Cristina Bizotto Guersoni.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.

1. Reologia. 2. Emulsões. 3. Viscosidade. 4. Óleo pesado. 5. Colóides - Estabilidade. I. Bannwart, Antonio Carlos, 1955-. II. Guersoni, Vanessa Cristina Bizotto, 1979-. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Experimental evaluation of demulsifier water in oil emulsion flow

Palavras-chave em inglês:

Rheology

Emulsions

Viscosity

Heavy oil

Colloids - Stability

Área de concentração: Exploração

Titulação: Mestre em Ciências e Engenharia de Petróleo

Banca examinadora:

Antonio Carlos Bannwart [Orientador]

Marcelo Souza de Castro

Watson Loh

Data de defesa: 26-07-2017

Programa de Pós-Graduação: Ciências e Engenharia de Petróleo

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
E INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

**AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DE UM
DESEMULSIFICANTE EM ESCOAMENTO DE
EMULSÕES DE ÁGUA EM ÓLEO**

Autor: Darlan Bonetti

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart

Coorientadora: Dra. Vanessa Cristina Bizotto Guersoni

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart, Presidente
DE / FEM / Unicamp

Prof. Dr. Marcelo Souza de Castro
DE / FEM / Unicamp

Prof. Dr. Watson Loh
DFQ / IQ / Unicamp

A Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

Campinas, 26 de Julho de 2017.

DEDICATÓRIA

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, a quem tem iluminado meu caminho nos momentos difíceis e a minha família, onde encontro muito além de um lar, amizade, amor e inspiração para seguir adiante.

AGRADECIMENTOS

Aqui presto minha homenagem às pessoas que sem dúvida contribuíram para o desfecho desse trabalho:

Ao meu pai Antônio Luis Bonetti, minha mãe Marlene Maria Bonetti e minhas irmãs Sabrina e Vanessa, por todo apoio, carinho e incentivo ao longo de toda minha vida.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Bannwart pela grande oportunidade de atuar no grupo LGE e no LABPETRO/CEPETRO - UNICAMP, além da confiança e ajuda sempre que necessário.

A Dra. Vanessa Cristina Bizotto Guersoni pelas discussões, revisões sobre o assunto e trabalho, sendo indispensáveis para o seu desenvolvimento.

Ao Dr. Jorge Luiz Biazussi pelo tempo inestimável em que me ajudou, ensinamentos e colaboração durante o projeto.

À toda equipe do LGE e LABPETRO/CEPETRO - UNICAMP pelos bons momentos que passamos nesses anos trabalhando juntos.

Ao grupo Queiroz Galvão e ao CNPQ pelo financiamento do projeto de pesquisa e apoio a bolsa de estudo.

À todos os professores e funcionários da FEM.

Aos bons e grandes amigos Caio Cavicchio, Cláudio Loiola, Jonhy Eckert, Renato Biazussi, Charlie Van der Geest, Carlos Perles, Mateus Pedrotti, Fabio Bordeaux, Germano Scarabelli, Natan Bulgarelli, Tiago Becker, José Mauro Cucco, Gustavo Perin Damo, Oda Saber Shama, Ricardo Menezes, Allan Pozzebon, Marcos Tomasini e William Monte Verde pela amizade e momentos de descontração.

RESUMO

A produção de óleos pesados vem ganhando importância com o declínio das reservas mundiais de óleos leves. Porém, o cenário, para exploração e produção destes campos implica em enormes desafios, devido ao elevado custo financeiro, associado ao preço do barril de petróleo, que tem sofrido oscilações nos últimos anos. Tais oscilações elevam o risco de investimento na extração de óleos pesados, podendo torná-los economicamente inviáveis em períodos de desvalorização da *commodity*. Diante disso, as companhias petrolíferas tem investido em pesquisa e desenvolvimento de modo a encontrar alternativas técnicas e financeiras que minimizem os efeitos e os problemas relacionados à exploração e produção de óleos de elevada viscosidade. Ao passar pela bomba, o óleo juntamente com a água presente (de formação ou de injeção), resulta em uma emulsão, aumentando consideravelmente a viscosidade em relação ao óleo puro. Neste trabalho, utilizou-se um aditivo químico comercial, o qual age sobre a emulsão, desestabilizando a interface formada pelos surfactantes naturais presentes no óleo (tais como resinas, asfaltenos e ácidos naftênicos) e facilitando a coalescência entre gotas de água. Para estudar a eficiência deste produto e seu mecanismo de ação, foram realizados tanto testes de bancada (estudos reológicos e caracterização físico-química), quanto estudos em uma linha de escoamento (circuito experimental). O circuito experimental tem como objetivo reproduzir, dentro de certos limites, as condições reais de escoamento da produção. Os resultados mostraram que o aditivo químico comercial utilizado, desestabiliza o filme interfacial composto por tensoativos naturais presentes no óleo, provocando coalescência das gotas da emulsão, gerando escoamento em que finas lâminas de água dispersas no núcleo do óleo provocam redução do diferencial de pressão na linha de escoamento. Em reômetro o aditivo obteve redução de viscosidade nas emulsões de 30%. Os testes realizados no circuito de testes mostraram que o aditivo reduz a pressão da linha de escoamento em 87% a 40°C. Acima de 40°C, o produto teve uma redução na sua eficiência. Evidências experimentais sugerem que o aditivo químico comercial utilizado trata-se de um “*emulsion breaker*”, ou seja, um desestabilizador de emulsões, um desemulsificante.

Palavras Chave: Emulsões de Água em Óleo, Reologia, Elevação Artificial, Desemulsificante, Estabilidade de Emulsões, Interface Água e Óleo, Redutor de Viscosidade de Emulsões.

ABSTRACT

The production of heavy oils has been gaining importance with the decline of world reserves of conventional oils, called light oils. However, this scenario implies huge challenges due to high financial cost of exploitation and the oscillations of barrel price in recent years. The price oscillation increases the risk of investment in the extraction of heavy oils may make the oil production economically unviable in periods of commodity devaluation. Thus, the oil companies have invested in research and development to find technical and financial alternatives that minimize the effects and problems related to the exploration and production of high viscosity oils. When passing through the pump, the oil and the water (forming or injecting) results in an emulsion, increasing highly the viscosity in relation to pure oil. In this work, a commercial chemical additive was used, which acts on the emulsion, destabilizing the interface formed by the natural surfactants present in the oil (such as resins, asphaltenes and naphthenic acids) and facilitating the coalescence between water droplets. In order to study the efficiency of this product and its mechanism of action, both bench tests (rheological studies and physicochemical characterization) and studies in a flow line (experimental loop) were performed. The experimental loop has the objective of reproduce, within certain limits, the actual flow conditions in the production system. The results showed that the commercial chemical additive destabilizes the interfacial film of the natural surfactants present in the oil, causing emulsion water droplet coalescence, generating a flow in which thin films of water dispersed in the oil core causes differential pressure reduction in line. In the rheometer, the additive obtained emulsions viscosity reduction of 30%, whereas experiments performed on the test circuit showed that the additive reduces the flow line pressure 87% at 40°C. The product had a efficiency reduction above 40°C. Experimental evidence suggests that the commercial chemical additive used is an emulsion breaker, i, e., a demulsifier.

Key words: Water-in-Oil Emulsions, Rheology, Artificial Lift, Demulsifier, Emulsion Stability, Interface Water in Oil, Emulsion Viscosity Reducer.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Classificação das emulsões com base nas características das fases dispersa e contínua (Schramm, 2005).	25
Figura 2: Representação da formação de uma gota entre dois líquidos de densidades diferentes em decorrência da inversão de posição (Daltin, 2011).	26
Figura 3: Quebra de gota da fase dispersa sob fluxo laminar (Daltin, 2011).	27
Figura 4: Quebra de gota da fase dispersa sob fluxo turbulento (Daltin, 2011).	27
Figura 5: Viscosidade em função da concentração de salmoura (Allenson <i>et al.</i> , 2011).	29
Figura 6: Representação do filme de agentes emulsificantes naturais que se forma na interface entre água/óleo (Allenson <i>et al.</i> , 2011).	30
Figura 7: Representação do filme desestabilizado e a coalescência de gotas (Allenson <i>et al.</i> , 2011).	33
Figura 8: Mecanismo de atuação dos desemulsificantes, proposto por Ramalho (2009).	34
Figura 9: Estágios de coalescência e formação das gotas com a adição do aditivo EVR (Allenson <i>et al.</i> , 2011).	36
Figura 10: Possíveis efeitos causados em sistemas de fluidos pseudoplásticos, quando se aplica uma tensão cisalhante (Daltin, 2011).	38
Figura 11: Curvas típicas de fluxo (I) e de viscosidade (II), para fluidos (a) pseudoplástico com tensão inicial, (b) plásticos de Bingham, (c) newtoniano, (d) pseudoplástico e (e) dilatante. Adaptado de (Schramm, 2005).	39
Figura 12: Geometrias do reômetro: cilindros concêntricos (a), cone – placa (b) e placa - placa (c) (Operações Unitárias I, 2012).	40
Figura 13: Processo de quebra do filme interfacial com pela presença de desemulsificantes (Kang <i>et al.</i> , 2006)	43
Figura 14: Imagem do método de medição por gota pendente mostrando o perfil de deformação da gota (b) que é medida pelo instrumento (Schmitt, 2016).	44
Figura 15: Viscosímetro tubular e o perfil de escoamento parabólico. Adaptado (Machado, 2002).	46
Figura 16: Padrões de escoamento bifásico líquido-líquido (Joseph e Renardy, 1997).	48

Figura 17: Representação de escoamento anular perfeito. Adaptado de (Joseph e Renardy, 1993).	50
Figura 18: Titulador Volumétrico Karl Fischer®.	54
Figura 19: Desenho ilustrativo do circuito de testes destacando os controles manuais de vazão e temperatura.	56
Figura 20: Foto do aparato experimental.	57
Figura 21: Layout da tela do computador mostrando o supervisor da aquisição de dados.	58
Figura 22: Circuito de testes, com destaque para os principais itens a serem checados.	62
Figura 23: Reômetro Mars III, da marca HAAKE®.	64
Figura 24: Geometria placa – placa.	65
Figura 25: <i>Turrax</i> T18 (IKA®).	65
Figura 26: Esquema mostrando os métodos de preparo de emulsões A/O com aditivo (M1 e M2).	66
Figura 27: Sonda <i>ParticleTrack</i> (FBRM®).	68
Figura 28: Esquema mostrando o princípio de funcionamento da Sonda de Medição de Reflectância de Feixe Focalizado (FBRM)(a), Processo de varredura de partículas (b) e comprimentos de corda (c). Adaptado (Metler-Toledo Particle Track™, 2013).	68
Figura 29: Banho termostatizado para visualização para análise de <i>Bottle Test</i>	70
Figura 30: Tensiômetro de Gota Pendente.	71
Figura 31: Matriz de testes para as análises feitas em reômetro.	72
Figura 32: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para óleo puro com diferentes concentrações de aditivo, a 25°C.	76
Figura 33: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para óleo com diesel e aditivo, a 25°C.	77
Figura 34: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões 20% A/O com diferentes concentrações de aditivo, a 25°C.	77
Figura 35: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões 20% A/O com diferentes concentrações de aditivo, a 40°C.	78
Figura 36: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões com diferentes concentrações de salmoura, a 40°C.	79
Figura 37: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, comparando dois métodos de preparo (M1 e M2) a 40°C.	80

Figura 38: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões com 1000 ppm. Onde (R) são curvas refeitas após 4 dias de repouso, (RaT) são curvas refeitas após um dia de repouso e passar pelo <i>turrax</i> e (RaT(2)) são curvas feitas, após submetidas duas vezes ao <i>turrax</i> , para avaliar o efeito de envelhecimento e degradação mecânica do aditivo, a 40°C.	81
Figura 39: Imagem do experimento de <i>bottle test</i> , 3 horas após início do teste a 40°C para (a) emulsão 20% A/O e (b) emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo.	82
Figura 40: Imagem do experimento de separação após 1 dia do início do teste com as amostras de emulsão 20% A/O (a esquerda) e com 1000 ppm de aditivo (a direita) a 40°C...	83
Figura 41: Imagem do experimento de separação após 1 dia do início do teste com as amostras de emulsão 20% A/O (a direita) e com 1000 ppm de aditivo (a esquerda) a 50°C...	83
Figura 42: Imagem do experimento de separação após 1 dia do início do teste com as amostras de emulsão 20% A/O (a direita) e com 1000 ppm de aditivo (a esquerda) a 60°C...	84
Figura 43: Tensão interfacial em função do tempo para óleo/água a 40, 50 e 60°C.....	86
Figura 44: Tensão interfacial em função do tempo para óleo/água pura com 1000 ppm de aditivo a 40, 50 e 60°C.....	86
Figura 45: Comparativo entre as tensões interfaciais óleo/água e óleo/água contendo 1000 ppm de desemulsificante a 40°C.....	87
Figura 46: Comparativo entre as tensões interfaciais óleo/água e óleo/água contendo 1000 ppm de desemulsificante a 50°C.....	87
Figura 47: Comparativo entre as tensões interfaciais óleo/água e óleo/água contendo 1000 ppm de desemulsificante a 60°C.....	88
Figura 48: Contagem de partículas por segundo em função do comprimento de corda para emulsão 20% A/O e emulsão 20% A/O com 1000 ppm de aditivo, e após 1 dia em repouso, a 40°C.	89
Figura 49: Contagem de partículas por segundo em função do comprimento de corda para emulsão 20% A/O e emulsão 20% A/O com 1000 ppm de aditivo, e após 1 dia em repouso, a 50°C.	90
Figura 50: Contagem de partículas por segundo em função do comprimento de corda para emulsão 20% A/O e emulsão 20% A/O com 1000 ppm de aditivo, e após 1 dia em repouso, a 60°C.	90
Figura 51: Contagem de partículas por segundo em função do comprimento de corda para emulsões 20% A/O com 1000 ppm de aditivo nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.	91

Figura 52: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as emulsões 20% A/O: produzidas em bancada (a), produzidas em linha e analisadas em reômetro (b) e produzidas em linha e calculada pelo equacionamento do viscosímetro tubular (c) a 40°C.	93
Figura 53: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo: produzidas em bancada (a), produzidas em linha e analisadas em reômetro (b) e produzidas em linha e calculada pelo equacionamento do viscosímetro tubular (c) a 40°C.	94
Figura 54: Variação de pressão na linha de escoamento em função da velocidade, para emulsão 20% A/O e diferentes concentrações de aditivo a 40°C.	95
Figura 55: Percentual de queda de pressão na linha para cada concentração de aditivo a 40°C.	96
Figura 56: Variação do diferencial de pressão na linha em função da concentração de aditivo adicionado a 40°C.	97
Figura 57: Diferencial de pressão em função da velocidade, na linha de escoamento, com emulsão 20% A/O e diferentes concentrações de aditivo, a 50°C.	98
Figura 58: Percentual de queda do diferencial de pressão na linha para cada concentração de aditivo a 50°C.	98
Figura 59: Variação do diferencial de pressão na linha em função da concentração de aditivo a 50°C.	100
Figura 60: Diferencial de pressão em função da velocidade na linha de escoamento, com emulsão 20% A/O em diferentes concentrações de aditivo, a 60°C.	101
Figura 61: Percentual de redução no diferencial de pressão na linha para cada concentração de aditivo a 60°C.	101
Figura 62: Variação do diferencial de pressão na linha em função da concentração de aditivo, a 60°C.	102
Figura 63: Percentual de redução no diferencial de pressão na linha para cada concentração de aditivo a 40, 50 e 60°C com velocidade de 0,57m/s.	103
Figura 64: Variação de pressão na linha de escoamento em função da velocidade, para emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.	104
Figura 65: Diferencial de pressão na linha de escoamento para emulsões contendo 1000 ppm de aditivo dividido pelo diferencial de pressão para emulsões 20% A/O sem aditivo, em função da velocidade, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.	105

Figura 66: Figura ilustrativa do perfil de escoamento que hipoteticamente está ocorrendo nos testes em linha (A) óleo puro, (B) emulsão 20% A/O, (C) emulsão 20% A/O com aditivo e (D) Escoamento Anular perfeito.....	106
Figura 67: Espessura do filme de água necessária para provocar um efeito de redução de pressão na linha equivalente ao escoamento real medido a 40°C.	107
Figura 68: Espessura do filme de água necessária para provocar um efeito de redução de pressão na linha equivalente ao escoamento real medido a 50°C.	108
Figura 69: Viscosidade equivalente da emulsão 20% A/O a 40°C.....	109
Figura 70: Viscosidade equivalente da emulsão 20% A/O a 50°C.....	109
Figura 71: Superfície de resposta do modelo matemático em função das variáveis adimensionais, mostrado como o modelo representa os pontos experimentais medidos para emulsão 20% A/O contendo 200 ppm de aditivo a 40°C e 50°C.....	111
Figura 72: Qualidade dos dois ajustes matemáticos, mostrando que a maioria dos pontos experimentais estão dentro desvio de 10% e 20%.....	112
Figura 73: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões sem e com aditivo, geradas em linha e analisadas em reômetro, a 40°C.....	113
Figura 74: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões sem e com aditivo, geradas em linha e analisadas em reômetro, a 50°C.....	113
Figura 75: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões sem e com aditivo, geradas em linha e analisadas em reômetro, a 60°C.....	114
Figura 76: Curva de Calibração do medidor de pressão diferencial P1.....	123
Figura 77: Curva de calibração do medidor de pressão diferencial P2.....	124
Figura 78: Curva de calibração do medidor mássico coriolis.....	124
Figura 79: Ilustração da estimativa da propagação de incerteza de uma variável dependente y a partir de uma variável medida x (Figliola <i>et al.</i> 2007).	126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Aplicações dos surfactantes de acordo com sua faixa de HLB. Adaptado de (Daltin, 2011).	32
Tabela 2: Composição da salmoura.	52
Tabela 3: Massas dos compostos envolvidos.....	60
Tabela 4: Massas dos compostos envolvidos no segundo conjunto de testes.....	61
Tabela 5: Viscosidade das emulsões 20% A/O 40°C, formadas em diferentes sistemas.	63
Tabela 6: Matriz de testes executada no circuito de testes.....	73
Tabela 7: Matriz de testes executada na terceira fase do projeto	73
Tabela 8 - Teor de água no óleo cru.....	74
Tabela 9 - Teor de asfaltenos e resinas.	75
Tabela 10 - Densidades do óleo puro ($\rho_{\text{óleo}}$) e da salmoura (ρ_{salmoura}) em diferentes temperaturas.....	75
Tabela 11: Densidade da emulsão de óleo com 20% de salmoura.	75
Tabela 12: Valores de viscosidade a 40°C (medidas em reômetro) para óleo puro e diferentes emulsões, preparadas em <i>turrax</i>	80
Tabela 13: Porcentagem de salmoura drenada (massa/massa) nas amostras com 1000 ppm de aditivo após 1 dia do início dos testes.....	85
Tabela 14: Diferencial de pressão das emulsões, com e sem aditivo, em cada velocidade, a 40°C.....	96
Tabela 15: Diferencial de pressão das emulsões, com e sem aditivo, em cada velocidade a 50°C.....	99
Tabela 16: Diferencial de pressão das emulsões, com e sem aditivo, em cada velocidade a 60°C.....	102
Tabela 17: Redução de tensão de cisalhamento (% RT) obtida pelas curvas de fluxo feitas em reômetro, das emulsões geradas em linha, para diferentes temperaturas e diferentes concentrações de aditivo.....	114
Tabela 18: Incerteza das variáveis utilizadas na determinação da densidade da emulsão 20% A/O.....	128
Tabela 19: Incerteza das variáveis utilizadas na determinação da velocidade de escoamento.	129

Tabela 20: Incerteza das variáveis utilizadas na determinação das viscosidades.	129
Tabela 21: Incerteza no cálculo da viscosidade das emulsões para diferentes concentrações de aditivo a 40°C.....	130
Tabela 22: Incerteza no cálculo da viscosidade das emulsões para diferentes concentrações de aditivo a 50°C.....	130
Tabela 23: Incerteza no cálculo da viscosidade das emulsões para diferentes concentrações de aditivo a 60°C.....	130
Tabela 24: Incerteza das variáveis utilizadas na determinação das frações volumétricas.	131
Tabela 25: Incerteza no cálculo da fração volumétrica para diferentes concentrações de aditivo a 40°C.....	131
Tabela 26: Incerteza no cálculo da fração volumétrica para diferentes concentrações de aditivo a 50°C.....	131
Tabela 27: Incerteza no cálculo da fração volumétrica para diferentes concentrações de aditivo a 60°C.....	132
Tabela 28: Incerteza no cálculo do raio do óleo para diferentes concentrações de aditivo a 40°C.....	132
Tabela 29: Incerteza no cálculo do raio do óleo para diferentes concentrações de aditivo a 50°C.....	133
Tabela 30: Incerteza no cálculo do raio do óleo para diferentes concentrações de aditivo a 60°C.....	133

LISTA DE SÍMBOLOS

Letras Latinas

A	Água	
A_t	Área da Seção Transversal	m^2
$^\circ API$	Grau API do <i>American Petroleum Institut</i>	
BCP	Bombeio por Cavidade Progressiva	
BCS	Bombeio Centrífugo Submerso	
BM	Bombeio Mecânico	
$C12TAB$	Brometo de Dodeciltrimetilamônio	
C_f	Capacitância do Filme	F
D	Diâmetro	m
E_A	Eficiência de Separação da Água	%
Esp_{Filme}	Espessura do Filme	m
EVR	<i>Emulsion Viscosity Reducer</i>	
$FBRM$	<i>Focused Beam Reflectance Measurement</i>	
g	Aceleração Gravitacional	m/s^2
GLC	Gás Lift Contínuo	
GLI	<i>Gás Lift Intermitent</i>	
HLB	<i>Hidrofílic Lipofílic Balance</i>	
K	Índice de Consistência	$Pa.s^n$
h	Espessura do Filme	m
L	Comprimento do Trecho de Medição	m
M	Razão de Viscosidades	
MM	Massa Molar	
M_s	Massa de Água Separada no Final	g
M_T	Massa de Água Total	g
n	Índice de Comportamento do Fluido	
PL	<i>Plunger Lift</i>	
m	massa	kg
\dot{m}	Vazão mássica	Kg/s
O	Óleo	

P	Pressão	Pa
$PCAF$	<i>Perfect Core-Annular Flow</i>	
Q	Vazão volumétrica	m ³ /s
r	Coordenada cilíndrica r	
R_1	Raio do Óleo	m
R_2	Raio do Tubo	m
Re	Número de Reynolds	
T	Temperatura	K
UX_i	Incerteza da Variável i	
V	Velocidade de Escoamento	m/s
$X_{salmoura}$	Fração Volumétrica da Salmoura	
$X_{\acute{o}leo}$	Fração Volumétrica do Óleo	
z	Coordenada Cilíndrica z	z

Letras Gregas

$\dot{\gamma}_w$	Taxa de Cisalhamento	s ⁻¹
ΔL	Distância Entre Medidores de Pressão	m
ΔP	Perda de Pressão	Pa
ΔX	Distância Mínima Escoamento Desenvolvido	m
ε	Fração Volumétrica <i>in situ</i> do Fluido	
ε_f	Permissividade do Filme	F/m
ε_o	Permissividade no Vácuo	F/m
μ	Viscosidade do Fluido	mPa.s ou cP
μ_1	Viscosidade do Óleo	mPa.s ou cP
μ_2	Viscosidade da Água	mPa.s ou cP
ρ	Densidade do Fluido	kg/m ³
ρ_1	Densidade do Óleo	kg/m ³
ρ_2	Densidade da Água	kg/m ³
$\rho_{emuls\tilde{a}o\ A/O}$	Densidade da Emulsão A/O	kg/m ³
τ	Tensão de Cisalhamento	Pa
τ_0	Tensão de Cisalhamento Mínima	Pa
π_i	Grupo Adimensional i	
θ	Coordenada Cilíndrica Theta	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
1.1	Objetivos	22
1.2	Estrutura do Trabalho	23
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1	Emulsões de Petróleo	24
2.1.1	Influência de Fatores Mecânicos na Formação das Emulsões	26
2.1.2	Influência da Concentração da Fase Dispersa na Viscosidade das Emulsões	28
2.1.3	Influência da Natureza Química do Óleo na Estabilidade das Emulsões A/O	29
2.2	Desemulsificantes	31
2.2.1	Propriedades dos Desemulsificantes	31
2.2.2	Mecanismo de Desemulsificação	31
2.2.3	Aplicação dos Desemulsificantes	34
2.3	Métodos de Caracterização das Emulsões	36
2.3.1	Reologia das Emulsões	36
2.3.2	Separação das Emulsões	40
2.3.3	Tensão Interfacial	41
2.3.4	Medidas de Distribuição de Tamanho de Gotas	44
2.4	Equacionamento do Viscosímetro Tubular	45
2.5	Escoamento de Fluídos Imiscíveis Bifásico	47
2.6	Equacionamento Matemático do Escoamento Anular	50
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	52
3.1	Composição da Salmoura	52
3.2	Agente Desemulsificante	53
3.3	Solvente	53
3.4	Caracterização do Petróleo	53
3.4.1	Análise do Teor de Água	53
3.4.2	Análise do Teor de Asfaltenos e Resinas	54
3.4.3	Análise da Densidade	55
3.5	Procedimentos Experimentais dos Testes em Linha	55
3.5.1	Montagem do Aparato Experimental	55
3.5.2	Controle e Calibração do Sistema de Aquisição de Dados	58
3.5.3	Procedimento de Enchimento da Linha e Pesagem dos Produtos	59
3.5.4	Procedimento de Partida do Circuito de Testes	61

3.5.5 Procedimento de Formação da Emulsão no Circuito de Testes	62
3.5.6 Procedimento de Operação do Circuito de Testes	63
3.6 Procedimento Experimental para os Testes em Reômetro	64
3.6.1 Descritivo dos Equipamentos Utilizados	64
3.6.2 Procedimento de Preparo e Análise das Amostras	65
3.7 Procedimento Experimental para os Testes de Medição de Tamanho de Corda ...	67
3.8 Procedimento Experimental para o Teste da Garrafa (<i>Bottle Test</i>)	69
3.9 Procedimento Experimental para os Testes de Tensão Interfacial	70
3.10 Matriz de Testes	71
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	74
4.1 Caracterização do Petróleo	74
4.1.1 Análise do Teor de Água	74
4.1.2 Análise do Teor de Asfaltenos e Resinas	75
4.1.3 Análise da Densidade	75
4.2 Medições em Reômetro das Emulsões Produzidas em Laboratório	76
4.3 Estudo de Separação de Fases pelo Método de <i>Bottle Test</i>	82
4.4 Medidas de Tensão Interfacial	85
4.5 Medidas de Distribuição de Comprimento de Corda	88
4.6 Resultado dos Testes em Circuito Experimental de Escoamento	92
4.6.1 Comissionamento dos Testes em Linha	92
4.6.2 Efeito da Concentração	94
4.6.3 Efeito da Temperatura	103
4.6.4 Discussão e Interpretação Matemática dos Resultados	105
4.7 Medições em Reômetro das Emulsões Produzidas em Linha	112
5 CONCLUSÕES	115
5.1 Recomendações Para Trabalhos Futuros	116
REFERÊNCIAS	117
APENDICE A – CALIBRAÇÃO DA INSTRUMENTAÇÃO	123
A.1 Sensores de Pressão Diferencial	123
A.2 Medidor de Vazão Coriolis	124
APENDICE B – ANÁLISE DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS	125
B.1 Incertezas de Medições	125
B.2 Propagação das Incertezas	125
B.3 Análise das Incertezas e da Propagação das Incertezas	127

1 INTRODUÇÃO

A produção de óleos pesados e extrapesados está ganhando importância devido ao grande número de reservas desses tipos de óleos no mundo (Saniere *et al.*, 2004), e o declínio da produção de óleos convencionais, ditos óleos leves. Dados divulgados pela *International Energy Agency* (2013) mostram que é economicamente viável recuperar entre 1 e 1,5 trilhões de barris de areias petrolíferas (petróleo de areia betuminosa) e óleo extra pesado ao redor do mundo. Somente no Canadá e na Venezuela há cerca de 172,9 e 298,3 bilhões de barris de petróleo, respectivamente, sendo a grande maioria de petróleo pesado em campos *onshore* (Petroleum British, 2015). O cenário implica em enormes desafios para garantia de escoamento (*flow assurance*), onde o principal objetivo é a prevenção da precipitação de compostos orgânicos e redução da viscosidade.

Um dos principais problemas para escoamento de óleos pesados, segundo Miyauchi *et. al.* (2003), está relacionado a sua elevada viscosidade. Quando água é produzida conjuntamente, os problemas relacionados ao escoamento se agravam. No início da vida útil de um campo petrolífero, geralmente, a quantidade de água extraída junto com o óleo e o gás é mínima. A partir do momento em que a produção de um campo entra em declínio, é comum a injeção de água para manter a pressão do reservatório e aumentar o fator de recuperação da reserva. Em muitos casos os reservatórios de petróleo encontram-se contornados por aquíferos e, com o passar dos anos de produção, a água invade a formação rochosa do campo petrolífero e alcança as linhas de produção. A quantidade de água produzida varia em função de diversos fatores como propriedade dos fluidos, características do reservatório, métodos de recuperação utilizados, entre outros, mas geralmente são crescentes ao longo do tempo de produção. A combinação das condições operacionais (pressões, temperaturas, vazões, *etc.*) juntamente com os elementos de processo (válvulas, bombas, poços, *etc.*) e composição dos fluidos, pode ser considerada a causa da formação das emulsões de água em óleo durante a produção de petróleo.

Na etapa de extração, o petróleo e a água escoam das rochas do reservatório até a superfície, misturando-se e formando emulsões ao longo do percurso. Estas emulsões apresentam variação na estabilidade em função do regime de fluxo e da presença de agentes emulsificantes, os quais conferem estabilidade cinética às emulsões. Os tipos de emulsões mais comuns na indústria do petróleo e, também, os mais indesejáveis, são as emulsões de água em

óleo (A/O), as quais geralmente apresentam alta estabilidade, viscosidade maior do que do óleo bruto e, geralmente, alteram o comportamento reológico do fluido, característica que se torna mais evidente quando a fração de água é aumentada.

O petróleo bruto contém, em sua composição, agentes emulsificantes naturais dos quais se destacam os asfaltenos, as resinas e os ácidos naftênicos (Kokal, 2002). Estes compostos possuem grupos polares em suas cadeias que agem como emulsificantes naturais, os quais migram para a interface óleo-água, formando um filme de dimensões moleculares, que atua como uma espécie de barreira, retardando a coalescência de gotas e garantindo estabilidade cinética às emulsões.

A formação de uma emulsão estável e de elevada viscosidade (acima de 5000 cP à 40°C) nas linhas de produção eleva consideravelmente os custos, uma vez que para trazer este óleo do fundo do oceano até a superfície da plataforma petrolífera são necessários investimentos em instalações extremamente robustas que, em algumas situações, não são capazes de suprir os níveis de produção desejados. Problemas técnicos associados a previsibilidade do comportamento das emulsões para dimensionamento de equipamentos e níveis de produção também são inconvenientes muito frequentes, o que torna exploração destes campos de elevados custo financeiro e risco. Em períodos de desvalorização da *commodity* como ocorreu em 2015, alguns destes campos se tornaram inviáveis economicamente. Diante desta perspectiva, companhias petrolíferas tem investido em pesquisa e desenvolvimento para encontrar alternativas técnicas de produção que minimizem seu elevado custo. Dentre as diferentes técnicas utilizadas para melhorar o escoamento destas emulsões e proporcionar aumento de produção destacam-se a adição de hidrocarbonetos leves, que resulta em uma mistura homogênea de viscosidade mais baixa e os processos de aquecimento e isolamento térmico, que visam minimizar as perdas de energia ao longo da linha. O primeiro caso exige a disponibilidade de óleos leves na região e, o segundo, a utilização de alguma fonte de energia para aquecimento, tornando-se uma técnica cara.

O uso de aditivos químicos, apresenta-se como uma alternativa técnica/financeira para o escoamento de emulsões A/O de óleo pesado. A injeção destes produtos nas linhas de produção é capaz de promover a coalescência da fase dispersa através da desestabilização do filme interfacial viscoelástico composto por tensoativos naturais. Testes realizados por Allenson *et al.* (2011) em campos petrolíferos reais, utilizando um aditivo químico comercial conhecido como *EVR (Emulsion Viscosity Reducers)*, reduziram consideravelmente a pressão nas linhas de produção, resultando em aumento nos níveis de produção, proporcionando uma redução do consumo de energia de bombeamento e de custos.

Neste contexto, este projeto de pesquisa visa estudar a viabilidade técnica de um desemulsificante comercial através de um conjunto de testes realizados em um circuito experimental, e contribuir com o entendimento técnico sobre os mecanismos de atuação e os fatores que afetam o desempenho do produto quando aplicado nas linhas de produção.

Ao longo dos anos, muitos autores como: Kokal (1999), Kumar (2001) e Scharamm (2005), entre outros autores contribuíram com pesquisas sobre a estabilidade das emulsões e o processo de desestabilização das emulsões com estudos em escala laboratorial. Esse trabalho será focado no estudo de um desemulsificante sobre emulsões A/O durante escoamento em um circuito experimental que visa reproduzir, dentro de certos limites, as condições reais de escoamento no sistema de produção e, assim, avançar no entendimento do produto químico e fornecer maiores informações técnicas aos profissionais que atuam na área de produção de petróleo.

1.1 Objetivos

O presente trabalho visa investigar a eficiência na redução da pressão de bombeamento através da adição de um desemulsificante químico, com perfil tensoativo no escoamento de uma emulsão 20% de água em óleo.

Objetivos específicos:

- Estudar o efeito da concentração, temperatura e vazão sobre a eficiência do aditivo químico;
- Testar efeito de degradação mecânica e envelhecimento;
- Desenvolver um conjunto de testes e hipóteses, baseado na literatura, a fim de explicar o efeito de redução na pressão, entendendo o mecanismo de atuação do aditivo químico sobre a emulsão;

Os testes foram feitos inicialmente em escala de bancada, no reômetro, para ter algumas condições, como concentração do aditivo e temperatura. Posteriormente foi realizado um estudo em escala piloto, num circuito experimental, em condições mais próximas das condições reais de bombeamento.

1.2 Estrutura do Trabalho

Esta dissertação está dividida em seis capítulos. O primeiro capítulo é destinado à introdução, fornecendo as primeiras impressões da pesquisa, os objetivos e a relevância do trabalho desenvolvido. O segundo capítulo apresenta a revisão bibliográfica sobre emulsões de petróleo, sua ocorrência na indústria e abordagem, conceitos e classificações. Nos tópicos seguintes são apresentados os principais fatores que influenciam na formação das emulsões bem como exemplos e consequências destes fatores. Em especial o tópico 2.2, que é destinado a apresentar o mecanismo do processo de desemulsificação, ponto central do trabalho. No tópico 2.3 são apresentados alguns métodos para caracterizar as emulsões, como a reologia, tensão interfacial, distribuição do tamanho de gota e análises de separação de fases. Do tópico 2.4 ao 2.6 é apresentado o equacionamento matemático utilizado no projeto do viscosímetro tubular, bem como, os conceitos fundamentais de escoamento bifásico líquido-líquido as equações e conceitos do modelo de escoamento anular perfeito, utilizado para interpretar o fenômeno de redução de pressão na linha de escoamento. O capítulo três faz uma descrição do trabalho experimental, onde apresenta-se detalhadamente o processo de montagem do aparato experimental, os equipamentos de medição utilizados em cada teste, assim como os respectivos procedimentos experimentais, o tópico 3.10, faz um breve relato da matriz de testes desenvolvida e as decisões tomadas no andamento do projeto. No quarto capítulo são abordadas as análises dos resultados experimentais que deram embasamento as teorias formuladas sobre o princípio de funcionamento do aditivo químico utilizado, que possui perfil tensoativo, e atua como um desemulsificante. Com isso, chega-se ao capítulo cinco, onde conclusões e sugestões para próximos trabalhos são apresentadas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica foi dividida em seis seções. Na seção 2.1 é apresentada uma revisão da literatura sobre emulsões de petróleo, sua ocorrência na indústria, abordando os principais conceitos e classificações. É também apresentada uma revisão dos principais fatores que influenciam a formação das emulsões, tais como fatores mecânicos, concentração da fase dispersa e natureza química do óleo. A seção 2.2 apresenta uma revisão sobre o processo de desemulsificação na indústria do petróleo, explicando os mecanismos e as características do processo de desemulsificação. Na seção 2.3 é realizada uma revisão da literatura dos trabalhos realizados na área, bem como o embasamento teórico. Na seção 2.4 são apresentadas as equações e os conceitos que orientaram no projeto do viscosímetro tubular. A seção 2.5 apresenta uma breve revisão dos conceitos de escoamento bifásico líquido-líquido e os principais arranjos das fases na tubulação, conhecidos como padrões de escoamento e na seção 2.6 são apresentadas as equações para escoamento bifásico.

2.1 Emulsões de Petróleo

Emulsões naturalmente ocorrem em sistemas de produção de petróleo, principalmente emulsões do tipo água/óleo. A dificuldade em prever o comportamento das emulsões está associada ao elevado número de variáveis que influenciam sua estrutura.

Segundo Thomas *et al.* (2001), a presença de água nas linhas de produção de petróleo normalmente tem duas origens:

- Origem geológica: Ocorre pela presença de água em sua formação rochosa ou quando o reservatório se localiza no entorno de aquíferos.
- Processos de Injeção: Água/Vapor são injetados através de poços injetores para manter a pressão nos reservatórios maduros e assim melhorar os níveis de extração de óleo das rochas e proporcionar maior recuperação de óleo dos reservatórios.

Emulsões são dispersões do tipo líquido-líquido, termodinamicamente instáveis, composta por líquidos imiscíveis ou parcialmente imiscíveis (Daltin, 2011). As fases são classificadas como contínua e dispersa e o tamanho de gota pode variar de 0,5 μm até centenas de microns. Schramm (2005) classifica as emulsões em três grupos, dependendo das fases: contínua e dispersa, conforme esta exemplificado na Figura 1:

- Óleo em água (O/A) onde gotas de óleo é a fase dispersa ou interna e a água a fase contínua, referenciada como emulsão inversa por alguns autores (Plasencia *et al.*, 2013);
- Água em óleo (A/O) onde gotas de água é a fase dispersa ou interna e o óleo a fase contínua;
- Múltiplas (A/O/A ou O/A/O): São formadas por gotículas de um líquido disperso em gotas maiores, que por sua vez está disperso em uma fase contínua.

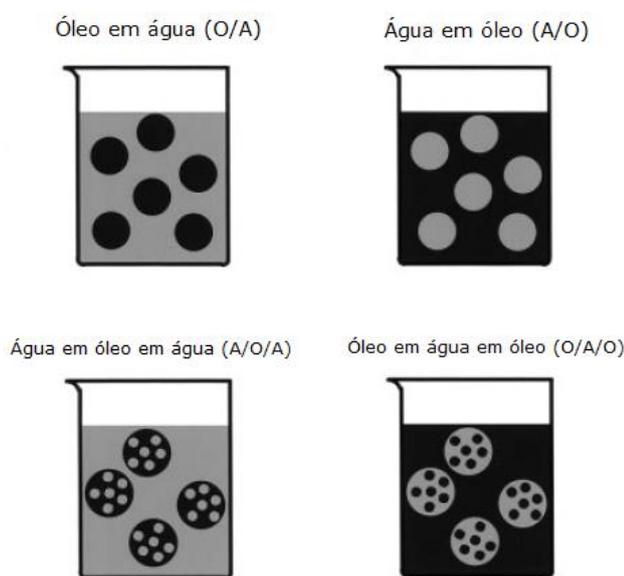


Figura 1. Classificação das emulsões com base nas características das fases dispersa e contínua (Schramm, 2005).

As emulsões podem ocorrer de forma desejada ou indesejada em um sistema de produção de petróleo. A forma indesejada ocorre quando a água combinada com fatores operacionais (pressões, temperaturas, vazões, etc.) e equipamentos do processo (válvulas, bombas, tubulação, etc.) provocam a formação de emulsões do tipo água em óleo (A/O) durante o processo de produção. Este tipo de emulsão eleva consideravelmente a viscosidade do óleo e os custos operacionais (Schramm, 1992). A forma desejada ocorre em emulsões invertidas do tipo O/A. Este tipo de emulsão pode ser uma alternativa de baixo custo para transporte de óleos de elevada viscosidade em tubulações, pois sua viscosidade é menor que a viscosidade do óleo bruto, reduzindo consideravelmente as perdas por fricção (Martinez *et al.*, 2011).

Os fatores que governam o tipo e a estabilidade das emulsões podem ser divididos em três grupos (Daltin, 2011):

- Variáveis de Formulação: natureza química do agente emulsionante, do óleo e da água, solubilidade, temperatura, pH e ponto de inversão de fase.
- Variáveis de Composição: Proporção das fases e concentração do emulsificante.
- Fatores Mecânicos e de Fluxo: Tipo de equipamento utilizado, tempo e modo de agitação.

A difícil previsão do comportamento reológico das emulsões em tubulações de petróleo ocorre devido ao elevado número de variáveis que influenciam em sua formação. Nos tópicos seguintes serão apresentados os três principais fatores que influenciam na formação e na estabilidade das emulsões.

2.1.1 Influência de Fatores Mecânicos na Formação das Emulsões

A formação de uma emulsão ocorre pela dispersão mecânica de gotículas de um líquido em outro, por meio de algum processo mecânico de agitação/cisalhamento, a fim de prover a energia necessária para dispersar um líquido no outro. As emulsões podem ser criadas por uma variedade de meios de agitação. Segundo Daltin (2011) três tipos de processos mecânicos são responsáveis pela formação de gotículas entre dois líquidos imiscíveis:

A gravidade invertida é o sistema de agitação vertical que ocorre devido a diferença de densidade entre dois líquidos. A emulsão ocorre quando o líquido menos denso posiciona-se embaixo do líquido mais denso, com isso há uma tendência dos líquidos trocarem de posição. Neste movimento o líquido mais denso atravessa o líquido menos denso deixando rastros de gotículas menores pelo caminho (Daltin, 2011). É um processo análogo ao movimento convectivo de líquidos de densidades diferentes, conforme ilustra a Figura 2.

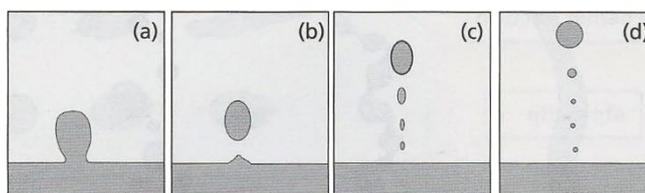


Figura 2: Representação da formação de uma gota entre dois líquidos de densidades diferentes em decorrência da inversão de posição (Daltin, 2011).

O fluxo de dois líquidos imiscíveis, como o obtido em escoamentos de petróleo em campos *offshore*, tende a produzir emulsões de acordo com o tipo de fluxo, laminar ou turbulento. Segundo Daltin (2011) em condições de escoamento laminar, camadas de espessura

infinitesimais de líquido deslizam umas sobre as outras. Esses sistemas não são estáveis e produzem a ruptura da coluna de líquido em pequenas gotas dependendo do fluxo, quanto maior a velocidade de fluxo, menor o diâmetro das gotas, como apresenta a Figura 3.

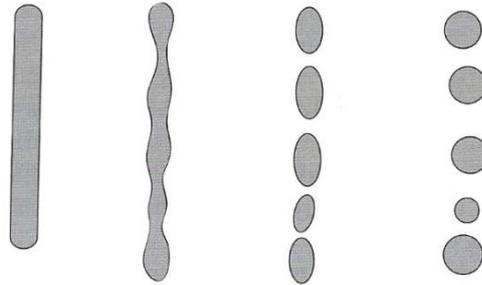


Figura 3: Quebra de gota da fase dispersa sob fluxo laminar (Daltin, 2011).

Quando o fluxo torna-se turbulento, as camadas de líquido, que antes deslizavam em camadas, passam a se misturar através da formação de vórtices, produzindo um fluxo turbulento. A fase interna (dispersa), em formato tubular, quebra-se em gotas de tamanhos diferentes, gerando um grupo de gotas com distribuição de tamanhos bastante variada, conforme representado pela Figura 4.

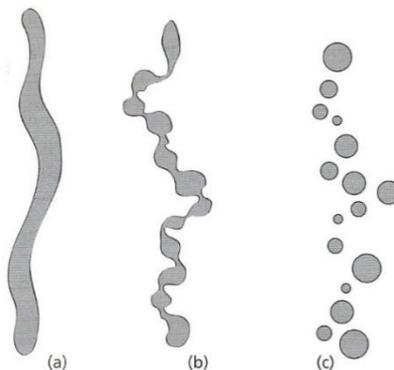


Figura 4: Quebra de gota da fase dispersa sob fluxo turbulento (Daltin, 2011).

O cisalhamento gerado por bombas ou equipamentos de agitação por hélice, provoca uma tensão de corte que age tangencialmente a superfície do fluido e provoca deslizamento rápido das camadas de líquido. As gotas são fragmentadas e reduzidas a um diâmetro menor que a espessura dessas camadas que deslizam entre si. Outros fatores como tensão interfacial e a relação entre as viscosidades dos líquidos influenciam diretamente o tamanho destas

gotas (Daltin, 2011). Em laboratório, sob condições controladas, os métodos usualmente utilizados são liquidificador, máquinas de agitação ou homogeneizadores do tipo rotor-estator (Schramm, 2000).

Em campos petrolíferos os equipamentos de elevação artificial instalados nos poços para garantir a manutenção do escoamento e os níveis de produção do poço até a plataforma são os que promovem uma tensão de cisalhamento. Os principais métodos de elevação utilizados na indústria do petróleo são, entre outros, o *gás-lift* contínuo e intermitente (GLC e GLI); bombeio por cavidade progressiva (BCP); bombeio mecânico (BM); bombeio centrífugo submerso (BCS) e *plunger lift* (PL) (Thomas *et al.*, 2001).

2.1.2 Influência da Concentração da Fase Dispersa na Viscosidade das Emulsões

Um dos fatores determinantes do comportamento reológico das emulsões é a concentração da fase dispersa. A máxima quantidade de água que pode ser dispersa na fase óleo, varia de acordo com o tipo de óleo. Normalmente, para baixas concentrações de água, a viscosidade de uma emulsão é mais elevada que a das fases em separado, e o aumento da porcentagem da fase dispersa no fluido provoca aumento da viscosidade aparente da emulsão, chegando há um valor máximo, referenciado como ponto de inversão. No exemplo apresentado por Allenson *et al.*, (2011), ao atingir a máxima viscosidade aparente, qualquer incremento na concentração de fase dispersa provocará uma redução da viscosidade. Neste ponto, a emulsão inverte, deixando de ser uma emulsão A/O para se tornar uma emulsão O/A, conforme apresenta a Figura 5. A diminuição da viscosidade é consequência da água livre devido à inversão de fases da emulsão. A água, fluído de baixa viscosidade, passa a molhar a parede, reduzindo as perdas por fricção.

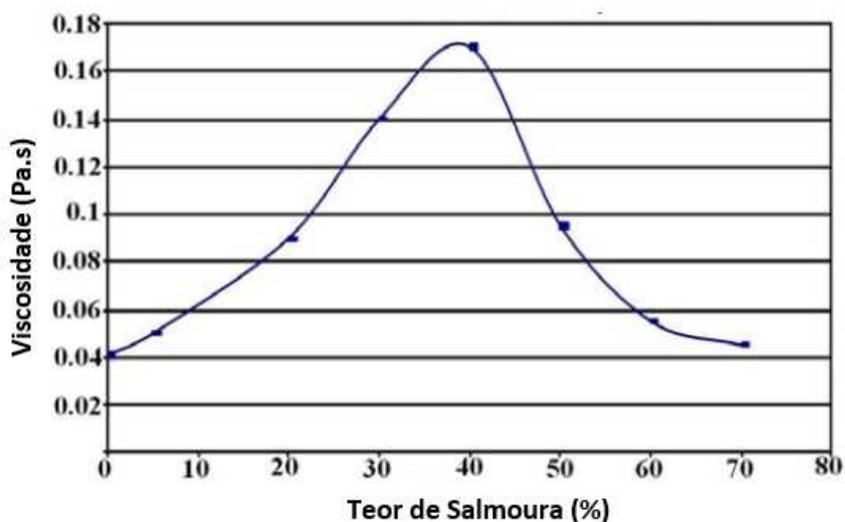


Figura 5: Viscosidade em função da concentração de salmoura (Allenson *et al.*, 2011).

Plasencia (2013) verificou experimentalmente o ponto de inversão de 6 diferentes emulsões A/O produzidas a partir de 6 óleos diferentes a 60°C. Os testes foram realizados variando a concentração de água nas emulsões até atingir o ponto de inversão em um circuito de testes de 6 metros de comprimento. Os resultados mostraram que cada emulsão inverteu em diferentes concentrações de água, e que a máxima quantidade de água que pode ser dispersa no óleo, depende da natureza química de cada óleo e de condições operacionais como temperatura, pressão, cisalhamento e presença de aditivos químicos.

2.1.3 Influência da Natureza Química do Óleo na Estabilidade das Emulsões A/O

Óleo bruto contém naturalmente, em sua composição, agentes emulsificantes tais como asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos e outros compostos orgânicos polares de atividade interfacial (Kokal, 2002). Estes componentes, principalmente resinas e asfaltenos, possuem grupos polares em suas cadeias que agem como emulsificantes naturais, os quais migram para a interface óleo-água, formando um filme viscoelástico que age como uma espécie de barreira responsável por retardar o processo de coalescência, garantindo a estabilidade cinética das emulsões, conforme exemplifica a Figura 6 (Khadim, 1999), (Scharramm, 2000), (Allenson *et al.*, 2011).

Segundo diversos autores, dentre os quais Scharramm (2000), León *et al.* (2001) e Spiecker *et al.* (2003), os asfaltenos são substâncias anfifílicas, que possuem domínios polares e apolares na mesma molécula. A parte polar da molécula é fortemente atraída pela polaridade da água e tende a migrar para interface óleo/água, um ambiente termodinamicamente mais

estável, formando uma espécie de película interfacial adsorvidas espontaneamente no entorno das gotas.

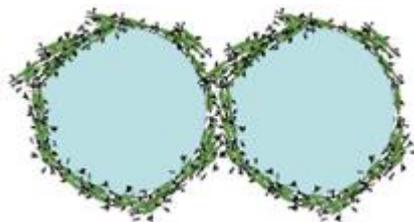


Figura 6: Representação do filme de agentes emulsificantes naturais que se forma na interface entre água/óleo (Allenson *et al.*, 2011).

Os principais compostos que podem se organizar e formar filmes rígidos são os asfaltenos e as resinas, sendo que, os asfaltenos promovem a formação de emulsões mais estáveis do que as resinas. (Isaacs, 1992) (Ese *et al.*, 1999) (Sjoblom *et al.*, 2003). Segundo Kokal (2002), o filme interfacial no entorno das gotículas apresenta considerável rigidez mecânica, promovendo uma alta estabilidade das emulsões.

Os agentes emulsificantes provocam a formação de um filme viscoelástico interfacial, rígido e delgado, que funciona como uma camada protetora, que retarda o processo de coalescência, conforme apresentado na Figura 6 (Kumar *et al.*, 2001) (Varadaraj *et al.*, 2007). Termodinamicamente, dois líquidos puros imiscíveis não podem formar uma emulsão termodinamicamente estável, porém a presença de agentes estabilizadores viabiliza a formação de emulsões cineticamente estáveis por retardar o processo de coalescência (Souza, 2014).

Os principais mecanismos de estabilização de emulsões ocorridas por tensoativos são: repulsão estérica e estabilização por filme delgado. A repulsão estérica ocorre devido a formação de uma barreira física constituída pela cauda hidrofóbica dos tensoativos constituintes do filme interfacial, a cadeia destes tensoativos impedem estericamente as gotas de se aproximarem, sua presença aumenta a viscosidade da fase contínua. A estabilização por filme delgado ocorre quando os tensoativos se adsorvem espontaneamente na interface água/óleo, formando um filme rígido e viscoelástico, no entorno das gotas, estabelecendo uma barreira física que reduz a probabilidade de coalescência (Daltin, 2011) (Oliveira, 2014).

Segundo Daltin (2011), a repulsão por dupla camada elétrica também pode prevenir colisões e coalescência. A força repulsiva eletrostática entre as duplas camadas elétricas, que se formam sobre as cargas dos tensoativos na interface da gota, atuam de forma a evitar colisões e conseqüentemente a coalescência. Este tipo de mecanismo geralmente ocorre em emulsões O/A.

A presença de partículas sólidas, de pequeno tamanho em relação as emulsões, também podem proporcionar estabilidade cinéticas as mesmas. Algumas partículas são molháveis por ambas as fases e podem se acumular na interface, e formar monocamadas, que se assemelham aos tensoativos, impedindo a coalescência das gotas. Tais emulsões são referidas como emulsões de pickering. O desempenho de estabilização das emulsões pode ser avaliado pelo ângulo de contato com a interface da gota. Partículas que formam um ângulo de 90° com a interface da gota são partículas que melhor impedem a coalescência (Mittal, 2002).

A formação de emulsão depende, principalmente, das propriedades dos fluidos, agentes emulsificantes/desemulsificantes e energia aplicada. A emulsão formada pode variar em termos de estabilidade. Não é raro que uma emulsão possa persistir sem qualquer separação de fases ao longo de um período de vários meses.

2.2 Desemulsificantes

Neste tópico serão abordadas algumas características dos desemulsificantes, o mecanismo de desemulsificação e aplicações apresentadas pela literatura.

2.2.1 Propriedades dos Desemulsificantes

Os desemulsificantes são, geralmente, compostos poliméricos, que possuem em suas cadeias uma parte hidrofílica e outra hidrofóbica. A parte hidrofílica pode ser composta por grupos oxietilenos, hidroxilas, carboxilas ou aminas. As partes hidrofóbicas são compostas por grupos alquilas, alquilfenóis e outros (Wu, 2003) (Peña, 2005) (Daltin, 2011).

Schramm (2000) classifica os desemulsificantes como tensoativos que tem a capacidade de desestabilizar a interface das emulsões e promover a agregação e coalescência da fase dispersa. São compostos que atuam no sentido de neutralizar os efeitos dos agentes estabilizadores de emulsões, presentes naturalmente nos óleos (resinas, asfaltenos e etc.).

2.2.2 Mecanismo de Desemulsificação

Segundo Key (1999), o processo de desemulsificação por agentes químicos envolve o deslocamento dos agentes emulsificantes naturais (tais como os asfaltenos) da interface, por um desemulsificante tensoativo sintético. Ambos provocam mudanças nas propriedades interfaciais. As emulsões do tipo A/O, formadas na produção de petróleo, podem variar de muito estáveis, demorando meses para separar a água do óleo, até instáveis e segregar a água

em minutos. Processos mecânicos, químicos e térmicos com desemulsificantes aceleram o processo de desemulsificação (Schramm, 2000).

Uma das formas de acelerar a separação de fases é pela adição de compostos químicos que atuam para desestabilizar o filme interfacial no entorno das gotículas. Esses compostos favorecem o afinamento do filme interfacial, aproximando as gotas e, por conseguinte, facilitando a coalescência e separação de fases (Kim, 1996).

O processo de desemulsificação é influenciado pelo tipo de desemulsificante, temperatura e pH e é função das propriedades reológicas do sistema (Ese *et al.*, 1999).

Com o objetivo de auxiliar na seleção dos tensoativos, e orientar quanto suas aplicações, Griffin (1949) introduziu o conceito de balanço hidrofílico – lipofílico (HLB), que é um balanço quantitativo entre as características hidrofílicas e lipofílicas de uma molécula de surfactante. O conceito de HLB, procura estimar os efeitos das partes polar e apolar existentes na estrutura da molécula (Equação (1)). A predominância de uma destas partes classificará a molécula anfifílica, de características específicas, e determinará os tipos de aplicação (Daltin, 2011).

$$HLB = \frac{MM_{parte_hidrofílica}}{MM_{total}} 20 \quad (1)$$

Sendo que $MM_{parte_hidrofílica}$ representa a massa molar da parcela hidrofílica da molécula e MM_{total} é a massa molar total da molécula.

A solubilidade do surfactante na emulsão varia de acordo com o HLB: quanto maior o HLB do surfactante, mais solúvel e maior sua afinidade por água (Daltin, 2011). Um surfactante com elevado HLB indica que as características hidrofílicas da molécula no balanço HLB são mais fortes que a lipofílica, logo este produto químico tem características polares e alta afinidade por água. Observa-se na Tabela 1, que um surfactante com HLB na faixa de 3 a 6 estabiliza uma emulsão de A/O; logo para quebrar esta emulsão utiliza-se um surfactante de HLB oposto do que precisa para estabilizar a emulsão A/O, no caso um surfactante de HLB alto na faixa de 9 a 13.

Tabela 1: Aplicações dos surfactantes de acordo com sua faixa de HLB. Adaptado de (Daltin, 2011).

Faixa de HLB	Aplicação
3 – 6	Emulsificante de Água em Óleo
7 – 9	Umectante
8 – 14	Emulsificante de Óleo em Água
9 – 13	Detergente
Acima de 13	Dispersante de Sólido em Água

A adição de um desemulsificante de elevado HLB em uma emulsão do tipo A/O promoverá a desestabilização do filme no entorno das gotículas, proporcionando coalescência. O desemulsificante com grande afinidade por água, tende a migrar para interface (ambiente termodinamicamente mais estável), onde, passará a competir com os tensoativos naturais no entorno das gotas por uma posição próxima da água, desestabilizando o filme que “protegia” a gota da coalescência, conforme ilustra a Figura 7, (Allenson *et al.*, 2011).

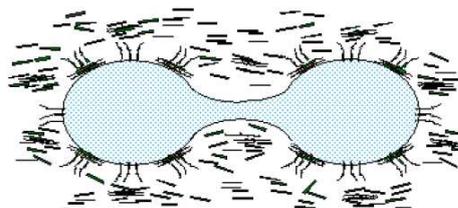


Figura 7: Representação do filme desestabilizado e a coalescência de gotas (Allenson *et al.*, 2011).

Nieves (1987) descreveu o mecanismo de atuação dos desemulsificantes através do efeito de Gibbs-Marangoni atuando na estabilização dos tensoativos naturais presentes no óleo. Na aproximação de duas gotas de água ocorre a drenagem da fase contínua e a formação de uma zona de alta tensão no espaço entre as gotas. A drenagem da fase contínua provoca o arrasto de uma parte dos tensoativos naturais, reduzindo naquele ponto a concentração das espécies tensoativas, criando espaços vazios, que são ocupados por moléculas de desemulsificantes que possuem alta afinidade com a água. A película rígida formada pelos tensoativos naturais é então, substituída por moléculas de desemulsificante (Figura 7).

Ramalho (2009), utilizando 3 desemulsificantes comerciais do tipo copolímero de poli (óxido de etileno –b- óxido de propileno), investigou o mecanismo de desemulsificação através de experimentos para avaliar as propriedades interfaciais em emulsões 30% A/O e propôs um mecanismo em que os desemulsificantes atingem a interface da gota (a) e passam através dos espaços vazios deixados entre os agregados de asfaltenos de tamanhos diferentes (b). As porções hidrofílicas da molécula do desemulsificante tem maior atração química com a água do que as moléculas de asfaltenos. Isto propicia, as moléculas de desemulsificantes penetrarem entre os espaços vazios das moléculas e serem adsorvidos na interface, deslocando os asfaltenos (c), facilitando a coalescência entre gotas (d), como apresenta a Figura 8.

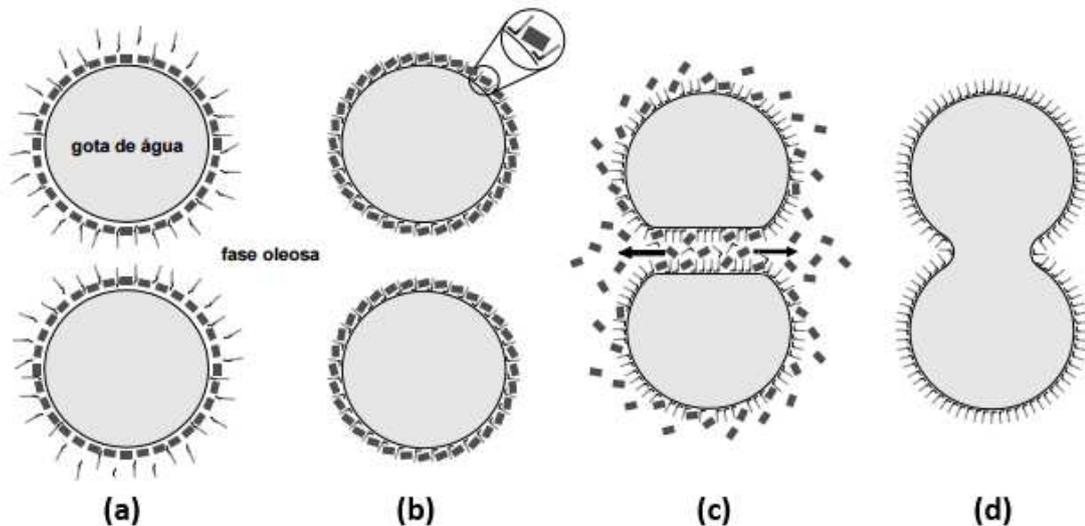


Figura 8: Mecanismo de atuação dos desmulsificantes, proposto por Ramalho (2009).

Segundo Schramm (2000) devido à complexidade dos fatores que influenciam a estabilidade de uma emulsão, o desempenho dos desmulsificantes é normalmente avaliado através de testes em laboratório e em campo. A disponibilidade de muitas substâncias com perfil tensoativo permite preparar diversos tipos de desmulsificantes para aplicações específicas.

2.2.3 Aplicação dos Desmulsificantes

A influência das variáveis de processo como: temperatura, bombeamento e distribuição do tamanho de gota da fase dispersa, no desempenho dos desmulsificantes, são tão importantes quanto à ação química (Schramm, 2000). Apesar dos testes em laboratório auxiliarem nos estudos de separação, a escolha de um desmulsificante eficaz ainda depende de testes de campo.

Spinelli (2005) estudou o desempenho sinérgico de um desmulsificante comercial de poli (óxido de etileno), misturado a outros produtos químicos como floculantes e inibidores de incrustação, em testes de garrafa (*bottle test*) e tensão interfacial para emulsões 50% A/O a 60°C. O desmulsificante testado proporcionou boa separação da água emulsionada, na faixa de 28 à 70%, dependendo da concentração testada. Observou-se uma melhora na eficiência do aditivo com aumento da concentração. A adição do desmulsificante reduziu a tensão interfacial das emulsões, indicando sua capacidade de deslocar os tensoativos naturais presentes no óleo.

Pacheco (2009) avaliou o desempenho de uma série de desmulsificantes comerciais à base de copolímeros de poli (óxido de etileno- β -óxido de propileno) solubilizados em diferentes solventes. Em testes de garrafa (*bottle test*), de emulsões A/O a 45 °C, houve uma eficiência de

separação máxima de 90%, em concentrações que dependeram do meio solvente ao qual foi solubilizado. Os testes também mostraram redução da tensão interfacial das emulsões deslocando os tensoativos naturais de petróleo.

Bragança (2009) testou três desemulsificantes em uma emulsão 20% A/O, a 60°C, em um reômetro de tensão de cisalhamento controlada. Os testes foram realizados diluindo alíquotas de 2 ml solução de tolueno nas concentrações de 25, 50, 75 e 100% de desemulsificantes em amostras de 75 ml de emulsão 20% A/O. Os três desemulsificantes testados não provocaram mudanças no perfil reológico das curvas de fluxo. As emulsões 20% A/O nas quatro concentrações testadas apresentaram comportamento pseudo-plástico. Para dois desemulsificantes o aumento na concentração nas amostras provocaram reduções significativas nas tensões de cisalhamento das curvas reológicas, sendo que um desemulsificante apresentou melhor desempenho na redução da tensão.

Nguyen *et al.* (2012) estudaram experimentalmente o efeito da concentração e temperatura na eficiência de separação de fases do desemulsificante catiônico brometo de dodeciltrimetilamônio (C12TAB) na estabilidade das emulsões de óleos leves (33 °API), por meio de análises de *bottle test* e tamanho de gota. Os resultados mostraram que o desemulsificante é eficaz na quebra das emulsões 20% O/A a 25°C na concentração de 1000 ppm. Em concentrações acima do seu ótimo (> 1000 ppm) houve aumento da estabilidade das emulsões, devido à formação de uma película elástica e viscosa causada pelo excesso de desemulsificante (Nguyen *et al.* 2012). Ainda neste estudo, o aumento da temperatura de 22°C para 60°C aumentou a estabilidade da emulsão, devido aos tensoativos se tornarem mais hidrofílicos com o aumento da temperatura, o que pode ter causado a diminuição na eficiência do desemulsificante. Análises de tamanho de gota do óleo, mostraram que a adição de C12TAB resultou em gotículas maiores, isto porque, a adição do surfactante catiônico, diminuiu a carga aniônica na superfície das gotas de óleo, facilitando a aproximação e coalescência entre gotas.

Allenson *et al.* (2011) testaram um desemulsificante comercialmente conhecido como EVR (*Emulsion Viscosity Reducer*), diretamente em campos petrolíferos. O produto químico foi especialmente formulado para ser injetado nos poços de petróleo. Foram realizados testes tanto em sistema de elevação artificial por gás lift quanto por bombas centrífugas submersas (BCS). A aplicação realizada em um sistema de elevação por BCS aumentou a produção e diminuiu o consumo de energia de bombeamento, resultando numa redução global nos custos e aumento de receita. A injeção do aditivo EVR no sistema de elevação artificial por *gas lift* provocou aumento de produção de 30%, além da redução na pressão de fluxo da linha

e diminuição na demanda de gás no sistema de *gas lift*. Essa diminuição pode ser explicada pela ilustração da Figura 9, o processo de agregação/coalescência (b) e conglomeração (c) das gotas da emulsão, resultando em bolsões de água livre (d) nas linhas de produção.

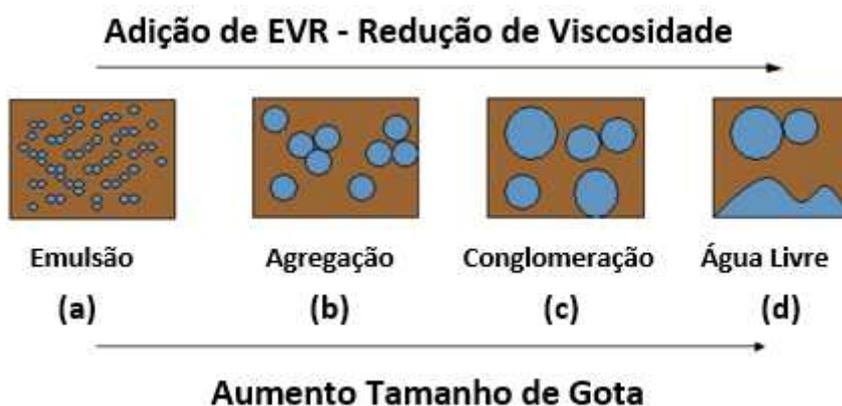


Figura 9: Estágios de coalescência e formação das gotas com a adição do aditivo EVR (Allenson *et al.*, 2011).

A adição do produto químico EVR enfraqueceu o filme rígido na interface das gotas, tornando-as mais susceptíveis à coalescência (Allenson *et al.*, 2011). Segundo Pal (1996) e Salager (2000), gotas maiores geram emulsões mais polidispersas e menos viscosas. Sendo assim, a coalescência de gotas é capaz de promover redução de pressão nas linhas de escoamento.

2.3 Métodos de Caracterização das Emulsões

Neste tópico serão abordados os principais métodos utilizados na literatura para caracterização das emulsões.

2.3.1 Reologia das Emulsões

Reologia é a ciência que estuda a deformação e escoamento de materiais, quando submetidos a algum esforço (Macosko, 1994). Os fenômenos reológicos podem ajudar a entender fenômenos coloidais e de interface, que ocorrem nas emulsões (Machado, 2002).

A viscosidade é o principal parâmetro a ser avaliado, em estudos reológicos, na indústria do petróleo. Pode ser obtido de ajustes de curvas de tensão em função da taxa de cisalhamento, e é uma propriedade associada à resistência que o fluido oferece a deformação. Ao aplicar-se uma tensão cisalhante em uma camada fluída, observa-se uma taxa de deformação no líquido,

que no caso de fluidos newtonianos, são diretamente proporcionais (Macosko, 1994). Essa proporcionalidade é dada pela viscosidade (Equação (2)).

$$\mu = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (2)$$

Sendo τ_w é tensão de cisalhamento (Pa), μ é a viscosidade (Pa.s) e $\dot{\gamma}_w$ é a taxa de cisalhamento (1/s).

A correlação entre estes três parâmetros define o comportamento reológico de um fluido, que pode ser classificado como newtoniano e não-newtoniano (Machado, 2002). Fluido newtoniano é aquele que apresenta uma relação proporcional linear entre tensão cisalhante e taxa de cisalhamento. Graficamente, a curva é uma reta que passa pela origem, cujo coeficiente angular é a viscosidade. Nesse caso, a relação de viscosidade independe da taxa de cisalhamento. Fluidos em que a viscosidade é dependente da taxa de cisalhamento são chamados não-newtonianos, onde destacam-se os fluidos pseudoplástico, dilatante e plástico de Bingham.

Os fluidos não-newtonianos ainda podem ser classificados em viscoelástico, dependentes e independentes do tempo. Os fluidos não newtonianos, dependentes do tempo, apresentam propriedades reológicas que, além de variar com a taxa de cisalhamento, também variam em função do tempo. Isso ocorre devido à composição do fluido que contém partículas ou moléculas que, ao serem submetidas a uma taxa de cisalhamento crescente, se alinham às linhas de fluxo e com taxa de cisalhamento decrescente não se comportam da mesma maneira, pois as partículas/moléculas necessitam de tempo para retornarem à posição de equilíbrio (Malkin, 2006). Fluidos não-newtonianos, independentes do tempo, podem ser classificados em:

Fluidos pseudoplásticos, apresentam decréscimo da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento. O aumento da taxa de cisalhamento favorece o alinhamento das partículas dispersas na direção do fluxo. Esta organização, diminui o atrito entre as camadas do fluido, reduzindo a viscosidade. A Figura 10 exemplifica quatro tipos de orientação, para substâncias dispersas em fluidos pseudoplásticos, orientação direcional de filamentos (a) alongamento de moléculas dobradas (b), deformação de gotículas esféricas (c) e desagregação de agregados (d).

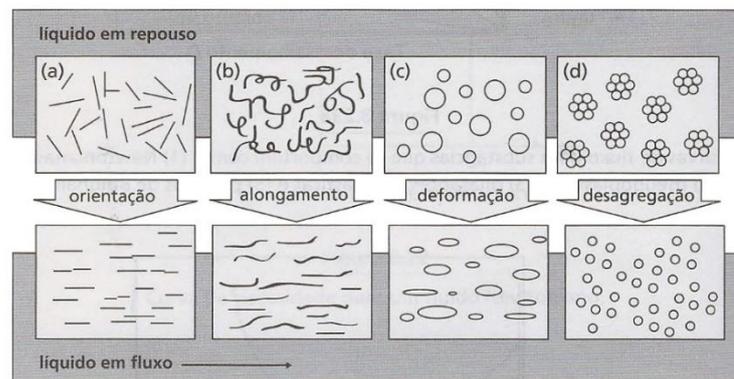


Figura 10: Possíveis efeitos causados em sistemas de fluidos pseudoplásticos, quando se aplica uma tensão cisalhante (Daltin, 2011).

Segundo Daltin (2011), a organização do meio pode ser causada por diferentes situações. O efeito de diminuição da viscosidade com o cisalhamento, é normalmente reversível em emulsões. Após algum tempo, as emulsões recuperam sua viscosidade original quando o cisalhamento é encerrado, e as gotículas deformadas voltam à sua forma de equilíbrio.

Fluidos dilatantes, apresentam aumento da viscosidade com o aumento da tensão cisalhante. O comportamento dilatante normalmente ocorre em suspensões de sólidos em líquido; em emulsões não é comum, e ocorre somente quando um conjunto de características físico-químicas do fluido da fase dispersa se comporte como um sólido. O aumento da taxa de cisalhamento provoca choque mecânico das partículas da fase dispersa, provocando aumento da viscosidade (Machado, 2002). Em emulsões de petróleo o comportamento dilatante pode ocorrer na região de inversão de fases. Otsubo *et al.* (1994) verificaram comportamento dilatante em emulsões O/A, em experimentos realizados em reômetro, para porcentagem de água entre 40 e 53%, associando este comportamento a respostas elásticas de interfaces durante a colisão das gotas.

Tanto os fluidos dilatantes quanto os pseudoplásticos são, geralmente descritos pelo modelo de Ostwald de Waele, ou Lei de Potência, conforme apresentado na Equação (3):

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (3)$$

Sendo τ a tensão de cisalhamento (Pa), K o índice de consistência ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), $\dot{\gamma}$ a taxa de cisalhamento (s^{-1}) e n é o índice de comportamento do fluido. Quando $0 < n < 1$ o fluido é considerado pseudoplástico e quando $n > 1$ é dilatante. Para $n = 1$ o fluido é newtoniano.

Há fluidos que necessitam de uma tensão cisalhante inicial para escoar, dentre eles os plásticos. São fluidos que, quando em repouso, formam uma rede de forças interpartículas ou

intermoleculares e, para escoar, é necessário que seja aplicada uma força mínima para romper esta estrutura formada, e então fluir. A essa força inicial necessária para colapsar a estrutura dá-se o nome de tensão limite ou tensão mínima, que deve ser aplicada para o fluido escoar (Machado, 2002). O modelo de Hurshel-Buckley (Equação (4)) descreve esse comportamento.

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

A Figura 11 apresenta em (I) curvas de fluxo e em (II) curvas de viscosidade para os comportamentos reológicos mais comuns, que tem seus efeitos descritos matematicamente pelos modelos de fluido newtoniano, Hurshel-Buckley e Ostwald de Waele.

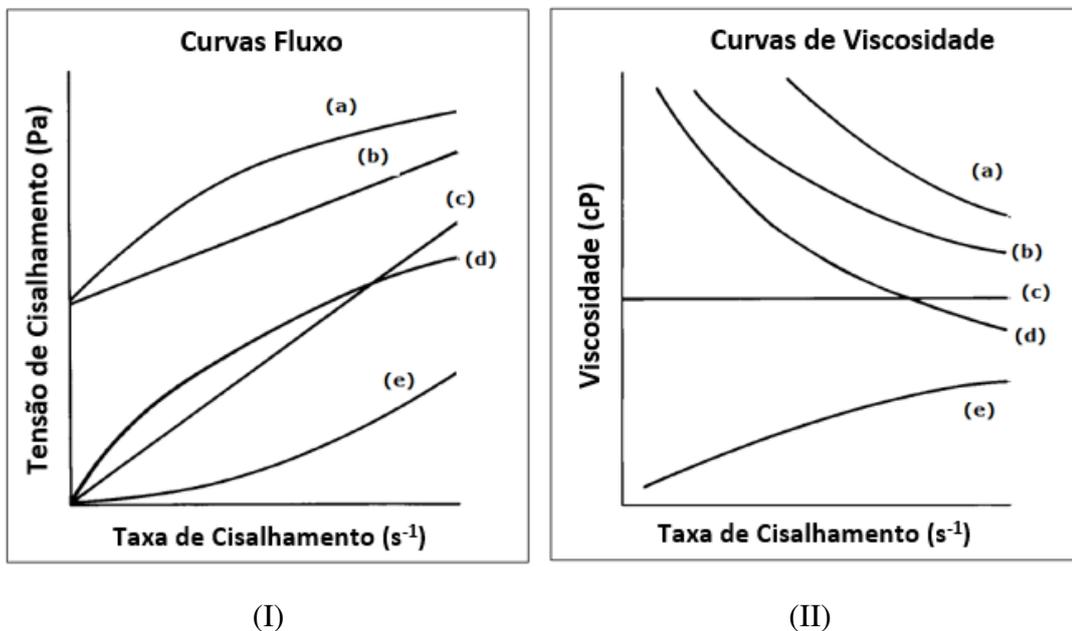


Figura 11: Curvas típicas de fluxo (I) e de viscosidade (II), para fluidos (a) pseudoplástico com tensão inicial, (b) plásticos de Bingham, (c) newtoniano, (d) pseudoplástico e (e) dilatante. Adaptado de (Schramm, 2005).

Oliveira (2010) estudou o comportamento reológico de emulsões A/O a 30°C, utilizando três óleos diferentes, sendo um leve e dois pesados. O teor de água variou de 10 a 65%. Os testes reológicos mostraram que as emulsões de óleo leve apresentaram comportamento newtoniano para frações de água entre 10 e 55%. As emulsões providas de óleo pesado apresentaram comportamento newtoniano para frações de água de 10%. Acima disso, foi observado comportamento pseudoplástico.

A viscosidade das emulsões depende de fatores como a viscosidades das fases contínua e dispersa, a concentração da fase dispersa, temperatura, taxa de cisalhamento, presença de aditivos químicos, tamanho médio e distribuição de tamanho de gota.

A análise de dados reológicos das emulsões permite estimar as perdas de pressão por fricção e a capacidade de transporte, auxiliando na especificação e dimensionamento com maior precisão dos equipamentos utilizados. Dados reológicos como viscosidade e viscoelasticidade podem ser obtidos em reômetros (Machado, 2002).

De acordo com Foster (2003), a escolha do tipo de geometria a ser utilizada em reômetros rotacionais depende, basicamente, de quatro fatores: o tipo de fluido, a faixa de viscosidade, taxa de deformação e tipo de experimento. Alguns tipos de geometria: couette, cone-placa e placa-placa, estão exemplificados na Figura 12.

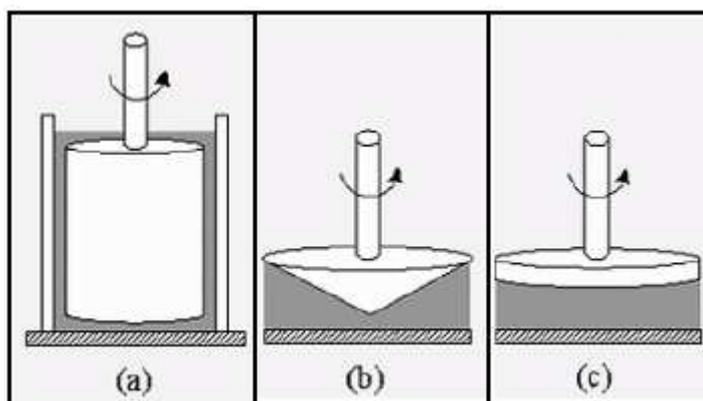


Figura 12: Geometrias do reômetro: cilindros concêntricos (a), cone – placa (b) e placa - placa (c) (Operações Unitárias I, 2012).

A geometria couette de cilindros concêntricos, ilustrada na Figura 12 (a), é indicada para fluidos pouco viscosos e altas taxas de deformação. A geometria cone-placa (b) não é indicada para suspensões, uma vez que a inclinação da placa reduz a quase zero o espaço no centro da geometria, podendo ocasionar a retenção de material neste ponto. A geometria placa-placa (c), é utilizada numa ampla faixa de viscosidade, e bastante apropriada para fluidos altamente viscosos e fluidos particulados como emulsões.

2.3.2 Separação das Emulsões

A técnica experimental mais comum para avaliar o desempenho de um desemulsificante é o teste de garrafa ou *Bottle Test*. O teste de garrafa procura simular o mecanismo de separação gravitacional, que ocorre no interior dos separadores gravitacionais. Os resultados podem servir

de suporte na investigação e seleção dos desemulsificantes. Porém, não servem para prever o comportamento do produto em campo, pois vários fatores podem influenciar na eficiência do desemulsificante (Schramm, 2000). O teste de garrafa, de natureza estática, não considera os efeitos dinâmicos no interior do separador ou em linhas de produção. Além disso, as dimensões em campo são bastante superiores às do funil empregado na execução do ensaio, (Schramm, 2000).

O teste de garrafa consiste em verificar quantitativamente a eficiência de separação da fase dispersa da emulsão, pela adição de desemulsificantes. Para isso adiciona-se uma certa quantidade de emulsão, com aditivo químico, em um tubo graduado, sob temperatura controlada, e observa-se a quantidade da fase aquosa separada em função do tempo. O desempenho deste aditivo como desemulsificante pode ser calculado utilizando-se a Equação (5).

$$E_A = \left(\frac{M_S}{M_T} \right) 100\% \quad (5)$$

Sendo E_A a eficiência de separação da água em porcentagem, M_S é a massa de água separada no final do teste (g) e M_T é a massa de água total (g).

Spinelli (2005) estudou o desempenho de um desemulsificante comercial em emulsões 50% A/O a 60 °C, por meio de ensaios de separação gravitacional (*bottle test*). Os resultados obtidos mostraram que o desemulsificante testado apresentou boa eficiência de segregação de água, na faixa de 28 a 70% (m/m), dependendo da concentração testada. Os dados mostram, também, que a eficiência do aditivo aumenta com aumento da sua concentração.

2.3.3 Tensão Interfacial

O conhecimento das propriedades interfaciais das emulsões ajudam a entender os fenômenos de adsorção de materiais e estabilidade cinética. As gotas dispersas têm uma área interfacial, e conseqüentemente uma energia interfacial, que pode ser alterada de diversas maneiras, dentre as quais adição de aditivos químicos, que podem adsorver na interface. Segundo Bhardwaj (1998) as propriedades reológicas do filme interfacial óleo – água controlam a estabilidade das emulsões, devido a natureza viscoelásticas do filme.

A tensão interfacial é resultado da assimetria das forças de coesão entre as moléculas do próprio líquido, e entre as moléculas dos dois líquidos na interface. A diferença de polaridade, entre os dois líquidos, é o principal fator de acúmulo de energia interfacial nas emulsões.

Quanto maior as diferenças de polaridade, menor a solubilidade entre eles e maior a tensão interfacial (Daltin, 2011).

Os estudos de Schramm (1992), apresentam uma tendência de contração das moléculas da interface de uma gota da fase dispersa. Isto se deve pela desigualdade nas forças de Van der Waals entre as moléculas do interior da gota e da superfície, que são atraídas fortemente para o interior do líquido. Com isso a gota tende a contrair-se, o que corresponde a tensão interfacial.

Segundo Daltin (2011) a solubilidade entre os líquidos é o indício mais evidente da tensão interfacial, quanto maior a solubilidade entre dois líquidos, menor é a tensão interfacial. Quando a tensão interfacial se aproxima de zero, a interface deixa de existir e há formação de uma solução homogênea.

Em óleos pesados, a presença de tensoativos naturais tais como resinas, asfaltenos e ácidos naftênicos, entre outros, altera as propriedades da interface. Estes compostos acumulam – se na interface, criando uma “barreira mecânica” que dificulta a coalescência, gerando estabilidade cinética das emulsões (Kumar *et al.*, 2001).

Análises de tensão interfacial vêm sendo utilizadas por diversos autores para auxílio no entendimento do processo de quebra de emulsões A/O, uma vez que a separação de emulsões cineticamente estáveis depende da compreensão do comportamento mecânico do filme interfacial. Informações a respeito da adsorção de materiais tensoativos na interface podem ser extraídas em testes de tensão interfacial.

Após a formação da emulsão, os tensoativos naturais do petróleo se concentram na interface A/O, formando um filme elástico e resistente. A adição dos desemulsificantes modificam a estrutura do filme interfacial, formando um filme móvel, de baixa viscosidade e instável, favorecendo a coalescência das gotas, (Kokal, 1999 e 2002).

Kang *et al.* (2006) estudaram a influência de quatro desemulsificantes nas propriedades interfaciais de uma emulsão A/O. Os resultados mostraram redução da tensão interfacial com o aumento da concentração do aditivo químico. O processo de quebra do filme interfacial provocado pela presença dos desemulsificantes pode ser observado na Figura 13, que relaciona capacitância do filme em função do tempo. O valor da capacitância cresce gradativamente para os quatro desemulsificantes testados (A, B, C e D) até o momento em que ocorre um aumento abrupto de capacitância, neste ponto ocorre o rompimento do filme interfacial. Observou –se também pela Figura 13 que os desemulsificantes foram adsorvidos gradualmente no filme interfacial substituindo os tensoativos naturais do petróleo, a taxa de desemulsificação depende da natureza do desemulsificante.

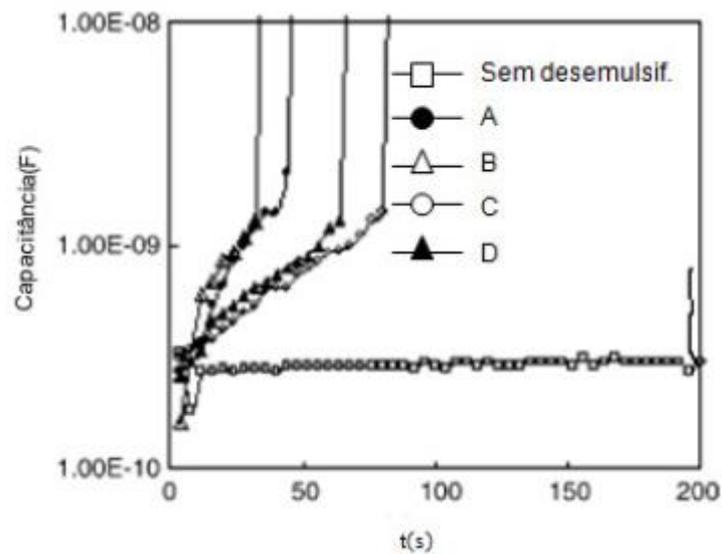


Figura 13: Processo de quebra do filme interfacial com pela presença de desemulsificantes (Kang *et al.*, 2006)

A Equação (6) apresenta a relação inversa da capacitância com a espessura do filme. Pela equação verificamos que quanto maior o valor de capacitância, menor a espessura do filme (Panchev, 2008).

$$C_f = \varepsilon_f \varepsilon_o \left(\frac{A}{h} \right) \quad (6)$$

Sendo ε_f a permissividade do filme (F/m), ε_o a permissividade no vácuo ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m), A a área do filme, h a espessura do filme (m) e C_f a capacitância do filme (F).

Reduções de tensões interfaciais pela adição de desemulsificantes em emulsões A/O, também foram observadas por Spinelli (2005) e Pacheco (2009). Ambos concluíram que os desemulsificantes testados tem capacidade de deslocar os tensoativos naturais do óleo e que quanto menor for a tensão interfacial, maior será a adsorção do desemulsificante na interface. Kim *et al.* (1996) observaram que os desemulsificantes com melhores desempenhos apresentaram maiores taxas de abaixamento da tensão interfacial.

Karcher (2008) estudou experimentalmente o efeito da temperatura nas propriedades interfaciais de emulsões A/O. Os testes foram realizados em um tensiômetro, utilizando o método do anel *Du Nouy* em frações de água de 10, 25 e 40%, na faixa de temperatura de 13°C a 50°C. Os resultados mostraram que o aumento da temperatura resultou em redução da tensão interfacial das amostras.

Uma das formas de analisar a tensão interfacial de uma emulsão é a utilização da tensiometria de gota pendente, técnica capaz de avaliar a dinâmica de migração dos agentes tensoativos do interior da solução para a interface (Oliveira, 2010b).

O método de gota pendente consiste em gerar uma gota no extremo de um tubo capilar, conforme ilustra a Figura 14 (a). Sabendo-se o volume da gota, diâmetro horizontal e comprimento vertical pode-se calcular a deformação da gota (Figura 14, (b)). Essa técnica baseia-se na medição da tensão interfacial em função da deformação do perfil da gota (Daltin, 2011).

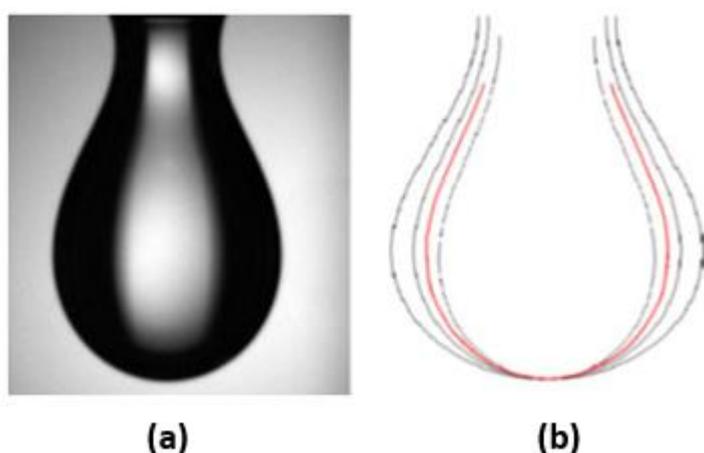


Figura 14: Imagem do método de medição por gota pendente mostrando o perfil de deformação da gota (b) que é medida pelo instrumento (Schmitt, 2016).

2.3.4 Medidas de Distribuição de Tamanho de Gotas

O conhecimento da distribuição do tamanho de gota das emulsões auxilia na compreensão do comportamento reológico das emulsões, bem como sua estabilidade. Dentre os fatores que influenciam na distribuição de tamanho de gota de uma emulsão de petróleo estão: tensão interfacial, temperatura, energia dissipada (cisalhamento imposto por bombeamento, queda de pressão, etc.), presença de aditivos químicos entre outros (Oliveira, 2010b).

Pal (1996) e Salager (2000) verificaram através de testes experimentais realizados em reômetro um aumento da viscosidade das emulsões A/O com a diminuição do tamanho de gotas, devido ao aumento da área interfacial da fase dispersa. Além disso, as emulsões com gotas menores possuem distribuições monodispersas, as quais, possuem viscosidade maior que as distribuições polidispersas.

Plasencia (2013) utilizando uma bomba de deslocamento positivo conectada a um circuito de testes de seis metros de comprimento estudou experimentalmente a influência da velocidade

de mistura sobre o tamanho das gotículas e a viscosidade efetiva para seis emulsões A/O diferentes produzidas a partir de seis óleos diferentes a 60°C. Os testes foram realizados em frações de água variando de 1 a 55% e velocidades de mistura de 0,43 a 0,85 m/s. Para uma mesma fração de água os resultados mostraram reduções no tamanho das gotas a medida que a velocidade da mistura aumentava, porém não verificou-se dependência da velocidade sobre a viscosidade efetiva das emulsões.

2.4 Equacionamento do Viscosímetro Tubular

A principal condição que deve ser satisfeita em um viscosímetro para que se possa efetuar medições absolutas e confiáveis de viscosidade é o conhecimento do perfil de velocidades que se desenvolve no equipamento. Também é necessário que variáveis como temperatura e pressão possam ser rigorosamente controladas. Através das medições é possível encontrar valores de tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento. Os projetos dos viscosímetros mais usuais se baseiam em escoamentos através de geometrias bem definidas, em escoamento, unidimensional, laminar e permanente. As principais geometrias utilizadas são em formato de esferas, placas paralelas, cilindros coaxiais, tubos de seção circular e placas circulares (Machado, 2002).

Em específico para viscosímetro tubular, as hipóteses que norteiam a construção e o modelo matemático analítico são:

- Escoamento laminar;
- Escoamento monofásico (homogêneo);
- Escoamento completamente desenvolvido;
- Escoamento isotérmico;
- Tubulação com seção transversal circular constante;

Este modelo de viscosímetro consiste em escoar o fluido através de uma tubulação, equipada com um medidor de pressão diferencial, para medir a queda de pressão entre dois pontos (ΔL), a instalação do primeiro ponto de medição deve respeitar uma distância mínima ΔX , para garantir um perfil de velocidades completamente desenvolvido, em que perfil parabólico em escoamento laminar não seja afetado por equipamentos de medição. A viscosidade do fluido testado está relacionada com as medidas de vazão, queda de pressão e dimensões do tubo, conforme ilustrado na Figura 15 (Machado, 2002).

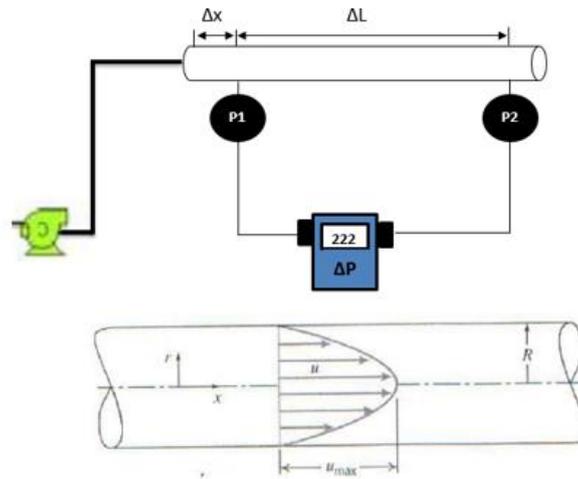


Figura 15: Viscosímetro tubular e o perfil de escoamento parabólico. Adaptado (Machado, 2002).

A Equação (7) é amplamente utilizada para estimar o comprimento de desenvolvimento (ΔX) do perfil de velocidades em regime laminar.

$$\Delta X = 0,06R_e D \quad (7)$$

Sendo R_e o número de Reynolds e D (m) o diâmetro do tubo.

O viscosímetro tubular é preciso em medições tanto de fluidos newtonianos, quanto de fluidos não newtonianos. O projeto deste equipamento permite a seleção de instrumentos para operar com fluidos altamente viscosos e suportar elevadas pressões. Uma das vantagens do viscosímetro tubular é a capacidade de atingir velocidades muito elevadas, mesmo com amostras com viscosidade elevada (Machado, 2002).

Machado (2002) apresenta o equacionamento para se determinar a viscosidade, tensão e taxa de cisalhamento para um escoamento tubular. Definindo a vazão volumétrica Q (m^3/s) como:

$$Q = VA \quad (8)$$

Sendo V (m/s) a velocidade de escoamento e A (m^2) a área da seção transversal da tubulação.

A tensão de cisalhamento Equação (9) é a força cisalhante por unidade de área, necessária para manter o escoamento do fluido. A tensão de cisalhamento é calculada a partir dos valores de pressão entre dois pontos:

$$\tau_w = \frac{D\Delta P}{4L} \quad (9)$$

Onde τ_w (Pa) é a tensão de cisalhamento na parede do tubo, D (m) é o diâmetro do tubo, L (m) é o comprimento entre as tomadas de pressão e ΔP (Pa) a queda de pressão no trecho de comprimento L .

A taxa de cisalhamento na parede do tubo, para fluídos não newtonianos, pode ser calculada pela Equação (10), cuja solução foi desenvolvida por Metzr e Reed (Machado, 2002):

$$\dot{\gamma} = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \left(\frac{8V}{D}\right) = \left(\frac{3n+1}{4n}\right) \left(\frac{32Q}{\pi D^3}\right) \quad (10)$$

Sendo $\dot{\gamma}$ (s^{-1}) a taxa de cisalhamento na parede do tubo, V (m/s) a velocidade média de fluxo, D (m) diâmetro do tubo, Q (m^3/s) a vazão volumétrica e n é definido como índice de comportamento de fluxo generalizado. No caso de fluído Newtoniano tem-se que $n = 1$.

Para verificar, em termos de porcentagem, a redução da perda de carga na linha, por metro de tubo, obtida com o aditivo químico, utiliza-se a Equação(11).

$$\Delta P(\%) = \frac{[\Delta P_{emulsão\ 20\% A/O}] - [\Delta P_{emulsão\ 20\% A/O + ppm\ de\ aditivo}]}{[\Delta P_{emulsão\ 20\% A/O}]} 100\% \quad (11)$$

O modelo matemático, aplicado a um viscosímetro tubular, consiste em transformar as medidas de pressão e vazão, em tensão e taxa de cisalhamento, respectivamente, usando as Equações (9) e (10). Através do ajuste matemático das curvas de fluxo, pode-se obter os valores de viscosidade, determinando o comportamento do fluido. Para fluidos não newtonianos, será necessário corrigir todos os valores da taxa de cisalhamento, através do ajuste da variável n da Equação (9). A determinação gráfica de n é obtida pelo gráfico de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluido newtoniano e n é o coeficiente angular da reta tangente a curva em coordenadas logarítmicas.

Sandoval (2014) testou emulsões A/O, com teores de água variando de 11 a 25%, a 60°C, em um viscosímetro tubular. Foram utilizados três tipos de óleo pesados variando de 8 a 15 API°. As emulsões foram produzidas pelo cisalhamento da bomba e pelo escoamento no circuito. As emulsões testadas apresentaram comportamento newtoniano para todas as frações de água.

2.5 Escoamento de Fluidos Imiscíveis Bifásico

O escoamento de fluidos imiscíveis pode adquirir uma variedade de configurações geométricas entre as fases envolvidas. Isto porque, durante o escoamento, as interfaces são deformáveis e o arranjo das fases depende de fatores como: vazões das fases, propriedades

físicas de cada fase e diâmetro de tubulação, entre outros, que podem interferir na sua distribuição.

Açikgoz *et al.* (1992) realizaram testes trifásicos utilizando um petróleo proveniente do Mar do Norte (viscosidade de 116,4 cP a 20°C) para classificar e descrever os diversos padrões de escoamento. Os padrões de escoamento que possuem solução analítica para escoamento unidimensional de óleo e água são os padrões estratificado e core anular. Joseph e Renardy (1997) apresentaram diferentes tipos de fluxos para escoamento óleo e água, considerando escoamento horizontal, conforme ilustrado na Figura 16.

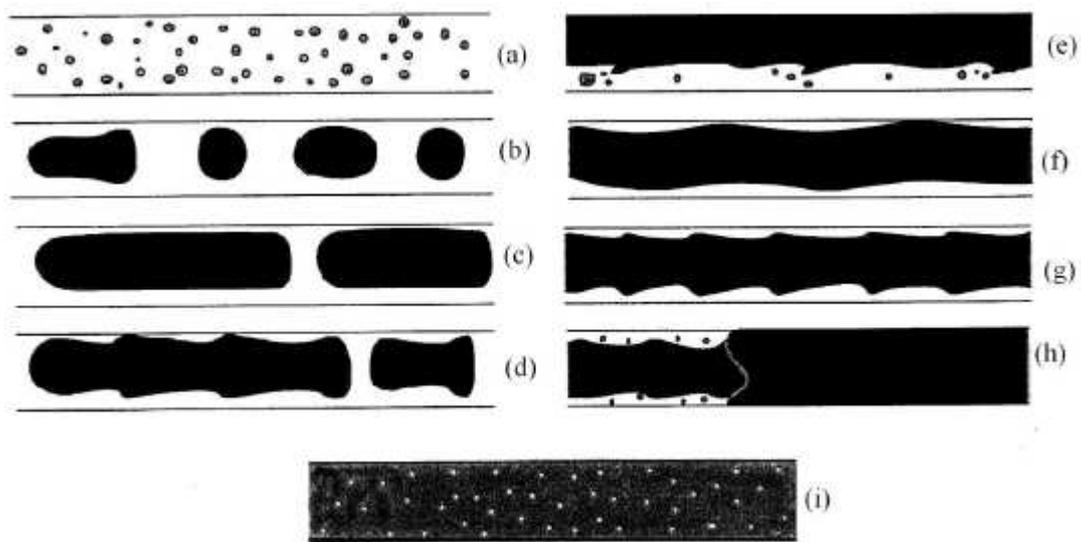


Figura 16: Padrões de escoamento bifásico líquido-líquido (Joseph e Renardy, 1997).

Os padrões de escoamento apresentados na Figura 16 podem ser classificados como:

- a) Dispersão ou emulsão de óleo em água;
- b) Gotas alongadas ou esféricas de um líquido em outro;
- c) Intermitente;
- d) Intermitente;
- e) Estratificado;
- f) Anular Ondulado;
- g) Core Annular Flow
- h) Core Annular Flow com dispersão de bolhas;
- i) Dispersão de água em óleo.

Uma das tecnologias que tem se destacado é o transporte através de escoamento anular (*Core Annular Flow*). Esta tecnologia permite o transporte de óleos pesados através de longas distâncias (vertical ou horizontal), com redução na perda de carga por atrito na ordem da

diferença entre as viscosidades dos fluidos envolvidos. Consiste em bombear a mistura de água e óleo de tal forma que a configuração do escoamento seja anular, com a água escoando na região perimetral anular e o óleo na região central. Dessa forma, a perda de carga devido ao atrito se reduz drasticamente, já que é a água que fica em contato com a parede e não o óleo (Prada, 1998, Bannwart, 2001).

Oliemans (1986) verificou em seus experimentos que a queda de pressão é da mesma ordem do que a esperada para o escoamento monofásico de água, para vazões de água igual a vazão da mistura.

Bannwart (2001) apresentou condições para existência do padrão de escoamento *core annular flow* e propôs um modelo baseado em balanço de massa e quantidade de movimento, para fração de volume e queda de pressão, em escoamento horizontal. O modelo apresentado para queda de pressão considera a turbulência no anel e ondulações na interface, motivos pelos quais, demonstrou que o modelo PCAF (*Perfect Core-Annular Flow*), não fornece resultados coerentes, pois considera interface circular e concêntrica e desconsidera os efeitos de ondas na interface das fases.

Trevisan (2003) estudou o escoamento horizontal trifásico de óleo pesado (viscosidade 500 cP a 25°C), água e gás, identificando 9 tipos diferentes de padrões de escoamento trifásicos. Com isso desenvolveu correlações para prever o gradiente de pressão por atrito e observou que os padrões em que água lubrificava a seção anular da parede forneceram os menores gradientes de pressão.

Rodriguez (2002) utilizou uma abordagem unidimensional, através das equações de Navier-Stokes, e propôs uma correlação para a previsão da fração volumétrica e de perda de carga em escoamento *core flow* vertical ascendente. Rodriguez (2008) propôs um modelo refinado para queda de pressão, utilizando resultados experimentais obtidos em testes realizados em campos terrestres da Petrobras, em uma tubulação de aço de 3 polegadas de diâmetro e 274 metros de comprimento. Os resultados obtiveram boa concordância com os dados experimentais e também com o modelo de Vanegas-Prada e Bannwart (2001). O modelo apresentado não apresentou concordância com o modelo PCAF (*Perfect Core-Annular Flow*).

Caviccio (2016) realizou experimentos com óleo viscoso (de 557 a 1729 cP) em uma linha vertical de 13 m altura e 59 mm de diâmetro interno. Testes tanto para escoamento bifásico como para trifásico mostraram que o padrão de escoamento *core anular flow* pode ser usado no transporte e produção de óleos viscosos com uma redução nos gradientes de pressão por atrito. Os resultados para escoamento bifásico no padrão citado mostraram que o gradiente de pressão

por atrito encontrado é da mesma ordem para o escoamento monofásico de água na tubulação, além de ser até 100 vezes menor do que o escoamento monofásico de óleo.

2.6 Equacionamento Matemático do Escoamento Anular

Joseph e Renardy (1993) apresentaram uma solução analítica para escoamento anular perfeito (*Perfect Core-Annular Flow*), para dois fluidos completamente imiscíveis e newtoniano. O núcleo é centralizado em um tubo com raio R_2 , (ou diâmetro interno D), o raio do óleo definido como R_1 e a espessura do anel é constante, conforme exemplificado na Figura 17. A equação proposta por Joseph e Renardy (1993) provém de um balanço de quantidade de movimento em cilindros concêntricos, onde uma fase é interna e a outra é externa. A região entre $0 \leq r \leq r_1$ é ocupada pelo líquido com viscosidade μ_1 e densidade ρ_1 . O segundo líquido com viscosidade μ_2 e densidade ρ_2 está localizado entre $0 \leq r \leq r_2$. A interface é definida por uma variável $r = R(r, \theta, z)$, onde (r, θ, z) , são coordenadas cilíndricas, com cilindro infinitamente longo em Z no regime permanente.

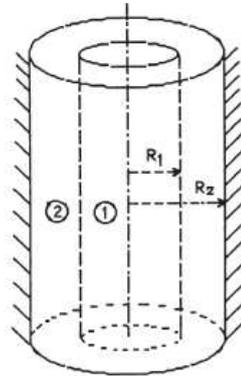


Figura 17: Representação de escoamento anular perfeito. Adaptado de (Joseph e Renardy, 1993).

O modelo considera dois fluidos newtonianos imiscíveis escoando axialmente dentro de um tubo de raio interno R_2 numa configuração concêntrica com uma interface circular lisa localizada em R_1 (Figura 17). De acordo com este modelo de regime laminar, o gradiente de pressão de atrito pode ser expresso conforme Equação (12):

$$\tau_f = \frac{128 \mu_2 Q}{\pi D^4 [1 - \varepsilon^2 (1 - M)]} - \frac{(\rho_2 - \rho_1) g_z \varepsilon (1 - \varepsilon) [1 - \varepsilon (1 - M)]}{[1 - \varepsilon^2 (1 - M)]} \quad (12)$$

Sendo que Q é a vazão da mistura, $M = \mu_2/\mu_1$ é a razão das viscosidades e $\varepsilon = (R_1/R_2)^2$ é a fração volumétrica de óleo. O modelo apresentado na equação acima despreza qualquer

instabilidade no filme de líquido que lubrifica o óleo e, também, despreza a transferência de massa e a mistura entre as fases. Esta equação pode ser interpretada como a queda de pressão laminar de um pseudo - fluido, escoando na vazão Q . A viscosidade da mistura pode ser definida pela Equação (13).

Bannwart (2001) apresentou a Equação (13), para estimar a viscosidade equivalente da mistura de dois fluidos imiscíveis, escoando em regime permanente no interior de um tubo. Assumindo que ambos os fluidos escoam em regime laminar totalmente desenvolvido com uma interface circular lisa.

$$\frac{1}{\mu_{eq}} = \frac{\varepsilon^2}{\mu_2} + \frac{(1 - \varepsilon^2)}{\mu_1} \quad (13)$$

A espessura do filme pode ser calculada conforme Equação (14):

$$Esp_{Filme} = R_2 - R_1 \quad (14)$$

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo apresenta a descrição dos procedimentos, materiais e equipamentos usados para realizar o estudo do mecanismo de atuação de um desemulsificante, aplicado em escoamento de emulsões A/O.

Os materiais são apresentados individualmente nas seções 3.1 à 3.4 e os procedimentos para realização de cada um dos testes são apresentados nas seções 3.5 à 3.9.

A caracterização físico-química do petróleo, análise de segregação de fases (*bottle test*), tensão interfacial e reologia das emulsões foram feitas no Laboratório de Garantia de Escoamento (LGE). Os ensaios de análise de tamanho de corda e escoamento das emulsões foram realizados no Laboratório Experimental de Petróleo Kelsen Valente (LabPetro), ambos do Centro de Estudos de Petróleo da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP).

3.1 Composição da Salmoura

A fase aquosa das emulsões é composta de uma salmoura, cuja composição está apresentada na Tabela 2.

Tabela 2: Composição da salmoura.

Íon (ppm)	Sal	x	Gramas Calculadas
Na ⁺	CH ₃ COONa.xH ₂ O	0	40,21
K ⁺	KCl	2	342,56
Mg ⁺²	MgCl ₂ .xH ₂ O	6	34,73
Ca ⁺²	CaCl ₂ .xH ₂ O	2	1,47
Fe ⁺²	FeCl ₂ .xH ₂ O	6	202,68
Sr ⁺²	SrCl ₂ .xH ₂ O	4	0,00
Ba ⁺²	BaCl ₂ .xH ₂ O	0	7,35
HCO ₃ ⁻	NaHCO ₃	0	0,00
Cl ⁻	NaCl	3	0,00
SO ₄ ⁻²	Na ₂ SO ₄ .xH ₂ O	0	0,00
Br ⁻	NaBr.xH ₂ O	0	0,00
I ⁻	NaI	0	0,00
CH ₃ COO ⁻	CH ₃ COOH	0	1.636,24

A água utilizada no processo de formação da emulsão foi fornecida pela empresa financiadora do projeto. Esta água simula a água do reservatório de petróleo ao qual a empresa está desenvolvendo o sistema de elevação artificial.

3.2 Agente Desemulsificante

O aditivo químico testado, se apresenta como um líquido transparente a levemente turvo, de cor amarelo a âmbar e odor característico alcóolico (informações retiradas da Ficha de Emergência, que acompanha o produto). A composição química do produto não é conhecida.

3.3 Solvente

Nos testes iniciais feitos em reômetro, diesel foi utilizado como solvente no óleo cru. O diesel utilizado segue as especificações da ANP conforme Norma S10 utilizado como combustível para veículos automotores.

3.4 Caracterização do Petróleo

O petróleo utilizado para gerar as emulsões é um óleo cru de °API 14 proveniente de um campo *offshore* brasileiro. A caracterização básica do óleo é descrita nas subsecções abaixo.

3.4.1 Análise do Teor de Água

O teor de água presente no óleo foi medido através do Titulador Volumétrico Karl Fischer®, T50, Metter Toledo®, apresentado na Figura 18, segundo o método ASTM D6304 - 07. Este equipamento é totalmente automatizado, sendo necessário apenas adicionar a amostra a ser analisada. A solução utilizada para as análises foi a de Karl Fisher® *Hydranal Composite 5*, fornecido pela Fluka-Analytical®, e o solvente Metanol Chromasolv, fabricado pela Sigma-Aldrich® e Tolueno P.A., fornecido pela Êxodo Científica®.

Para determinar o teor de água do óleo, uma amostra de óleo bruto foi adicionada a uma cuba, composta de tolueno/metanol (1:1). A solução foi titulada com reagente *Hydranal Composite 5*. O teor de água dos solventes foi subtraído dos resultados obtidos por titulação.



Figura 18: Titulador Volumétrico Karl Fischer®.

3.4.2 Análise do Teor de Asfaltenos e Resinas

O teor de asfaltenos e resinas foi quantificado através de um procedimento adaptado das normas ASTM D6560 e ASTM D2007.

Uma massa de aproximadamente 10g de petróleo foi pesada em um frasco, com tampa, no qual, em seguida, foi adicionado n-heptano (*Synth*) na razão de 30:1 (n-heptano: petróleo). Essa mistura, com o frasco tampado, foi agitada por 24 horas à temperatura ambiente. Depois de decorrido esse período, a mistura foi filtrada sob vácuo utilizando membrana de Nylon 66 (Supelco®, 0,45 µm de poro). O asfalteno (sólido preto), retido no filtro, foi lavado com heptano para remover resíduos de óleo. Este asfalteno foi seco em estufa à 78°C por 3 horas e posteriormente pesado.

A quantificação das resinas foi feita a partir da fração de maltenos (óleo sem asfalteno) resultante do processo de extração de asfaltenos. Inicialmente o heptano foi evaporado em rotavapor, sob vácuo (95°C; 200 mbar), resultando no óleo deasfaltado.

Uma massa de aproximadamente 100 g de sílica foi seca em estufa e pesada após secagem. Essa sílica foi empacotada em uma coluna de vidro de 40 x 4,5 cm (comprimento x diâmetro). O óleo deasfaltado foi eluído por essa coluna utilizando heptano como eluente. O processo de eluição foi repetido pelo menos quatro vezes para garantir a completa retenção das resinas na coluna. A eluição foi completada com heptano até que o heptano eluído estivesse quase incolor.

Depois de completada a separação, a sílica foi transferida para um balão de fundo redondo e o solvente evaporado no rotavapor (95°C; 100 mbar) até que a massa do balão se tornou constante. A quantidade de resina foi calculada por diferença de massa.

3.4.3 Análise da Densidade

Medidas de densidade foram realizadas utilizando o densímetro DMA 4500, Anton Paar®. O princípio de medição é o de tubo em U oscilante. Para a realização das medidas, o método denominado “análise de densidade” foi selecionado no visor do equipamento e em seguida, a temperatura de análise desejada foi ajustada. A amostra é inserida na célula de medição (tubo em U), através de uma seringa comum, até que todo o seu comprimento seja completamente preenchido. Durante o preenchimento desta célula é necessário se certificar de que não há bolhas de ar, pois a existência dessas acaba interferindo nas análises.

As densidades do óleo e da salmoura foram medidas nas temperaturas 15,55; 40; 50 e 60°C. A densidade na temperatura de 15,55 °C (60 °F) foi medida, para o cálculo do °API.

3.5 Procedimentos Experimentais dos Testes em Linha

Para estudar o escoamento das emulsões A/O, foi construído um circuito de escoamento de 3 polegadas de diâmetro, que visa reproduzir as condições reais de escoamento em um sistema de produção. O conceito utilizado para projeto do circuito de testes é de um viscosímetro tubular, em que se utiliza a teoria da viscosimetria para projetar, bem como medir e analisar as respostas reológicas dos fluidos durante o escoamento.

3.5.1 Montagem do Aparato Experimental

A montagem do aparato experimental e a execução dos testes foram realizados no Laboratório Experimental de Petróleo Kelsen Valente, localizado no Centro de Estudos de Petróleo da Unicamp. O layout esquemático da linha experimental está exemplificado na Figura 19.

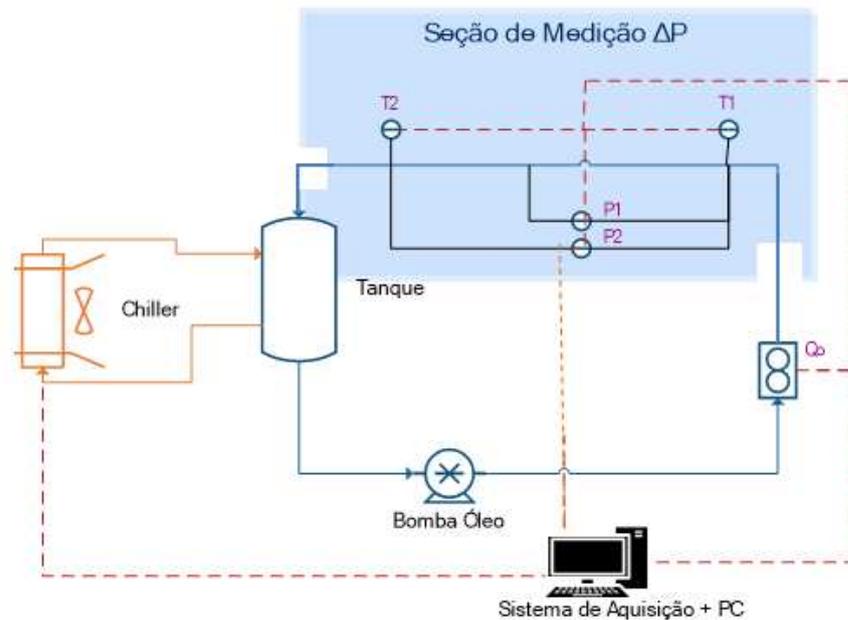


Figura 19: Desenho ilustrativo do circuito de testes destacando os controles manuais de vazão e temperatura.

O circuito de testes é composto de uma bomba de deslocamento positivo, um medidor de vazão mássico, na parte superior da linha, onde se localiza o trecho do tubo de medição, foram instalados 2 sensores de temperatura e dois transdutores de pressão diferencial. Os dois transdutores de pressão diferencial foram posicionados a uma distância de 1 m e 1,55 m em relação ao primeiro ponto, os medidores serviram de parâmetro um para outro. Foi respeitado o comprimento mínimo requerido para o desenvolvimento do escoamento. A jusante da bomba foi instalado um medidor analógico de pressão, para verificar a pressão instantaneamente na saída da bomba.

O sistema de armazenagem do óleo e de troca térmica foram os maiores desafios encontrados durante a etapa de projeto e montagem do experimento. O espaço físico limitado do laboratório exigiu um projeto específico otimizado onde a armazenagem e a troca térmica foram realizadas em um único equipamento com capacidade de armazenar 100 litros de óleo. O tanque de armazenagem foi encamisado por outro tanque de maior diâmetro, ao qual foi conectado a uma bomba de calor Carrier® (*chiller*) com capacidade de controlar a temperatura da água de 5 a 55°C. Na parte superior do tanque/trocador foi instalado um misturador para homogeneizar as amostras, conforme a Figura 20.



Figura 20: Foto do aparato experimental.

O aparato experimental foi projetado para funcionar como um circuito de testes fechado. O fluido sai do tanque de armazenagem passa pela bomba e pelo medidor de vazão, entra no trecho de medição de temperatura e pressão e retorna para o tanque de armazenagem. A formação da emulsão foi induzida pelo próprio cisalhamento do escoamento da bomba e do agitador mecânico instalado no tanque.

O circuito de testes apresentado na Figura 20 foi construído no Labpetro e é composto por:

- Uma bomba de deslocamento positivo NETZSCH/NEMO[®], com capacidade de bombeamento de 16 m³/h, pressão manométrica de 10 bar. A rotação da bomba é controlada por um inversor de frequência WEG[®];
- Um medidor de vazão coriolis de 2" Micro Motion[®] (vazão máxima de 272,1554 kg/min, com limite de erro de +/- 0,075%);
- Dois transdutores de pressão diferencial Rosemount[®], modelo 1151, com sinais de saída de 4 – 20 mA, faixa de operação de 0 – 1000 psi e um erro de medição de +/- 0,075% do valor da medida;
- Dois medidores de temperatura do tipo PT100. Com capacidade de medição de -50°C a 200°C e limite de erro de 0,03°C para 0,00°C e 0,12°C para 100,00°C);

- Um tanque de armazenagem de 60 litros com duplo casco para troca térmica;
- Uma bomba de calor Carrier[®] (*chiller*), utilizado para controlar a temperatura do tanque;
- Um misturador para homogeneização da amostra no tanque de armazenagem. O moto redutor SEW EURODRIVE[®] está conectado a uma haste com duas pás giratórias, que tem alcance no fundo do tanque de armazenagem, e motor de 0,37 kW de potência e 1700 RPM.
- Uma balança paleteira Lider[®] LD1052, capacidade de 1000 kg com incerteza de 200 gramas.

O circuito de testes foi construído com tubulação de aço galvanizado de 3 polegadas de diâmetro interno.

3.5.2 Controle e Calibração do Sistema de Aquisição de Dados

O sistema de aquisição de dados foi formado por 2 placas de aquisição NI USB-6009, com 8 canais de entrada analógica cada uma, conectadas aos equipamentos do circuito de testes: sensores de temperatura, pressão e vazão.

Um programa supervisorio foi desenvolvido para controle e aquisição de dados na plataforma Labview[®] 2011. O *software* permite a visualização dos dados em tempo real (Figura 21), além de gravar as variações de diferencias de pressão, temperatura e vazão para pós-processamento dos dados.



Figura 21: Layout da tela do computador mostrando o supervisorio da aquisição de dados.

Os instrumentos foram calibrados e as curvas de calibração obtidas para cada instrumento são apresentadas no Apêndice A.

3.5.3 Procedimento de Enchimento da Linha e Pesagem dos Produtos:

O óleo foi aquecido a 40°C, em estufa, e transferido para o tanque de armazenagem do circuito de testes.

O procedimento de pesagem do óleo, transferido para o tanque da linha, foi feito através de duas pesagens do tambor, uma antes e outra após a transferência do óleo para o tanque, para se quantificar a massa de óleo transferida.

Para maior precisão nos cálculos, foi utilizada a fração mássica para a estimativa das porcentagens de cada componente a ser adicionado.

A massa de óleo transferida para o tanque da linha é a diferença entre o peso do tambor cheio e vazio, após transferir o óleo para o tanque, pela Equação (15)

$$m_{\text{óleo}} = m_{\text{óleo no tanque}} = m_{\text{tambor cheio}} - m_{\text{tambor vazio}} \quad (15)$$

A emulsão tem uma composição, em massa, de 80% de óleo e 20% de salmoura. A massa total da emulsão 20% A/O:

$$m_{\text{emulsão A/O}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{0,8} \quad (16)$$

A massa de salmoura necessária para formar uma emulsão de 20% no óleo do tanque:

$$m_{\text{salmoura}} = \frac{0,2m_{\text{óleo}}}{0,8} \quad (17)$$

Com as densidades do óleo e da salmoura a 20°C ($\rho_{\text{óleo}} = 0,9705 \text{ g/cm}^3$ e $\rho_{\text{salmoura}} = 1,074 \text{ g/cm}^3$) e conhecendo-se a relação de concentração em ppm (mg/L), através das quantidades de óleo e salmoura na mistura, determina-se as concentrações, em ppm, do aditivo.

A densidade da mistura pode ser estimada pela Equação (18) utilizando a fração volumétrica de cada componente (X), obtém-se o $\rho_{\text{emulsão A/O}} = 0,98972 \text{ g cm}^{-3}$.

$$\begin{aligned}
\rho_{emulsão\ A/O} &= \rho_{óleo}X_{óleo} + \rho_{salmoura}X_{salmoura} \\
\rho_{óleo} &= 0,9705 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \\
X_{óleo} &= 0,814 [-] \\
\rho_{salmoura} &= 1,074 \left[\frac{g}{cm^3} \right] \\
X_{salmoura} &= 0,186
\end{aligned} \tag{18}$$

As dosagens do aditivo e salmoura foram realizadas por um orifício na tampa, com auxílio de um funil.

Partindo da relação de concentração em ppm (mg/kg), 1000 mg de aditivo por litro de emulsão formada, e sabendo que a quantidade da emulsão formada é dada pela Equação (19), obtém-se uma equação para adição de x ppm:

$$m_{x\ ppm}(mg) = V_{emulsão\ A/O}(L)x \left(\frac{mg}{L} \right) \tag{19}$$

$$V_{emulsão\ A/O}(L) = \frac{m_{emulsão\ A/O}}{\rho_{emulsão\ A/O}} \tag{20}$$

Combinando as Equações (18) (19) e (20) obtém-se uma equação para adição de x ppm:

$$m_{x\ ppm}(g) = \frac{m_{óleo}x}{0,8\rho_{emulsão\ A/O}} \tag{21}$$

As quantidades dos compostos envolvidos na primeira etapa dos testes em linha, para a formação das emulsões 20% A/O com 1000, 1500 e 2000 ppm de aditivo, estão mostradas na Tabela 3.

Tabela 3: Massas dos compostos envolvidos.

m _{óleo} (kg)	m _{Salmoura} (kg)	m _{1000 ppm} (g)	m _{1500 ppm} (g)	m _{2000 ppm} (g)
72,30	18,08	91,30	45,15	45,15

A adição do aditivo no sistema é realizada de forma que se acrescenta apenas a quantidade necessária para atingir a concentração desejada, uma vez que a quantidade de óleo e salmoura são limitados e não há degradação mecânica do aditivo. Conforme se verifica na Tabela 3, adiciona-se 91,39 g para se obter uma concentração de 1000 ppm; porém para atingir 1500 ppm adiciona-se apenas a diferença de massa entre 1000 e 1500 ppm, uma vez que 1000 ppm já se encontra no sistema.

A matriz de testes desenvolvida para ser executada nos testes em linha inicialmente contemplou testar a emulsão 20% A/O em concentrações de 1000, 1500 e 2000 ppm de aditivo,

concentrações que mostraram resultados satisfatórios nos testes em reômetro. Devido aos bons resultados, obtidos com concentrações altas de aditivo, um segundo conjunto de testes foi realizado com emulsões 20% A/O e concentrações de 200, 500, 750 ppm. Os testes com as emulsões com concentrações de 1000 e 1500 ppm de aditivo foram replicados. Antes de iniciar esse segundo conjunto de testes, todo o fluido do tanque e da linha foi descartado e a tubulação desmontada e o petróleo removido com auxílio de óleo diesel, querosene e pano seco. Com a tubulação novamente montada, adicionou-se uma nova quantidade de óleo e de salmoura para realização dos testes.

Para o segundo conjunto de testes, os mesmos procedimentos de cálculo, adição e pesagens dos produtos descritos acima foram usados para preparar as emulsões 20% A/O com concentrações de 200, 500, 750, 1000 e 1500 ppm de aditivo. As quantidades dos compostos envolvidos estão mostradas na Tabela 4.

Tabela 4: Massas dos compostos envolvidos no segundo conjunto de testes.

m_{Óleo} (kg)	73
m _{Salmoura} (kg)	18,25
m _{200 ppm} (g)	18,44
m _{500 ppm} (g)	27,66
m _{750 ppm} (g)	22,41
m _{1000 ppm} (g)	22,41
m _{1500 ppm} (g)	46,10

3.5.4 Procedimento de Partida do Circuito de Testes

Após o preenchimento do tanque com o volume de óleo planejado e ajuste da tampa superior, o procedimento de partida do circuito de testes experimentais seguiu as etapas apresentadas abaixo:

- 1) Abertura das válvulas de entrada e saída (Figura 22) do sistema de aquecimento/resfriamento do tanque e acionamento do *chiller*;
- 2) Abertura das válvulas, localizadas logo abaixo do tanque (Figura 22) e a jusante da bomba, para que o óleo do tanque escoasse para a bomba permitindo que a bomba iniciasse o funcionamento em rotação baixa.

Enquanto o óleo estava circulando na linha, o homogeneizador permaneceu ligado. A pressão manométrica a jusante da bomba (Figura 22) foi constantemente monitorada, pois não poderia ultrapassar do limite operacional da bomba de 10 bar.

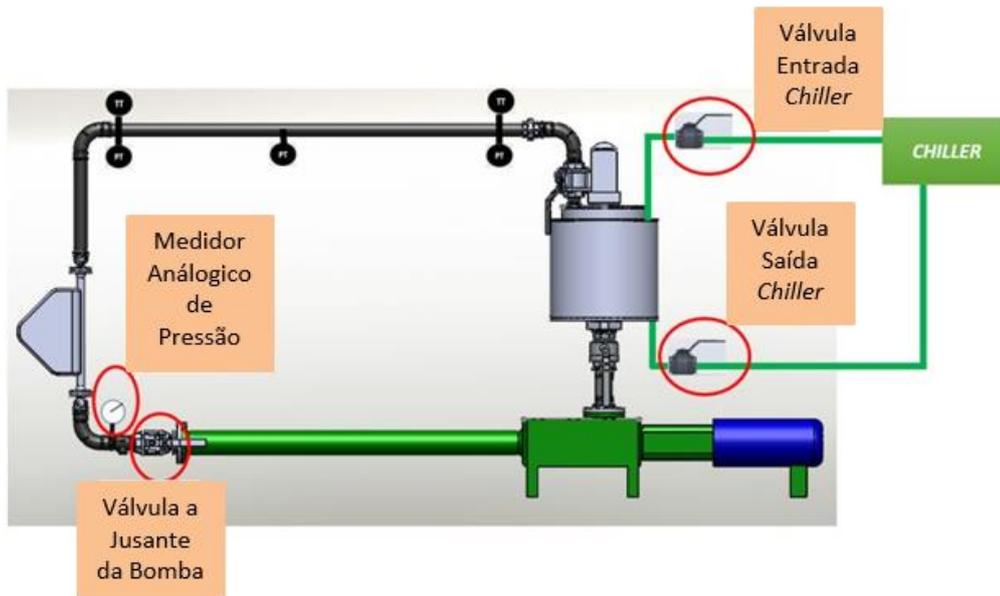


Figura 22: Circuito de testes, com destaque para os principais itens a serem checados.

Após iniciar os testes experimentais, a bomba não foi desligada e os testes foram realizados por completo. Em caso de parada do sistema, a temperatura do óleo diminui e a viscosidade aumenta consideravelmente, e nesse caso a bomba poderia não ter torque suficiente para dar uma nova partida, podendo danificar o sistema de transmissão de potência. Após o término das etapas planejadas na matriz de testes, a parada do experimento começou com o desligamento da bomba e o posterior fechamento das válvulas da linha (Figura 22).

3.5.5 Procedimento de Formação da Emulsão no Circuito de Testes

Após a adição de óleo e salmoura no tanque do circuito de testes, a bomba foi mantida em operação em uma rotação de 500 rpm no inversor de frequência da bomba e 400 rpm no homogeneizador do tanque de armazenagem, por 24 horas, para promover a homogeneização do óleo e da salmoura. Após este período, amostras da emulsão foram coletadas e analisadas em reômetro. A viscosidade medida em reômetro da emulsão produzida na linha foi comparada com a viscosidade da emulsão produzida em bancada através do agitador mecânico (*Turrax*). Os valores apresentaram uma dispersão de aproximadamente 2% conforme apresentado na Tabela 5. É possível observar que a emulsão produzida em bancada e a emulsão produzida em

linha e medidas em reômetro apresentaram valores muito próximos, dessa forma concluiu-se que o procedimento de homogeneização da emulsão foi atingido.

Tabela 5: Viscosidade das emulsões 20% A/O a 40°C, formadas em diferentes sistemas.

$\mu_{\text{teste de bancada}} \text{ (cP)}$	$\mu_{\text{circuito de teste}} \text{ (cP)}$
9254	9074

Na Tabela 5, o termo - $\mu_{\text{teste de bancada}}$ - refere-se a viscosidade da emulsão 20% A/O produzida em bancada, o termo - $\mu_{\text{circuito de teste}}$ - refere-se a viscosidade da emulsão produzida no circuito de teste e analisada em reômetro.

3.5.6 Procedimento de Operação do Circuito de Testes

O procedimento para operação do circuito de teste e adição do aditivo se fez necessário para organizar e padronizar a coleta de dados, e assim garantir as mesmas condições operacionais, para todos os testes realizados.

No momento da adição do aditivo químico, a vazão, a temperatura e a pressão do sistema foram mantidas constantes. Após a adição do aditivo, aguardou-se duas horas para iniciar os testes, com a bomba operando a 500 rpm, para homogeneização da emulsão, garantindo assim, que os parâmetros estudados (temperatura, pressão e vazão) atingissem o regime permanente. O homogeneizador instalado no tanque de armazenagem foi mantido operando a 600 rpm durante toda realização dos testes.

Uma vez que a adição do aditivo no sistema é realizada acrescentando apenas a quantidade necessária para atingir a concentração desejada, os testes foram realizados inicialmente a 40°C, posteriormente a 50°C e 60°C. Antes de se adicionar uma nova quantidade de aditivo ao sistema, os dados de pressão, vazão e temperatura foram processados e certificou-se que os resultados estavam coerentes, isto porque, não havia possibilidade de refazer testes após a adição de nova quantidade de aditivo.

Os dados de diferencial de pressão, vazão e temperatura foram coletados após 30 minutos de escoamento, a vazão constante, para atingir o regime permanente e homogeneizar a emulsão na temperatura de testes desejada.

O experimento foi planejado de forma a coletar as variáveis do processo, com vazão mássica crescente, a partir de 1,0 m³/h, e incrementos de 0,5 m³/h, até se atingir a pressão manométrica máxima admissível na saída da bomba (10 bar). O aumento da vazão foi realizado

através do programa supervisorio atuando no inversor de frequência instalado. A temperatura foi controlada pelo *chiller*, através de acionamento manual das válvulas de controle de fluido térmico.

3.6 Procedimento Experimental para os Testes em Reômetro

Neste tópico serão apresentados os equipamentos e o procedimento experimental para os testes realizados em reômetro.

3.6.1 Descritivo dos Equipamentos Utilizados

As curvas de fluxo foram feitas no reômetro de tensão controlada Mars III, da marca HAAKE®, com controle de temperatura do tipo *Peltier*, conforme apresentado na Figura 23.

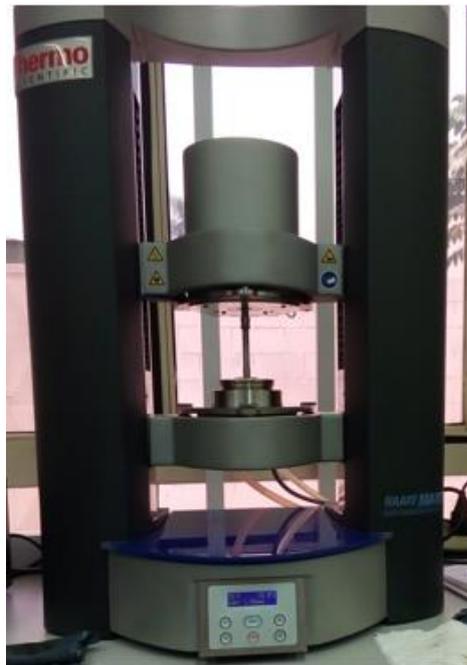


Figura 23: Reômetro Mars III, da marca HAAKE®

A geometria utilizada foi placa -placa, com rotor P35TiL e gap 1 mm, conforme ilustrado na Figura 24. Neste tipo de geometria, a placa superior gira e exerce um torque cisalhante sobre a amostra.



Figura 24: Geometria placa – placa.

Para o preparo das emulsões A/O foi utilizado o dispersor *Turrax T18*, da marca IKA[®] com rotação ajustável entre 6000 e 24000 rpm, conforme apresentado na Figura 25.



Figura 25: *Turrax T18* (IKA[®]).

3.6.2 Procedimento de Preparo e Análise das Amostras

Para o preparo das amostras com óleo puro adicionou-se a fração de aditivo desejada ao óleo em um béquer e homogeneizou-se manualmente com uma bagueta por aproximadamente 5 minutos.

Para o preparo das amostras com diesel, primeiramente adicionou-se o aditivo ao diesel, e em seguida, este foi adicionado ao óleo puro em um béquer, e homogeneizou-se manualmente com uma bagueta a mistura por 5 minutos.

As emulsões 20% A/O, foram preparadas em *turrax*, cisalhadas a 12000 rpm, por 5 minutos. Os volumes das amostras foram suficientes para que não houvesse diluição. Após 2 horas em repouso para estabilização da emulsão, foi adicionada a quantidade de aditivo desejada, com agitação manual (bagueta) por 3 minutos, prestando atenção para não fazer sulcos e incorporar bolhas de ar. Foram feitas curvas de fluxo em reômetro das emulsões 20% A/O e das emulsões 20% A/O contendo aditivo a 40°C. O procedimento foi repetido para cada concentração desejada de aditivo. Este procedimento de preparo das amostras foi chamado de Método 1, conforme ilustrado na Figura 26.

Um segundo método de preparo das amostras foi desenvolvido e testado, denominado de Método 2 (Figura 26). Este método se aproxima mais da situação real de formação de emulsão encontrada em sistemas de produção de petróleo. Neste segundo método de preparo, o óleo, salmoura e aditivo são misturados antes de passar pelo *turrax* para formar a emulsão. A quantidade desejada de aditivo é previamente misturada na salmoura, em um béquer, e em seguida, adicionada a quantidade de óleo para formar a emulsão 20% A/O. Feito isto, a mistura foi batida no *turrax* a 12000 rpm, por 5 minutos. A emulsão foi mantida em repouso por 2 horas para efeitos de estabilização. Foram feitas curvas de fluxo em reômetro das emulsões 20% A/O e das emulsões 20% A/O contendo aditivo a 40°C. Esse procedimento foi repetido para cada concentração desejada de aditivo.

Este segundo procedimento de preparo visa avaliar o efeito que uma melhor mistura dos componentes possa vir a proporcionar na redução de viscosidade.

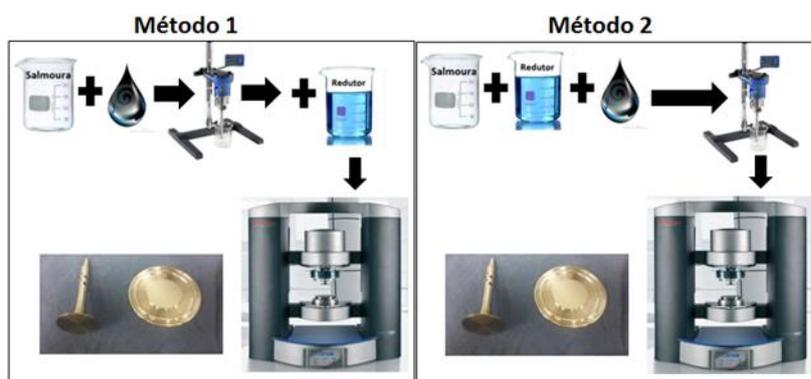


Figura 26: Esquema mostrando os métodos de preparo de emulsões A/O com aditivo (M1 e M2).

As curvas em reômetro, para as emulsões 20% A/O, foram realizadas com taxa de cisalhamento variando de 10 a 120 s⁻¹ em 10 minutos, com 5 minutos de termostatização nas temperaturas de 40, 50 e 60°C . Foram obtidas curvas de fluxo e de viscosidade por taxa de cisalhamento para toda a matriz de testes proposta na seção 3.10. Devido a elevada viscosidade da emulsão, as curvas reológicas feitas a 25°C, foram realizadas com taxa de cisalhamento variando de 10 a 40 s⁻¹ em 10 minutos, com 5 minutos de termostatização.

As curvas reológicas para óleo e aditivo químico e também óleo contendo aditivo químico e diesel, foram realizadas com taxa de cisalhamento variando de 10 a 80 s⁻¹ em 10 minutos, com 5 minutos de termostatização a 25°C.

O desempenho do aditivo, avaliado pelas curvas de fluxo, apresentaram melhores resultados com o Método 2 de preparo. Desta forma, adotou-se este método de preparo para todas as emulsões.

Além da redução de viscosidade, avaliou-se também, em reômetro, o efeito de envelhecimento e degradação mecânica do aditivo. Para estudar o efeito de envelhecimento, curvas de fluxo foram feitas em reômetro, com emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo, após quatro dias de repouso. Antes do teste reológico, a amostra foi submetida a 12000 rpm no *turrax*, durante 5 minutos.

Para avaliar o efeito de degradação mecânica, submeteu-se duas vezes, em dois dias sequentes, as emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo a intenso cisalhamento no *turrax* a 12000 rpm, durante 5 minutos. No primeiro dia produziu-se as amostras e analisou-se em reômetro. No segundo dia, esta mesma amostra foi submetida a intenso cisalhamento no *turrax* e posteriormente analisada em reômetro. No terceiro dia, submeteu-se pela segunda vez a amostra ao cisalhamento do *turrax* e nova curva de fluxo foi feita.

3.7 Procedimento Experimental para os Testes de Medição de Tamanho de Corda

As distribuições do tamanho de corda foram medidas através da sonda *ParticleTrack* (*Focused Beam Reflectance Measurement - FBRM*), da marca Mettler Toledo®, apresentada na Figura 27. É um equipamento com tecnologia de medição de reflectância por um feixe de luz focalizado. Seu princípio de funcionamento baseia-se em um laser focado, que escaneia a superfície da janela da sonda e monitora comprimentos individuais de corda (Figura 28). São realizadas medições de tamanho, forma e quantidade de partículas. Essas medições, em tempo real, são apresentadas como uma distribuição, e as estatísticas (de contagens) foram monitoradas ao longo do tempo.



Figura 27: Sonda *ParticleTrack* (FBRM[®]).

A técnica de medição da reflectância do feixe focalizado (FBRM[®]), consiste em incidir sobre a amostra um feixe de laser, que passa através da janela de safira onde a medição ocorre, conforme ilustrado na Figura 28 (a). O feixe de laser se movimenta circularmente em uma velocidade fixa (aproximadamente 2 m/s), fazendo uma varredura tridimensional, conforme apresentado na Figura 28 (b). A detecção é feita através da reflexão do laser provocada pelas partículas que se encontram em frente à janela de safira. O laser refletido retorna para a sonda na forma de um sinal elétrico proporcional ao tamanho da corda. Assim, a distribuição do comprimento da corda é determinada pela multiplicação da velocidade de rotação óptica e do tempo de reflexão, como mostrado na Figura 28 (c).

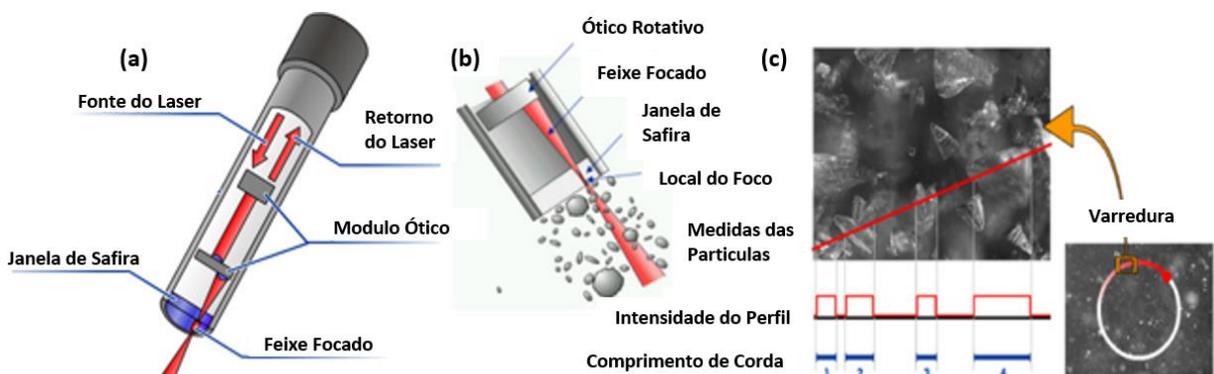


Figura 28: Esquema mostrando o princípio de funcionamento da Sonda de Medição de Reflectância de Feixe Focalizado (FBRM)(a), Processo de varredura de partículas (b) e comprimentos de corda (c). Adaptado (Metler-Toledo Particle TrackTM, 2013).

A distribuição do tamanho de corda medido pela sonda FBRM[®] não representa diretamente o tamanho das gotas de uma emulsão, pois as gotas possuem formas e tamanhos irregulares, é uma representação indireta. O que o equipamento mede é o resultado da multiplicação da velocidade de rotação óptica pelo tempo que o laser demorou para retornar para sonda. A análise de comprimento de corda é uma estimativa qualitativa da distribuição de tamanho das partículas.

As medidas de distribuição de tamanho de corda, foram feitas colocando-se as emulsões A/O, com e sem aditivo, em um béquer de 500 ml, e mergulhando-se a sonda com o feixe de laser na amostra. Devido a elevada viscosidade das emulsões, as agitações das mesmas foram feitas manualmente em sentido horário e de forma lenta, sem oscilações para cima ou para baixo do béquer. Foram preparadas 300 ml de emulsão 20% A/O, com 1000 ppm e sem aditivo, seguindo o Método 2 de preparo das emulsões descrito na seção 3.6.2. Os testes de verificação de tamanho de corda para as emulsões foram realizados nas temperaturas de 40, 50 e 60°C e com duração de 10 minutos. Ao final de cada ensaio foram geradas curvas de contagens de partículas por comprimento de corda.

3.8 Procedimento Experimental para o Teste da Garrafa (*Bottle Test*)

O procedimento experimental elaborado para avaliar o desempenho de um desmulsificante, no processo de desestabilização da emulsão A/O, é feito pelo teste de garrafa (*Bottle Test*). Uma pequena quantidade (136 gramas) da emulsão, produzida pelo Método 2 de produção de amostras, é transferida para um funil de separação, e colocado em um banho termostaticado, conforme apresentado na Figura 29. As amostras foram deixadas em repouso por um dia. Os ensaios foram realizados colocando-se as emulsões 20% A/O com e sem aditivo químico em um funil com capacidade de 150 ml, e anexado pela parte superior da tampa do banho termostaticado.



Figura 29: Banho termostatizado para visualização para análise de *Bottle Test*.

O funil de separação foi observado a cada três horas, nas primeiras nove horas do teste, e ao final de um dia (após 24 horas), a água segregada foi drenada e pesada. O desempenho do aditivo químico foi avaliado na concentração de 1000 ppm. As emulsões 20% A/O, com e sem aditivo, foram colocadas lado a lado para visualização do efeito do aditivo.

Este procedimento foi realizado nas temperaturas de 40, 50 e 60°C, para avaliar a influência da temperatura no processo de segregação da fase dispersa. Para cada temperatura testada, foram produzidas emulsão 20% A/O e emulsão 20% A/O com 1000 ppm de aditivo.

3.9 Procedimento Experimental para os Testes de Tensão Interfacial

As medidas de tensão interfacial entre óleo/água e óleo/água com aditivo foram realizadas em um tensiômetro de gota pendente (PAT-1M, *Sinterface*[®]), com controle de temperatura, conforme apresentado na Figura 30. Uma gota estática é gerada e seu formato é ajustado através da equação de Laplace. Para obtenção de valores de tensão superficial e interfacial, o *software* de análise do tensiômetro (PAT-1M, ver. 1.5.0.711) requer os valores de densidade das fases interna (gota) e externa (fase que envolve a gota).

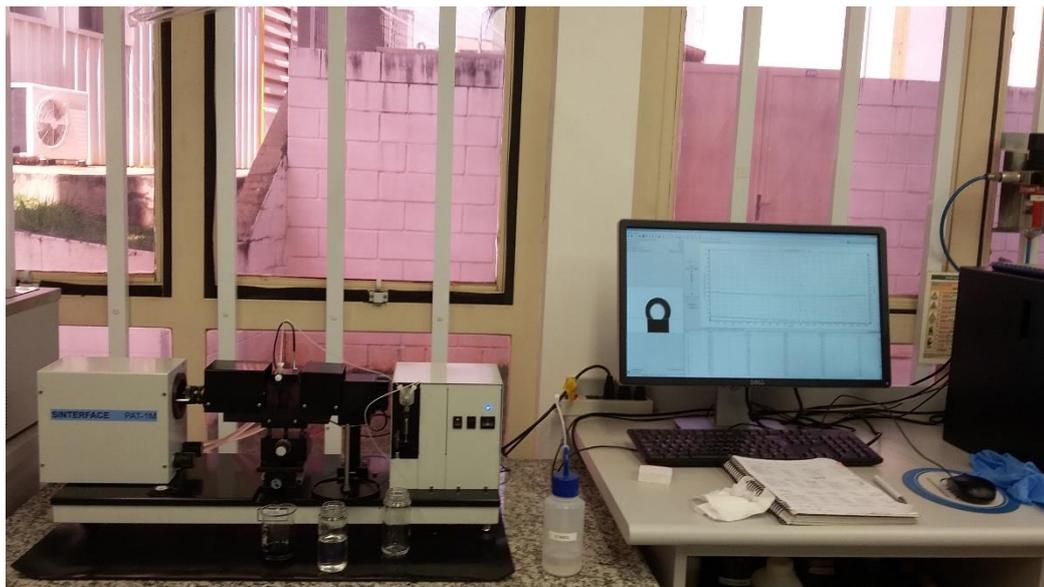


Figura 30: Tensiômetro de Gota Pendente.

As medidas de tensão interfacial foram feitas para água e óleo com e sem aditivo, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C, em um intervalo de 12h a 24h. As amostras de óleo e 1000 ppm de aditivo foram preparadas misturando -se quantidades previamente pesadas em um béquer e misturadas manualmente por um minuto.

A tensão interfacial foi medida à temperatura constante utilizando uma agulha curvada de 3 mm de diâmetro. A tensão interfacial de todas as amostras foram continuamente monitorada até o ponto de estabilidade ou até o momento em que o *software* não foi mais capaz de reconhecer o perfil da gota.

3.10 Matriz de Testes

O projeto de pesquisa foi planejado para ser executado em três fases: a primeira fase, realizada no Laboratório de Garantia de Escoamento (LGE), envolveu a caracterização físico-química do óleo e dos produtos envolvidos no projeto, além de testes em reômetro para verificar fatores de desempenho do aditivo. A segunda fase do projeto correspondeu a execução dos testes no circuito experimental montado no LabPetro. A terceira fase contemplou os testes realizados no LGE com as emulsões produzidas pelo método dois de preparo das emulsões, tais como: *bottle test*, análise de tamanho de corda e tensão interfacial. Também foram realizados testes em reômetro das emulsões produzidas em linha. Esta fase teve por objetivo ajudar no entendimento dos fenômenos físicos envolvidos na utilização de um desmulsificante aplicado em escoamento tubular.

Na 1ª Fase do projeto, como não havia nenhuma informação (princípio de atuação, concentração, temperatura, solvente, etc) sobre a atuação do aditivo, diferentes testes foram realizados, conforme exemplificado no fluxograma apresentado na Figura 31, dentre os quais, adição do produto químico em óleo puro, em diesel e em emulsões 20% e 30% A/O. Foram feitos testes em duas temperaturas (25°C e 40°C) e com emulsões preparadas por dois métodos.

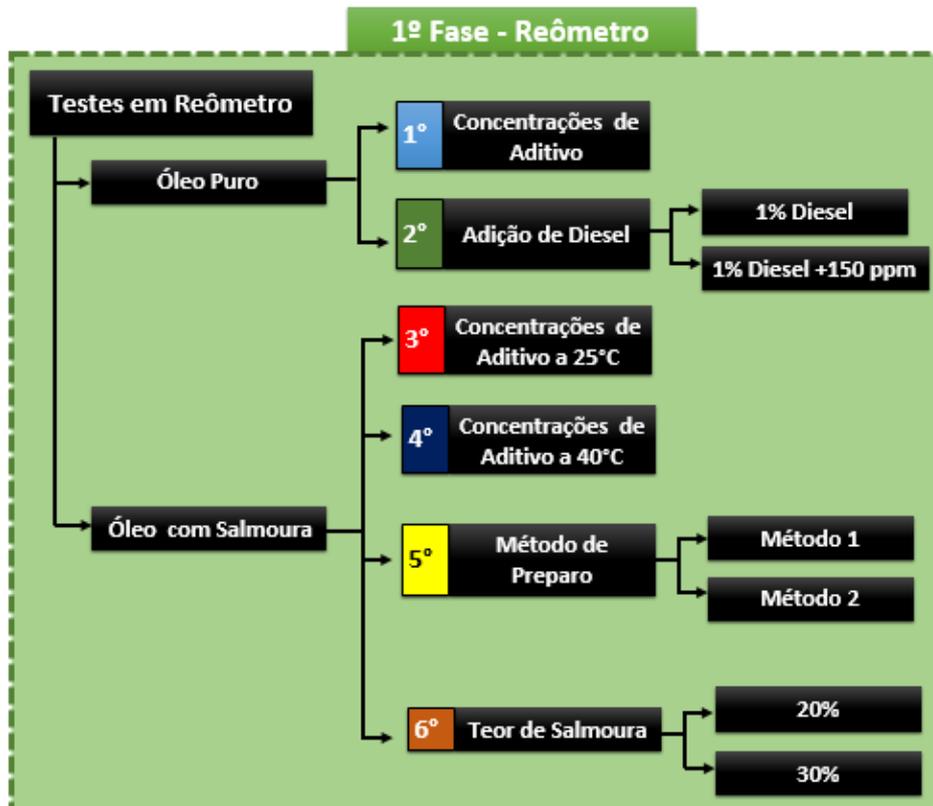


Figura 31: Matriz de testes para as análises feitas em reômetro.

Os resultados dos testes feitos em reômetro forneceram subsídios para a concepção do projeto do circuito experimental e para a matriz de testes realizada nele.

Os experimentos realizados no reômetro são mais rápidos e necessitam de menor volume de amostras, gerando menos resíduos. Já os testes realizados em linha, necessitam de um planejamento cuidadoso devido a maiores volumes de amostra exigidos e quantidade de resíduos gerados ao final dos testes. Devido ao porte do experimento, é exigido um tempo maior de preparo das emulsões, de estabilização de temperatura, resultando em um tempo maior para obtenção dos resultados.

A 2ª fase do projeto teve como objetivo principal testar um aditivo químico, com perfil tensoativo, em um loop de testes, ponto central do trabalho. As informações obtidas em reômetro nortearam o planejamento da segunda fase: foram testados em linha a

emulsão 20% A/O contendo concentrações de 1000, 1500 e 2000 ppm de aditivo. Essas concentrações mostraram resultados satisfatórios na primeira fase do projeto, e também nos primeiros testes feitos no circuito experimental. Para verificar o efeito com menor quantidade do aditivo, uma nova carga de óleo foi usada para gerar nova emulsão, e concentrações de aditivo de 200, 500, 750, 1000 e 1500 ppm foram testadas. Conforme apresentado na Tabela 6. Foram realizados 64 pontos de medições para cada temperatura, nas concentrações e velocidades de escoamento propostas.

Tabela 6: Matriz de testes executada no circuito de testes.

Temperaturas (°C)	Concentrações (ppm)	Velocidades (m/s)	Total
40°C	Óleo puro, Emulsão 20% A/O, 200, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm	(0,23); (0,34); (0,46); (0,57); (0,66); (0,78); (0,90); (1,0)	64
50°C	Óleo puro, Emulsão 20% A/O, 200, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm	(0,23); (0,34); (0,46); (0,57); (0,66); (0,78); (0,90); (1,0)	64
60°C	Óleo puro, Emulsão 20% A/O, 200, 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm	(0,23); (0,34); (0,46); (0,57); (0,66); (0,78); (0,90); (1,0)	64
Soma Total de Testes			192

A 3ª fase do projeto contemplou um conjunto de experimentos, com objetivo de ajudar no entendimento dos fenômenos envolvidos na atuação do aditivo, para redução de pressão em escoamento tubular. Foram realizadas medições de tamanho de corda, de tensão interfacial e análise em funil de separação (*bottle test*), e também curvas de fluxo no reômetro das emulsões produzidas em linha, chegando em um total de 27 testes, conforme a Tabela 7.

Tabela 7: Matriz de testes executada na terceira fase do projeto

Teste	Temperaturas	Total
<i>Bottle Test</i>	40, 50 e 60°C	3
Distribuição de Tamanho de Corda	40, 50 e 60°C	3
Análise de Tensão Interfacial	40, 50 e 60°C	3
Análises Reológicas das Emulsões da Linha	40, 50 e 60°C	18
Soma Total de Testes		27

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados dos testes experimentais bem como as discussões provenientes das análises e investigações dos efeitos do aditivo químico. Para isso, o capítulo foi subdividido em sete seções. Inicialmente, na seção 4.1, são apresentados os resultados das análises físico-químicas do petróleo, da salmoura e da emulsão utilizada na Dissertação. Na seção 4.2 são apresentados os resultados e discussões das medições em reômetro das emulsões geradas em laboratório. Na seção 4.3 são apresentados os testes de separação. Na seção 4.4 são apresentadas as medições de tensão interfacial. Na seção 4.5 são apresentadas as distribuições de comprimento de corda das emulsões com e sem aditivo químico. Nesta fase do trabalho, todas as medições e análises, até então apresentadas, forneceram subsídios à hipótese de o aditivo químico realmente operar como um desestabilizador de emulsão. Os resultados dos testes realizados no circuito experimental de escoamento tubular são apresentados e discutidos na seção 4.6 e suas principais variáveis discutidas individualmente. Finalmente as medições em reômetro das emulsões geradas no circuito de testes são apresentadas na seção 4.7. A apresentação dos resultados não foi realizada em ordem cronológica dos testes, mas em uma sequência lógica de entendimento, que dê ao leitor uma orientação técnica das características e funcionamento do aditivo químico.

4.1 Caracterização do Petróleo

4.1.1 Análise do Teor de Água

Para se determinar o teor de água inicial nas amostras de óleo que recebemos, foram feitas análises de Karl Fischer em duplicata, conforme a Tabela 8.

Tabela 8 - Teor de água no óleo cru.

Análise	Teor de Água (%)
A1	0,18
A2	0,18
Média	0,18

Com o baixo teor de água (0,18%), não é necessário realizar nenhum procedimento para eliminar água do petróleo. As emulsões poderão ser geradas diretamente com o óleo como recebido.

4.1.2 Análise do Teor de Asfaltenos e Resinas

O teor de resinas foi bastante considerável, enquanto o de asfaltenos foi baixo, conforme mostra a Tabela 9; contribuindo para o aspecto pesado, viscoso e pegajoso do óleo. Também a quantidade de resinas presentes no óleo irá ajudar no processo de estabilização de emulsões.

Tabela 9 - Teor de asfaltenos e resinas.

Teor de Asfaltenos (%)	Teor de Resinas (%)
1,9	27

4.1.3 Análise da Densidade

A Tabela 10 apresenta as densidades do óleo e da salmoura nas temperaturas de 15,55; 40, 50 e 60°C. Por se tratar de um óleo pesado, a densidade deste resultou em um valor bem próximo ao da densidade da salmoura (aproximadamente 1g/cm³). As densidades não tem variação significativa com aumento da temperatura. O °API calculado para este óleo é de 13,9.

Tabela 10 - Densidades do óleo puro ($\rho_{\text{óleo}}$) e da salmoura (ρ_{salmoura}) em diferentes temperaturas.

Temperatura (°C) (+/-0,01°C)	$\rho_{\text{óleo}} \text{ (gcm}^{-3}\text{)}$	$\rho_{\text{salmoura}} \text{ (gcm}^{-3}\text{)}$
15,55	0,9732	1,0778
40,00	0,9579	1,0679
50,00	0,9514	1,0618
60,00	0,9455	1,0534

A Tabela 11 apresenta a densidade da emulsão 20% A/O, nas temperaturas de 20 e 40°C.

Tabela 11: Densidade da emulsão de óleo com 20% de salmoura.

Temperatura (°C)(+/-0,01°C)	$\rho_{\text{médio}} \text{ (gcm}^{-3}\text{)}$
20,00	0,986
40,00	0,976

A densidade da emulsão de água em óleo é um pouco maior do que a densidade do óleo puro, devido à incorporação de uma massa de salmoura, relativamente mais densa.

4.2 Medições em Reômetro das Emulsões Produzidas em Laboratório

Os primeiros testes em reômetro foram realizados com adição de 50, 100, 150 e 2000 ppm de aditivo ao óleo puro, a 25°C. Nessa situação, não se observou nenhum efeito do aditivo, conforme observado na Figura 32.

Em uma tentativa de promover melhor interação do aditivo com o óleo, diluiu-se o aditivo em 1% diesel, e depois misturou-se ao óleo. Também não se observou nenhum efeito do aditivo, conforme apresentado na Figura 33. O que ocorreu foi apenas o efeito de diluição resultante da adição do diesel, que diminui a tensão em relação ao petróleo puro em cerca de 18%, enquanto que a adição do aditivo somente resultou em uma redução de 4%. Redução que está dentro do erro experimental. As curvas apresentadas, tanto para o óleo puro, como óleo com aditivo apresentam comportamento de um fluido newtoniano.

Com o objetivo de testar em condições próximas às condições reais, a salmoura foi usada como fase aquosa. Diferentes concentrações de aditivo foram testadas em uma emulsão 20% A/O a 25°C, obtendo-se baixa eficiência do produto nesta temperatura, conforme apresentado na Figura 34. A taxa de cisalhamento foi diminuída devido à alta viscosidade das emulsões preparadas.

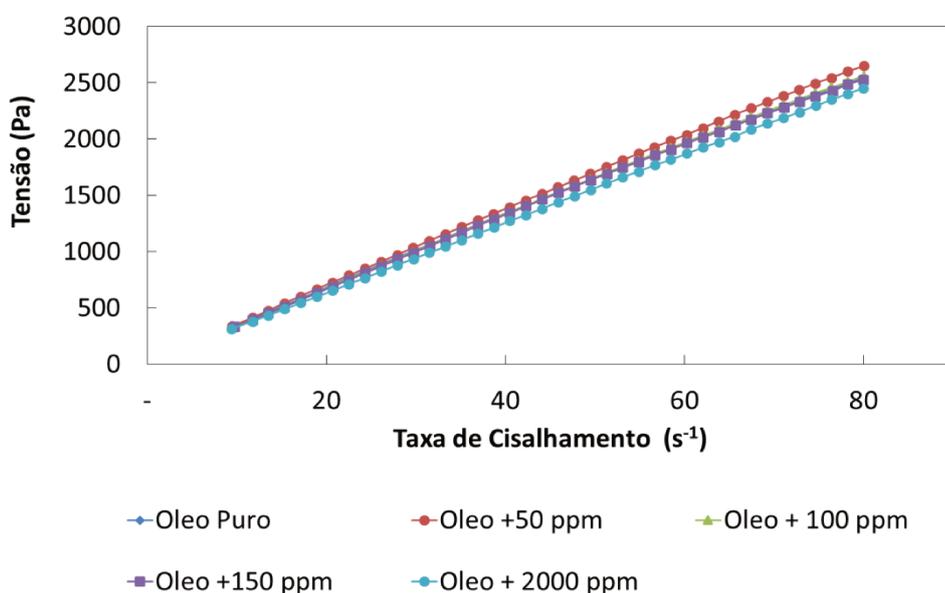


Figura 32: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para óleo puro com diferentes concentrações de aditivo, a 25°C.

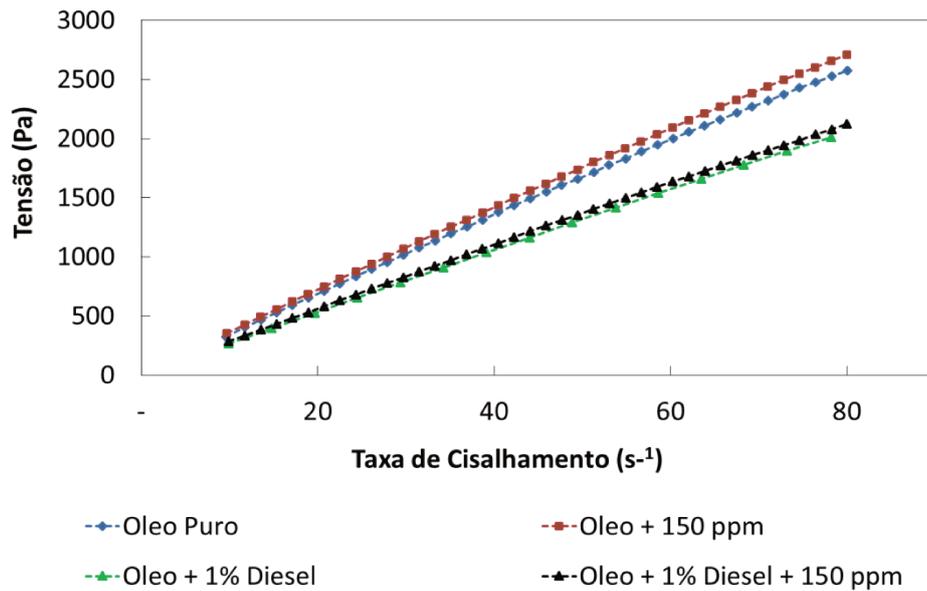


Figura 33: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para óleo com diesel e aditivo, a 25°C.

A temperatura de teste foi alterada para 40°C, temperatura mais próxima a temperatura que este óleo que sai do reservatório. Curvas de fluxo foram feitas com emulsão 20% A/O nas concentrações de 500, 1000 e 1700 ppm, a 40°C, e resultados de reduções de tensões foram obtidas. A emulsão 20% A/O com 1700 ppm obteve um desempenho máximo de 30% em taxas de cisalhamento de 120 s⁻¹, conforme apresentado na Figura 35 e na Tabela 12. Redução de tensão de cisalhamento pela adição de desemulsificantes em emulsões 20% A/O também foram observadas por Bragança (2009) em testes experimentais em reômetro.

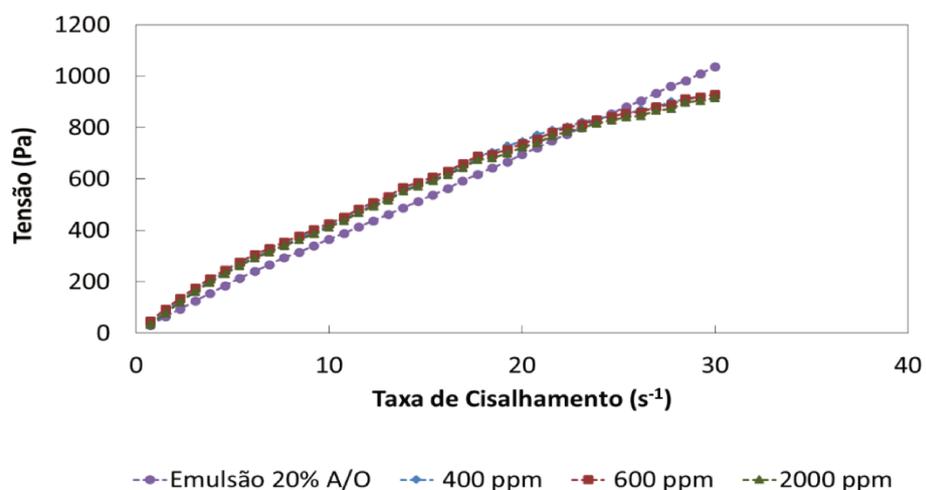


Figura 34: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões 20% A/O com diferentes concentrações de aditivo, a 25°C.

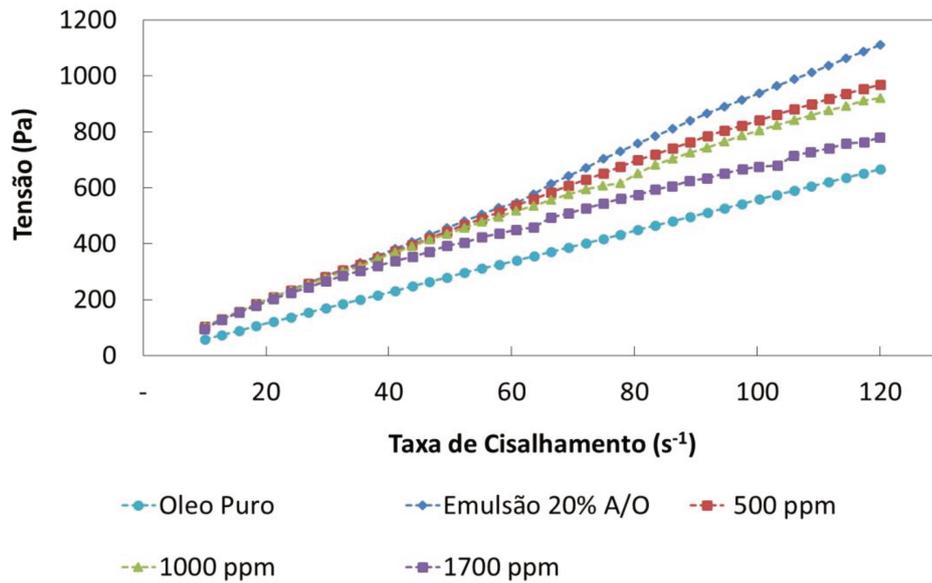


Figura 35: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões 20% A/O com diferentes concentrações de aditivo, a 40°C.

Os testes com emulsões 20% A/O, a 40°C, mostraram que o aditivo necessita de uma interface líquido – líquido para atuar, e que a baixas temperaturas, não oferecem desempenho satisfatório. A temperatura de aplicação do produto em campo será em torno de 40°C, e foi mantida a mesma para a realização dos testes subsequentes.

O efeito da concentração de salmoura nas emulsões também foi analisado, em testes reológicos com 20% e 30% de teor de salmoura, conforme apresentado na Figura 36. Observou-se que, a tensão de cisalhamento da emulsão 20% A/O aumentou 42% em relação ao óleo puro, e para emulsão 30% A/O, o aumento de tensão de cisalhamento foi de 52%, na taxa de cisalhamento de 120 s⁻¹.

Devido a elevada viscosidade da emulsão 30% A/O, o projeto em linha necessitaria de equipamentos muito robustos para realizar o estudo, havendo limitação de custo, optando-se pela concentração de 20% de salmoura.

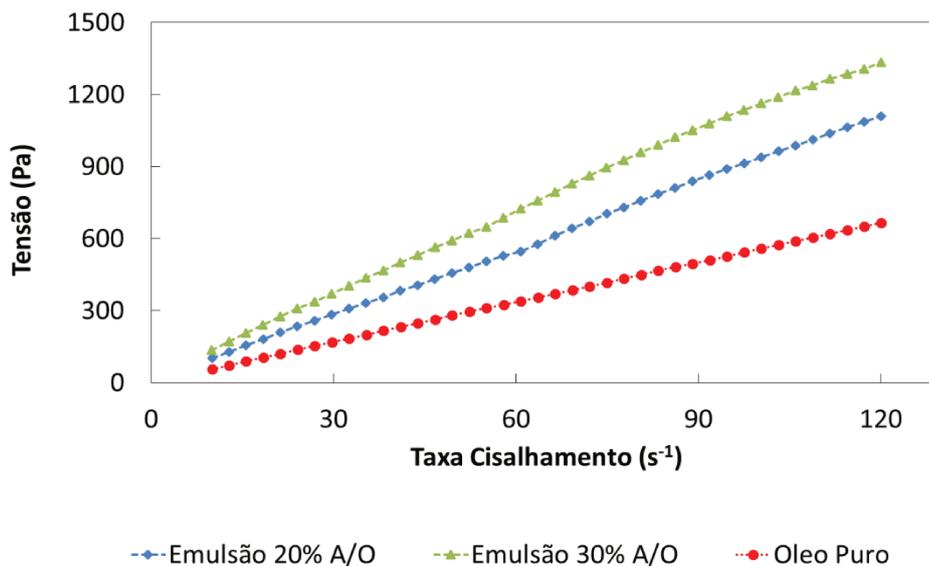


Figura 36: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões com diferentes concentrações de salmoura, a 40°C.

A Figura 37 apresenta as medições de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsão 20% A/O e emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm preparada com dois procedimentos distintos. Devido à atividade interfacial do aditivo, ou seja, ele atua na interface entre a fase aquosa (salmoura) e fase orgânica (óleo), decidiu-se preparar a emulsão de uma outra forma: primeiro colocando o aditivo na fase aquosa, e depois adicionando o aditivo ao óleo, e preparando a emulsão no *turrax* (identificado na legenda como Método 2). A redução de tensão de cisalhamento foi bastante satisfatória e significativa, em relação ao primeiro método de preparo (Método 1).

As emulsões preparadas pelo segundo método tiveram um desempenho 19% melhor em relação ao método 1. O cisalhamento provocado pelo *turrax* promoveu melhor homogeneização do aditivo na amostra. A Tabela 12 apresenta os principais resultados obtidos em reômetro com amostras produzidas em bancada.

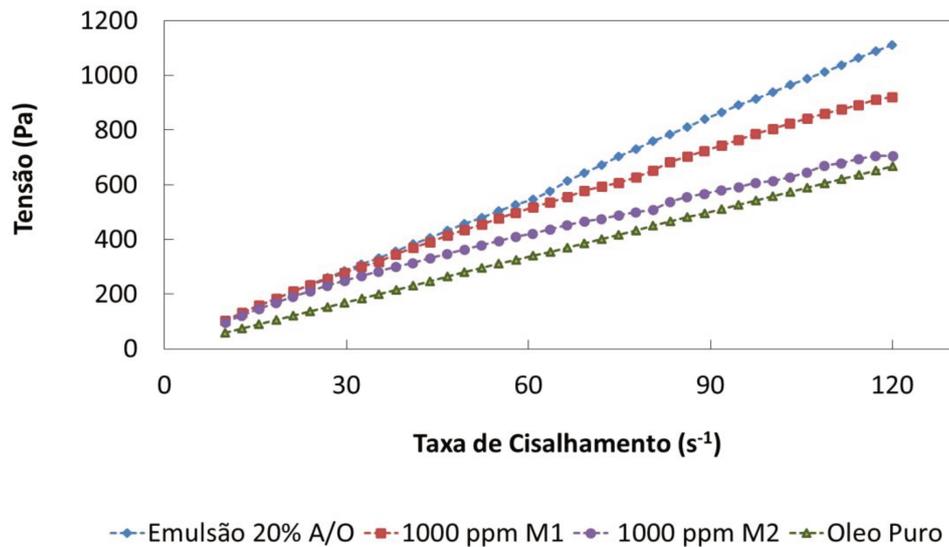


Figura 37: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento, comparando dois métodos de preparo (M1 e M2) a 40°C.

Tabela 12: Valores de viscosidade a 40°C (medidas em reômetro) para óleo puro e diferentes emulsões, preparadas em *turrax*.

Amostra	Viscosidade* (cP)	Redução de Tensão de Cisalhamento (%)**
Óleo Puro	5300	-
Emulsão 20% A/O	9254	-
Emulsão 30% A/O	11103	-
Emulsão 20% A/O + 500 ppm (M1)	8075	12
Emulsão 20% A/O + 1000 ppm (M1)	7678	17
Emulsão 20% A/O + 1700 ppm (M1)	6504	30
Emulsão 20% A/O + 1000 ppm (M2)	5885	36

** Valores de porcentagem de redução de tensão a 120 s⁻¹.

** % Redução em relação a emulsão 20% A/O

As emulsões preparadas no *turrax* e analisadas em reômetro auxiliaram no entendimento do princípio de funcionamento aditivo, fornecendo informações necessárias para a concepção do projeto em linha.

Avaliou-se também o efeito de envelhecimento das emulsões com o aditivo. As amostras de emulsões contendo 1000 ppm de aditivo foram preparadas e deixadas em repouso por quatro dias. Após esse período, novas curvas de fluxo foram realizadas, e não verificou-se perda de desempenho do aditivo como apresenta a Figura 38.

Também foi avaliado experimentalmente a degradação mecânica do aditivo, submetendo-se as emulsões sob intenso cisalhamento no *turrax* a 12000 rpm,

durante 5 minutos. Observou-se que não há efeito de degradação mecânica relevante, uma vez que as diferenças apresentadas são menores que o erro experimental esperado para essas medidas (Figura 38). Novamente, não se observou perda de desempenho do aditivo.

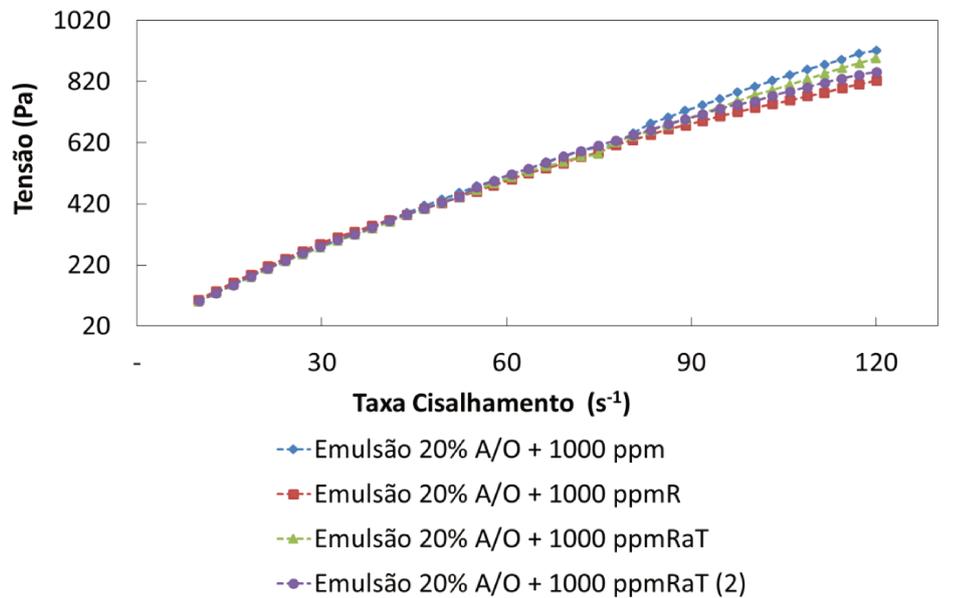


Figura 38: Curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões com 1000 ppm. Onde (R) são curvas refeitas após 4 dias de repouso, (RaT) são curvas refeitas após um dia de repouso e passar pelo *turrax* e (RaT(2)) são curvas feitas, após submetidas duas vezes ao *turrax*, para avaliar o efeito de envelhecimento e degradação mecânica do aditivo, a 40°C.

Na Figura 38, o termo – R (Refeita) - refere-se a curva reológica da emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo realizada após 4 dias de repouso, o termo – RaT (Refeita após *Turrax*) - refere-se a curva reológica da emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo refeitas, após um dia de repouso e submetidas novamente ao *turrax* e o termo RaT(2) (Refeita após *Turrax* 2) refere-se a curva reológica da emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo refeitas, após o segundo dia de repouso e submetida pela segunda vez ao *turrax*.

Como o produto não apresentou perda de eficiência por degradação mecânica e envelhecimento, o projeto do circuito experimental de escoamento em linha pode considerar a adição do aditivo à montante da bomba, utilizando o cisalhamento da bomba para melhor homogeneizar o produto. Também os testes em circuito fechado podem considerar a somatória da concentração do aditivo, ou seja, a concentração de 1000 ppm pode ser obtida adicionando - se 500 ppm de aditivo aos fluidos que já possuem 500 ppm do teste previamente realizado. Essa conclusão diminuiu muito o descarte de óleo, tornando os testes mais eficientes e ágeis.

Esses primeiros estudos realizados em bancada foram importantes para direcionar a construção do circuito de testes, indicando a necessidade de se ter um misturador no tanque para auxiliar a formação da emulsão, ponto de injeção do aditivo químico, temperatura de estudo, habilitando o planejamento dos testes em linha.

4.3 Estudo de Separação de Fases pelo Método de *Bottle Test*

O teste da garrafa, amplamente conhecido pela sua designação em inglês *bottle test*, foi feito para avaliar quantitativamente o efeito do aditivo na separação de fases da emulsão, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

A Figura 39 ilustra os resultados do *bottle test*, realizados com emulsão 20% A/O e emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo a 40°C. Observou-se que a segregação de fases começou a ocorrer em poucas horas após a adição do produto químico (Figura 39 b): os pontos brancos na parede do funil de separação são gotículas de água que migraram para parede, mostrando que o processo de segregação de fases estava em andamento. O mesmo fenômeno não é visto na emulsão 20% A/O sem aditivo químico (Figura 39 a). A mesma tendência foi observada nas outras duas temperaturas testadas de 50°C e 60°C.

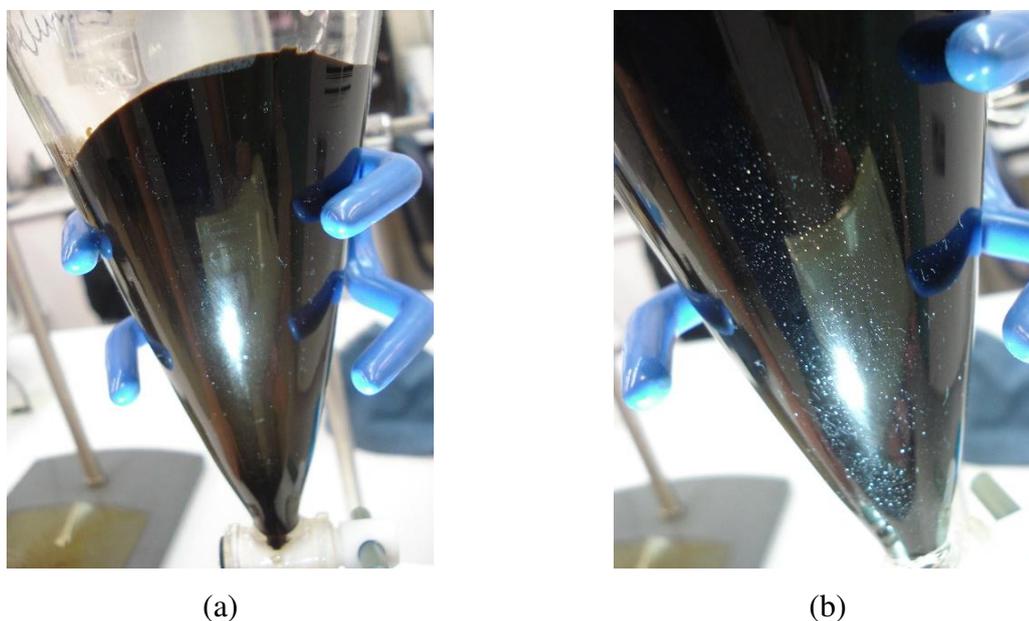


Figura 39: Imagem do experimento de *bottle test*, 3 horas após início do teste a 40°C para (a) emulsão 20% A/O e (b) emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo.

O efeito do aditivo na separação de fases pode ser observado nas Figuras 40, 41 e 42 sendo visualizada fase aquosa livre apenas nas emulsões contendo 1000 ppm de aditivo. A 40°C (Figura 40), cerca de 26% (m/m) da salmoura segregou. Nas temperaturas de 50°C e 60 °C, os

resultados obtidos foram 43% e 48% respectivamente, conforme resumido na Tabela 13. Os resultados indicam que o produto químico, atua como um desemulsificante, promovendo a coalescência e segregação da fase dispersa. Resultados semelhantes de segregação da fase dispersa, obtidos pela adição de desemulsificante, também foram observados por Allenson (2011).



Figura 40: Imagem do experimento de separação após 1 dia do início do teste com as amostras de emulsão 20% A/O (a esquerda) e com 1000 ppm de aditivo (a direita) a 40°C.



Figura 41: Imagem do experimento de separação após 1 dia do início do teste com as amostras de emulsão 20% A/O (a direita) e com 1000 ppm de aditivo (a esquerda) a 50°C.



Figura 42: Imagem do experimento de separação após 1 dia do início do teste com as amostras de emulsão 20% A/O (a direita) e com 1000 ppm de aditivo (a esquerda) a 60°C.

Os resultados dos testes de separação mostraram que as emulsões geradas com o óleo e a salmoura são muito estáveis. Isto se deve, basicamente, aos tensoativos naturais presentes no óleo (27% de resinas e 2% de asfaltenos). Esses tensoativos imprimem estabilidade cinética às emulsões. As resinas e os asfaltenos também são responsáveis por elevar a viscosidade do óleo (5400 cP a 40°C), que reduz a mobilidade das gotas dispersas, diminuindo a probabilidade de colisões e a coalescência. Para as emulsões sem aditivo químico, não se observou a separação de fases durante o teste, nem mesmo após 4 dias em repouso. Para as emulsões contendo 1000 ppm de aditivo, o aumento da temperatura aumentou a segregação de fases (Tabela 13). Por se tratar de um teste estático, o aumento da temperatura diminuiu a viscosidade da fase contínua, proporcionando maior mobilidade para as gotículas da fase dispersa, havendo maior probabilidade de colisões efetivas entre gotas, facilitando a coalescência.

A Tabela 13 apresenta a porcentagem de salmoura segregada nos testes de separação de fases, das emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo. A porcentagem de salmoura drenada é em relação aos 20% de salmoura emulsionada no óleo.

Tabela 13: Porcentagem de salmoura drenada (massa/massa) nas amostras com 1000 ppm de aditivo após 1 dia do início dos testes.

Temperatura (°C)	Porcentagem (%)
40	26
50	43
60	48

Os resultados a 60°C estão próximos dos resultados obtidos por Spinelli (2005), que testou uma mistura de aditivos químicos, dentre eles um desemulsificante comercial, e obteve segregação da fase dispersa na ordem de 28% a 70%, dependendo da concentração testada.

4.4 Medidas de Tensão Interfacial

As medidas de tensão interfacial, óleo/água e óleo/água contendo 1000 ppm de aditivo químico, foram realizadas para avaliar de forma comparativa a atividade do aditivo na interface óleo/água, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

A salmoura, utilizada como fase dispersa nas emulsões, não pôde ser utilizada para medições de tensão interfacial, devido à turvação da solução e a dificuldade de obter a imagem da gota. Dessa forma, para esses testes foram utilizadas água deionizada.

A Figura 43 apresenta a curva de tensão interfacial dinâmica para interface óleo/água nas temperaturas 40, 50 e 60°C. Observa-se que há uma redução da tensão interfacial com o aumento da temperatura. Segundo Kokal (1999) e Daltin (2011), o aumento da temperatura reduz as forças de atração intermoleculares das moléculas da interface, o que reduz a rigidez do filme interfacial, resultados semelhantes foram obtidos por Karcher (2008). A 40°C verificou-se um comportamento inverso com o tempo, isto se deve pela dificuldade da formação da gota na agulha de medição, não conseguiu-se estabilizar a gota, dificultando as medições.

A Figura 44 apresenta o comportamento da tensão interfacial em função do tempo para óleo/água com 1000 ppm de aditivo nas temperaturas 40, 50 e 60°C.

Observa-se que há uma pequena redução da tensão interfacial quando a temperatura muda de 40°C para 50°C. Na temperatura de 60°C, observa-se que o desemulsificante reduziu sua atividade interfacial com o aumento de temperatura. Esta redução de atividade interfacial, em temperaturas mais altas, é característico de tensoativos etoxilados. O aumento da temperatura

reduz a solubilidade do tensoativo em água, devido a menor solvatação das moléculas de água na parte hidrofílica do tensoativo (Daltin, 2011).

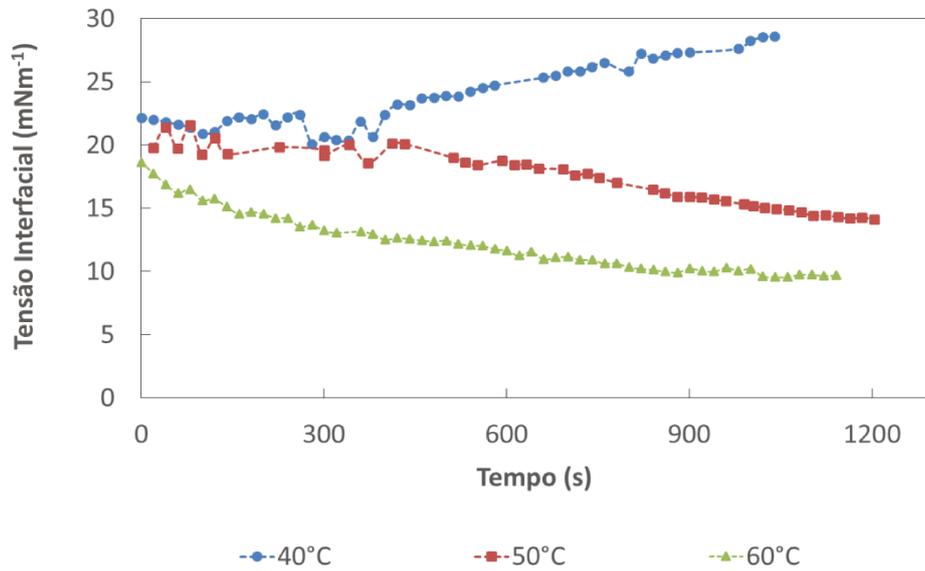


Figura 43: Tensão interfacial em função do tempo para óleo/água a 40, 50 e 60°C.

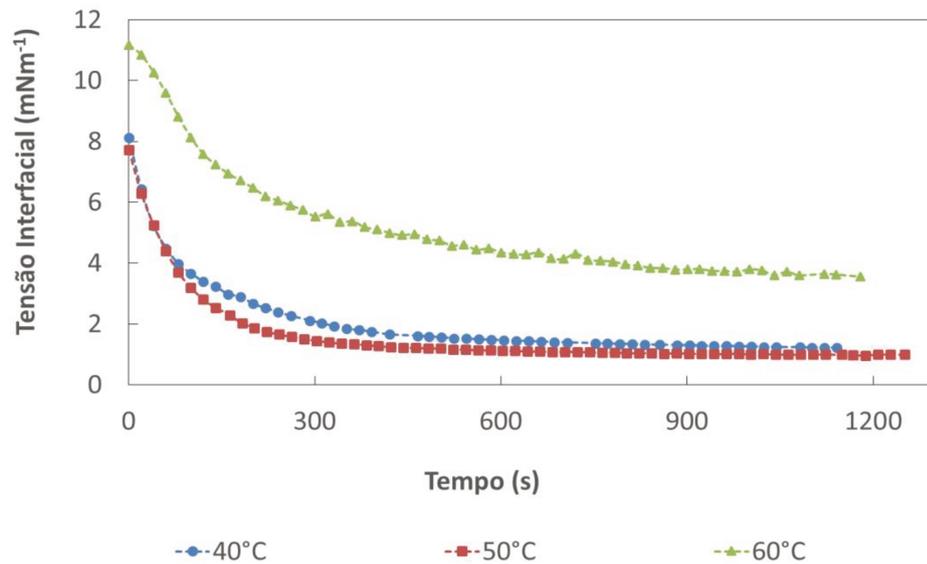


Figura 44: Tensão interfacial em função do tempo para óleo/água pura com 1000 ppm de aditivo a 40, 50 e 60°C.

As Figuras 45, 46 e 47 apresentam o comparativo entre as curvas de tensão interfacial para óleo/água e óleo/água contendo 1000 ppm de aditivo a 40, 50 e 60°C, respectivamente. Verifica-se que, tanto a 40°C quanto a 50°C, o aditivo químico reduziu consideravelmente a

tensão interfacial óleo/água. Já a 60°C, verificou-se a menor diferença entre as tensões interfaciais óleo/água e óleo/água contendo 1000 ppm, mostrando que o desemulsificante reduziu atividade interfacial a 60°C.

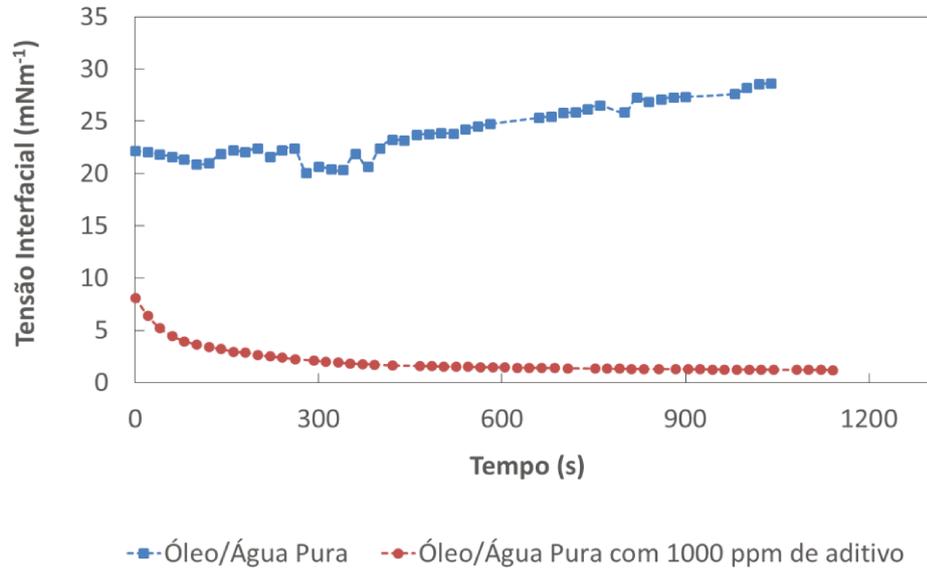


Figura 45: Comparativo entre as tensões interfaciais óleo/água e óleo/água contendo 1000 ppm de desemulsificante a 40°C.

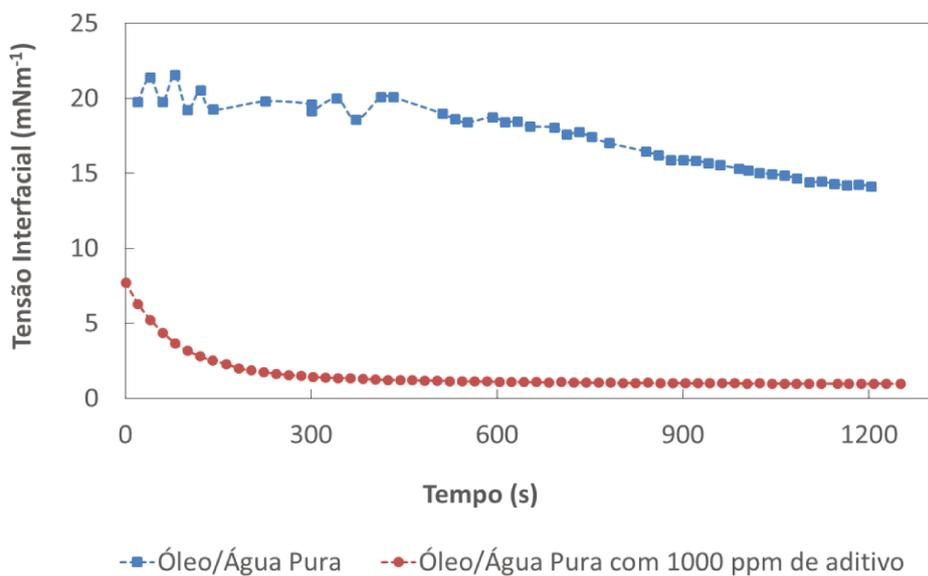


Figura 46: Comparativo entre as tensões interfaciais óleo/água e óleo/água contendo 1000 ppm de desemulsificante a 50°C.

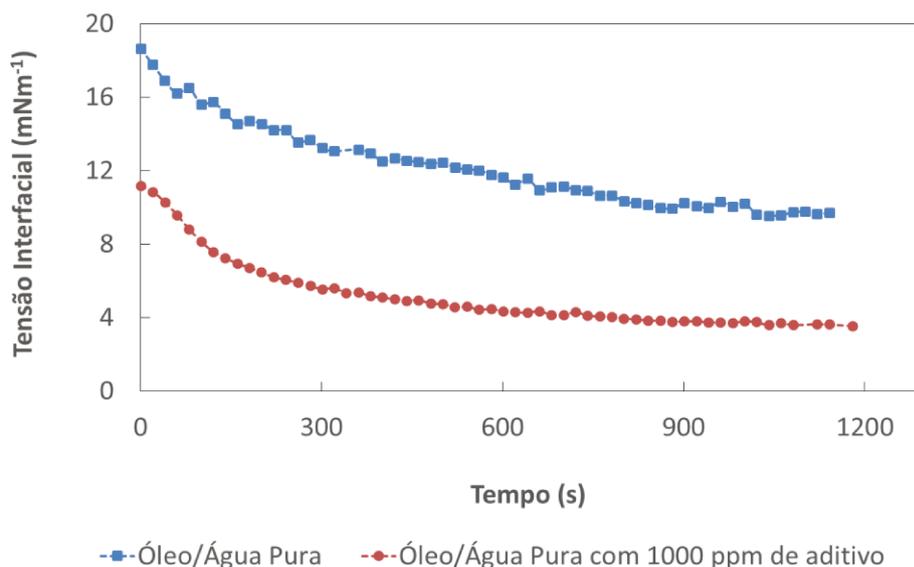


Figura 47: Comparativo entre as tensões interfaciais óleo/água e óleo/água contendo 1000 ppm de desemulsificante a 60°C.

Analisando os resultados das tensões interfaciais apresentados nas Figuras 45, 46 e 47, e comparando com as informações da revisão bibliográfica (Tabela 1), conclui-se que o desemulsificante testado é um composto com perfil tensoativo, solúvel em água, e que possivelmente, sua molécula possui um elevado HLB, com perfil predominantemente hidrofílico. Por isto, é utilizado para desestabilizar emulsões de água em óleo. As reduções das tensões interfaciais mostram que o aditivo tem atividade tensoativa, o que indica que houve adsorção da molécula do desemulsificante na interface óleo/água, e que o aditivo químico tem capacidade de deslocar os tensoativos naturais do óleo, desestabilizando a interface. Resultados semelhantes de reduções de tensões interfaciais utilizando desemulsificantes foram obtidos por Kang *et al.* (2006), Spinelli (2009) e Nguyen *et. al.* (2012).

4.5 Medidas de Distribuição de Comprimento de Corda

As medidas de distribuição de comprimento de corda foram realizadas com objetivo de obter informações quanto a influência do desemulsificante na dispersão das gotas. Para isto, foram feitas curvas de contagem de partículas por segundo em função do comprimento de corda, comparando-se emulsões 20% A/O com as emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

As Figuras 48, 49 e 50 apresentam a contagem de partículas por segundo em função do tamanho de corda, para emulsões 20% A/O e emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de

aditivo, logo após as emulsões serem feitas e após 1 dia mantidas em repouso no banho, nas temperaturas 40, 50 e 60°C, respectivamente. Na Figura 48, observa-se que o aditivo não alterou o perfil de distribuição do tamanho de corda; porém diminuiu a contagem de gotas pequenas, sugerindo que o aditivo químico promoveu a coalescência e o processo de separação de fases estava em andamento. Possivelmente uma parcela das gotas maiores migraram para a parede do béquer, região em que o laser do medidor FBRM não consegue realizar medições. Devido a elevada viscosidade da emulsão a 40°C, o sistema de agitação não consegue homogeneizar as amostras de forma a proporcionar uma distribuição igual das partículas em todos os pontos, possivelmente há regiões de maior e menor concentração de gotas. Na Figura 48, pode-se observar pequena contagem de partículas, na emulsão 20% A/O após 1 dia de repouso, mostrando segregação da salmoura. Os resultados são coerentes com os resultados encontrados nos testes de *bottle test* (Tabela 13), em que as amostras segregaram após um dia em repouso.

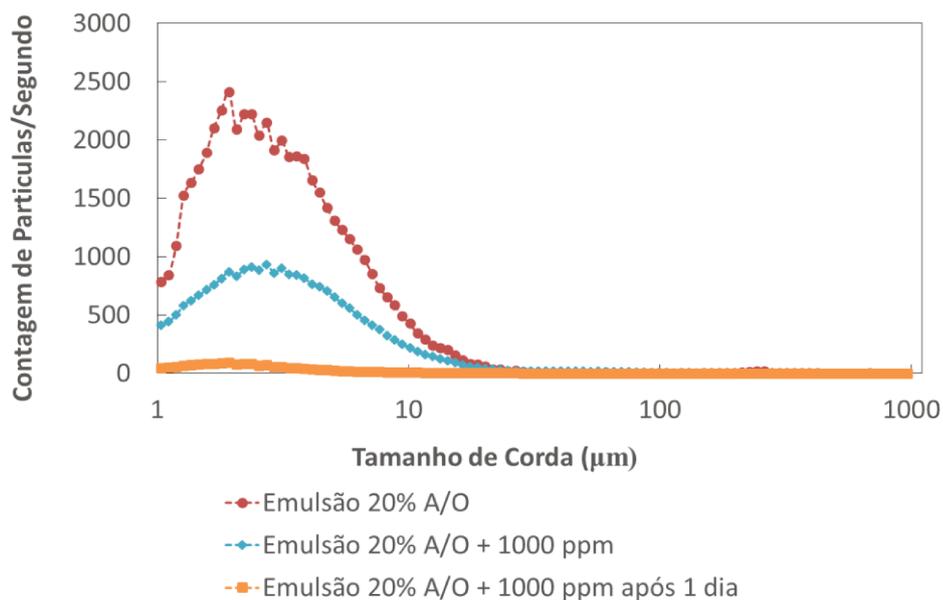


Figura 48: Contagem de partículas por segundo em função do comprimento de corda para emulsão 20% A/O e emulsão 20% A/O com 1000 ppm de aditivo, e após 1 dia em repouso, a 40°C.

Nas Figuras 49 e 50, observa-se que a adição do aditivo químico a 50°C e a 60°C, respectivamente, alterou levemente o perfil de distribuição de tamanho de corda. As emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo apresentaram uma distribuição de tamanho de corda mais larga, indicando que o aditivo proporcionou a coalescência e, conseqüentemente, gotas maiores se formaram, resultando em menor contagem de gotas pequenas, comparada a emulsão 20% A/O sem aditivo. De forma semelhante, após 1 dia de repouso, a contagem de

partículas pequenas reduziu consideravelmente, indicando a separação de fases. A baixa homogeneização, observada nos testes a 40°C, foram minimizadas com o aumento da temperatura e redução da viscosidade da fase contínua, proporcionando melhor homogeneização, como pode ser verificada nas distribuições mais largas a 50°C e 60°C.

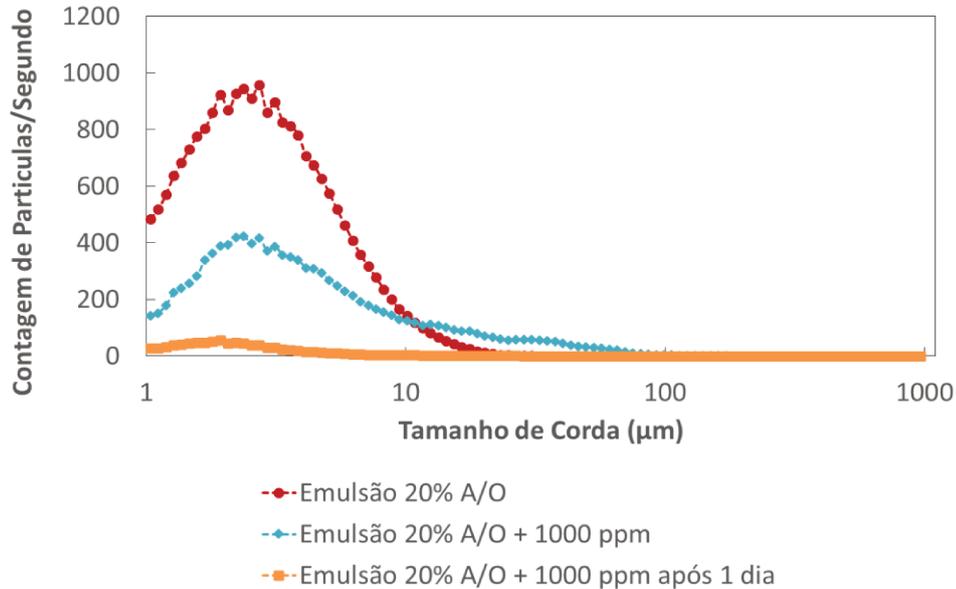


Figura 49: Contagem de partículas por segundo em função do comprimento de corda para emulsão 20% A/O e emulsão 20% A/O com 1000 ppm de aditivo, e após 1 dia em repouso, a 50°C.

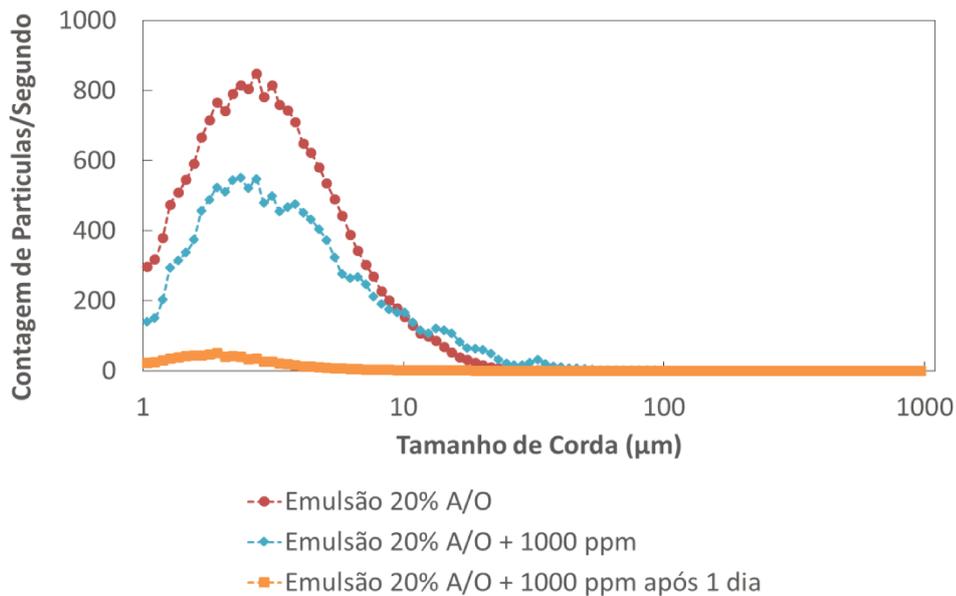


Figura 50: Contagem de partículas por segundo em função do comprimento de corda para emulsão 20% A/O e emulsão 20% A/O com 1000 ppm de aditivo, e após 1 dia em repouso, a 60°C.

Pode-se observar que o aumento da temperatura reduziu a diferença entre as contagens de gotas da emulsão 20% A/O e da emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo. Isto pode indicar que o aditivo tem maior eficiência de segregação de fase a 40°C do que a 60°C. Também foi verificada diminuição da atividade interfacial do aditivo químico nos testes de tensão interfacial óleo-água a 60°C.

A Figura 51 apresenta a contagem de partículas em função do comprimento de corda para emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo nas temperaturas de 40, 50 e 60°C. As emulsões apresentaram reduções na contagem de gotas pequenas e distribuição de tamanho de corda mais larga, indicando que o aumento de temperatura proporcionou a coalescência e segregação de fases. O aumento da temperatura reduz a viscosidade da fase contínua e do filme interfacial, o que facilita a mobilidade das gotas, aumentando a probabilidade de coalescência. (Kokal, 1999)(Cunha, 2007). Na temperatura de 60°C, observou-se aumento na contagem de gotas pequenas, se comparado a 50°C; este fenômeno está associado a redução da solubilidade do tensoativo em água nesta temperatura, que reduz a eficiência do desemulsificante. Essa queda de eficiência reflete-se, também, nos testes em linha e de tensão interfacial.

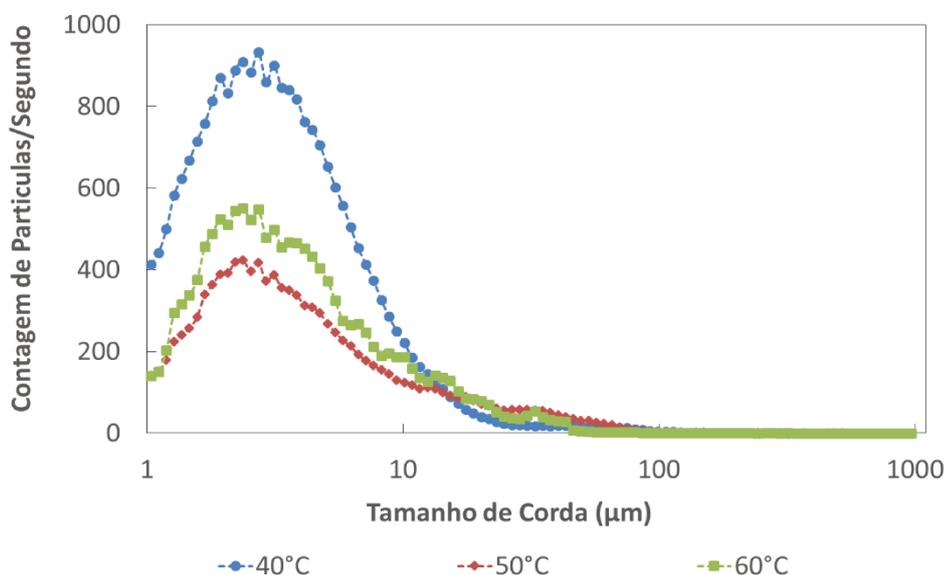


Figura 51: Contagem de partículas por segundo em função do comprimento de corda para emulsões 20% A/O com 1000 ppm de aditivo nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

4.6 Resultado dos Testes em Circuito Experimental de Escoamento

Neste tópico serão apresentados os resultados dos testes realizados no circuito de experimental. No tópico 4.6.1 são apresentados os testes de validação do aparato experimental. O efeito da concentração e da temperatura do aditivo na emulsão 20% A/O são apresentados nos tópicos 4.6.2 e 4.6.3, respectivamente. O tópico 4.6.4 é destinado a discussão e interpretação do modelo matemático do escoamento anular perfeito aplicado aos dados experimentais. Neste tópico também são apresentadas correlações matemáticas, que descrevem o comportamento experimental do aditivo em emulsão 20% A/O.

4.6.1 Comissionamento dos Testes em Linha

O processo de validação, da instrumentação instalada no aparato experimental, foi realizado comparando as curvas de tensão por taxa de cisalhamento, calculadas a partir do modelo do viscosímetro tubular, com as curvas reológicas medidas em reômetro, para as emulsões 20% A/O com e sem aditivo químico.

A Figura 52 apresenta o comparativo da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as emulsões 20% A/O. A curva (a) corresponde a emulsão produzida em bancada e medida no reômetro. A curva (b) corresponde a emulsão produzida em linha e analisada em reômetro e a curva (c) corresponde aos testes medidos em linha e calculados através do modelo matemático do viscosímetro tubular, conforme apresentado na seção 2.4.

Na Figura 52, observa-se que tanto as emulsões 20% A/O produzidas em bancada, através do agitador mecânico (*turrax*), quanto às emulsões produzidas em linha pelo escoamento em circuito fechado, apresentaram a mesma viscosidade, indicando que o procedimento para produção de emulsões em bancada produziu uma emulsão semelhante à emulsão gerada pelo escoamento. A diferença entre os resultados obtidos através da medição da pressão diferencial (curva c) em relação aos medidos em reômetro foi de 11%. Levando-se em conta o volume de fluidos, dificuldades no controle de temperatura e as incertezas propagadas no cálculo da viscosidade, os resultados foram considerados consistentes. Dessa forma, para as emulsões 20% A/O, os resultados obtidos através da medição das variáveis no circuito experimental e utilização do modelo matemático do viscosímetro tubular, conforme apresentado na seção 2.4, pode ser utilizado para estimar o comportamento e os parâmetros reológicos.

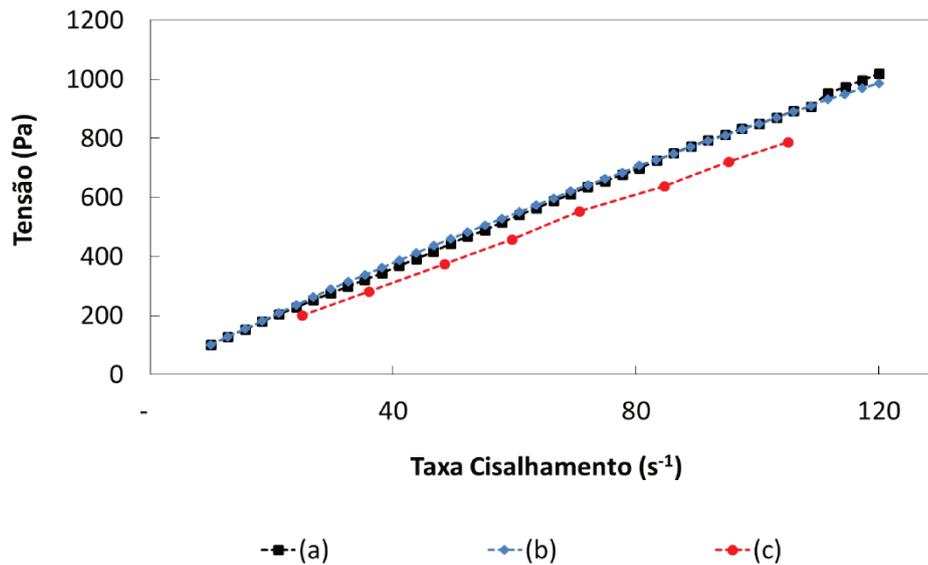


Figura 52: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as emulsões 20% A/O: produzidas em bancada (a), produzidas em linha e analisadas em reômetro (b) e produzidas em linha e calculada pelo equacionamento do viscosímetro tubular (c) a 40°C.

A Figura 53 apresenta o comparativo da tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo. A curva (a) corresponde a emulsão produzidas em bancada e medida no reômetro. A curva (b) corresponde a emulsão produzida em linha e analisada em reômetro e a curva (c) corresponde aos testes medidos em linha e calculados através do modelo matemático do viscosímetro tubular.

Na Figura 53, observa-se uma diferença significativa na tensão de cisalhamento entre os três métodos de análise. A diferença entre os resultados obtidos pela emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm da emulsão produzida em bancada (a) com os resultados da emulsão produzida em linha e calculada através das variáveis medidas (c) foi de 81%, mostrando que o efeito segregação de fases, o efeito de deslizamento, não ocorre na mesma intensidade nos testes em reômetro, nas taxas de cisalhamento testadas.

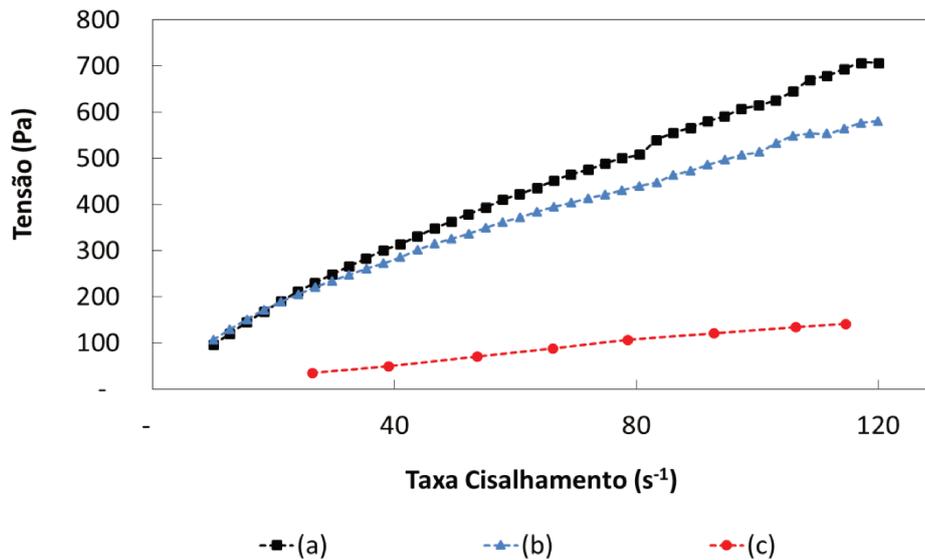


Figura 53: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para as emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo: produzidas em bancada (a), produzidas em linha e analisadas em reômetro (b) e produzidas em linha e calculada pelo equacionamento do viscosímetro tubular (c) a 40°C.

A utilização de parâmetros reológicos de tensão e taxa de cisalhamento provindas do equacionamento matemático de um viscosímetro tubular não pode ser utilizado para prever o desempenho de uma emulsão contendo este aditivo químico. Este equacionamento matemático foi desenvolvido para avaliar parâmetros reológicos de um fluido homogêneo, em regime laminar e perfil de velocidade parabólico. A adição do aditivo químico nas emulsões 20% A/O faz com que a emulsão se torne um fluido heterogêneo, sendo melhor representada por um escoamento de fases separadas. Por isto, optou-se por representar os dados obtidos em linha através de valores de diferencial de pressão, velocidade de escoamento e idealizando seu comportamento como um escoamento anular perfeito, apresentado na sequência do trabalho.

4.6.2 Efeito da Concentração

Para avaliar o efeito da concentração do aditivo na pressão da linha de escoamento foram construídas curvas de pressão diferencial em função da velocidade de escoamento, curvas de redução da pressão diferencial em função da velocidade e redução da pressão diferencial em função da concentração. A redução da pressão diferencial é calculada através da Equação (11).

Na Figura 54 é apresentado os resultados experimentais da pressão diferencial em função da velocidade para o óleo puro, para emulsão sem aditivo e para emulsão com diferentes concentrações de aditivo, todas realizadas com temperatura de 40 °C.

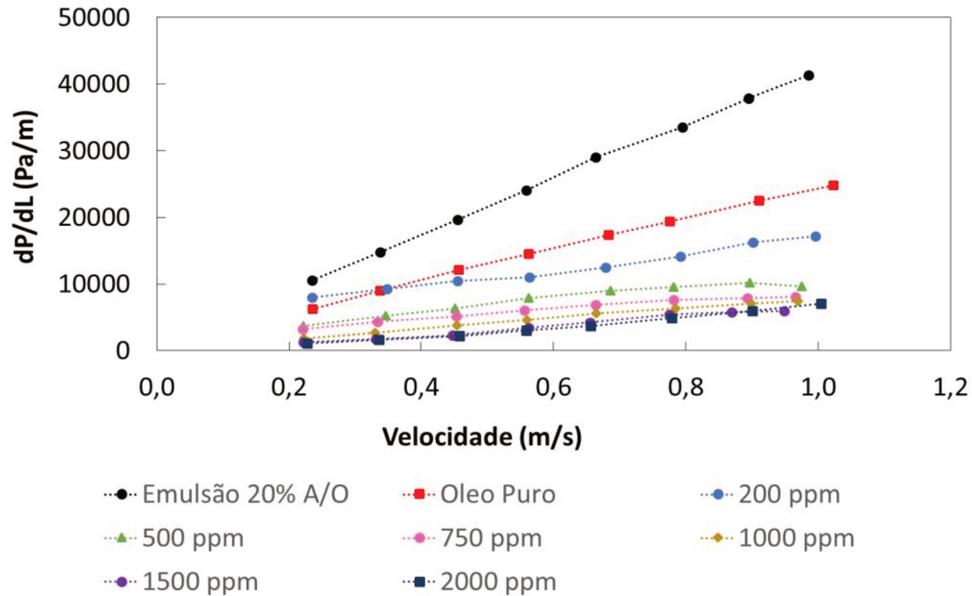


Figura 54: Variação de pressão na linha de escoamento em função da velocidade, para emulsão 20% A/O e diferentes concentrações de aditivo a 40°C.

Conforme os resultados apresentados na Figura 54, é possível observar que a adição de qualquer quantidade de aditivo na emulsão reduz o diferencial de pressão na linha a valores abaixo do próprio óleo puro. Esta redução somente poderia ser realizada de duas maneiras: efeito de diluição ou segregação das fases. A quantidade adicionada de aditivo é muito baixa, descartando a hipótese de diluição. Como constatado nos resultados de separação de fases, tensão interfacial e de medição de distribuição de tamanho de corda, o aditivo tem ação desemulsificante, validando a hipótese de que a emulsão escoar de forma heterogênea na tubulação. Resultados semelhantes foram observados por Allenson *et al.* (2011), e a hipótese mais provável apresentada também foi de escoamento de fases separadas. Observa-se também uma redução de pressão na linha de escoamento com o aumento da quantidade de aditivo adicionado nas emulsões 20% A/O a 40 °C. A redução relativa entre as curvas de diferentes concentrações diminuiu com o aumento da concentração, indicando uma possível saturação do aditivo.

A Figura 55 apresenta a redução percentual do diferencial de pressão na linha de escoamento ΔP (%) em diversas velocidades de escoamento. A emulsão 20% A/O (sem aditivo) foi utilizada como referência.

Na Figura 55 fica evidenciado que o desempenho do aditivo em baixa concentração (200 ppm) em função da velocidade do escoamento não é estável. Para baixas velocidades seu desempenho é baixo. Possivelmente a concentração de 200 ppm não seja suficiente para estabilizar o efeito de segregação das fases.

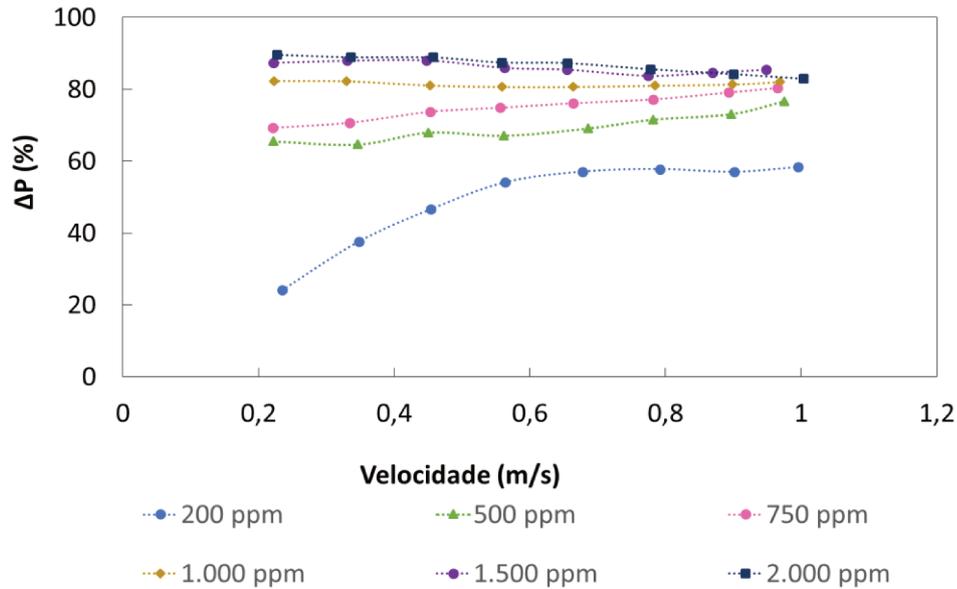


Figura 55: Percentual de queda de pressão na linha para cada concentração de aditivo a 40°C.

Na Tabela 14 estão os valores de diferencial de pressão a 40°C, e a porcentagem da redução do diferencial de pressão (% ΔP), para cada uma das velocidades de escoamento e concentrações de aditivo testadas. Observa-se uma redução máxima no diferencial de pressão na linha de cerca de 86% com 1500 ppm de aditivo na emulsão para velocidade de escoamento de 0,57 m/s. Os valores de redução de 1000, 1500 e 2000 ppm são muito próximos, dentro da incerteza experimental, indicando que o aditivo atingiu o limite de seu desempenho.

Tabela 14: Diferencial de pressão das emulsões, com e sem aditivo, em cada velocidade, a 40°C.

Velocidade (m/s)	Diferencial de Pressão (Pa)							
	Óleo Puro	Emulsão 20% A/O	200 ppm	500 ppm	750 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
0,23	6287	10553	8009	3635	3231	1865	1326	1097
0,34	8984	14823	9254	5234	4336	2634	1777	1636
0,46	12089	19694	10516	6296	5159	3719	2338	2191
0,57	14502	24033	11033	7897	6029	4635	3353	3013
0,66	17380	29052	12469	8956	6926	5600	4199	3692
0,78	19414	33525	14153	9522	7633	6350	5419	4835
0,90	22533	37868	16281	10178	7904	7053	5780	5977
1,00	24768	41348	17221	9638	8104	7430	5995	7062
(% ΔP)*	-	-	54	67	75	81	86	83

* Valores de porcentagem de redução de pressão na linha a 0,57 m/s

A Figura 56 apresenta a redução de pressão na linha de escoamento em função da concentração de aditivo na emulsão 20% A/O, a 40°C, para velocidade de escoamento de 0,57 m/s.

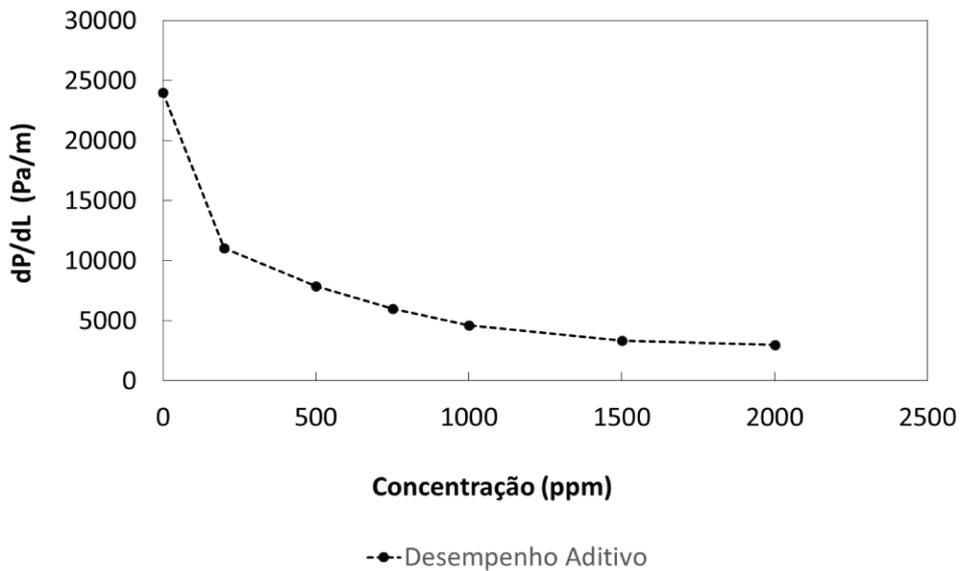


Figura 56: Variação do diferencial de pressão na linha em função da concentração de aditivo adicionado a 40°C.

Observa-se que a máxima redução da pressão diferencial ocorreu para concentração de 2000 ppm, porém a máxima redução relativa de pressão ocorre com 200 ppm de aditivo, cerca de 54% (Tabela 14). Em concentrações mais altas (acima de 1000 ppm), o aditivo não ocasiona ganhos significativos de redução de pressão na linha, indicando uma estabilização do efeito. Baixas concentrações de aditivo já são suficientes para desestabilizar os surfactantes naturais do óleo (resinas, asfaltenos entre outros) na interface.

A Figura 57 apresenta curvas de diferencial de pressão em função da velocidade de escoamento, relacionando as diferentes concentrações de aditivo, a 50°C.

Observa-se que o aumento da concentração de aditivo nas emulsões a 50°C, reduz a pressão na linha de escoamento. Nesta temperatura, somente com adição superior a 500 ppm a pressão diferencial da emulsão 20% A/O fica abaixo da pressão diferencial do óleo puro.

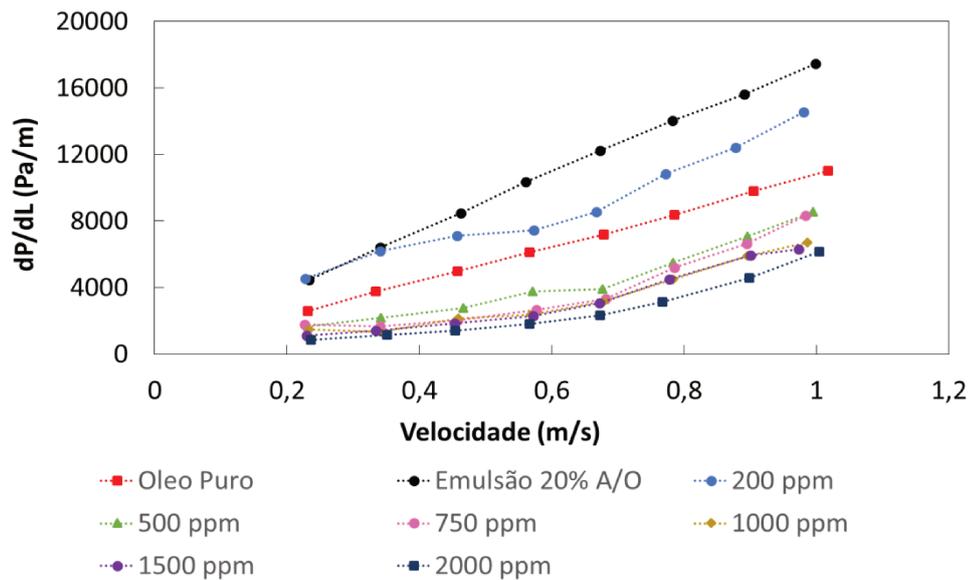


Figura 57: Diferencial de pressão em função da velocidade, na linha de escoamento, com emulsão 20% A/O e diferentes concentrações de aditivo, a 50°C.

A Figura 58 relaciona o efeito do aditivo sobre a redução percentual do diferencial de pressão na linha ΔP (%) em diversas velocidades. A emulsão 20% A/O (sem aditivo) foi utilizada como referência. Para 50°C observa-se que houve uma redução máxima no diferencial de pressão na linha de cerca de 82% com 2000 ppm em velocidades de escoamento de 0,57 m/s, conforme apresentado na Tabela 15.

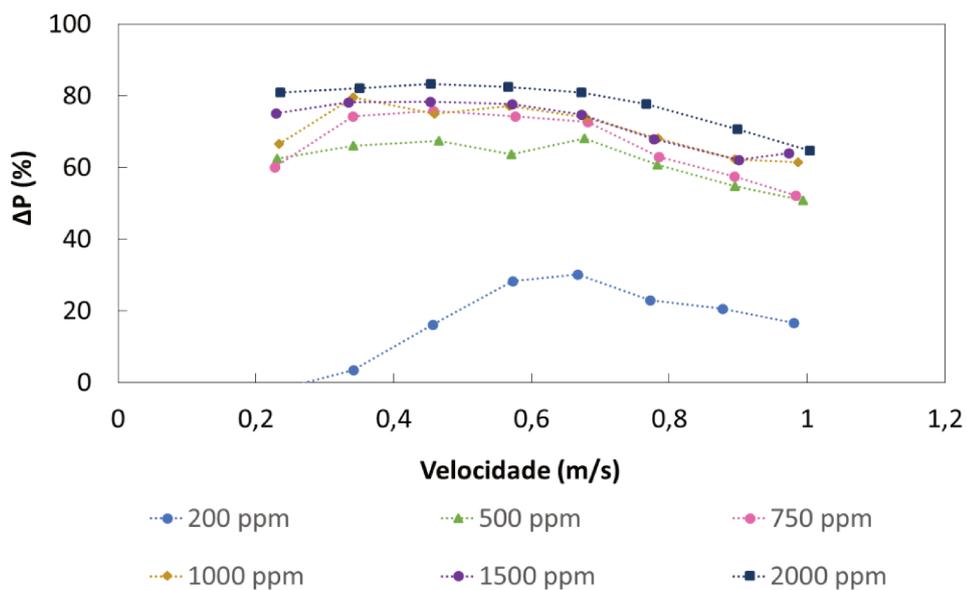


Figura 58: Percentual de queda do diferencial de pressão na linha para cada concentração de aditivo a 50°C.

Na Figura 58 fica evidenciado que o desempenho do aditivo para baixa concentração (200 ppm) em função da velocidade do escoamento não é estável. Para baixas velocidades seu desempenho é baixo. Possivelmente a concentração de 200 ppm não seja suficiente para estabilizar seu efeito de segregação das fases.

Na Figura 58 e na Tabela 15 estão os valores de diferencial de pressão a 50°C, e a porcentagem da redução do diferencial de pressão (% ΔP), para cada uma das velocidades de escoamento e concentrações de aditivos testadas.

Tabela 15: Diferencial de pressão das emulsões, com e sem aditivo, em cada velocidade a 50°C.

Velocidade (m/s)	Diferencial de Pressão (Pa)							
	Óleo Puro	Emulsão 20% A/O	200 ppm	500 ppm	750 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
0,23	2598	4448	4552	1670	1777	1491	1108	851
0,34	3755	6426	6206	2185	1651	1320	1406	1153
0,47	4988	8484	7120	2771	2048	2130	1840	1421
0,57	6121	10354	7433	3764	2673	2365	2309	1824
0,68	7185	12224	8535	3908	3326	3190	3076	2334
0,78	8378	14031	10814	5503	5199	4485	4496	3128
0,90	9805	15634	12422	7070	6640	5910	5928	4577
0,99	11024	17443	14543	8567	8331	6728	6295	6175
(%ΔP)*			28	64	74	77	78	82

* Valores de porcentagem de redução de pressão na linha a 0,57 m/s.

A Figura 59 apresenta a redução de pressão na linha de escoamento em função da concentração do aditivo na emulsão 20% A/O, a 50°C, para velocidade de escoamento de 0,57 m/s. Para temperatura de 50°C, observa-se que, a máxima redução de pressão na linha de escoamento, ocorre com 2000 ppm de aditivo, aproximadamente 82% (Tabela 15). Porém em concentrações acima de 500 ppm a adição de aditivo provoca pouco incremento de redução de pressão na linha.

Pelos resultados de diferencial de pressão apresentados para emulsões 20% A/O com aditivo a 50°C, observa-se um menor desempenho se comparado aos resultados obtidos com as emulsões a 40°C.

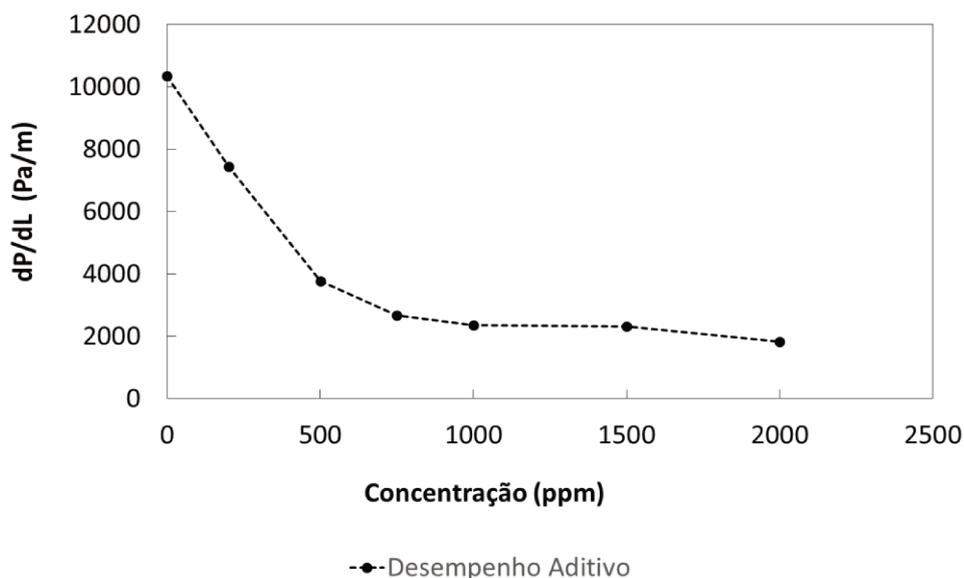


Figura 59: Variação do diferencial de pressão na linha em função da concentração de aditivo a 50°C.

As Figuras 60, 61 e 62 mostram o comportamento das emulsões com diferentes concentrações do aditivo para temperatura de 60 °C.

A Figura 60 apresenta curvas de diferencial de pressão em função da velocidade de escoamento, relacionando as diferentes concentrações de aditivo. Observa-se que a redução no diferencial de pressão na linha somente ocorre de forma significativa a partir de 1000 ppm de aditivo. Em concentrações menores não há efeito de redução de pressão diferencial.

A Figura 61 mostra o percentual da redução no diferencial da pressão na linha ($\% \Delta P$), para diferentes concentrações de aditivo, em diversas velocidades de escoamento. A emulsão 20% A/O foi tomada como referência. A adição de 1500 ppm de aditivo promoveu a maior redução no diferencial de pressão na linha, cerca de 66%, na velocidade de 0,57 m/s, conforme mostra a Tabela 16.

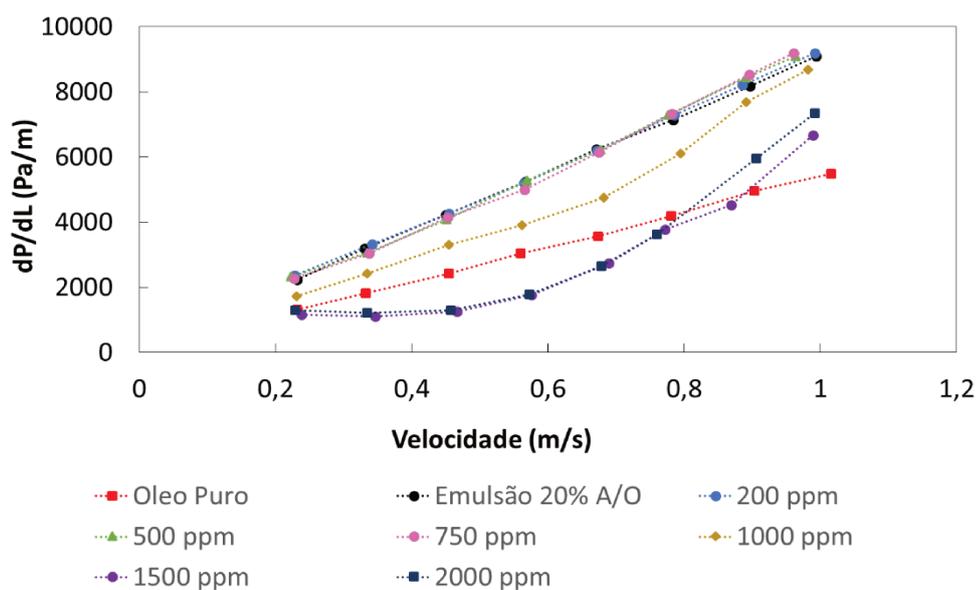


Figura 60: Diferencial de pressão em função da velocidade na linha de escoamento, com emulsão 20% A/O em diferentes concentrações de aditivo, a 60°C.

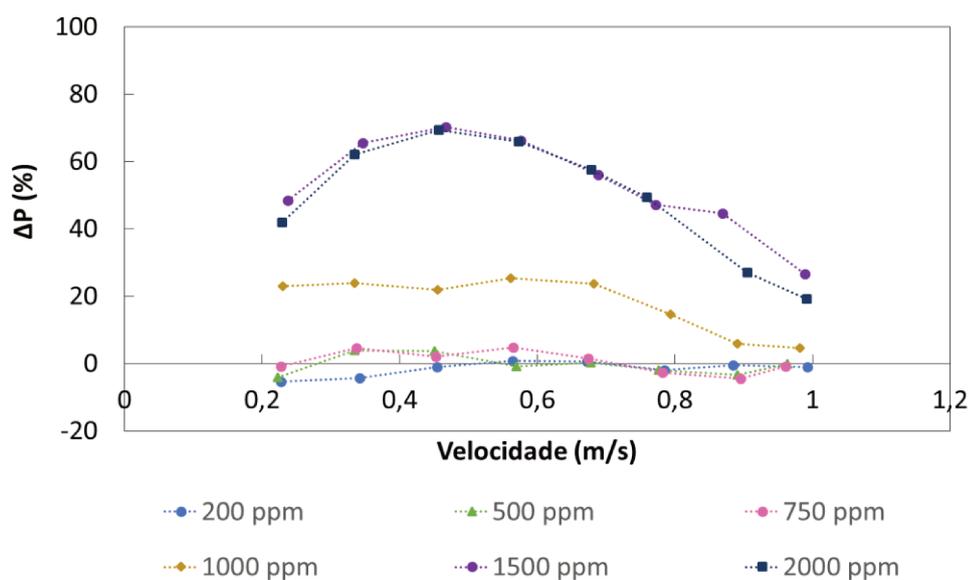


Figura 61: Percentual de redução no diferencial de pressão na linha para cada concentração de aditivo a 60°C.

O efeito do cisalhamento do escoamento, no processo de desemulsificação, pode ser verificado nas Figura 57 e 60, nas temperaturas de 50°C e 60°C, respectivamente. O aumento da velocidade de escoamento nas emulsões contendo desemulsificante, diminuiu o efeito de solvatação da água na parte hidrofílica do desemulsificante, reduzindo o efeito de destabilização da emulsão provocada pelo aditivo. Este fenômeno fica mais evidente em concentrações acima de 500 ppm. Conforme podemos observar em velocidades de escoamento

acima de 0,6 m/s, ocorre um aumento da pressão na linha de escoamento, sugerindo perturbação do sistema nestas velocidades de escoamento a 50°C e 60°C.

Na Tabela 16 estão os valores de diferencial de pressão a 60°C, e a porcentagem da redução do diferencial de pressão (% ΔP), para cada uma das velocidades de escoamento e concentrações de aditivo testadas.

Tabela 16: Diferencial de pressão das emulsões, com e sem aditivo, em cada velocidade a 60°C.

Velocidade (m/s)	Diferencial de Pressão (Pa)							
	Óleo Puro	Emulsão 20% A/O	200 ppm	500 ppm	750 ppm	1000 ppm	1500 ppm	2000 ppm
0,23	1318	2243	2364	2335	2263	1728	1157	1303
0,34	1820	3190	3325	3068	3045	2429	1100	1213
0,47	2421	4228	4273	4070	4143	3302	1261	1297
0,57	3046	5239	5201	5282	4988	3911	1773	1785
0,68	3573	6240	6203	6224	6142	4757	2739	2648
0,78	4185	7149	7286	7286	7337	6109	3775	3619
0,90	4958	8169	8214	8447	8532	7692	4528	5964
0,99	5479	9097	9189	9105	9181	8675	6672	7350
(% ΔP)*			0	0	5	25	66	66

* Valores de porcentagem de redução de pressão na linha a 0,57 m/s.

A Figura 62 apresenta a redução de pressão na linha de escoamento em função da concentração de aditivo na emulsão 20% A/O a 60°C, para velocidade de escoamento de 0,57 m/s. Observa-se que a máxima redução de pressão na linha de escoamento ocorre com 1500 ppm de aditivo, cerca de 66 %. Em concentrações mais baixas (abaixo de 1000 ppm), a presença do aditivo não provoca redução significativa de pressão na linha.

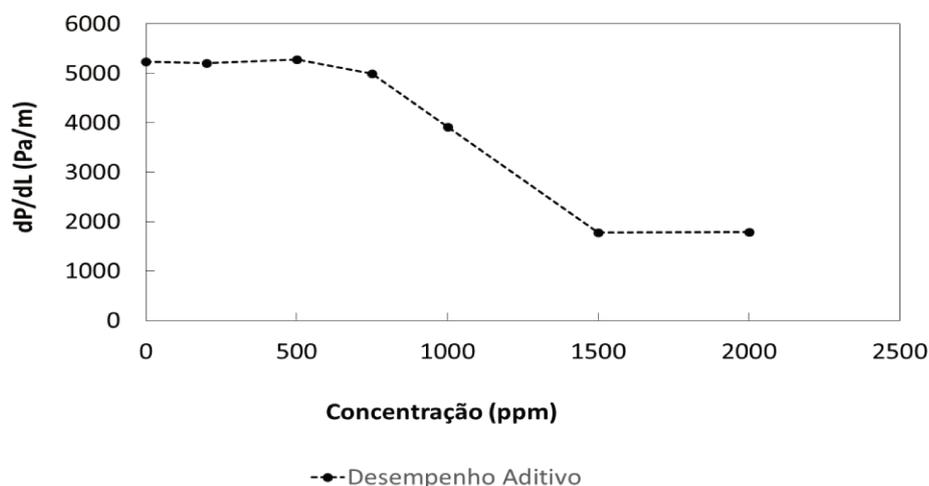


Figura 62: Variação do diferencial de pressão na linha em função da concentração de aditivo, a 60°C.

4.6.3 Efeito da Temperatura

Conforme discutido anteriormente, a medida que aumenta a concentração, aumenta-se a redução da pressão diferencial, sendo que o desempenho do aditivo químico é severamente afetado pela temperatura da emulsão. A Figura 63 apresenta o percentual da redução no diferencial da pressão na linha [ΔP (%)], para emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo, nas três temperaturas de teste, para velocidade de escoamento de 0,57m/s. Observa-se que o aumento da temperatura da emulsão reduz a eficiência do aditivo químico, sendo menor a 60°C. A 40°C observa-se a maior redução do diferencial de pressão na linha.

Os resultados obtidos nas emulsões com 1000 ppm de aditivo nas três temperaturas 40, 50 e 60°C, mostram que o desemulsificante utilizado tem perfil etoxilado, sua solubilidade em água, decresce com o aumento da temperatura, o que explica a redução da eficiência do desemulsificante a 60°C (Daltin, 2011).

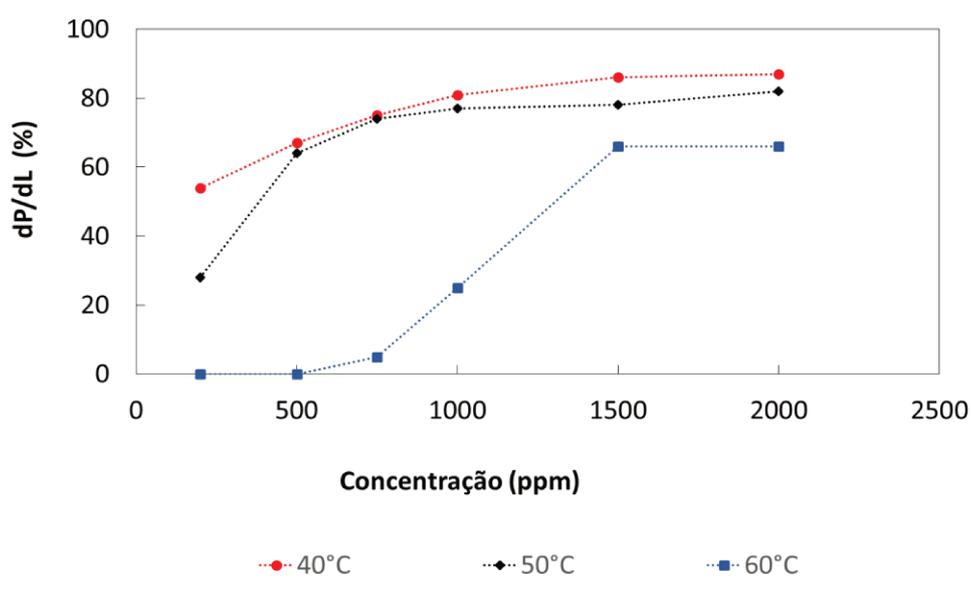


Figura 63: Percentual de redução no diferencial de pressão na linha para cada concentração de aditivo a 40, 50 e 60°C com velocidade de 0,57m/s.

Na Figura 64 são apresentados os valores absolutos de pressão diferencial nas temperaturas de 40, 50 e 60°C da emulsão com 1000 ppm de aditivo. Em termos absolutos, as pressões diferenciais em 40°C e 60°C são semelhantes. Isso se deve ao fato da viscosidade da emulsão ser dependente da temperatura, e mesmo com um baixo desempenho do aditivo químico a 60°C, a pressão diferencial possui valores equivalentes à temperatura de 40°C, com bom desempenho.

Observa-se que, o aumento de temperatura de 40°C para 50°C, reduz consideravelmente a perda de carga na linha de escoamento. Há 60°C, verifica-se diminuição de eficiência do aditivo químico, resultante da redução de atividade interfacial, evidenciado nos resultados de tensão interfacial.

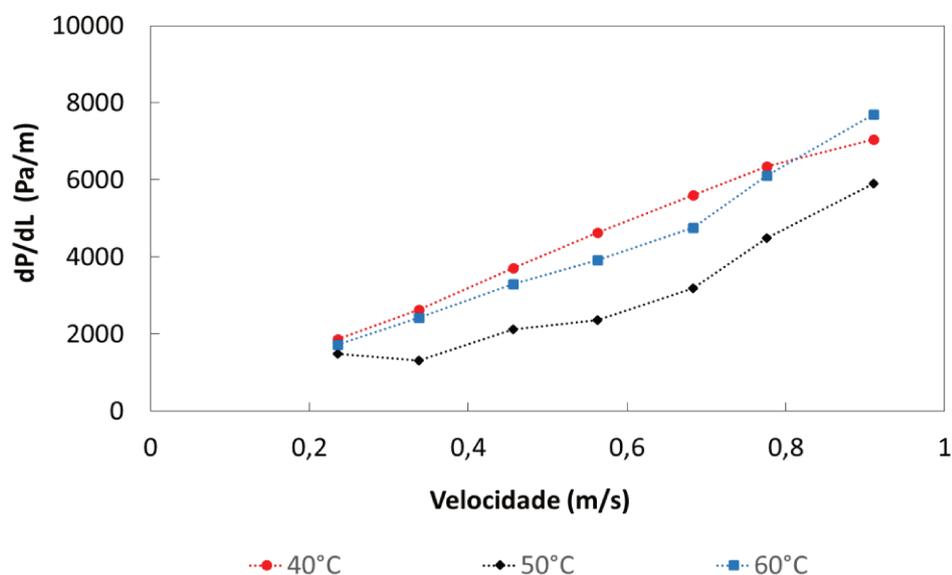


Figura 64: Variação de pressão na linha de escoamento em função da velocidade, para emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

A Figura 65 apresenta o diferencial de pressão na linha de escoamento para as emulsões 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo (ΔP_{E+} + 1000 ppm), dividido pelo diferencial de pressão medido para as emulsão 20% A/O sem aditivo [$\Delta P_{E(-)}$], em função da velocidade de escoamento, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C. Quanto mais próximo do valor unitário estiver a curva, menos eficiente foi o aditivo naquela temperatura. Observa-se que o aditivo apresentou melhor desempenho a 40°C, apresentando uma razão de redução constante e independente da velocidade para essa concentração analisada. Há 60°C, a adição de 1000 ppm de aditivo reduz a pressão na linha de escoamento em apenas 20%, sendo que a redução mais acentuada corresponde a redução da viscosidade da fase contínua da emulsão devido a temperatura, conforme já mencionado.

Os testes no protótipo de escoamento são compatíveis com os testes de tensão interfacial e de distribuição de tamanho de corda que também mostraram a perda de eficiência do aditivo a 60°C.

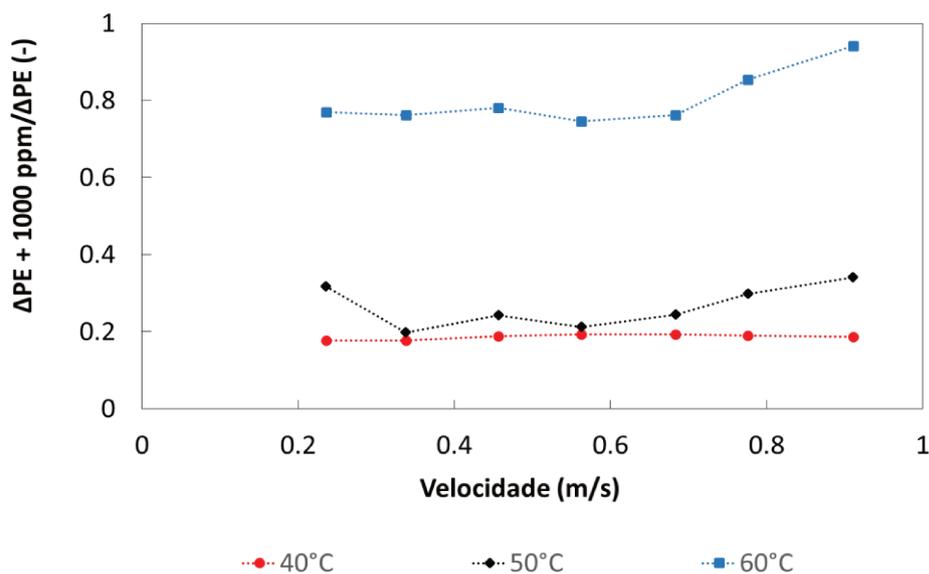


Figura 65: Diferencial de pressão na linha de escoamento para emulsões contendo 1000 ppm de aditivo dividido pelo diferencial de pressão para emulsões 20% A/O sem aditivo, em função da velocidade, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C.

4.6.4 Discussão e Interpretação Matemática dos Resultados

A presença do aditivo nas emulsões mostrou desempenho significativo sobre a redução no diferencial de pressão na linha, conforme os resultados apresentados. A adição de 20% de salmoura ao óleo puro aumenta consideravelmente a viscosidade da mistura. A água dispersa no óleo é estabilizada por surfactantes naturais presentes no óleo (27% de resinas e 2% de asfaltenos), formando gotas homogeneamente dispersas que resultam em um aumento considerável da viscosidade, provocando perda de energia.

O aditivo químico tem a capacidade de desestruturar a camada de tensoativos naturais do petróleo (asfaltenos, resinas e entre outros) da interface óleo-água, promovendo a agregação e coalescência das gotas de água, resultando em redução de diferencial de pressão na linha. Isto também foi verificado por Allenson *et al.* (2011) em seus experimentos.

Estima-se que o mecanismo de atuação do produto químico utilizado consiste em desestabilizar os tensoativos naturais presentes no óleo, adsorvidos na interface água/óleo, facilitando a aproximação e coalescência das gotas da emulsão, expostas à uma tensão cisalhante no escoamento. Acredita-se que essas gotas aglomeradas formam finas lâminas de água dispersas no núcleo do óleo, conforme apresentado de forma ilustrativa na Figura 66 (C). Este mecanismo provoca uma redução significativa de diferencial de pressão na linha de escoamento.

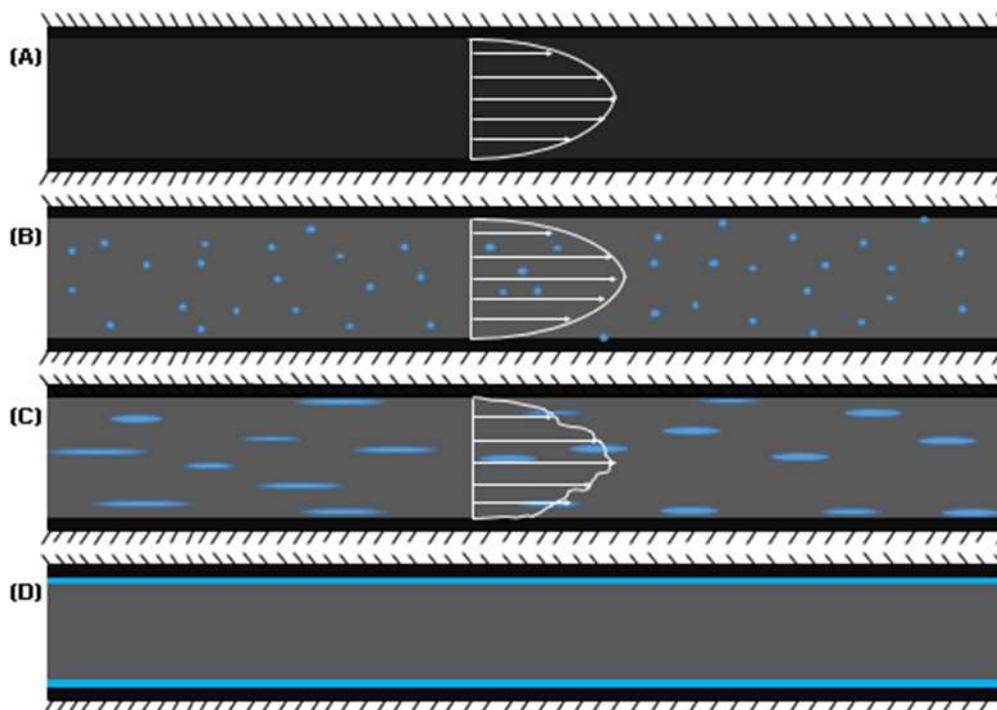


Figura 66: Figura ilustrativa do perfil de escoamento que hipoteticamente está ocorrendo nos testes em linha (A) óleo puro, (B) emulsão 20% A/O, (C) emulsão 20% A/O com aditivo e (D) Escoamento Anular perfeito.

Neste cenário, não é possível calcular a viscosidade através da taxa e tensão de cisalhamento, conforme metodologia do viscosímetro tubular, pois a emulsão com aditivo escoava de forma heterogênea.

Este escoamento, com pequenas segregações afetando o perfil de velocidades Figura 66 (C), é extremamente complexo e não é possível verificar a real distribuição das fases, tornando inviável o desenvolvimento de um modelo matemático para representar essa interpretação física do escoamento.

A solução encontrada para interpretar matematicamente os resultados foi representar hipoteticamente o escoamento obtido por meio de um padrão de escoamento de fases separadas concêntrico, que possui solução analítica. Para interpretação adotada, admite-se que todas as lâminas dispersas, tem o efeito equivalente de uma única lamina na interface entre a parede e o núcleo do óleo. Esta configuração é chamada de escoamento anular perfeito (*Perfect Core-Annular Flow*) Figura 66 (D), em que finas lâminas de água lubrificam a parede do tubo reduzindo a tensão de fricção.

Através do equacionamento proposto na seção 2.6, foi possível estimar a espessura do filme de água, necessária para provocar um efeito de redução de diferencial de pressão na linha, equivalente ao escoamento real medido. Considerando que toda a salmoura segregada se

localiza na região de maior tensão de cisalhamento (entre a parede e o núcleo de óleo), o cálculo fornecerá a mínima espessura da lâmina possível. Essa espessura mínima corresponde à um limite teórico, uma vez que o somatório das lâminas segregadas dispersas no núcleo do óleo deve ser maior que isso, pois estão expostas a tensões de cisalhamento menores do que na parede.

Outra alternativa de interpretação consiste em estimar uma viscosidade efetiva, no qual a redução do termo de perda por fricção, é equivalente à uma redução na viscosidade efetiva. Esta hipótese é frequentemente utilizada para representar escoamentos complexos, sendo a viscosidade efetiva correlacionada experimentalmente por adimensionais relevantes para cada caso.

O resultado do modelo matemático aplicado, conforme Equação 14, que fornece a espessura de fluido segregado na parede é apresentado nas Figuras 67 e 68 em função da velocidade de escoamento superficial da emulsão. Verifica-se que uma espessura de filme de água micrométrica na parede da tubulação seria suficiente para provocar uma redução do diferencial de pressão na linha escoamento, proporcional as reduções encontradas pela adição do aditivo químico na emulsão 20% A/O.

Observa-se que a 40°C, uma espessura de filme de água na parede da tubulação entre 2 e 8 µm já é suficiente para reduzir o diferencial de pressão na linha de escoamento a níveis próximos aos obtidos pela adição do aditivo químico. A medida que a concentração de aditivo aumenta, aumenta a espessura equivalente do filme na parede. Já a 50 °C, necessita-se de uma espessura na faixa de 6 a 12 µm para obter -se resultados semelhantes.

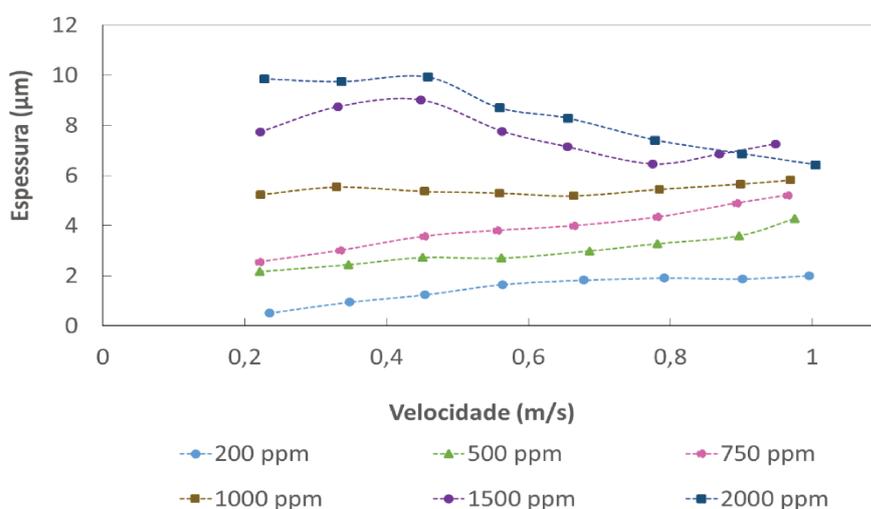


Figura 67: Espessura do filme de água necessária para provocar um efeito de redução de pressão na linha equivalente ao escoamento real medido, para emulsões 20% A/O contendo diferentes concentrações de aditivo a 40°C.

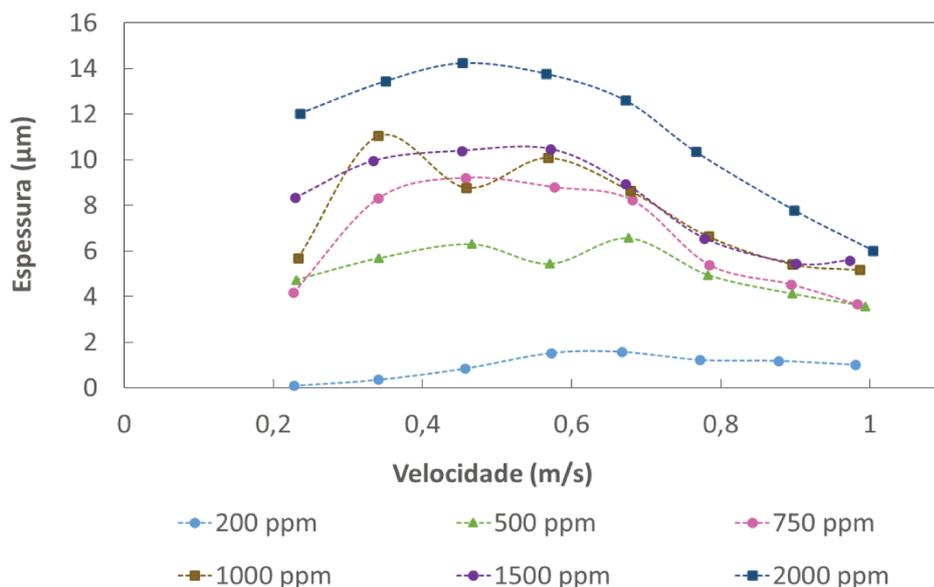


Figura 68: Espessura do filme de água necessária para provocar um efeito de redução de pressão na linha equivalente ao escoamento real medido, para emulsões 20% A/O contendo diferentes concentrações de aditivo a 50°C.

Utilizando um equacionamento matemático proposto por Bannwart (2000), aplicado a dois fluidos imiscíveis que escoam em regime anular perfeito, estimou-se a viscosidade equivalente do fluido segregado escoando na tubulação.

As Figuras 69 e 70 apresentam a viscosidade equivalente das emulsões 20% A/O contendo diferentes concentrações de aditivo químico em função da velocidade superficial de escoamento, nas temperaturas de 40°C e 50°C.

Na temperatura de 40°C (Figura 69), observa-se que o aumento da concentração de aditivo reduz a viscosidade equivalente da emulsão. Concentrações acima de 1000 ppm de aditivo nas emulsões 20% A/O, produzem uma emulsão com viscosidade equivalente a 1000 cP.

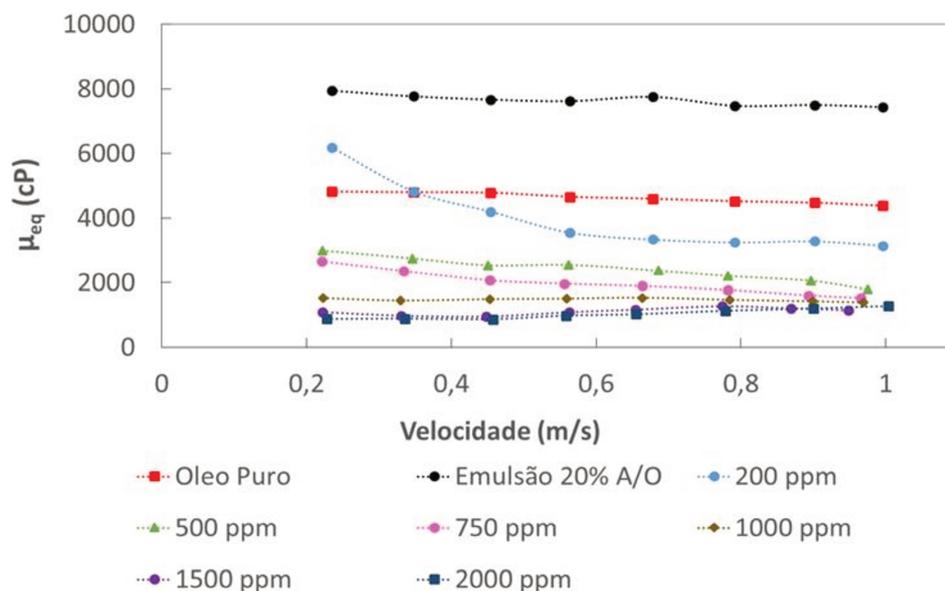


Figura 69: Viscosidade equivalente da emulsão 20% A/O pura e contendo diferentes concentrações de aditivo a 40°C.

A Figura 70 apresentam os resultados das emulsões 20% A/O contendo diferentes concentrações de aditivo a 50°C. A adição de concentrações acima de 750 ppm de aditivo produz uma emulsão com viscosidade equivalente de 900 cP.

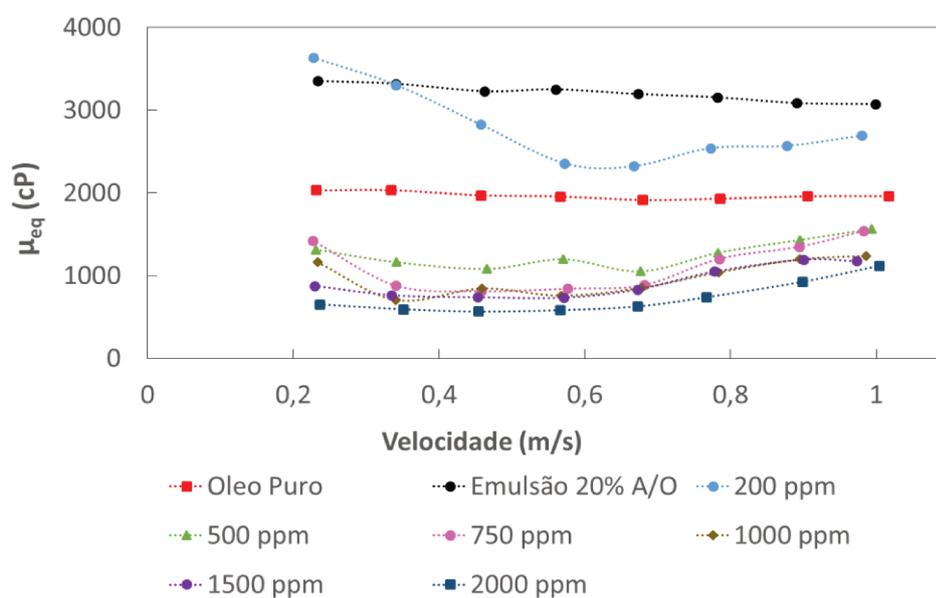


Figura 70: Viscosidade equivalente da emulsão 20% A/O pura e contendo diferentes concentrações de aditivo a 50°C.

Utilizando a metodologia de análise dimensional pelo teorema de *Pi* de *Buckingham*, pôde-se encontrar grupos adimensionais que descrevem os comportamentos experimentais

obtidos nos testes em linha. Considerando que a viscosidade equivalente μ_{eq} de uma emulsão 20% A/O, contendo diversas concentrações do aditivo químico, pode ser representada em função das seguintes variáveis:

$$\mu_{eq} = f(\mu_{20\% A/O}, \mu_A, \rho_{20\% A/O}, V, ppm, D, \Delta P) \quad (21)$$

Sendo $\mu_{20\% A/O}$ a viscosidade da emulsão 20% A/O, μ_A a viscosidade da água, $\rho_{20\% A/O}$ a massa específica da emulsão 20% A/O, D o diâmetro do tubo, ppm a concentração de aditivo na emulsão, V a velocidade de escoamento e ΔP a pressão diferencial por metro de tubulação.

Ao organizar as dimensões fundamentais em grupos, verificou-se, que a equação deve possuir 5 grupos adimensionais para descrever em termos de viscosidade equivalente o fenômeno de escoamento segregado proposto, conforme apresentado nas Equações:

$$\pi_1 = \frac{\mu_{eq}}{\mu_{20\% A/O}} \quad (22)$$

$$\pi_2 = \frac{\mu_A}{\mu_{20\% A/O}} \quad (23)$$

$$\pi_3 = ppm \quad (24)$$

$$\pi_4 = \frac{\rho_{20\% A/O} VD}{\mu_o} \quad (25)$$

$$\pi_5 = \frac{\Delta PD}{V \mu_{20\% A/O}} \quad (26)$$

Com os dados experimentais dos testes em linha e utilizando o *software* Mathematica® ajustou-se duas correlações experimentais que descrevem os fenômenos de redução de pressão na linha de escoamento.

A primeira correlação descreve, em termos de viscosidade equivalente, o fenômeno de redução de pressão na linha de escoamento, na concentração de 200 ppm de aditivo nas temperaturas de 40°C e 50°C.

$$\Pi_1 = c_1 + c_2 \Pi_2 + c_3 \Pi_4 + c_4 \Pi_4^2 \quad (27)$$

Sendo a c_1, c_2, c_3, c_4 e c_5 valores constantes ajustados com dados experimentais.

$$\begin{aligned} c_1 &= 4,19 \cdot 10^{-1} \\ c_2 &= 3,18 \cdot 10^3 \\ c_3 &= -8,24 \cdot 10^{-2} \\ c_4 &= 2,77 \cdot 10^3 \end{aligned} \quad (28)$$

A Figura 71 apresenta a dispersão dos pontos experimentais em relação à correlação proposta (Equação (27)), onde é possível constatar que a correlação representa os dados experimentais medidos no circuito de testes para emulsão 20% A/O contendo 200 ppm de aditivo, nas temperaturas de 40°C e 50°C.

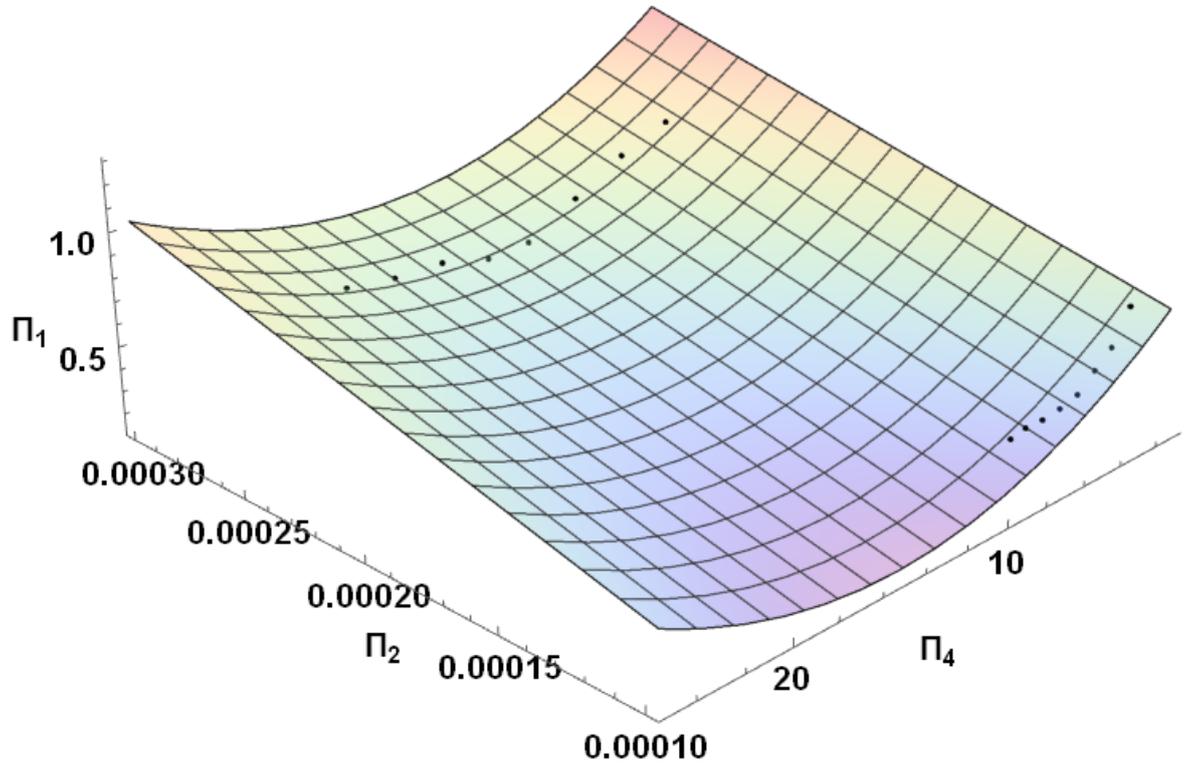


Figura 71: Superfície de resposta do modelo matemático em função das variáveis adimensionais, mostrado como o modelo representa os pontos experimentais medidos para emulsão 20% A/O contendo 200 ppm de aditivo a 40°C e 50°C.

A segunda correlação descreve em termos de viscosidade equivalente o fenômeno de redução de pressão na linha de escoamento, nas concentrações de 500, 750, 1000, 1500 e 2000 ppm de aditivo, nas temperaturas de 40°C e 50°C.

$$\Pi_1 = k_1 + k_2 \Pi_3 + k_3 \Pi_2 \Pi_3 + k_4 \Pi_4 + k_5 \Pi_4^2 \quad (29)$$

Sendo k_1, k_2, k_3, k_4 e k_5 valores constantes ajustados com dados experimentais.

$$\begin{aligned} k_1 &= 3,71 \cdot 10^{-1} \\ k_2 &= -1,51 \cdot 10^{-4} \\ k_3 &= 3,15 \cdot 10^{-1} \\ k_4 &= -1,81 \cdot 10^{-2} \\ k_5 &= -1,07 \cdot 10^{-3} \end{aligned} \quad (30)$$

A Figura 72 mostra a comparação entre os dados experimentais medidos em relação aos resultados obtidos pelas correlações propostas. Observa-se que para ambas correlações a maioria dos pontos experimentais apresentaram um desvio inferior a 20%.

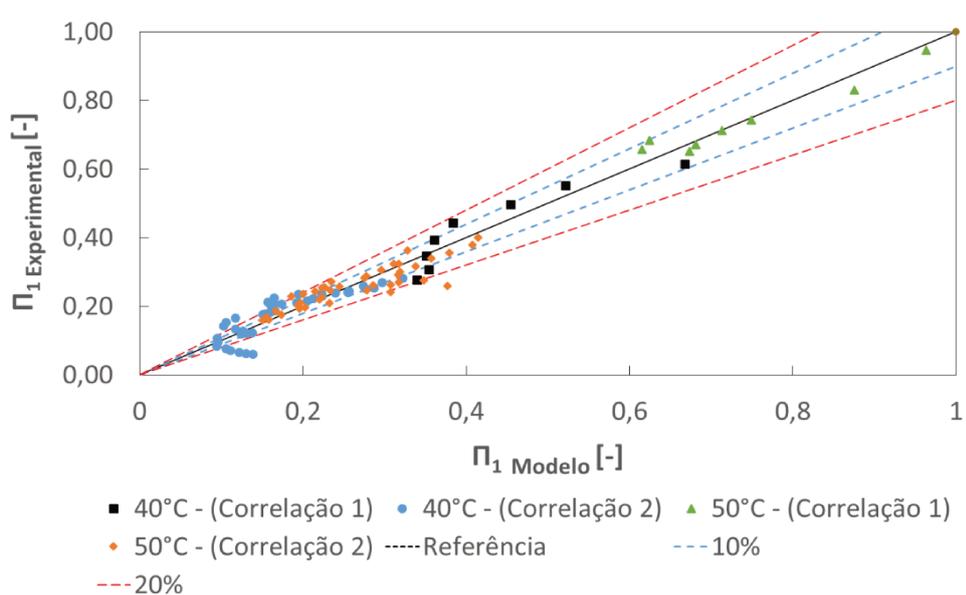


Figura 72: Qualidade dos dois ajustes matemáticos, mostrando que a maioria dos pontos experimentais estão dentro desvio de 10% e 20%.

Não foi possível obter uma correlação satisfatória que representasse os dados experimentais medidos a 60°C, devido a elevada dispersão dos pontos.

4.7 Medições em Reômetro das Emulsões Produzidas em Linha

Amostras de emulsões, com e sem aditivo, geradas no circuito de testes, foram coletadas e curvas de fluxo em reômetro foram feitas, com a finalidade de verificar se o efeito de segregação de fase, obtido nos testes em linha, poderiam ser visualizados em reômetro, com as emulsões produzidas na própria linha.

As amostras coletadas da linha foram analisadas na mesma temperatura dos testes em linha, e utilizando o mesmo procedimento no reômetro, dos testes de bancada, realizados anteriormente.

As Figuras 73, 74 e 75 mostram curvas reológicas de tensão de cisalhamento por taxa de cisalhamento para as emulsões produzidas em linha e analisadas em reômetro. As emulsões produzidas em linha apresentaram uma tensão de cisalhamento menor do que as emulsões produzidas em bancada. Isto porque, o circuito de testes produz emulsões mais polidispersas e com tamanho de gota médio maior, gerando emulsões menos viscosas. O óleo puro e a

emulsão 20% A/O apresentaram comportamento newtoniano e as emulsões com aditivo apresentaram comportamento semelhante ao comportamento *shear thinning*, indicando uma possível segregação da amostra.

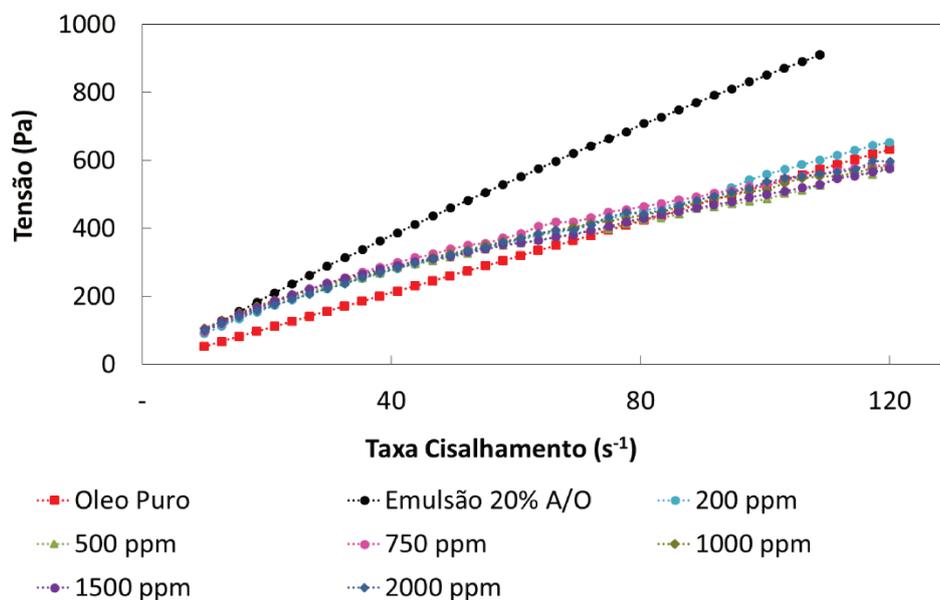


Figura 73: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões sem e com aditivo, geradas em linha e analisadas em reômetro, a $40^{\circ}C$.

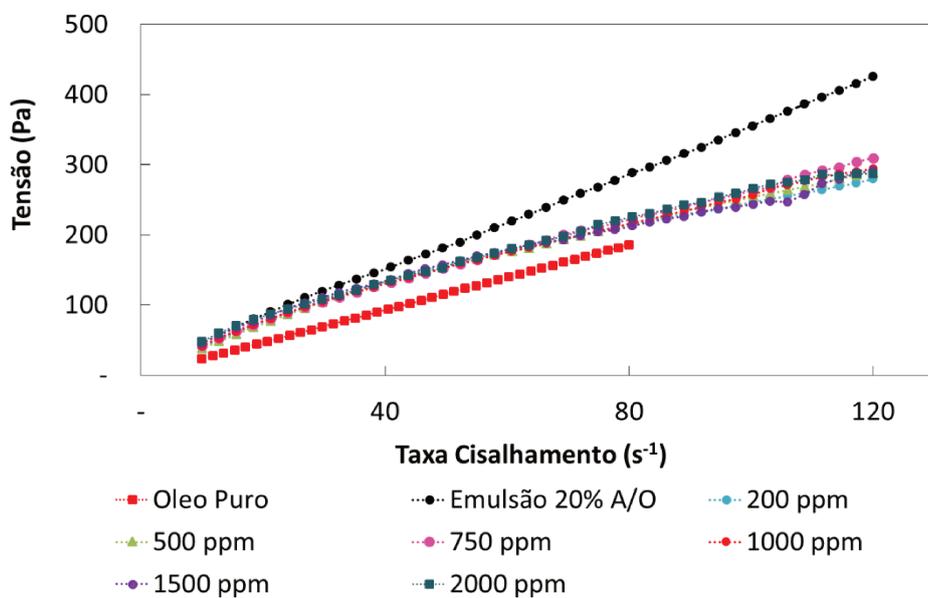


Figura 74: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões sem e com aditivo, geradas em linha e analisadas em reômetro, a $50^{\circ}C$.

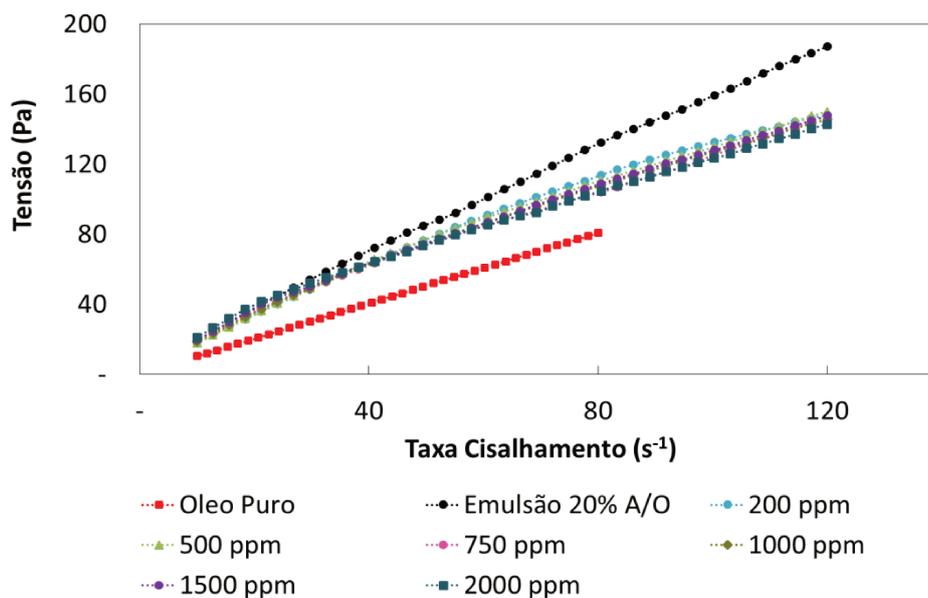


Figura 75: Tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para emulsões sem e com aditivo, geradas em linha e analisadas em reômetro, a 60°C.

Conforme mostram as Figuras 73, 74 e 75, houve reduções significativas de tensão de cisalhamento das emulsões produzidas em linha e analisadas em reômetro (Tabela 17). Porém os efeitos de segregação de fase observados nos testes em linha não foram observados na mesma intensidade nos testes em reômetro. Em nenhuma condição de teste, a tensão de cisalhamento das emulsões 20% A/O contendo aditivo, reduziu abaixo da tensão do óleo puro, indicando que não há uma segregação de fases na mesma intensidade, que ocorreu na linha. Acredita-se que os efeitos volumétricos, e de escala sejam predominantes na determinação dos aglomerados de fluido segregado. Além disso, observa-se que não houve diferença significativa na redução da tensão de cisalhamento, com diferentes concentrações de aditivo (Tabela 17).

Tabela 17: Redução de tensão de cisalhamento (% RT) obtida pelas curvas de fluxo feitas em reômetro, das emulsões geradas em linha, para diferentes temperaturas e diferentes concentrações de aditivo.

Concentração aditivo (ppm)	% RT		
	40 °C*	50 °C*	60 °C*
200	30	28	18
500	31	30	19
750	28	28	21
1000	29	31	20
1500	40	32	23
2000	38	33	22

* Valores de porcentagem de redução de tensão a 110 s⁻¹.

5 CONCLUSÕES

Neste trabalho investigou-se a eficiência na redução da pressão de bombeamento através da adição de um desemulsificante no escoamento de uma emulsão 20% de água em óleo.

O conhecimento do comportamento do aditivo, em condições reais de escoamento, é importante para o desenvolvimento dos reservatórios de óleos viscosos, pois este reduz consideravelmente a pressão de bombeamento nas linhas de produção, diminuindo assim, os custos de produção. Este trabalho contribuiu gerando informações relevantes do processo de desemulsificação e redução de pressão em linhas de escoamento, fornecendo subsídios técnicos aos profissionais da área de produção de petróleo.

Com base nos resultados obtidos é possível concluir que a adição de 20% de salmoura ao óleo puro eleva em 42% a viscosidade da mistura. Os tensoativos naturais presentes no óleo promovem estabilidade cinética das emulsões.

Os resultados de *bottle test* mostraram que, o produto químico é um desemulsificante que promove coalescência e segregação da fase dispersa. As análises de tensão interfacial indicam que o aditivo tem atividades tensoativas, e que o desemulsificante tem capacidade de deslocar os tensoativos naturais presentes no óleo e promover a coalescência das gotas e segregação de fases. Na temperatura de 60°C, verificou-se redução das atividades interfaciais e redução da eficiência do produto químico no processo de desemulsificação, sugerindo que o desemulsificante tem um perfil etoxilado, e sua solubilidade em água é reduzida nesta temperatura.

A adição do desemulsificante na emulsão gera a formação de um escoamento segregado não homogêneo nos testes em linha.

Os testes de escoamento das emulsões mostraram que o aditivo tem um desempenho excelente, obtendo reduções de pressão na linha abaixo da pressão obtida para o próprio óleo puro.

Nas temperaturas de 40°C e 50°C, o aumento da concentração de aditivo no circuito de testes reduz a pressão na linha de escoamento. A 40°C houve uma redução máxima de pressão de 86% com 1500 ppm. A 50°C a redução máxima de pressão ocorreu a 2000 ppm.

Os testes no protótipo de escoamento mostraram redução no processo de desemulsificação com o aumento do cisalhamento da bomba e na temperatura de 60°C, mostrando que estes fatores reduzem a solubilidade do desemulsificante em água.

A adição de baixas concentrações de aditivo ao circuito de testes é suficiente para promover a coalescência e segregação de fases e reduzir a pressão na linha de escoamento.

Os testes realizados em reômetro mostraram desempenho significativo de redução de viscosidade, na faixa de 30% com 1000 ppm de aditivo (desemulsificante). Porém nos testes em reômetro não verificou-se a formação de segregação de fases, como ocorreu nos testes em linha. O aditivo químico não sofre perda de eficiência por degradação mecânica, ao ser submetido a intenso cisalhamento no *turrax*. Também não foi verificado perda de eficiência ocasionado pelo envelhecimento do aditivo químico.

5.1 Recomendações Para Trabalhos Futuros

As principais sugestões para trabalhos que podem ser importantes ou sequencias do atual são:

- Instalar uma sonda para medição da distribuição do tamanho de corda no circuito de teste a fim de avaliar as influências da velocidade na distribuição.
- Investigar os efeitos de redução de pressão diferencial em diferentes diâmetros.
- Investigar o transiente de homogeneização, simulando um processo de injeção em uma tubulação.
- Realizar teste de molhabilidade para água e desemulsificante, para medição do ângulo de contato.
- Realizar de visualização de microscopia óptica das emulsões, afim de estudar o comportamento das emulsões.

REFERÊNCIAS

- AÇIKGÖZ, M.; FRANCA, F.; LAHEY, R. T. An experimental study of three-phase flow regimes. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 18, n. 3, p. 327-336, 1992.
- AGENCY, I. E. Resources to Reserves 2013 - Oil, **Gas and Coal Technologies for the Energy Markets of the Future**. [s.l: s.n.].
- ALLENSON, S. J., YEN, A. T., LANG, F. "Application of emulsion viscosity reducers to lower produced fluid viscosity." **OTC Brasil. Offshore Technology Conference**, 2011.
- BAI, R.; JOSEPH, D. D. Steady flow and interfacial shapes of a highly viscous dispersed phase. **International Journal of Multiphase Flow**, v. 26, n. 9, p. 1469-1491, 2000.
- BANNWART, A. C., RODRIGUEZ, O.M.H., CARVALHO, C.H.M., WANG, I.S., VARA, R.M.O. Flow patterns in heavy crude oil–water core annular flow. **Proceedings of the Engineering Technology Conference of Energy—ETCE 2001**, CR-ROM, Feb. 5–7, Houston, Texas, 2000.
- BANNWART, A. C. Modeling aspects of oil/water core annular flows. **Petroleum production research in Brazil**, v. 32, p. 127–143, 2001.
- BHARDWAJ, A.; HARTLAND, S. Studies on build up of interfacial film at the crude oil/water interface. **Journal of dispersion science and technology**, v. 19, n. 4, p. 465-473, 1998.
- BRAGANCA, C. Estudos de uma Série de Desemulsificantes e Seus Efeitos Sobre a Reologia de um Tipo de Óleo Pesado. 2009. Dissertação de Mestrado.- Curso de Química, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória.
- CAVICCHIO, C A M. Estudo Experimental do Escoamento Vertical Multifásico de Óleos Viscosos. 2016. 109 f. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.
- CUNHA, R. E. P.. Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo. Dissertação de Mestrado. 2007. – Curso Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju.
- DALTIN, D. Tensoativos: química, propriedades e aplicações. São Paulo: Blucher, 2011.
- ESE, M. H., GALET, L., CLAUSSE, D., SJOBLUM, J. Properties of Langmuir surface and interfacial films built up by asphaltenes and resins: influence of chemical demulsifiers. **Journal of colloid and interface science**, v. 220, n. 2, p. 293-301, 1999.
- FOSTER, P., DOE, N. Rotary rheometer. U.S. Patent n. 6,588,254, 8 jul. 2003.
- FIGLIOLA, R. S., BEASLEY, D. E. Teoria e projeto para medições mecânicas. LTC–Livros Técnicos Científicos Editora SA, 4a ed., Rio de Janeiro, 2007.

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

IIDA, P. H. Estudo da formação de emulsões de petróleo na água do mar. Curitiba, 2007, 98 p. Monografia (Especialização em Petróleo e Gás Natural) – Programa Interdisciplinar em Engenharia do Petróleo e Gás Natural, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, 2007

ISAACS, E. E., CHOW, R. S. Practical Aspects of Emulsion Stability. In. SCHRAMM, L. L. Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry. **Washington: American Chemical Society**. p. 51-77, 1992.

JOSEPH, D.D.; RENARDY Y.Y. Fundamentals of Two-Fluid Dynamics, Part II: Lubricated Transport, Drops Miscible Liquids, New York: Springer Verlag, 1993.

JOSEPH, D. D., BAI, R., CHEN, K. P., RENARDY, Y. Y.. Core-annular flows. **Annual Review of Fluid Mechanics**, 29(1), 65-90, 1997.

KANG, W., JING, G., ZHANG, H., LI, M., WU, Z.. Influence of demulsifier on interfacial film between oil and water. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 272(1), 27-31, 2006.

KARCHER, V. Determinação da Energia Interfacial de Emulsões de Água em Óleo Pesado. 2008. 112 f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

KEY M, S.; GUTIERREZ S, X. Demulsifier effects on interfacial rheological properties of asphaltene films absorbed at oil/water interface. In: **SPE international symposium on oilfield chemistry**.. p. 433-439, 1999.

KHADIM, M A.; SARBAR, M A. Role of asphaltene and resin in oil field emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 23, n. 3, p. 213-221, 1999.

KIM, Y. H.; WASAN, D. T. Effect of demulsifier partitioning on the destabilization of water-in-oil emulsions. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 35, n. 4, p. 1141-1149, 1996.

KIM, Y.-H; WASAN, D. T.; BREEN, P. J. A study of dynamic interfacial mechanisms for demulsification of water-in-oil emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 95, n. 2-3, p. 235-247, 1995.

KOKAL, S., Al-Juraid, J. Quantification of various factors affecting emulsion stability: watercut, temperature, shear, asphaltene content, demulsifier dosage and mixing different crudes. In: **SPE Annual Technical Conference and Exhibition. Society of Petroleum Engineers**, 1999.

KOKAL, S. Crude Oil Emulsions: A State-Of-The-Art Review. Paper SPE 77497. **SPE Annual Technical Conference and Exhibition**, San Antonio, Texas, 2002.

KUMAR, K.; NIKOLOV, A. D.; WASAN, D. T. Mechanisms of stabilization of water-in-crude oil emulsions. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 40, n. 14, p. 3009-3014, 2001.

LEÓN, O.; CONTRERAS, E.; ROGEL, E. Amphiphile adsorption on asphaltene particles: adsorption isotherms and asphaltene stabilization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 189, n. 1, p. 123-130, 2001.

MACHADO, J. C. Fundamentos e Classificação de Fluidos Viscosos. Reologia e Escoamento de Fluidos—Ênfase na indústria do petróleo. Editora Interciência. Rio de Janeiro, p. 1-40, 2002.

MACOSKO, C. W.; LARSON, R. G. Rheology: principles, measurements, and applications. 1994.

MALKIN, A. I., MALKIN, A. Y., ISAYEV, A. I. Rheology: concepts, methods, and applications. ChemTec Publishing, 2006.

MARTINEZ, P. R., DE LOURDES MOSQUEIRA, M., ZAPATAR. B., MAR-JUAREZ, E., BERNAL-HUICOCHEA, C., DE LA C CLAVEL-LOPEZ, J., ABURTO, J. Transportation of heavy and extra-heavy crude oil by pipeline: A review. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 75, n. 3, p. 274-282, 2011.

MILLER, R.; LIGGIERI, L., Eds. Interfacial Rheology. Progress in Colloid and Interface Science. Leiden: Koninklijke Brill NV, p.699, **Progress in Colloid and Interface Science**. 2009.

MIYAUCHI, C. T. E.; ZAMUDIO, R. L. S.; BARBA, L. V. Aromatic polyisobutylene succinimides as viscosity reducers with asphaltene dispersion capability for heavy and extra-heavy crude oils. **Energy & Fuels**, v. 27, n. 4, p. 1994-2001, 2013.

MITTAL, K. L.; SHAH, D. O. (Ed.). Adsorption and aggregation of surfactants in solution. CRC Press, 2002.

NGUYEN, D; SADEGHI, N; HOUSTON, C. Chemical interactions and demulsifier characteristics for enhanced oil recovery applications. **Energy & Fuels**, v. 26, n. 5, p. 2742-2750, 2012.

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

OLIEMANS, R. V. A. The Lubricating-Film Model for Core-Annular Flow. [s.l.] Delft University, 1986.

OLIVEIRA, C. B. Z. Reologia de Petróleo e Suas Emulsões do Tipo A/O. 2010. 130 p. Dissertação de Mestrado - Curso Engenharia de Processos – Universidade Tiradentes , Aracaju.

OLIVEIRA, C. B. Z. Reologia Interfacial Cisalhante de Sistemas Água/Petróleo e Sua Relação com a Estabilidade de Emulsões. 2014. 126 f. Tese de Doutorado - Curso de Engenharia de Processos, Engenharia de Processos, Universidade de Tiradentes, Aracaju.

OLIVEIRA, A. G. de. Caracterização da Distribuição da Distribuição do Tamanho de Gotas em Emulsões Água e Óleo Utilizando Diferentes Técnicas de Medição. 2010B. 124p. Dissertação de Mestrado - Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá.

OPERAÇÕES UNITÁRIAS I, 2012,
Disponível em: www.unicamp.br/fea/ortega/aulas/aula04_reologia.ppt

OTSUBO, Y.; PRUD'HOMME, R. K. Rheology of oil-in-water emulsions. **Rheologica acta**, v. 33, n. 1, p. 29-37, 1994.

PACHECO, V. F. Desestabilização de Emulsões de Petróleo: Avaliação da Influência do Meio Solvente para os Aditivos. 2009. 157 f. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

PAL, R. Effect of droplet size on the rheology of emulsions. **AIChE Journal**, v. 42, n. 11, p. 3181-3190, 1996.

PEÑA, A A.; HIRASAKI, G J.; MILLER, C A. Chemically induced destabilization of water-in-crude oil emulsions. **Industrial & engineering chemistry research**, v. 44, n. 5, p. 1139-1149, 2005.

PANCHEV, N., KHRISTOV, K., CZARNECKI, J., EXEROWA, D., BHATTACHARJEE, S., MASLIYAH, J. A new method for water-in-oil emulsion film studies. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 315, n. 1, p. 74-78, 2008.

PETROLEUM, British. BP Statistical Review of World Energy June 2015, 2015. London, UK: **British Petroleum Google Scholar**, 2015.

PLASENCIA, J; PETTERSEN, B; NYDAL, O J. Pipe flow of water-in-crude oil emulsions: Effective viscosity, inversion point and droplet size distribution. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 101, p. 35-43, 2013.

PRADA, J. W. V. Estudo Experimental do Escoamento Anular Óleo - Água ("Core Flow") na Elevação de Óleos Ultraviscosos. [s.l.] Universidade Estadual de Campinas, 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 Emulsão Água-em-Óleo de Petróleo: Elucidação do Mecanismo de Desemulsificação. 2009. Tese de Doutorado. (Curso em Ciência e Tecnologia de Polímeros)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano-IMA.

RODRIGUEZ, O. M. H. Forma da Interface e Gradiente de Pressão no Padrão Líquido-Líquido Anular Vertical Ascendente. [s.l.] Universidade de Campinas, 2002.

SALAGER, J.L. "Emulsion Properties and Related Know-how to Attain Them". In: MARTI-MESTRES, G.; NIELLOUD, F. Pharmaceutical emulsions and suspensions, cap. 2 e 3, New York, Marcel Dekker Inc., 2000.

SANDOVAL, R. L.S; CAÑAS, M. W. A; MARTÍNEZ R. R. Rheological behavior of water-in-oil emulsions of heavy and extra-heavy live oils: Experimental evaluation. *CT&F-Ciencia, Tecnología y Futuro*, v. 5, n. 4, p. 5-22, 2014.

SANIERE, A.; HÉNAUT, I.; ARGILLIER, J. F. Pipeline transportation of heavy oils, a strategic, economic and technological challenge. *Oil & Gas Science and Technology*, v. 59, n. 5, p. 455-466, 2004.

SCHMITT, M. Influência da Viscosidade da Fase Contínua e da Energia de Agitação nas Características de Emulsões do Tipo Água em Óleo. 2016. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SCHRAMM, L.L. Emulsions fundamentals and applications in the petroleum industry *Advances in Applications in Petroleum Industry*. In: *Advances in Chemistry Series*, vol 231. American Chemical Society, 1992.

SCHRAMM, L.L. *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. Cambridge University Press, 2000.

SCHRAMM, L.L. Colloid stability. *Emulsions, Foams, and Suspensions: Fundamentals and Applications*, p. 117-154, 2005.

SMITH, H. V., ARNOLD, R. E. Crude oil emulsion In: BRADLEY, H. B. *Petroleum engineering handbook*. Richardson: **Society of Petroleum Engineers**, 1987. p. 19-1-19-37, 1987.

SJOBLOM, J., SODERLUND, H., LINDBLAD, S., JOHANSEN, E. J., SKJARVO, I. M. Water-in-crude oil emulsions from the Norwegian continental shelf. ***Colloid & Polymer Science***, 268(4), 389-398, 1990.

SJOBLÖM, 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***, v. 100-102 p. 399-473, 2003.

SOUZA, W. J. Estudo da Estabilidade de Emulsões Água-Óleo: Efeito do Teor da Fase Dispersa na Velocidade de Sedimentação na Emulsão: 2014, 103 f. Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia de Processos, Universidade de Tiradentes, Aracaju.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; KILPATRICK, P. K. Aggregation and solubility behavior of asphaltenes and their subfractions. ***Journal of colloid and interface science***, v. 267, n. 1, p. 178-193, 2003

SPINELLI, L Efeitos Sinérgicos de Flocculantes e Desemulsificantes sobre Inibidores de Incrustação Empregados na Indústria de petróleo. 2005. Tese de Doutorado. (Curso em Ciência e Tecnologia de Polímeros)-Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ, Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano-IMA.

THOMAS, E. J. *Fundamentos de Engenharia do Petróleo* Editora Interciência. Rio de Janeiro, 2001.

TREVISAN, F. E. Padroes de Fluxo e Perda de Carga , em Escoamento Trifasico Horizontal de Oleo Pesado , Agua e Ar Padroes de Fluxo e Perda de Carga , em Escoamento Trifasico Horizontal de Oleo Pesado , Agua e Ar. 2003 Dissertação de Mestrado - Curso de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

VARADARAJ, R.; BRONS, C. Molecular origins of crude oil interfacial activity part 3: Characterization of the complex fluid rag layer formed at crude oil– water interfaces. **Energy & fuels**, v. 21, n. 3, p. 1617-1621, 2007.

WU, J., XU, Y., DABROS, T., HAMZA, H.. Effect of demulsifier properties on destabilization of water-in-oil emulsion. **Energy & fuels**, v. 17, n. 6, p. 1554-1559, 2003.

APENDICE A – CALIBRAÇÃO DA INSTRUMENTAÇÃO

A instrumentação utilizada no aparato experimental teve os sinais transmitidos em corrente de 4 a 20 mA. A placa de aquisição utilizada foi NI USB-6009, com 8 canais de entrada analógica. O sistema completo e pronto para operação com os circuitos, instrumentação e fonte pode ser observado nas Figura 20.

A.1 Sensores de Pressão Diferencial

Os transdutores de pressão manométrica utilizados são da marca Rosemount, tem capacidade de medição de até 150 bar, e 0,1% de incerteza da medida. O medidor P1 foi calibrado para medições de até 50000 Pa. Os pontos e ajustes podem ser observados na Figura 76.

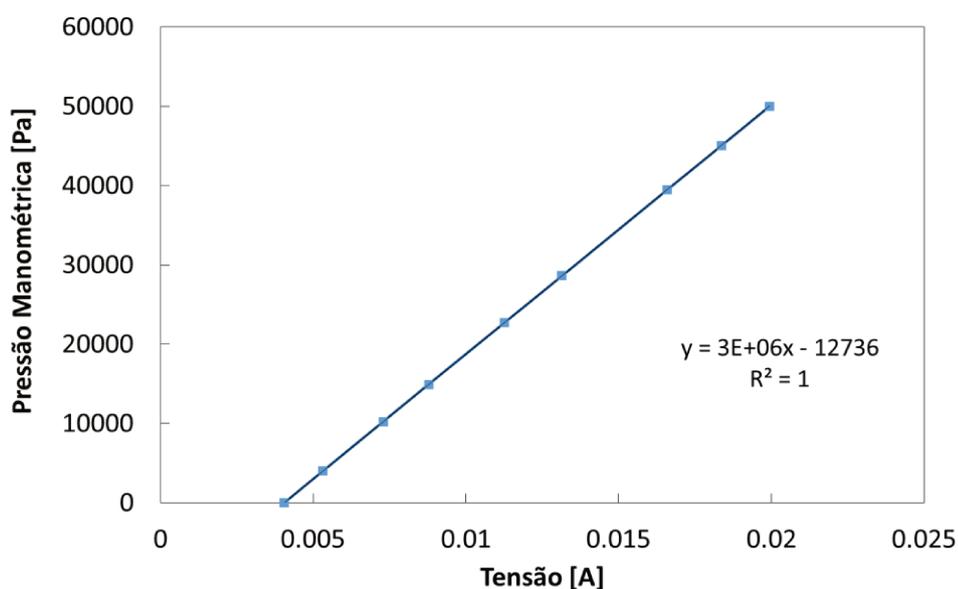


Figura 76: Curva de Calibração do medidor de pressão diferencial P1.

O medidor P2 foi calibrado para medições de até 100000 Pa. Os pontos e ajustes podem ser observados na Figura 77.

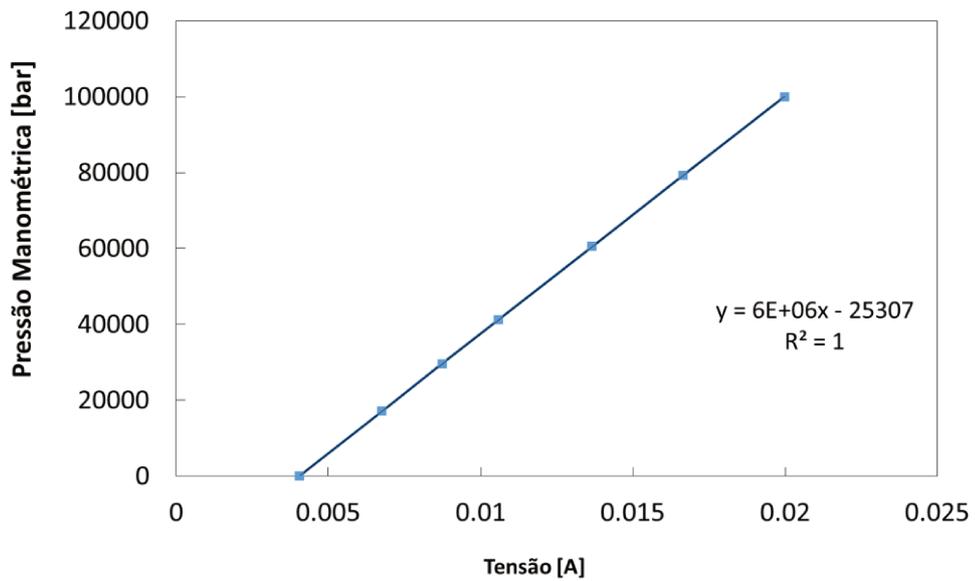


Figura 77: Curva de calibração do medidor de pressão diferencial P2.

A.2 Medidor de Vazão Coriolis

A vazão mássica de óleo foi obtida pelo medidor do tipo Coriolis da Emerson com capacidade de medição máxima de 900 kg/min e 0,15% de incerteza. Os pontos e ajustes para o medidor mássico podem ser observados na Figura 78.

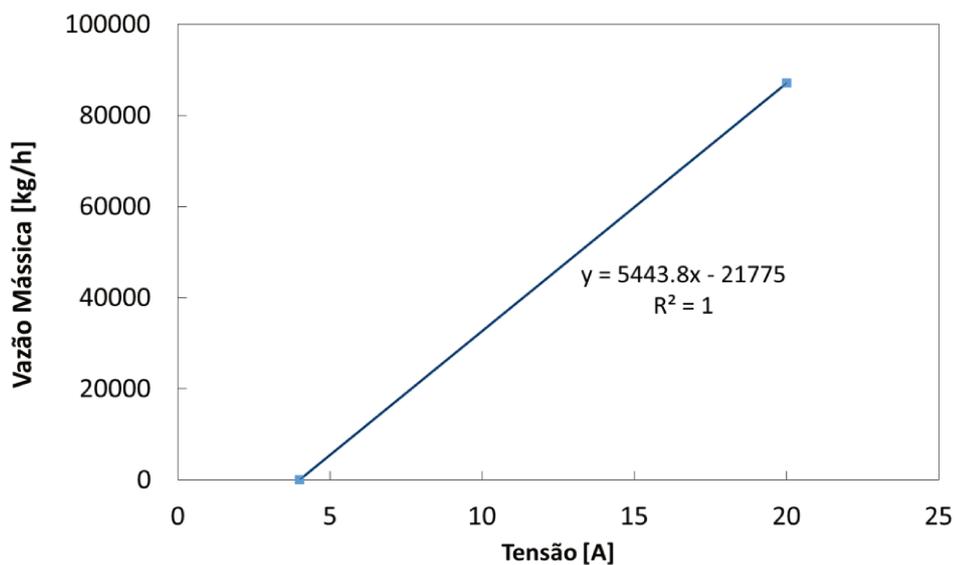


Figura 78: Curva de calibração do medidor mássico coriolis.

APENDICE B – ANÁLISE DAS INCERTEZAS EXPERIMENTAIS

As análises da incerteza nas medições de propriedades físico-químicas, em experimentos, auxilia na determinação do valor que melhor representa uma grandeza, embasado nos valores medidos. Com base em probabilidades, quanto deste valor pode se afastar do valor verdadeiro, o qual caracteriza a incerteza desta medida.

B.1 Incertezas de Medições

Segundo Figliola *et al.* (2007) a equação B1, uma forma de representar uma determinada medição com sua respectiva incerteza. A incerteza δx_i , define uma faixa de valores em torno da média de medições \bar{x}_i , dentro da qual o valor verdadeiro da grandeza se encontra com nível de confiança estabelecido.

$$x_i = x_i(\text{medido}) \pm \delta x_i \quad (\text{B.1})$$

O valor de x_i (medido) representa a medida feita, enquanto que δx_i representa $2s$, onde s é o desvio padrão da população de possíveis medidas. O valor de $2s$ significa que 95% das amostras estarão englobadas nesse intervalo, ao redor da média.

B.2 Propagação das Incertezas

Um sistema de medição consiste tipicamente de um conjunto de instrumentos e sensores. A incerteza dos resultados é obtido pela combinação de cada uma das incertezas de cada componente do sistema usado.

Figliola *et al.* (2007), apresenta método da soma dos quadrados (RSS) como uma das formas de estimar a incerteza de medição, devido a um número k de erros. Erros individuais, que se combinam a outros erros, aumentando a incerteza de medição.

A propagação de incertezas é exemplificada pela Figura 79 entre uma variável dependente y e uma variável medida x .

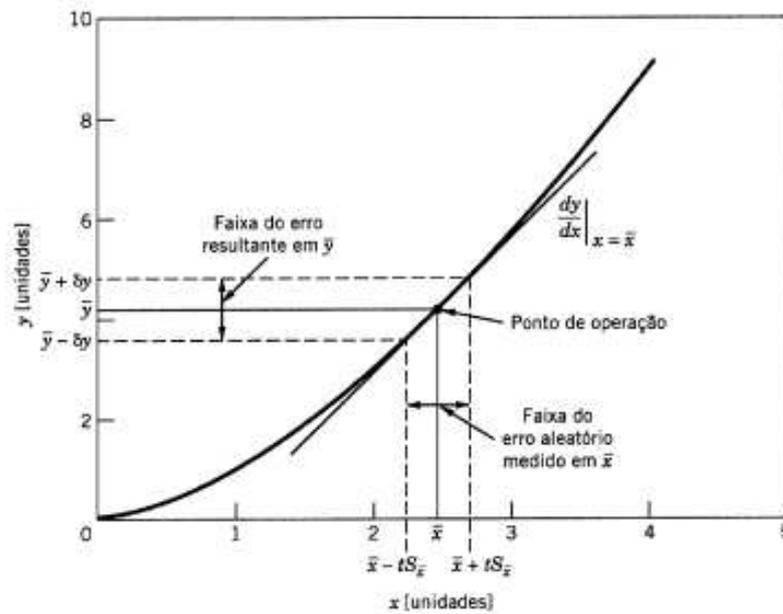


Figura 79: Ilustração da estimativa da propagação de incerteza de uma variável dependente y a partir de uma variável medida x (Figliola *et al.* 2007).

A Figura 79 exemplifica que erros em uma variável medida x são propagadas para uma variável resultante y de maneira previsível. Calculando a incerteza da variável medida, e sua variação no intervalo $\pm \delta \bar{x}$, é possível prever a incerteza da variável dependente y , conforme a Equação B2:

$$\bar{y} \pm \delta y = f(\bar{x} \pm t\delta_{\bar{x}}) \quad (\text{B.2})$$

Aproximando a função f com uma função linear através da série de Taylor, como mostra a Equação B3, determina-se a incerteza de saída.

$$\bar{y} \pm \delta y = f(\bar{x}) \pm \left[\left(\frac{dy}{dx} \right) t\delta_{\bar{x}} + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2y}{dx^2} \right) (t\delta_{\bar{x}})^2 + \dots \right] \quad (\text{B.3})$$

Para pequenos valores de $t\delta_{\bar{x}}$, utiliza-se uma aproximação linear para δy , Equação B4:

$$\delta y \approx \pm \left(\frac{dy}{dx} \right) t\delta_{\bar{x}} \quad (\text{B.4})$$

O termo da derivada define a inclinação de uma linha que passa através de um ponto específico de x . Para pequenos afastamentos do valor de x este ângulo prediz uma relação aproximada entre $t\delta_{\bar{x}}$ e δy . A derivada é uma medida da sensibilidade de y a variações de x , pois utiliza-se um valor representativo. A incerteza em x , será relacionada a incerteza no y pela Equação B5:

$$U_y = \pm \left(\frac{dy}{dx} \right) U_x \quad (\text{B.5})$$

Considere R função de n variáveis independentes

$$R = f_1(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3 \dots \dots \dots \bar{x}_l) \quad (\text{B.6})$$

Cada variável conterà uma incerteza que afetará o resultado, a melhor estimativa do valor de R seria:

$$R = \bar{R} \pm U_R(\bar{x}_1, \bar{x}_2, \bar{x}_3 \dots \dots \dots \bar{x}_l) \quad (\text{B.7})$$

A incerteza U_R em R é obtida pela Equação B8. O valor de U_R reflete a combinação individual de cada variável na incerteza de R.

$$U_R = f_1(U_{x_1}, U_{x_2}, U_{x_3} \dots \dots \dots U_{x_l}) \quad (\text{B.8})$$

O valor de U_R pode ser estimado pela relação de segunda potência, a raiz quadrada da soma dos quadrados (RSS). Kline e McClintock (1953) mostraram que a incerteza de um resultado calculado pode ser estimada com boa precisão usando-se uma combinação dos efeitos individuais de cada variável sobre o resultado. O efeito de uma incerteza de apenas uma variável medida no resultado calculado é então:

$$UR = \frac{dR}{dx_i} dUx_i \quad (\text{B.9})$$

Sendo dR/dx_i o coeficiente de sensibilidade do resultado R em respeito a medição de x_i .

Ao utilizar-se de diversas variáveis independentes para calcular R, as incertezas de cada variável são combinadas seguindo a forma:

$$UR = \left[\sum_{i=1}^n \left(\frac{dR}{dx_i} dUx_i \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{B.10})$$

A Equação (D.10) somente é aplicável quando, cada medição for independente.

B.3 Análise das Incertezas e da Propagação das Incertezas

A equação de propagação das incertezas das principais medidas realizadas no trabalho experimental é mostrada aqui.

- **Incerteza da Densidade da Emulsão**

A densidade da emulsão (ρ_e) é obtida levando em conta a densidade da salmoura (ρ_A) e do óleo (ρ_o) e a fração volumétrica do óleo.

$$\rho_e = (\rho_o x_o) + \rho_A(1 - x_o) \quad (\text{B.11})$$

$$u\rho_e = \sqrt{(\partial_{\rho_o}\rho_e u\rho_o)^2 + (\partial_{\rho_A}\rho_e u\rho_A)^2 + (\partial_{x_o}\rho_e ux_o)^2} \quad (\text{B.12})$$

$$u\rho_e = \sqrt{u\rho_A^2(1 - x_o)^2 + u\rho_o^2 x_o^2 + ux_o^2(\rho_o - \rho_A)^2} \quad (\text{B.13})$$

Os valores das incertezas dos equipamentos utilizados para o cálculo da incerteza da densidade da emulsão 20% A/O, estão apresentados na Tabela 18.

Tabela 18: Incerteza das variáveis utilizadas na determinação da densidade da emulsão 20% A/O.

Incerteza da Variável	Valor
$u\rho_o$ (g/cm ³)	0,0001
$u\rho_A$ (g/cm ³)	0,0001
ux_o (g)	0,0001

A incerteza associada a determinação da densidade da emulsão é 1,03 %.

- **Incerteza na Velocidade de Escoamento**

A velocidade de escoamento da emulsão (v) é obtida levando em conta a vazão (Q) da emulsão, densidade da emulsão (ρ_e) e o diâmetro da tubulação (d).

$$v = \frac{4Q}{d^2\pi\rho_e} \quad (\text{B.14})$$

$$uv = \sqrt{(\partial_Q v u Q)^2 + (\partial_{\rho_e} v u \rho_e)^2 + (\partial_d v u d)^2} \quad (\text{B.15})$$

$$u\rho_e = \sqrt{\frac{16u\rho_e^2 Q^2}{d^4\pi^2\rho_e^4} + \frac{16uQ^2}{d^4\pi^2\rho_e^2} + \frac{64ud^2 Q^2}{d^6\pi^2\rho_e^2}} \quad (\text{B.16})$$

Os valores das incertezas dos equipamentos utilizados para o cálculo da incerteza da velocidade de escoamento das emulsões, estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Incerteza das variáveis utilizadas na determinação da velocidade de escoamento.

Incerteza da Variável	Valor
uQ (%)	0,075
uρ_e (g/cm³)	1,03
ud (mm)	0,01

Foram calculadas as incertezas para velocidades de escoamento variando de 0,5 kg/s a 4,5 kg/s. A incerteza máxima encontrada foi de 0,381%.

- **Incerteza da Viscosidade da Emulsão**

A viscosidade da emulsão (μ_{eq}) na linha de escoamento é obtida levando em conta o diferencial de pressão (Δp) na linha, a velocidade de escoamento (v), o comprimento do tubo (l) e o diâmetro da tubulação (d).

$$\mu_{eq} = \frac{d^2 \Delta p}{32lv} \quad (\text{B.17})$$

$$u\mu_{eq} = \sqrt{(\partial_{\Delta p} \mu_{eq} u\Delta p)^2 + (\partial_d \mu_{eq} ud)^2 + (\partial_v \mu_{eq} uv)^2 + (\partial_l \mu_{eq} ul)^2} \quad (\text{B.18})$$

$$u\mu_{eq} = \sqrt{\frac{d^4 u \Delta p^2}{1024 l^2 v^2} + \frac{d^4 uv^2 \Delta p^2}{1024 l^2 v^4} + \frac{d^2 ud^2 \Delta p^2}{256 l^2 v^2} + \frac{d^4 ul^2 \Delta p^2}{1024 l^4 v^2}} \quad (\text{B.19})$$

Os valores das incertezas dos equipamentos utilizados para o cálculo da incerteza das viscosidades das emulsões, estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 20: Incerteza das variáveis utilizadas na determinação das viscosidades.

Incerteza da Variável	Valor
uΔp (%)	0,075
ul (mm)	0,01
ud (mm)	0,01
uv (%)	0,381

Foram calculadas as incertezas das viscosidades em cada ponto de velocidade de escoamento medido nos testes em linha. As Tabelas 21, 22 e 23, apresentam as máximas incertezas associadas a determinação das viscosidades das emulsões contendo diferentes concentrações de aditivo, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C, respectivamente.

Tabela 21: Incerteza no cálculo da viscosidade das emulsões para diferentes concentrações de aditivo a 40°C.

Concentração (ppm)	Incerteza μ_{eq} (%)
Emulsão 20% A/O	13,48
200	9,83
500	5,29
750	4,70
1000:	3,10
1500	2,54
2000	1,57

Tabela 22: Incerteza no cálculo da viscosidade das emulsões para diferentes concentrações de aditivo a 50°C.

Concentração (ppm)	Incerteza μ_{eq} (%)
Emulsão 20% A/O	5,93
200	6,07
500	2,22
750	2,37
1000	1,93
1500	1,48
2000	1,08

Tabela 23: Incerteza no cálculo da viscosidade das emulsões para diferentes concentrações de aditivo a 60°C.

Concentração (ppm)	Incerteza μ_{eq} (%)
Emulsão 20% A/O	2,99
200	3,22
500	3,32
750	3,10
1000	2,30
1500	1,44
2000	1,76

- **Incerteza da Fração Volumétrica**

A fração volumétrica (ϵ) da fase óleo na linha de escoamento é obtida levando em conta, a viscosidade equivalente da emulsão (μ_{eq}) contendo aditivo, a viscosidade do óleo (μ_1) e a viscosidade da água (μ_2).

$$\epsilon = \sqrt{\frac{(\mu_{eq}\mu_2\mu_1 - \mu_2)}{(\mu_1 - \mu_2)}} \quad (\text{B.20})$$

$$u\epsilon = \sqrt{((\partial_{\mu_{eq}}\epsilon u\mu_{eq})^2 + (\partial_{\mu_2}\epsilon u\mu_2)^2 + (\partial_{\mu_1}\epsilon u\mu_1)^2)} \quad (\text{B.21})$$

$$u_{\epsilon} = \sqrt{\frac{u_{\mu_{eq}}^2 \mu_1^2 \mu_2^2}{4(\mu_1 - \mu_2)(-\mu_2 + \mu_1 \mu_2 \mu_{eq})} + \frac{u_{\mu_1}^2 (\mu_1 - \mu_2) \left(\frac{\mu_2 \mu_{eq}}{\mu_1 - \mu_2} - \frac{-\mu_2 + \mu_1 \mu_2 \mu_{eq}}{(\mu_1 - \mu_2)^2} \right)^2}{4(-\mu_2 + \mu_1 \mu_2 \mu_{eq})} + \frac{u_{\mu_2}^2 (\mu_1 - \mu_2) \left(\frac{-1 + \mu_1 \mu_{eq}}{\mu_1 - \mu_2} + \frac{-\mu_2 + \mu_1 \mu_2 \mu_{eq}}{(\mu_1 - \mu_2)^2} \right)^2}{4(-\mu_2 + \mu_1 \mu_2 \mu_{eq})}} \quad (\text{B.22})$$

Os valores das incertezas dos equipamentos utilizados para o cálculo da incerteza da fração volumétrica, estão apresentados na Tabela 24.

Tabela 24: Incerteza das variáveis utilizadas na determinação das frações volumétricas.

Incerteza da Variável	Valor
u_{μ_2} (%)	0,1
u_{μ_1} (%)	0,1

As Tabelas 25, 26 e 27, apresentam as incertezas associadas a determinação da fração volumétrica contendo diferentes concentrações de aditivo, na linha de escoamento, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C, respectivamente.

Tabela 25: Incerteza no cálculo da fração volumétrica para diferentes concentrações de aditivo a 40°C.

Concentração (ppm)	Incerteza ϵ (%)
200	3,15
500	2,45
750	2,23
1000	1,92
1500	1,67
2000	1,61

Tabela 26: Incerteza no cálculo da fração volumétrica para diferentes concentrações de aditivo a 50°C.

Concentração (ppm)	Incerteza ϵ (%)
200	2,64
500	1,77
750	1,67
1000	1,56
1500	1,52
2000	1,35

Tabela 27: Incerteza no cálculo da fração volumétrica para diferentes concentrações de aditivo a 60°C.

Concentração (ppm)	Incerteza ϵ (%)
200	1,37
500	1,66
750	1,65
1000	1,55
1500	1,24
2000	1,28

- **Incerteza do Raio do Óleo**

O raio do óleo (R_1), no escoamento *core anular flow*, é obtida levando em conta, o raio da tubulação (R_2) e a fração volumétrica (ϵ).

$$R_1 = \sqrt{\epsilon R_2^2} \quad (\text{B.23})$$

$$uR_1 = \sqrt{(\partial_{\epsilon} R_1 u\epsilon)^2 + (\partial_{R_2} R_1 uR_2)^2} \quad (\text{B.24})$$

$$uR_1 = \sqrt{\frac{R_2^2 u\epsilon^2}{4\epsilon} + uR_2^2 \epsilon} \quad (\text{B.25})$$

As Tabelas 28, 29 e 30, apresentam as incertezas associadas a determinação do raio do óleo contendo diferentes concentrações de aditivo, na linha de escoamento, nas temperaturas de 40, 50 e 60°C, respectivamente.

Tabela 28: Incerteza no cálculo do raio do óleo para diferentes concentrações de aditivo a 40°C.

Concentração (ppm)	Incerteza R_1 (%)
200	0,06
500	0,05
750	0,04
1000	0,04
1500	0,03
2000	0,03

Tabela 29: Incerteza no cálculo do raio do óleo para diferentes concentrações de aditivo a 50°C.

Concentração (ppm)	Incerteza R1 (%)
200	0,05
500	0,04
750	0,03
1000	0,03
1500	0,03
2000	0,02

Tabela 30: Incerteza no cálculo do raio do óleo para diferentes concentrações de aditivo a 60°C.

Concentração (ppm)	Incerteza R1 (%)
200	0,04
500	0,03
750	0,03
1000	0,03
1500	0,02
2000	0,02

- **Incerteza da Taxa de Cisalhamento**

A taxa de cisalhamento ($\dot{\gamma}$) da emulsão, na linha de escoamento é obtida levando em conta a velocidade de escoamento (v) e o diâmetro da tubulação (d).

$$\dot{\gamma} = \frac{(8v)}{(d)} \quad (\text{B.26})$$

$$u\dot{\gamma} = \sqrt{(\partial_v \dot{\gamma} uv)^2 + (\partial_d \dot{\gamma} ud)^2} \quad (\text{B.27})$$

$$u\dot{\gamma} = \sqrt{\frac{64uv^2}{d^2} + \frac{64ud^2v^2}{d^4}} \quad (\text{B.28})$$

A incerteza associada a determinação da taxa de cisalhamento da emulsão é 20%.

- **Incerteza da Tensão de Cisalhamento**

A tensão de cisalhamento (τ) da emulsão, na linha de escoamento é obtida levando em conta o diferencial de pressão (Δp) em um comprimento de tubo (l) e o diâmetro da tubulação (d).

$$\tau = \frac{(\Delta p d^2)}{(4l)} \quad (\text{B.29})$$

$$u\tau = \sqrt{(\tau u \Delta p)^2 + (\partial_d \tau u d)^2 + (\partial_l \tau u l)^2} \quad (\text{B.30})$$

$$u\tau = \sqrt{\frac{d^4 u \Delta p^2}{16l^2} + \frac{d^2 u d^2 \Delta p^2}{4l^2} + \frac{d^4 u l^2 \Delta p^2}{16l^4}} \quad (\text{B.31})$$

A incerteza associada a determinação da tensão de cisalhamento da emulsão 20% A/O é 14%. Para emulsão 20% A/O contendo 1000 ppm de aditivo a incerteza na determinação da tensão de cisalhamento foi de 3%.