



ESTUDO DA SEPARAÇÃO DAS FASES EM SISTEMA ÁGUA- PETRÓLEO.

Kátilla Monique Costa Santos¹; Arley Alles Cruz², Walisson de Jesus Souza³, Alexandre Ferreira Santos⁴ e Cesar Costapinto Santana⁵.

¹ Universidade Tiradentes, Acadêmica de Engenharia de Petróleo – katilla_13@hotmail.com

² Universidade Tiradentes, Acadêmico de Engenharia de Petróleo – arley_alles@hotmail.com

³ Universidade Tiradentes, Mestre em Engenharia de Processos – walissonjsouza@hotmail.com

⁴ Universidade Federal do Paraná, Departamento de Engenharia Química - alexfsantos@itp.org.br

⁵ Universidade Tiradentes, Professor e Pesquisador do PEP/NUESC/UNIT- cesarcasantana@gmail.com

RESUMO

Na indústria petrolífera é comum a formação de emulsões estáveis do tipo água-em-óleo A/O, que são misturados nos reservatórios durante a sua cadeia produtiva. A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de emulsificantes naturais (resinas, asfaltenos) nas interfaces, o principal fator de estabilização das emulsões, reduzindo assim a probabilidade de coalescência entre as gotas. As técnicas utilizadas para a separação destas emulsões estão baseadas na separação gravitacional com métodos térmicos e químicos. A separação das fases é comumente entendida através da velocidade de sedimentação das gotas em um campo gravitacional, em função da diferença de densidade e a viscosidade dos líquidos envolvidos, a qual é tradicionalmente descrita com base na lei de Stokes, ou ainda, através da equação de Hadamard e Rybczynsk. Foram estudadas emulsões modelo do tipo água-óleo contida num vaso separador vertical. O procedimento experimental envolve a aferição da velocidade de sedimentação das gotas, concentração de fase dispersa e a determinação do tamanho médio gotas, ao longo do tempo. Para determinação do teor de água, utilizou-se a técnica de titulação potenciométrica com reagente de Karl Fischer e para determinação do tamanho médio das gotas foi utilizado o microscópio óptico invertido. A velocidade de sedimentação da interface foi obtida através da determinação da altura da interface versus tempo. A metodologia empregada permitiu uma correlação adequada entre a velocidade de sedimentação da interface e o teor de água presente na emulsão. Esses resultados são úteis para o dimensionamento e escalonamento de vasos separadores de emulsões.

Palavras-Chave: Emulsão, Estabilidade e Teor de Água.

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande interesse em recursos energéticos alternativos devido à crescente demanda mundial de

energia e os altos preços de óleos convencionais. Petróleos pesados e extrapesados podem ser definidos como reservas estratégicas, porém, sua exploração traz novos desafios à indústria



petrolífera. Principalmente em relação às condições operacionais nas etapas de produção e transporte do petróleo, pois apresentam elevadas viscosidades [ALVAREZ *et al.*, 2009]. Normalmente, a separação dessas fases é realizada na etapa do processamento primário do petróleo, onde são empregados vasos separadores gravitacionais trifásicos para remover grande parte da água e do gás [RAMALHO, 2000]. Na indústria petrolífera é comum a formação de emulsões estáveis do tipo água-em-óleo (A/O), devido à presença do óleo e da água, que são misturados nos reservatórios durante a sua cadeia produtiva. A fim de atender as especificações internacionais, o óleo deve ser separado da água. Neste contexto, várias técnicas podem ser empregadas para essa separação, os quais são: o congelamento, hidrociclones, microondas, ultrassom, repulsão eletrostática, tratamento químico (adição de desemulsificantes), barreira mecânica (placas, defletores e entre outros), o tratamento térmico e a separação gravitacional ou centrífuga [FRISING, 2006; SILSET *et al.*, 2010].

Nesse sentido, o objetivo geral é avaliar os fenômenos ocorridos durante a separação das fases em um vaso separador gravitacional na posição vertical. Espera-se relacionar a estabilidade das emulsões com o efeito do teor da fase dispersa (água) e controle de temperatura. Por outro lado, os objetivos específicos são contemplados e quantificados através da determinação das variáveis do processo (tamanho médio das gotas, teor de água e variação da posição da interface água-óleo) durante o processo de sedimentação em função do tempo.

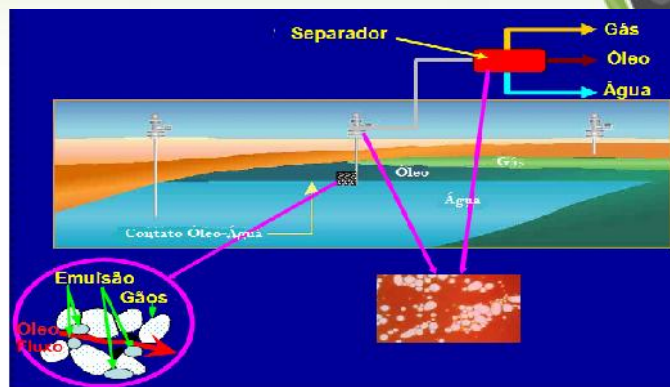


Figura 1: Visão geral da Indústria Petrolífera (adaptado de Kokal, 2002)

2. METODOLOGIA

2.1 Caracterização do Sistema Modelo Água-Óleo.

Para o presente estudo foram preparadas emulsões do tipo água em óleo a partir da mistura do óleo mineral transparente EMCA70® da Ipiranga (19,3 cP @ 25°C) com 1% de petróleo para a fase contínua. A fase aquosa das emulsões foi constituída de água destilada que compõe a fase dispersa. Para gerar as emulsões foi utilizado um homogeneizador Ultra-Turrax para cisalhamento e dispersão da fase aquosa.

As emulsões modelo foram homogeneizadas por 5 minutos a uma rotação de 17500 rpm. A massa total das emulsões foi de 1350 gramas correspondentes a um volume total de 1,6 litros. Essas amostras foram rapidamente transferidas em um vaso separador cilíndrico (dimensões de 110 x 30 x 380 mm), acoplado a um banho termostático para o controle da temperatura. As aferições da altura da interface óleo/emulsão foram acompanhadas durante 2 horas. Essas foram analisadas a cada 5 minutos e a partir de 30 minutos observou-se a cada 10 minutos.

As emulsões sintetizadas possuíam teores de água entre 10%-50%. Para determinação do teor de água da emulsão



com a ausência de água livre, foi utilizado o método baseado na titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer. Já as medidas da DTG das emulsões modelo, foram realizadas em um microscópio óptico acoplado a um micro-computador dotado com o software Axio Vision, versão 4.7.2 apropriado para aquisição, tratamento das imagens e principalmente a medição das gotas, onde a medida foi obtida através do software do equipamento. O monitoramento da distribuição do tamanho médio da gota e o teor de água foram feitos através das coletas de amostras da emulsão no vaso separador na posição de 4 cm (referente a escala contida no vaso separador) em respectivas temperaturas 25°, 40° e 60°.

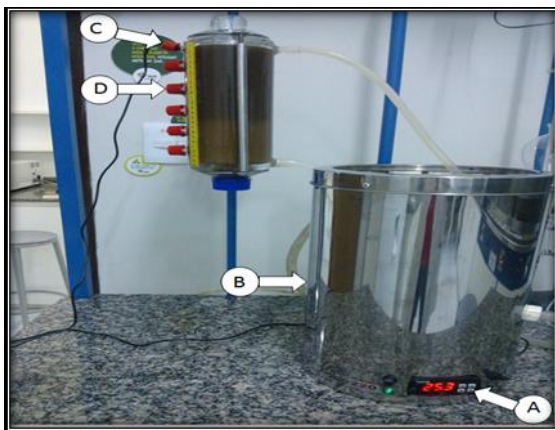


Figura 2: Aparato experimental empregada para o acompanhamento da interface óleo/emulsão e realização de coletas de amostras (análise de DTG e teor de água) da emulsão. A) indicador de temperatura, B) banho termostático, C) termopar acoplado no vaso separador para controlar a temperatura e D) pontos de coletas de amostras da emulsão.

2.2 Testes de Desestabilização de Emulsões no Sistema Água-Óleo.

Os testes de desestabilização foram realizados para aperfeiçoar as condições operacionais do sistema a exemplo da

determinação da rotação e do tempo de agitação (Ultra-turrax), faixa de temperatura, ponto de coleta de amostras (acompanhamento do teor de água e DTG) e o range do teor de água. Durante a separação das fases acompanhou-se a interface do óleo sedimentado ao longo do tempo, ou seja, altura versus o tempo para determinar a velocidade de sedimentação da gota. Enquanto que a aplicação do tratamento térmico (aquecimento) foi avaliada correlacionadamente com a separação da emulsão e com o tempo decorrido no sistema. Por conseguinte, a metodologia já caracterizada gerou alguns resultados significativos no processo e são apresentados na seção seguinte.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após introduzir a emulsão água-óleo no vaso separador observou-se o acompanhamento da posição da interface água-óleo ao longo do tempo e foram determinadas as velocidades de sedimentação experimental. A separação das emulsões modelo foi analisada para diferentes teores de água e temperatura. A Tabela 1 apresenta o resultado do teor de água e do diâmetro médio das gotas em função da temperatura, 25°, 40° e 60°. Estes resultados indicam um acréscimo do tamanho médio das gotas e um decréscimo da velocidade de sedimentação que são influenciados pelo teor de água, sendo associado pelo efeito da população das gotas. Vale ressaltar que as emulsões modelo foram submetidas a uma mesma agitação mecânica. Os diâmetros da gota se apresentam em uma margem de erro de $\pm 1\mu\text{m}$.

Tabela 1. Condições experimentais obtidas pelos os testes de sedimentação para uma altura de 4 cm.



Teor de Água (%)	$d_{4,3}^{*1}(\mu\text{m})$ Inicial -	$d_{4,3}^{*2}(\mu\text{m})$ Final -	VS(m m/min utos)
T = 25°C ± 2°C			
10	3,3	2,3	1,73
20	8,4	5,4	0,78
30	20,8	16,6	0,73
40	25,2	16,1	0,49
50	44,0	34,9	0,40
T = 40°C ± 2°C			
10	3,5	2,5	2,95
20	8,3	5,7	1,70
30	21,0	7,2	1,12
40	25,4	17,9	0,54
50	43,8	45,4	0,45
T = 60°C ± 2°C			
10	3,6	2,2	3,64
20	8,1	4,3	2,17
30	20,6	13,6	1,69
40	25,3	21,5	0,80
50	44,3	42,1	0,49

Observa-se que para baixas concentrações ocorreu um aumento da velocidade de sedimentação experimental ao longo tempo, isto porque o fator limitante na separação da emulsão é a colisão das gotas. Em contraste, o aumento da concentração gerou um decréscimo na velocidade de sedimentação experimental, provavelmente por apresentar como fator limitante na separação da mesma a drenagem do filme interfacial [FRISING et al., 2008].

Durante a separação dos fluidos envolvidos no vaso separador ocorre uma variação na taxa de concentração da emulsão ao longo do tempo. Cabe ressaltar que não foi possível verificar a formação de água livre no fundo do vaso separador, devido à obscurecência da emulsão. A emulsão modelo apresentava uma boa reprodutibilidade durante os testes de sedimentação, isto porque, os testes foram realizados em duplicata para a estimativa do erro experimental através do desvio padrão e o ponto médio.

A Figura 3 foi utilizada para a determinação da distribuição do tamanho médio das gotas (DTG) da emulsão. Ainda mostra claramente os efeitos da adsorção dos tensoativos, interação entre asfaltenos/resinas, a floculação ou aglomeração das gotas e a influência dos mecanismos de estabilização nas emulsões.



Figura 3: Imagens obtidas pela microscopia para todos os teores de água (10%, 20%, 30%, 40% e 50% respectivamente) a uma temperatura de 25°C (±2°C) com uma magnificação de 200 vezes (x200).

3.1 Influência do teor de água sobre o tamanho médio das gotas na emulsão.

O diâmetro das gotas de emulsões modelo (A/O) contendo de 10%-50% de água, são mostrados na Tabela 3. A Figura 4 apresenta o tamanho médio das gotas em função dos teores de água.

Tabela 3: Diâmetro das gotas (v/v) para cada teor de água da emulsão



Teor de água(%)	d4,3(µm)
10	3,26
20	8,44
30	20,75
40	25,18
50	44,03

Observa-se que o decréscimo do tamanho médio das gotas com a diminuição do teor de água diminui, provavelmente porque as emulsões modelo foram submetidas a uma mesma agitação mecânica (ultra-turrax). O tamanho médio das gotas das emulsões diminuiu de 44,03 µm para 3,26 µm correspondentes aos teores de água de 50% e 10% respectivamente. O tamanho médio das gotas diminuiu bastante, quando o teor de água da emulsão se apresentava inferior a 30%.

3.2 Avaliação do efeito da Temperatura no sistema modelo água-óleo.

A temperatura experimental é uma variável muito importante, isto porque aplicação do tratamento térmico pode acelerar o processo de separação de emulsões água-óleo devido à diminuição da fase contínua, contribuindo na atuação dos mecanismos de sedimentação e coalescência das gotas. Observa-se que com o incremento da temperatura houve uma oscilação significativa no sistema, principalmente para teores de água abaixo de 30%, indicando que houve sedimentação de gotas ao longo do separador. Em contraste, para teores de água de 40 e 50% apresentaram uma

leve oscilação, provavelmente pela baixíssima taxa de sedimentação e coalescência entre as gotas.

A Figura 4 e 5 apresenta o monitoramento dos teores de água para o ponto de 4 cm no separador nas temperaturas de 40°C e 60°C ao longo do tempo. Para o caso A houve um decréscimo do teor de água devido à ocorrência da sedimentação das gotas no separador nas duas temperaturas por apresentar maiores valores de velocidade de sedimentação das gotas nas emulsões.

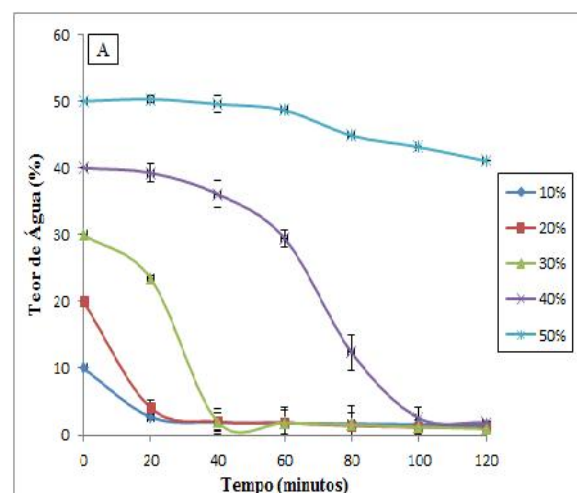


Figura 4: Monitoramento do teor de água das emulsões para diferentes alturas ao longo do tempo a uma temperatura de 40°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). A) altura de 4 cm.

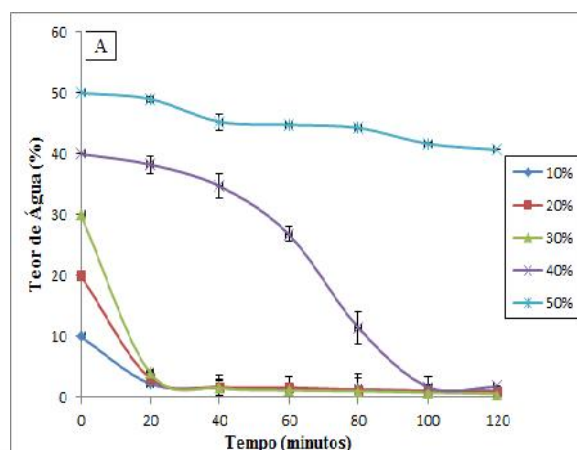


Figura 5: Monitoramento do teor de água das emulsões para diferentes alturas ao



longo do tempo a uma temperatura de 60°C ($\pm 2^\circ\text{C}$). A) altura de 4 cm.

Observa-se, a partir destas figuras, que nas duas temperaturas ocorreram um deslocamento das distribuições no sentido de diminuição do diâmetro das gotas devido à permanência de gotas menores nessa fase de coleta em função do tempo, indicando ainda a atuação dos mecanismos de sedimentação e coalescência no vaso separador, favorecendo a separação de fases envolvida no processo. Cabe ressaltar que apesar da ocorrência na separação das emulsões em função do tempo, as emulsões que contém maiores concentrações apresentam uma alta estabilidade, a qual dificulta a atuação dos mecanismos de sedimentação e coalescência no sistema devido à presença dos efeitos da adsorção dos tensoativos, interação entre asfaltenos/resinas, a floculação ou aglomeração das gotas, resistência estérica e o efeito de Gibbs-Marangoni.

3.3 Modelagem semi-empírica dos efeitos do teor de fase dispersa

Uma modelagem semi-empírica foi feita para explicar os resultados apresentados na seção anterior, na qual engloba os efeitos do teor de fase dispersa (água) mediante do estudo da sedimentação gravitacional. Segundo a literatura, a força que governa a sedimentação é regida pela lei de Stokes (STOKES, 1851), referente a um sistema sólido-líquido, no qual considera-se uma partícula sólida em um líquido, onde a velocidade terminal (V_{STOKES}) de sedimentação é dada pela equação 1:

$$V_{\text{STOKES}} = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c}$$

Onde d é o diâmetro da gota (m), $\rho_d - \rho_c$ são respectivamente as massas específicas das fases dispersas e continua (kg/m^3), g a aceleração da gravidade (m/s^2) e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua (Pa.s) (NOÏK, 2006; FRISING et al., 2006; FRISING et al., 2008).

A literatura também apresenta uma correção à lei de Stokes, chamada de equação de Hadamard e Rybczynski (HADAMARD, 1911; RYBCZYNSKI, 1911), referente a um sistema líquido-líquido, no qual se considera a sedimentação de uma gota em um líquido, onde a velocidade terminal (V_{HR}) de sedimentação é dada pela equação 2:

$$V_{\text{HR}} = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \frac{1+k}{1+\frac{2}{3}k}$$

Onde k é a razão da viscosidade da fase contínua pela viscosidade da fase dispersa. Considerando situações limites, $k = \infty$ representaria bolhas de gás dispersas em um líquido e para $k = 0$ (acontece quando a viscosidade da fase dispersa é muito maior que a viscosidade da fase contínua) tem-se uma partícula sólida dispersa em um líquido (FRISING et al., 2008).

A literatura também destaca a aplicação da equação de Richardson e Zaki (RICHARDSON e ZAKI, 1954), considerando ainda a concentração do sistema, onde a velocidade terminal (V_{RZ})



de sedimentação é dada pela equação 3 a seguir:

$$V_{RZ} = V_{STOKES} (1 - \phi)^n$$

Onde ϕ é a fração volumétrica da fase dispersa e n é uma constante experimental num intervalo entre 2,3 e 5 (FRISING et al., 2008).

Enquanto que a velocidade de sedimentação experimental (V_s) foi determinada através da linearização da curva e é expressa pela seguinte equação:

$$V_s = - \frac{dHi}{dt}$$

onde Hi é a altura da interface óleo/emulsão em mm e t é o tempo decorrido.

Já a eficiência de separação foi calculada, de acordo com a Equação 5.

$$Efic (\%) = \frac{T_i - T_f}{T_i} \times 100$$

Onde $Efic$ é a eficiência de separação em porcentagem (%), T_i e T_f são teores de água inicial e final presentes na emulsão, respectivamente, para teores de água entre 10% e 50% nas temperaturas de 25, 40 e 60°C.

4. CONCLUSÕES

A metodologia empregada permitiu acompanhar a variação da posição da interface água-óleo no processo de separação gravitacional mediante da aferição dos valores dessa posição em

função do tempo. Além disso, foi possível retirar amostras de emulsões durante a separação das fases envolvidas em função do tempo. As amostras retiradas permitiram que a estabilidade fosse explicada através da determinação do tamanho médio das gotas e também o teor da fase dispersa (água) indicando que está ocorrendo à desestabilização da emulsão com o tempo e com o incremento da temperatura. O acompanhamento das DTGs e do teor de água foram fatores importantes na avaliação da estabilidade de emulsões água-óleo. A eficiência de separação apresentou uma forte dependência com o efeito da temperatura no sistema, chegando a um valor de aproximadamente 90% para os teores de água entre 10% e 40%. Para teor de água de 50% obteve-se uma eficiência de separação aproximadamente de 15% mostrou-se uma alta estabilidade. A estabilidade decresce com teor de água ou com o aumento da temperatura. Aplicação do sistema experimental modelo permitiu avaliar os efeitos do teor de água e do tamanho médio da gota correlacionado com a velocidade de sedimentação de emulsões água-óleo. Foi obtida uma correlação do tipo Richardson-Zaki para os teores de água entre 10% e 50%. A velocidade de sedimentação das gotas aumenta quando ocorre um aumento da temperatura no sistema. Assim, estes resultados são úteis para o dimensionamento e escalonamento de vasos separadores gravitacionais de emulsões, aproximando aos sistemas reais de óleo cru e água, através da dinâmica dos fenômenos de coalescência e sedimentação envolvida no processo de separação gravitacional de petróleo e demonstrar a aplicação da correção da velocidade de sedimentação das gotas em um sistema líquido-líquido.



5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALVAREZ, G.; POTEAU, S.; ARGILLIER, J. F.; LANGEVIN, D.; SALAGER, J. L. **Heavy Oil-Water Interfacial Properties and Emulsion Stability: Influence of Dilution**, *Energy & Fuels*, 23, p. 294-299, 2009.
- FRISING, T.; NOÏK, C.; DALMAZZONE, C. **The Liquid-Liquid Sedimentation Process: From Droplets Coalescence to Technologically Enhanced Water-Oil Emulsion Gravity Separators: A Review**, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 27, p. 1035-1057, 2006.
- FRISING, T.; NOÏK, C.; DALMAZZONE, C.; PEYSSON, Y.; PALERMO, T. **Contribution of the Sedimentation and Coalescence Mechanisms to the Separation of Concentrated Water-in-Oil Emulsions**, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 29, p. 827-834, 2008.
- HADAMMARD, J. S. C. **Mouvement Permanent Lent D'Une Sphère Liquide et Visqueuse Dans un Liquide Visqueux**, *Hebdomadaires Séances Academie Sciences*, 152, p. 1735-1738, 1911.
- NOÏK, C.; JIAQING, C.; DALMAZZONE, C. **Electrostatic Demulsification on Crude Oil: A State-of-the-Art Review**. SPE Annual Technical Conference and Exhibition, 103808, Beijing, China 5-7 December, 2006.
- RAMALHO, J. B. V. S. **Ensaio para avaliação dos principais parâmetros necessários ao dimensionamento de separadores gravitacionais trifásicos**. Boletim Técnico PETROBRÁS S. A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 43 (1): p. 28-33, 2000.
- SILSET, A.; HANNISDAL, A.; HEMMINGSEN, P. V.; SJÖBLOM, J. **Emulsions of Heavy Crude Oils. II. Viscous Responses and their Influence on Emulsion Stability Measurements**, 31, p. 1432-1445, 2010.
- STOKES, G. G. **On the effect of the Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums**, *Philosophical Magazine*, 1, p. 337-339, 1851.