

DANIEL DURANTE RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE
EMULSÕES DE ÓLEOS PESADOS E ÁGUA EM AMBIENTES ON-
SHORE E *OFF-SHORE***

**São Paulo
2011**

DANIEL DURANTE RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE
EMULSÕES DE ÓLEOS PESADOS E ÁGUA EM AMBIENTES ON-
*SHORE E OFF-SHORE***

Trabalho de formatura em Engenharia de Petróleo
do curso de graduação do Departamento de
Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

**São Paulo
2011**

DANIEL DURANTE RODRIGUES

**CARACTERIZAÇÃO E PROCESSOS DE SEPARAÇÃO DE
EMULSÕES DE ÓLEOS PESADOS E ÁGUA EM AMBIENTES ON-
SHORE E OFF-SHORE**

Trabalho de formatura em Engenharia de Petróleo
do curso de graduação do Departamento de
Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Orientador: Prof. Dr. Laurindo de Salles Leal Filho

São Paulo
2011

Dedico esse trabalho primeiramente a Deus, que até aqui tem me ajudado nos momentos de fraqueza e desânimo, e compartilhado momentos de alegria e coragem, concedendo sabedoria e grandes bênçãos sobre minha vida.

Dedico aos meus por todo o amor e apoio necessário para que pudesse me manter durante todos os meus anos de estudo e por não medirem esforços para prover acesso ao conhecimento e às melhores condições possíveis.

Dedico à minha namorada por todo o amor e carinho dedicados durante todos esses anos em que estamos juntos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço esse trabalho primeiramente a Deus, que me trouxe à vida e me concedeu a oportunidade de concluir um curso de graduação em uma das mais conceituadas escolas de engenharia do país. Até aqui Deus tem me sustentado poderosamente com Suas mãos, concedendo graça e sabedoria à minha vida, realizando meus sonhos e cumprindo suas infalíveis promessas. Assim, eu reconheço que o meu Deus é o único Deus sobre todos e sendo Ele por mim, não haverá quem prevaleça contra mim.

Agradeço aos meus pais João Carlos Rodrigues e Ercília Teresa Durante Rodrigues, que até aqui tem sido meus pilares de sustenção, garantindo total acesso ao conhecimento que seja necessário para minha formação acadêmica e profissional. Reconheço e agradeço pelo esforço que vocês tem feito para minha manutenção física e intelectual, regada a muito carinho, atenção e dedicação, e certamente muito amor. Também agradeço ao meu irmão Gabriel pelos momentos de apoio em muitas conversas que tivemos.

Agradeço à minha namorada Talita pelo carinho, amor, companheirismo e apoio dado durante todos esses anos em que estamos juntos, passando por momentos mais diversos possíveis. Obrigado pelas palavras de coragem e entrega ao nosso relacionamento.

Agradeço aos professores do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo e demais professores da Escola Politécnica, do Instituto de Matemática, Instituto de Física, do Instituto de Geociências e do Instituto de Química da Universidade de São Paulo por sua dedicação, ensino e conhecimento repassado durante esses anos.

Agradeço finalmente ao professor Laurindo de Salles Leal Filho pelo excelente trabalho de orientação para a confecção dessa monografia de conclusão de curso, por sua análise criteriosa do texto escrito e referências pesquisadas, além da disposição de tempo para revisão e motivação para desenvolvimento do tema.

E foi Jabez mais ilustre do que seus irmãos; (...)

Porque Jabez invocou o Deus de Israel, dizendo: Se me abençoares muitíssimo, e meus termos ampliares, e a tua mão for comigo, e fizeres que do mal não seja afligido! E Deus lhe concedeu o que lhe tinha pedido.

RESUMO

O presente trabalho tem por objetivo caracterizar a formação de emulsões durante a produção de reservatórios de petróleo que contenham óleos pesados, bem como os processos de separação antes ou após sua elevação até as facilidades terrestres. Esse trabalho é motivado pela tendência natural de esgotamento de reservas de óleos leves, principalmente em regiões que recentemente não tenham feito descobertas dos reservatórios gigantes do pré-sal, considerados de melhor qualidade e economicamente mais atrativos, em detrimento aos reservatórios que contêm óleos mais pesados ou brutos. Entretanto, devido ao avanço de tecnologia no setor petrolífero e petroquímico, antigos poços abandonados temporariamente e reservatórios deixados em segundo plano mostram-se futuramente muito atrativos, uma vez que será possível sua produção com elevada capacidade de recuperação dos óleos pesados. Dessa forma, faz-se necessária um estudo das principais características que envolvem a formação de emulsões (reservatório, fluidos em suas fases distintas e interações), processos envolvidos (físico-química aplicada) e equipamentos utilizados tanto em ambientes on-shore quanto off-shore, bem como novas tecnologias e técnicas desenvolvidas e utilizadas para a manipulação de materiais e fluidos, que envolvam o tratamento durante o escoamento e posterior separação.

Palavras-Chave: Óleos pesados. Escoamento. Emulsão. Separação. Curso de Graduação.

ABSTRACT

The present work aims to characterize the formation of emulsions during the production of oil reservoirs containing heavy oils, as well as separation processes before or after his elevation to the ground facilities. This work is motivated by the natural tendency of depletion of reserves of light oil, especially in regions that have not recently made discoveries of giant reservoirs of the pre-salt, considered of better quality and more economically attractive, to the detriment of reservoirs containing heavier ou crude oils. However, due to the advancement of technology in the oil and petrochemical industry, former abandoned wells and reservoirs temporarily left in the background will show up very attractive in the future, once there will be possible a production with high capacity for recovery of heavy oils. Thus, it is necessary a study of the main characteristics that involve the formation of emulsions (reservoir fluid phases and their interactions), the processes involved (physical chemistry applied) and equipment used in environments both on-shore and off-shore, as well as new technologies and techniques developed and used for material handling and fluid, involving the treatment during the outflow or the subsequent separation.

Keywords: Heavy Oils. Outflow. Emulsion. Separation. Undergraduate course.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	3
2 CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE EMULSÕES	9
2.1 Óleos pesados	9
2.1.1 Formação	10
2.1.2 Exemplo histórico no Brasil	11
2.2 Regime de escoamento	12
2.3 Conceitos: emulsão, dispersão e mistura	13
2.3.1 Caracterização e formação de emulsões	14
2.3.1.1 Snapp-off e tensão capilar	17
2.3.1.2 Emulsificantes Naturais do Petróleo	18
2.3.2 Estabilidade das emulsões	20
2.3.3 Métodos para tratamento de emulsões	22
2.3.3.1 Inversão de emulsões e tamanho de partículas	22
2.3.3.2 Emulsão O/A	22
2.3.3.3 Aquecimento	23
2.3.3.4 Upgrading Parcial	23
2.3.3.5 Gás-lift	24
3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO	25
3.1 Planta de Processamento Primário	26
3.1.1 Planta de Processamento Primário on-shore	26
3.1.2 Planta de Processamento Primário off-shore	28
3.2 Vasos Separadores	29
3.2.1 Vasos separadores gravitacionais horizontais	29
3.2.2 Vessel Internal Electrostatic Coalescer - VIEC	34
3.2.3 Dimensionamento de vasos separadores	35
3.3 Separação submarina água-óleo (SSAO)	35
3.4 Hidrociclones	37
3.4.1 Mecanismo de funcionamento	39
4 CONCLUSÃO	41
REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS	43

1 INTRODUÇÃO

Muitos são os parâmetros envolvidos no planejamento estratégico para concepção de projetos de construção e produção em terra ou alto mar para a extração de petróleo e gás, fazendo-se necessária uma série de análises das condições de trabalho da unidade de exploração, bem como a quantificação e disposição dos equipamentos, bem como dos processos que podem ocorrer sobre a plataforma em módulos específicos, além projeções de produção e procedimentos de segurança e intervenção (FREITAS et. al, 2007).

Uma das fases principais do processo de produção de óleo é sua separação dos outros fluidos juntamente produzidos (água e gás), cuja complexidade dar-se-á pelas características e propriedades físico-químicas apresentadas pelos mesmos (SILVA, 2004) e (SALANGER, 1986). Faz-se então necessário o estudo das condições e procedimentos de produção, bem como a caracterização dos fluidos envolvidos (originais do reservatório e injetados), uma vez que suas propriedades são alteradas tanto pela modificação de estado (pressão, temperatura, fenômenos interfaciais) por exposição a uma nova condição, como também pelo transporte através dos dutos do poço produtor (SILVA, 2004) e (BORMANN, 2010). Durante a produção de reservatórios que contêm óleos pesados há formação de emulsões diversas que envolvem óleo, água e os demais componentes que estão dispersos nas fases consideradas (SILVA, 2004) e (GUILLEN NUNEZ, 2007), devido à quebra de gotas das fases sujeitas ao escoamento turbulento (BORMANN, 2010). Para a obtenção do produto desejado, o óleo em fase separada, é necessária a aplicação de procedimentos que consistem no tratamento dessas emulsões. Assim, precisamos entender os mecanismos físico-químicos que regem a formação de emulsões (SILVA, 2004) e suas principais características (BRESCIANI, 2009).

Posteriormente analisaremos os processos a serem utilizados para realizar a quebra dessa emulsão para obtenção do óleo, apresentando as características principais de cada um, e enumerando alguns processos que estão sendo estudados e implementados recentemente como testes em novos campos produtores (FREITAS et.al, 2007), (SILVA, 2004) e (RAPOSO, 2008).

2 CARACTERIZAÇÃO E TRATAMENTO DE EMULSÕES

2.1 Óleos pesados

Os óleos pesados são óleos crus que apresentam um baixo grau API e consequentemente altas densidade e viscosidade. O grau API é padrão, definido pela instituição homônima API (American Petroleum Institute), que expressa o peso específico do óleo considerado em relação à água, ou seja, o grau API será tão menor quanto maior for a densidade do óleo. A eq. (1) apresenta o cálculo do °API para uma densidade do fluido a 60°F ou 16,5°C (SANTOS, 2007).

$$^{\circ} \text{API} = \frac{141.5}{d} - 131.5 \quad (1)$$

Usualmente, considera-se que os óleos pesados apresentam entre 10 e 22°API ou uma densidade entre 0,92 e 1,00g/mL (ANP, 2003) e uma viscosidade de 20cP (SALAGER, 1986). São óleos viscosos e que exibem alta quantidade de carbono em relação ao hidrogênio, bem como elevados índices residuais de carbono, asfalteno, enxofre, nitrogênio, metais, pesados, compostos aromáticos e parafina, ou óleo cru (SILVA, 2004). Algumas estruturas são apresentadas na figura 2.1.1. Os óleos pesados apresentam um ponto de ebulação muito superior ao dos óleos leves (MOTHÉ; JUNIOR, 2007), entre 370-600°C (COLLAZZO, 2008).

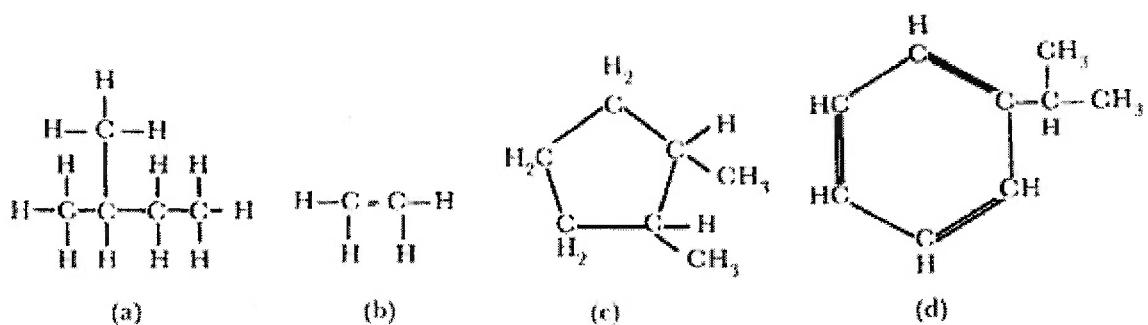


Figura 2.1.1 Estruturas moleculares presentes em óleos pesados: (a) parafina; (b) olefina; (c) nafteno; (d) aromático. (Fonte: ILCE - Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa)

Há uma necessidade de investimentos em pesquisa de tecnologias para exploração de jazidas que contenham óleos pesados, bem como seu posterior

tratamento e beneficiamento, uma vez que existem indicativos de aumento de sua incidência em campos brasileiros e mundiais. Entretanto, devido ao fato de conterem mais óleos combustíveis, asfaltenos e parafinas do que os óleos mais leves, sua importância econômica é consideravelmente menor (SILVA, 2004).

Da mesma forma, sua extração é mais cara e mais complexa, o que por diversas vezes fazem com que a exploração do campo seja considerada comercialmente inviável. Isso se deve à imiscibilidade e à diferença de viscosidade entre os fluidos presentes na jazida. Uma vez que água é menos viscosa que os óleos pesados, sua velocidade de escoamento em direção aos poços produtores é maior, ocorrendo usualmente a irrupção de água nos poços produtores, o que compromete a produção de óleo e posteriormente sua recuperação, a depender do contraste de viscosidade entre os fluidos (SILVA, 2004).

2.1.1 Formação

A formação de óleos pesados em reservatórios é atribuída ao processo de biodegradação, na qual microorganismos, em escala geológica de tempo, degradam hidrocarbonetos leves e médios, tornando as reservas ricas em poliaromáticos, resinas e asfaltenos. A degradação microbial alcança condições ideais a temperaturas inferiores a 80°C, causando oxidação do óleo, com redução da relação gás/óleo (GOR) e aumento da densidade, acidez, viscosidade e proporção de enxofre e de metais (SANTOS, 2007). Além da biodegradação, a formação de óleos pesados pode ocorrer através de arraste por água (*water washing*) e fracionamento de fases (*phase fractionation*) que, baseados na perda de significativa massa original, removem frações mais leves por meios físicos (SANTOS, 2007).

Óleos pesados ocorrem em formações de baixa profundidade de bacias geológicas marginais formadas por extratos ou camadas pouco consolidados. Os seus reservatórios tendem a possuir baixa energia e baixa GOR, resultando em menor fator de recuperação e produtividade, se comparados à dos óleos leves. Apesar de apontarem uma maior dificuldade de extração e custo, a alta

permeabilidade do fluido em relação à rocha reservatório pode tornar o processo atrativo (SANTOS, 2007).

2.1.2 Exemplo histórico no Brasil

Segundo Petrobrás (2008) *apud* Karcher (2008) “[...] significativas reservas marítimas de óleos pesados em águas brasileiras foram descobertas, tais como os campos de Marlim Sul, Roncador, Marlim Leste, Albacora Leste e Frade [...]. Suas localizações são apresentadas na figura 2.1.2.

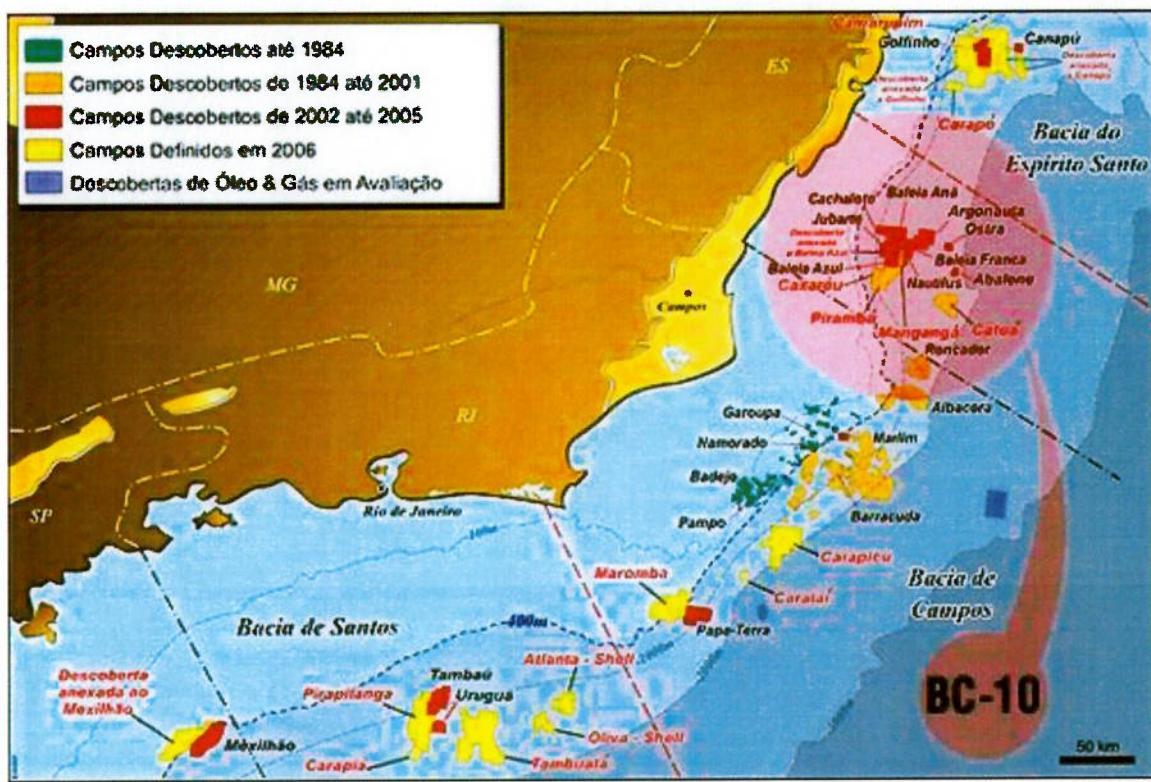


Figura 2.1.2 – Distribuição dos blocos de exploração de petróleo na Bacia de Campos, com destaque para o Parque das Baleias. (Fonte: Petróleo ETC)

“Os campos que estão em fase de avaliação e concessão exploratória, nas bacias de Campos e Santos, possuem volume de óleo pesado *in-place* avaliado em cerca de 14 bilhões de barris” (PETROBRAS, 2008 *apud* KARCHER, 2008). Essa presença de óleos pesados constante na Bacia de Campos exigiu das empresas petrolíferas e unidades de pesquisa estudos orientados para as condições

divergentes de extração, separação e refino que tais óleos proporcionam em relação a óleos com alto °API.

Como exemplo, vamos citar o Campo de Jubarte: localizado no sul do estado do Espírito Santo. Foi descoberto em 2001 através do poço 1-ESS-100 da Petrobrás, a uma profundidade de lâmina d'água de 1323m, distando do litoral 77km. Tal campo apresentou um óleo extrapesado de 17°API. Para sua produção, foi deslocada a plataforma FPSO *Seillean*, que operara anteriormente em Roncador, com projeto de produção de 15mil barris por dia (bpd) (CARDOSO; VIANA, 2006).

A partir de 2002 nasce o Parque das Baleias: Jubarte, Cachalote, Azul, Franca, Anã, e Bicuda, localizado no extremo norte da prolífica Bacia de Campos, em águas profundas (entre 1.000 e 1.500 m) e contém reservas em torno de 600 milhões de barris de óleo pesado, de 17° API (CARDOSO; VIANA, 2006).

2.2 Regime de escoamento

Abaixo demonstramos que o bombeamento da mistura óleos pesados e água produzirá um fluxo em regime turbulento, propiciando a formação de emulsões (BORMANN, 2010), o que será visto posteriormente. Sabemos que para fluidos newtonianos “a transição do fluxo laminar para o turbulento ocorre para o número de Reynolds no intervalo de 2100 a 3000. Acima de 3000, o regime é turbulento.” (BARRA, [s.d]). Utilizaremos as seguintes condições de contorno para o campo de Jubarte, que conforme já citamos produz óleo pesado (os valores apresentados abaixo são os usualmente empregados na indústria ou coletados sobre o campo):

- Consideraremos regime turbulento para um $N_{Re} > 2100$;
- Tubo de produção: 3” - 5 1/2” (BRADLEY, 1992); utilizaremos $D = 0,1397\text{m}$.
- Viscosidade do óleo: 3000cP (3,0Pa.s) a 20°C em superfície (NICO FILHO, 2007) e 10-100cP em condições de reservatório a aproximadamente 70°C (TREVISAN, 2003). Utilizaremos $\eta = 0,1\text{Pa.s}$ como valor de contorno superior;
- Densidade da dispersão: densidade do óleo 17 °API é 953kg/m^3 a 16.5°C, obtido pela eq.1. Como a densidade da dispersão é superior a esse valor (pois $\rho_{\text{água}} \sim 1090\text{kg/m}^3$), utilizaremos $\rho = 953\text{kg/m}^3$ como condição de contorno inferior.

- Vazão: 60mil bpd através de 4 poços produtores (CARSOSO; VIANA, 2006), ou seja, 15mil bpd em média por poço. Convertendo para unidade métricas ($1\text{bbl}=0,15899\text{m}^3$), temos uma vazão de $2.384,81\text{m}^3/\text{dia}$ por poço ou $Q=0,0276\text{m}^3/\text{s}$;

A fórmula de Reynolds é apresentada na eq. (2):

$$N_{Re} = \frac{\nu D \rho}{\eta} \quad (2)$$

onde: N_{Re} é o número de Reynolds associado ao escoamento

ν é a velocidade de escoamento [m/s]

η é a viscosidade da dispersão [Pa.s]

D é o diâmetro da tubulação [m]

ρ é a densidade média da dispersão óleo + água + surfactantes [kg/m^3]

Reescrevendo a eq. (2) para N_{Re} em função da vazão, obtemos a eq. (3):

$$N_{Re} = \frac{4Q\rho}{\pi\eta D} \quad (3)$$

onde: Q é a vazão [m^3/s].

Usando como condição de contorno $Q=0,0276\text{m}^3/\text{s}$, $\rho=953\text{kg/m}^3$, $\eta=0,1\text{Pa.s}$ e $D=0,1397\text{m}$ e substituindo na eq. 3, encontramos um $N_{Re}=2397,27$. Ou seja, provamos que o escoamento de fluidos contendo óleos pesados e água ocorre em regime turbulento, uma vez que nosso $N_{Re}\sim2400>2100$.

2.3 Conceitos: emulsão, dispersão e mistura

Antes de entrarmos na caracterização das emulsões e os processos que envolvem sua formação, devemos definir propriamente alguns conceitos que serão utilizados no decorrer desse trabalho: emulsão, dispersão e mistura. Sua diferenciação, apesar de bastante simples, é deveras importante para o uso dos termos sejam feitos corretamente.

A dispersão constitui-se de elementos distintos, um dispersante e um dispergente, que não reagem entre si e que não apresentam características físicas

químicas que possibilitem a deposição de um dos componentes por ação gravitacional (LIMA, 2008). Segundo Silva (2004) e Rosa (2003), uma emulsão constitui-se um sistema disperso de líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis (fase dispersante + fase dispersa, onde uma das fases encontra-se dispersa na outra sob a forma de gotas de tamanho microscópico ou coloidal), agentes emulsificantes e uma agitação que proporcione a transformação do sistema em uma fase contínua. Já por sua vez, a mistura é composta moléculas ou íons de substâncias que não reagem entre si e que mantém suas propriedades originais.

2.3.1 Caracterização e formação de emulsões

Em nossa situação, os líquidos imiscíveis e agentes emulsionantes são, respectivamente, óleo pesado e água, parafinas e asfaltenos. Esses últimos geram uma interface estendida devido à agitação oriunda do bombeamento elevatório, do transporte e da expansão dos fluidos produzidos (escoamento em regime turbulento). Portanto, não ocorre a emulsificação inicialmente *in-place* (SILVA, 2004). O tamanho das partículas na fase dispersa está na faixa de centenas de nanômetros até alguns micrômetros (Ross & Morrison, 1988). Uma emulsão pode ser classificada como uma macroemulsão se o tamanho da gota é maior do que $0.1\mu\text{m}$ (GUILLEN NÚÑEZ, 2007). Exemplos de emulsões são apresentados na figura 2.3.1a.

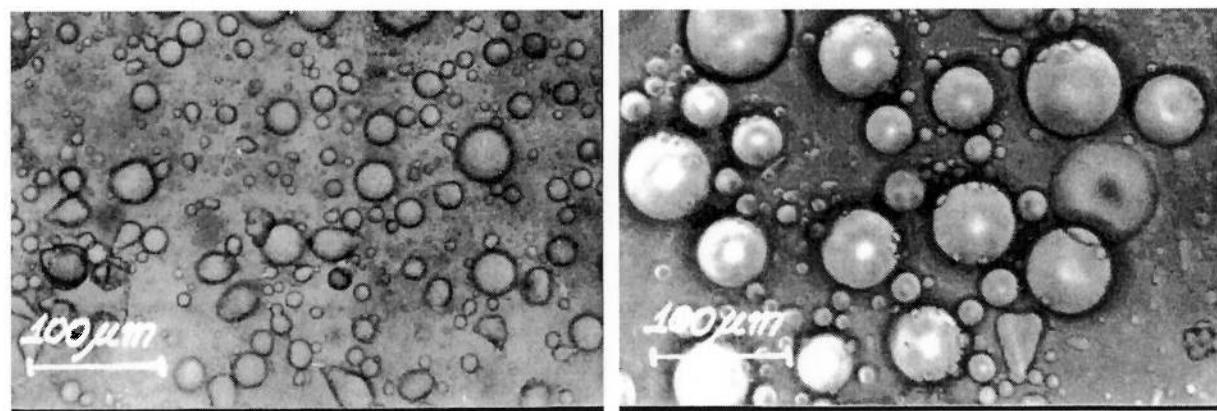


Figura 2.3.1a – Exemplo de emulsão água e óleo (Fonte: Visão Acadêmica - UFPR)

Os emulsificantes naturais presentes no petróleo apresentam a possibilidade de termos emulsões A/O e O/A (BRESCIANI, 2009). De acordo com Salager (1986)

e Guillén Núñez (2007), as emulsões que compreendem óleo e água podem ser de dois tipos:

- Emulsão óleo em água (O/A): ocorre quando o óleo é a fase dispersa e apresentam uma viscosidade menor do que o componente oleoso;
- Emulsão água em óleo (A/O): ocorre quando a água é a fase dispersa e apresentam uma viscosidade maior do que o componente óleo e a componente água.

Ainda pode haver a formação de outra modalidade mais complexa, em que há emulsão de água em gotas de óleo dispersas em fase contínua de água, que pode ser vista na figura 2.3.1b.

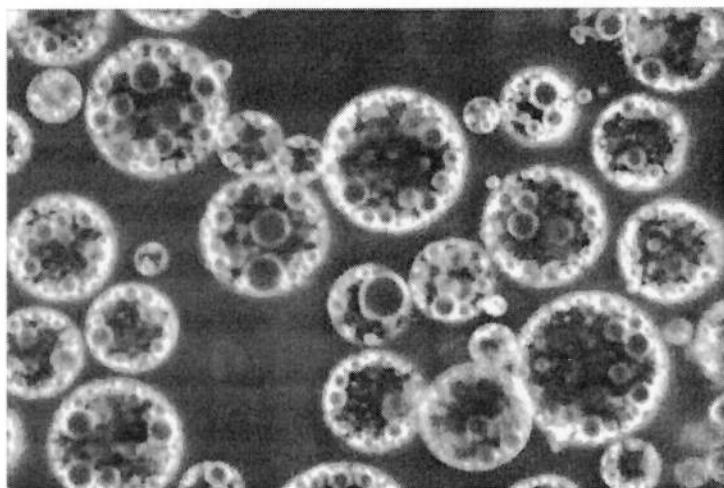


Figura 2.3.1b – Exemplo de emulsão água/óleo/água (Fonte: RSC Publishing)

Segundo Silva (2004), a água mistura-se ao óleo tanto sendo oriunda da mesma jazida (presente nos poros das rochas) quanto proveniente da recuperação do óleo. A água presente na mistura é indesejável, uma vez que não apresenta valor econômico e traz consigo sais inorgânicos prejudiciais aos equipamentos utilizados no transporte e refino do óleo (sulfetos, cloretos e carbonatos de cálcio, sódio e magnésio), causando principalmente corrosão.

Após a transferência dos fluidos para um tanque de separação gravitacional, ocorre a formação de três fases bem distintas: uma porção superior composta somente por óleo; outra inferior, compreendida somente por água; e uma fase intermediária, contendo uma dispersão O/A ou A/O. Tal dispersão deve conter uma razão água-óleo (BSW) de 1%, valor que é comumente aceito pelas refinarias, e

pode ser segregada por dois métodos seguintes: dessalgação e desidratação (SILVA, 2004). Temos que

[...] a dessalgação é realizada em refinarias e consiste em lavar o óleo com água para remover grande parte do sal residual. A desidratação é realizada no campo e consiste em separar a água livre e reduzir a água dispersa, contida no óleo, a um valor aceitável (SILVA, 2004).

Nosso problema em questão é a separação da água contida na fase óleo, uma vez que a água livre se separa sem dificuldades, e pode ser realizada em duas fases: primeiramente através da coalescência e/ou flocação, e a segunda através da decantação. A aproximação das gotículas por colisão facilita a flocação ou a coalescência e consequentemente a formação de agregados de maior tamanho, que se sedimentam e garantem o rompimento da emulsão (SILVA, 2004). Esses termos serão explicados mais a frente no capítulo 3, onde descrevemos os processos de separação de emulsões.

Entretanto há algumas barreiras físicas que impedem essas formações, tais como: presença de forças elétricas repulsivas e existência de uma interface (barreira estérica, formada pelos agentes emulsificantes presentes no petróleo, tais como asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, que são partículas sólidas que geram uma película adsorvida na periferia da gotícula, gerando também uma menor tensão superficial, favorecendo apenas a formação de gotículas de menor tamanho) (SILVA, 2004). A figura 2.3.1c representa simplificadamente o fenômeno.

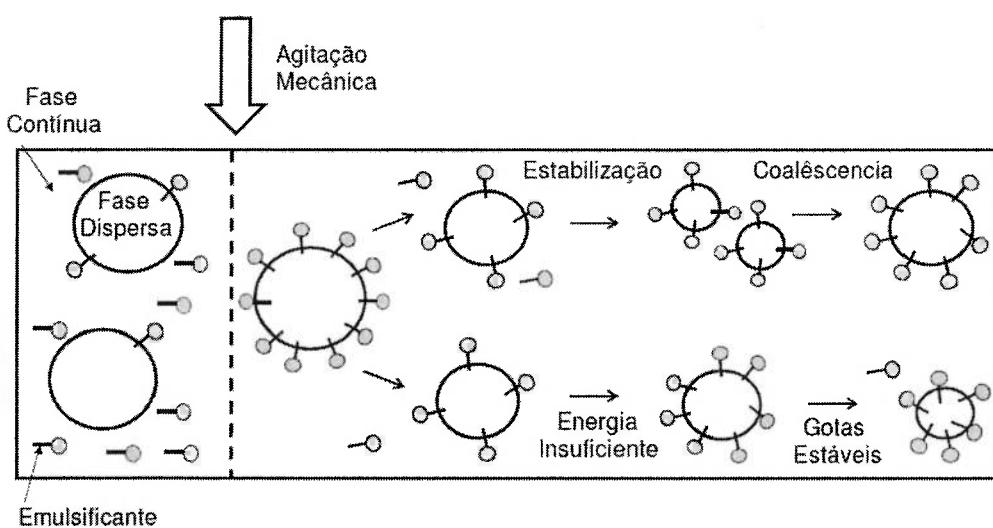


Figura 2.3.1c - Barreira estérica formada pela adsorção de emulsificantes naturais presentes em óleos pesados (Fonte: KARCHER, 2008)

2.3.1.1 Snapp-off e tensão capilar

Segundo Bormann (2010) “a formação de emulsões pode ocorrer devido a um fenômeno chamado *snapp-off*, ou quebra de gota.”. Esse mecanismo de quebra de gota está relacionado aos métodos de recuperação utilizados para extração de óleo, como injeção de água, sendo denominado de formação espontânea de emulsões. A figura 2.3.1.1a mostra simplificadamente o processo de injeção de água, a presença das fases contínua e dispersa, além do fenômeno de estrangulamento do óleo, transportado pela água através da garganta entre os grãos do meio poroso.

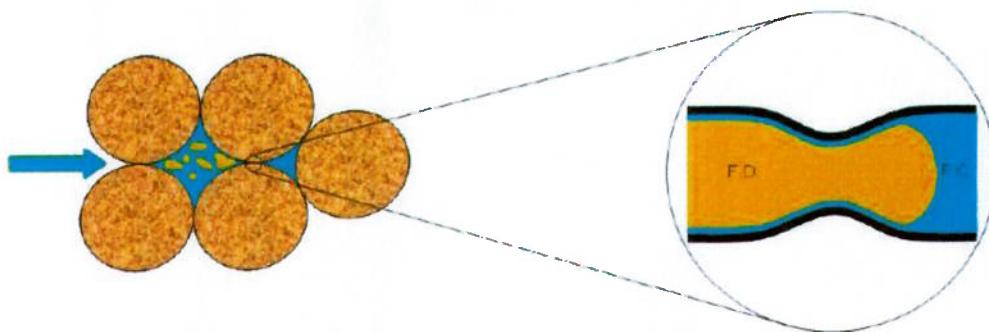


Figura 2.3.1.1a - Emulsão de água em óleo formada na região de garganta, com detalhe para fase contínua (água) e fase dispersa (óleo) (Fonte: BORMANN, 2010).

Ainda segundo Bormann (2010), o acúmulo de água na região da garganta do capilar conduz à formação de um bulbo de óleo. À medida que se aumenta a concentração de água na região da garganta há uma redução do diâmetro do filamento de óleo, que se rompe formando uma gota. Devido à pressão capilar há uma repetição contínua desse processo, levando à formação de emulsão, neste caso, segundo o exemplo da figura anterior, de óleo em água (O/A).

Considera-se a pressão capilar como o gradiente de pressão entre os fluidos de fase contínua e dispersa, devido a presença de uma interface curva. “O valor da pressão capilar é dado pela razão entre a tensão interfacial e o raio de curvatura da interface” (BORMANN, 2010). Uma vez que o raio de curvatura da garganta é menor que o raio do capilar, o gradiente de pressão induz um fluxo do fluido da fase dispersa em sentido oposto ao do fluxo da fase contínua. Portanto, o fluido de fase contínua terá como direção de escoamento a garganta do capilar, enquanto o fluido de fase dispersa escoa para fora da garganta (BORMANN, 2010).

A quebra de gota ocorre, pois a tensão interfacial passa a não ser suficiente para manter íntegra a camada de fluido da fase dispersa. Dessa forma, quando a pressão da fase contínua à montante da garganta é menor do que a pressão dessa mesma fase à jusante ocorre um fluxo reverso do filme de água, gerando um acúmulo desta fase na região da garganta e estrangulando o filme de óleo e, por levando à formação de uma gota. A quebra consecutiva de gotas de forma espontânea em um curto espaço de tempo conduz à formação espontânea de emulsões (BORMANN, 2010). A figura 2.3.3.1b apresenta o processo.

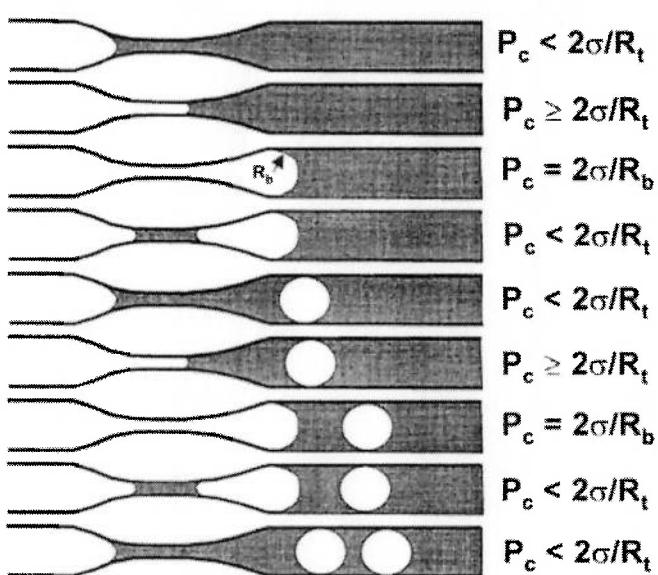


Figura 2.3.3.1b - Quebra de gota pela variação de pressão capilar (Fonte BORMANN, 2010)

2.3.1.2 Emulsificantes Naturais do Petróleo

A presença de emulsificantes naturais no petróleo, como asfaltenos, resinas e ácidos naftênicos, propicia a formação de emulsões tipo A/O extremamente indesejáveis, uma vez que, contrariamente às emulsões tipo O/A, aumentam a viscosidade do sistema bifásico e dificultam o escoamento (KARCHER, 2008).

Os emulsificantes podem ser divididos em três grupos: materiais naturalmente presentes no óleo, sólidos finamente divididos e compostos tensoativos introduzidos no óleo. Sua presença garante a inalteração da dispersão por um longo período, estabilizando a emulsão. Sólidos finamente divididos têm a tendência de se

acumular na interface óleo-água, concedendo à emulsão estabilidade (KARCHER, 2008).

Quando um surfactante é adicionado ao sistema óleo-água, o sistema espontaneamente adsorve-o na interface conduzindo à redução da tensão interfacial. No equilíbrio, a parte polar da molécula do surfactante orienta-se em direção à água, enquanto a parte hidrofóbica orienta-se em direção ao óleo; esse arranjo representa uma estabilidade favorecida por interações entre os grupos (ADAMSON, 1982). A figura 2.3.1.2 apresenta esse arranjo de forma simplificada.

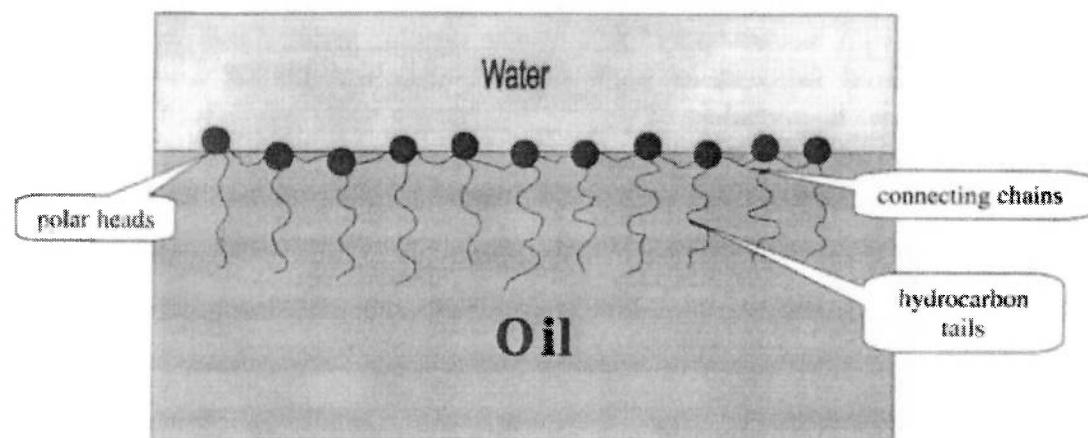


Figura 2.3.1.2 - Orientação de grupos hidrofóbicos e hidrofilicos de moléculas de surfactantes em dispersões A-O (Fonte: SJÖBLOM, 2001)

Os asfaltenos e resinas do petróleo cru são macromoléculas com alta relação C-H formadas predominantemente por anéis aromáticos e grupos polares que tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo. Resinas são insolúveis em propano e solúveis em pentano e hidrocarbonetos superiores, cuja densidade gira em torno de $1\text{g}/\text{cm}^3$ e peso molecular de 500 a 2000. Asfaltenos são usualmente definidos como a fração do óleo cru insolúvel em *n*-alcanos de baixa massa molecular e solúvel em tolueno e benzeno (SANTOS, 2007).

Os ácidos naftênicos são compostos que propiciam a formação de emulsões tipo A/O (KARCHER, 2008). Outros surfactantes podem ainda estar presentes, provenientes de operações de injeção na formação, fluidos de perfuração, inibidores de corrosão e/ou hidratos (KOKAL, 2006; SALANGER, 1986).

Portanto, asfaltenos e resinas, devido à sua superfície ativa e propriedades estruturais, causam efeitos pronunciados sobre a estabilização da emulsão. Os asfaltenos tendem a formar agregados adsorvidos junto às moléculas de resinas aromáticas, formando uma camada interfacial estável (KARCHER, 2008).

2.3.2 *Estabilidade das emulsões*

A estabilidade de uma emulsão é uma das características a qual devemos mais nos atentar, dado que regerá as peculiaridades e parâmetros para os projetos de separação da mesma, bem como os cuidados que devem ser tomados para a obtenção de melhor desempenho considerando-se os procedimentos que devem ser adotados. Segundo Silva (2004), “entende-se por estabilidade de uma emulsão a capacidade da mesma em manter sua homogeneidade durante certo período de tempo.”

Segundo Guillén Núñez (2007) “a única medida absoluta da estabilidade de uma emulsão é a variação do número de gotas em função do tempo, o que se pode medir experimentalmente mediante a variação da distribuição da gota com o tempo.” Em um dado instante inicial não há separação de nenhuma porcentagem volumétrica, pois está havendo uma sedimentação de gotas e drenagem de uma fase externa, atingindo uma emulsão compacta de gotas com a formação de uma película superficial delgada, que não irá se romper até que seja atingida uma espessura aproximada de 200Å. A partir daí haverá coalescência e separação dos volumes distintos.

Ainda, segundo Rosa (2003) as emulsões estabilizadas fisicamente são formadas sem a adição de substâncias surfactantes, sendo mantidas, portanto, somente pelas cargas elétricas que envolvem o sistema ou a forças distintas. O tempo de manutenção do estado de emulsão pode variar de minutos a meses, no caso de não haver qualquer forma de tratamento físico-químico.

Segundo Silva (2004) e Karcher (2008), para que consigamos uma instabilidade da emulsão, é necessário conhecer alguns parâmetros:

- Tensão interfacial: colisões entre as partículas colaboram com a coalescência para quebra da camada interfacial, cuja tensão torna-se forte no caso da adsorção de elementos emulsionantes;
- Envelhecimento da emulsão: a estabilidade de uma emulsão é diretamente proporcional ao tempo de formação da película interfacial. Assim, faz-se necessário o rápido tratamento químico dos fluidos de forma a aumentar o desempenho do processo de separação dos componentes da emulsão;
- Viscosidade da fase contínua: a emulsão torna-se mais estável à medida que a viscosidade da fase contínua é mais alta, adicionada a baixos coeficientes de difusão e freqüência de colisões. Geralmente utiliza-se um aparelho denominado reômetro para se determinar o comportamento da viscosidade em função da taxa de cisalhamento;
- Temperatura: o fluido torna-se menos viscoso na medida em que se aumenta a temperatura do sistema, garantindo melhor coalescência, além do fato de dissolver cristais parafínicos e asfaltênicos (responsáveis pelo aumento da tensão superficial); de outro lado, perdem-se os componentes mais leves e aumenta-se o teor de pesados, inviabilizando-se a produção, uma vez que a porção mais “fina” do óleo apresenta maior valor econômico, assim, de maior interesse de produção e obtenção do mesmo.

Algumas outras informações a respeito do tamanho das partículas presentes nas emulsões são ainda necessárias para que possamos conhecer as propriedades das mesmas, de forma a estabelecer parâmetros corretos visando melhores resultados após os processos de tratamento dessas. O diâmetro de uma partícula dispersa tem relação com a densidade e viscosidade da fase contínua, da tensão interfacial e da potência fornecida para a geração da emulsão, que se traduz na magnitude da tensão de cisalhamento. Quanto maior a viscosidade da fase contínua, maior o tamanho das partículas. O tamanho das gotas aparece nas equações que descrevem a colisão das mesmas, sua decantação e a ação das forças intergotas. Dessa forma, o tamanho das partículas é muito importante para o estudo de separações de emulsões (BRESCIANI, 2009). Sjöblom (2006) apresenta alguns métodos para a medição do tamanho de gotas:

- Visuais: microscopia;
- Espalhamento luminoso;

- Ressonância magnética nuclear;
- Técnicas acústicas.

No próximo capítulo estudaremos os processos separação de óleos pesados, fazendo-se referência às características de emulsões e reologia das mesmas já apresentadas, considerando-se a quantidade de água dispersa aceita pelas refinarias (próximo a 1%), fazendo-se necessário, conforme o caso, o uso de equipamentos auxiliares de tratamento. Faremos uma discussão acerca dos novos métodos em estudo e implementação visando à separação dos óleos pesados.

2.3.3 Métodos para tratamento de emulsões

2.3.3.1 Inversão de emulsões e tamanho de partículas

Há a possibilidade de inversão da emulsão de O/A para A/O ou vice-versa, com uma simples variação de suas propriedades, por variação de temperatura, adição de emulsionantes, entre outros processos, garantindo por sua vez um melhor escoamento de óleos pesados, reduzindo a viscosidade e a deposição de porções orgânicas na linha de produção, proporcionando um melhor desempenho na produção desses óleos. (OLIVEIRA; CARVALHO, 1998).

2.3.3.2 Emulsão O/A

Essa técnica consiste em transportar o óleo emulsionado em água (emulsões O/A). Por razões econômicas a fração de água recomendada para estas emulsões é em torno 30%, visto a tendência natural em se formar dispersões tipo A/O. As emulsões O/A podem ser preparadas:

- adicionando compostos de alto HLB (balanço lipofílico hidrofílico), como exemplo, emulsificantes aniónicos;
- ou, tornando ativos os surfactantes naturais presentes no óleo por meio da ionização de grupos hidrofílicos através da adição de uma base forte. A técnica é eficiente e não apresenta custo elevado (KARCHER, 2008).

2.3.3.3 Aquecimento

Como visto anteriormente, como o óleo pesado apresenta uma densidade próxima à da água dessalinizada (0.9g/mL contra 1.0g/mL), a separação gravitacional é dificultada dado à facilidade para formação de emulsões. Devemos ainda considerar que a viscosidade apresentada dificulta a segregação de partículas de água dispersas no óleo e sua posterior coalescência (aglomeração das pequenas partículas dispersas, para posterior decantação).

Existe ainda a técnica de aquecimento do óleo, uma vez que a relação entre viscosidade e temperatura é exponencial; portanto, aquecendo-se o óleo de 30-40°C, haverá uma redução considerável de sua viscosidade, contribuindo para um melhor escoamento. Entretanto, o método apresente elevado custo e impactos ambientais (SALANGER, 1986).

2.3.3.4 *Upgrading* Parcial

Segundo Santos (2007), *upgrading* é uma hidrogenação catalisada por metais (Ni, Cd, Pa e Pt), que são facilmente envenenados por enxofre, exigindo técnicas apuradas de controle. Assim, considera-se o *upgrading* parcial como um processo de melhoramento de óleos pesados ou betumes, que modifica a proporção de hidrocarbonetos presentes para tornar o óleo menos viscoso, entretanto, sem alterar suas características de refino. Por esse método, a quebra de ligações C-C produz parafinas e oleofinas menores, com redução da viscosidade, tornando o óleo mais leve. O processo é realizado em duas etapas:

- hidrocraqueamento: o óleo pesado é aquecido juntamente com hidrogênio sob alta pressão, promovendo ruptura das moléculas, com a formação de estruturas menores e mais simples.
- hidrotratamento: adição de hidrogênio para promover a hidrogenação de compostos sem que haja quebra de estruturas, removendo impurezas. Ocorre a saturação de oleofinas e a conversão de aromáticos em naftênicos.

O hidrocraqueamento de óleos pesados promove a cisão de estruturas macromoleculares presentes no óleo, modificando suas propriedades e a qualidade

dos produtos. Há um aumento da proporção de saturados e aromáticos e redução da quantidade de asfaltenos e resinas do óleo (SPEIGHT, 1991).

2.3.3.5 Gás-lift

Há a possibilidade da redução do estado emulsionado dos fluidos produzidos em um reservatório desde a adição de desemulsificantes no gás lift. Nesse caso, ocorrerá uma redução na viscosidade da emulsão desde o princípio da elevação dos fluidos nos dutos de escoamento. É conhecido que uma emulsão A/O apresenta viscosidade superior à do óleo cru, que por sua vez é superior à de uma mistura bifásica O/A, também superior à viscosidade aparente de uma emulsão O/A (RAMALHO, 2001).

“Petróleos considerados pesados apresentam dificuldades na formação de fases separadas de óleo e água, no entanto uma correta dosagem de desemulsificante pode proporcionar uma considerável queda na viscosidade do petróleo mesmo sem o aparecimento de duas fases, facilitando o seu escoamento.” (LOPES *et al.*, 2003). Com a separação da emulsão desde sua produção, ao chegar aos vasos separadores em superfície, haverá maior facilidade de separação das fases restantes, reduzindo o custo dessa etapa do processamento dos fluidos produzidos. Os desemulsionantes são em sua maioria específicos para os tipos de óleo e apresentam em sua composição: poliglicóis e poliésteres glicóis, aminas e álcoois etoxilados, resinas etoxiladas, nonilfenóis etoxilados, álcoois polihídricos e sais de ácidos sulfônicos.

Estudos realizados pelo CENPES/PETROBRAS apontam que o aumento de gotas de emulsões A/O promove uma redução na viscosidade do mesmo, entretanto, nem sempre haverá uma nítida ou significativa separação das fases que compõem as emulsões em fases livres (RAMALHO, 2000 e 2001). Portanto, devem ser cuidadosamente escolhidos os emulsionantes que serão utilizados no processo de forma a se obterem os resultados desejáveis não apenas para a redução da viscosidade, que já colabora com a elevação dos fluidos através dos dutos, como também visando mais à frente a separação das emulsões em fases livres.

3 PROCESSOS DE SEPARAÇÃO

A separação das fases ou componentes que compõem os fluidos produzidos a partir de uma jazida de petróleo é de grande interesse para a indústria do petróleo e agregados (i.e. refinarias), devido ao elevado valor econômico que representam, unicamente no caso do óleo e do gás (natural ou agregado), uma vez que a água não tem valor algum, por contrário, representa um risco às linhas de produção por conterem impurezas que podem trazer problemas como corrosão, assim como já foi citado no capítulo anterior, bem como maior complexidade de dimensionamento dos equipamentos de bombeamento e transporte dos fluidos produzidos (SILVA, 2004).

Para a separação de gás não há grandes dificuldades, dado à sua grande diferença de densidade (fácil separação da fase líquido/gás), que implica pequenas preocupações de sua separação inicial. Já no caso de separação óleo/água há necessidade de maiores cuidados, devido à formação de emulsões pela agitação e cisalhamento (SILVA, 2004). Mais especificamente para o caso de óleos pesados, é necessário o deslocamento de filmes de asfalteno da interface água-óleo (FREITAS *et al.*, 2007).

A separação da água do óleo é realizada por dois tipos de operações:

- Desidratação: é realizada na própria plataforma de produção e consiste em separar a água livre por meio de separadores gravitacionais e reduzir seu conteúdo disperso no óleo;
- Dessalinização: é realizada na refinaria, em que água é emulsionada juntamente com o óleo para entrar em contato com compostos hidrofílicos e removê-los. A emulsão é então quebrada para recuperar o óleo limpo. Entretanto, uma significativa parte do óleo mantém-se emulsionada e estável por um longo período de tempo (KARCHER, 2008).

Esse processamento é realizado tanto em plataformas marítimas quanto em terra por uma Estação de Produção, que faz parte da Planta de Processamento Primário de Petróleo (FREITAS *et al.*, 2007). Para esses métodos são utilizados tratamentos térmicos, químicos e eletrostáticos.

3.1 Planta de Processamento Primário

A complexidade de uma Planta de Processamento Primário depende dos fluidos produzidos e da viabilidade técnico-econômica. As mais simples realizam apenas a separação gás/óleo/água. Por sua vez, as mais complexas incluem o condicionamento e compressão do gás, tratamento e estabilização do óleo e tratamento da água oleosa para descarte ou reinjeção (SOUZA FILHO, 2004). A Estação de Produção contida na planta é responsável pelo tratamento do óleo (THOMAS, 2004).

Vários tipos de equipamentos ou sistemas podem ser empregados para o processamento de determinado petróleo. No entanto, a seleção adequada irá minimizar os custos envolvidos com instalação, operação e tratamento, necessariamente requerido nos projetos de instalações marítimas que apresentam limitações de peso e espaço (FREITAS *et al.*, 2007).

Numa instalação de Processamento Primário de Fluidos, o gás, por ser menos denso, é inicialmente separado do líquido por ação da gravidade nos equipamentos conhecidos como separadores (FREITAS *et al.*, 2007).

3.1.1 Planta de Processamento Primário on-shore

Os óleos provenientes dos campos de produção tanto marítimos como terrestres são direcionados a um satélite de captação (*manifold* de produção). Em seguida é adicionado o desemulsificante, contribuindo para coalescência e seguinte sedimentação gravitacional, com quebra emulsão (FREITAS *et al.*, 2007).

O primeiro estágio de separação localiza-se à jusante do *manifold* nos Vasos Separadores Gravitacionais; nestes o gás é separado da mistura óleo/água e enviado a Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN), através de gasodutos internos de movimentação. A água efluente do separador é enviada à Estação de Tratamento de Água (ETA) previamente ao seu descarte no mar ou re-injetada, enquanto a mistura óleo/água dirige-se ao Pulmão de Óleo Bruto (FREITAS *et al.*, 2007). A figura 3.1.1 exemplifica a planta descrita.

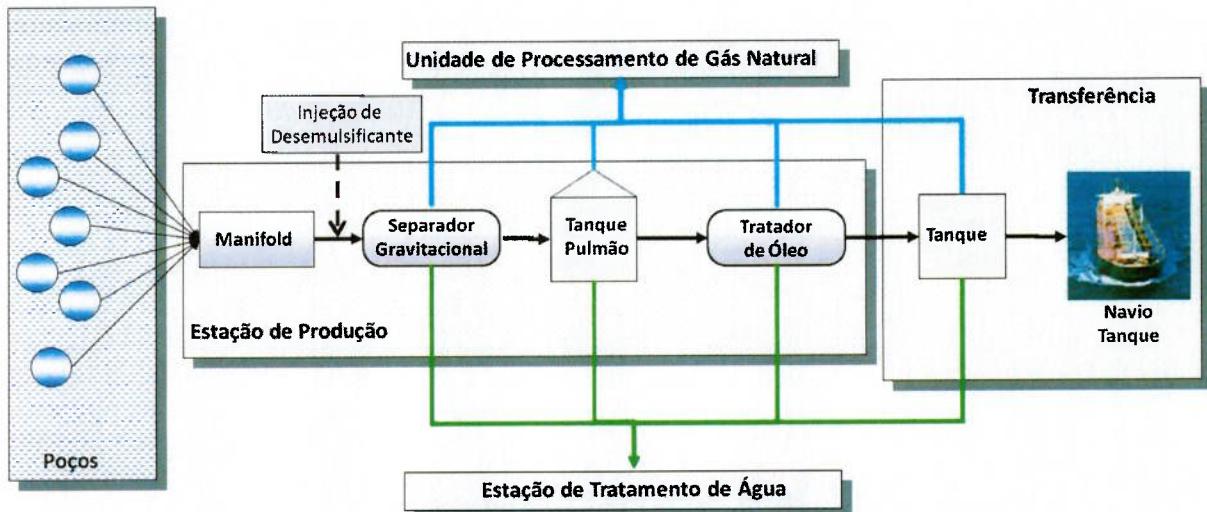


Figura 3.1.1 - Planta Simplificada de Processamento Primário on-shore (Fonte: FREITAS et al., 2007)

A partir do Tanque Pulmão, o óleo bruto é bombeado para o Vaso Tratador de Óleo (VTO), onde o óleo recebe o tratamento térmico e eletrostático (segundo estágio do processo de separação) (FREITAS et al., 2007).

No VTO o óleo ultrapassa uma coluna de água aquecida por uma fornalha para haver a quebra da emulsão A/O, havendo concomitantemente o tratamento eletrostático. Em seguida, o óleo é bombeado para os Tanques de Armazenamento, onde ficarão em repouso por aproximadamente 7 dias para haver decantação da água emulsionada, que é liberada pela ação do desemulsificante adicionada no início do processo de tratamento. Após o processo a mesma é drenada e conduzida à Estação de Tratamento de Água (ETA) (FREITAS et al., 2007).

Em sequência, é retirada uma amostra do óleo do tanque de armazenamento para ser classificado no laboratório quanto ao seu teor de água; são feitos testes para a identificação do BSW do óleo (razão entre o óleo e a água que ainda se encontra emulsionada) e o teor de sal, através do teste de salinidade. Conforme havia sido mencionado, a especificação pedida pela refinaria é de BSW menor que 1% e teor de sal no máximo 285 mg/L; caso o óleo esteja fora da especificação é realizado um retratamento do óleo, retornando-o para o VTO (FREITAS et al., 2007).

3.1.2 Planta de Processamento Primário off-shore

"As plataformas atuais são construídas para resistir às pressões exercidas pelas imensas colunas d'água. Os sistemas de elevação (*flowlines* e *risers*) chegam à plataforma e são conectados aos *manifolds*." (FREITAS et al., 2007).

Conjuntos de válvulas e instrumentos de controle são vitais para proporcionar flexibilidade na operação da plataforma. A seguir, encontramos os lançadores e recebedores de *pigs*, essenciais na manutenção das linhas de elevação e equipamentos *subsea*, que mecanicamente removem parafina e outras substâncias que aderem às paredes internas das linhas. O óleo que chega aos *manifolds* é alinhado para dutos principais. Dessa forma, o petróleo é direcionado ao trocador de calor, recuperando a energia que seria desperdiçada, aumentando sua temperatura em aproximadamente 5°C. Em seguida, o petróleo segue para o Separador Trifásico que separa a água, o óleo e o gás (FREITAS et al., 2007). A figura 3.1.2 exemplifica a planta descrita.

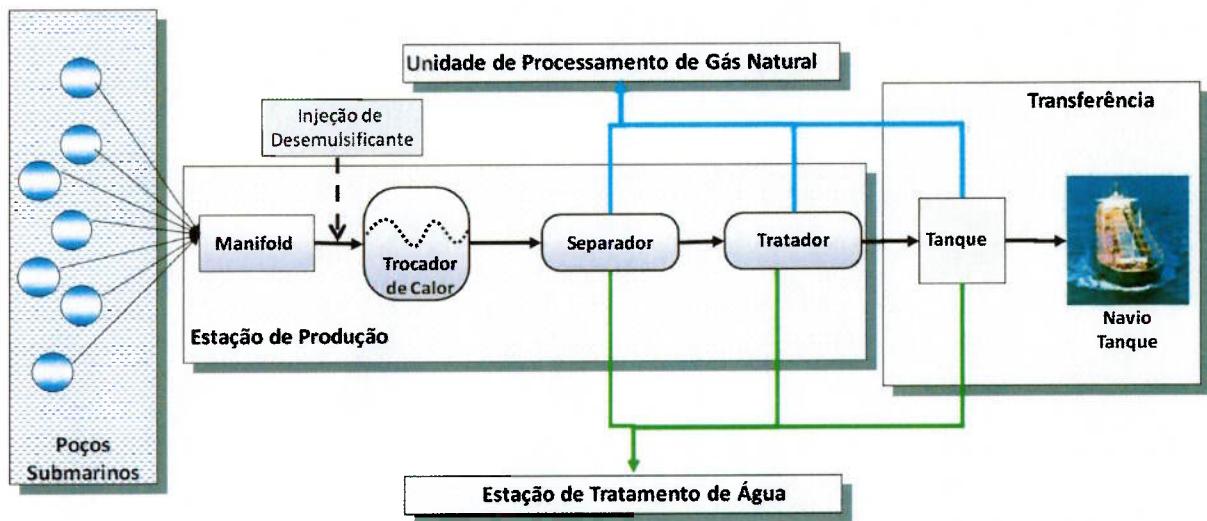


Figura 3.1.2 - Planta Simplificada de Processamento Primário off-shore (Fonte: FREITAS et al., 2007)

No Separador ocorre o tratamento mecânico que permite a separação contínua das fases água, óleo e gás (o processo de tratamento será explicado em

maiores detalhes a seguir). A água segue para a ETA e o gás segue para a UPGN, ambas *onshore*, em linhas separadas (FREITAS *et al.*, 2007).

O óleo segue para o Tratador de Óleo, onde passa por tratamento térmico, químico e eletrostático. O óleo que sai do tratador segue para Tanques de Armazenamento, completando o tratamento químico. O tempo que ele fica em repouso, determinado pelo projeto da Planta de Processamento Primário, possibilita uma melhor decantação da água e a estabilização do óleo. Em seguida o óleo é conduzido aos navios que irão para a refinaria (FREITAS *et al.*, 2007).

3.2 Vasos Separadores

Segundo Silva (2004), o vaso separador é o equipamento mais importante de uma estação de produção e pode se apresentar como: vaso separador gravitacional e vaso tratador de óleo. Os vasos separadores podem ser verticais ou horizontais. Além de separarem os componentes do fluido produzido, também realizam a transferência independente de cada fase para seu dado fim. Os vasos separadores ainda podem estar em série ou em paralelo, serem bifásicos ou trifásicos:

- Bifásicos: separação de gás/líquido ou líquidos imiscíveis;
- Trifásicos: separação gás/óleo/água.

3.2.1 Vasos separadores gravitacionais horizontais

Os Vasos Separadores Verticais requerem uma menor área para instalação. Sua vantagem é ter uma geometria que facilita a remoção de areia depositada no fundo. Uma desvantagem para uso *offshore* está relacionada ao manuseio por causa da altura. O acesso a dispositivos de controle na parte superior é mais difícil (FREITAS *et al.*, 2007).

Devido a sua maior aplicabilidade, descreveremos o processo de utilização de Vasos Separadores Horizontais Trifásicos, que apresentam uma maior área superficial, garantindo uma melhor separação líquido/gás, maior tempo de residência

para quebra de emulsões e maior número de estágios. O fluido escoa até o separador e golpeia o anteparo, modificando bruscamente a direção do fluxo e a velocidade de entrada, conduzindo a um desprendimento do gás da fase líquida segundo a inércia da mesma (SILVA, 2004). Uma foto do vaso de um exemplo de vaso separador pode ser vista a seguir (figura 3.2.1a).



Figura 3.2.1a – Vaso separador horizontal trifásico gravitacional: UN-SEAL BR (Fonte: SILVA, 2004)

De maneira simplificada, o gás escoa horizontalmente, passando por um extrator/eliminador de névoa, controlado por uma válvula de pressão de forma a manter a pressão interna do vaso, e do sistema, constante. O nível da interface óleo/gás pode variar de 50-70% de acordo com o diâmetro do vaso (o valor usualmente encontrado é 50%) (SILVA, 2004). Os esquemas de um vaso separador horizontal trifásico gravitacional podem ser visualizados a seguir nas figuras 3.2.1.2b e 3.2.1.2c.

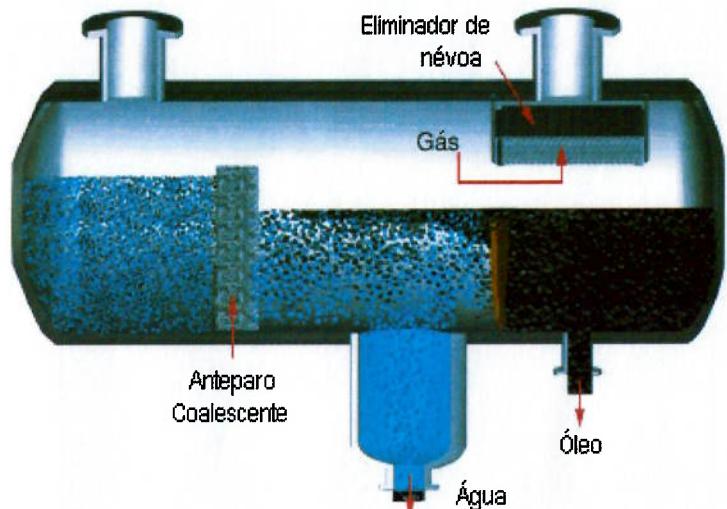


Figura 3.2.1b – Esquema de um vaso separador horizontal trifásico gravitacional (Fonte: Amistco)

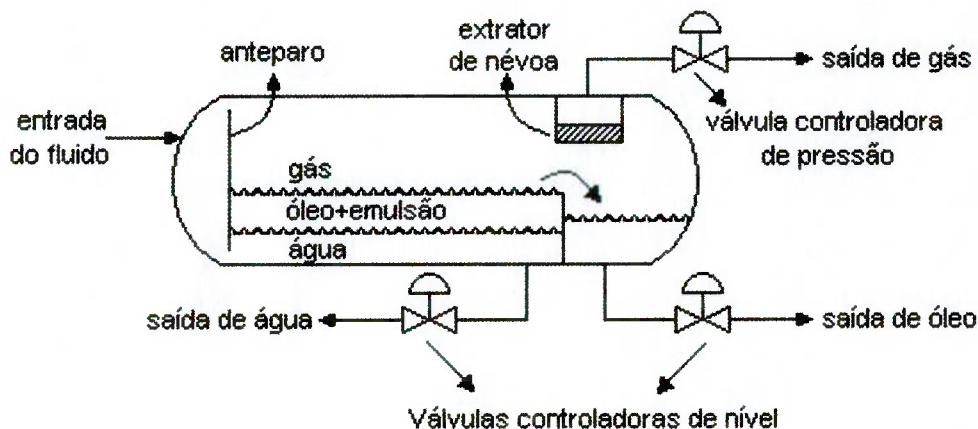


Figura 3.2.1c – Esquema de vaso separador horizontal trifásico gravitacional (Fonte: SILVA 2004)

Deve haver tempo suficiente para a formação de uma camada de óleo e emulsão. Durante o depósito da água livre, há a manutenção do nível do óleo segundo o transbordamento no segundo anteparo. Há um instrumento no exterior do vaso separador que controla o nível da altura da interface óleo/água da seguinte maneira: o indicador de nível envia informação para a válvula de saída de água fazendo com que o volume correto de água seja evacuado de forma a se manter o nível da interface. O nível de óleo também é mantido por uma válvula de saída de óleo (SILVA, 2004).

Um detalhe importante é atentar que o desempenho para o tratamento de óleos pesados cai intensamente em relação ao tratamento de óleos leves. Como dito anteriormente, o ponto crítico na desidratação é a separação da água emulsionada no óleo (emulsão tipo A/O). Para remover o restante da água, que permanece emulsionada, necessitamos utilizar processos físicos e químicos que promovam a floculação, levando à aproximação das gotas e coalescência (THOMAS, 2004).

Segundo Karcher (2008), a ruptura de emulsões envolve as seguintes etapas distintas: floculação, sedimentação (*creaming*) e coalescência. A figura 3.2.1d caracteriza bem os mecanismos envolvidos na desestabilização de emulsões

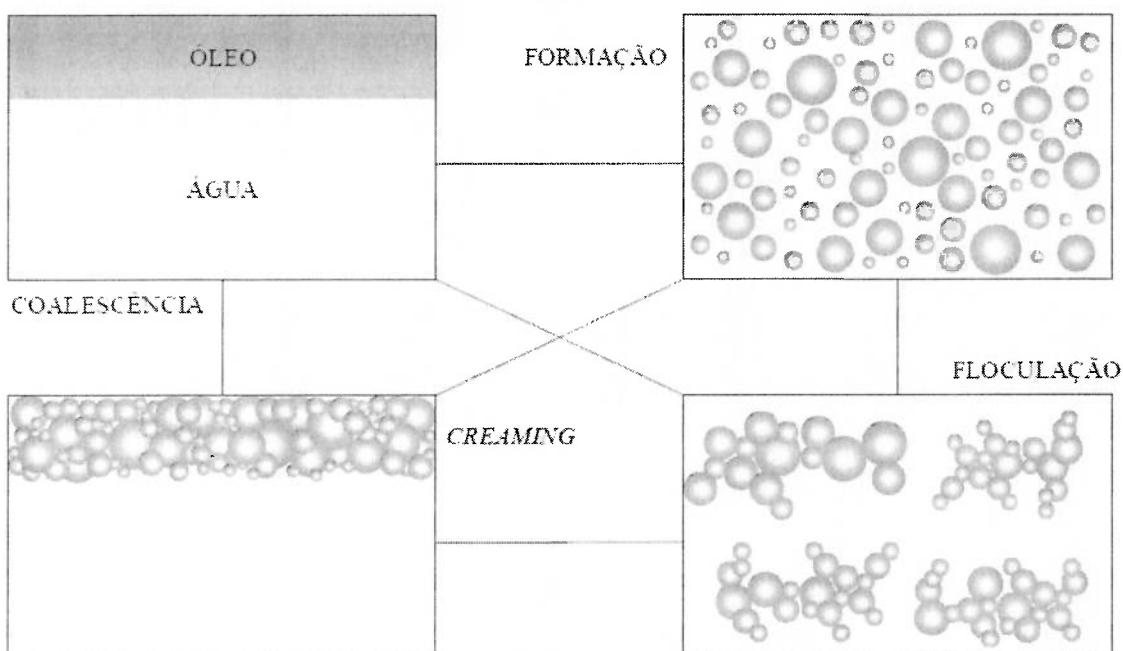


Figura 3.2.1d – Mecanismos de desestabilização de emulsões (Fonte: ROSA, 2003)

Segundo Rosa (2003), temos que:

- a sedimentação ou creaming é o deslocamento gravitacional das gotas para a superfície da fase contínua, em razão de um diferencial de densidade entre as fases, não necessariamente decorrente da coagulação e/ou floculação das gotas. O *creaming* é caracterizado principalmente pela manutenção da integridade física das gotas;
- a coalescência pode ser explicada através do modelo físico da dupla camada elétrica. Adicionando-se um eletrólito inorgânico há redução da espessura

da dupla camada elétrica, reduzindo as forças repulsivas eletrostáticas entre as partículas. A coagulação ocorre quando a interação repulsiva entre as duplas camadas elétricas é suficientemente reduzida, permitindo a aproximação das partículas até que as forças de atração de van der Waals predominem;

- a flocação trata-se da aglomeração de gotas em agregados irregulares de tamanho maior que as gotas isoladas (pela adição de polímeros floculantes) e, portanto, podem sedimentar mais rapidamente. Se as condições forem favoráveis estas podem até mesmo coalescer. “A flocação é geralmente dependente das forças de longo alcance e a repulsão entre as gotas de óleo será mais efetiva contra a agregação quanto maior for a espessura da camada difusa.” (ROSA, 2003).

Nos sistemas O/A, os surfatantes podem causar tanto a estabilização, quanto a desestabilização das gotas de óleo, dependendo do tamanho, forma e polaridade das moléculas do surfatante presente no sistema. A colisão entre as gotas pode levar à coalescência, fusão irreversível das gotas e formação de grandes agregados até tornar-se novamente uma fase contínua separada do meio dispersante por uma simples interface (ROSA, 2003).

A velocidade de sedimentação das gotas de água resulta da diferença entre as densidades das fases. Devido à baixa velocidade de escoamento do fluido, o regime por ser considerado laminar (FILGUEIRAS, 2005), possibilitando que a velocidade de sedimentação seja calculada através da lei de Stokes pela eq. (4) abaixo:

$$\mu = \frac{2\Delta\rho gr^2}{9\eta_0} \quad (4)$$

onde: μ é a velocidade de sedimentação,
 $\Delta\rho$ é a diferença entre a densidade das fases,
 η_0 é a viscosidade da fase contínua,
 r é o raio das gotas e
 g é a aceleração da gravidade.

Tem-se que a velocidade de sedimentação aumenta linearmente com a diferença de densidade das fases e com o quadrado do raio de gotas. Porém, essa velocidade decresce com a viscosidade da fase contínua, o que faz com que o

processo de sedimentação em emulsões de óleos pesados e ultrapesados torne-se lento. O aquecimento da emulsão é uma forma de reduzir o problema é, dado que o aumento da temperatura diminui exponencialmente a viscosidade do óleo, provocando um aumento na diferença de densidade das fases (KARCHER, 2008).

A desestabilização realiza-se pela ação de calor, eletricidade e desemulsificantes (copolímeros de óxido de etileno e óxido de propileno). O tratamento termoquímico quebra a emulsão por meio de aquecimento na faixa de 45-60°C (THOMAS, 2004; KARCHER, 2008).

3.2.2 *Vessel Internal Electrostatic Coalescer - VIEC*

A Petrobrás testou, pela primeira vez com petróleo pesado, um sistema de separação que combina o método gravitacional com o eletrostático, conhecido como *Vessel Internal Electrostatic Coalescer* (VIEC), no Campo de Jubarte. O método gravitacional, mais tradicional, separa a água do óleo por decantação, enquanto o eletrostático torna essa separação mais eficiente, dado que uma corrente elétrica faz com as gotículas de água presentes do óleo se agrupem em gotas maiores, facilitando a separação (ENERGIA HOJE, 2006).

A aplicação de um campo elétrico de alta voltagem (15.000 a 50.000V) a uma emulsão faz com que as gotículas de água dispersas no óleo (meio de baixa constante dielétrica) adquiram uma forma elíptica alinhadas na direção do campo com pólos induzidos de sinais contrários, gerando uma força de atração que conduz à coalescência. O campo elétrico contínuo provoca a coalescência por eletroforese, enquanto o campo elétrico alternado provoca a mesma pelo mecanismo de dipolo induzido. Tratadores eletrostáticos freqüentemente se encontram em sistemas marítimos de produção. Independente do tipo de tratamento utilizado, para que a separação gravitacional das fases óleo/água seja feita dentro do menor tempo e com a maior eficiência possível, são imprescindíveis: um tempo de residência suficiente, uma moderada agitação e o uso de desemulsificantes (FREITAS *et al.*, 2007). Um esquema simplificado do sistema VIEC é apresentado a seguir na figura 3.2.2.

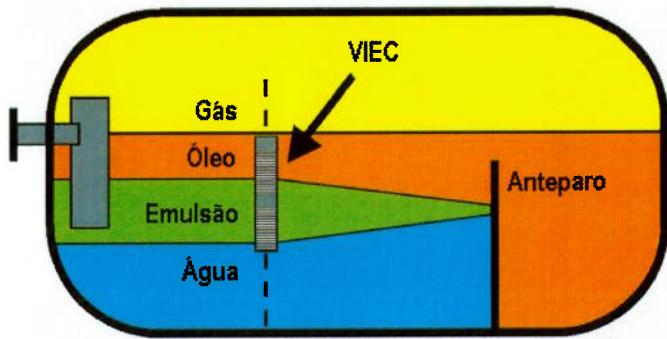


Figura 3.2.2 – Esquema simplificado de um vaso separador horizontal trifásico gravitacional eletrostático (Fonte: HamWorthy)

3.2.3 Dimensionamento de vasos separadores

Segundo Silva (2004), a diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa de uma emulsão geram um movimento da partícula dispersa na fase contínua. Para o caso de uma partícula de óleo dispersa em gás ou de água dispersa em óleo, há um movimento descendente, enquanto que para partículas de óleo dispersas em água há um movimento ascendente. O tempo para que ocorra tal separação individual de partículas é dito *tempo de retenção*, e assim que a partícula apresenta velocidade constante de deslocamento, é dito que esta é sua *velocidade terminal*.

Quanto menor a partícula mais estável a emulsão, uma vez que há menor tendência de sedimentação. Com essas informações, acrescidas às já estudadas no capítulo segundo, podemos afirmar que o tamanho do separador gravitacional aumenta consideravelmente com a diminuição do tamanho da partícula e com a concentração de água emulsionada em óleo, bem como pelo aumento da densidade e da viscosidade da fase contínua, no caso do óleo (SILVA, 2004).

3.3 Separação submarina água-óleo (SSAO)

No tratamento do óleo há diferença com relação à localidade de produção. Em ambientes *onshore*, há disponibilidade de espaço para estruturar a Estação de Tratamento de Óleo (ETO) da melhor forma possível e também executa de forma

simples a manutenção e transporte de equipamentos e materiais devido a estar situado em terra. No mar (ambiente *offshore*) há a dificuldade de acomodação de toda a ETO num pequeno espaço, a plataforma marítima, sendo então necessária a aplicação de métodos de tratamento mais eficazes para que os equipamentos e as rotas de trabalho possam ser menores (FREITAS *et al.*, 2007).

Nesse contexto, a separação submarina tem ganhado grande importância nos centros de pesquisa e desenvolvimento de empresas de petróleo, uma vez que permite a drenagem de áreas marginais do reservatório e de áreas distantes das unidades de superfície, reduzindo a quantidade de fluidos a serem escoados até essas unidades. Em equipamentos submersos, menores dimensões refletem em menor gasto para produção de equipamentos para resistir à pressão, uma vez que é demandado menos material. Da mesma forma, possibilitará uma melhor logística de disposição dos módulos em plataformas que dispõem de menos espaço para sua acomodação, como ocorre em plataformas do tipo SS (*semi-submersible*) e MPSO (*monocolumn production, storage and offloading system*) (FREITAS *et al.*, 2007).

A Petrobrás, em acordo com a empresa norte-americana FMC Technologies, implantará o primeiro sistema de separação submarina água-óleo (SSAO) do mundo, utilizado em águas profundas para a exploração de óleo pesado, no campo de Marlim, com previsão de término para meados de 2011, uma vez que foi considerado ser uma reserva considerável de óleo pesado, estar localizado em águas profundas e ser um campo maduro, com o processamento de 22 mil bbl/dia (AGÊNCIA BRASIL 2009).

Segundo a Petrobrás, o sistema possibilitará uma considerável redução da quantidade de água produzida que chega à plataforma, aumentando, portanto, a capacidade de tratamento de óleo da infraestrutura instalada, consequentemente contribuindo para um maior fator de recuperação, ou seja, uma maior quantidade de óleo que poderá ser extraída. Dessa forma, a SSAO acarretará ainda em uma simplificação nos projetos de plataformas, uma vez que o sistema é instalado diretamente no fundo oceânico. (AGÊNCIA BRASIL 2009).

3.4 Hidrociclos

A separação ciclônica baseia-se na geração de um campo centrífugo, atuando de forma semelhante a separadores gravitacionais, entretanto com intensidades muito maiores promovendo a separação de fluidos de diferentes densidades. Os separadores ciclônicos não possuem partes móveis, como no caso das centrífugas, tendo a geração do campo centrífugo imposta pelo escoamento dos fluidos que passam pelos mesmos (RAPOSO, 2008). Os separadores ciclônicos tem sua classificação baseada no material que manipulam, apesar de apresentarem mesmo princípio de funcionamento e semelhança nas principais características:

- Ciclone: fase contínua é gás ou vapor;
- Hidrociclo: fase contínua líquida.

Uma foto de exemplo de hidrociclo é apresentada a seguir (figura 3.4a).

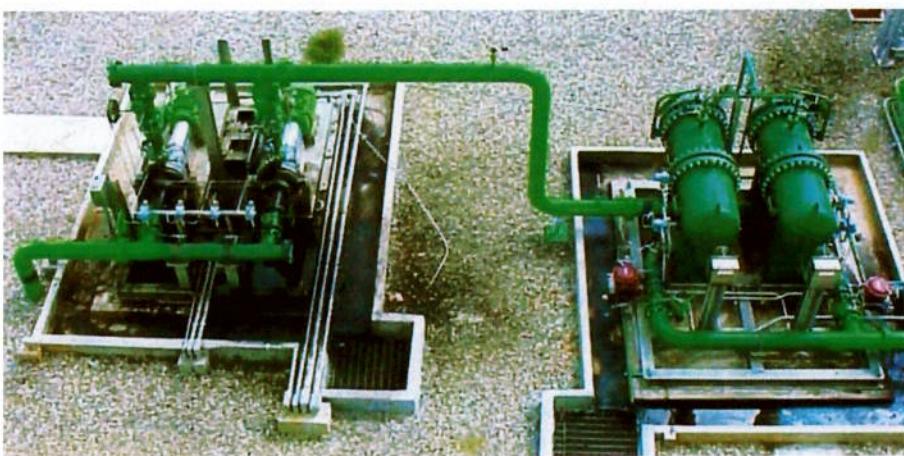


Figura 3.4a – Hidrociclo Natco (Fonte: Flargent)

Os primeiros hidrociclos visavam à redução teor de óleo devolvido ao mar com a separação de águas oleosas. Originalmente utilizavam-se os separadores gravitacionais, com maior tempo de residência das fases até sua separação (apesar da implementação de novos métodos e melhorias, como o VIEC, explanado brevemente na seção 3.2.2), enquanto para hidrociclos o tempo para ocorrer a separação é muito menor, bem como são necessários uma menor área e menor capacidade de suporte de carga pela unidade de produção (plataformas) (FREITAS *et al.*, 2007). É nesse contexto que se encontram as plataformas do tipo SS (semi-submersible) e MPSO (*monocolumn production, storage and offloading system*), em que é necessária uma melhor logística disposição dos módulos e dimensionamento

de lastro, uma vez que não sejam utilizados módulos de processamento suboceânicos (como no caso do SSAO).

O uso de hidrociclones para a indústria do petróleo ainda é pouco confiável, dado fundamentalmente à ocorrência de ruptura das gotículas de água dispersas, prejudiciais à separação das emulsões. Tal ruptura decorre das altas tensões cisalhantes presentes na corrente da fase óleo, relacionada à viscosidade (já vimos anteriormente que a viscosidade do óleo é maior do que da água nele dispersa) (RAPOSO, 2008).

Encontramos ainda uma desvantagem de seu uso relacionada à sua alta sensibilidade a oscilações de carga, sejam tais vibrações na vazão total ou na relação entre as fases líquidas (FREITAS et al., 2007). Devido a essa particularidade sua maior aplicação está sendo a tratamento de águas oleosas descartadas pelo Separador Gravitacional que apresentam grandes volumes (percentuais até 50% em volume, entretanto mantendo a água como fase contínua), proporcionando as condições de amortecimento das oscilações de carga necessárias ao bom funcionamento do equipamento (FREITAS et al., 2007) e (RAPOSO, 2008). Uma representação simplificada de um hidrociclone associado ao separador trifásico é apresentada a seguir na figura 3.4b.

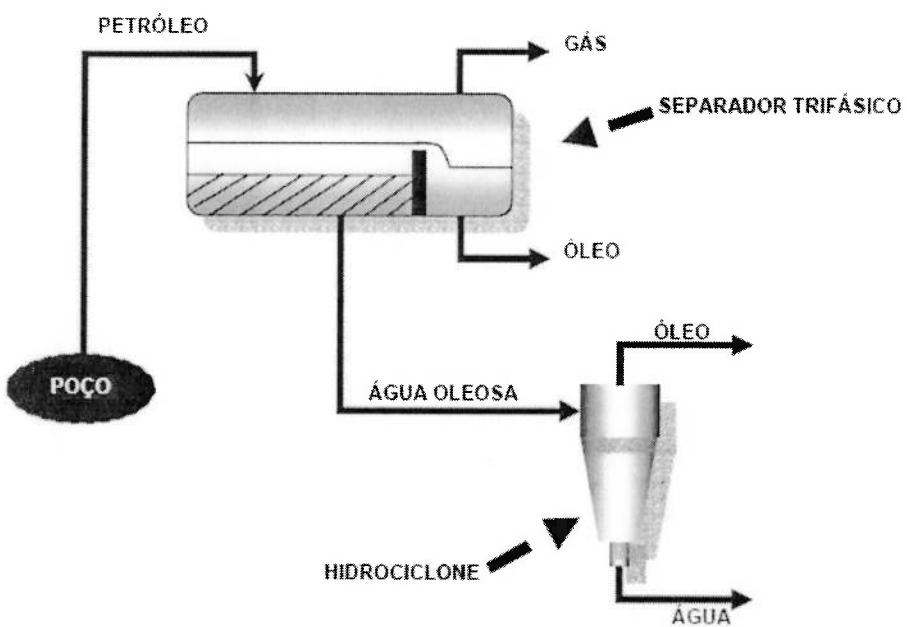


Figura 3.4b – Hidrociclone associado ao Separador Trifásico (Fonte: FILGUEIRAS, 2005)

3.4.1 Mecanismo de funcionamento

Segundo Raposo (2008), os diferentes tipos de hidrociclones diferenciam-se por suas relações geométricas. Para melhorar o desempenho do equipamento a seção cônica foi subdividida em duas, com diferentes ângulos:

- Primeira seção: cone de angulação mais forte; aceleração é causada pela conservação do momento angular;
- Segunda seção: cone de menor angulação; compensação de dissipação viscosa e captação de gotículas.

Adiciona-se ainda uma seção reta de forma a evitar que o cone reverso atinja a saída de fundo. A dispersão é alimentada por um tubo tangencial de entrada. Há duas saídas para a dispersão classificada (RAPOSO, 2008). Uma representação simplificada da estrutura interna de um hidrociclone é apresentada na figura 3.4.1.

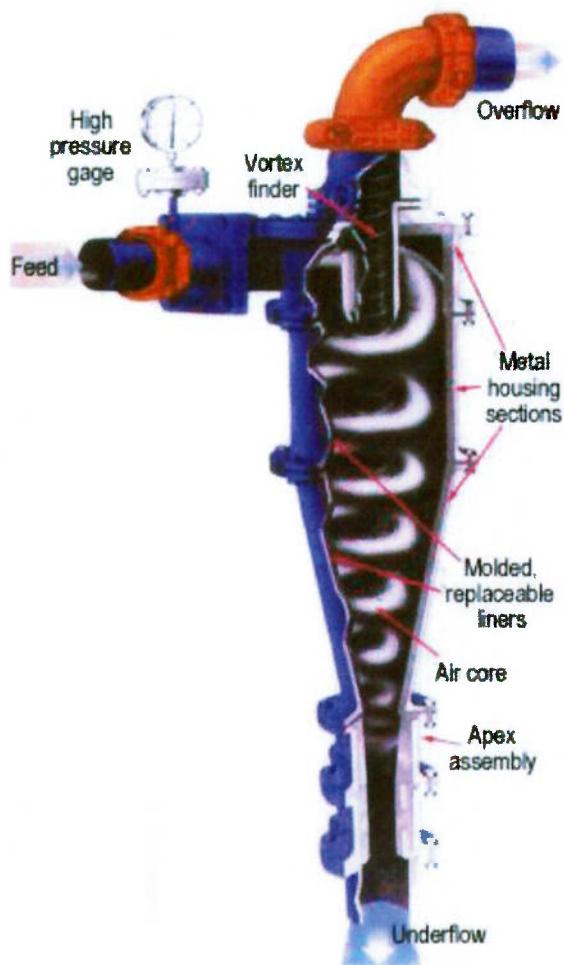


Figura 3.4.1 – Estrutura interna simplificada de um hidrociclone (Fonte: Suszi)

O escoamento em um ciclone é confinado em uma geometria cônica ou cilíndrica, sendo induzida uma rotação e a geração de dois vórtices, forçado ou rotativo e um livre ou potencial, cujas intensidades controlam a intensidade do campo centrífugo, que por sua vez conduz à segregação de fases contínuas e dispersas pela diferença de densidade e tamanho (RAPOSO, 2008).

Há a formação também de um fluxo reverso, caracterizado por um movimento axial em direção à descarga de fundo e outro fluxo axial reverso central, ocorrendo no gradiente de pressão radial por consequência do campo centrífugo, fazendo com que esse gradiente tenha sentido inverso ao do escoamento original, separando a região de fluido descendente e ascendente. (RAPOSO, 2008). O desempenho do hidrociclone está relacionado a variáveis:

- Dimensionais: diâmetro do hidrociclone, diâmetro de entrada, comprimento do cilindro, ângulo do cone, diâmetro de saída de fluido de fundo e de topo;
- Operacionais: pressão de alimentação, diferença entre essa e as saídas de fluidos;
- De carga: viscosidade da água (fase contínua), diferença de densidade entre óleo e água, e a distribuição de tamanho de gotas de óleo disperso.

O cuidado principal com a manipulação de fases dispersas líquidas refere-se a evitar a quebra das gotas, uma vez que gotas menores apresentam menores velocidades de migração no campo centrífugo, através do controle de zonas que possam adotar um regime de turbulência por meio da adoção de um vórtice fraco na região de entrada, reduzindo, bem como, a perda de pressão. Com o deslocamento desse vórtice através da seção cônica, ele vai se tornando mais forte pela conservação de momento angular (RAPOSO, 2008).

Uma vez que há uma pequena diferença entre a densidade de óleo e água, as gotículas de óleo apresentam velocidades de migração pequenas em relação a uma partícula sólida; assim, o tempo requerido para separação de um óleo pesado é maior do que para uma partícula sólida (RAPOSO, 2008).

4 CONCLUSÃO

Com o esgotamento dos reservatórios de produção de óleos leves, exceto em regiões com recentes descobertas de reservatório gigantes do pré-sal, há uma maior busca pela exploração de recursos em bacias petrolíferas que contém óleos pesados e ultrapesados, usualmente em reservatórios a grandes profundidades de lâmina d'água em áreas oceânicas e antes economicamente menos atrativos pela dificuldade de sua perfuração, recuperação, escoamento e tratamento. Com essa corrida pela manutenção do nível de consumo mundial de petróleo e produção de óleos pesados e ultrapesados, foi necessário o estudo e classificação de suas propriedades físico-químicas, bem como a adaptação dos equipamentos anteriormente utilizados somente para a produção e processamento de óleos mais leves. Novas técnicas são desenvolvidas para atender às necessidades vigentes e às especificações exigidas pela indústria de tratamento e transformação do petróleo, como refinarias.

A barreira principal na produção de óleos pesados é a formação de emulsões com altos valores de tensão superficial e aumento da viscosidade dessas (no caso de emulsões A/O), geradas pela presença de emulsionantes naturais, como as macromoléculas de naftenos, asfaltenos e resinas, resultante de escoamento turbulento multifásico nas linhas de produção. Tal formação de emulsões deve-se à quebra de gotas durante a passagem dos fluidos no interior dos grãos em meio poroso, diretamente relacionado à pressão capilar e a tensão interfacial das fases dispersa e contínua, e sua estabilidade, além de gerar problemas durante o escoamento dos fluidos, principalmente quando nos referimos às emulsões de A/O (devido à sua viscosidade elevada, acima da viscosidade da fase água), também conduzirá a dificuldades durante o processo de separação das fases que compõem o fluido produzido (essencialmente água e óleo, uma vez que a separação de frações gasosas ocorre de maneira mais natural e sem grandes dificuldades, devido à diferença de densidade).

Para minimizar o custo de produção ou possibilitar tal produção, foram desenvolvidos métodos que envolvem a aplicação de desemulsificantes em técnicas

já dominadas, como a de injeção gás-lift (alavancar a elevação dos fluidos produzidos), o aquecimento, inversão da emulsão A/O em O/A e *upgrading* parcial. Tais métodos são aplicados diretamente no reservatório ou no poço, de forma permitir que haja uma melhora no escoamento, uma vez que o escoamento de emulsões O/A conduz a uma melhor condição de fluxo (consequentemente maiores vazões) do que emulsões A/O ou simplesmente a produção de fases contínuas separadas.

A separação dos óleos pesados de água e gás produzidos conjuntamente é realizada em plantas de processamento primário, caso não seja realizada *sub-sea*, por vasos separadores gravitacionais (verticais ou horizontais) bifásicos ou trifásicos e ciclones. São aplicadas técnicas físicas, químicas, térmicas e eletrostáticas (VIEC) aos métodos anteriormente utilizados para óleos leves, como forma de manipular as emulsões A/O ou O/A.

Assim, devem ser desenvolvidas técnicas que possibilitem cada vez mais a redução de custos e maximização do processo, com o redimensionamento de plantas com menor dependência de grandes espaços que possibilitem a alocação de grandes equipamentos, dada à tendência de redução de áreas em plataformas modernas e aumentem a segurança dos funcionários e possibilitem maior controle dessas técnicas. Tal redução de espaço é cada vez mais visível em plataformas off-shore, que necessitam de equipamentos cada vez menores e que realizem os mesmos processos de forma cada vez mais eficiente. Com isso, há a necessidade de constante investimento nos setores de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) das companhias operadoras e prestadoras de serviços no setor de petróleo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRAFICAS

ADAMSON, A. W. *Physical Chemistry of Surfaces*. 4. ed. John Willey and Sons, 1982, 777p.

AGÊNCIA BRASIL. Petrobras assina acordo para uso de tecnologia inédita em águas profundas. **Agência de Notícias Brasil-Árabe (ANBA)**, São Paulo, 20.agosto.2009. Energia. Petróleo e Gás. Disponível em : <http://www.anba.com.br/noticia_petroleoegas.kmf?cod=8808219&indice=259> Acesso em: 10.nov.2011.

AMISTCO. Separation Products, Inc. *Liquid Coalescers*. Disponível em: <<http://www.amistco.com/IMAGES/Products/wreflux.gif>>. Acesso em : 11 nov. 2011.

ANP, 2003. Portaria ANP/INMETRO nº 64 de 11 de abril de 2003. Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, Rio de Janeiro.

BARRA, Guilherme. Apostila de Processos 4. EMC5744. Parte 1: Fundamentos de Reologia de Materiais Poliméricos. Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, [s.d]. Disponível em: <<http://emc5744.barra.prof.ufsc.br/Reologia%20parte%201.pdf>> Acesso em: 11 nov. 2011.

BORDALO, Sérgio N.; OLIVEIRA, Rafael de Castro. **Escoamento bifásico óleo-agua com precipitação de parafinas em dutos submarinos de produção de petróleo**. In: 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2007. Disponível em: <http://www.portalabpg.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_3_0477-1.pdf>. Acesso em: 11.nov.2011.

BORMANN, Flávio Lage. **Análise do processo de quebra de gota de emulsões no escoamento através de um capilar com garganta**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro; [s.n], 2010.

BRADLEY, Howard B. **Petroleum Engineering Handbook**. (Chapter 12) H. Vernon Smith. Oil and Gas separators 3rd. Ed. Richardson, Texas: Society of Petroleum Engineers, 1992.

BRESCIANI, Antonio Esio. **Análise do processo de dessalgação de petróleo: otimização do uso de água**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo – USP, São Paulo, SP; [s.n], 2009.

CARDOSO, Betriz; VIANA, Cassiano. P-34: inovação em campo. **TnPetróleo**, Rio de Janeiro, Ed. 51, dez./jan.2006. Disponível em: <http://aplicacoesweb.gdksa.com/clipping/TN_51_P-34.pdf> Acesso em: 15.nov.2009.

COLLAZZO, Gabriela. Refino de Petróleo. DEQ1014- Termodinâmica aplicada a Engenharia Química II. Notas de Aula. Centro de Tecnologia. Departamento de

Engenharia Química. Universidade Federal de Santa Maria, 2008. Disponível em: <www.ufsm.br/ceq/arquivos/refino_de_petroleo.ppt>. Acesso em : 16.set.2011.

ENERGIA HOJE. **Separação acelerada**, Renato Cordeiro. 01.maio.2006. Editora Brasil Energia. Disponível em: <<http://www.energiahoje.com/brasilenergia/noticiario/2006/02/01/267239/separacao-acelerada.html>>. Acesso em : 10 nov. 2011.

FILGUEIRAS, Nathalia Gonçalves Tannus. **Modelagem, Análise e Controle de um Processo de Separação Óleo/Água**. Dissertação (Pós-Graduação em Engenharia Química) – COOPE, Universidade Federal Do Rio De Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ; [s.n], 2005.

NICO FILHO, Gelson Heraldo. **Sistema de bombeamento submarino do Campo de Jubarte**. Dissertação (Bacharel em Engenharia de Petróleo) – Centro Universitário Vila Velha, Vila Velha, ES; [s.n], 2007.

FLARGENT. Hidrociclone. Disponível em: <<http://www.flargent.com/ProdPics/ProdPic95.jpg>>. Acesso em : 11 de nov. 2011.

FREITAS; A. G. B.; SANTANA, C. R.; SILVA, R. S.; SILVA, G. F. **Investigação das facilidades e métodos utilizados atualmente no processamento primário de petróleo em campos onshore e offshore**. In: 4º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2007. Disponível em: <http://www.portalabpq.org.br/PDPetro/4/resumos/4PDPETRO_2_3_0322-1.pdf> Acesso em: 16.nov.2009.

GUILLÉN NÚÑEZ, Victor Raúl. **Deslocamento de óleo em um meio poroso através de injeção de emulsões óleo-em-água**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro; [s.n], 2007.

HAMWORTHY. *Vessel Internal Eletrostatic Coalescer (VIEC[®])*. Disponível em: <<http://www.hamworthy.com/PageFiles/1729/VIEC.pdf>>. Acesso em: 11 nov. 2011.

ILCE. Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa. Usos de las Zeolitas. Disponível em : <<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen1/ciencia2/55/imgs/f25p60.gif>>. Acesso em : 11 nov. 2011.

KARCHER, Viviane, **Determinação da Energia Interfacial de Emulsões de Água em Óleo Pesado**. Campinas, 2008, 95 p. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP; [s.n], 2008.

KOKAL, Sunil L. **Crude Oil Emulsions. Petroleum Engineering Handbook**. Larry W. Lake (Chapter 12). Edited by; Saudi Aramco. Society of Petroleum Engineers, Richardson, USA, 2006.

LIMA, Eduardo Rocha de Almeida. **Cálculo de propriedades físico-químicas de sistemas coloidais via equação de Poisson-Boltzmann**. Dissertação (Doutorado

em Engenharia Química) – COOPE, Universidade Federal Do Rio De Janeiro – UFRJ, Rio de Janeiro, RJ; [s.n], 2008.

LOPES, J. M.; NEVES, G. B. M.; LUCAS, E. F. **Avaliação da variação da viscosidade de óleo cru em função da adição de desemulsificante**. In: 2º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2003. Disponível em: <<http://www.portalabpq.org.br/PDPetro/2/4078.pdf>> Acesso em: 2.nov.2009.

MOTHÉ, Cheila Gonçalves; JUNIOR, Clenilson da Silva S. **Petróleo pesado e extrapesado: reservas e produção mundial**. TnPetróleo, Rio de Janeiro, Ed. 57, nov./dez.2007. Disponível em: <http://www.tnpetroleo.com.br/download.php/revista/download/i/33/nome/TN57_Artigos.pdf> Acesso em: 16.set.2011.

NUNES, Giovani Cavalcanti. Concepção de unidade de separação trifásica compacta; Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro, 48 (1/2): 18 – 24, jan./jun. 2005.

OLIVEIRA, R. C. G.; CARVALHO, C. H. M. Influência do tipo de emulsão sobre o escoamento e o processo de deposição orgânica de petróleos. Boletim Técnico da Petrobrás. Rio de Janeiro, 1998.

RAMALHO, J. B. V. S. **Injeção de produtos químicos em poços através de linha de gás-lift**: estado da arte; Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 43 (3/4), pag. 163-167. 2000.

_____. Cisalhamento de emulsões de petróleo do tipo A/O durante amostragem em linha; Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro, 45 (1): 1-5, jan./mar., 2002.

_____. Efeito do envelhecimento sobre viscosidade e estabilidade de emulsões de petróleo do tipo água-óleo; Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro, 43 (2): 100-103, abr./jun. 2000.

_____. Ensaio para avaliação dos principais parâmetros necessários ao dimensionamento de separadores gravitacionais trifásicos; Boletim Técnico da Petrobrás, Rio de Janeiro, 43 (1): 28-33, jan./ mar. 2000.

_____. Avaliação da separação água-óleo em campo injetando desemulsificante através da linha de gás lift; Boletim Técnico da Petrobras, Rio de Janeiro, 44 (1/4), pag. 37-40. 2001.

RAPOSO, Gelmirez Martins. **Simulação numérica do escoamento em hidrociclone destinado a aplicações de alto teor de óleo**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia Mecânica, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro – PUC-Rio, Rio de Janeiro, RJ; [s.n], 2008.

ROSA, J. J. Desenvolvimento de um Novo Processo de Tratamento de Águas Oleosas – Processo FF. XIX Prêmio Jovem Cientista – Água – Fonte da Vida. Porto Alegre. RS. 2003.

ROSS, S.; MORRISON, I. D. Colloidal System and Interfaces. John Wiley & Sons, 1988.

RSC Publishing. *A water/oil/water duplex emulsion*. Disponível em: <<http://blogs.rsc.org/sm/files/2011/03/Emulsion.png>>. Acesso em : 11 nov. 2011.

SALAGER, J. L. Teoria de Emulsões e sua Aplicação na Indústria de Petróleo. CENPES, Rio de Janeiro, 1986.

SANTOS, Ronaldo Gonçalves dos. **Formulação e propriedades reológicas e coloidais de emulsões óleo em água para aplicação em processos de escoamento de óleos pesados**. Dissertação (Doutorado em Engenharia Química) – Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP; [s.n], 2007.

SILVA, Rosivânia da Paixão. **Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projeto de Separadores Gravitacionais**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia do Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP; [s.n], 2004.

SJÖBLOM, Johann. Emulsions and Emulsions Stability. 2nd Edition. Taylor & Francis Group, LLC. Boca Raton, 2006.

_____. Encyclopedic Handbook of Emulsion Technology. Marcel Dekker, Inc. Basel, Switzerland, 2001.

SPEIGHT, J.G. *The Chemistry and Tecnology of Petroleum*. Marcel Decker, Inc. 2nd ed, 1991.

SUSZI. *Industry and Marine Service and Trading*. Hidrocicloane. Disponível em: <<http://www.suszi.ro/separare.html>>. Acesso em : 11 nov. 2011.

THOMAS, J. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo. Editora Interciência Ltda. Rio de Janeiro. 2004.

TREVISAN, Francisco Exaltação. **Padrões de Fluxo e Perda de Carga para Escoamento Trifásico Horizontal de Óleo Pesado, Água e Ar**. Campinas, 2003, [s.n]. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Petróleo) – Faculdade de Engenharia Mecânica e Instituto de Geociências, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, Campinas, SP; [s.n], 2003.

VIANA, Cassiano. **FPSO Petrojarl Cidade de Rio das Ostras**: um laboratório de desenvolvimento para óleo pesado. TnPetróleo, Rio de Janeiro, Ed. 58, mar/abril.2008. Disponível em: <http://www.tnpetroleo.com.br/download.php/revista/download/i/45/nome/TN58_Bacia_de_Campos.pdf> Acesso em: 16.nov.2009.

VISÃO ACADÊMICA. UFPR. Determinação do equilíbrio hidrófilo-lipófilo (ehl) de óleos de origem vegetal. Disponível em: <<http://www.visaoacademica.ufpr.br/v3n1/hidrofilo.htm>>. Acesso em : 11 nov. 2011.