



Dissertação de Mestrado

ESTUDO DE QUEBRA DE EMULSÕES DE PETRÓLEO UTILIZANDO MICROEMULSÕES E CÉLULA DE DESIDRATAÇÃO **ELETROSTÁTICA**

Manuelle Meike Silva de Araújo

Natal, setembro de 2004

UFRN - CT - NUPEG - Campus Universitário - CEP: 59070-970 - Natal-RN - Brasil Fone-Fax: (84)32153773 - www.nupeg.ufrn.br - prhanp14@nupeg.ufrn.br

ARAÚJO, Manuelle Meike Silva de – Estudo de Quebra de Emulsões de Petróleo Utilizando Microemulsões e Célula de Desidratação Eletrostática. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Áreas de Concentração: Tecnologia de Tensoativos e Processos de Separação, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Co-orientadora: Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas.

RESUMO – A produção de petróleo e/ou seu processamento é geralmente acompanhado de água, sais e impurezas. Essa água deve ser removida, pois gera problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação e nos equipamentos de refino. Dentre as alternativas de quebra de emulsões de petróleo surgem as microemulsões e o processo de separação eletrostática que se aplica eficientemente à separação de um líquido condutor (água) disperso em um meio não condutor (petróleo). Neste trabalho, foi verificado o desempenho das microemulsões, bem como, da aplicação conjunta da célula de desidratação eletrostática com a microemulsão no tratamento de emulsões do tipo água em óleo. Para a determinação das regiões de microemulsão, foram usados três tensoativos comerciais, utilizados na indústria de petróleo: DGP07, DGP23RC e DNP205; o álcool isopropílico como cotensoativo; a água destilada como fase aquosa; o tolueno como fase oleosa e razão C/T (Cotensoativo/Tensoativo) igual a 9. Os melhores resultados foram obtidos utilizando o DGP23RC como tensoativo, obtendo-se um percentual de quebra superior a 97%. A aplicação conjunta (célula eletrostática e microemulsão) mostrou resultado excelente, pois, foi obtida uma eficiência de 100% na separação da água do petróleo.

Palavras chaves:		
- Tensoativos	- Emulsões água-óleo	- Célula eletrostática
- Microemulsões	- Petróleo	- Separação

DATA DA DEFESA: 10 de setembro de 2004.

BANCA EXAMINADORA

Presidente: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto.

Membros: Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas. Prof. Dr. Alfredo Ismael Curbelo Garnica. Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto. Dra. Everlane Ferreira Moura. Dra. Vanessa Cristina Santanna.

ABSTRACT

The petroleum production and its processing is usually accompanied of water, salts and impurities. Water must be removed because it produces incrustation and corrosion problems in oil pipeline of exportation and in the refinement tools. Among the alternatives in order to breakdown petroleum emulsions appear the microemulsions and the electrostatic separation process that it is efficiently applied for separating conductor liquid (water) dispersed in a non conductor ambient (petroleum). In this work, the performance of microemulsions, as well as application together of electrostatic dehydration cell with water in oil microemulsion, was verified. For determining the microemulsions areas, three different commercial surfactants, applied in petroleum industry, were used: DGP07, DGP23RC and DNP205; isopropilic alcohol as cosurfactant; distilled water as aqueous phase; toluene as oil phase and C/S ratio (Cosurfactant/Surfactant) equal to 9. The best results were obtained by the system containing DGP23RC surfactant, with a rate of breaking down over 97%. Application together (electrostatic cell and microemulsion) showed excellent results, just because its efficiency in separating water from petroleum was 100%.

DEDICATÓRIA

Dedico esta dissertação aos meus pais Manoel Secundo de Araújo e Margarida Maria Silva de Araújo, que estão sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida, pelo amor, educação, apoio e confiança que em mim depositaram.

A minha avó **Maria Galdino da Silva** que está no céu vibrando ao ver mais uma batalha vencida da minha vida. E a minha avó **Severina Edite Medeiros** pela força e atenção.

Ao meu querido **Gustavo Fernandes Rosado Coêlho**, que com muito carinho, compreensão e paciência, ajudou-me e incentivou-me a concluir este trabalho.

Ao meu irmão Masterson Michel Silva de Araújo, pelo afeto e disponibilidade nas horas precisas.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar esta dissertação e concluíla.

Ao Professor Doutor Afonso Avelino Dantas Neto, o meu agradecimento pela amizade, orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

À Professora Doutora Tereza Neuma de Castro Dantas pelos conselhos, incentivo, orientação e compreensão ao longo deste trabalho.

Ao Professor Doutor Eduardo Lins de Barros Neto pelo apoio, conversas e discussões durante a realização deste trabalho.

A Professora Doutora Gorete Ribeiro de Macedo pela amizade e incentivo.

A todos os bolsistas do Laboratório de Processos de Operação: Karla, Fabíola, Alfredo, Geraldine, Diego, Vanessa, Wendell, Leda, Érica, Shirley e Roberta pelo apoio dado.

A todos meus amigos da UFRN pelo incentivo dado.

À PETROBRAS – UN-RNCE, pelo apoio, especialmente ao Químico de Petróleo, Faria Lima que teve participação decisiva neste trabalho.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, por incentivar os estudos na área de Petróleo e Gás Natural e pela bolsa concedida.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

1.	Introdução	1
2.	Aspectos teóricos	5
	2.1 - Características das Emulsões de Petróleo	5
	2.1.1 - Definição	5
	2.1.2 - Formação da emulsão	6
	2.1.3 - Agentes emulsificantes	6
	2.1.4 - Estabilidade das emulsões	6
	2.1.4.1 - Fatores físicos	7
	2.1.4.1.1 - Viscosidade das fases e da emulsão	7
	2.1.4.1.2 - Massa específica das fases	9
	2.1.4.1.3 - Proporção volumétrica das fases	10
	2.1.4.1.4 - Distribuição dos diâmetros de gotículas da fase interna	10
	2.1.4.2 - Fatores interfaciais	11
	2.1.4.2.1 - Tensão interfacial	11
	2.1.4.2.2 - Viscosidade interfacial	12
	2.1.4.2.3 - Compressibilidade de película interfacial	12
	2.1.4.2.4 - Envelhecimento da interface	13
	2.1.4.2.5 - Efeito da presenca de íons	13
	2.2 - Mecanismos envolvidos na quebra de emulsões	14
	2.2.1 - Sedimentação	
	2.2.2 - Floculação	
	2.2.3 - Coalescência	15
	2 3 - Características químicas e físico-químicas das fases envolvidas	18
	2.4 - Considerações sobre os produtos desemulsificantes	19
	2.5 - Tensoativos	
	2.5.1 - Definição	21
	2.5.2 - Classificação dos tensoativos	
	2.5.2.1 - Ouanto à carga do grupo polar	21
	2.5.2.1.1 - Tensoativos catiônicos	
	2.5.2.1.2 - Tensoativos aniônicos	22
	2 5 2 1 3 - Tensoativos anfóteros (zwiteriônicos)	23
	2 5 2 1 4 - Tensoativos não-iônicos	23
	2.5.2.1.5 - Tensoativos meso-iônicos	
	2.5.2.2 - Quanto à estrutura química	24
	2 5 2 2 1 - Tensoativo monocatenário clássico	24
	2 5 2 2 2 - Tensoativo bicatenário clássico	24
	2.5.2.3 - Tensoativo tricatenário clássico	24
	2.5.2.2.4 - Tensoativo geminado	24
	2.5.2.5 - Tensoativo bolaforme	24
	2.5.2.2.6 - Tensoativo assimétrico	
	2.5.3 - Propriedades dos tensoativos	25
	2 5 3 1 – Balanco hidrofílico-lipofílico	25
	2.5.3.1.1 – Estimativa do BHL pelo método da dispersão em água	
	2.5.3.1.2 – Estimativa do BHL pelo método de Davies	26
	2.5.3.2 – Adsorcão na interface	27
	2 5 3 3 – Formação de micelas	28
	2 5 3 4 – Concentração micelar crítica	20
	2.5.5.1 Concentração intecha critica	

2.5.3.5 - Ponto de Krafft	.30
2.5.3.6 - Ponto de Turbidez	.31
2.6. Microemulsões	.32
2.6.1 - Estruturas das microemulsões	.33
2.6.2 - Sistemas de Winsor	.34
2.6.3 - Diagramas de representação das fases das microemulsões	.34
2.6.3.1 - Diagramas ternários.	.35
2.6.3.2 - Diagramas quaternários	.35
2.6.3.3 - Diagramas pseudoternários	.36
2.6.4 – Parâmetros que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão	.37
2.6.4.1 – Temperatura	.37
2.6.4.2 – Salinidade	.37
2.6.4.3 – Razão cotensoativo/tensoativo (C/T)	38
2 6 4 4 – Natureza do óleo	38
2 6 4 5 – Natureza e concentração do tensoativo	38
27 - Variáveis do processo de desidratação eletrostática de petróleos	39
2.7 • vultavels do processo de destatuação eletrosantea de perofeos	39
2.7.1 Voltagem e espacamento entre os eletrodos	41
2.7.2 Votagem e espaçamento entre os eletrodos	<u>4</u> 1
2.7.5 - Tipo e concentração do produto desentaismeante	<u>4</u> 1
2.8 - Trocesso de separação eletrostatica	/11
2.8.2 - Gradiente de tenção máximo e consumo elétrico	. - 1 ΛΛ
2.8.2 - Mecanismo de romnimento de emulsões em campo elétrico de corrente contínua	
(CC)	16
284 Macanismo de romnimento de amulsões em campo elétrico de corrente alternado	,40 3
(ΛC)	1 16
(AC) 285 Influêncie de adição de águe de diluição	.40 17
2.6.5 - Influencia da adição de água de difuição	.47
J. Estado da Alte	. 30 50
4. Introdución	. 30 50
4.1. Introdução	. 30 50
4.2.1 Determineção de teor de écue inicial no emplaço e final no netráleo tratado	. 30 50
4.2.1. Determinação do teor de agua inicial na emulsão e final no petroleo tratado	. 38 50
4.2.2. Estudo do erento da temperatura na quebra de emuisoes de perioreo	. 39
4.2.3. Parametros utilizados para medir a enciencia do desemuisificante	.60
4.2.3.1. Temperatura	.60
4.2.3.2. Tempo de quebra	.60
4.2.3.3. Volume de separação	.60
4.2.3.4. Nitidez da interface	.61
4.2.3.5. Percentual do desemulsificante	.61
4.2.4. Determinação das regiões de microemulsão	.62
4.2.5. Procedimento de quebra da emulsão de petróleo utilizando microemulsões	.63
4.2.6. Célula de desidratação eletrostática	.64
4.2.6.1. Descrição da célula de desidratação eletrostática	.64
4.2.6.2. Testes realizados	.65
4.3. Materiais utilizados	.65
4.3.1. Reagentes e solventes	.65
4.3.2. Tensoativos	.66
4.3.3. Equipamentos utilizados	. 66
5. Resultados e discussão	. 69
5.1. Introdução	. 69

5.2. Determinação do teor de água inicial na emulsão e final no petróleo tratado	69
5.3 - Estudo do efeito da temperatura na quebra de emulsões de petróleo	70
5.4. Estudo da aplicação de tensoativos na quebra de emulsões de petróleo	71
5.5. Determinação das Regiões de Microemulsão	72
5.5.1 - Diagramas de solubilidade do cotensoativo	73
5.5.2 - Influência do cotensoativo em presença do tensoativo	73
5.5.3 - Influência da razão C/T para o tensoativo DGP07	75
5.5.4 - Influência da razão C/T para o tensoativo DGP23RC	77
5.5.5 - Influência da razão C/T para o tensoativo DNP205	79
5.5.6 - Influência da acidez	81
5.5.7 - Influência da salinidade	83
5.6 - Estudo do desempenho das microemulsões na quebra de emulsões de petróleo	84
5.7 - Estudo do desempenho da célula de desidratação eletrostática na quebra de emulsõ	jes
de petróleo	93
6. Conclusões	97
7. Referências Bibliográficas	101

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representação esquemática do mecanismo da coalescência.	.18
Figura 2. Representação esquemática de uma molécula tensoativa.	.21
Figura 3. Estrutura geral de uma molécula tensoativa catiônica.	.22
Figura 4. Estearato de sódio.	.22
Figura 5. Representação esquemática de uma betaína.	.23
Figura 6. Representação esquemática de um tensoativo não-iônico.	.23
Figura 7. Tensoativo meso-iônico.	.24
Figura 8. Diversas estruturas dos tensoativos: (a) tensoativo monocatenário; (b) tensoativo	
bicatenário; (c) tensoativo tricatenário; (d) tensoativo geminado; (e) tensoativos	
bolaformes com cadeias simples e dupla; tensoativo assimétrico	.25
Figura 9. Tensão versus concentração de tensoativo	.28
Figura 10. Tipos de micelas	. 29
Figura 11. Propriedades físicas utilizadas na determinação da CMC.	. 30
Figura 12. Diagrama de fases para uma solução de tensoativos iônicos	. 31
Figura 13. Representação esquemática de um diagrama de fases do C14H29-(OC2H4)7OH en	n
água	. 32
Figura 14. Estrutura de microemulsão direta e inversa.	.33
Figura 15. Sistemas de Winsor.	. 34
Figura 16. Representação esquemática de um diagrama ternário.	.35
Figura 17. Representação esquemática de um diagrama quaternário	.36
Figura 18. Representação esquemática de um diagrama pseudoternário – Relação	
água/tensoativo constante	.36
Figura 19. Representação esquemática de um diagrama pseudoternário – Relação	
cotensoativo/tensoativo constante	.37
Figura 20. Coletor graduado	. 59
Figura 21. Sistema de destilação da água contida no petróleo	. 59
Figura 22. Sistema experimental para verificar a quebra da emulsão	. 62
Figura 23. Diagrama de fase genérico com as regiões de Winsor	. 63
Figura 24. Ilustração da distribuição dos pontos escolhidos para o teste de quebra da emulsã	ĭо
de petróleo.	.63
Figura 25. Ilustração da célula de desidratação eletrostática	.65
Figura 26. Gráfico do volume de água separado do petróleo versus o tempo, para diferentes	5
temperaturas	.70
Figura 27. Gráfico do volume de água separado do petróleo versus o tempo para os	
tensoativos DGP23RC, DGP07, DHP40 e DWP201, a 70°C.	.71
Figura 28. Representação dos diagramas de solubilidade dos cotensoativos: (a) álcool	
isopropílico e (b) butanol, a T=28°C.	.73
Figura 29. Influência do cotensoativo, em presença do tensoativo, na região de microemuls	ão
para os sistemas: DGP23RC, tolueno e água; DGP07, tolueno e água; DNP205,	
tolueno e água, com os cotensoativos: butanol e álcool isopropílico, a T=28°C	.74
Figura 30. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: DGP07,	
tolueno e água, com álcool isopropílico nas razões: 1, 4, 9 e 15 como também se	em
cotensoativo, a T=28°C	.76
Figura 31. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: DGP23RC	,
tolueno e água, com álcool isopropílico nas razões: 1, 4, 9 e 15 como também se	em
cotensoativo, a T=28°C	.78

Figura 32. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sist	temas: DNP205,
tolueno e água, com álcool isopropílico nas razões: 1, 4, 9 e 15 cotensoativo, a T=28°C	como também sem
Figura 33 Influência da acidez nara os sistemas: DGP07 tolueno, razão ($T/T=4 \cdot DGP23RC$
tolueno, razão C/T=4: DNP205 tolueno, razão C/T=4 na conc	centração de HCl de
16% a T=28°C	82 x
Figura 34 Influência da salinidade para o sistema: DGP07 tolueno e razã	$_{0}$ C/T=4 nas
concentrações de NaCl de 2 5 e 10% a T=28°C	83
Figura 35 Ilustração dos pontos escolhidos nos sistemas selecionados	
Figura 36. Gráfico de Pareto para o sistema: DGP07/álcool isopropílico=9), água destilada e
tolueno.	
Figura 37. Isorespostas do sistema: DGP07/álcool isopropílico=9, água de	estilada e tolueno. 87
Figura 38. Gráfico de Pareto para o sistema: DGP23RC/álcool isopropílic	o=9, água destilada
e tolueno.	
Figura 39. Isorespostas do sistema: DGP23RC/álcool isopropílico=9, água	a destilada e
tolueno.	
Figura 40. Gráfico de Pareto para o sistema: DNP205/álcool isopropílico= tolueno.	=9, água destilada e
Figura 41. Isorespostas do sistema: DNP205/álcool isopropílico=9, água c	lestilada e tolueno. 92

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Relação entre os valores de BHL e a solubilidade de um tensoativo em água	26
Tabela 2. Valor numérico para alguns grupos funcionais no cálculo do BHL	27
Tabela 3. Diferenças entre as emulsões e as microemulsões.	32
Tabela 4. Percentual de água encontrado no petróleo.	69
Tabela 5. Porcentagem de separação da água em função da temperatura	70
Tabela 6. Porcentagem de separação da água em função do tensoativo, a T=70°C	72
Tabela 7. Porcentagem de quebra da emulsão de petróleo para o sistema: DGP07/álcool	
isopropílico=9, água destilada e tolueno.	86
Tabela 8. Porcentagem de quebra da emulsão de petróleo para o sistema: DGP23RC/álcool	
isopropílico=9, água destilada e tolueno.	88
Tabela 9. Porcentagem de quebra da emulsão de petróleo para o sistema: DNP205/álcool	
isopropílico=9, água destilada e tolueno	91
Tabela 10. Corrente elétrica versus tempo para o teste 1	94
Tabela 11. Corrente elétrica versus tempo para o teste 2.	95
Tabela 12. Eficiência de separação da água do petróleo para o teste 2, no intervalo de tempo)
de 30 minutos	95
Tabela 13. Volume de água separado do petróleo em função do tempo para as microemulsõe	es
do sistema: DGP07/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno 1	10
Tabela 14. Volume de água separado do petróleo em função do tempo para as microemulsõe	es
do sistema: DGP23RC/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno1	13
Tabela 15. Volume de água separado do petróleo em função do tempo para as microemulsõe	es
do sistema: DNP205/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno 1	15

NOMENCLATURA

SÍMBOLOS ROMANOS

A	Área de eletrodos, m ² .
A e B	Constantes do sistema.
A/O	Água/Óleo.
A1	Grupo alquil.
A2	Grupo aril.
A3	Grupo heterocíclico.
AC	Campo elétrico de corrente alternada, V/m.
\mathbf{A}_{T}	Área da seção transversal do tratador, m ² .
BHL	Balanço hidrofílico-lipofílico.
BSW	Teor de água no petróleo, %.
С	Condutividade específica do meio, Mho.m.
C/T	Cotensoativo/Tensoativo.
CC	Campo elétrico de corrente contínua, V/m.
Cd	Coeficiente de arraste.
CMC	Concentração Micelar Crítica, %.
Dfd	Diâmetro de gota da fase dispersa, m.
dg	Diâmetro das gotículas, m.
d_m	Diâmetro médio das gotículas, m.
Ε	Intensidade do campo, V/m.
E_a	Gradiente de tensão aplicado, V/m.
E_c	Gradiente de tensão crítico, V/m.
F	Força de atração, N.
Fd	Forças dipolo-dipolo, N.
Fe	Forças eletrostáticas, N.
Fg	Forças gravitacionais, N.
Fv	Forças viscosas, N.
G	Aceleração da gravidade, m/s ² .
GT	Gradiente de Tensão, V/mm.
Κ	Constante dielétrica do meio contínuo.
K_d	Constante dielétrica do sistema.
Kg	Constante proporcional à carga da gota.
Ks	Constante do sistema.

L	Distância entre os eletrodos, m.
Le	Espaçamento entre os eletrodos, mm.
Nre	Número de Reynolds.
O/A	Óleo/Água.
P_b	Pressão de bolha dos petróleos, Pa.
pН	Potencial Hidrogeniônico.
Q	Carga das gotículas, C.
R	Representa a cadeia hidrofóbica.
<i>R</i> , <i>R1</i> e <i>R2</i>	Raios das gotículas, m.
S	Distância entre os centros das gotas, m.
S/R	Razão entre o espaçamento e o raio.
SAO	Sistemas de separação de água oleosa.
Т	Temperatura, K ou °R.
t	Temperatura de tratamento eletrostático, °C.
TK	Temperatura de Kraftt, °C.
T_p	Temperatura do petróleo, °F.
T _{RP}	Tempo de residência do petróleo entre os eletrodos, s.
Ve	Voltagem entre os eletrodos, V.
V _{ef.}	Velocidade eletroforética, m/s.
Vg	Velocidade de sedimentação da gota supondo escoamento em regime laminar, m/s.
V_m	Velocidade de sedimentação das gotículas, m/s.
V _t	Velocidade terminal de Stokes, m/s.
W_p	Vazão do petróleo, m ³ /s.
Х	Representa o contra-íon negativo associado à molécula.

SÍMBOLOS GREGOS

β	Ângulo entre os centros das gotas e a linha de força do campo elétrico, °.
σ_{a}	Área superficial do filme da interface das gotículas, m ² .
ε	Constante dielétrica da fase externa.
ϕ_{d}	Fração volumétrica da fase dispersa, % v/v
$ ho_a$	Massa específica da água, g/cm ³ .
$ ho_e$	Massa específica da fase externa, Kg/m ³ .
$ ho_i$	Massa específica da fase interna, Kg/m ³ .
$ ho_{60^{o}\!F}$	Massa específica do petróleo à 60°F (15,6°C), g/cm ³ .
$ ho_p$	Massa específica do petróleo na temperatura desejada, g/cm ³ .

ho d e ho c	Massas específicas das fases dispersas e contínuas, respectivamente, Kg/m ³ .
\mathcal{E}_0	Permissividade dos espaços livres, F/m.
δ	Potencial eletrocinético, V.
ϕ_i	Proporção volumétrica da fase interna, % v/v.
$lpha_i$	Representa a contribuição de cada grupo hidrofílico.
β_i	Representa a contribuição de cada grupo hidrofóbico presente numa molécula qualquer.
δ_c	Taxa de cisalhamento imprimida durante a medida de viscosidade, s ⁻¹ .
γ _{ao}	Tensão interfacial óleo-água, N/m.
σ	Tensão interfacial, N/m.
ω	Viscosidade cinemática, cSt
$\eta_{_d}$	Viscosidade da emulsão diluída, Pa.s.
$\eta_{\scriptscriptstyle em}$	Viscosidade da emulsão produzida, Pa.s.
η_c	Viscosidade da fase contínua, Pa.s.
η_i	Viscosidade da fase interna, Pa.s.
η_{e}	Viscosidade dinâmica da fase externa, Pa.s.
μ_p	Viscosidade do petróleo, mPa.s.

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO GERAL

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.

1. Introdução

Durante o processo de produção de petróleo é comum o aparecimento de água proveniente do aqüífero localizado numa zona inferior da formação produtora ou, então, do mecanismo de recuperação secundária por injeção de água. Essa água, por apresentar elevado teor de sal em sua composição e formar emulsões com viscosidades superiores à do petróleo desidratado, deve ser removida, pois afeta o funcionamento do sistema de bombeio e transferência e compromete certas operações de processo nas refinarias, além de representar volume ocioso na transferência e tancagem do petróleo e gerar problemas de incrustação e corrosão nos oleodutos de exportação.

Normalmente, o petróleo e a água são encontrados no fundo do poço sob a forma de duas fases separadas. Ao escoarem através das tubulações de produção, essas fases são submetidas à agitação e ao cisalhamento e, em função da presença de emulsificantes naturais no petróleo (asfaltenos, resinas, ácidos naftênicos, dentre outras espécies químicas), de caráter lipofílico dominante, ocorre a dispersão de uma fase em outra, dando origem a emulsões do tipo água-óleo (A/O), isto é, gotas de água dispersas no petróleo recobertas por fina camada (interface) da fase oleosa. Esses agentes migram para a interface e formam uma barreira que impede o contato entre as gotas, estabilizando a emulsão. É sabido que estas emulsões podem ser também estabilizadas pela presença de materiais insolúveis, finamente divididos, na interface (Ramalho, 2000).

A presença de "água de formação" emulsionada no petróleo origina vários problemas operacionais que se estendem das regiões de produção até as refinarias.

Sob o ponto de vista das regiões de produção e das estações de transferência, a presença de emulsões A/O acarreta a elevação dos custos energéticos despendidos para a movimentação dos petróleos, devido ao aumento de viscosidade dos mesmos. Por outro lado, caso seja necessário aquecer esses petróleos durante o processo de produção ou transporte, poderão ocorrer problemas de incrustação nas baterias de aquecimento, principalmente devido à perda de solubilidade de sulfatos e carbonatos.

Introdução Geral

No caso de refinarias, a presença de emulsões A/O causa, além dos problemas já citados, outros ainda mais sérios, tais como a corrosão dos equipamentos de refino, a perda de eficiência de conversão dos processos catalíticos e a diminuição do valor comercial das frações mais pesadas, devido à elevação do teor de cinzas.

Nos campos de produção o petróleo freqüentemente é extraído na forma de emulsão com grande quantidade de água, que em alguns casos atinge 30 a 50% da produção. Desta forma é imperativo efetuar um tratamento para reduzir o teor da água e sedimentos a valores aceitáveis, antes do seu bombeamento através de oleodutos (Oliveira et al., 1995b).

Devido às mudanças nas propriedades dos fluidos dos diversos poços, as substâncias tensoativas utilizadas até o momento com a finalidade de prevenir, reduzir e/ou quebrar estas emulsões, não foram eficientes em todos os casos. Como alternativa para esta aplicação têmse os sistemas microemulsionados, que, por possuírem um grande poder de solubilização tanto de substâncias polares quanto apolares, elevada área interfacial, alta estabilidade e baixa tensão interfacial, se mostram adequados para o tratamento em questão (Santos, 2002).

Outra alternativa é o processo de separação eletrostática que se aplica eficientemente à separação de um líquido condutor (água) disperso em um meio não condutor (petróleo).

Geralmente, a separação da água do petróleo é realizada em duas etapas operacionais: a desidratação e a dessalgação. A desidratação é realizada nas unidades operacionais de produção instaladas em campo, e consiste, basicamente, na separação e remoção de grande parte da água. A dessalgação do petróleo é realizada nas refinarias, e consiste em lavar o petróleo com água doce para remover grande parte do sal residual presente. Vários processos podem ser utilizados para a desidratação/dessalgação de petróleos, tais como: processos gravitacionais, centrífugos e eletrostáticos.

Portanto, os métodos de desidratação combinam efeitos com o objetivo de remover os agentes emulsionantes presentes na interface, e permitir a coalescência das gotas e a segregação das fases líquidas. Assim, normalmente são adicionados, previamente, produtos químicos desestabilisantes (desemulsificantes) à corrente a ser processada, capaz de competir e deslocar os emulsificantes naturais presentes na interface. Em seguida, a emulsão é aquecida

e quando necessário é fornecido ao sistema padrão de fluxo suficiente para que haja separação de fases (Ramalho, 2000).

Com base nesses fatos, o presente trabalho foi proposto a:

a) Avaliar o desempenho de cinco tensoativos comerciais na quebra de emulsões de petróleo do tipo água em óleo;

b) Estudar a utilização destes tensoativos na formulação de sistemas microemulsionados para a aplicação na quebra de emulsões água em óleo;

c) Verificar a eficiência do tensoativo e da microemulsão na separação água-óleo;

 d) Montar uma célula de desidratação eletrostática para tratamento de emulsões do tipo água em óleo;

e) Utilizar a melhor microemulsão em conjunto com a célula de desidratação eletrostática na quebra da emulsão de petróleo.

Esta dissertação é dividida em seis Capítulos. No Capítulo 1 foi mostrada uma introdução geral. No Capítulo 2 são apresentados a fundamentação teórica sobre emulsões de petróleo, tensoativos e suas propriedades, microemulsões e o processo de separação eletrostática. O Capítulo 3 contempla o estado da arte sobre a quebra de emulsões de petróleo. No Capítulo 4 são encontradas as metodologias empregadas durante a realização do trabalho. Os resultados obtidos e discussões são apresentados no Capítulo 5, seguido das conclusões finais no Capítulo 6 e das referências bibliográficas no Capítulo 7.

CAPÍTULO 2 ASPECTOS TEÓRICOS

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.

2. Aspectos teóricos

2.1 - Características das Emulsões de Petróleo

2.1.1 - Definição

Uma emulsão pode ser definida como sendo a mistura de dois líquidos imiscíveis, um dos quais está disperso no outro sob a forma de partículas e mantém-se estabilizado pela ação de agentes emulsificantes.

Os agentes emulsificantes são substâncias anfifilicas que apresentam tanto afinidade pelo óleo quanto pela água, tendendo a migrar para a interface óleo-água promovendo o aumento da estabilidade das emulsões.

Durante o processo de produção e movimentação dos petróleos é comum o surgimento de dois tipos distintos de emulsões:

a) As emulsões de água em petróleo (A/O):

Onde as gotas de água da formação, finamente divididas, são circundadas por um meio contínuo de óleo. A fase interna é a água da formação e o petróleo a fase externa. Este tipo de emulsão é o mais comumente encontrado durante os processos de produção e movimentação de petróleo e pode ser separada em suas fases através de processos de tratamento térmicos, químicos e/ou eletrostáticos.

b) As emulsões de petróleo em água (O/A):

Onde as gotas de óleo estão dispersas em um meio aquoso contínuo. A fase interna é o petróleo e a água da formação a fase externa. Este tipo de emulsão é mais raramente encontrado e está freqüentemente relacionado à utilização de métodos secundários de recuperação de petróleo (injeção de água e vapor) e as águas oleosas retiradas dos vasos tratadores de petróleo. Este tipo de emulsão é comumente separado em suas fases através de processos de flotação nos sistemas de separação de água oleosa, SAO (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.1.2 - Formação da emulsão

A formação de uma emulsão está relacionada a um fornecimento de energia ao sistema petróleo/água. Este ganho de energia pelo sistema petróleo/água pode ter origem mecânica como, por exemplo, pelo cisalhamento causado por uma bomba de fundo de poço e/ou origem hidráulica como, por exemplo, pela queda de pressão em válvulas e restrições. Por outro lado, não deve ser ignorado que o fluxo dos fluidos (petróleo e água) através dos poros da formação, durante os processos de produção, estimulação e recuperação, pode também promover o cisalhamento entre estes fluidos, gerando misturas de fases (emulsão) ainda ao nível de reservatório.

2.1.3 - Agentes emulsificantes

De forma geral, é definido que a maior ou menor tendência de um petróleo formar uma emulsão está diretamente associada à presença de agentes emulsificantes. Estes agentes tendem a concentrar-se na interface petróleo-água e agem reduzindo a tensão interfacial entre os dois líquidos, formando uma barreira física (estérica) e/ou elétrica que dificulta a coalescência das gotículas.

Entre os agentes emulsificantes mais comumente encontrados nos petróleos destacamse os asfaltenos (que consiste de uma mistura variável de compostos orgânicos contendo em suas moléculas, átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio), parafinas, resinas, ácidos orgânicos, areia, sílica, carbonatos, sulfatos, sulfitos e outros (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.1.4 - Estabilidade das emulsões

As emulsões de petróleo podem ser consideradas como sistemas termodinamicamente instáveis, sendo a sua maior ou menor estabilidade dependente dos fatores físicos e interfaciais envolvidos (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.1.4.1 - Fatores físicos

São considerados como fatores físicos, a viscosidade, a massa específica e a proporção volumétrica das fases, além da distribuição dos diâmetros de gotículas da fase interna.

2.1.4.1.1 - Viscosidade das fases e da emulsão

A viscosidade das fases de uma emulsão exerce influência decisiva na sua estabilidade. Esta influência foi primeiramente estudada utilizando-se a equação da velocidade de sedimentação elaborada por Navier e Stokes, Equação (1). Para tal, era considerado que as gotículas da fase interna eram perfeitamente esféricas e indeformáveis, e que a sedimentação se processava segundo um escoamento perfeitamente laminar.

$$V_m = \left(\rho_i - \rho_e\right) \cdot \frac{G.d_m^2}{18 * \eta_e} \tag{1}$$

Onde, V_m é a velocidade de sedimentação das gotículas;

 ρ_i é a massa específica da fase interna;

 ρ_e é a massa específica da fase externa;

G é a aceleração da gravidade;

 d_m é o diâmetro médio das gotículas;

 η_e é a viscosidade dinâmica da fase externa.

Estudos posteriores realizados por Rybczinski (1911) e Hadamard (1911), mostraram que a viscosidade da fase interna era um fator importante no aparecimento ou não de movimentos de convecção interna nas gotículas, e que estes movimentos eram capazes de retardar consideravelmente a velocidade de sedimentação destas gotículas.

$$V_m = \frac{\left(\rho_i - \rho_e\right) \cdot G \cdot d_m^2}{6\eta_e} \cdot \frac{\eta_i + \eta_e}{3 \cdot \eta_i + 2 \cdot \eta_e}$$
(2)

Onde, η_i é a viscosidade da fase interna.

Através da Equação (2) é observado que quanto maior for a diferença das viscosidades das fases interna e externa, os movimentos de convecção interna são mais acentuados, o que tende a retardar a velocidade de sedimentação das gotículas e conseqüentemente aumenta a estabilidade da emulsão.

As emulsões de petróleo, via de regra, são mais viscosas que as fases que a formam e tendem a apresentar comportamento reológico do tipo Pseudoplástico (n<1), que se acentua com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa.

O valor da viscosidade de um petróleo ou de um determinado hidrocarboneto a uma dada temperatura pode ser facilmente calculado caso seja conhecida sua viscosidade a pelo menos duas temperaturas distintas. Para tal, deve-se utilizar a Equação (3) descrita na norma ASTM D445-65.

$$Log.Log.(\omega + 0,7) = A - B.LogT$$
(3)

Onde, $\omega \acute{e}$ a viscosidade cinemática;

A e B são constantes do sistema;

T é a temperatura.

Outros trabalhos (Yamaguchi et al., 1987) têm mostrado que a viscosidade das emulsões aumenta com a diminuição dos diâmetros de gotículas que a constituem. Esta característica tem explicação no fato de que se mantendo constante o volume da fase interna, a medida em que diminui o tamanho das gotículas, maior será a área superficial total da fase interna e, portanto maior o somatório das forças de interações estéricas e elétricas.

Einstein (1906) foi o pioneiro na tentativa de criar uma equação capaz de relacionar a viscosidade da fase externa e a proporção volumétrica da fase interna com a viscosidade da emulsão produzida.

$$\frac{\eta_e}{\eta_{em}} = 1 + 2,5.\phi_i \tag{4}$$

Onde, ϕ_i é a proporção volumétrica da fase interna;

 η_{em} é a viscosidade da emulsão produzida.

Contudo a equação de Einstein só é válida para emulsões muito diluídas ($\phi_i < 2\%$), pois, a medida em que aumenta a proporção volumétrica da fase interna a fase externa tornase cada vez mais fracionada e, portanto incapaz de responder de igual maneira aos esforços cisalhantes aplicados.

Oldroyd (1955) procurou criar uma Equação (5) que incluísse o efeito de circulação interna das gotículas, ainda para emulsões diluídas.

$$\frac{\eta_e}{\eta_c} = 1 + 2.5.\phi_i \cdot \left\{ \left(\frac{2}{5} \right) \cdot \eta_c + \eta_d + \frac{\eta_s}{\eta_c} + \eta_d + \eta_s \right\}$$

$$\eta_s = \left(\frac{4}{5} \right) \cdot \left\{ 2\delta + 3\frac{\sigma}{dg} \right\}$$
(5)

Onde, δ_c é a taxa de cisalhamento imprimida durante a medida de viscosidade;

 σ_a é a área superficial do filme da interface das gotículas;

dg é o diâmetro das gotículas.

2.1.4.1.2 - Massa específica das fases

A massa específica das fases contribui decisivamente na estabilidade de uma emulsão. Quanto maior a diferença entre as massas específicas das fases, maior a velocidade de sedimentação e, portanto, menor a estabilidade da emulsão (Oliveira & Figueiredo, 1989).

A massa específica do petróleo a uma dada temperatura pode ser calculada através da equação proposta por Edmister & Lee (1984), Equação (6).

$$\rho_p^2 - \rho_{60^\circ F}^2 = \left\{ \left(-6,89.10^{-4} \right) + \left[\left(1,24.10^{-8} \right) + \frac{\left(5,10.10^{-8} \right)}{\rho_{60^\circ F}} \right] \cdot T_p + \frac{\left(2,37.10^{-5} \right)}{\rho_{60^\circ F}} \right\} \cdot \left(T_p - 60,0 \right)$$
(6)

Onde, ρ_p é a massa específica do petróleo na temperatura desejada;

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.

 $\rho_{60^{\circ}F}$ é a massa específica do petróleo à 60°F (15,6°C); T_p é a temperatura.

2.1.4.1.3 - Proporção volumétrica das fases

Como foi visto no item 2.1.4.1.1., quanto maior a proporção volumétrica da fase interna, maior a viscosidade da emulsão formada, desde que o ponto de inversão não seja atingido. Por outro lado, apesar do aumento da viscosidade colaborar para a diminuição da mobilidade das emulsões, o aumento da proporção volumétrica da fase interna provoca a aproximação destas gotículas, favorecendo assim a coalescência entre as mesmas. Portanto, o efeito do aumento da proporção volumétrica da fase interna dependerá do somatório dos fatores estabilizantes e desestabilizantes do sistema em questão (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.1.4.1.4 - Distribuição dos diâmetros de gotículas da fase interna

De forma geral, pode-se afirmar que quanto menor e mais ampla a distribuição dos diâmetros das gotículas que formam uma emulsão, maior será a estabilidade desta emulsão.

Mantendo-se a mesma proporção volumétrica das fases de um sistema emulsionado, a diminuição dos diâmetros das gotículas estará associado a um aumento no número total destas gotículas, acarretando por sua vez um aumento na área superficial de interações estéricas e elétricas entre as gotas. Como foi observado no item 2.1.4.1.1, este aumento de área e interações provoca um aumento na viscosidade da emulsão, favorecendo assim a estabilidade da mesma.

Por outro lado, quanto mais ampla a distribuição dos diâmetros das gotículas, melhor será a ocupação dos espaços livres gerando desta forma, maiores distâncias entre essas gotículas e, portanto menor chance de coalescência entre as mesmas.

O conhecimento da distribuição dos diâmetros de gotículas da fase interna é fundamental para o correto dimensionamento dos equipamentos de separação e tratamento de petróleo; uma vez que estes equipamentos são projetados para promover a remoção de diâmetros de gotas iguais ou superiores a um valor arbitrado, que chamamos de diâmetro de

corte. Os diâmetros de corte, utilizados no projeto dos equipamentos de separação e tratamento, variam enormemente com o tipo e a aplicação desejada para este equipamento.

Durante a produção de petróleo é comum o aparecimento de água associada sob várias formas, a saber, livre, dispersa e emulsionada.

Nos campos de produção, a água livre (dg $\ge 1000 \ \mu$ m) e parte da água grosseiramente dispersa (500 < dg < 1000 \ \mum) são removidas nos separadores trifásicos (gás-óleo-água), o restante da água grosseiramente dispersa (100 < dg < 500 \ \mum) e boa parte da emulsão menos resistente (20 < dg < 100 \ \mummumm) m) são removidas nos tratadores termoquímicos. Finalmente, a emulsão mais resistente (0,5 < dg < 20 \ \mummumm) será removida nos tratadores eletrostáticos das estações de tratamento de campo ou nas refinarias (Oliveira & Figueiredo, 1989).

O parâmetro que mede a qualidade do petróleo é expresso pelo *BSW* de acordo com a Equação 7, que indica a quantidade de água contida no petróleo em termos de percentagem.

$$BSW = \frac{Volume(água)}{Volume(óleo + água)} * 100$$
(7)

2.1.4.2 - Fatores interfaciais

São considerados como fatores interfaciais, a tensão e a viscosidade interfacial, a compressibilidade e o envelhecimento da película interfacial, e o efeito dos íons (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.1.4.2.1 - Tensão interfacial

Fixando-se o sistema cisalhante e os componentes das fases, quanto menor a tensão interfacial, menor o tamanho das gotículas da emulsão gerada (Oliveira & Figueiredo, 1989).

Trabalhos anteriores (Cairns, 1974; Jones, et al., 1978) têm demonstrado que a redução da tensão interfacial por si só não é capaz de aumentar a estabilidade das emulsões e, portanto não pode ser utilizada isoladamente a eficiência de um agente desemulsificante. Estes mesmos

trabalhos mostraram que a tensão interfacial entre petróleo e água diminui com o tempo de contato, levando várias horas até que se atinja um valor estável de tensão; este fato indica que a velocidade de migração dos emulsificantes naturais do petróleo é relativamente baixa e, portanto, quanto mais cedo se iniciar o tratamento mais facilmente estas emulsões serão rompidas.

2.1.4.2.2 - Viscosidade interfacial

Da mesma forma que a tensão, a viscosidade interfacial também sofre de histerese, ou seja, o seu valor só se estabiliza após várias horas (e até mesmo dias) da formação da emulsão; esta característica é explicada pelo fato de que a formação da película quase-rígida de agentes emulsificantes depende da compactação das moléculas segundo um arranjo orientado gerado pelo equilíbrio dinâmico do sistema.

Acredita-se que o aumento da estabilidade da emulsão com o aumento da viscosidade interfacial está relacionado com a formação de uma barreira mecânica que se opõe à drenagem da camada de fase externa que separa as gotas (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.1.4.2.3 - Compressibilidade de película interfacial

Emulsões com película interfacial rígida ou incompressível são, via de regra, muito estáveis. Isto se explica pelo fato de que durante o mecanismo de coalescência ocorre diminuição da área interfacial, obrigando a compressão. Portanto, quanto menor a compressibilidade da película interfacial, maior a estabilidade da emulsão.

Vários fenômenos podem ocorrer durante a compressão da película interfacial; as moléculas de agentes emulsificantes podem desprender-se da interface ou serem redissolvidas na fase externa; novos arranjos moleculares podem ocorrer, etc (Oliveira & Figueiredo, 1989).

Estudos (Hosiba & Jossen, 1968; Kimbler et al., 1966) mostram que a incompressibilidade interfacial está relacionada a uma estrutura organizada com baixa

velocidade de desorção e que a presença de agentes estranhos (desemulsificantes) na película interfacial podem reduzir sensivelmente a estabilidade da emulsão.

2.1.4.2.4 - Envelhecimento da interface

O tempo de contato entre a interface petróleo-água afeta de forma significativa a estabilidade da emulsão. Quanto maior o tempo de contato, maior a estabilidade da emulsão.

À medida que a interface envelhece, a adsorção de substâncias emulsionantes se completa e a rigidez da película interfacial aumenta. Em geral, a maior parte da adsorção se processa nas primeiras três ou quatro horas; por este motivo o tratamento de rompimento de emulsões deve ser efetuado o mais cedo possível, inclusive de forma preventiva antes da formação da emulsão como, por exemplo, com a injeção de desemulsificante no fundo do poço (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.1.4.2.5 - Efeito da presença de íons

A presença de íons pode ser estudada sob o ponto de vista dos cátions e do pH (Oliveira & Figueiredo, 1989).

A presença de cátions, principalmente os divalentes cálcio e magnésio tendem a provocar a compactação das películas de agentes emulsificantes adsorvidas na interface. Esta compactação causa um aumento na rigidez das películas conferindo por sua vez maior estabilidade as emulsões.

Por outro lado, é sabido experimentalmente que o pH da fase aquosa pode influenciar enormemente a estabilidade das emulsões. Esta influência tem explicação no fato de que tanto o fenômeno de adsorção dos agentes emulsificantes quanto a tensão interfacial são função do equilíbrio iônico do meio.

2.2 - Mecanismos envolvidos na quebra de emulsões

O rompimento de uma emulsão se processa em três etapas diferentes, a saber, sedimentação, floculação e coalescência (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.2.1 - Sedimentação

A sedimentação corresponde à primeira etapa na quebra de uma emulsão e foi inicialmente interpretada a partir da expressão da velocidade terminal de Stokes.

$$Vt = \{(4/3).(G.Dfd/Cd).(\rho c - \rho d)/\rho c\}^{1/2}$$

$$Nre < 1 \rightarrow Cd = 24/Nre$$
(8)

$$Vt = G.Dfd^{2}.(\rho d - \rho c)/18. \eta_{c} (Stokes)$$
⁽¹⁾

Onde, G é a aceleração da gravidade;

Dfd é o diâmetro de gota da fase dispersa;

 η_c é a viscosidade da fase contínua;

 $\rho d \in \rho c$ são massas específicas das fases dispersas e contínuas, respectivamente;

Cd é o coeficiente de arraste.

Esta expressão descreve de forma simplificada a relação entre o peso das gotículas e a força de fricção viscosa, considerando que estas gotículas são perfeitamente esféricas e indeformáveis.

Na prática, no entanto, é sabido que estas gotículas sofrem deformações e apresentam movimentos de convecção interna, gradiente de tensão interfacial e interações hidrodinâmicas que atuam na redução de velocidade das mesmas.

Por outro lado, quando a velocidade de sedimentação é muito baixa, é verificado que o movimento Browniano e de convecção térmica são capazes de anulá-la. Este problema é característico de emulsões de petróleos pesados e extrapesados (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.2.2 - Floculação

Conceitualmente, a floculação é a aglomeração de gotas em agregados irregulares nos quais ainda é possível reconhecer-se cada gota de forma individual.

A floculação consiste na formação de agregados de gotas que podem, portanto sedimentar rapidamente. Da mesma forma, estas gotas podem coalescer caso as condições sejam favoráveis.

O processo de floculação é o resultado de três tipos de forças que competem entre si, a saber:

- forças de repulsão elétrica,
- forças de repulsão estérica e
- forças de atração de Van der Waals.

A floculação só é possível quando esta última supera o somatório das duas primeiras.

Os métodos utilizados na desidratação de petróleos tendem a favorecer a floculação mediante a redução das forças repulsivas ou com a formação de forças atrativas adicionais como, por exemplo, os dipolos induzidos por ação de campo eletrostático. Pode-se também acelerar a floculação através da adição de agentes floculantes ou pela redução das propriedades viscosas e visco-elétricas da película interfacial das gotas, seja pelo deslocamento do tensoativo natural por um outro especialmente adicionado ou pelo aumento da temperatura do processo (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.2.3 - Coalescência

A coalescência é um fenômeno irreversível no qual as gotas perdem a sua identidade e na maioria dos casos é a etapa lenta do processo de rompimento de uma emulsão.

Do ponto de vista termodinâmico, a coalescência é um fenômeno espontâneo, pois com o coalescer das gotas a área interfacial total se reduz, ocorrendo também diminuição na energia livre do sistema. No entanto, a coalescência só se processa após serem superadas as barreiras energéticas associadas à quebra da película interfacial e a drenagem da fase externa existente entre as gotas.

À medida que se processa a drenagem da fase externa, as gotas se aproximam e aumentam os efeitos de repulsão estérica, principalmente entre as moléculas dos tensoativos naturais adsorvidos nas interfaces das gotas.

Como pode ser observada, a coalescência é um fenômeno de competição entre a barreira energética e os fatores desestabilizantes. Portanto, quanto maior os fatores desestabilizantes (energia de choque e vibração, coeficiente de difusão das gotas, etc.) e menor a barreira energética (efeitos eletroviscosos e estéricos, etc.), mais rapidamente se procederá a coalescência das gotas (Oliveira & Figueiredo, 1989).

Sigwart & Nassenstein (1946), estudando o transporte de massa entre as fases imiscíveis, uma dispersa e outra contínua, verificaram que a passagem do soluto pela interface provoca grandes distúrbios nesta, e, como conseqüência, ter-se-ia o aparecimento de gradientes de tensão interfacial ao longo da interface devido a uma variação da intensidade das trocas de massa. Esta perturbação da interface também foi verificada por Lewis (1954).

Groothuis & Zuiderweg (1960) demonstraram o efeito da troca de soluto na coalescência de pares de gotas contidas em bocais colocados um em frente ao outro em um tanque contendo a fase contínua. Na troca de soluto das gotas para a fase contínua, no sentido dispersa \rightarrow contínua (d \rightarrow c), verificaram que a coalescência das gotas era facilitada, enquanto que, na troca de massa no sentido: contínua \rightarrow dispersa (c \rightarrow d), a coalescência era fortemente inibida. Segundo eles, quando o aumento da concentração no filme líquido entre as gotas é acompanhado de uma diminuição da tensão interfacial, o líquido é "drenado" desta região (efeito Marangoni) e a coalescência entre gotas ocorre. No caso contrário, a coalescência é retardada e as gotas são muito estáveis.

De acordo com Khemangkorn; Molinier; Angelino (1978) e Komasawa & Ingham (1978), o grau de coalescência entre gotas em um processo de extração depende principalmente do efeito da troca de soluto sobre o filme ao redor das gotas, de tal forma que, se o aumento da concentração de soluto na região entre gotas aumentasse a tensão interfacial e

o transporte de massa das gotas para o meio, no sentido dispersa \rightarrow contínua, diminuiria a coalescência entre gotas.

Em geral, contudo, a presença de soluto na região entre gotas diminui a tensão interfacial e, com isto, a drenagem do filme líquido que separa as gotas é acelerado e a coalescência das gotas é promovida (Zhang et al., 1985, Kleczek; Cauwenberg; Van Rompay, 1989).

Para melhor entender o fenômeno da coalescência entre gotas, pode-se adotar um exemplo sobre sistemas em que a tensão interfacial diminui com a concentração do soluto na fase contínua. Na Figura 1, observam-se duas gotas se movendo na fase contínua, mantendo-se próximas. No caso (a), em que o soluto passa das gotas para a fase contínua ($d \rightarrow c$), haverá um aumento da concentração de soluto na região entre as gotas e, como dito anteriormente, a tensão interfacial decresce, tornando-se menor que no resto da superfície da gota, provocando uma "drenagem" do líquido desta região e, conseqüentemente, a aproximação das gotas e sua coalescência.

O contrário ocorre no caso (b), em que o soluto é trocado no sentido $c \rightarrow d$. A concentração dele entre as gotas diminui, a tensão interfacial aumenta e o líquido circunvizinho tende a entrar, afastando as gotas e dificultando a sua coalescência.

Em sistemas onde a tensão interfacial aumenta com a concentração do soluto, as explicações acima se invertem.



Figura 1. Representação esquemática do mecanismo da coalescência.

2.3 - Características químicas e físico-químicas das fases envolvidas

A maior ou menor dificuldade para a quebra de uma dada emulsão depende essencialmente da composição química e das características físicas e físico-químicas das fases envolvidas (razão de fase interna, distribuição e diâmetro médio das gotas da fase interna e a presença de agentes estabilizantes).

De modo geral, é considerado que a formação de emulsões de petróleo está diretamente associada à presença de agentes emulsificantes. Tais agentes tendem a concentrar-se na superfície das gotas (interface óleo-água) e desta forma funcionam como barreira física (estérica) e/ou elétrica que dificulta a coalescência das gotas. Dentre os agentes tensoativos mais encontrados nos petróleos, são destacados os asfaltenos, as resinas, os ácidos naftênicos e os finos, estes últimos oriundos da própria formação produtora, tais como o quartzo e as argilas, ou gerados a partir do processo de corrosão, a exemplo do óxido e sulfeto de ferro.

Quando o agente emulsificante apresenta ação tensoativa, é observada, também, a redução da tensão interfacial óleo-água (γ_{ao}), permitindo, assim, a formação de emulsões com

diâmetro médio de gota bastante reduzido. Diversos autores (Jones et al., 1978; Cairns, 1974) têm, todavia, demonstrado que a redução da tensão interfacial óleo-água por si só não é capaz de elevar a estabilidade das emulsões, ou seja, esta propriedade física não pode ser utilizada isoladamente como parâmetro para quantificar a eficiência de emulsificação de um dado tensoativo. Estes autores verificaram também que a tensão interfacial óleo-água diminui com o tempo de contato, levando várias horas até que se atinja um valor estável. Este fato indica que a velocidade de migração dos tensoativos naturais presentes nos petróleos para a interface óleo-água é relativamente baixa e, portanto, quanto mais cedo se iniciar o tratamento, mais facilmente as emulsões serão rompidas.

Estudos desenvolvidos por Gershuni et al. (1981) revelaram que o envelhecimento da emulsão dificulta seu posterior tratamento. Segundo esse autor, o envelhecimento da emulsão favorece a oxidação e a compactação dos agentes emulsificantes na camada interfacial das gotas.

Vários autores (Cairns, 1974; Makhonin et al., 1982; Levechencko, 1976) relatam a existência de uma relação entre a dificuldade de desidratação dos petróleos e os teores de asfaltenos, resinas, enxofre, nitrogênio e metais pesados. Outros trabalhos indicam que tanto o teor quanto à forma de dispersão destas substâncias podem determinar a maior ou menor estabilidade das emulsões.

2.4 - Considerações sobre os produtos desemulsificantes

Os produtos desemulsificantes são substâncias tensoativas que competem no contexto da interface óleo-água com os tensoativos naturais presentes nos petróleos. A função destes produtos é a de enfraquecer a película interfacial que reveste as gotas, facilitando-lhes, assim, a coalescência. Sob o ponto de vista do processo eletrostático, a adição do produto desemulsificante ao petróleo a ser tratado propicia, além do aumento da eficiência de desidratação, outros ganhos adicionais como a melhoria da qualidade da interface óleo-água formada e a redução do consumo de energia elétrica.

Os produtos desemulsificantes comerciais produzidos atualmente pela indústria nacional são normalmente constituídos por copolímeros de óxido de etileno e óxido de

propileno, contendo em alguns casos resinas alquídicas em sua estrutura molecular (Oliveira & Carvalho, 1996).

$\begin{array}{c} HO(CH_2\text{-}CH_2O)_X\text{-}(CHCH_2O)_Y\text{-}(CH_2\text{-}CH_2O)_ZH\\ \\ CH_3\end{array}$

A eficiência dos produtos desemulsificantes à base de copolímeros de óxido de etileno e propileno é muito dependente da relação entre as partes hidrofílicas e lipofílicas (BHL). Testes efetuados por Khutoryanskii et al. (1981), em unidade-piloto, utilizando produtos desemulsificantes à base de copolímeros de óxido de etileno e propileno, revelaram que os produtos mais eficientes são aqueles situados na faixa de BHL entre 6,8 e 8,8.

Trabalhos desenvolvidos por Levchenko & Lavrova (1975) mostraram que o valor do BHL do produto desemulsificante determina em qual das fases, óleo ou água, a maior quantidade deste produto ficará solubilizada após o processo de tratamento da emulsão. Estes resultados são extremamente importantes do ponto de vista operacional, visto que, em sua maioria, os produtos desemulsificantes comerciais apresentam valores de BHL inferiores a 10 e, portanto, são mais solúveis na fase oleosa (petróleo). Assim, pode-se considerar que a maior parte do produto desemulsificante utilizado nas regiões de produção permanece solúvel no petróleo tratado e, portanto, menores quantidades de produto desemulsificante são necessárias para o tratamento destes petróleos em refinaria.

É observado que, em alguns casos, a permanência do produto desemulsificante no petróleo também pode ser um fator complicador. Estudos (Oliveira & Figueiredo, 1991) efetuados em unidade piloto revelaram que a adição de alguns produtos desemulsificantes a petróleos que já contêm outros produtos pode prejudicar o desempenho do processo de desidratação eletrostática, tendo em vista a incompatibilidade entre o produto adicionado e aquele(s) já existente(s) no petróleo em questão. Outros trabalhos (Oliveira et al.,1995a; Levechenko, 1976) também demonstram que a adição exagerada de produto desemulsificante pode ser inútil e até prejudicial ao processo de tratamento eletrostático de petróleos.

2.5 - Tensoativos

2.5.1 - Definição

Os tensoativos são moléculas cuja estrutura química contém grupos com afinidades distintas e interligadas, ou seja, uma cabeça polar ou hidrofílica ligada a uma cauda apolar ou hidrofóbica (ver Figura 2). A presença, na mesma molécula, de duas regiões com afinidades diferentes caracteriza o termo anfifilico (Mittal, 1979).

Os tensoativos apresentam a propriedade de se adsorver nas superfícies ou interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo de maneira significativa a tensão interfacial ou superfícial. O termo interface indica o limite entre duas fases imiscíveis e o termo superfície denota a interface onde uma das fases é um gás, usualmente o ar (DelNunzlo, 1990; Rosen, 1978).



Figura 2. Representação esquemática de uma molécula tensoativa.

2.5.2 - Classificação dos tensoativos

Costuma-se classificar os tensoativos segundo a natureza de seu grupo polar ou quanto a sua estrutura química (Garelli-Calvet, 1992; Brisset, 1994; Dupuich, 1994).

2.5.2.1 - Quanto à carga do grupo polar

De acordo com a região polar ou hidrofílica, podem ser classificados em cinco classes:
2.5.2.1.1 - Tensoativos catiônicos

São aqueles que possuem um ou vários grupamentos ionizáveis em solução aquosa, produzindo íons positivamente carregados na superfície ativa.

Seu grupo polar é quase sempre uma cadeia alifática, linear ou ramificada. Embora se tenha conhecimento de muitos tensoativos catiônicos, os sais quaternários de amônio (ver Figura 3) de cadeia longa são os de maior interesse prático (Moura, 1997).



Figura 3. Estrutura geral de uma molécula tensoativa catiônica.

Onde: R representa a cadeia hidrofóbica, X representa o contra-íon negativo associado à molécula e A1, A2 e A3 denotam grupos alquil, aril ou heterocíclicos presentes (Gurgel, 2000).

São normalmente utilizados para tratamentos de água; formulação de desinfetantes; cosméticos e amaciantes devido ao fato de possuírem ação microbiológica.

2.5.2.1.2 - Tensoativos aniônicos

São os que apresentam um ou vários grupos funcionais ionizáveis em solução aquosa, fornecendo íons na superfície ativa carregados negativamente (Moura, 1997).

Os principais grupos aniônicos são do tipo carboxilato, sulfonato e sulfato. Exemplos comuns deste tipo de tensoativo (ver Figura 4) são os sais sódicos de ácidos graxos (sabões), os alquibenzeno-sulfonatos de sódio e os alquil-sulfatos de sódio (Gurgel, 2000).

 $C_{17}H_{35}COO^{-}Na^{+}$ Figura 4. Estearato de sódio.

2.5.2.1.3 - Tensoativos anfóteros (zwiteriônicos)

São os que podem apresentar tanto propriedades iônicas quanto não-iônicas, dependendo do pH do meio em que se encontram:

pH< 4: atuam como catiônicos 4 < pH < 9: atuam como não-iônicos 9 < pH < 10: atuam como aniônicos

Dentre estes tensoativos podemos citar os fosfolipídeos e as betaínas (Santos, 2002). A Figura 5 representa uma betaína.

RN⁺(CH₃)₂(CH₂)_nCH₂COO⁻

Figura 5. Representação esquemática de uma betaína.

2.5.2.1.4 - Tensoativos não-iônicos

Substâncias cujas moléculas não se dissociam em água, ou seja, não possuem nenhum íon em solução aquosa. Seu poder hidrófilo provém da presença de grupos polares do tipo éter R-O-R, álcool R-OH, carbonila R-CO-R ou mesmo amina R-NH-R (Viana, 1994). Exemplos comuns deste tipo de tensoativo são o nonilfenol etoxilado, os álcoois graxos etoxilados e o propilenoglicol etoxilado (Gurgel, 2000).

São produtos da adição de óxido de etileno (ver Figura 6) a um composto lipofílico com hidrogênio móvel (ácido, fenol ou álcool).

$$R-H + nCH_2 - CH_2 \rightarrow R-(O-CH_2CH_2)_n-H$$

Figura 6. Representação esquemática de um tensoativo não-iônico.

2.5.2.1.5 - Tensoativos meso-iônicos

Os agentes tensoativos meso-iônicos constituem uma nova classe de tensoativos que promovem a formação de agregados especiais, pois eles podem induzir interações dipolares

locais elevadas em função de suas cargas elétricas deslocalizadas (Gurgel, 2000). A Figura 7 apresenta uma estrutura típica de tensoativo desta natureza.



Figura 7. Tensoativo meso-iônico.

2.5.2.2 - Quanto à estrutura química

Os tensoativos podem ser classificados da seguinte forma:

2.5.2.2.1 - Tensoativo monocatenário clássico

Possui apenas uma cadeia hidrocarbônica simples.

2.5.2.2.2 - Tensoativo bicatenário clássico

Possui duas cadeias hidrocarbônicas simples ligadas à cabeça polar.

2.5.2.3 - Tensoativo tricatenário clássico

Possui três cadeias hidrocarbônicas simples ligadas à cabeça polar.

2.5.2.2.4 - Tensoativo geminado

Possui duas cabeças polares, cada uma das quais apresentando uma cadeia alquilada, unidas por uma pequena cadeia hidrofóbica.

2.5.2.2.5 - Tensoativo bolaforme

Constituído por duas cabeças polares unidas entre si por uma ou duas cadeias hidrocarbônicas.

2.5.2.2.6 - Tensoativo assimétrico

Possui um ou mais centros de quiralidade em sua cabeça polar (Gurgel, 2000).

A Figura 8 possui uma forma simples de representar esquematicamente os tensoativos segundo suas variedades estruturais.



Figura 8. Diversas estruturas dos tensoativos: (a) tensoativo monocatenário; (b) tensoativo bicatenário; (c) tensoativo tricatenário; (d) tensoativo geminado; (e) tensoativos bolaformes com cadeias simples e dupla; tensoativo assimétrico.

2.5.3 - Propriedades dos tensoativos

2.5.3.1 - Balanço hidrofílico-lipofílico

A fim de selecionar qual o melhor tensoativo a ser usado na formulação de uma emulsão, Griffin (1954) introduziu a noção semi-empírica de balanço hidrofilico-lipofilico, que traduz uma tentativa de quantificar os efeitos das contribuições das partes apolar e polar existentes na estrutura da molécula. A predominância de uma destas partes dotará a molécula anfifilica de características específicas e determinará os tipos de aplicações de cada uma (Silva, 2000).

Entre as formas de quantificar o caráter hidrofilico-lipofilico da molécula, são destacados o método da dispersão em água (Wachs e Hayanos, 1962) e o método proposto por Davies e Rideal (1963).

2.5.3.1.1 - Estimativa do BHL pelo método da dispersão em água

A avaliação da solubilidade em água dos tensoativos estudados é o critério para se estimar uma faixa de valores adimensionais de BHL para eles, compreendidos entre 0 e 20. A Tabela 1 fornece a relação entre os valores de BHL e a solubilidade de um tensoativo em água.

BHL	Solubilidade
1-3	Não há dispersão
3-6	Dispersão fraca
6-8	Dispersão leitosa após forte agitação
8-10	Dispersão estável e branca, translúcida na parte superior
10-13	Dispersão transparente e clara
>13	Solução clara

Tabela 1. Relação entre os valores de BHL e a solubilidade de um tensoativo em água.

2.5.3.1.2 – Estimativa do BHL pelo método de Davies

Os valores de BHL são estimados em função da contribuição dos grupos funcionais presentes na molécula, a cada um dos quais é atribuído um valor segundo seu caráter hidrofílico ou hidrofóbico, conforme apresentado na Tabela 2. O valor do BHL do tensoativo é calculado a partir da Equação (9).

$$BHL = 7 + \sum \alpha_i + \sum \beta_i$$
(9)

Onde, α_i representa a contribuição de cada grupo hidrofílico;

 β_i representa a contribuição de cada grupo hidrofóbico presentes numa molécula qualquer.

Grupos Hidrofílicos	Valor (a)	Grupos Hidrofóbicos	Valor (β)
-SO ₄ -Na+	38,7	-C-	-0,475
-СОО-К+	21,1	-CH-	-0,475
-COO-Na+	19,1	-CH ₂ -	-0,475
-SO ₃ -Na+	11,0	-CH ₃	-0,475
-N	9,4	-CH=	-0,475
-COO-	2,4	-CF ₂ -	-0,870
-COOH	2,1	-CF3-	-0,870
-OH	1,9		
-0-	1,3		
-O-CH ₂ -CH ₂	0,33		

Tabela 2. Valor numérico para alguns grupos funcionais no cálculo do BHL.

Deve-se ressaltar que ambos os métodos são úteis para se efetuar apenas uma estimativa do BHL das substâncias em estudo (Gurgel, 2000).

2.5.3.2 - Adsorção na interface

A adsorção dos tensoativos em interfaces é condição para atividade superficial, responsável pela maioria das propriedades dos tensoativos e características estruturais das micelas (Santos, 2000).

Devido os tensoativos possuírem grupos solúveis e insolúveis em água, eles tendem a adsorver à interface, tal como ar-água ou óleo-água. Esta adsorção leva a uma diminuição na tensão superficial (ou interfacial) até que a interface seja efetivamente saturada com moléculas de tensoativos (Lomax, 1996), como é mostrado na Figura 9.



Log da concentração de tensoativo

Figura 9. Tensão versus concentração de tensoativo.

A adsorção das moléculas à interface será determinada pela propriedade de permanecer em proximidade. Tensoativos iônicos repelirão uns aos outros, inibindo uma maior aproximação, porém moléculas de tensoativos não-iônicos se adsorverão mais próximo que as moléculas de tensoativos iônicos devido não existir repulsão elétrica. Entretanto, o rearranjo de não-iônicos é limitado por hidratação ao redor dos grupos de cabeça (Silva, 2000).

2.5.3.3 - Formação de micelas

As micelas são agregados moleculares, de tamanho coloidal, em equilíbrio com as moléculas a partir das quais são formadas (DelNunzlo, 1990).

Sua formação ocorre a partir de uma determinada concentração, denominada Concentração Micelar Crítica, quando as moléculas adicionadas se reúnem em agregados com as cabeças polares em contato com a água e suas camadas hidrófobas dirigidas para o interior, para poder ter um mínimo de superfície em contato com o diluente (Scriven, 1977).

Existem dois tipos de micelas: as micelas diretas e as micelas inversas (Figura 10). As primeiras estão arranjadas de modo que os grupos polares se direcionam para o solvente (água) e a cadeia apolar fique isolada no agregado. Isto explica a capacidade das soluções micelares de solubilizar diversas substâncias insolúveis na água. As micelas inversas se formam quando os tensoativos são dissolvidos dentro de líquidos não polares, as partes hidrófilas constituem agora o interior das micelas e as partes lipófilas a parte exterior, em contato com o solvente (Barros Neto, 1999).



Figura 10. Tipos de micelas.

2.5.3.4 – Concentração micelar crítica

Ainda no início do estudo das soluções tensoativas, ficou reconhecido que suas propriedades volumétricas eram incomuns e indicavam a presença de partículas coloidais na solução. É denominada Concentração Micelar Crítica (CMC) a concentração a partir da qual estes agregados coloidais são formados (Rosen, 1978).

A CMC é determinada através de gráficos e baseia-se no fato de que, acima de determinadas concentrações, todas as propriedades físicas da solução, tais como condutividade elétrica, tensão superficial, dispersão da luz ou índice de refração, mudam bruscamente. Esta mudança pode ser vista na Figura 11 e é mais rápida quanto mais alto é o número de moléculas agregadas, ou seja, o número de micelas (Moura, 1997).



Figura 11. Propriedades físicas utilizadas na determinação da CMC.

Três fatores influenciam a CMC: a natureza do tensoativo, a temperatura e a força iônica. Um aumento da parte hidrófoba da molécula diminui fortemente este valor, enquanto a natureza da parte hidrófila tem uma menor influência, quer para os tensoativos iônicos ou não iônicos.

A elevação da temperatura para os iônicos ocasiona um aumento na CMC, enquanto para os não-iônicos faz com que esta decresça.

A adição de um eletrólito forte tem pouca influência sobre a CMC dos tensoativos não-iônicos. Para os aniônicos ou catiônicos é observada, ao contrário, uma forte diminuição. A adição de sais ao meio, geralmente diminui o valor da Concentração Micelar Crítica (Moura, 1997).

2.5.3.5 - Ponto de Krafft

O ponto de Krafft é a temperatura a partir da qual os tensoativos iônicos iniciam a micelização, com uma curva de solubilidade apresentando um crescimento exponencial (Rouviere e Faucompre, 1983; Krafft e Wiglow, 1985). A Figura 12 apresenta um diagrama

de fases, com a curva de solubilidade para tensoativos iônicos, onde se observam três regiões: I – nesta região são encontrados cristais hidratados, pois o meio está diluído e abaixo da temperatura de Krafft (TK); II – nesta região, a temperatura é elevada, mas a solução permanece diluída com a presença de monômeros nas interfaces e alguns no seio da solução; III – a concentração de tensoativo foi elevada, saturando o meio a uma temperatura acima de TK. Neste caso, ocorre a formação de micelas. Portanto as micelas só se formam a partir de uma concentração e temperatura específicas, CMC e TK (Ferreira Moura, 2002).



Figura 12. Diagrama de fases para uma solução de tensoativos iônicos.

O fenômeno de Krafft não é observado em tensoativos não-iônicos.

2.5.3.6 - Ponto de Turbidez

Os tensoativos não-iônicos não apresentam o fenômeno de Krafft, mas são caracterizados por um ponto de turbidez (Tiemann, 1965). Este ponto é determinado através da elevação da temperatura a uma determinada concentração. A partir deste ponto os tensoativos não-iônicos, quando em solução, formam duas fases, uma rica em tensoativo chamada de coacervato e outra pobre denominada de fase diluída.

Na Figura 13, tem-se que o ponto de mínimo é denominado "ponto crítico de turbidez". Somente abaixo do ponto de turbidez é possível a formação de soluções micelares (Santos, 2002).

31



Figura 13. Representação esquemática de um diagrama de fases do $C_{14}H_{29}$ -($OC_{2}H_{4}$)₇OH em água.

2.6. Microemulsões

São finas dispersões, termodinamicamente estáveis, constituídas por um solvente polar (geralmente fase aquosa), outro apolar (fase orgânica) e tensoativo (se não iônicos) e tensoativo mais cotensoativo (para tensoativos iônicos).

O cotensoativo é uma molécula não iônica, associada ao tensoativo iônico, cuja função é ajudar na estabilização do sistema.

As principais características da microemulsão estão relacionadas com a sua baixa tensão interfacial, grande estabilidade e seu alto poder de solubilização de substâncias tanto aquosas como oleosas. Estas propriedades estão intimamente relacionadas às moléculas anfifilicas que compõem a formação das micelas (Barros Neto, 1996).

As microemulsões diferem das emulsões devido ao seu aspecto transparente e pelo fato de possuírem grande estabilidade termodinâmica (Santos, 2002). A Tabela 3 mostra algumas diferenças básicas entre microemulsão e emulsão.

	Aspecto	Tamanho das Partículas (Å)	Resistência à Centrifugação
Microemulsões	Transparente	Entre 100 e 1400	Boa
Emulsões	Opaco	Maior que 1400	Ruim

Tabela 3. Diferenças entre as emulsões e as microemulsões.

2.6.1 - Estruturas das microemulsões

Diversos tipos de estruturas podem existir, de acordo com a composição do meio.

Nas microemulsões ricas em óleo, a água é solubilizada sob a forma de pequenas gotículas envolvidas por uma membrana constituída pelas moléculas do tensoativo e do cotensoativo, como pode ser observado através da Figura 14. Estas estruturas são conhecidas como microemulsões água em óleo (A/O) e neste domínio ocorrem as micelas inversas, onde as moléculas anfifilicas nas membranas são orientadas com a parte lipofilica voltada para o óleo e a parte hidrofílica voltada para a água.

Uma estrutura análoga é encontrada nas microemulsões óleo em água (O/A), sendo que neste domínio ocorrem as micelas diretas, onde a cabeça polar do tensoativo é voltada para a fase contínua aquosa e a cauda apolar se dirige para o interior hidrófobo da micela. A Figura 14 representa este tipo de estrutura.



Figura 14. Estrutura de microemulsão direta e inversa.

O modelo de bicamadas contínuas e dinâmicas, proposto por Scriven (1976), é constituído por camadas de óleo e água intercaladas. A função do tensoativo é separar as partes contínuas em óleo e água em um caminho termodinamicamente estável. Em microemulsões com altas concentrações de tensoativos pode-se observar uma estrutura do tipo lamelar.

2.6.2 - Sistemas de Winsor

Winsor (1948) propôs uma classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa. Em função dos equilíbrios, foram estabelecidos quatro sistemas:

Winsor I (WI): É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsão do tipo O/A e a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão, a fase óleo se posiciona acima da microemulsão.

Winsor II (WII): Que representa o equilíbrio entre a fase microemulsão do tipo A/O e uma fase aquosa em excesso. Devido a microemulsão ser uma mistura de água/óleo/tensoativo e cotensoativo, sua densidade é menor que a da fase aquosa, por isto a mesma se posiciona na parte superior do equilíbrio.

Winsor III (WIII): É definido quando coexistem as três fases em equilíbrio: óleo, microemulsão e aquosa; onde o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a fase aquosa a fase inferior.

Winsor IV (WIV): É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema monofásico. A Figura 15 mostra os quatro tipos de sistemas de WINSOR.



Figura 15. Sistemas de Winsor.

2.6.3 - Diagramas de representação das fases das microemulsões

As microemulsões podem ser formadas por água, óleo, tensoativo e/ou cotensoativo. A maneira mais comum de representá-las é através de diagramas de fases (Santos, 2002).

2.6.3.1 - Diagramas ternários

Sua representação é feita em um triângulo equilátero, onde cada vértice representa um constituinte puro.

Este tipo de representação (ver Figura 16) é utilizado para sistemas formados por três constituintes: água, óleo e tensoativo. São utilizados principalmente quando se tem tensoativos não-iônicos, pois não se faz necessário o uso de um cotensoativo.



Figura 16. Representação esquemática de um diagrama ternário.

2.6.3.2 - Diagramas quaternários

São utilizados para representar um sistema com quatro constituintes: água, óleo, tensoativo e cotensoativo. A região de microemulsão é visualizada em um tetraedro regular (ver Figura 17) onde cada vértice representa um componente puro.

Devido a sua representação tridimensional ser de difícil visualização, geralmente recorre-se a diagramas pseudoternários.



Figura 17. Representação esquemática de um diagrama quaternário.

2.6.3.3 - Diagramas pseudoternários

Surgiram como uma nova alternativa para uma melhor visualização e interpretação dos sistemas a quatro constituintes.

Sua construção é feita agrupando-se, em um único vértice do triângulo equilátero, dois constituintes e assumindo-se que estes formam um pseudoconstituinte puro.

As relações mais utilizadas entre os constituintes são:

• Relação água/tensoativo constante: mais empregada em estudos de difusão da luz.



Figura 18. Representação esquemática de um diagrama pseudoternário – Relação água/tensoativo constante.

• Relação cotensoativo/tensoativo constante: utilizada no estudo do comportamento de fases da microemulsão.



Figura 19. Representação esquemática de um diagrama pseudoternário – Relação cotensoativo/tensoativo constante.

2.6.4 – Parâmetros que influenciam no comportamento das regiões de microemulsão

2.6.4.1 – Temperatura

O aumento da temperatura faz aparecer a fase óleo no sistema e aumenta o seu volume relativo, ao mesmo tempo que se tem uma redução e um conseqüente desaparecimento da fase aquosa. Isto pode ser explicado, pelo fato do tensoativo contido no meio, com o aumento da temperatura, ter sua capacidade hidrofóbica reduzida e a hidrofílica elevada. Isto faz com que o tensoativo solubilize mais facilmente a água, dissolvendo-a cada vez mais na microemulsão. Então, pode-se dizer que o aumento da temperatura provoca a transição WII \rightarrow WIII \rightarrow WI, conforme for o caso, isto é, o sistema em que se encontre a microemulsão (Barros Neto, 1996).

2.6.4.2 – Salinidade

O aumento da salinidade faz com que as forças Coulombianas entre as cabeças polares das moléculas de tensoativo, reduzam a afinidade destas pela água, ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta. O aumento da salinidade em WI faz com que o óleo se solubilize na microemulsão e ao mesmo tempo se forma uma fase aquosa, evidenciando a transformação do sistema para WIII. Continuando com o aumento da salinidade chegamos a solubilizar totalmente a fase óleo na microemulsão, provocando o crescimento da fase aquosa, evidenciando a formação do sistema de WII (Barros Neto, 1996).

2.6.4.3 – Razão cotensoativo/tensoativo (C/T)

A razão C/T representa a relação entre a massa do cotensoativo e a massa do tensoativo.

Ovejero Escudero (1987) observou que o aumento da razão C/T propicia a transição dos sistemas WI→WIII→WII, e quando tende a infinito, a matéria ativa passa a ser composta quase que totalmente por cotensoativo e o sistema se separa em duas fases, uma aquosa e outra orgânica, onde o álcool se divide nas duas fases. Para o outro extremo, quando a razão C/T tende a zero, tem-se que a matéria ativa fica composta apenas de tensoativo e o sistema apresenta uma microemulsão muito estável, de difícil decantação.

2.6.4.4 – Natureza do óleo

O aumento da cadeia do hidrocarboneto ou a substituição por um grupo aromático provoca uma diminuição da região de microemulsão (Barros Neto, 1996).

2.6.4.5 - Natureza e concentração do tensoativo

O cotensoativo da microemulsão é freqüentemente um álcool e apresenta propriedades importantes, dentre as quais temos:

- A redução das tensões interfaciais a níveis muito baixos;
- Interações de várias formas na camada interfacial;
- Melhora a fluidez do filme.

O álcool, assim como os tensoativos, apresentam um grupamento polar hidrofílico e um apolar hidrofóbico, que é a cadeia carbônica mais ou menos ramificada. Estudos mostram que a estrutura do álcool, tanto interfere na forma quanto no tamanho da região de microemulsão. O que se tem é o fato de quanto maior for a cadeia menor a região de microemulsão. Com relação à concentração do álcool, cotensoativo, seu aumento é similar ao da razão C/T e conseqüentemente o sistema tem o mesmo comportamento, provocando assim a transição entre os sistemas de Winsor, WI→WIII→WII (Barros Neto, 1996).

2.7 - Variáveis do processo de desidratação eletrostática de petróleos

As principais variáveis operacionais do processo de desidratação eletrostática de petróleos são:

- a tensão entre os eletrodos;
- o espaçamento entre os eletrodos;
- a temperatura de tratamento;
- a pressão de tratamento;
- o produto desemulsificante;
- a concentração do produto desemulsificante.

Para facilitar o estudo de qualquer processo e reduzir assim o número de variáveis livres, é comum agrupar algumas variáveis em um único parâmetro. Assim sendo, a tensão (V_e) e o espaçamento (L_e) entre eletrodos são agrupados no parâmetro gradiente de tensão (GT), enquanto que a vazão do petróleo (W_p) , a área da seção transversal do tratador (A_T) e o espaçamento entre os eletrodos (L_e) foram agrupados no parâmetro tempo de residência do petróleo entre os eletrodos (T_{RP}) (Oliveira et al., 1995b).

A seguir são discutidos alguns aspectos relativos a algumas variáveis livres do processo de desidratação eletrostática de petróleos.

2.7.1 - Temperatura e pressão de tratamento

A temperatura de tratamento interfere na massa específica e na viscosidade das fases envolvidas, petróleo e água. Neste sentido, também afeta o valor do fator *KP*, Equação (10), oriundo da Equação (01) de Navier Stokes, que pode ser utilizado como um dos parâmetros para se estimar a eficiência de desidratação de um dado petróleo.

$$KP = \frac{\mu_p}{\rho_a - \rho_p} \tag{10}$$

Onde, μ_p é a viscosidade do petróleo;

 ρ_a é a massa específica da água; ρ_p é a massa específica do petróleo.

Experiências realizadas por Bergstein et al. (1983) mostraram que operar em temperaturas muito elevadas é puro desperdício de energia, pois abaixo de 2 mPa.s de viscosidade absoluta do petróleo a eficiência de desidratação dos petróleos permanece, praticamente, constante.

Alguns autores (Bergstein et al., 1983; Pinkovskii, 1974) afirmam que o aumento da temperatura acarreta incremento na condutividade do petróleo e, conseqüentemente, no aumento do nível de corrente entre os eletrodos.

A utilização de temperaturas mais elevadas nas unidades de tratamento eletrostático exige o emprego de pressões de operação mais elevadas, uma vez que a pressão de bolha dos petróleos (P_b) varia exponencialmente com a temperatura:

$$P_b = EXP\left(A - \frac{B}{t + 273}\right) \tag{11}$$

Onde, *A* e *B* são constantes do sistema;

t é a temperatura de tratamento eletrostático.

É importante destacar que o incremento da pressão de operação exige a utilização de vasos tratadores com paredes mais espessas, onerando assim o custo de construção dos mesmos (Oliveira et al., 1995b).

2.7.2 – Voltagem e espaçamento entre os eletrodos

A voltagem entre os eletrodos é de primordial importância na desidratação eletrostática das emulsões de petróleo (A/O). Geralmente, a voltagem entre os eletrodos aparece, na literatura técnica, associada ao espaçamento entre os eletrodos, sob a forma de gradiente de tensão:

$$GT = \frac{V_e}{L_e} \tag{12}$$

Gradientes de tensão entre 100 V/mm e 200 V/mm são usuais nas unidades de tratamento eletrostático (Oliveira & Figueiredo, 1989; BARTLEY, 1982), valores fora desta faixa são muito raros. Na maioria das unidades industriais o espaçamento entre os eletrodos varia de 150 mm a 200 mm. Assim sendo, os valores de voltagem entre os eletrodos nas unidades industriais são situados entre 15 kV e 40kV.

2.7.3 - Tipo e concentração do produto desemulsificante

Os produtos desemulsificantes comerciais, normalmente constituídos de condensados de óxidos de etileno e propileno, afetam pouco o teor de água final no petróleo tratado. Entretanto, sua presença é de vital importância no que concerne na qualidade da interface óleo-água formada. Bergshtein et al. (1983) verificaram que o emprego de altas dosagens de produto desemulsificante além de não melhorar a eficiência do processo de desidratação eletrostática, também pode ser danoso no que concerne ao tratamento da água efluente deste processo.

2.8 - Processo de separação eletrostática

2.8.1 - Princípios

O processo de separação eletrostática é aplicado à separação de um líquido condutor disperso em um meio não condutor.

41

As forças que atuam sobre as gotículas de uma emulsão quando submetidas à ação de um campo elétrico são:

-as forças viscosas (Fv)
-as forças gravitacionais (Fg)
-as forças eletrostáticas (Fe) e
-as forças dipolo-dipolo (Fd)

Quando um campo elétrico é aplicado sobre uma emulsão de água em óleo (A/O), as gotículas de água se polarizam e tendem a passar de forma esférica para a forma elíptica com o aumento do campo aplicado.

Uma vez polarizadas, as gotículas tenderão a alinhar-se com as linhas de força do campo elétrico e surgirão então as interações dipolo-dipolo entre as gotículas (Oliveira & Figueiredo, 1989).

A força de atração dipolo-dipolo entre duas gotículas sujeitas à ação de um campo elétrico é descrita pela Equação (13) de Eberz e Waterman (1963).

$$Fd = 3.K.E_a^{\ 2}.RI^3.R2^3.\frac{(2.\cos^2\beta - sen^2\beta)}{S^4}$$
(13)

Onde, R1 e R2 são os raios das gotículas;

S é a distância entre os centros das gotas;

K é a constante dielétrica do meio contínuo;

 E_a é o gradiente de tensão aplicado;

 β é o ângulo entre os centros das gotas e a linha de força do campo elétrico.

Observando-se o valor do ângulo nota-se que a força de interação entre as gotas será atrativa se $\beta < 55^{\circ}$ e repulsiva se $\beta > 55^{\circ}$.

Da análise da expressão (13) é notado que a força das interações dipolo-dipolo decresce rapidamente com o aumento da distância entre as gotas (S), e aumenta rapidamente

com o aumento do raio das gotas (R) e com o aumento do gradiente do campo elétrico aplicado (E_a).

A força eletrostática (Fe) que atua sobre gotículas carregadas com a carga Q é expressa por:

$$Fe = E_a Q \tag{14}$$

Segundo Klinkenberg (1968), a carga destas gotículas pode ser calculada através da Equação (15):

$$Q = 4.\pi.\varepsilon.\varepsilon_0.R.\delta \to \delta = Ks.R.E_a \tag{15}$$

Onde, ε é a constante dielétrica da fase externa;

 ε_0 é a permissividade dos espaços livres;

 δ é o potencial eletrocinético;

Ks é a constante do sistema.

Estudos experimentais desenvolvidos por Cho (1964) permitiram chegar a seguinte expressão semi-empírica (16):

$$Q = 6, 6.\pi.\varepsilon.\varepsilon_0.R2.E_a \tag{16}$$

Cumpre destacar que a carga das gotículas será também função da fração volumétrica da fase dispersa e, portanto a expressão (17) deverá ser expressa da seguinte forma:

$$Q = 6.6.\pi.\varepsilon.\varepsilon_0.R2.E_a.(1 - \phi d)^3$$
⁽¹⁷⁾

Onde, ϕd é a fração volumétrica da fase dispersa.

Combinando as expressões (14) e (17) obtém-se:

$$Fe = 6, 6.\pi. \varepsilon. \varepsilon_0. R2. E_a^{2} (1 - \phi d)^3$$
(18)

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.

As forças viscosas podem ser expressas através da lei de Stokes:

$$Fv = 6.\pi.\eta_c.R.Vg \tag{19}$$

Onde, Vg é a velocidade de sedimentação da gota supondo escoamento em regime laminar.

Resta destacar que para campos elétricos de corrente alternada (AC), a velocidade de migração das gotículas em direção aos eletrodos será praticamente nula e, portanto a expressão (18) só poderá ser utilizada para estimar a força eletrostática que age sobre estas gotas em um intervalo de tempo infinitesimal (0,0083 segundos).

No caso dos campos elétricos de corrente contínua (CC), ocorre o movimento de migração das gotículas em direção aos eletrodos, e a velocidade deste movimento pode ser estimada a partir das expressões (18) e (19).

2.8.2 - Gradiente de tensão máximo e consumo elétrico

Como pode ser observado no item 2.8.1, quanto maior o gradiente de tensão aplicado sobre as gotículas de uma emulsão, mais rápido se dará o processo de coalescência das mesmas.

No entanto, se o gradiente de tensão aplicado sobre uma gotícula em particular, ultrapassar, a um certo valor dito potencial crítico, a distorção imposta sobre esta gota causará a sua ruptura, originando gotículas de diâmetros inferiores ao da gota original.

O gradiente de tensão crítico (E_c) pode ser expresso para uma gota em particular como sendo:

$$E_c < K_d \left(\frac{\sigma}{dg}\right)^{\frac{1}{2}}$$
(20)

Onde, K_d é a constante dielétrica do sistema;

 σ é a tensão interfacial;

dg é o diâmetro da gotícula.

O consumo de energia elétrica é um dos principais fatores quando do projeto de tratadores eletrostáticos.

O consumo elétrico de um tratador eletrostático pode ser estimado através da seguinte expressão:

$$P = E^2 \cdot C \cdot \frac{A}{L} \tag{21}$$

Onde, E é a intensidade do campo;

C é a condutividade específica do meio;

A é a área de eletrodos;

L é a distância entre os eletrodos.

Como pode ser observado pela Equação (21), mantendo-se constantes a área e a distância entre os eletrodos, o consumo elétrico será somente função da intensidade do campo elétrico empregado e da condutividade da carga a ser tratada.

No caso de tratamento de petróleos mais pesados, sabe-se que a sua condutividade específica aumenta proporcionalmente com a temperatura e, portanto operações a temperaturas acima daquelas realmente necessárias devem ser evitadas, pois, além do gasto extra dispendido no aquecimento da carga, teremos um consumo de energia elétrica adicional.

Os petróleos mais pesados são, via de regra, também os mais condutivos e os de mais difícil tratamento. A característica condutora desses petróleos está associada principalmente a presença de compostos organo-metálicos, enquanto que sua maior dificuldade de tratamento está relacionada à presença de frações altamente estabilizantes de emulsões, tais como os ácidos naftênicos, os asfaltenos e as resinas. Desta forma, devido aos elevados gradientes de tensão requeridos e a alta condutividade associada, o gasto elétrico dispendido no processo de tratamento de petróleos pesados e extrapesados é, consideravelmente, maior do que aquele dispendido com petróleos mais leves (Oliveira & Figueiredo, 1989).

2.8.3 - Mecanismo de rompimento de emulsões em campo elétrico de corrente contínua (CC)

Segundo Eberz & Waterman (1963), o rompimento de emulsões em campo elétrico de corrente contínua (CC) se processa de duas formas: pela coalescência por choques entre gotículas de cargas elétricas de sinais contrários ou pelo efeito de eletroforese.

O processo de coalescência por choques, entre gotículas de cargas elétricas de sinais contrários, é mais sentido quando a densidade populacional e o tamanho das gotículas é relativamente grande. No caso do processo de coalescência por efeito eletroforético, sua maior importância ocorre quando a população e o tamanho das gotículas é bastante reduzido.

O efeito eletroforético é fundamental na desidratação de derivados de petróleo, pois a densidade populacional e o tamanho das gotículas a serem removidas é em geral extremamente pequeno e só pelo efeito de atração e coalescimento das gotículas na superfície dos eletrodos (eletroforese), é possível a remoção das mesmas.

A velocidade eletroforética foi expressa por Erberz & Waterman (1963) como sendo:

$$Vef. = \frac{Kg.E^2.Rg}{\eta_c}$$
(22)

Onde, *Kg* é uma constante proporcional à carga da gota.

2.8.4 - Mecanismo de rompimento de emulsões em campo elétrico de corrente alternada (AC)

A ação de um campo elétrico sobre uma emulsão gera dipolos induzidos, com conseqüente deformação (alongamento) nas gotículas desta emulsão. Se o campo elétrico utilizado for de corrente alternada, será verificado que os dipolos e as deformações surgirão e desaparecerão conforme o número de ciclos da corrente aplicada. As mudanças constantes de carga elétrica e geometria tenderão a provocar o deslocamento dos emulsificantes localizados na interface óleo-água, enquanto que o movimento de vibração intensificará os choques entre as gotículas. Estes dois fatores associados serão os principais responsáveis pelo coalescimento destas gotículas (Oliveira & Figueiredo, 1989).

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.

Como pode ser visto acima, o principal mecanismo de coalescência em campos de corrente alternada é o surgimento de dipolos induzidos.

2.8.5 - Influência da adição de água de diluição

A adição de água de diluição na carga antes do processo de tratamento eletrostático, propicia os seguintes benefícios:

- a diluição da salmoura presente sob a forma emulsionada no petróleo;

- a solubilidade de eventuais cristais de sais retidos na fase petróleo;

- a remoção de sólidos agregados a fase petróleo e principalmente,

- a diminuição do espaçamento entre as gotículas devido ao aumento de população das mesmas.

A distância entre as gotículas de uma emulsão é um fator extremamente importante na força de atração entre as mesmas (Oliveira & Figueiredo, 1989).

Como visto anteriormente, no item 2.8.1., Eberz & Waterman (1963) demonstraram que a força de atração dipolo-dipolo entre duas gotículas de igual diâmetro submetido à ação de um campo elétrico é inversamente proporcional à quarta potência da razão entre o seu espaçamento e o seu raio (S/R).

$$F = \frac{6.K.E^2.R^2}{\left(\frac{S}{R}\right)^4}$$
(23)

Assim sendo, quanto maior a quantidade de água presente em uma emulsão menor será o espaçamento entre as gotículas e, portanto maior será a força de atração entre as mesmas.

O efeito da quantidade de água presente em uma emulsão sobre a força de atração pode ser melhor representada através das expressões (24) e (25), considerando-se que as gotículas são de iguais diâmetros e distribuem-se sob a forma cúbica.

Aspectos Teóricos

$$\% \dot{a}gua = 400.\frac{\pi}{3} \left(\frac{S}{R}\right)^3 \tag{24}$$

$$F = \left(\frac{9.K}{200.\pi}\right) \cdot \left\{\frac{E^2 \cdot R^2}{\left(\frac{S}{R}\right)}\right\} \cdot (\% \dot{a}gua)$$
(25)

CAPÍTULO 3 ESTADO DA ARTE

3. Estado da Arte

O interesse pela separação água-petróleo teve início por volta de 1850. O objetivo na época era a recuperação do sal, presente na água, e não do petróleo. Para separar a salmoura do petróleo era necessário deixá-los sedimentar em tambores abertos e então drenar a água separada e descartar o petróleo como rejeito.

Com o advento da indústria de petróleo, em 1865, a salmoura tornou-se o contaminante e o petróleo o produto.

Nos primeiros anos de industrialização, o processo de separação água-petróleo consistia em simplesmente fornecer tempo de residência suficiente para que a força gravitacional promovesse a estratificação dos fluidos. O acúmulo de interface, formado entre as fases petróleo e água, era considerado como lama, sendo removido e queimado. Somente nos primeiros anos de 1900 foi descoberto que esta interface era na realidade uma emulsão constituída de petróleo, água e finos (sólidos). Neste momento iniciaram-se estudos com o objetivo de separar a água do petróleo emulsionado. Neste sentido, muitas técnicas de separação de emulsões foram desenvolvidas, no entanto, a maioria destas técnicas continuou baseada, puramente, na ação gravitacional.

Muitos autores estudaram diferentes processos de quebra das emulsões de petróleo do tipo água em óleo, seja por adição de tensoativos, polímeros, microemulsões, entre outros.

Zaki, et al. (1996a) apresentaram estudo sobre a quebra de emulsões de petróleo, no qual foi investigada a eficiência do bifenol-A polietoxilado na quebra de emulsões de água em óleo. Foram produzidos três tensoativos com diferentes coeficientes de partição (taxa de solubilidade do tensoativo em fase aquosa em relação à fase óleo) e BHL (relação entre a parte hidrofílica e lipofílica do tensoativo). O sistema utilizado foi constituído por uma emulsão sintética de água em benzeno estabilizada por asfalteno para simular as emulsões naturais de água em petróleo. Foi observado que quanto maior o coeficiente de partição e o BHL melhor a eficiência da quebra de emulsões de água em óleo. Estes resultados confirmam que os tensoativos hidrofílicos promovem emulsões do tipo óleo em água, enquanto que os hidrofóbicos promovem emulsões do tipo água em óleo. Neste trabalho, quanto mais

hidrofílico for o tensoativo maior será sua eficiência, devido ao fato das emulsões de água em óleo serem desestabilizadas pela presença de tensoativos que promovem emulsões de óleo em água.

Zaki et al. (1996b), utilizaram blocos de copolímero OP-OE (óxido de propileno – óxido de etileno) na quebra de emulsões de água em óleo; foram estudados o efeito da temperatura, salinidade, pH e solventes na eficiência de quebra de uma emulsão sintética de água em benzeno estabilizada por asfalteno. Foi observado que a temperatura provoca diversas mudanças nas propriedades dos fluidos como a viscosidade, tensão interfacial, solubilidade do tensoativo, e causa mudanças na estabilidade das emulsões podendo invertê-las ou quebrá-las. Um aumento na temperatura diminui a viscosidade, aumentando o número de colisões e, conseqüentemente, provocando a coalescência; também aumenta a diferença da densidade entre as fases contínua e dispersa, facilitando a quebra da emulsão. Já um aumento da salinidade diminui a eficiência da desemulsificação, devido a uma diminuição da solubilidade do desemulsificante na fase aquosa, resultando numa diminuição do BHL. O efeito do pH gera emulsões O/A em pH básico e emulsões A/O em pH ácido. Foi determinado que o pH entre 5-12 é o mais apropriado no tratamento das emulsões, sendo o pH neutro o mais eficiente neste processo.

Castro Dantas et al. (2001) realizaram um trabalho sobre sistemas microemulsionados aplicados na quebra de emulsões de petróleo. Os pesquisadores utilizaram três amostras distintas de petróleo, com valores de BSW (teor de água e sedimentos) de 48%, 36% e 32%. O sistema microemulsionado foi composto de solução de HCl 5,2% como fase aquosa, tolueno como fase oleosa, álcool isopropílico como cotensoativo e razão C/T igual a 9. Para esta formulação foram utilizados dez diferentes tensoativos. Os melhores resultados foram obtidos com o petróleo de maior BSW e com o menor percentual de C/T na formulação das microemulsões. Níveis acima de 90% de separação foram obtidos com um tempo de contato de até 30 minutos.

Santos (2002) estudou novos sistemas microemulsionados aplicados à quebra de emulsões de petróleo utilizando seis tensoativos comerciais: Ultrapan 207, Demtrol BR-63, Fenoil BRD 8001, Lambra Servo cc9408, Mi-Break 706 e OC 595, comumente utilizados na indústria de petróleo. Constatou que as maiores regiões de microemulsão são obtidas quando

se utiliza a razão C/T=9, o álcool isopropílico como cotensoativo e o tolueno como fase oleosa. Em relação à fase aquosa, observou que aumentando a acidez ou a salinidade a região de microemulsão permaneceu praticamente inalterada. Desta forma, foram utilizadas as menores concentrações de HCl e NaCl, inclusive água destilada pura. Observou também que os tensoativos que possuem maior afinidade pela fase oleosa, como no caso do Lambra Servo cc9408 e Mi-Break 706 os quais fornecem estruturas do tipo inversas, são mais eficientes para este tipo de aplicação, apresentando níveis superiores a 90% de separação. Para estes sistemas, os melhores percentuais de quebra da emulsão de petróleo são encontrados nas regiões onde as microemulsões são ricas em fase oleosa, enquanto que para os tensoativos que possuem maior afinidade pela fase aquosa as regiões que se apresentam mais eficientes são as que contêm um maior percentual de fração C/T.

A introdução dos coalescedores elétricos como método de separação ocorreu por volta de 1910. Em 1911, a patente do processo de separação elétrica pertencia a Frederik G. Cotrell.

Os estudos de Cotrell (1911), foram iniciados com o uso de corrente contínua (CC) que provou ser eficiente para a desidratação de derivados de petróleo. Posteriormente, Cotrell empregou um sistema misto que utilizava tanto corrente contínua (CC) como alternada (AC); este sistema (CC/AC) revelou-se consideravelmente melhor do que o processo anterior (CC), na desidratação de petróleo. Finalmente, Cotrell estudou o processo de desidratação de petróleo utilizando, exclusivamente, corrente alternada (AC) e concluiu ser este processo o mais aconselhável, pois, além de ser extremamente eficiente era o que representava os menores custos de instalação e operação.

Nos anos que se seguiram, várias unidades eletrostáticas foram testadas com sucesso na Califórnia, Texas e Louisiana. Contudo, na época, a energia elétrica não era comumente encontrada nas regiões de produção, o que restringiu a sua imediata aplicação e conseqüente desenvolvimento às refinarias.

Por outro lado, nos primeiros anos da década de 30 surgiram os primeiros tratadores térmicos pressurizados. Estes equipamentos satisfizeram por muito tempo as companhias de petróleo, pois havia nos campos enormes quantidades de gás associado que podia ser utilizado como combustível para o aquecimento das emulsões a serem tratadas.

Na década de 60, devido à necessidade de melhorar a qualidade do petróleo enviado às refinarias, o método de coalescência elétrica foi finalmente introduzido nas regiões de produção de petróleo (Oliveira et al., 1989).

Oliveira et al. (1995b) estudaram a influência do teor de água inicial na emulsão (BSW_i), do grau de cisalhamento imposto durante o preparo da emulsão, da concentração do produto desemulsificante, da temperatura de tratamento, do gradiente de tensão e do espaçamento entre os eletrodos na eficiência do processo de desidratação eletrostática na Unidade-Piloto de Desidratação Eletrostática de Petróleo (UPDEP) do CENPES para o petróleo *blend* de Albacora e obteve os seguintes resultados:

Foram utilizados três amostras de petróleo com valores de BSW (teor de água e sedimentos) de 5,5%, 10,5% e 19% em peso. Foi observado que o incremento do teor inicial de água na emulsão, até próximo a 20% em peso, praticamente não afeta o teor residual de água no petróleo tratado.

Para estudar a influência do grau de cisalhamento imposto durante o preparo da emulsão, foram realizados dois ensaios, testes 37 e 38, nas mesmas condições operacionais, com emulsões preparadas em diferentes condições de cisalhamento. O teste 37 foi efetuado com uma emulsão produzida em condições de médio cisalhamento (velocidade do homogeneizador ajustada na posição 9 e tempo de 3 min.), enquanto que o teste 38 foi realizado com uma emulsão preparada em condições de elevado cisalhamento (velocidade ajustada na posição 10 e tempo de 6 min.). Portanto, pode-se considerar que o diâmetro-médio de gotas da emulsão utilizada no teste 38 seja inferior ao utilizado no teste 37. Os resultados apresentados mostraram que a forma de preparo da emulsão pouco afeta o desempenho do processo de desidratação eletrostática, pelo menos ao nível de unidade-piloto.

Para estudar a influência da concentração do produto desemulsificante, foi utilizado o Dentrol BR-52 nas concentrações de 20, 40 e 80 ppm. Através dos resultados obtidos, foi verificado que o incremento da concentração do produto desemulsificante Dentrol BR-52 acima de 20 ppm de matéria ativa afeta ligeiramente a eficiência da desidratação eletrostática do petróleo *blend* de Albacora. Foi, também, constatado que a concentração do desemulsificante, na emulsão, praticamente não afeta o nível de corrente entre os eletrodos.

Cumpre destacar que para dosagens de Dentrol BR-52 entre 0 ppm e 20 ppm, foi observado um significativo incremento no nível de corrente elétrica entre os eletrodos, o que inviabilizou a execução de experimentos nesta faixa de dosagem.

Conforme pode ser observado, a presença do desemulsificante pouco melhora a eficiência do processo de desidratação eletrostática de um dado petróleo. Contudo, a presença do desemulsificante pode ser fundamental sob o ponto de vista operacional, seja para a melhoria da qualidade da interface óleo-água formada dentro do tratador eletrostático ou, mesmo, para a redução do teor de óleo presente na água efluente desse tratador. Em alguns casos, a presença do produto desemulsificante pode ser de grande importância para a eficiência do processo de desidratação eletrostática, principalmente quando a emulsão que se deseja tratar apresenta alta estabilidade e as condições operacionais são pouco severas, ou seja, temperatura, tempo de residência e/ou gradiente eletrostático abaixo do normalmente requerido pelo processo.

Com o objetivo de identificar a influência da temperatura sobre a eficiência do processo de desidratação eletrostática do petróleo *blend* de Albacora, foram realizados seis testes em condições operacionais padronizadas com as temperaturas: 81, 92, 100, 121, 133 e 143 °C. Os resultados obtidos confirmam a importância da temperatura como uma das principais variáveis livres do processo de desidratação eletrostática de petróleos. É importante destacar que a temperatura, dentro dos limites avaliados, 81°C a 143°C, praticamente, não afeta o nível de corrente entre os eletrodos.

Dos resultados experimentais obtidos foi observado que o teor de água no petróleo *blend* de Albacora tratado (BSW_f) variou linearmente com o fator KP, Equação (10), que por sua vez é uma função logarítmica da temperatura. A Equação (26), obtida a partir dos resultados experimentais, apresentou coeficiente de correlação (R^2) igual a 0,9499.

$$BSW_{f} = 0.2408 + 1.4518 \times 10^{-2}.KP$$
⁽²⁶⁾

Tomando por base a Equação (26) foi verificado que quando o fator KP tende a zero, o teor de água no petróleo *blend* de Albacora tratado se aproxima de um valor limite próximo a 0,24% em peso.

A influência do gradiente de tensão entre os eletrodos sobre a eficiência do processo de desidratação eletrostática foi estudada por meio da execução de testes em condições padronizadas. Através dos resultados obtidos, foi constatado que o gradiente de tensão é uma variável livre muito importante para o processo de desidratação eletrostática. Foi também observado que o nível de corrente elétrica entre os eletrodos está diretamente relacionado com o gradiente de tensão utilizado. Os resultados mostram que o teor de água no petróleo *blend* de Albacora tratado varia de acordo com uma função de potência em relação ao gradiente de tensão utilizado, Equação (27).

$$BSW_f = A.GT^B \tag{27}$$

Foi estudada a influência do espaçamento entre os eletrodos sobre a eficiência do processo de desidratação eletrostática para gradiente de tensão de 59,0; 98,4; 137,8 e 177,2 V/mm. Através dos resultados obtidos, foi constatado que para baixos gradientes de tensão (\leq 98,4 V/mm) o aumento do espaçamento entre os eletrodos gera um incremento adicional no desempenho do processo de desidratação eletrostática. Este incremento de desempenho foi observado para toda a faixa de tempo de residência avaliada ($T_{RP} = 60s$ a 180s). Por outro lado, foi observado que para elevados gradientes de tensão (\leq 137,8 V/mm) o aumento do espaçamento entre os eletrodos no desempenho do processo de desidratação gradientes de tensão (\leq 137,8 V/mm) o aumento do espaçamento entre os eletrodos somente gerará melhorias no desempenho do processo de desidratação eletrostática quando o tempo de residência do petróleo entre os eletrodos for grande ou seja, $T_{RP} \geq$ 90s. Em tempos de residência da ordem de 60s, praticamente, não foram observadas diferenças de desempenho em função da mudança de espaçamento entre os eletrodos.

O incremento de desempenho do processo de desidratação eletrostática com o aumento do espaçamento entre os eletrodos deve estar associado ao estabelecimento de um campo elétrico adicional entre o eletrodo inferior energizado e a interface óleo-água, sendo o seu efeito mais pronunciado em tempos de residência elevados. Neste caso, a emulsão fica submetida à ação deste campo adicional por um maior intervalo de tempo, permitindo assim o ganho adicional de desempenho para o processo. É importante destacar que em experimentos efetuados sob reduzido gradiente de tensão (GT) este efeito também se faz pronunciar mesmo para pequenos tempos de residência. Este comportamento deve estar associado ao fato de que

em condições desfavoráveis de tratamento, o incremento de eficiência do processo gerado pelo estabelecimento de um campo elétrico adicional é mais facilmente identificado.

De acordo com a pesquisa bibliográfica realizada, foi observado que as microemulsões aparecem como uma alternativa bastante promissora para a quebra de emulsões de petróleo já que níveis elevados de separação da água do petróleo podem ser obtidos com a utilização de composições específicas em um baixo tempo de contato. O processo de separação eletrostática também se apresenta muito eficaz na separação da água. E as principais variáveis que afetam esse processo são a temperatura, o gradiente de tensão e o espaçamento entre os eletrodos. Neste trabalho são verificadas a eficiência individual e a eficiência conjunta destes dois métodos.

CAPÍTULO 4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.
4. Metodologia Experimental

4.1. Introdução

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais para as seguintes etapas: a) determinação do teor de água inicial na emulsão e final no petróleo tratado; b) estudo do efeito da temperatura na quebra da emulsão de petróleo; c) escolha do tensoativo; d) determinação das regiões de microemulsão; e) procedimento de quebra da emulsão de petróleo e, por fim, f) utilização da célula eletrostática com a microemulsão.

Para a realização deste trabalho pôde-se contar com uma parceria da Petrobras, a qual forneceu uma amostra de petróleo, coletada no mar, que é uma mistura dos campos de Agulha e de Ubarana do Rio Grande do Norte.

4.2. Descrição das metodologias

4.2.1. Determinação do teor de água inicial na emulsão e final no petróleo tratado

Para a determinação dos teores de água inicial na emulsão (BSW_i) e final no petróleo tratado (BSW_f) foi empregado o método da destilação, de acordo com a norma ABNT NBR 14647.

Em um balão de 100 mL de capacidade, foi colocado 50 mL de petróleo e 30% em volume (15 mL) de um solvente (imiscível em água). Ao balão foram acoplados um coletor graduado de 100 mL de capacidade e um sistema de refluxo. A mistura azeotrópica foi destilada e posteriormente condensada, sendo acumulada no coletor (ver Figuras 20 e 21). O volume de água, separada do solvente, foi anotado. A esta água foi dado o nome de "teor de água da emulsão" e é função da quantidade de amostra utilizada no experimento. A determinação do teor de água inicial na emulsão e final no petróleo tratado foi realizada para todos os experimentos.



Figura 20. Coletor graduado.



Figura 21. Sistema de destilação da água contida no petróleo.

4.2.2. Estudo do efeito da temperatura na quebra de emulsões de petróleo

O volume de água separado do petróleo foi acompanhado, em função da temperatura e do tempo, e foi determinada qual a temperatura mais eficiente a ser utilizada na quebra de emulsões de petróleo. O petróleo emulsionado (70 mL) foi colocado em um tubo cônico

graduado, em banho termostático, e a temperatura desejada foi ajustada. Foram testadas as temperaturas de 30°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C em função das condições de produção do poço. Neste experimento, não foi utilizado desemulsificante. A separação da água foi acompanhada durante 12 horas e a cada 30 minutos foram realizadas leituras do volume de água separado. Foi determinado o BSW (teor de água e sedimentos) no petróleo bruto e tratado.

4.2.3. Parâmetros utilizados para medir a eficiência do desemulsificante

A avaliação do desempenho dos agentes desemulsificantes foi realizada de acordo com os parâmetros definidos a seguir.

4.2.3.1. Temperatura

Com o objetivo de se adequar às condições do poço, os testes foram realizados com o petróleo aquecido. Este procedimento permitiu avaliar a influência da temperatura na viscosidade do petróleo, na solubilidade do desemulsificante e na tensão superficial das superfícies em contato.

4.2.3.2. Tempo de quebra

É definido como o intervalo de tempo necessário para que ocorra a quebra da emulsão.

De acordo com as normas da Petrobras, para que o tempo de quebra seja considerado satisfatório deve estar no intervalo entre 10 minutos (tempo mínimo) e 30 minutos (tempo máximo). Desta forma, todos os testes foram realizados no intervalo de 0-30 minutos.

4.2.3.3. Volume de separação

É o volume ou percentual de água separada no intervalo de tempo anteriormente fixado. Este parâmetro informou sobre o desempenho do desemulsificante na quebra da emulsão.

4.2.3.4. Nitidez da interface

A natureza da interface óleo-água seleciona dois ou mais desemulsificantes que apresentam desempenhos semelhantes. Os critérios são os seguintes:

- a) Interface O/A (nítida, rugosa)
- b) Aspecto da fase aquosa (límpida ou turva)
- c) Volume de sedimentos

Portanto, o desemulsificante que apresentou um volume máximo de separação em um menor tempo e interface nítida com aspecto da fase aquosa límpida foi considerado o de melhor desempenho.

4.2.3.5. Percentual do desemulsificante

É o percentual de concentração mínima que efetivamente promova a quebra da emulsão dentro do intervalo de tempo fixado. A seleção foi baseada nos seguintes itens:

a) O desemulsificante selecionado foi o que, na menor concentração possível, promoveu uma separação de 90 a 100% no tempo máximo de 30 minutos e que apresentou uma interface nítida.

 b) Foi considerado satisfatório o desemulsificante que promoveu separação acima de 50% no tempo máximo de 30 minutos.

c) O desemulsificante que promoveu 90% da separação em 10 minutos foi considerado ideal (SOUZA, 1993).

- Técnica

O volume de água separado do petróleo foi acompanhado em função do tensoativo e do tempo e foi determinada a eficiência do tensoativo na quebra de emulsões de petróleo. O petróleo emulsionado foi colocado em cinco tubos cônicos graduados, em banho termostático na temperatura de 70°C (Figura 22).



Figura 22. Sistema experimental para verificar a quebra da emulsão.

Em cada tubo foi colocado 70 mL de petróleo em contato com 1,75 mL de tensoativo (2,5%). Foram estudados cinco tensoativos comerciais, utilizados na indústria de petróleo: DHP40, DWP201, DGP23RC, DGP07 e DNP205. A separação da água foi acompanhada para cada tensoativo, um por vez, durante 30 minutos e a cada 5 segundos foram realizadas leituras do volume de água separado. Este pequeno intervalo de tempo foi utilizado com o objetivo de se conseguir o maior número de pontos possíveis para construção da curva do percentual de volume de quebra para cada tensoativo em função do tempo. O BSW foi determinado no petróleo bruto e tratado. A eficiência de separação da água foi calculada, de acordo com a Equação 28.

$$Efic(\%) = \frac{BSW_i - BSW_f}{BSW_i} \times 100$$
⁽²⁸⁾

4.2.4. Determinação das regiões de microemulsão

O diagrama de fases representa um recurso utilizado na preparação de microemulsões com o objetivo de se obter uma solubilização máxima da fase dispersa.

O método para construção dos diagramas de fases é baseado na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas (Ramos, 1996).

Inicialmente é determinado o ponto de solubilidade máxima do sistema (S), pesando uma certa quantidade de matéria ativa, cotensoativo (C) + tensoativo (T) a uma razão (C/T) constante e titulando a mesma com solução aquosa, até o ponto de viragem S caracterizado por uma mudança no aspecto do sistema, passando de turvo para límpido, sob agitação, ou vice-versa.

Após a determinação do ponto (S), se parte de várias proporções no binário tensoativo e fase oleosa (ou cotensoativo/tensoativo e fase oleosa) de forma a cobrir todas as concentrações do binário, e cada ponto é titulado com a solução aquosa. As transições $WIV+S\rightarrow WIV\rightarrow WII\rightarrow WIII\rightarrow WI$ apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor (ver Figura 23), as quais são observadas visualmente, após agitação e centrifugação dos pontos.



Figura 23. Diagrama de fase genérico com as regiões de Winsor.

4.2.5. Procedimento de quebra da emulsão de petróleo utilizando microemulsões

Foram selecionados onze pontos dentro do domínio das regiões de microemulsão (Figura 24), utilizando-se como critério, as diferentes propriedades físico-químicas da mesma, para serem testados na quebra da emulsão de petróleo a uma temperatura de 70°C.



Figura 24. Ilustração da distribuição dos pontos escolhidos para o teste de quebra da emulsão de petróleo.

Os pontos mostrados na Figura 24 têm as seguintes características:

M1 e M8 - Microemulsões ricas em cotensoativo/tensoativo,

M2 - Microemulsão rica em água,

M3 - Microemulsão em equilíbrio,

M4 - Microemulsão rica em óleo,

M5 e M11 - Microemulsões parcialmente ricas em óleo,

M6 - Microemulsão parcialmente rica em cotensoativo/tensoativo,

M7 - Microemulsão parcialmente rica em cotensoativo/tensoativo e água,

M9 - Microemulsão parcialmente rica em água,

M10 - Microemulsão parcialmente rica em cotensoativo/tensoativo e óleo.

Foi testada cada uma destas onze microemulsões na quebra da emulsão em função do tempo. Nestes estudos foram utilizados os mesmos parâmetros de eficiência dos estudos descritos anteriormente.

Em um tubo cônico graduado, foi colocado 70 mL de petróleo em contato com 1,75 mL de microemulsão (2,5%) em um banho termostático com temperatura controlada. Os resultados foram acompanhados durante 30 minutos e a cada 10 segundos foram realizadas leituras do volume de água separado. O BSW foi determinado no petróleo bruto e tratado.

4.2.6. Célula de desidratação eletrostática

4.2.6.1. Descrição da célula de desidratação eletrostática

A célula de desidratação eletrostática, electrocoalescedor, é constituída por um cilindro em vidro de parede dupla, graduado em mL, com 40 cm de altura, 2,5 cm de diâmetro interno e 4 cm de diâmetro externo; eletrodo central em aço inox 316 (diâmetro utilizado: 5/16"), ajustável em altura; eletrodo periférico constituído por solução de KOH 6M em contato elétrico com a fonte de alta tensão (Figura 25). Espaçamento entre os eletrodos utilizado: 1,2 cm. O aquecimento da emulsão é externo, através de resistência elétrica, e com capacidade para aquecer a emulsão entre 60 e 100°C. A fonte de alimentação elétrica, de alta voltagem (4.600 V) e corrente contínua, consiste em uma placa com três cabos: 1 de entrada que vai ligar a uma tomada 220V 60Hz (tomada normal de corrente monofásica com ligação à

terra) e dois de saída de alta voltagem que são ligados aos eletrodos onde vai haver a tensão aplicada. A tensão e a corrente na saída do transformador de alta tensão são indicadas por meio de um voltímetro e um miliamperímetro, respectivamente.



Figura 25. Ilustração da célula de desidratação eletrostática.

4.2.6.2. Testes realizados

Foram realizados dois testes com a célula de desidratação eletrostática. No primeiro teste, a célula foi avaliada com aquecimento (temperatura = 70°C) na quebra da emulsão água-óleo, utilizando uma tensão de 4.600 V e uma freqüência de 830 Hz. No segundo teste, a eficiência de quebra da emulsão de petróleo foi determinada utilizando a célula com aquecimento e com a microemulsão mais eficiente, aplicando a mesma tensão e freqüência anteriores.

4.3. Materiais utilizados

4.3.1. Reagentes e solventes

- Álcool isopropílico, P.A.
- Butanol, P.A.
- Tolueno, P.A.
- Xileno, P.A.

- Ácido clorídrico, P.A.
- Cloreto de sódio, P.A.
- Hidróxido de potássio, P.A.

4.3.2. Tensoativos

- DGP07, DGP23RC, DNP205, DHP40 e DWP201.

O DGP07 é uma mistura de uma segunda categoria de solvente de petróleo, resina fenólica, glicol e poliol. O DGP23RC, o DNP205, o DHP40 e o DWP201 é uma mistura de uma segunda categoria de solvente de petróleo e tensoativos.

Propriedades físicas e químicas:

- Aparência do DGP07: líquido marrom escuro.

- Aparência do DGP23RC, DNP205, DHP40 e DWP201: líquido marrom.
- Ponto de flash: $> 63^{\circ}$ C.
- Temperatura de solidificação do DGP07 e DWP201: <-15°C.
- Ponto de congelamento para o DGP23RC, DNP205 e DHP40: <-30°C.
- Temperatura de auto-ignição: 400°C.
- Limites de explosão para o DGP07 e o DWP201: 1% 6% de vapores de solventes usados.
- Pressão de vapor: < 0,050 bar a 37,8°C.
- Densidade: 0,92 g/cm³.
- Gravidade específica: 0,9 g/cm³.
- Não corrosivos.
- Solubilidade do DGP07: solúvel em hidrocarbonetos e água.
- Solubilidade do DGP23RC e DNP205: solúvel em solventes, hidrocarbonetos e água.
- Solubilidade do DHP40: solúvel em solventes e hidrocarbonetos, dispersivo em água.
- Solubilidade do DWP201: solúvel em solventes e hidrocarbonetos.

4.3.3. Equipamentos utilizados

- Agitador magnético, modelo M-258 (Fanen).
- Centrífuga (Quimis).

- Balança analítica digital com precisão 0,0001g, modelo AG-200 (Gehaka).
- Banho termostatizado, modelo TE-184.

Resultados e Discussão

CAPÍTULO 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.

5. Resultados e discussão

5.1. Introdução

Neste capítulo, são apresentados os resultados experimentais obtidos nesse trabalho, que visa à compreensão do sistema de quebra da emulsão de petróleo.

A primeira etapa do estudo foi voltada para a determinação do teor de água na emulsão. Em seguida, foi estudado o efeito da temperatura na sua quebra. Posteriormente, foi analisada a aplicação dos tensoativos puros na quebra da emulsão. Numa etapa seguinte, foram determinadas as melhores regiões de microemulsão através da variação de seus constituintes. Tendo definido as melhores regiões de microemulsão, foram escolhidos 11 pontos dentro dessas regiões e foi encontrada a microemulsão mais eficiente na separação água-óleo. Logo após, foram realizados dois estudos com a célula de desidratação eletrostática.

5.2. Determinação do teor de água inicial na emulsão e final no petróleo tratado

Para a determinação do teor de água da emulsão foi realizado o processo de destilação utilizando tolueno e xileno como solventes. A temperatura de destilação foi de 130°C. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.

Solventes	Volume de Solvente (%)	Água Encontrada (%)		
Tolueno	30	18		
Xileno	30	19		

Tabela 4. Percentual de água encontrado no petróleo.

O teor de água obtido depende da natureza da amostra de petróleo a ser analisada. Diante dos resultados apresentados, foi verificado que o teor de água máximo obtido é de 19% quando foi utilizado o solvente xileno. Isso mostra ser o petróleo uma emulsão bastante estável, pois pouca quantidade de água dificulta a coalescência devido as suas gotículas estarem bem distribuídas.

5.3 - Estudo do efeito da temperatura na quebra de emulsões de petróleo

O grau de eficiência de cada temperatura foi medido através do volume de água separado em função do volume de água contido na emulsão. Foi utilizado 70 mL de uma emulsão contendo 19% de água.

A Figura 26 mostra a variação do volume de água separado do petróleo, em função do tempo, para as temperaturas de 30°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C, e os dados de BSW e de eficiência estão apresentados na Tabela 5.



Figura 26. Gráfico do volume de água separado do petróleo versus o tempo, para diferentes temperaturas.

De acordo com a análise da Figura 26, foi observado que quanto maior a temperatura e o tempo, maior será o volume de água separado. Logo, as temperaturas de 70°C e 80°C foram as que proporcionaram maior separação da água. Este resultado foi confirmado através da diferença entre a medida do teor de água no petróleo bruto (BSWi) e o teor de água no petróleo separado (BSW_f), como pode ser visto na Tabela 5.

	Temperatura (°C)					
	30	50	60	70	80	
BSW _i (%)	19,00	19,00	19,00	19,00	19,00	
BSW _f (%)	18,57	18,50	18,00	17,14	16,21	
Eficiência de separação da água (%)	2,26	2,63	5,26	9,77	14,66	

Tabela 5. Porcentagem de separação da água em função da temperatura.

De acordo com os resultados obtidos (Figura 26 e Tabela 5) foi observado que a temperatura provoca diversas mudanças nas propriedades dos fluidos como a viscosidade,

tensão interfacial, e causa mudanças na estabilidade das emulsões podendo invertê-las ou quebrá-las. Um aumento na temperatura diminui a viscosidade do meio, aumentando o número de colisões e, conseqüentemente, provocando a coalescência das gotas de água contidas no petróleo; também aumenta a diferença da densidade entre as fases contínua e dispersa, facilitando a quebra da emulsão.

5.4. Estudo da aplicação de tensoativos na quebra de emulsões de petróleo

Foram estudados cinco tensoativos comerciais, utilizados na indústria de petróleo: DGP23RC, DGP07, DNP205, DHP40 e DWP201.

A Figura 27 apresenta a variação do volume de água separado do petróleo em função do tensoativo, na temperatura de 70°C.



Figura 27. Gráfico do volume de água separado do petróleo versus o tempo para os tensoativos DGP23RC, DGP07, DHP40 e DWP201, a 70°C.

O tensoativo DNP205 não levou à separação da água do petróleo, e sim sua emulsão durante os 30 minutos em que permaneceu no banho termostático na temperatura de 70°C. O DNP205 somente separou a água quando foi retirado do banho, ou seja, durante o tempo em que o tubo ficou resfriando na temperatura ambiente.

Analisando o gráfico da Figura 27, se observa que foram obtidos resultados eficientes de separação da água do petróleo com os tensoativos DGP23RC e DGP07. E que os tensoativos DHP40 e DWP201 não promoveram a separação água-óleo, portanto, não servem para este tipo de aplicação quando utilizados puros. Estes resultados são confirmados pela determinação do BSW_f que pode ser visualizado na Tabela 6.

Tabela 6. Porcentagem de separação da água em função do tensoativo, a T=70°C.

	DGP07	DGP23RC	DNP205	DHP40	DWP201
BSW _i (%)	19,00	19,00	19,00	19,00	19,00
BSW _f (%)	0,80	0,40	0,80	19,00	19,00
Eficiência de separação da	95,79	97,89	95,79	0,00	0,00
água (%)					
Tempo de Quebra (min.)	17,00	1,50	35,00	-	-

De acordo com os resultados mostrados na Figura 27 e na Tabela 6, foi observado que o tensoativo DGP23RC foi o que apresentou melhor desempenho, pois promoveu um volume máximo de separação, com uma eficiência em torno de 98%, em um menor tempo e apresentou interface nítida com aspecto da fase aquosa límpida.

5.5. Determinação das Regiões de Microemulsão

Para a determinação das regiões de microemulsão, foram usados os três tensoativos comerciais: DGP23RC, DGP07 e DNP205, os quais apresentaram os melhores resultados de eficiência de separação da água da emulsão, no estudo anterior. Baseado em trabalhos anteriores (Souza, 1993; Castro Dantas *et al.*, 2001), foi utilizada a água destilada como fase aquosa e o tolueno como fase oleosa e, posteriormente, foram realizadas algumas variações. Inicialmente, foi realizado um estudo de solubilidade dos cotensoativos na fase aquosa (água destilada) e na fase oleosa (tolueno), através de diagramas ternários de solubilidade. Em seguida, a razão Cotensoativo/Tensoativo (C/T) foi variada partindo do diagrama com o tensoativo puro.

Posteriormente, foi estudada a influência da acidez e da salinidade sobre o domínio de existência das microemulsões. É sabido que a variação desses parâmetros provoca o surgimento dos outros tipos de sistemas de Winsor (I, II e III), contudo, não é objetivo deste trabalho analisar estes outros sistemas e sim, apenas o sistema tipo Winsor IV (sistema

microemulsionado). Este procedimento foi realizado com o intuito de determinar a maior região de microemulsão, dos sistemas estudados com cada um dos três tensoativos, para posterior aplicação na quebra da emulsão de petróleo.

5.5.1 - Diagramas de solubilidade do cotensoativo

A Figura 28 apresenta os diagramas ternários de solubilidade dos cotensoativos álcool isopropílico e butanol na fase aquosa e na fase oleosa.



Figura 28. Representação dos diagramas de solubilidade dos cotensoativos: (a) álcool isopropílico e (b) butanol, a T=28°C.

A análise da Figura 28 mostra que o álcool isopropílico apresenta uma maior solubilidade nas fases aquosa e oleosa quando comparado ao butanol.

Em seguida, foi estudada a influência do cotensoativo na formação da região de microemulsão.

5.5.2 - Influência do cotensoativo em presença do tensoativo

Com a finalidade de determinar as modificações causadas pela adição do cotensoativo, foi realizado um estudo da sua influência no domínio de existência das regiões de microemulsão para os tensoativos: DGP07, DGP23RC e DNP205. Este estudo foi realizado a uma razão C/T=1 para dois tipos de álcoois: butanol e isopropílico, com o objetivo de escolher o sistema que forneça maiores regiões de microemulsão. A Figura 29 apresenta o comportamento das regiões de microemulsão em função do álcool utilizado como cotensoativo.



Figura 29. Influência do cotensoativo, em presença do tensoativo, na região de microemulsão para os sistemas: DGP23RC, tolueno e água; DGP07, tolueno e água; DNP205, tolueno e água, com os cotensoativos: butanol e álcool isopropílico, a T=28°C.

A análise da Figura 29 mostra que o álcool isopropílico proporcionou uma maior região de microemulsão. Isto se deve ao fato dos álcoois de cadeias ramificadas serem mais eficientes do que os de cadeias lineares para a formação de microemulsões do tipo A/O. A ramificação do álcool provoca um impedimento estérico aumentando a repulsão entre as

caudas hidrofóbicas formando microemulsões A/O. Com isto, o álcool isopropílico foi fixado como cotensoativo.

Tendo fixado o álcool isopropílico como cotensoativo, foi determinado qual a melhor razão C/T de trabalho.

5.5.3 - Influência da razão C/T para o tensoativo DGP07

Para avaliar a influência da razão C/T, foram estudadas as seguintes razões C/T: 1, 4, 9 e 15 como também sem cotensoativo (Figuras 30 a 32). Com este estudo, também se pretende obter uma boa região de miscibilidade a baixas concentrações de tensoativo.

A Figura 30 apresenta a influência da razão C/T na região de microemulsão para o tensoativo DGP07.



Figura 30. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: DGP07, tolueno e água, com álcool isopropílico nas razões: 1, 4, 9 e 15 como também sem cotensoativo, a T=28°C.

Analisando a Figura 30, é observado que o tensoativo DGP07 apresenta uma maior afinidade pela fase oleosa, na ausência de cotensoativo. Ao utilizar o cotensoativo (álcool isopropílico), na razão C/T=1, o sistema tende a solubilizar uma menor quantidade de água diminuindo o domínio da região de microemulsão. Isto ocorre devido ao fato do tensoativo ser predominantemente não-iônico, conforme sua composição, e não necessitar de cotensoativo

para formar microemulsão. A presença do cotensoativo provoca mais um impedimento estérico que uma diminuição das repulsões entre as cabeças dos tensoativos. É observado também que o aumento da razão C/T provoca um aumento na região de microemulsão, solubilizando mais água e óleo. Neste caso, este aumento da região se deve ao fato de que quantidades maiores de cotensoativo provocam uma maior solubilidade do tensoativo na fase aquosa.

5.5.4 - Influência da razão C/T para o tensoativo DGP23RC

A Figura 31 apresenta a influência da razão C/T na região de microemulsão para o tensoativo DGP23RC.



Figura 31. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: DGP23RC, tolueno e água, com álcool isopropílico nas razões: 1, 4, 9 e 15 como também sem cotensoativo, a T=28°C.

Analisando os diagramas da Figura 31 com DGP23RC como tensoativo, também se observa uma maior solubilidade deste na fase oleosa, na ausência de cotensoativo. Ao utilizar o cotensoativo, o sistema tende a solubilizar mais água aumentando o domínio da região de microemulsão. Isto ocorre devido o fato do tensoativo ser predominantemente iônico, de acordo com os resultados obtidos, e o cotensoativo provocar a diminuição da repulsão entre as

cabeças polares destes tipos de tensoativo. À medida que se aumenta a concentração de cotensoativo no sistema, a região de microemulsão aumenta, permanecendo praticamente inalterada para as razões mais elevadas de C/T.

5.5.5 - Influência da razão C/T para o tensoativo DNP205

A Figura 32 apresenta a influência da razão C/T na região de microemulsão para o tensoativo DNP205.



Figura 32. Influência da razão C/T na região de microemulsão para os sistemas: DNP205, tolueno e água, com álcool isopropílico nas razões: 1, 4, 9 e 15 como também sem cotensoativo, a T=28°C.

Analisando os diagramas da Figura 32, é observado que o tensoativo DNP205 apresentou comportamento semelhante ao tensoativo: DGP23RC, aumentando o domínio de existência da região de microemulsão à medida que se aumenta a concentração de cotensoativo no sistema. De acordo com as Figuras 30 a 32, foi observado que os tensoativos, de maneira geral, apresentaram uma maior solubilidade na fase oleosa, na ausência de cotensoativo. Para os tensoativos DGP23RC e DNP205, ao se utilizar o cotensoativo foi obtida uma melhora na solubilidade do sistema ampliando a região de microemulsão com o aumento da razão C/T. Já para o tensoativo DGP07 ocorreu o contrário para a razão C/T=1, porém com o aumento da razão houve um acréscimo da região de microemulsão na direção da fase aquosa e uma diminuição na direção da fase oleosa.

Em todos os casos, variando a razão C/T de 1 a 9 foi observado um aumento bastante significativo da região de microemulsão. Aumentando a razão C/T de 9 para 15 o domínio de sua existência permanece praticamente inalterado.

A última etapa do estudo da determinação das regiões de microemulsão consiste na variação da solução aquosa para verificar a influência da acidez e da salinidade no domínio de existência dos sistemas microemulsionados. Esta variação da fase aquosa objetiva simular as condições encontradas na água associada ao petróleo.

5.5.6 - Influência da acidez

Nas operações de restauração de poços de petróleo são utilizadas soluções ácidas de grande poder de dissolução de rochas. O ácido comumente utilizado, nestas operações, é o ácido clorídrico de concentração na faixa de 14 a 16%. Este se ioniza e pode inibir a ação de certos desemulsificantes utilizados com a finalidade de evitar ou quebrar emulsões de petróleo. Com a finalidade de verificar a influência da acidez sobre os sistemas microemulsionados, a fase aquosa foi variada para solução ácida na concentração de 16%, com a razão cotensoativo/tensoativo constante (C/T=4) e variando apenas o tensoativo. Os resultados estão mostrados na Figura 33.



Figura 33. Influência da acidez para os sistemas: DGP07, tolueno, razão C/T=4; DGP23RC, tolueno, razão C/T=4; DNP205, tolueno, razão C/T=4, na concentração de HCl de 16%, a T=28°C.

Analisando a Figura 33 e comparando os resultados mostrados, nas mesmas condições de razão C/T e fase oleosa, observando apenas a variação da fase aquosa, verifica-se que a região de Winsor IV não apresentou mudanças significativas. Uma vez que a solução de HCl de concentração 16% não provocou praticamente nenhuma alteração na região de

microemulsão em comparação com a água destilada como fase aquosa, não foram realizados estudos para concentrações menores da solução de HCl.

5.5.7 - Influência da salinidade

Com a finalidade de verificar a influência da salinidade sobre os sistemas microemulsionados, a fase aquosa foi variada de água para solução salina de NaCl nas concentrações de 2, 5 e 10% mantendo-se constantes a razão cotensoativo/tensoativo (C/T=4) e o tensoativo DGP07. Os resultados estão mostrados na Figura 34.



Figura 34. Influência da salinidade para o sistema: DGP07, tolueno e razão C/T=4 nas concentrações de NaCl de 2, 5 e 10%, a T=28°C.

Analisando a Figura 34, é observado que o aumento da concentração de sal provoca uma diminuição na região de microemulsão. Este resultado é coerente com a ação de eletrólitos sobre os tensoativos que inibem a sua atuação. Em função deste resultado ser bastante representativo e conseqüentemente extensivo para os tensoativos: DGP23RC e DNP205, não foram construídos os diagramas para os mesmos.

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.

De posse deste estudo comparativo dos domínios de existência das microemulsões, foi constatado que as maiores regiões de microemulsão são obtidas quando se utiliza a razão C/T=9, o álcool isopropílico como cotensoativo e o tolueno como fase oleosa. Em relação à fase aquosa, foi observado que aumentando a acidez a região de microemulsão permaneceu praticamente inalterada e aumentando a salinidade houve uma diminuição da mesma, sendo que para concentrações baixas de sal também não ocorreu alteração significativa da região de microemulsão. Desta forma a água destilada pura foi escolhida como fase aquosa para os estudos posteriores.

5.6 - Estudo do desempenho das microemulsões na quebra de emulsões de petróleo

Os sistemas microemulsionados selecionados para aplicação na quebra das emulsões de petróleo foram: os três tensoativos (DGP07, DGP23RC e DNP205) com o álcool isopropílico como cotensoativo, na razão C/T=9, tolueno como fase oleosa e água destilada como fase aquosa.

A Figura 35 ilustra os pontos escolhidos dentro do domínio da região de microemulsão dos sistemas selecionados para a realização deste trabalho.



Figura 35. Ilustração dos pontos escolhidos nos sistemas selecionados.

Após determinar experimentalmente a porcentagem de separação da água do petróleo, o programa Statistica for Windows, versão 5.0, foi utilizado para obter os gráficos e os modelos matemáticos que representam o fenômeno investigado. Os modelos foram estimados através de um planejamento experimental do tipo mistura sem centróide e sem duplicatas.

A Tabela 7 apresenta os resultados obtidos para as microemulsões do sistema: DGP07/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

Pontos	X _{C/T}	Xo	X _A	% Quebra	Tempo de separação (min)
M1	0,9455	0,0227	0,0318	97,37	16,00
M2	0,5536	0,0227	0,4237	97,37	21,00
M3	0,5536	0,2263	0,2201	94,74	22,00
M4	0,2268	0,7536	0,0196	85,26	14,83
M5	0,5536	0,4067	0,0397	90,53	15,33
M6	0,7608	0,1196	0,1196	97,37	22,00
M7	0,7603	0,0402	0,1995	94,74	19,00
M8	0,8636	0,0637	0,0727	94,74	27,00
M9	0,6500	0,0637	0,2863	94,74	15,00
M10	0,6500	0,2773	0,0727	94,74	28,00
M11	0,4500	0,4773	0,0727	92,42	9,00

Tabela 7. Porcentagem de quebra da emulsão de petróleo para o sistema: DGP07/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

De acordo com a Tabela 7, foi observado que a microemulsão M1, que possui elevada concentração C/T, foi a que apresentou maior percentual de separação da água contida na emulsão (97%) em um menor tempo. As microemulsões M2 e M6 também apresentaram 97% de quebra, em tempo maior que M1, mas dentro da faixa de tempo aceitável pelo método.

A Equação 29 representa o modelo matemático de quebra da emulsão de petróleo para o DGP07, encontrado a partir dos pontos (M1, M2, M3, M5, M6, M7, M8, M9 e M10) da Tabela 7.

$$%Q = 97,2 * x_{A} + 90,3 * x_{O} + 96,7 * x_{C/T} + 4,7 * x_{A} * x_{O} - 11,6 * x_{A} * x_{C/T} + 14,3 * x_{O} * x_{C/T}$$
(29)

A Figura 36 apresenta o Gráfico de Pareto que estima os efeitos mais significativos do sistema: DGP07/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.



Figura 36. Gráfico de Pareto para o sistema: DGP07/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

De acordo com o Gráfico de Pareto obtido, é verificado que os efeitos significativos na quebra da emulsão de petróleo para o sistema estudado são: a razão Cotensoativo/Tensoativo (C/T) e a Fase Aquosa (FA); sendo a razão C/T o efeito mais significativo.

A Figura 37 mostra as curvas de isorespostas e a superfície de contorno, geradas a partir do modelo encontrado (Equação 29), explicitando as melhores regiões de trabalho.



Figura 37. Isorespostas do sistema: DGP07/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

A análise da Figura 37 mostra que os melhores percentuais de quebra da emulsão de petróleo para o DGP07 como tensoativo, são obtidos nas regiões ricas em C/T, onde existem

várias formas de microestruturas devido à concentração de tensoativo no meio. Bom resultado também é observado no ponto onde existe estrutura bicontínua (ponto M6, Tabela 7).

A Tabela 8 ilustra os percentuais de quebra da emulsão de petróleo obtidos ao se utilizar o sistema microemulsionado com DGP23RC como tensoativo, álcool isopropílico como cotensoativo, razão C/T=9, tolueno como fase oleosa e água destilada como fase aquosa.

Pontos	X _{C/T}	Xo	X _A	% Quebra	Tempo de separação (min)
M1	0,9455	0,0227	0,0318	97,89	1,33
M2	0,7000	0,0273	0,2727	97,89	2,66
M3	0,5727	0,2364	0,1909	90,53	4,00
M4	0,3273	0,6409	0,0318	94,74	6,16
M5	0,5727	0,3955	0,0318	97,89	8,50
M6	0,7608	0,1196	0,1196	97,89	4,33
M7	0,8182	0,0227	0,1591	97,89	4,16
M8	0,8636	0,0637	0,0727	97,89	1,50
M9	0,7182	0,0637	0,2181	96,84	2,16
M10	0,7182	0,2091	0,0727	95,33	3,33
M11	0,6000	0,3000	0,1000	94,74	4,16

Tabela 8. Porcentagem de quebra da emulsão de petróleo para o sistema: DGP23RC/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

De acordo com a Tabela 8, foi observado que este tensoativo apresentou excelentes resultados de quebra da emulsão de petróleo, atingindo percentuais de separação acima de 90% para todas as microemulsões estudadas. A microemulsão M1, rica em C/T, foi a mais eficaz na quebra da emulsão já que atingiu 98% de separação da água num intervalo de tempo de 1 minuto e 20 segundos. As microemulsões M2, M5, M6, M7 e M8 também apresentaram 98% de quebra, mas em tempos superiores a M1.

A Equação 30 representa o modelo matemático de quebra da emulsão de petróleo para o DGP23RC, encontrado a partir dos onze pontos da Tabela 8.

$$%Q = 49,5 * x_A + 95,1 * x_O + 97,2 * x_{C/T} + 74,2 * x_A * x_{C/T}$$
(30)

A Figura 38 apresenta o Gráfico de Pareto que estima os efeitos mais significativos do sistema: DGP23RC/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.



Figura 38. Gráfico de Pareto para o sistema: DGP23RC/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

De acordo com o Gráfico de Pareto obtido, é verificado que os efeitos com significância estatística na quebra da emulsão de petróleo para o sistema estudado são: a razão Cotensoativo/Tensoativo (C/T); a Fase Oleosa (FO) e a interação entre a Fase Aquosa (FA) e a razão Cotensoativo/Tensoativo (C/T), efeito AC; sendo a razão C/T o efeito mais significativo.

A Figura 39 mostra as curvas de isorespostas e a superfície de contorno, geradas a partir do modelo encontrado (Equação 30), explicitando as melhores regiões de trabalho.



Figura 39. Isorespostas do sistema: DGP23RC/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

A análise da Figura 39 mostra que o comportamento de quebra da emulsão de petróleo dentro da região experimental, para o sistema contendo DGP23RC como tensoativo, apresenta uma eficiente separação na região com elevada fração C/T e na região que possui maior quantidade de fase oleosa em relação à fase aquosa. Este resultado mostra uma maior eficiência das micelas inversas no processo de quebra da emulsão de petróleo.

O desempenho dos sistemas microemulsionados na quebra da emulsão de petróleo ao se utilizar o DNP205 é apresentado na Tabela 9.

Pontos	X _{C/T}	Xo	X _A	% Quebra	Tempo de separação (min)
M1	0,9180	0,0370	0,0450	97,89	6,00
M2	0,6000	0,0370	0,3630	87,37	29,00
M3	0,5730	0,2270	0,2000	87,37	17,00
M4	0,3273	0,6409	0,0318	73,68	30,00
M5	0,5730	0,3820	0,0450	94,74	7,66
M6	0,7460	0,1270	0,1270	97,89	5,83
M7	0,7450	0,0370	0,2180	94,74	7,16
M8	0,8636	0,0637	0,0727	94,74	5,83
M9	0,7182	0,0637	0,2181	94,74	7,16
M10	0,7182	0,2091	0,0727	94,74	6,16
M11	0,6000	0,3000	0,1000	87,37	29,00

Tabela 9. Porcentagem de quebra da emulsão de petróleo para o sistema: DNP205/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

De acordo com a Tabela 9, foi observado que apenas duas microemulsões (M1 e M6) apresentaram eficiência de 98% de separação.

A Equação 31 representa o modelo matemático de quebra da emulsão de petróleo para o DGP23RC, encontrado a partir dos pontos (M1, M2, M3, M5, M6, M7, M8, M9 e M10) da Tabela 9.

$$%Q = 87,5 * x_{A} + 93,0 * x_{O} + 98,2 * x_{C/T} + 5,7 * x_{O} * x_{C/T}$$
(31)

A Figura 40 apresenta o Gráfico de Pareto que estima os efeitos mais significativos do sistema: DNP205/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.



Figura 40. Gráfico de Pareto para o sistema: DNP205/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

De acordo com o Gráfico de Pareto obtido, é verificado que os efeitos com significância estatística na quebra da emulsão de petróleo para o sistema estudado são: a razão Cotensoativo/Tensoativo (C/T) e a Fase Aquosa (FA); sendo a razão C/T o efeito mais significativo.

A Figura 41 mostra as curvas de isorespostas e a superfície de contorno, geradas a partir do modelo encontrado (Equação 31), explicitando as melhores regiões de trabalho.



Figura 41. Isorespostas do sistema: DNP205/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

A análise da Figura 41 mostra que os maiores percentuais de quebra da emulsão de petróleo para o DNP205 como tensoativo, foram obtidos com elevadas frações de C/T. Também foi observado resultado satisfatório no ponto onde existe estrutura bicontínua (ponto M6, Tabela 9).

De acordo com as Tabelas 7 a 9 e as Figuras 37, 39 e 41, foi observado que os melhores resultados foram obtidos quando se utiliza o tensoativo DGP23RC.

5.7 - Estudo do desempenho da célula de desidratação eletrostática na quebra de emulsões de petróleo

No estudo do desempenho da célula de desidratação eletrostática foram realizados dois testes.

No primeiro teste, foi utilizada a célula aquecida na temperatura de 70°C, corrente contínua com tensão de 4.600 V, freqüência de 830 Hz e volume de emulsão igual a 70 mL. O intervalo do tempo do experimento foi de 53 minutos. Os resultados obtidos para a variável de resposta, corrente elétrica, podem ser observados na Tabela 10.
Tempo (min)	Corrente elétrica (µA)
0	0,193
2	0,200
5	0,245
8	0,231
11	0,234
14	0,243
17	0,266
20	0,252
23	0,131
26	0,133
29	0,196
32	0,130
35	0,191
38	0,133
41	0,132
44	0,130
47	0,122
50	0,129
53	0,131

Tabela 10. Corrente elétrica versus tempo para o teste 1.

Conforme a Tabela 10, foi verificado que o valor médio da corrente elétrica para o volume de emulsão, tensão e freqüência aplicada, é de 0,180 µA.

Em relação à outra, principal, variável de resposta do tratamento eletrostático que é o volume de água separado do petróleo, não foi obtido resultado satisfatório para as condições aplicadas anteriormente, pois somente ocorreu a formação de gotas de água que puderam ser visualizadas através da parede da célula, mas não houve coalescência destas gotas e, portanto, não foi observada uma separação nítida da água do petróleo. Isto pode ter acontecido devido a um mau aquecimento ou funcionamento da célula.

No segundo teste, foi determinada a eficiência de quebra da emulsão de petróleo utilizando a célula aquecida com a microemulsão M1 ($X_{C/T}=0.9455$; $X_0=0.0227$ e $X_A=0.0318$) do sistema: C/T=9, DGP23RC, Álcool isopropílico, tolueno e água destilada, aplicando a mesma tensão e freqüência anteriores. Foi utilizado um volume de 70 mL de emulsão e 2,5% de microemulsão. O intervalo de tempo do experimento foi de 30 minutos. Os resultados obtidos para as variáveis de resposta: corrente elétrica e volume de água separado do petróleo são encontrados nas Tabela 11 e 12, respectivamente.

Tempo (min)	Corrente elétrica (µA)
0	0,300
2	0,150
5	0,300
8	0,251
11	0,300
14	0,200
17	0,330
20	0,252
23	0,264
26	0,230
28	0,196
30	0,190

Tabela 11. Corrente elétrica versus tempo para o teste 2.

De acordo com a Tabela 11, é observado que o valor médio da corrente elétrica para o volume de emulsão, tensão e freqüência aplicadas, foi de 0,250 µA.

A Tabela 12 demonstra a eficiência de separação da água do petróleo para o teste 2.

Tabela 12. Eficiência de separação da água do petróleo para o teste 2, no intervalo de tempo de 30 minutos.

	Célula + Microemulsão
BSW _i (%)	19,00
$BSW_{f}(\%)$	0,00
% de Quebra	100,00

O resultado da Tabela 12 mostra que a aplicação conjunta da célula eletrostática e a microemulsão é bastante eficiente na separação de água da emulsão de petróleo já que foi obtido um percentual de quebra de 100%.

CAPÍTULO 6 CONCLUSÕES

6. Conclusões

Com base nos estudos efetuados é concluído que:

1- Na determinação do teor de água na emulsão:

- Entre os dois solventes azeotrópicos estudados, tolueno e xileno, o que promoveu um maior percentual de separação da água foi o xileno.

2 – Em relação ao estudo do efeito da temperatura na quebra de emulsões de petróleo:

- Das cinco temperaturas estudadas: 30, 50, 60, 70 e 80°C, as que promoveram maior separação da água do petróleo foram as temperaturas de 70 e 80°C.

- O aumento da temperatura diminui a viscosidade da emulsão e contribui para a sua desestabilização e quebra.

3 – No estudo da aplicação de tensoativos na quebra de emulsões de petróleo:

- Entre os cinco tensoativos estudados: DHP40, DWP201, DGP23RC, DGP07 e DNP205, os que apresentaram maior eficiência na separação água-óleo foram o DGP23RC, DGP07 e DNP205, alcançando níveis superiores à 95% de separação.

4 - Na determinação das regiões de microemulsão:

- O cotensoativo escolhido foi o álcool isopropílico por formar maiores regiões de microemulsão.

- Para os tensoativos DGP23RC e DNP205, ao se utilizar o cotensoativo foi obtido uma melhora na solubilidade do sistema, ampliando a região de microemulsão com o aumento da razão C/T.

Conclusões

- Ao variar a razão C/T de 1 a 9 é observado um aumento bastante significativo da região de microemulsão devido a diminuição da repulsão entre as cabeças dos tensoativos. Aumentando a razão C/T de 9 para 15 o domínio de existência da microemulsão permanece praticamente inalterado. Como o tensoativo é o constituinte mais oneroso do sistema microemulsionado, foi escolhida a razão C/T=9 para o estudo de quebra das emulsões.

- A presença de solução de HCl na concentração de 16% não apresentou mudança significativa na região de microemulsão quando comparada à água destilada como fase aquosa.

- O aumento da concentração da solução de NaCl provoca uma diminuição na região de microemulsão, sendo que para concentrações baixas de sal também não ocorreu alteração significativa da região de microemulsão quando comparada à água destilada como fase aquosa.

5 - Estudo do desempenho das microemulsões na quebra de emulsões de petróleo

A partir das conclusões anteriores foram escolhidos, para o estudo da quebra de emulsão de petróleo utilizando microemulsão, os seguintes constituintes:

- Temperatura = 70°C;
- Tensoativos: DGP07, DGP23RC e DNP205;
- Razão C/T = 9;
- Álcool isopropílico como cotensoativo;
- Tolueno como fase oleosa;
- Água destilada como fase aquosa.

- Foi observado que os melhores tensoativos a serem utilizados na formulação de sistemas microemulsionados aplicados à quebra da emulsão de petróleo são os que possuem maior solubilidade pela fase oleosa.

- As regiões que se apresentaram mais eficientes na quebra de emulsões do tipo A/O foram as que contêm um maior percentual de fração C/T e de fase oleosa. Nesta região, rica em óleo,

há a formação de estruturas do tipo inversas que ao entrarem em contato com a emulsão de petróleo, tendem a solubilizar as gotículas de água, promovendo sua separação.

- A microemulsão com composição $X_{C/T}=0,9455$; $X_0=0,0227$ e $X_A=0,0318$ do sistema: C/T=9, DGP23RC, Álcool isopropílico, tolueno e água destilada foi a que obteve maior eficiência (98%) na quebra da emulsão.

- As microemulsões apresentaram-se bastante eficientes na quebra da emulsão de petróleo, atingindo níveis elevados de separação da água.

6 - Estudo do desempenho da célula de desidratação eletrostática na quebra de emulsões de petróleo

- A aplicação conjunta da célula de desidratação eletrostática com a microemulsão separou toda a água contida na emulsão, ou seja, foi atingindo o nível de 100% de quebra. Contudo, como foi somente realizado um experimento com a aplicação individual da célula, não se pode tirar muitas conclusões a respeito da sua eficiência na quebra da emulsão.

CAPÍTULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

7. Referências Bibliográficas

BARROS NETO, E. L. *Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem.* 1996. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

BARTLEY, D. Heavy crudes stocks pose desalting problems. *Oil and Gas Journal*. Tulsa, Okla., 80, 5, 117-124, 1982.

BERGSHTEIN, N. V.; KHUTORYANSKII, F. M.; LEVECHENKO, D. N. Improvement of crud oil desalting process in refinery eletric desalting units. *Khimiya i Tekhnologiaya Topliv i Masel*, Moscow, 1, 8-14, 1983.

BRISSET, F. Synthèse, étude physicochimique et applications biologiques de tensioactifs bolaformes à deux têtes sucre. 1994. 274f. Thése (Doctorat), Université Paul Sabatier, Toulose, França.

CAIRNS, R. J. R.; GRIST, D. M.; NEUSTADTER, E. L. Theory and practice of emulsion technology. In: SYMPOSIUM OF BRUNEL UNIVERSITY, 1974, Middlesex. *Proceedings...* Middlesex: 1974, [s. n.].

CASTRO DANTAS, T. N.; DANTAS NETO, A. A.; FERREIRA MOURA, E. Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 32, 145-149, 2001.

CHO, A. Y. H. Contact charging of micro-sized particles in intense eletric field. J. Appled Physics, 35, 2561, 1964.

DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. Interfacial phenomena, 2. ed., New York: Academic Press, 1963.

DELNUNZLO, M. J. Tensoativos e suas aplicações básicas: aerossol & cosméticos. 1990, P. 14-22.

DUPUICH, C. M. M. Nouvelle voie de synthèse de derives aromathiques d'acides disulfoniques. Estude de leurs propriétés physico-chimiques em relation avec leur activité anti-V.I.H. 1994. 198f. Thése (Doctorat), Université Paul Sabatier, Toulose, França.

EBERZ, W. F.; WATERMAN, L.C. Electrodynamics of aqueous droplets in petroleum distillates. *AICHE Preprint 31rd*, 56th Annual AICHE Meeting, 1-5, 1963.

EDMISTER, W. C.; LEE, B. I. Applied Hydrocarbon Thermodynamics. 2. ed. 1984. V.1, 183.

EINSTEIN, A. *Phys. Leipzig.* In: OLIVEIRA, R. C. G.; FIGUEIREDO, A. M. P. *Estado da arte sobre o processo de tratamento eletrostático de emulsão de petróleo e derivados.* Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT, 1989. P.10. (Relatório DIPLOT 674-12978).

FERREIRA MOURA, E. Síntese de novos tensoativos derivados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão em aço-carbono. 2002. 192f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GARELLI-CALVET, R. Nouveaux tensioactifs monocaténaires à une ou deux tétes polaires derivées du glucose et du lactose: synthêses et applications chimiques ou biochimiques. 1992.
310f. Thése (Doctorat), Université Paul Sabatier, Toulose, França.

GERSHUNI, S. S.; GRIBANOV, A. V.; MELNIKOV, S. M., et al. Improvement of utilization of horizontal eletrodehydrators. *Petroleum and Gas Processing*, [s. 1.], 6, 58-60, 1981.

GRIFFIN, W. C. Journal Soc. Cosmetic Chem. id., 5, 249-256, 1954.

GROOTHUIS, H.; ZUIDERWEG, F. J. Influence of mass transfer on coalescense drops. In: GARNICA, A. I. C. *Extrator de Pratos Perfurados Reciprocos: Construção, Montagem e Estudos da Hidrodinâmica e da Transferência de Massa.* 2003. 201f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GURGEL, A. *Obtenção de tensoativo a partir do LCC e sua aplicação como inibidor de corrosão*. 2000. 109f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

HADAMARD, J. S.; C. R. *Acad Sci.* In: OLIVEIRA, R. C. G.; FIGUEIREDO, A. M. P. *Estado da arte sobre o processo de tratamento eletrostático de emulsão de petróleo e derivados.* Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT, 1989. P.08. (Relatório DIPLOT 674-12978).

HOSIBA, H. H.; JOSSEN F.W. Journal of Canadian Petroleum Technology, 1, 1968.

JONES, T. J.; NEUSTADTER, E.L; Whittingham, K.P. Water in crude oil emulsion stability and emulsion destabilization by chemical demulsifiers. *The Journal of Canadian Petroleum Technology*, 100-8, 1978.

KHEMANGKORN, V.; MOLINIER, J.; ANGELINO, H. Influence of mass transfer direction on efficiency of a pulsed perforated plate column. In: GARNICA, A. I. C. *Extrator de Pratos Perfurados Recíprocos: Construção, Montagem e Estudos da Hidrodinâmica e da Transferência de Massa*. 2003. 201f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

KHUTORYANSKII, F. M. et al. Efficiency of desemulsifiers of diproksamin type in relation to HLB. *Petroleum and Gas Processing*, [s.1.], 6, 50-51, 1981.

KIMBLER, O. F.; REED, R. L.; SILBERBERG, I.H. Society of Petroleum Engineers Journal, 153, 1966.

KLECZEK, F.; CAUWENBERG, V.; VAN ROMPAY, P. Effect of mass transfer on droplet size in liquid-liquid dispersions. In: GARNICA, A. I. C. *Extrator de Pratos Perfurados Recíprocos: Construção, Montagem e Estudos da Hidrodinâmica e da Transferência de Massa.* 2003. 201f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

KLINKENBERG. Theoretical aspects and practical implication of static electricity in the petroleum industry. *Advances in Pet. Chem. Ref.*, 98-118, 1968.

KOMASAWA, I.; INGHAM, J. Effect of system properties on the performance of liquidliquid extraction columns – I: Packed column. In: GARNICA, A. I. C. *Extrator de Pratos Perfurados Recíprocos: Construção, Montagem e Estudos da Hidrodinâmica e da Transferência de Massa*. 2003. 201f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

KRAFFT, F.; WIGLOW, H. Chem. Berichte, 28, 2566, 1985.

LEVECHENCKO, D. N.; LAVROVA, N. N. Determination of demulsifier content in crude oil. *Petroleum and Gas Processing*, [s. 1.], 11, 45-46, 1975.

LEVECHENCKO, D. N. Pre-treatment of crude oil before refining. *Petroleum and Gas Processing*, [s. 1.], 6, 3-6, 1976.

LOMAX, Eric G. Amphoteric surfactants. 2. ed. New York: Surfactant Science Series, 1996.

LEWIS, J. V. The mechanism of mass transfer of solute across liquid-liquid interfaces. In: GARNICA, A. I. C. *Extrator de Pratos Perfurados Recíprocos: Construção, Montagem e Estudos da Hidrodinâmica e da Transferência de Massa.* 2003. 201f. Tese (Doutorado em

Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

MAKHONIN, G. M.; PETROV, A.A.; BORISOV, S.I. Effects of crude oil components on demulsifier efficiency. *Petroleum and Gas Processing*, [s. 1.], 8, 24-26, 1982. MITTAL, K. L. *Solution chemistry of surfactants*. 1. ed. New York: Plenum Press, 1979. V.1.

MOURA, M. C. P. A. *Otimização do processo de recuperação do cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no extrator Morris*. 1997. 139f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

OLDROYD, J. G. *Proc. Roy. Soc.* In: OLIVEIRA, R. C. G.; FIGUEIREDO, A. M. P. *Estado da arte sobre o processo de tratamento eletrostático de emulsão de petróleo e derivados*. Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT, 1989. P.11. (Relatório DIPLOT 674-12978).

OLIVEIRA, R. C. G.; FIGUEIREDO, A. M. P. *Estado da arte sobre o processo de tratamento eletrostático de emulsão de petróleo e derivados*. Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT, 1989. (Relatório DIPLOT 674-12978).

OLIVEIRA, R. C. G.; FIGUEIREDO, A. M. P. Concepção, montagem e pré-operação da unidade de tratamento eletrostático de petróleos. Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT, 1991.

OLIVEIRA, R. C. G. et al. Avaliação de produtos desemulsificantes em unidade-piloto para o processo de dessalgação do petróleo blend de Pampo. Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT, 1995a.

OLIVEIRA, R. C. G.; FIGUEIREDO, A. M. P.; CARVALHO, C. H. M. *Tratamento eletrostático do petróleo blend de Albacora utilizando unidade-piloto*. Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT, setembro de 1995b (4º Relatório Parcial).

OLIVEIRA, R. C. G.; CARVALHO, C. H. M. *Tratamento eletrostático do petróleo blend de Cabiúnas utilizando unidade-piloto*. Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT, março de 1996 (5º Relatório Parcial).

OVEJERO ESCUREDO, F. J. Extration de cations metaliques avec des microémulsions: diagramme de phases, modélisation des equilibres, simulation desprocédé. 1987. Polytechnique, Toulouse, France.

PINKOVSKII, Y. I. Tecnique and economics of preparing crude oil for processing. *Khimiya I Tekhnologiya Topliv I Masel*, Moscow, 6, 33-37, 1974.

RAMALHO, J. B. V. *Efeito do envelhecimento sobre viscosidade e estabilidade de emulsões de petróleo do tipo água-óleo*. Boletim Técnico Petrobrás, 2000. V. 43, P. 100-103.

RAMOS, A. C. *Extração de tungstênio utilizando microemulsões*. 1996. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ROSEN, M. J. Surfactants and interfacial. New York: John Wiley & Sons, 1978.

ROUVIERE, J.; FAUCOMPRE, B. J. Chem. Phys., 80, 3, 1983.

RYBCZINSKY, W. *Bull Acad Sci Cracovie*. In: OLIVEIRA, R. C. G.; FIGUEIREDO, A. M. P. *Estado da arte sobre o processo de tratamento eletrostático de emulsão de petróleo e derivados*. Rio de Janeiro: PETROBRAS, CENPES, DIPLOT, 1989. P. 08. (Relatório DIPLOT 674-12978).

SANTOS, L. C. L. *Novos sistemas microemulsionados aplicados à quebra de emulsões de petróleo.* 2002. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SCRIVEN, L. E. *Micellization solubilization and microemulsions*. New York: Plenum Press, 1977. V. 2, P. 877-893.

SIGWART, K.; NASSENSTEIN, H. 1946. In: GROOTHUIS, H.; ZUIDERWEG, F. J. Influence of mass transfer on coalescense drops. In: GARNICA, A. I. C. *Extrator de Pratos Perfurados Recíprocos: Construção, Montagem e Estudos da Hidrodinâmica e da Transferência de Massa*. 2003. 201f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SILVA, K. S. T. *Novos sistemas microemulsionados para formação de organogel e sua aplicação na imobilização de enzimas.* 2000. 107f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

SOUZA, P. F. *Novas alternativas na quebra de emulsões de petróleo: sistemas microemulsionados.* 1993. 165f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

TIEMANN, S. Chem. Berichte. 14, 1881, 1965.

VIANA, F. A. Obtenção de novos tensoativos a partir de óleos vegetais: processo, caracterização e avaliação econômica. 1994. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

WACHS, W.; HAYANOS, F. Anstrichmittel, 54, 1043, 1962.

WINSOR, P. A. Hydrotropy, solubilization and related emulsification processes I to VIII. *Trans. Faraday Soc.*, 44, 376, 1948.

YAMAGUCHI, M. et al. Continuous separation of an emulsion of water in oil by applying a DC eletric field. *Int. Chemical Engineering*, 27, 3, July 1987.

ZAKI, N. N.; ABDEL-RAOUF, M. E.; ABDEL-AZIM, A. A.-A. Polyoxyethylenated Bisphenol-A for breaking water-in-oil emulsions. *Polymers for Advanced Technologies*, 7, 805-808, 1996(a).

ZAKI, N. N.; ABDEL-RAOUF, M. E.; ABDEL-AZIM, A. A.-A. Propylene oxide-ethylene oxide block copolymers as demulsifiers for water-in-oil emulsions, II. Effects of temperature, salinity, pH-value, and solvents on the demulsification efficiency. *Monatshefte fur Chemie Chemical Monthly*, 127, 1239-1245, 1996(b).

ZHANG, S. H. et. al., A model for liquid-liquid extraction column performance – The influence of drop size distribution on extraction efficiency. In: GARNICA, A. I. C. *Extrator de Pratos Perfurados Recíprocos: Construção, Montagem e Estudos da Hidrodinâmica e da Transferência de Massa.* 2003. 201f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

ANEXOS

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.

ANEXO I

Tabela 13. Volume de água separado do petróleo em função do tempo para as microemul	sões
do sistema: DGP07/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.	

Tompo(min)				Volum	ne de á	gua se	parad	o (mL)			
rempo(min)	M1	M2	М3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
0,00	0,00	0,00	0,000	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,16	0,00	0,00	0,000	0,00	0,10	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,33	0,10	0,00	0,000	0,00	0,15	0,15	0,00	0,00	0,00	0,00	0,05
0,50	0,10	0,00	0,025	0,00	0,15	0,20	0,00	0,03	0,03	0,03	0,10
0,66	0,10	0,05	0,050	0,00	0,18	0,25	0,10	0,10	0,04	0,10	0,15
0,83	0,20	0,10	0,080	0,00	0,20	0,25	0,20	0,15	0,05	0,20	0,20
1,00	0,25	0,15	0,13	0,00	0,20	0,35	0,30	0,25	0,10	0,25	0,25
1,16	0,30	0,20	0,20	0,00	0,20	0,50	0,40	0,30	0,15	0,40	0,35
1,33	0,40	0,30	0,35	0,00	0,20	0,60	0,50	0,45	0,20	0,50	0,50
1,50	0,50	0,40	0,40	0,00	0,20	0,70	0,60	0,50	0,25	0,55	0,70
1,66	0,60	0,60	0,45	0,00	0,20	0,80	0,70	0,60	0,30	0,60	1,00
1,83	0,70	0,80	0,50	0,00	0,20	0,90	0,80	0,70	0,35	0,65	1,20
2,00	0,70	1,00	0,60	0,00	0,20	1,00	0,85	0,75	0,40	0,70	1,40
2,16	0,75	1,20	0,60	0,00	0,20	1,00	0,90	0,80	0,45	0,80	1,50
2,33	0,80	1,30	0,60	0,00	0,22	1,00	0,95	0,85	0,50	0,90	1,60
2,50	0,80	1,50	0,70	0,00	0,25	1,10	1,00	0,90	0,55	1,00	1,70
2,66	0,90	1,50	0,70	0,00	0,25	1,10	1,00	0,95	0,60	1,05	1,80
2,83	0,90	1,60	0,70	0,00	0,25	1,10	1,00	1,00	0,65	1,10	2,00
3,00	0,90	1,70	0,70	0,01	0,25	1,10	1,10	1,10	0,70	1,20	2,20
3,16	0,90	1,70	0,75	0,02	0,30	1,10	1,10	1,20	0,75	1,30	2,60
3,33	1,00	1,80	0,80	0,02	0,35	1,20	1,10	1,30	0,80	1,40	2,80
3,50	1,00	1,80	0,80	0,02	0,35	1,20	1,10	1,40	0,85	1,45	3,00
3,66	1,00	2,00	0,80	0,02	0,40	1,30	1,10	1,45	0,90	1,48	3,50
3,83	1,00	2,00	0,80	0,02	0,45	1,30	1,20	1,50	1,00	1,50	4,00
4,00	1,10	2,00	0,80	0,02	0,50	1,30	1,30	1,60	1,10	1,55	4,50
4,16	1,15	2,10	0,80	0,02	0,55	1,40	1,30	1,65	1,15	1,58	5,00
4,33	1,15	2,20	0,80	0,02	0,60	1,40	1,30	1,70	1,20	1,60	5,50
4,50	1,15	2,20	1,00	0,02	0,70	1,40	1,30	1,75	1,25	1,65	6,00
4,66	1,20	2,20	1,00	0,02	0,80	1,45	1,40	1,80	1,30	1,70	6,40
4,83	1,20	2,20	1,00	0,02	0,80	1,50	1,45	1,90	1,35	1,75	6,80
5,00	1,25	2,20	1,00	0,02	0,90	1,50	1,50	2,00	1,40	1,80	7,00
5,16	1,25	2,30	1,10	0,02	1,00	1,60	1,50	2,10	1,50	1,90	7,50
5,33	1,30	2,40	1,10	0,05	1,00	1,70	1,50	2,20	1,60	2,00	8,00
5,50	1,35	2,40	1,10	0,05	1,00	1,70	1,50	2,40	1,70	2,00	8,20
5,66	1,40	2,40	1,20	0,05	1,10	1,70	1,50	2,50	1,80	2,00	9,00
5,83	1,45	2,40	1,20	0,05	1,10	1,80	1,50	2,60	1,90	2,20	9,30
6,00	1,45	2,60	1,20	0,15	1,20	1,85	1,60	2,70	2,00	2,20	9,50
6,16	1,50	2,80	1,20	0,15	1,30	1,90	1,60	2,80	2,20	2,40	10,00
6,33	1,60	2,80	1,30	0,15	1,50	2,40	1,60	3,00	2,40	2,60	10,50
6,50	1,60	2,80	1,30	0,25	1,50	2,50	1,70	3,10	2,60	2,80	11,00
6,66	1,60	3,00	1,50	0,30	1,60	2,60	1,70	3,30	2,80	3,00	11,50
6,83 7,00	1,70	3,00	1,50	0,30	1,70	2,70	1,80	3,50	2,90	3,00	12,00
7,00	1,70	3,00	1,50	0,35	1,90	2,80	1,80	3,80	3,00	3,50	12,50
7,16	1,70	3,00	1,60	0,40	2,00	2,80	1,80	4,00	3,20	4,00	13,00

7,33	1,80	3,10	1,60	0,40	2,20	3,00	1,80	4,25	3,40	4,00	13,50
7,50	1,80	3,20	1,70	0,40	2,20	3,00	1,85	4,50	3,50	4,50	14,00
7,66	1,90	3,20	1,70	0,40	2,20	3,00	1,90	4,60	3,80	5,00	14,50
7,83	1,90	3,40	2,00	0,50	2,20	3,10	1,95	4,70	4,00	5,00	14,80
8,00	2,00	3,50	2,10	0,70	2,40	3,10	2,00	4,80	4,20	5,50	15,00
8,16	2,00	3,50	2,20	0,75	2,80	3,20	2,00	4,90	4,40	5,80	15,10
8,33	2,05	3,60	2,20	0,80	3,00	3,30	2,00	5,00	4,60	6,00	15,20
8,50	2,10	3,80	2,40	0,90	3,50	3,40	2,00	5,20	4,80	7,00	15,30
8,66	2,10	3,80	2,60	1,00	3,50	3,50	2,00	5,40	5,00	7,50	15,40
8,83	2,10	3,90	2,60	1,00	3,50	3,50	2,00	5,50	6,00	8,00	15,50
9,00	2,20	4,00	2,80	1,00	3,50	3,50	2,20	6,00	7,00	8,50	15,50
9,16	2,25	4,00	3,00	1,10	3,80	3,60	2,20	6,50	7,50	9,00	16,00
9,33	2,25	4,00	3,00	1,20	4,00	3,70	2,20	7,00	8,00	9,00	16,00
9,50	2,60	4,00	3,40	1,20	4,00	3,60	2,30	7,25	0,50	9,00	16,00
9,00 0,83	2,00	4,40	3,00	1,20	4,00	4,00	2,40	7,50	9,00	9,00	16,00
9,05 10 00	3,00	4,50	3,00 4 00	1,20	4,00	4,00	2,50	8.00	10.00	9,00	16,00
10,00	3,10	4,00 5,00	4,00	1,50	4,20 4,50	4,30	2,00	8 10	10,00	9,00	16,00
10,10	3,60	5,00	4,00	1,50	4,50	5,00	2,70	8 20	10,00	9.00	16,00
10,50	3 80	5 10	4 10	1,00	4 50	5 00	2,00	8.30	10,20	9.00	16,00
10.66	4.00	5.50	4.20	1.60	5.00	5.20	3.00	8.40	10.60	9.00	16.00
10.83	4.00	5,90	4.50	1.60	5.00	5.40	3.20	8.45	10.80	9.00	16.00
11.00	4,30	6,00	4,80	2,00	5,50	6,00	3,50	8,50	11,00	9,00	16,00
11,16	4,50	6,00	5,00	2,20	5,80	6,50	3,70	8,60	11,10	9,50	16,00
11,33	4,80	6,00	5,10	2,20	6,00	6,80	4,00	8,70	11,20	10,00	16,00
11,50	5,00	6,00	5,50	2,50	6,00	7,00	4,50	8,80	11,40	10,00	16,00
11,66	5,00	6,00	5,80	4,00	6,00	7,00	5,00	8,90	11,60	10,00	16,00
11,83	5,50	6,00	6,00	5,00	6,00	7,20	5,20	8,95	11,80	10,00	16,00
12,00	5,80	6,00	6,00	5,50	6,00	7,50	5,50	9,00	12,00	11,00	16,00
12,16	6,00	6,10	6,00	6,00	6,50	7,80	5,80	9,50	12,50	11,00	16,00
12,33	6,00	6,50	6,00	6,80	6,80	8,00	6,00	10,00	13,00	11,00	16,00
12,50	6,20	6,50	6,10	6,90	6,90	8,00	6,50	11,00	13,50	11,50	16,00
12,66	6,50	6,80	6,20	7,00	7,00	8,20	7,00	11,20	13,80	12,00	16,00
12,83	7,00	7,00	7,00	7,00	7,00	8,80	7,20	11,50	13,90	12,00	16,00
13,00	7,20	7,00	7,00	7,00	7,50	9,00	7,50	12,00	14,00	12,00	16,00
13,16	7,50	7,30	7,30	7,50	8,00	9,00	7,80	12,10	14,00	12,00	16,00
13,33	8,00	7,50	7,50	8,00	8,00	9,50	8,00	12,20	14,00	12,00	16,00
13,50	0,50	7,00	8,00	8,00	0,50	10,00	0,50	12,40	14,00	12,00	16,00
13,00	9,00 10.00	8 00	8,00	8,00	9,00	10,00	9,00	12,00	14,00	12,00	16,00
14 00	10,00	8.00	8.00	8,50	9,00	11 00	9,50	13.00	14,50	12,00	16,00
14.16	11.00	8.00	8.00	9.00	9,50	11.00	9.80	13.20	14.50	12,00	16.00
14.33	12.00	8.00	8.00	9.00	10.00	11.00	10.00	13.40	14.50	12.00	16.00
14,50	13,00	8,00	8,50	9,00	11,00	11,50	10,10	13,60	14,50	12,00	16,00
14,66	13,00	8,50	9,00	9,50	12,00	12,00	10,20	13,80	14,50	12,00	16,00
14,83	13,50	8,80	9,00	10,00	12,50	12,00	10,30	13,90	14,50	12,00	16,00
15,00	14,00	8,90	9,00	10,00	13,00	12,00	10,40	14,00	15,00	12,00	16,00
15,16	14,50	9,00	9,00	10,00	13,50	13,00	10,50	14,00	15,00	12,00	16,00
15,33	15,00	9,00	9,00	10,00	14,00	13,00	10,60	14,00	15,00	12,00	16,00
15,50	15,00	9,00	9,20	10,00	14,00	13,50	10,80	14,00	15,00	12,00	16,00
15,66	15,00	9,00	9,50	10,00	14,00	14,00	11,00	14,00	15,00	12,00	16,00
15,83	15,50	9,00	9,50	10,00	14,00	14,00	11,50	14,00	15,00	12,00	16,00
16,00	16,00	9,10	9,50	10,00	14,00	14,00	12,00	14,00	15,00	12,00	16,00
16,16	16,00	9,20	10,00	10,00	14,00	14,00	12,20	14,00	15,00	12,00	16,00

16,33	16,00	9,80	10,00	10,00	14,00	14,00	12,50	14,00	15,00	12,00	16,00
16,50	16,00	10,00	10,50	10,00	14,00	14,50	12,80	14,00	15,00	12,00	16,00
16,66	16,00	10,00	11,00	10,00	14,00	14,50	13,00	14,00	15,00	12,00	16,00
16,83	16,00	10,00	11,00	10,00	14,00	15,00	13,50	14,00	15,00	12,00	16,00
17,00	16,00	10,50	11,00	10,00	14,00	15,00	14,00	14,00	15,00	12,00	16,00
17,16	16,00	11,00	12,00	10,00	14,00	15,00	14,00	14,00	15,00	12,00	16,00
17,33	16,00	11,00	12,00	10,00	14,00	15,00	14,00	14,00	15,00	12,00	16,00
17,50	16,00	11,50	12,00	10,00	14,00	15,00	14,00	14,00	15,00	12,00	16,00
17,66	16,00	12,00	12,50	10,00	14,00	15,00	14,20	14,00	15,00	12,00	16,00
17,83	16,00	12,00	13,00	10,00	14,00	15,00	14,40	14,00	15,00	12,00	16,00
18,00	16,00	12,00	13,00	10,00	14,00	15,00	14,50	14,00	15,00	13,00	16,00
18,16	16,00	12,00	13,00	10,00	14,00	15,00	14,60	14,00	15,00	13,00	16,00
18,33	16,00	12,00	13,50	10,00	14,00	15,00	14,70	14,00	15,00	13,00	16,00
18,50	16,00	13,00	14,00	10,00	14,00	15,00	14,90	14,00	15,00	13,00	16,00
19,00	16,00	13,00	14,00	10,00	14,00	15,00	15,00	14,00	15,00	13,50	16,00
20,00	16,00	14,00	14,50	10,00	14,00	15,00	15,00	14,00	15,00	14,00	16,00
21,00	16,00	16,00	14,50	10,00	14,00	15,50	15,00	14,50	15,00	14,00	16,00
22,00	16,00	16,00	15,00	10,00	14,00	16,00	15,00	14,50	15,00	14,00	16,00
23,00	16,00	16,00	15,00	10,00	14,00	16,00	15,00	14,50	15,00	14,00	16,00
24,00	16,00	16,00	15,00	10,00	14,00	16,00	15,00	14,50	15,00	14,00	16,00
25,00	16,00	16,00	15,00	10,00	14,00	16,00	15,00	14,50	15,00	14,00	16,00
26,00	16,00	16,00	15,00	10,00	14,00	16,00	15,00	14,50	15,00	14,00	16,00
27,00	16,00	16,00	15,00	10,00	14,00	16,00	15,00	15,00	15,00	14,00	16,00
28,00	16,00	16,00	15,00	10,00	14,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	16,00
29,00	16,00	16,00	15,00	10,00	14,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	16,00
30,00	16,00	16,00	15,00	10,00	14,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	16,00

Tabela 14. Volume de água separado do petróleo em função do tempo para as microemulsões do sistema: DGP23RC/álcool isopropílico=9, água destilada e tolueno.

Tompo (min)				v	'olume	separa	ido (mL	_)			
rempo (mm)	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,16	1,00	0,05	0,00	0,00	0,20	1,00	0,00	2,20	0,03	0,25	0,00
0,33	4,00	0,30	0,00	0,00	0,40	3,00	0,80	5,00	0,05	0,50	0,00
0,50	7,00	0,50	0,03	0,00	0,50	6,00	2,50	8,00	0,50	1,00	0,15
0,66	11,00	1,00	0,15	0,03	0,60	8,00	4,50	10,00	2,00	2,80	0,45
0,83	14,00	1,40	0,50	0,03	0,65	10,00	7,00	12,00	3,50	5,00	1,00
1,00	15,00	2,50	1,00	0,03	0,70	12,00	9,00	14,00	6,00	7,00	2,00
1,16	15,50	4,50	1,60	0,03	1,00	13,00	12,00	15,00	8,00	10,00	3,00
1,33	16,00	7,50	2,40	0,03	2,00	14,00	14,00	15,50	10,00	12,50	4,50
1,50	16,00	9,00	3,50	0,03	2,40	14,50	14,20	16,00	12,00	13,00	6,00
1,66	16,00	11,00	5,00	0,03	3,20	15,00	14,50	16,00	14,00	14,00	7,00
1,83	16,00	12,00	6,00	0,03	4,00	15,10	15,00	16,00	15,00	14,50	7,50
2,00	16,00	13,00	7,00	0,03	5,00	15,20	15,00	16,00	15,50	14,80	8,00
2,16	16,00	14,00	8,00	0,05	5,80	15,30	15,00	16,00	16,00	14,80	9,00
2,33	16,00	15,00	8,50	0,05	6,40	15,35	15,00	16,00	16,00	14,80	10,00
2,50	16,00	15,50	9,00	0,05	7,00	15,40	15,00	16,00	16,00	14,80	10,50
2,66	16,00	16,00	10,00	0,10	7,30	15,45	15,00	16,00	16,00	14,80	11,00
2,83	16,00	16,00	10,50	0,35	7,40	15,50	15,00	16,00	16,00	14,80	12,00
3,00	16,00	16,00	11,00	0,50	8,00	15,55	15,00	16,00	16,00	14,80	12,50
3,16	16,00	16,00	12,00	0,60	8,80	15,60	15,00	16,00	16,00	14,80	13,00
3,33	16,00	16,00	12,50	0,80	9,40	15,65	15,00	16,00	16,00	15,00	13,50
3,50	16,00	16,00	13,00	1,50	10,00	15,70	15,20	16,00	16,00	15,00	14,00
3,66	16,00	16,00	13,50	1,80	10,30	15,75	15,50	16,00	16,00	15,00	14,20
3,83	16,00	16,00	13,80	2,20	10,70	15,78	15,60	16,00	16,00	15,00	14,50
4,00	16,00	16,00	14,00	3,00	11,00	15,80	15,80	16,00	16,00	15,00	14,80
4,16	16,00	16,00	14,00	3,50	11,40	15,90	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
4,33	16,00	16,00	14,00	4,50	11,70	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
4,50	16,00	16,00	14,00	5,50	12,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
4,00	16,00	16,00	14,00	6,00	12,40	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
4,03	16,00	16,00	14,00	7,00 8,00	12,70	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
5,00	16,00	16,00	14,00	0,00	12 20	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
5 33	16,00	16,00	14,00	10.00	13,50	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
5,55	16,00	16,00	14,00	11 00	14 00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
5,50	16,00	16,00	14,00	12 00	14,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
5.83	16,00	16,00	14 00	13 00	14 70	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
6.00	16.00	16.00	14.00	14.00	15.00	16.00	16.00	16.00	16.00	15.00	15.00
6.16	16.00	16.00	14.00	15.00	15.00	16.00	16.00	16.00	16.00	15.00	15.00
6.33	16.00	16.00	14.00	15.00	15.00	16.00	16.00	16.00	16.00	15.00	15.00
6,50	16,00	16,00	14,00	15,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
6,66	16,00	16,00	14,00	15,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
6,83	16,00	16,00	14,00	15,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
7,00	16,00	16,00	14,00	15,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
7,16	16,00	16,00	14,00	15,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
7,33	16,00	16,00	14,00	15,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
7,50	16,00	16,00	14,00	15,00	15,50	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
7,66	16,00	16,00	14,00	15,00	15,50	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00

Manuelle Meike Silva de Araújo, Setembro/2004.

7,83	16,00	16,00	14,00	15,00	15,50	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
8,00	16,00	16,00	14,00	15,00	15,50	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
8,16	16,00	16,00	14,00	15,00	15,50	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
8,33	16,00	16,00	14,00	15,00	15,50	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
8,50	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
9,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
9,50	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
10,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
10,50	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
11,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
11,50	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
12,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
12,50	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
13,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
13,50	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
14,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
14,50	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
15,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
16,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
17,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
18,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
19,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
20,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
21,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
22,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
23,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
24,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
25,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
26,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
27,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
28,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
29,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00
30,00	16,00	16,00	14,00	15,00	16,00	16,00	16,00	16,00	16,00	15,00	15,00

Tompo (min)			Volur	ne de	água s	separad	do do p	etróle	o (mL)		
rempo (iiiii)	M1	M2	М3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,16	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,33	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
0,66	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
0,83	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
1,00	0,00	0,00	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03
1,16	0,35	0,00	1,40	0,00	0,50	0,25	0,00	0,00	0,00	0,25	0,03
1,33	0,70	0,00	1,80	0,00	1,50	0,50	0,00	0,25	0,00	0,80	0,03
1,50	1,00	0,00	2,20	0,02	2,90	1,00	0,00	1,20	0,00	1,30	0,03
1,66	1,30	0,00	2,70	0,02	3,50	2,00	0,00	2,00	0,00	1,90	0,04
1,83	1,70	0,00	3,50	0,02	4,50	2,50	0,00	3,00	0,00	2,80	0,04
2,00	2,00	0,00	3,70	0,02	5,00	3,00	0,00	3,50	0,00	3,50	0,04
2,16	3,00	0,00	4,00	0,02	6,00	4,00	0,00	5,00	0,00	4,00	0,04
2,33	3,75	0,00	4,50	0,02	6,50	4,50	0,00	6,50	0,00	5,00	0,04
2,50	4,50	0,00	4,60	0,02	7,00	5,00	0,00	8,00	0,00	6,00	0,04
2,66	5,50	0,00	5,00	0,02	8,00	6,00	0,00	9,00	0,00	7,00	0,04
2,83	6,50	0,00	5,20	0,02	8,50	7,00	0,25	11,00	0,00	9,00	0,04
3,00	7,00	0,03	5,50	0,03	9,00	8,00	0,50	12,00	0,25	9,50	0,04
3,16	8,00	0,03	5,80	0,03	10,00	10,00	0,70	13,00	0,50	10,00	0,04
3,33	9,00	0,03	6,00	0,03	10,00	11,00	2,00	13,20	0,70	11,00	0,04
3,50	9,50	0,03	6,50	0,03	11,00	12,00	4,50	13,40	1,00	12,00	0,04
3,66	11,00	0,03	7,00	0,03	11,00	13,00	5,50	13,70	1,20	13,00	0,04
3,83	12,00	0,03	7,50	0,03	12,00	13,50	6,50	14,00	1,40	13,50	0,25
4,00	13,00	0,03	8,00	0,03	12,00	14,00	7,00	14,00	1,50	14,00	0,25
4,16	13,40	0,03	8,10	0,03	12,50	15,00	8,00	14,00	1,80	14,00	0,25
4,33	13,70	0,03	8,10	0,03	12,50	15,00	9,00	14,20	2,80	14,00	0,30
4,50	14,00	0,03	8,10	0,03	12,50	15,00	9,50	14,20	3,00	14,20	0,30
4,66	14,40	0,03	8,50	0,05	13,00	15,00	10,00	14,20	4,00	14,20	0,30
4,83	14,80	0,04	9,00	0,08	13,00	15,00	10,50	14,50	5,00	14,20	0,35
5,00	15,00	0,05	9,10	0,10	13,00	15,50	10,80	14,50	6,00	14,50	0,40
5,16	15,20	0,05	9,10	0,15	13,00	15,50	11,00	14,50	7,00	14,50	0,50
5,33	15,40	0,05	9,20	0,20	13,00	15,50	11,20	14,80	8,00	14,50	0,60
5,50	15,60	0,05	9,30	0,25	13,00	15,50	11,30	14,80	9,00	14,80	0,70
5,00	15,00	0,05	9,30	0,30	12,00	15,50	11,40	14,00	10,00	14,00	0,00
5,65	16,90	0,05	9,40	0,35	12,00	16.00	12.00	15,00	11,00	14,00	1 00
6 1 6	16.00	0,05	9,50	0,40	13,00	16,00	12,00	15,00	12.00	14,00 15 00	1,00
6 3 3	16,00	0,05	9,00	0,42	13,00	16,00	12,40	15,00	12,00	15,00	1,10
6 50	16,00	0,00	9,70	0,44	13,00	16,00	12,00	15,00	12,00	15,00	1,50
6,66	16,00	0.05	10.00	0,40	13,00	16,00	13,00	15,00	14 00	15,00	1,50
6 83	16,00	0.05	10,00	0,50	14 00	16,00	14 00	15,00	14,00	15,00	1,00
7.00	16,00	0.05	10,00	0.50	14.00	16.00	14,50	15,00	14.80	15.00	1.80
7.16	16.00	0.05	10.00	0.55	14.00	16.00	15.00	15.00	15.00	15.00	1.90
7.33	16.00	0.05	10.20	0.60	14.00	16.00	15.00	15.00	15.00	15.00	2.00
7,50	16.00	0.05	11.00	0.65	14,00	16.00	15.00	15.00	15,00	15.00	2.80
7,66	16,00	0,05	11,00	0,70	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	3,00
-	,	-			,	,	,	,			

7,83	16,00	0,05	11,00	0,75	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	3,10
8,00	16,00	0,05	11,00	0,80	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	3,20
8,16	16,00	0,05	11,00	0,85	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	3,50
8,33	16,00	0,05	11,00	0,90	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	3,80
8,50	16,00	0,05	11,00	1,00	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	4,00
9,00	16,00	0,06	11,00	1,10	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	4,00
9,50	16,00	0,07	11,00	1,20	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	4,20
10,00	16,00	0,08	11,00	1,22	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	4,50
10,50	16,00	0,08	11,00	1,25	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	5,00
11,00	16,00	0,08	11,00	1,28	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	5,00
11,50	16,00	0,10	11,00	1,30	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	5,00
12,00	16,00	0,13	11,20	1,34	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	5,50
12,50	16,00	0,13	11,50	1,37	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	5,80
13,00	16,00	0,14	11,50	1,40	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	6,00
13,50	16,00	0,15	11,50	1,50	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	6,50
14,00	16,00	0,16	11,50	1,60	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	7,00
14,50	16,00	0,20	11,50	1,65	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	7,20
15,00	16,00	0,25	11,80	1,70	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	7,50
16,00	16,00	0,50	11,90	2,00	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	7,70
17,00	16,00	1,00	12,00	2,40	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	7,90
18,00	16,00	2,00	12,00	2,60	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	8,00
19,00	16,00	4,00	12,00	2,80	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	8,50
20,00	16,00	6,00	12,00	3,00	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	9,00
21,00	16,00	8,00	12,00	3,20	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	9,50
22,00	16,00	8,50	12,00	3,50	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	10,00
23,00	16,00	9,00	12,00	4,00	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	10,20
24,00	16,00	10,00	12,00	4,20	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	10,40
25,00	16,00	10,00	12,00	4,50	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	10,60
26,00	16,00	10,00	12,00	4,80	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	10,80
27,00	16,00	11,00	12,00	5,00	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	11,00
28,00	16,00	11,50	12,00	5,40	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	11,50
29,00	16,00	12,00	12,00	5,80	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	12,00
30,00	16,00	12,00	12,00	6,00	15,00	16,00	15,00	15,00	15,00	15,00	12,00