

2 Revisão Bibliográfica

Neste capítulo fazemos uma breve revisão bibliográfica. São abordados como tópicos: o problema da água produzida na produção de petróleo, emulsões, seus componentes e propriedades, sua formação e formas de desestabilização e uma revisão sobre estudos anteriores de tamanhos de gota. Ao final, é feita explicação sobre o método de elevação artificial Bombeio Centrífugo Submerso (BCS), seus princípios e campos de aplicação.

2.1. O problema da água produzida.

No processo de produção de petróleo um dos contaminantes mais indesejados é a água. Águas oriundas de formações produtoras de hidrocarbonetos apresentam sais, microorganismos e gases dissolvidos, além de material em suspensão.

Os teores de sais dissolvidos encontrados nessas águas são extremamente variáveis, sendo, em média, três a quatro vezes superiores aos normalmente existentes na água do mar (35 g/l). Aumentam com a profundidade e guardam afinidade com as formações de onde provêm. As águas produzidas são também mais ricas em cálcio, podem apresentar sulfato, bário e estrôncio, têm geralmente caráter ácido (pH menor que 7) e teor elevado de bicarbonato.

Diversos microorganismos, tais como bactérias, algas, fungos e outros, estão freqüentemente presentes nas águas produzidas, podendo gerar em seus metabolismos substâncias de caráter corrosivo (ácido sulfúrico, gás sulfídrico, entre outros).

Além desses constituintes, as águas produzidas contêm sólidos provenientes de rochas (silte, argilas), de processos corrosivos (óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro) e de incrustações (carbonato de cálcio e sulfatos de bário, cálcio e estrôncio).

A presença de água associada ao petróleo provoca uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino. Na produção e transporte, os maiores inconvenientes estão ligados à necessidade de

superdimensionamento das instalações de coleta, armazenamento e transferência, incluindo bombas, linhas, tanques e outros equipamentos; maior consumo de energia e riscos à integridade das instalações já que, em virtude de sua composição, a água pode, ao sofrer variações de temperatura e pressão, provocar problemas de corrosão e/ou incrustação, causando danos às tubulações, equipamentos e acessórios.

No refino, a presença de cloretos de cálcio e magnésio dissolvidos na água provocam, sob ação do calor, a geração de ácido clorídrico, que migra para o topo das torres de destilação provocando corrosão e assim, redução de espessura e/ou furos de linhas, paredes de vasos e tubos trocadores de calor. Já os sais de sódio diminuem a vida útil e o rendimento dos catalisadores conduzindo a produtos finais (combustíveis) de qualidade inferior.

Durante o percurso do reservatório até a superfície, óleo e água formam emulsões que apresentam maior ou menor estabilidade em função principalmente do regime de fluxo e da presença de agentes emulsificantes. (Thomas, 2001). As emulsões podem ser encontradas em praticamente todas as fases da produção e processamento de petróleo: no reservatório, em equipamentos submarinos, tubulações, equipamentos de separação e tratamento e no armazenamento, (Kokal, 2002).

2.2. Bombeio Centrífugo Submerso

A utilização do Bombeio Centrífugo Submerso (BCS) está se expandindo na elevação artificial de petróleo. Neste tipo de bombeio, a energia é transmitida através de um cabo elétrico para o fundo do poço. É então transformada em energia mecânica por um motor de subsuperfície, conectado a uma bomba centrífuga. Esta transmite a energia ao fluido sob a forma de pressão, elevando-o até a superfície.

A bomba utilizada é do tipo centrífuga de múltiplos estágios, consistindo cada estágio em um impelidor e um difusor (Figura 2-1). O impelidor transfere energia cinética ao fluido e o difusor converte essa energia cinética em energia de pressão, além de redirecionar o fluido para o impelidor do próximo estágio.

Cada estágio fornece um incremento de pressão ao fluido. Em uma bomba, são colocados tantos estágios quanto forem necessários para que os fluidos cheguem à superfície.

Além da bomba, outros equipamentos instalados dentro do poço compõem o conjunto BCS, como ilustra a Figura 2-2. São estes:



Figura 2-1 – Desenho simplificado de um estágio de uma BCS composto de um impelidor e um difusor.

- Cabo elétrico transmite a energia elétrica da superfície ao motor.
- Motor elétrico
- Selo protetor, instalado entre o motor e a admissão, que tem a principal função de prevenir a comunicação dos fluidos produzidos com o óleo dielétrico no motor;
- Admissão da bomba, localizada na parte inferior da bomba, por onde entram os fluidos para o abastecimento do primeiro estágio;
- Cabeça de descarga: é o adaptador flange-rosca que conecta, respectivamente, a bomba à coluna de produção.
- Opcionais como centralizador, transmissor de pressão e temperatura no fundo do poço e manuseador de gás.



Figura 2-2 - Principais componentes do conjunto de BCS.

De uma forma geral, bombas centrífugas são projetadas para trabalhar com água. Suas curvas de *head* (altura equivalente fornecida pela bomba), potência e rendimento são traçadas considerando este fluido como o fluido bombeado. O manuseio de fluidos viscosos por bombas centrífugas acarreta a degradação de suas curvas. Além de reduzir o *head*, a redução da eficiência impacta principalmente na potência demandada pelo conjunto e pode acarretar diversos problemas, como desgaste prematuro e potência insuficiente em equipamentos já instalados.

Embora com potência reduzida, na indústria do petróleo é comum o manuseio de misturas de água e óleo por bombas centrífugas. No processo de

elevação do fundo do poço à superfície, esse manuseio age como um promotor de emulsificação, caso haja produção de água junto com o óleo.

O escoamento através de uma bomba centrífuga é complexo, o fluido que passa através dos estágios da bomba está sujeito a altas taxas de cisalhamento e também sob influência de um forte campo centrífugo. As altas taxas de cisalhamento reduzem o diâmetro das gotas de água dispersas no óleo. Este efeito cisalhante tende a aumentar a estabilidade da emulsão, dificultando a coalescência das gotas. O forte campo centrífugo ao qual a emulsão está submetida durante a passagem pela bomba tem o efeito contrário, sob o efeito deste, a água tenderia a se deslocar para a periferia e o óleo para o centro do impelidor, facilitando a coalescência e a desestabilização da emulsão. A competição destes efeitos sobre a emulsão será objeto de estudo neste trabalho.

2.3. Emulsões

Emulsões são definidas como misturas de dois ou mais líquidos, imiscíveis ou parcialmente miscíveis, nas quais um dos líquidos encontra-se disperso em um meio contínuo formado pelo outro líquido. A fase dispersa também é chamada de fase interna e a fase contínua, de fase externa.

A maioria das emulsões é composta por uma fase aquosa e uma oleosa. Quando o óleo é a fase dispersa e a água a fase contínua, a emulsão é chamada de óleo em água (O/A); quando o meio disperso é a água e o óleo é a fase contínua, a emulsão é dita de água em óleo (A/O). Emulsões conhecidas como múltiplas ou complexas consistem em gotículas de água suspensas em gotas maiores de óleo, que por sua vez, estão suspensas na fase aquosa (A/O/A). Podem também ser gotas de água dispersas em óleo, também com gotículas de óleo em seu interior (O/A/O). Segundo Kokal (2002), na indústria do petróleo, as emulsões tipo A/O são as mais comuns. Por isso, muitas vezes as emulsões O/A são chamadas emulsões reversas.

A Figura 2-3 mostra estes tipos de emulsões identificados:

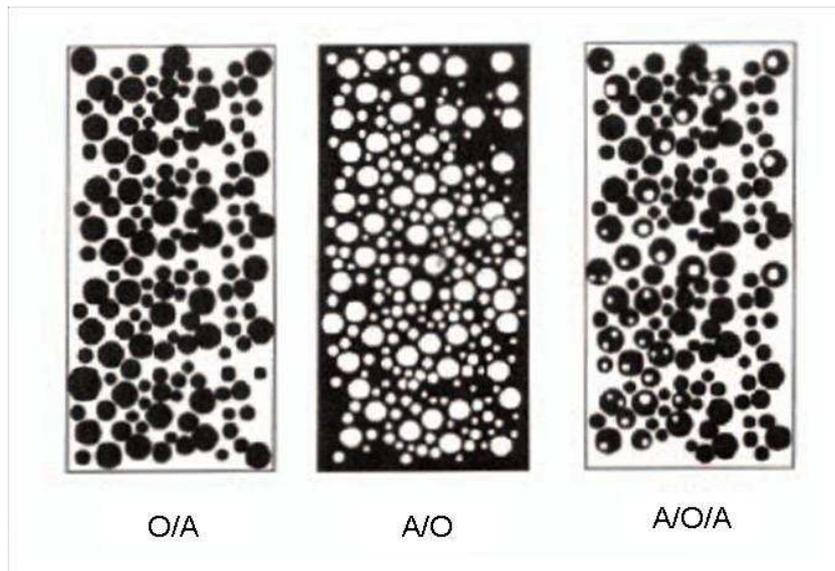


Figura 2-3 – Desenho esquemático dos três tipos de emulsões: óleo em água, água em óleo e água em óleo em água.

O tamanho das gotas da emulsão classifica as emulsões em macroemulsão, miniemulsão e microemulsão a depender dos diâmetros das gotas da fase dispersa, que podem variar de 0,1 a 100 μm aproximadamente (Shaw, 1991). Esta classificação não apresenta consenso na literatura por refletir mais os limites tecnológicos que permitiam a observação do que características físicas e químicas da emulsão.

As emulsões podem ainda ser classificadas em função da concentração da fase dispersa. Ostwald (1910) desenvolveu a teoria do volume das fases, considerando um arranjo tridimensional de esferas incompressíveis de mesmo raio empacotadas como cubo de face centrada ou cubo de corpo centrado. Em ambos os casos, as esferas ocupariam 74,02% do volume total. O volume restante, 25,98 %, poderia ser ocupado pela fase dispersa. Desta forma, o empacotamento das gotas em concentrações maiores que 74% só é alcançado quando as gotas da emulsão seguem uma distribuição não uniforme de tamanhos (ver Figura 2-4) As emulsões são classificadas como diluídas, quando a concentração da fase dispersa é menor que 0,1% volume/volume (v/v); como concentradas, quando a concentração da fase dispersa é entre 0,1 e 74 % v/v e altamente concentradas ou gelificadas, quando a concentração da fase dispersa é maior do que 74% v/v.

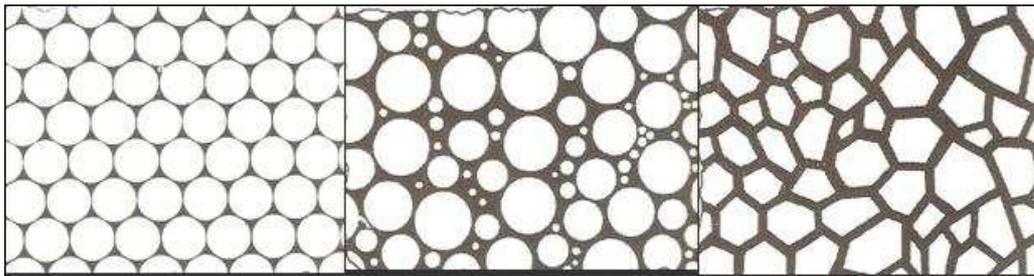


Figura 2-4 – Arranjos tridimensionais de esferas. (Adaptado de Becher, 2001)

Pode-se verificar que esferas de mesmo raio permitiriam o empacotamento máximo, e máxima fração volumétrica da fase dispersa, de 74%. No caso de esferas de tamanhos heterogêneos, as esferas menores podem ocupar as lacunas deixadas pelas de raios maiores e a fração volumétrica da fase dispersa poderia ser elevada até o empacotamento máximo de esferas deformadas formando poliedros.

Na maioria das vezes, quanto maior a concentração de uma das fases, maior é a sua tendência em se tornar a fase contínua. No entanto, o líquido com maior volume não é necessariamente aquele que forma o meio contínuo. Ostwald (1910) buscou mostrar os limites além dos quais as fases dispersa e contínua se inverteriam. Sherman (1955) demonstrou que a concentração volumétrica na qual ocorre a inversão das fases pode ser uma função da concentração do agente emulsificante. Também, quanto mais heterogêneos forem os tamanhos das esferas, maior capacidade terão as menores de ocupar os espaços entre as maiores. No caso de as esferas se deformarem formando poliedros, poderiam se formar estruturas ainda mais densas. Peker et al. (2001) demonstraram ser possível preparar emulsões estáveis com concentrações da fase dispersa chegando a 95% v/v. A regra de Bancroft prevê que a fase no qual o agente emulsificante é mais solúvel tende a ser a fase contínua da emulsão.

Emulsões possuem alta relação área/volume, isto é, partículas coloidais têm uma grande área superficial em relação ao seu volume. Essa elevada área interfacial dá aos sistemas uma grande instabilidade termodinâmica.

A formação da interface entre as fases contínua e dispersa provocam um aumento da energia livre do sistema e, portanto, sob o ponto de vista termodinâmico, emulsões são sistemas instáveis. Observa-se uma tendência natural do sistema líquido-líquido à segregação, com redução da área interfacial, e, por conseqüência, da energia interfacial (Djuve et al., 2001).

A tensão interfacial pode ser definida como o trabalho necessário para aumentar a superfície de um fluido quando imerso em outro em uma unidade de

área, por um processo exotérmico e reversível. Em textos de mecânica dos fluidos, esta também é apresentada como uma força coesiva por unidade de comprimento, tomado na superfície. O termo tensão superficial se distingue da tensão interfacial mais por questões de conveniência que conceituais. O termo tensão superficial é empregado quando uma das fases é gasosa, enquanto que o termo tensão interfacial se refere à interface de duas fases não gasosas (Shaw, 1991).

Os fenômenos de tensão superficial e interfacial podem ser explicados em termos das forças de London - van der Waals que atuam sobre as moléculas de um líquido. Apesar de serem forças com pequeno raio de atuação, são estas as responsáveis pela não evaporação total de uma substância líquida quando em contato com o gás, uma vez que são inversamente proporcionais à sexta potência do raio. Quando totalmente envoltas em outro fluido, as forças atuantes nas moléculas de líquidos tendem a se balancear. Nas interfaces entre dois fluidos, as moléculas estão sujeitas a forças desbalanceadas, como mostradas na Figura 2-5, fazendo com que estas se afastem em direção ao seio da solução, provocando a contração da interface.

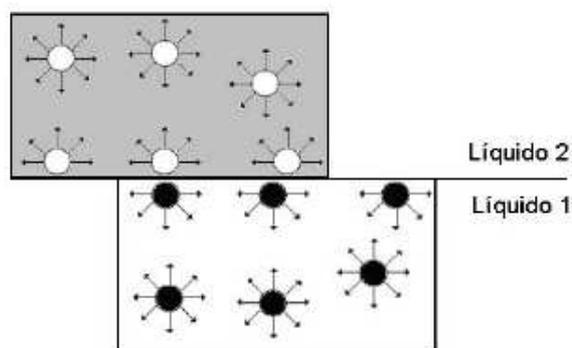


Figura 2-5 - Forças atuando nas moléculas na interface e no interior de dois líquidos. (Adaptado de Becher, 2001)

2.4. Surfactantes

Uma emulsão pode ser elaborada misturando óleo e água com aplicação de energia suficiente para que um dos líquidos se disperse no outro. Normalmente, um terceiro componente, o surfactante, é responsável por conferir maior estabilidade às emulsões. Os surfactantes reduzem a tensão interfacial facilitando a criação de gotas menores. Posteriormente, se acumulam nas interfaces entre as fases dispersa e contínua, formando uma película e

reduzindo a probabilidade de coalescência entre gotículas em contato em gotas maiores ou a segregação das fases.

Uma molécula de surfactante é formada por uma parte polar e uma apolar. A parte polar é hidrofílica (com afinidade pela água) e é normalmente representada pela cabeça da molécula. A parte apolar, representada pelo corpo da mesma, é chamada hidrofóbica (fobia à água) ou lipofílica (afinidade ao óleo). Quando um surfactante é adicionado ao sistema óleo – água, o sistema espontaneamente adsorve-o na interface, provocando a redução de sua tensão interfacial. No equilíbrio, a parte polar da molécula do surfactante se orienta em direção à água e a parte hidrofóbica, em direção ao óleo. Este arranjo representa um estado de estabilidade favorecido por interações entre os grupos polares e apolares. (Adamson, 1982). Uma vez que a área superficial do sistema se encontra completamente adsorvida, a solubilidade máxima do surfactante no sistema é atingida e pode-se observar uma descontinuidade na curva de redução de tensão interfacial (Figura 2-6). A partir deste ponto, a adição de mais surfactante, não implica em redução de tensão interfacial, mas sim na formação de micelas.

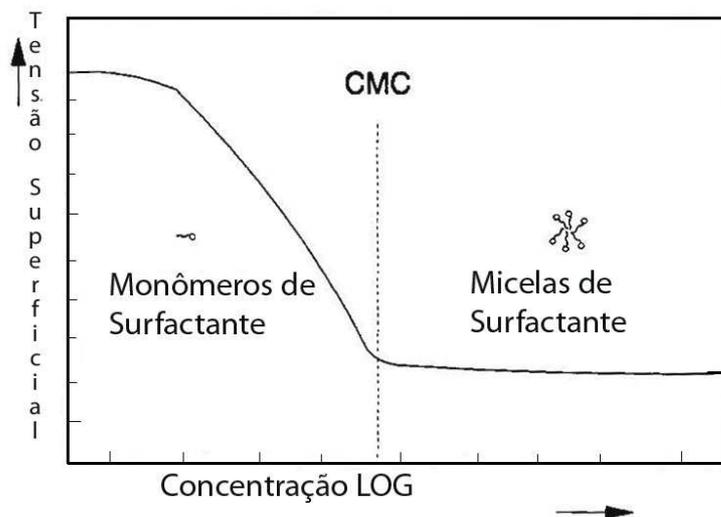


Figura 2-6 - Redução da tensão superficial com a concentração de surfactante na fase contínua e definição de Concentração Micelar Crítica (CMC). (Adaptado de Schramm, 1992)

A concentração de surfactante na qual se inicia a formação de micelas é chamada concentração micelar crítica (CMC) (Figura 2-7). A CMC é geralmente reduzida com o aumento da massa molecular parte lipofílica do surfactante, com o aumento da temperatura e das forças eletrostáticas.

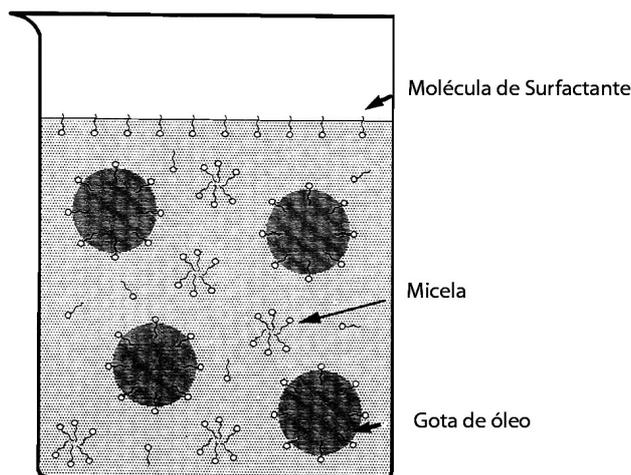


Figura 2-7 - Formação de micelas com a adição de surfactante acima da CMC.
(Adaptado de Schramm, 1992)

2.5. O processo de emulsificação

O processo de formação de emulsões não é totalmente conhecido. Apesar de indesejáveis na produção de petróleo, na indústria em geral a aplicação de sistemas dispersos vem crescendo nas últimas décadas e sua preparação tem recebido crescente atenção.

A **Figura 2-8** ilustra o esquema de um processo mecânico de emulsificação.

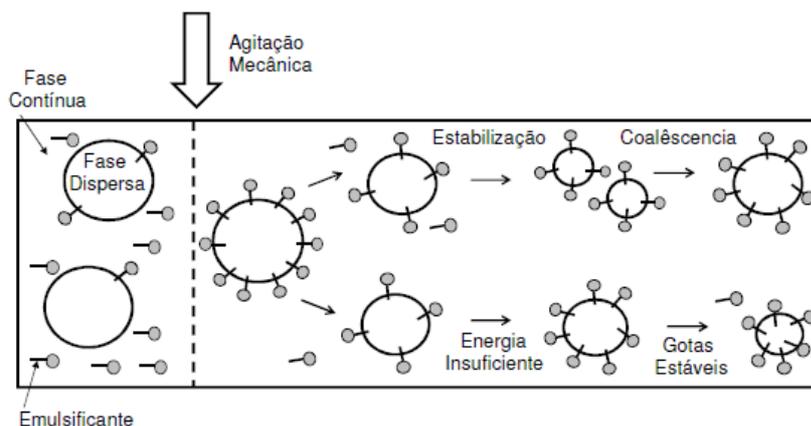


Figura 2-8 - Processo de Emulsificação (adaptado de Behrend, 1999).

As emulsões podem ser preparadas através de métodos mecânicos como homogeneizadores ou métodos de ultrassom.

O método clássico de preparação de uma emulsão, também chamado método direto, é realizado através da dissolução do surfactante na fase em que

este é mais solúvel e posterior adição da segunda fase, seguida de agitação, fundamental para a dispersão das fases e formação das gotas.

Outra forma de preparação de emulsões, demandando menos energia mecânica, utiliza a inversão de fases. Por exemplo, caso se deseje uma emulsão do tipo A/O, pode-se preparar uma emulsão mais grosseira do tipo O/A pelo método direto e proceder com a adição de óleo. Após uma determinada fração volumétrica, ocorrerá a inversão das fases contínua e dispersa produzindo uma emulsão A/O com gotas bem menores que a emulsão O/A inicialmente preparada.

Na produção de petróleo, o processo de emulsificação geralmente começa no interior do reservatório, quando a água e óleo escoam pelo meio poroso. Este processo tem continuidade quando os fluidos escoam pelo poço e linhas, passando pelas válvulas e restrições dos chokes, manifolds, e demais equipamentos, experimentando sucessivas quedas de pressão, estruturas turbulentas e agitações que favorecem a dispersão.

2.6. Estabilidade das emulsões

Certas emulsões se mostram estáveis por longos períodos de tempo devido a fatores tais como pequeno tamanho das gotas (estabilidade cinética), pequena diferença de densidade de fases, formação de um filme interfacial mecanicamente forte em torno das gotas da fase dispersa, repulsão das duplas camadas elétricas e alta viscosidade da fase contínua. Esta estabilidade pode ser intensificada por agentes emulsificantes, os quais podem ocorrer naturalmente ou serem introduzidos. Na produção de petróleo, é comum a presença de emulsificantes naturais como os asfaltenos, as resinas, os ácidos naftênicos.

Filmes interfaciais de alta viscosidade promovem uma barreira à coalescência, favorecendo a estabilidade da emulsão. Filmes rígidos ou sólidos são como uma camada insolúvel sobre as gotículas de água e caracterizam-se pela alta viscosidade interfacial. Evidências indicam que são formados por frações polares de óleo e também por sólidos finamente divididos. Estes filmes representam um fator importante no impedimento do processo de coalescência das gotas. Filmes líquidos ou móveis são caracterizados pela baixa viscosidade interfacial e são formados, por exemplo, quando um desmulsificante é

adicionado à emulsão. Estes são de natureza instável e, conseqüentemente, a coalescência das gotas é favorecida, (Kokal, 2002).

Agentes emulsificantes iônicos, quando presentes na interface água-óleo, induzem o aparecimento de cargas elétricas na região. Na região próxima à interface, acumulam-se preferencialmente as cargas opostas a esta. O conjunto de cargas distribuídas ao redor das gotas é conhecido como dupla camada elétrica e é responsável pela repulsão eletrostática. A Figura 2-9 mostra esquematicamente uma gota carregada eletricamente e a dupla camada elétrica.

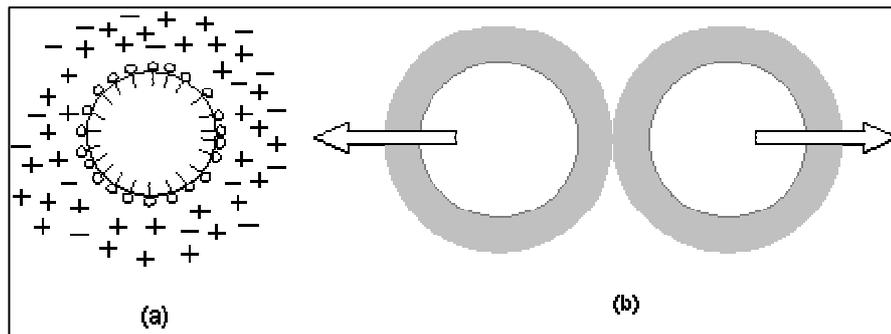


Figura 2-9 - (a) cargas em torno da interface formando a dupla camada e (b) repulsão eletrostática resultante (Adaptado de Cunha, 2007).

É consenso na literatura científica que a Distribuição do Tamanho de Gotas (DTG) influencia a estabilidade das emulsões. O tamanho das gotas, representado pela DTG, depende de vários fatores, entre eles: tensão interfacial, grau de cisalhamento, natureza dos emulsificantes, presença de sólidos, além das propriedades do óleo e da fase aquosa. Normalmente, quanto menor o tamanho das gotas da fase dispersa, mais estável é a emulsão.

Segundo Kokal (2002), a distribuição do tamanho de gotas exerce influência na viscosidade da emulsão, ou seja, apresentam-se mais viscosas quando as gotas são de menor tamanho e também quando o módulo de distribuição é estreito, ou seja, com tamanhos de gotas mais uniformes. O aumento da estabilidade pode ser atribuído a esta elevada viscosidade encontrada em emulsões com gotas de tamanhos pequenos, (Becher, 2001)

Dentre os métodos para a medição do diâmetro da fase dispersa destacam-se técnicas visuais (microscopia ótica e análise de imagem), difração de luz, ressonância magnética nuclear (RMN) e técnicas acústicas. Alguns métodos fazem a medição direta dos tamanhos (técnicas visuais e acústicas) enquanto outros usam funções de distribuição para ajuste do sinal medido (difração de luz e RMN) (Coutinho, 2005). Atualmente, a técnica de difração de

luz para medida da DTG é bastante empregada na indústria do petróleo. Esta é também a técnica usada neste estudo.

2.7.

Principais fatores que afetam a estabilização das emulsões de petróleo

Os agentes emulsificantes podem ser divididos em três classes de compostos: materiais naturalmente presentes no petróleo, sólidos finamente divididos e compostos tensoativos introduzidos em uma das fases. A presença de tais agentes propicia que a dispersão permaneça inalterada por um longo período, estabilizando cineticamente a emulsão.

Os sólidos na forma de finos apresentam tamanho bem menor que as gotas da emulsão, são molhados por ambas as fases e têm tendência a se acumular na interface óleo – água, onde concedem estabilidade à emulsão A/O. (Shaw, 1991). Os sólidos encontrados no petróleo são basicamente oriundos de produtos de corrosão, (e.g. sulfeto de ferro, óxidos), incrustações minerais, areia de formação, argila, parafinas e asfaltenos precipitados, fluidos utilizados na perfuração e na estimulação.

Também se encontram naturalmente nas emulsões de petróleo, principalmente nas frações mais pesadas, os asfaltenos e as resinas, que são importantes agentes emulsificantes. São macromoléculas que apresentam características polares com alta massa molar e alto ponto de ebulição, com alta relação carbono/ hidrogênio e formadas predominantemente por anéis aromáticos e grupos polares como oxigênio, nitrogênio e enxofre. Também se destacam os ácidos orgânicos (naftênicos, carboxílicos), compostos de caráter lipofílico dominante que propiciam a formação de emulsões do tipo A/O.

Os asfaltenos são compostos constituídos de moléculas polares com maiores massas molares (em torno de 500 a 1500 g/mol). A definição de asfaltenos é feita pela classe de solubilidade. Asfaltenos são as frações de petróleo que se precipitam em alcanos leves, tais como n-pentano, n-hexano e n-heptano. Estes precipitados são solúveis em solventes aromáticos como benzeno e tolueno. As moléculas de asfaltenos podem conter a maior parte dos heteroátomos contidos no petróleo, como enxofre, oxigênio e nitrogênio, assim como metais pesados, níquel, vanádio e ferro.

As resinas são compostos complexos de alto peso molecular solúveis em alcanos leves tais como n-pentano e n-hexano e insolúveis em propano

liquefeito. Os ácidos naftênicos fazem parte deste grupo de compostos. As resinas têm forte tendência a se associar aos asfaltenos e, juntos, formar micelas, as quais cumprem um importante papel na estabilidade das emulsões.

Podem ainda estar presentes outros surfactantes oriundos de operações de injeção na formação, fluidos de perfuração, inibidores de corrosão, hidratos entre outros (Kokal, 2002).

A temperatura também é uma variável importante na estabilização de emulsões, podendo afetar as propriedades físicas do óleo, da água, do filme interfacial além de poder também alterar a solubilidade dos emulsificantes presentes nas fases óleo e água. O aumento da temperatura leva à redução da viscosidade do óleo, o aumento do movimento das gotas da fase dispersa e da diferença de densidade entre o óleo e a água, além de possibilitar a dissolução de emulsificantes.

Especificamente, a redução da viscosidade do óleo facilita a aproximação das gotas de água assim como a sedimentação das mesmas (Kokal, 2002). O aumento da temperatura é também responsável pela redução da viscosidade do filme interfacial, o que facilita a coalescência entre as gotas.

A energia térmica também aumenta com a temperatura, favorecendo a movimentação das gotas. O aumento na frequência de colisão das gotas favorece a probabilidade de coalescência destas.

A Figura 2-10 exibe o comportamento da temperatura em um poço de produção em mar e um em terra. Pode-se notar que a temperatura reduz ao longo do processo de produção reservatório – separador. Com isso, a viscosidade dos fluidos aumenta, a diferença entre as densidades do óleo e da água diminui e as emulsões tendem a se tornarem mais estáveis.

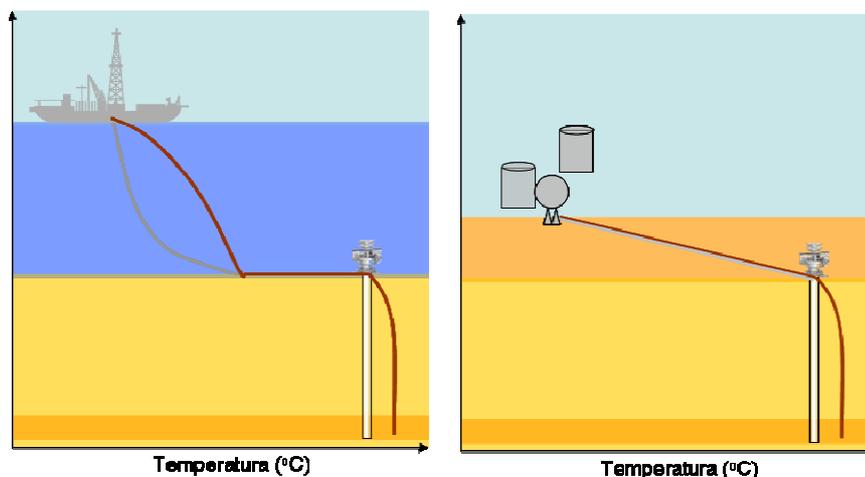


Figura 2-10 - Perfis de temperatura em um poço de produção em mar e em um poço de produção em terra.

Por fim, a alteração da acidez (pH) da fase aquosa provocada, por exemplo, pela adição de ácidos e sais inorgânicos influencia fortemente a ionização de certos emulsificantes, modificando as propriedades físicas do filme interfacial, alterando assim a rigidez do mesmo.

O pH influencia também o tipo de emulsão formada (A/O ou O/A). Valores de pH baixos favorecem a formação de emulsões do tipo A/O enquanto, sob pH alcalino são formadas espécies iônicas a formação de emulsões O/A, (Salager, 1999).

A literatura também tem dado destaque a alguns estudos a respeito do aumento da estabilidade de emulsões devido ao tempo de envelhecimento, o que é atribuído ao tempo necessário para que ocorram migrações de asfaltenos e resinas para a interface das gotas. Este processo depende das quantidades destes componentes presentes na emulsão (Cunha, 2007).

2.8.

Quebra de emulsões:

A quebra da emulsão é caracterizada pela perda irreparável da estrutura química da mistura assim como de suas propriedades físico-químicas.

A ruptura das emulsões envolve três principais fenômenos distintos: floculação, sedimentação (creaming) e coalescência. Os dois primeiros são caracterizados pelo empacotamento de gotas, sem perda de sua identidade, enquanto que para haver coalescência o filme interfacial deve ser rompido. Estes fenômenos podem ocorrer simultaneamente ou em seqüência.

A Figura 2-11 mostra esquematicamente as possíveis formas de ocorrência desses fenômenos de separação. Normalmente, antes de atingir o empacotamento denso, ocorre algum crescimento das gotas simultaneamente com a sedimentação. Na interface do empacotamento denso com a fase já separada é que ocorre a coalescência final.

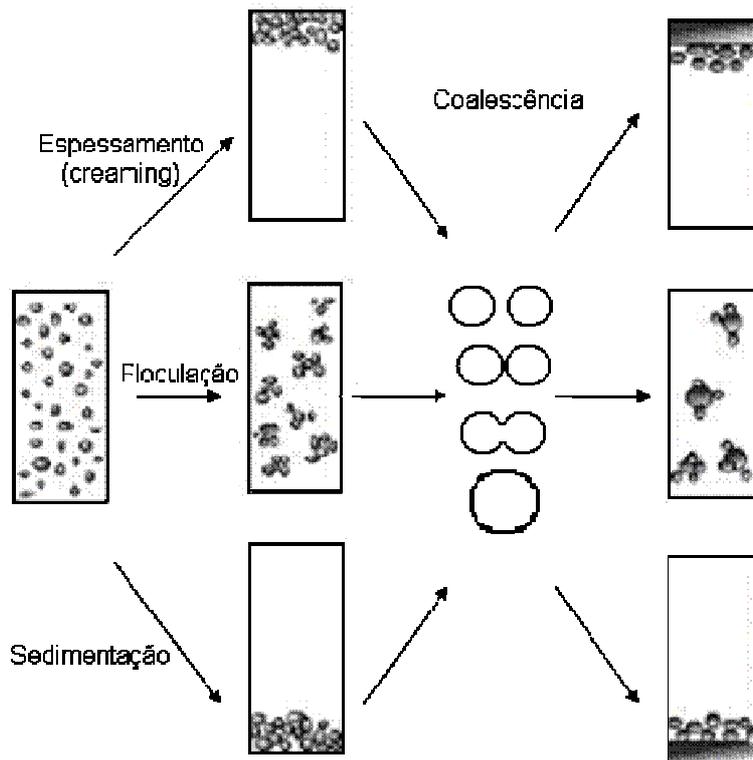


Figura 2-11 - Processos de Espessamento, Sedimentação, Floculação e Coalescência (Adaptado de Coutinho, 2005).

A floculação consiste na aglomeração das gotas em agregados irregulares de tamanho maior que as gotas isoladas, e que, portanto, podem sedimentar mais rapidamente. Se as condições forem favoráveis, as gotas agregadas podem coalescer, formando gotas maiores.

A coalescência pode ocorrer com a prévia agregação de gotas que já passaram pelo processo de floculação ou diretamente nas zonas de empacotamento denso. Primeiramente ocorre o estreitamento e a drenagem do filme interfacial e, em seguida, a ruptura do filme e junção das gotas.

A sedimentação pode ocorrer antes da floculação ou após a coalescência. A velocidade da sedimentação das gotas é uma consequência da diferença das densidades entre as fases e pode ser calculada, para emulsões diluídas, através da lei de Stokes, na equação 2.1.

$$u_s = \frac{d^2 \cdot \Delta\rho \cdot g}{18 \cdot \mu_{fc}} \quad (2.1)$$

Assim, a velocidade de sedimentação aumenta linearmente com a diferença de densidades das fases e com o quadrado do diâmetro das gotas e decresce com a viscosidade da fase contínua. Uma das formas de aumentar a velocidade de sedimentação é através do aquecimento da emulsão, pois o aumento da temperatura tem como efeitos a redução, de forma exponencial, da

viscosidade do óleo e a expansão em maior grau do óleo, aumentando também a diferença entre as densidades das fases.

Outra forma de promover a sedimentação é a substituição da força governante, a gravidade, por uma força centrífuga.

2.8.1. Quebra de emulsões de petróleo

Uma vez formadas, as emulsões de petróleo são normalmente estáveis e a separação das fases líquidas envolvidas (quebra da emulsão) é um processo importante. Durante a produção é essencial remover a água e os sais orgânicos do óleo cru, objetivando reduzir o potencial de corrosão das linhas. Grande parte da água que vem associada ao petróleo é facilmente separada por simples decantação (água livre) nos separadores. Porém o óleo emulsionado remanescente apresenta uma porcentagem de água superior a 1%, acima da especificação requerida pelas refinarias. Assim torna-se necessária a quebra desta emulsão.

Emulsões estáveis podem ser quebradas aumentando o tempo de sedimentação, através de aquecimento, utilização de agentes desemulsificantes, tratamento eletrostático, centrifugação e filtração. Normalmente esses processos são usados associados no tratamento da emulsão.

Dois tipos de operação são utilizados para separar a água do óleo. A primeira, a desidratação, pode ser realizada na própria plataforma de produção ou estação de tratamento e consiste em separar a água livre por meio de separadores gravitacionais e reduzir o conteúdo disperso no óleo.

Quanto à desidratação realizada em plataformas de produção, no tanque de separação gravitacional observa-se a formação de três sistemas: água livre na camada inferior, óleo na camada superior e uma zona de dispersão entre as duas. O ponto crítico na desidratação é a separação da água emulsionada no óleo (emulsão tipo A/O). Para remover o restante da água, que permanece emulsionada, há necessidade de se utilizar processos físicos e químicos para promover as etapas de floculação, fazendo com que as gotas se aproximem e, em seguida, coalesçam (Thomas, 2001).

De acordo com Thomas (2001), a desestabilização da emulsão pode ser realizada pela ação de calor, eletricidade e desemulsificantes. O tratamento termoquímico consiste na quebra da emulsão por meio de aquecimento, geralmente na faixa de 45° a 60° C.

A aplicação de um campo elétrico de alta voltagem a uma emulsão faz com que as gotículas de água dispersas no óleo (meio de baixa constante dielétrica) adquiram uma forma elíptica. O princípio do método envolve o mecanismo de deformação de gotas de emulsões A/O e, no caso de emulsões O/A, eletroforese.

A segunda, a dessalinação, é realizada na refinaria, onde a água é emulsionada juntamente com o óleo, para que remova os compostos hidrofílicos ao entrar em contato com estes. A emulsão é então quebrada para recuperar o óleo limpo. Mesmo assim, uma considerável parte do óleo permanece emulsionada e estável por um longo período de tempo. (Mc Lean e Kilpatrick, 1997).

2.9.

Viscosidade das emulsões:

O conhecimento das propriedades reológicas das emulsões é de grande interesse para a indústria do petróleo, principalmente no processo de separação e no transporte de óleo cru. Sua alta viscosidade é o principal motivo da emulsão ser indesejada. O conhecimento de parâmetros reológicos, como viscosidade e tensão de cisalhamento, são fundamentais para as simulações de fluxo multifásico, dimensionamento de tubulações, além do controle de fluidos e no projeto de separadores (Johnsen e Ronnigsen, 2003).

Na literatura técnica há um grande número de trabalhos e uma vasta gama de correlações baseadas em modelos teóricos e empíricos, desenvolvidos para determinar a viscosidade das emulsões.

Segundo Becher (2001), Einstein (1906) propôs uma equação para determinar a viscosidade de sistemas dispersos compostos por esferas rígidas, expressa por,

$$\mu = \mu_{fc} \cdot (1 + 2,5\phi) \quad (2.2)$$

O modelo proposto por Einstein não considera a interação entre as partículas e, por isso, a equação é limitada para sistemas muito diluídos, com frações de fase dispersa menores que 2%.

Neste estudo, esta foi a fórmula utilizada para cálculo da viscosidade da emulsão. A emulsão utilizada no estudo possuía concentração da fase dispersa de 5%, no entanto esta foi considerada uma boa aproximação já que todos os estudos foram feitos com a mesma emulsão (e, portanto, a mesma viscosidade).

Nas dispersões concentradas a fração volumétrica da fase dispersa (ϕ) exerce grande influência sobre a viscosidade. Nestas pode-se observar a mudança do comportamento Newtoniano para não-Newtoniano. A mudança no padrão de comportamento pode ser explicada pelo aumento das interações hidrodinâmicas entre as partículas com o aumento de ϕ . Buscando prever a viscosidade de emulsões mais concentradas, extensões da equação acima foram desenvolvidas tipicamente com o formato:

$$\mu = \mu_{fc} \cdot (1 + \alpha_0 \phi + \alpha_1 \phi^2 + \alpha_2 \phi^3 + \dots); \quad (2.3)$$

Na qual os termos proporcionais a ϕ^n representam as interações entre as partículas, α_0 , α_1 e α_2 são constantes, e μ_{fc} , a viscosidade da fase contínua.

Na Figura 2-12, pode-se observar uma dependência não linear da viscosidade relativa em função da fração volumétrica. Um crescimento do tipo exponencial para μ até um valor limite é observado. Neste ponto, a emulsão sofre uma inversão de fases, tendo como efeito característico uma abrupta queda no valor da viscosidade.

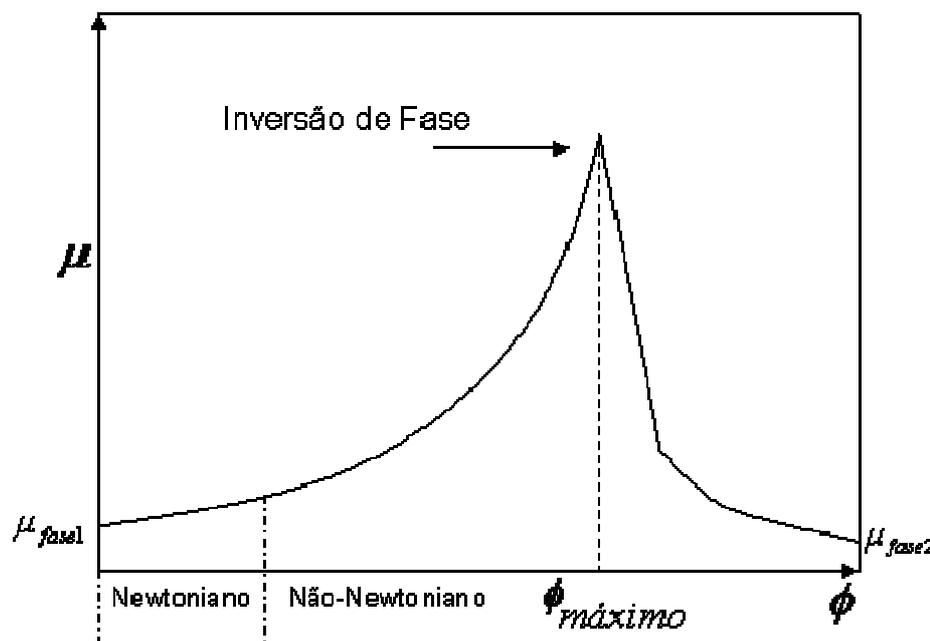


Figura 2-12 - Variação da viscosidade com ϕ (Adaptado de Karcher, 2008).

Segundo Karcher (2008), Oliveira *et al.* (1998) observaram que em emulsões A/O preparadas sinteticamente com petróleo brasileiro, o aumento da concentração da fases dispersa provocou um aumento na viscosidade da emulsão, enquanto que em emulsões inversas, (O/A) exibiam viscosidades inferiores às do petróleo original.

Albourdwarej et al. (2005) observaram que emulsões compostas por óleos pesados apresentaram ponto de inversão para uma fração de água de aproximadamente 60%.

2.10.

Mecanismos de quebra de gotas em uma emulsão:

Diferentes mecanismos de quebra de gota podem acontecer nos processos de formação de emulsões. Dependendo das condições do escoamento, propriedades dos fluidos, concentração de surfactante, procedimento de formação da emulsão, entre outros, pode ser favorecido a ocorrência de um ou mais mecanismos. A seguir apresentamos brevemente os mecanismos possíveis de ocorrer neste estudo.

2.10.1.

Mecanismo de quebra de gota por cisalhamento

Uma gota pode romper, formando gotas menores, em um escoamento de cisalhamento de duas formas distintas. A forma mais comum é a simples deformação da gota devido ao gradiente de velocidade, como ilustrado na Figura 2-13.



Figura 2-13 Mecanismo quebra de gota por cisalhamento. (Adaptado de Olbricht, 1996)

Uma outra forma, conhecida como “*tip streaming*” ocorre quando a deformação da superfície da gota causa um gradiente de concentração de surfactante e conseqüentemente um gradiente de tensão interfacial.

A gota adquire uma forma de s (forma *sigmoidal*) e rompe na direção do escoamento na forma de gotículas muito menores (nos extremos) com raios duas ordens de grandeza menor que a gota original. As tensões interfaciais das gotas menores também são muito menores do que a gota original. O mecanismo de “*tip streaming*” acontece a vazões muito menores que aquelas típicas para outros mecanismos de rompimento de gota e logo após de ejetar as gotas

menores, as gotas maiores adquirem uma forma estável (Olbricht, 1996). O mecanismo é ilustrado na Figura 2-14.



Figura 2-14 - Mecanismo quebra de gota por cisalhamento. (Adaptado de Olbricht, 1996)

2.10.2. Mecanismo de quebra de gota por estiramento

Para gotas com viscosidade maior que a fase contínua, o mecanismo de quebra por fratura acontece por estiramento da gota na direção axial (Bruijn, 1993). Este mecanismo está presente na tecnologia de microfluidos e de soluções poliméricas. O mecanismo é ilustrado na Figura 2-15.

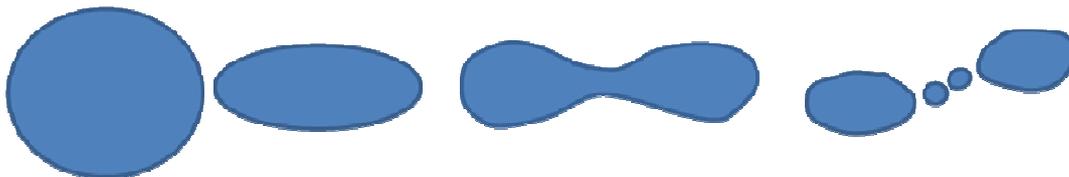


Figura 2-15 - Mecanismo de quebra de gota por estiramento. (Adaptado de Olbricht, 1996)

2.11. Estudos sobre quebra de gotas em uma emulsão

Há vasta literatura sobre a emulsificação de fluidos ao atravessarem uma restrição localizada, como uma válvula. Na indústria de petróleo, uma válvula posicionada na cabeça de poço é utilizada para controlar ou restringir a vazão de produção. Esta válvula é chamada *choke*.

Acredita-se que a quebra das gotas no sistema de produção ocorra devido às forças turbulentas. As maiores turbulências ocorrem também onde há maior dissipação de energia, local que na maioria dos sistemas de produção é o *choke*.

O diâmetro de gota após uma restrição é função do diâmetro da gota a montante desta. Esta dependência do diâmetro original pode ser compreendida se consideramos que a gota não permanece na zona turbulenta tempo suficiente para que ocorram sucessivas rupturas.

Para se referir aos diâmetros das gotas após sucessivas quebras, utiliza-se o termo $d_{m\acute{a}x}$, significando que gotas com diâmetros maiores que $d_{m\acute{a}x}$ poderiam ser quebradas novamente. Desta forma $d_{m\acute{a}x}$ é o máximo diâmetro estável da gota em determinada situação.

O tempo necessário para que uma gota atinja o tamanho $d_{m\acute{a}x}$ é corresponde à soma de várias contribuições: ao entrar na zona turbulenta a gota precisa encontrar um vórtice com energia suficiente para provocar sua ruptura. A gota precisa primeiro deformar-se para depois se dividir e podem ainda ser necessárias várias rupturas para que a gota atinja o tamanho estável.

Uma gota submetida a uma determinada tensão cisalhante sofre deformação em sua forma original esférica. O aumento da área superficial, e da tensão interfacial, torna as gotas delgadas mais instáveis, facilitando sua divisão em duas ou mais gotas menores. A área interfacial total das gotas resultantes é menor que a área da gota deformada, mas maior que da gota original esférica. Por este motivo, a quebra de gotas só pode ocorrer quando a energia adicionada ao sistema é suficiente para compensar o aumento de energia interfacial devido ao aumento da área superficial.

O processo de quebra de gotas depende da magnitude entre as forças externas, que deformam as gotas, e as forças internas, que se opõe a estas deformações. Considerando uma gota sujeita a alguma forma de tensão, pode-se considerar uma diferença de velocidade, Δu , ao longo de seu diâmetro. Esta diferença de velocidade dá origem às tensões a que a gota estará submetida.

Duas forças externas atuam principalmente na deformação das gotas. A força externa viscosa, $\tau_{\mu c}$, é proporcional à viscosidade da fase contínua e do gradiente de velocidade através da gota:

$$\tau_{\mu c} \propto \mu_{fc} \frac{\Delta u}{d} \quad (2.4)$$

Por outro lado, a diferença de velocidade resulta em uma flutuação dinâmica de pressão em torno da gota, chamada força inercial, $\tau_{inercial}$:

$$\tau_{inercial} \propto \rho_{fc} (\Delta u)^2 \quad (2.5)$$

A comparação entre as forças inercial e viscosa, ou seja, com o número de Reynolds, determina qual destas duas é responsável pela deformação da gota:

$$\text{Re}_g = \frac{\rho_{fc} \Delta u d}{\mu_{fc}} \quad (2.6)$$

As forças inerciais são dominantes nos casos de $Re_g \gg 1$, e, as forças viscosas prevalecem nos casos de $Re_g \ll 1$.

A forma esférica das gotas tende a ser restaurada principalmente pelas forças decorrentes da tensão interfacial ou de sua viscosidade interna. As forças interfaciais, $\tau_{interfacial}$, são proporcionais a:

$$\tau_{interfacial} \propto \frac{\sigma}{d} \quad (2.7)$$

E as forças internas viscosas são da ordem de $(\mu_d / d) \sqrt{(\tau / \rho_d)}$, onde τ é a força externa por unidade de área, (Hinze, 1955).

Uma forma bastante apropriada para quantificar o processo de quebra de gotas é através da utilização de números adimensionais. Quando se podem desprezar os efeitos da viscosidade da fase dispersa, é comum a comparação entre as tensões externas, que tendem a deformar a gota, e a tensão interfacial, com tendência restauradora. Neste caso, a tensão externa é dada pela tensão inercial e a razão entre estas tensões é o número de Weber:

$$We = \frac{\tau_{inercial}}{\tau_{interfacial}} = \frac{\rho_{fc} (\Delta u)^2 d}{\sigma} \quad (2.8)$$

Quando os efeitos das forças viscosas da fase externa são dominantes, a relação desta com as forças interfaciais é chamada número de Capilaridade, Ca :

$$Ca = \frac{\tau_{\mu c}}{\tau_{interfacial}} = \frac{\mu_c \Delta u}{\sigma} \quad (2.9)$$

Nos casos de elevados valores de We , prevalecem os efeitos de deformação sobre os de restauração das gotas. Quando o número de Weber ultrapassa um determinado valor crítico, We_{crit} , a deformação resulta em quebra da gota.

O número de We_{crit} pode ser calculado de acordo com a equação abaixo (Janssen, 2001):

$$We_{crit} = \frac{24}{\pi^2 \left(\frac{3\rho_d}{\rho_{fc}} + 2 \right)} \quad (2.10)$$

A distribuição do diâmetro de gotas em tanques foi estudada por Zhou e Kresta (1998), Desnoyer *et al* (2003), Clark (1987). Zhou e Kresta (1998)

propuseram uma relação entre a as dimensões do tanque e do agitador e o diâmetro das gotas. O número de Weber do tanque foi definido como

$$We_T = \frac{\rho_c N^2 D^3}{\sigma} \quad (2.11)$$

O que prediz a relação

$$\frac{d_{máx}}{D} \propto (We_T)^{-3/5} \quad (2.12)$$

Como restrição à utilização da relação (2.12), esta deve ser usada para dispersões diluídas com fase dispersa não viscosa, onde a energia no interior da gota seja desprezível quando comparada à energia superficial, e que o diâmetro médio seja determinado pela quebra das gotas.