

UNIVERSIDADE TIRADENTES – UNIT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE PROCESSOS - PEP

**MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEPARAÇÃO
GRAVITACIONAL DE EMULSÕES DE PETRÓLEO**

Autor: Roberto Eugenio Pontes Cunha

Orientadores: Prof. Alexandre Ferreira Santos, Dsc.

Prof^a. Montserrat Fortuny Heredia, Dsc.

ARACAJU, SE - BRASIL

OUTUBRO DE 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

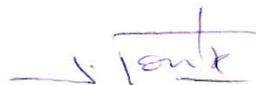
Milhares de livros grátis para download.

MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DE EMULSÕES
DE PETRÓLEO

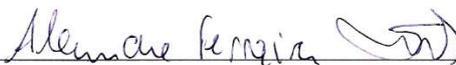
Roberto Eugenio Pontes Cunha

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS DA UNIVERSIDADE TIRADENTES COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM
ENGENHARIA DE PROCESSOS

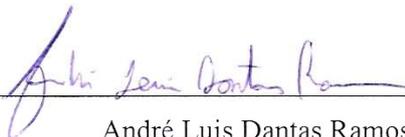
Aprovada por:



Montserrat Fortuny Heredia, D.Sc.



Alexandre Ferreira Santos, D.Sc.



André Luis Dantas Ramos, D.Sc.



Pedro Henrique Hermes de Araújo, D.Sc.

ARACAJU, SE - BRASIL
OUTUBRO DE 2007

FICHA CATALOGRÁFICA

C972m Cunha, Roberto Eugenio Pontes.

Modelagem matemática da separação gravitacional de emulsões de petróleo / Roberto Eugenio Pontes Cunha ; orientadores Alexandre Ferreira Santos, Montserrat Fortuny Heredia. – Aracaju, 2007.

xii, 136 p.: il.

Inclui bibliografia.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes (SE), 2007.

1. Petróleo. 2. Modelagem Matemática. 3. Emulsão. 4. Balanço populacional.
I. Santos, Alexandre Ferreira (orient.). II. Heredia, Montserrat Fortuny (orient.). III.
Universidade Tiradentes. Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos. IV.
Título.

CDU: 66.011

665.614.011

A minha esposa Ana Maria
A minhas filhas, Maria Eduarda e Maria Fernanda

Agradecimentos

À PETROBRAS pela oportunidade concedida, em especial ao geólogo Moacir Deusdato e aos engenheiros Isaac Quintino e Roberto Carlos Girão.

À professora Montserrat e ao professor Alexandre pela orientação e valiosa contribuição em todas as fases do mestrado.

Aos colegas do mestrado que tornaram o mesmo agradável.

Ao corpo docente do Mestrado em Engenharia de Processos da UNIT pelos ensinamentos.

Aos funcionários do ITP.

Aos colegas de engenharia de processos da PETROBRAS/UN-SEAL/ST/EIPA, Alisson, Emiliano, Matheus, Montalvão e Rita pelo apoio e incentivo.

Aos colegas dos Laboratórios da UN-SEAL/ST e ITP pela presteza, dedicação e competência nas análises.

À minha esposa e filhas pela compreensão, apoio e incentivo.

Resumo da Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Processos da Universidade Tiradentes como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Processos.

MODELAGEM MATEMÁTICA DA SEPARAÇÃO GRAVITACIONAL DE EMULSÕES DE PETRÓLEO

Roberto Eugenio Pontes Cunha

A produção do Petróleo geralmente é acompanhada pela produção de água, muitas vezes com alta salinidade, gás, sedimentos e outros contaminantes, que devem ser separados, para que o petróleo seja especificado dentro de certos parâmetros para envio às refinarias. A água pode estar presente sob a forma livre ou emulsionada com o óleo. A separação água-óleo das emulsões é uma etapa complexa e geralmente requer a utilização de tratamentos físicos, térmicos e químicos. Este trabalho aprofundou a compreensão dos mecanismos de desemulsificação do petróleo, através de uma completa revisão bibliográfica sobre o assunto e realização de ensaios de estabilidade para avaliar a separação gravitacional, com base em testes de laboratório. Estes testes foram conduzidos com emulsões sintéticas preparadas a partir de um petróleo da região do nordeste do Brasil. Foi investigada a estabilidade destas emulsões através da elaboração de um modelo matemático fenomenológico baseado na utilização da Equação do Balanço Populacional e foram desenvolvidas rotinas numéricas para simular e descrever a separação gravitacional destas emulsões. O modelo matemático foi validado através de simulações e comparações com os resultados obtidos em laboratório. Em função dos excelentes resultados obtidos, o trabalho sugere a utilização das Equações do Balanço Populacional como ferramenta para ser utilizada tanto no dimensionamento de novos equipamentos de separação água-óleo quanto para avaliação de equipamentos existentes, podendo o modelo ser adaptado para vários tipos de processo de separação gravitacional utilizados na indústria do petróleo, tais como separadores de produção, tanques de lavagem, tanques de decantação, caixas API, etc.

Palavras-chave: petróleo, emulsão, estabilidade, separador, balanço populacional.

Abstract of Dissertation presented to the Process Engineering Graduate Program of Universidade Tiradentes as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MATHEMATICAL MODELLING OF THE GRAVITATIONAL SEPARATION OF PETROLEUM EMULSIONS

Roberto Eugenio Pontes Cunha

The oil production is often associated to high salinity produced water, gas, sediments and other contaminants. To achieve refinery specification all these oil contaminants must be segregated and removed. The water hindered in the petroleum can be either under the free form or the emulsified form with the oil. The break-up of these emulsions is a difficult task and generally requires physical, thermal and chemical treatments. This work deepened the understanding of the mechanisms of oil's demulsification through a comprehensive literature review on the subject and conducting stability tests to assess the gravitational separation, at the laboratory level. Such tests were performed using synthetic emulsions prepared from one of the Brazil's Northeast crude oil. It was investigated the stability of these emulsions through the development of a phenomenological mathematical model based on the Population Balance Equation and numerical routines were developed to simulate and describe the gravitational separation of these emulsions. The mathematical model has been validated through simulations and comparisons with the results obtained in the laboratory. In light of the excellent results obtained, the work suggests the use of the Population Balance Equation as a tool to be used both in the design of new equipment for water-oil separation and for evaluation of existing equipment, as the model can be adapted to various types of gravitational separation process used in the petroleum industry, such as production separators, washing tanks, API separators, etc.

Keywords: crude oil, emulsion, stability, separator, population balance equation.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 EMULSÃO	5
2.1.1 Tipos de Emulsões	5
2.1.2 Estabilização das Emulsões	7
2.1.3 Mecanismos Envolvidos na Estabilização das Emulsões.....	10
2.1.3.1 Repulsão Eletrostática	11
2.1.3.2 Estabilização Estérica.....	12
2.1.3.3 Efeito de Gibbs-Marangoni	13
2.1.4 Principais Fatores que Afetam a Estabilização das Emulsões de Petróleo.....	14
2.1.4.1 Partículas Sólidas	14
2.1.4.2 Componentes Polares de Alta Massa Molar	17
2.1.4.3 Temperatura	22
2.1.4.4 Tamanho de Gotas.....	23
2.1.4.5 Acidez (pH).....	25
2.1.4.6 Envelhecimento das Emulsões	26
2.2 SEPARAÇÃO DAS EMULSÕES ÁGUA EM ÓLEO.....	26
2.2.1 Fenômenos Envolvidos na Separação das Fases.....	28
2.2.1.1 Floculação	30
2.2.1.2 Sedimentação	31
2.2.1.3 Coalescência.....	34
2.2.2 Desemulsificantes	35
2.2.3 Separadores Gravitacionais.....	37
2.3 MODELAGEM DE SEPARADORES GRAVITACIONAIS.....	41
2.3.1 Modelagem Convencional	42
2.3.2 Modelagem Considerando o Balanço Populacional.....	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	61
3.1 CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO E DA ÁGUA PRODUZIDA.....	61
3.1.1 Metodologia – Análise de SARA.....	62
3.1.2 Metodologia – Titulação por Karl Fisher.....	64
3.1.3 Metodologia – Determinação do Índice de Acidez Naftênica.....	65
3.2 PREPARAÇÃO DA EMULSÃO	65
3.3 DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GOTAS.....	67
3.4 TESTES DE QUEBRA DE EMULSÕES EM ESCALA DE LABORATÓRIO	71
4 MODELAGEM MATEMÁTICA	73
4.1 PRIMEIRA ETAPA - VALIDAÇÃO DO MODELO DE BALANÇO POPULACIONAL PELA TÉCNICA DO PIVÔ FIXO.....	76
4.2 SEGUNDA ETAPA - PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA-ÓLEO POR PROCESSO BATELADA	82
4.2.1 Discretização do Balanço Populacional para os Volumes Internos	83
4.2.2. Discretização do Balanço Populacional para os Volumes nos Contornos	86
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	95
5.1 ANÁLISES E ENSAIOS EXPERIMENTAIS	95
5.1.1 Caracterização do Petróleo e Água Produzida	95
5.1.2 Testes de Separação em Escala de Laboratório	98
5.2 VALIDAÇÃO DA TÉCNICA DO PIVÔ FIXO NA RESOLUÇÃO DO BALANÇO POPULACIONAL	107
5.2.1. Técnica do Pivô Fixo vs Solução Analítica de SCOTT (1968).....	107
5.2.2. Técnica do Pivô fixo vs Solução Analítica de LAGE (2002)	109
5.3 PROCESSO DE SEPARAÇÃO DE EMULSÕES ÁGUA-ÓLEO POR PROCESSO BATELADA	112
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	122
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICA.....	125

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: ESQUEMÁTICO DO SISTEMA DE SEPARAÇÃO COM TANQUE DE LAVAGEM.....	2
FIGURA 2: DIFERENTES TIPOS DE EMULSÕES – ADAPTADO DE SALAGER (1999).....	6
FIGURA 3: FOTOMICROGRAFIAS DE DIFERENTES TIPOS DE EMULSÕES – ADAPTADO DE ARNOLD E SMITH (1992)	6
FIGURA 4: DESENHO ESQUEMÁTICO DE DUAS GOTAS LÍQUIDAS NUM PROCESSO DE ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÃO – ADAPTADO DE FRANCO ET AL. (1988).....	11
FIGURA 5: REPRESENTAÇÃO DA DUPLA CAMADA ELÉTRICA E SEUS EFEITOS NA REPULSÃO ELETROSTÁTICA – ADAPTADO DE FRANCO ET AL. (1988).....	12
FIGURA 6: REPULSÃO POR EFEITO ESTÉRICO – ADAPTADO DE KOKAL (2002).....	13
FIGURA 7: INFLUÊNCIA DOS SÓLIDOS FINOS E GROSSEIROS NA ESTABILIZAÇÃO DE EMULSÕES - ADAPTADO DE SZTUKOWKI E YARRANTON (2004).....	17
FIGURA 8: ESTRUTURA ESQUEMÁTICA DE UMA MOLÉCULA DE ASFALTENO – ADAPTADO DE SPEIGHT (1999).....	18
FIGURA 9: ESTRUTURA ARQUIPÉLAGO PARA OS AGREGADOS DE ASFALTENOS – ADAPTADO DE SPIECKER ET AL.(2003).....	19
FIGURA 10: ESTRUTURA ARQUIPÉLAGO PARA OS AGREGADOS DE ASFALTENOS NA PRESENÇA DE RESINAS – ADAPTADO DE SPIECKER ET AL. (2003).....	20
FIGURA 11: MECANISMO DE ESTABILIZAÇÃO DA EMULSÃO – ADAPTADO DE MCLEAN E KILPATRICK (1997).....	22
FIGURA 12: EMULSÃO GROSSEIRA (A) E FINA (B) (SJÖBLOM ET AL., 2003).....	25
FIGURA 13: PROCESSOS DISPONÍVEIS PARA SEPARAÇÃO DE EMULSÕES – ADAPTADO DE EOW ET AL. (2001).....	27
FIGURA 14: ESQUEMÁTICO DAS ZONAS DE SEPARAÇÃO: A) EMULSÃO ÁGUA-ÓLEO, B) SEPARAÇÃO PARCIAL DA EMULSÃO E C) SEPARAÇÃO TOTAL DA EMULSÃO - ADAPTADO DE NIEVES (1987).....	28
FIGURA 15: ESQUEMA DOS FENÔMENOS ENVOLVIDOS NA SEPARAÇÃO DE EMULSÕES A/O - ADAPTADO DE NIEVES (1987).	29
FIGURA 16: APROXIMAÇÃO DAS GOTAS: (A) APROXIMAÇÃO SEM SOBREPOSIÇÃO DAS CAMADAS E (B) APROXIMAÇÃO COM SOBREPOSIÇÃO DAS CAMADAS - ADAPTADO DE NIEVES (1987) E MCLEAN E KILPATRICK (1997).....	30
FIGURA 17: BALANÇO DE FORÇAS E VISUALIZAÇÃO DAS LINHAS DE CORRENTE EM UMA ESFERA EM QUEDA LIVRE.....	32
FIGURA 18: SEPARADOR DE PRODUÇÃO TRIFÁSICO – ADAPTADO DE NUNES (1994).....	39
FIGURA 19: DESENHO ESQUEMÁTICO DO TANQUE DE LAVAGEM – ADAPTADO DE ARNOLD E SMITH (1992)	40
FIGURA 20: ESTRATÉGIA PARA RESOLUÇÃO DAS EQUAÇÕES DO MODELO DE SILVA (2004)	44

FIGURA 21: ESQUEMA DE DISCRETIZAÇÃO NÃO UNIFORME DO BALANÇO POPULACIONAL – ADAPTADO DE KUMAR E RAMKRISHNA (1996A).	56
FIGURA 22: FLUXOGRAMA PARA A METODOLOGIA DA ANÁLISE DE SARA	63
FIGURA 23: SISTEMA DE ANÁLISE DO TEOR DE ÁGUA BASEADO NO MÉTODO DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA EMPREGANDO REAGENTE DE KARL FISHER.	64
FIGURA 24: GERAÇÃO DE EMULSÃO – HOMOGENEIZADOR ULTRA-TURRAX	66
FIGURA 25: ELEMENTO DISPERSOR MODELO S25N-25G DA IKA	67
FIGURA 26: EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA DTG - MODELO MASTERSIZER 2000 DA MALVERN	67
FIGURA 27: DIFRAÇÃO DO FEIXE DE LUZ PARA PARTÍCULAS: A) MAIOR TAMANHO E B) MENOR TAMANHO	68
FIGURA 28: SISTEMA TÍPICO PARA DETERMINAÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS POR DIFRAÇÃO A LASER.	69
FIGURA 29: ESQUEMA DE COLETA DE AMOSTRAS NO SEPARADOR DE LABORATÓRIO	71
FIGURA 30: SEQÜÊNCIA LÓGICA UTILIZADA NAS SOLUÇÕES DOS MODELOS DA PRIMEIRA ETAPA	80
FIGURA 31: PRIMEIRA ETAPA DA MODELAGEM - SEQÜÊNCIA LÓGICA DO PROGRAMA PRINCIPAL	81
FIGURA 32: MALHA COM VOLUMES INTEIROS – ADAPTADO DE MALISKA (2004)	83
FIGURA 33: SEQÜÊNCIA LÓGICA UTILIZADA NA SOLUÇÃO DO MODELO FINAL	92
FIGURA 34: ETAPA FINAL DA MODELAGEM - SEQÜÊNCIA LÓGICA DO PROGRAMA PRINCIPAL	94
FIGURA 35: SISTEMA DE AMOSTRAGEM INSTALADO NA ENTRADA DE UMA ESTAÇÃO DE PRODUÇÃO DA UN-SEAL – COLETA DE CAMPO (01/08/2006)	97
FIGURA 36: DTG DA EMULSÃO COLETADA EM CAMPO	98
FIGURA 37: DTG DA EMULSÃO DURANTE O TESTE E1 EM DOIS NÍVEIS DE COLETA, ONDE $Z=X$ E $Z=Y$ ESTÃO LOCALIZADOS RESPECTIVAMENTE A 6 CM E 2 CM DO FUNDO DO SEPARADOR	100
FIGURA 38: TEOR DE ÁGUA DURANTE O TESTE E1 EM DOIS NÍVEIS DE COLETA, ONDE $Z=X$ E $Z=Y$ ESTÃO LOCALIZADOS RESPECTIVAMENTE NO TOPO E FUNDO DO SEPARADOR	100
FIGURA 39: DTG DA EMULSÃO DURANTE O TESTE E2 EM DOIS NÍVEIS DE COLETA, ONDE $Z=X$ E $Z=Y$ ESTÃO LOCALIZADOS RESPECTIVAMENTE A 6 CM E 2 CM DO FUNDO DO SEPARADOR	102
FIGURA 40: DTG DA EMULSÃO DURANTE O TESTE E3 EM DOIS NÍVEIS DE COLETA, ONDE $Z=X$ E $Z=Y$ ESTÃO LOCALIZADOS RESPECTIVAMENTE A 6 CM E 2 CM DO FUNDO DO SEPARADOR	102
FIGURA 41: VOLUME DE ÁGUA LIVRE FORMADA AO LONGO DOS TESTES E2 E E3	103
FIGURA 42: TEOR DE ÁGUA DURANTE OS TESTES E2 E E3 EM DOIS NÍVEIS DE COLETA, ONDE $Z=X$ E $Z=Y$ ESTÃO LOCALIZADOS RESPECTIVAMENTE A 6 CM E 2 CM DO FUNDO DO SEPARADOR	103
FIGURA 43: DTG DAS AMOSTRAS DE EMULSÃO INICIAIS	104

FIGURA 44: DTG DA EMULSÃO DURANTE O TESTE E4 EM DOIS NÍVEIS DE COLETA, ONDE $Z=X$ E $Z=Y$ ESTÃO LOCALIZADOS RESPECTIVAMENTE A 6 CM E 2 CM DO FUNDO DO SEPARADOR.....	105
FIGURA 45: DTG DA EMULSÃO DURANTE O TESTE E5 EM DOIS NÍVEIS DE COLETA, ONDE $Z=X$ E $Z=Y$ ESTÃO LOCALIZADOS RESPECTIVAMENTE A 6 CM E 2 CM DO FUNDO DO SEPARADOR.....	105
FIGURA 46: VOLUME DE ÁGUA LIVRE FORMADA AO LONGO DOS TESTES E4 E E5.....	106
FIGURA 47: TEOR DE ÁGUA DURANTE OS TESTES E4 E E5 EM DOIS NÍVEIS DE COLETA, ONDE $Z=X$ E $Z=Y$ ESTÃO LOCALIZADOS RESPECTIVAMENTE A 6 CM E 2 CM DO FUNDO DO SEPARADOR.....	106
FIGURA 48: PRIMEIRA ETAPA – MODELO 1 - COMPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ANALÍTICA E NUMÉRICA PARA NÚMERO DE GOTAS NORMALIZADO	108
FIGURA 49: PRIMEIRA ETAPA – MODELO 1 - SENSIBILIDADE DA SOLUÇÃO NUMÉRICA COM O REFINAMENTO DA MALHA DE DISCRETIZAÇÃO	109
FIGURA 50: PRIMEIRA ETAPA – MODELO 2 - COMPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES ANALÍTICA E NUMÉRICA PARA NÚMERO DE GOTAS NORMALIZADO	110
FIGURA 51: PRIMEIRA ETAPA – MODELO 2 - SENSIBILIDADE DA SOLUÇÃO NUMÉRICA COM O REFINAMENTO DA MALHA DE DISCRETIZAÇÃO	111
FIGURA 52: DTG DA EMULSÃO OBTIDA PELO SIMULADOR EM DOIS NÍVEIS DE COLETA, ONDE $Z=X$ E $Z=Y$ ESTÃO LOCALIZADOS RESPECTIVAMENTE A 6 CM E 2 CM DO FUNDO DO SEPARADOR.....	115
FIGURA 53: FORMAÇÃO DE ÁGUA LIVRE – MODELO MATEMÁTICO X EXPERIMENTO E4.....	115
FIGURA 54: VARIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DA EMULSÃO EM VÁRIAS ALTURAS DO SEPARADOR..	117
FIGURA 55: VARIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DA EMULSÃO EM VÁRIAS ALTURAS DO SEPARADOR – MODELO MATEMÁTICO X TESTES E4 E E5	118
FIGURA 56: VARIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DA EMULSÃO EM VÁRIAS ALTURAS DO SEPARADOR PARA AS SIMULAÇÕES 1 E 2	120
FIGURA 57: VARIAÇÃO DO TEOR DE ÁGUA DA EMULSÃO EM VÁRIAS ALTURAS DO SEPARADOR PARA AS SIMULAÇÕES 1 E 4	121

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: PROPRIEDADES DO ÓLEO E FASE AQUOSA	62
TABELA 2: NORMAS UTILIZADAS NA ANÁLISE DA AMOSTRA	62
TABELA 3: CARACTERIZAÇÃO DO PETRÓLEO	95
TABELA 4: CARACTERIZAÇÃO DA ÁGUA PRODUZIDA	96
TABELA 5: ACIDEZ E ASFALTENOS – COMPARATIVO COM OUTROS PETRÓLEOS	96
TABELA 6: CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS DOS TESTES DE SEPARAÇÃO	99
TABELA 7: PARÂMETROS DA SOLUÇÃO ANALÍTICA DE SCOTT (1968) E DA RESOLUÇÃO NUMÉRICA	107
TABELA 8: PARÂMETROS DA SOLUÇÃO ANALÍTICA DE LAGE (2002) E DA RESOLUÇÃO NUMÉRICA	110
TABELA 9: PARÂMETROS UTILIZADOS NOS MÉTODOS NUMÉRICOS DA SIMULAÇÃO 1	113
TABELA 10: PARÂMETROS DO MODELO UTILIZADOS NA SIMULAÇÃO 1	113
TABELA 11: BALANÇO DE MASSA DO MODELO	114
TABELA 12: RESULTADOS OBTIDOS NO SIMULADOR X EXPERIMENTO E4	116
TABELA 13: SIMULAÇÕES VARIANDO OS PARÂMETROS DOS MÉTODOS NUMÉRICOS	119
TABELA 14: PARÂMETROS DO MODELO UTILIZADOS NAS SIMULAÇÕES	119
TABELA 15: RESULTADOS OBTIDOS NAS SIMULAÇÕES PARA FORMAÇÃO DE ÁGUA LIVRE	120

Capítulo 1

1 Introdução

O petróleo é raramente produzido na forma de um fluido homogêneo, ocorrendo ao longo da vida de um campo de petróleo a produção simultânea de óleo, gás, água e contaminantes.

Como a necessidade de mercado é produzir apenas os hidrocarbonetos (óleo e gás), os campos de petróleo são normalmente equipados com plantas de processamento primário, dotadas de instrumentos e sistemas que visam promover a separação dos componentes desejados.

Os fluidos são produzidos do reservatório para o fundo do poço, sendo escoados pela coluna de produção, seguindo para a superfície através de dutos, válvulas, conexões e acessórios de tubulações até chegar às plantas de processamento primário. Todo este percurso acidentado que os fluidos produzidos devem atravessar, promove uma mistura intensa entre os componentes, principalmente da água com óleo e contaminantes, resultando no aparecimento das emulsões.

O processamento primário do petróleo, normalmente realizado no próprio campo produtor, tem como finalidade a separação das três fases (óleo, água e gás), sendo a etapa de separação da água a mais complicada e importante do processo, já que a presença de água contribui para a ocorrência de corrosão, formação de hidratos, aumento da viscosidade podendo dificultar o escoamento, etc.

Nos campos produtores de petróleo o processamento primário ocorre em unidades de produção. Nos campos terrestres estas unidades são mais conhecidas como estações de tratamento de óleo, onde a remoção de grande parte da água produzida ocorre através da utilização de separadores de produção, associados com a utilização de agentes desemulsificantes. Tais agentes consistem em produtos químicos utilizados para auxiliar na desestabilização da emulsão água-óleo. Em particular, os separadores de produção podem ser trifásicos quando se tem uma quantidade razoável de gás, ou mesmo bifásicos, quando esta

quantidade de gás é extremamente baixa. Normalmente a separação ocorre em dois estágios, sendo utilizado um separador de primeiro estágio e outro de segundo estágio operando em pressão bem mais baixa. Existem várias configurações para os separadores de produção, podendo o separador de primeiro estágio operar como separador trifásico, como separador de água livre, ou mesmo apenas como separador gás-líquido.

Os separadores de água livre são mais utilizados nos campos de produção caracterizados por altas razões água-óleo, já que apresentam alta capacidade, e possuem a função de remover a maior parte da água produzida. O grande volume destes separadores possibilita tempos de residência suficientes para a remoção das gotas maiores e dos bolsões de água presentes no petróleo produzido.

Em campos de produção terrestres que apresentam alta razão água-óleo e baixíssima razão gás-líquido, são utilizados separadores gás-líquido no primeiro estágio de separação, tipo vaso de pressão, e tanques atmosféricos de alta capacidade, mais conhecidos como tanques de lavagem, como separador de segundo estágio. A Figura 1 mostra esquematicamente um sistema de separação, utilizando tanque de lavagem como separador de segundo estágio.

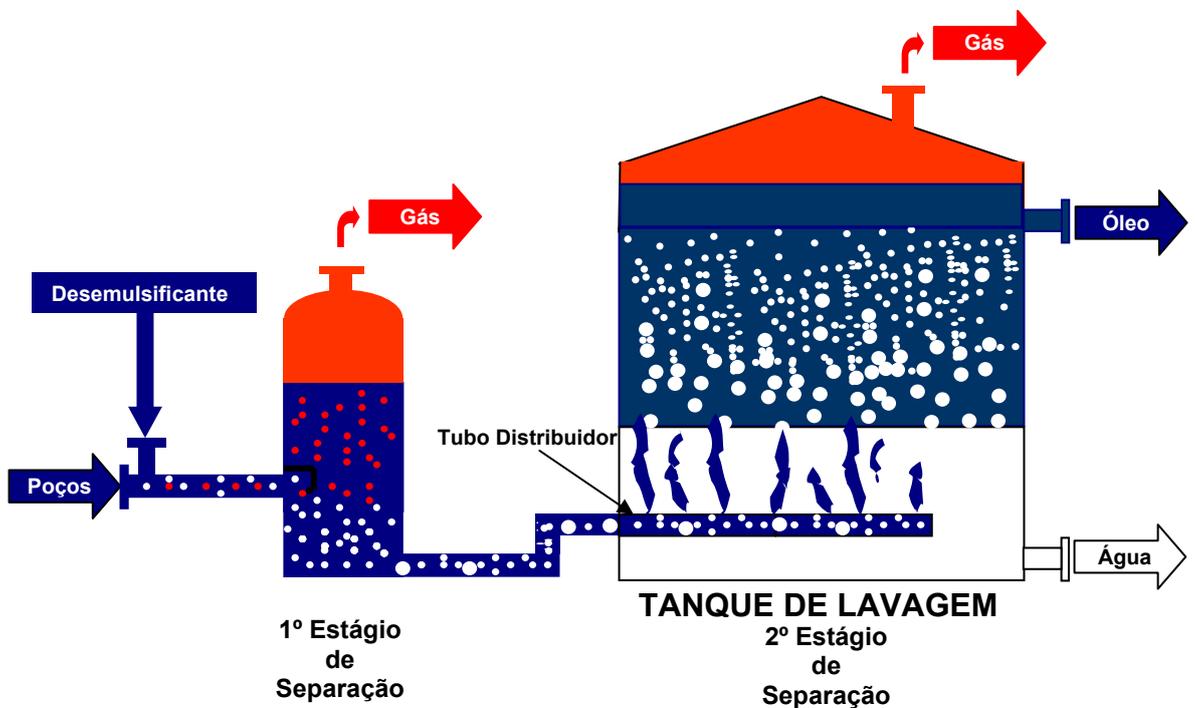


Figura 1: Esquemático do sistema de separação com tanque de lavagem

O óleo na saída do tanque de lavagem (segundo estágio de separação) encontra-se geralmente emulsionado com água e apenas saturado com gás nas condições de operação. Esta mistura é então encaminhada para os tratadores de óleo. Estes equipamentos de separação podem ser apenas vasos de alta capacidade com aquecimento ou podem contar com a presença de placas energizadas que induzem a coalescência das gotas menores, produzindo gotas de maior tamanho aumentando assim a taxa de sedimentação das gotas de água dispersas. Em alguns casos o próprio tanque de lavagem apresenta um sistema de aquecimento e opera como tratador de óleo.

Dentre as operações de separação dos fluidos produzidos com o petróleo, a desestabilização das emulsões formadas é uma das etapas mais complexas e de menor entendimento no contexto do processamento primário de petróleo. Tendo em vista a importância da quebra destas emulsões no âmbito da indústria do petróleo, este estudo visa contribuir para o entendimento dos processos de desestabilização de emulsões de água-óleo em separadores gravitacionais, através do desenvolvimento de um modelo matemático baseado em balanço populacional, de forma a melhorar a previsão da separação água e óleo e incrementar a eficiência deste processo.

A revisão bibliográfica feita no Capítulo 2 aborda as emulsões de petróleo, as técnicas de separação destas emulsões, a modelagem matemática convencional para separação de emulsões e a modelagem fenomenológica utilizando as equações do balanço populacional.

O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados no desenvolvimento dos estudos, enquanto que no Capítulo 4 é desenvolvido o modelo fenomenológico da separação gravitacional das emulsões de petróleo. No Capítulo 5 são apresentadas as discussões e os resultados obtidos com a metodologia e a modelagem desenvolvida para as emulsões estudadas.

Finalizando, o Capítulo 6 expõe as principais conclusões e perspectivas do trabalho.

Capítulo 2

2 Revisão Bibliográfica

O petróleo é geralmente produzido conjuntamente com água, que causa uma série de problemas e inconvenientes em todo o processo de produção, transporte e refino. As águas produzidas apresentam sais, gases dissolvidos, microorganismos e algum material em suspensão.

Os principais problemas e inconvenientes que a água produzida associada ao petróleo pode provocar na etapa de produção e transporte são os seguintes:

- Superdimensionamento de dutos, equipamentos e tubulações;
- Corrosão das instalações;
- Incrustação das instalações;
- Maior consumo de produtos químicos;
- Maior consumo de energia;
- Diminuição do tempo de campanha dos equipamentos;

Os sais mais frequentemente encontrados são de sódio, cálcio e magnésio e em menor proporção os de sulfatos. Os teores de sais dissolvidos encontrados nas águas produzidas são bastante variáveis, onde desde concentrações baixas de 30.000 mg/l até valores altos de 150.000 mg/l são bastante comuns (COUTINHO, 2005 e SJÖBLOM *et al.*, 2003). As águas produzidas são, geralmente, mais ricas em cálcio do que em magnésio, contêm pouco sulfato, têm pH menor que 7 e apresentam teor de bicarbonato superior a 150 mg/l (THOMAS *et al.*, 2001). Geralmente os sais se encontram dissolvidos na fase aquosa, mas podem também se apresentar na forma de pequenos cristais. Em particular, os processos de remoção de água ou de desidratação resultam na remoção também dos sais.

Os diversos microorganismos que podem estar presentes na água produzida tais como bactérias, algas, fungos e outros, podem gerar em seus metabolismos substâncias corrosivas (ácidos sulfídrico e sulfúrico, etc.).

Os materiais em suspensão, constituintes da água produzida, podem ser oriundos da própria rocha (silte, argila, etc.), de processos corrosivos (equipamentos, tubulações, colunas dos poços, etc.) que geram óxidos, hidróxidos e sulfetos de ferro, assim como de incrustações (carbonato de cálcio, sulfato de bário, cálcio e estrôncio).

2.1 Emulsão

A água produzida pode estar presente no petróleo sob duas formas: como água livre (aquela em que a separação por decantação ocorre rapidamente) ou como água emulsionada.

A literatura define emulsão como um tipo de dispersão que apresenta uma fase fragmentada (fase dispersa) dentro de uma fase contínua (SALAGER, 1999). Existem vários tipos de dispersões e cada um recebe uma denominação particular. Os sistemas que apresentam dispersão de um sólido em um líquido como fase contínua são denominados suspensões. Numa visão simplista, a espuma é uma dispersão de gás em líquido, já a dispersão de um líquido em um outro líquido imiscível com o primeiro, com auxílio de substâncias tensoativas, é denominada emulsão (SALAGER, 1999).

As emulsões quando formadas, apresentam-se como uma única fase, entretanto são termodinamicamente instáveis e por este motivo tendem a se separar retornando a condição original de duas fases. A estabilidade das emulsões depende de vários fatores, sendo a presença de emulsificantes naturais nas interfaces o principal fator de estabilização das emulsões, reduzindo assim a probabilidade de coalescência entre as gotas (AUFLEM, 2002).

Nos campos de petróleo as emulsões podem ser encontradas em quase todas as fases de produção: nos reservatórios, nos poços produtores, nas facilidades de produção, nos dutos de transportes, no processamento primário e no armazenamento (KOKAL, 2002).

2.1.1 Tipos de Emulsões

Segundo KOKAL (2002) uma emulsão de petróleo é uma dispersão de água com óleo que tradicionalmente são classificadas em três tipos (Figuras 2 e 3):

- Água em Óleo (A/O)
- Óleo em Água (O/A)
- Múltiplas ou complexas

As emulsões A/O apresentam gotas de água dispersas numa fase contínua de óleo e as emulsões O/A apresentam gotas de óleo dispersas numa fase contínua de água. Na indústria do petróleo as emulsões A/O são bastante comuns nas áreas de produção e as emulsões O/A são denominadas e mais conhecidas como emulsões inversas (THOMAS *et al.*, 2001).

As emulsões conhecidas como múltiplas ou complexas são aquelas onde gotas de óleo dispersas em água são suficientemente grandes para abrigar gotículas de água em seu interior (A/O/A). Podem ser também gotas de água dispersas com gotículas de óleo em seu interior (O/A/O) (KOKAL, 2002).

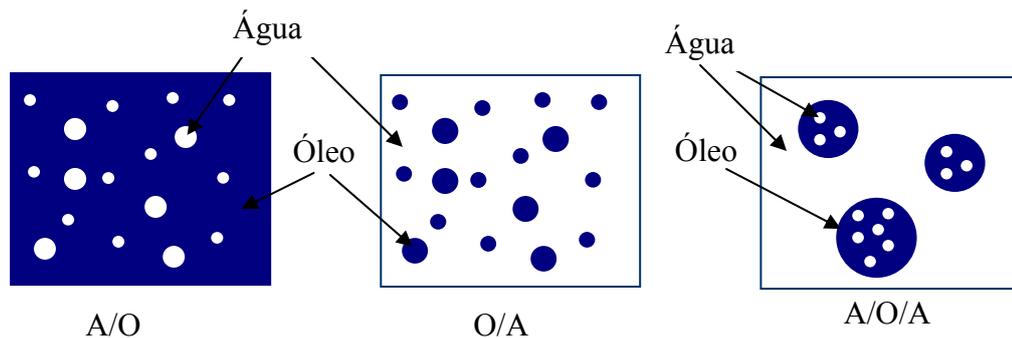


Figura 2: Diferentes tipos de emulsões – adaptado de SALAGER (1999)

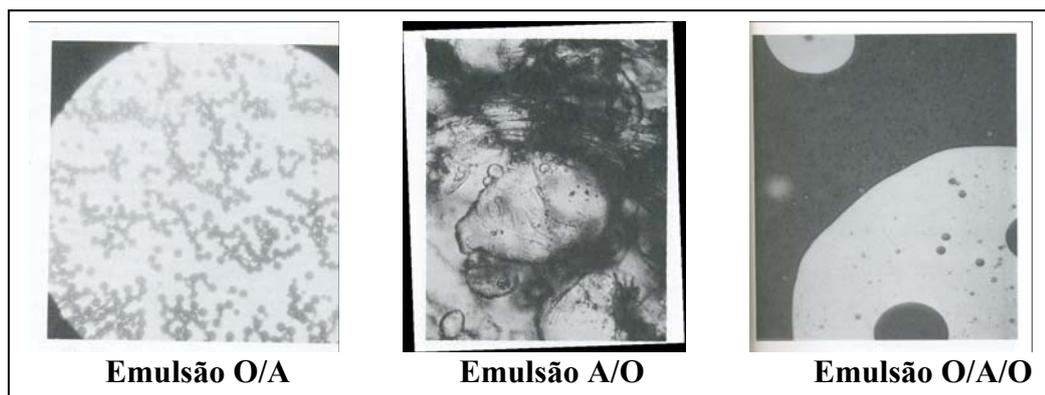


Figura 3: Fotomicrografias de diferentes tipos de emulsões – adaptado de ARNOLD e SMITH (1992)

O tipo de emulsão depende de vários fatores, incluindo a fração em volume de ambas as fases, a composição das fases, tipo e concentração de emulsificantes, etc. (KOKAL, 2002; NIEVES, 1987).

Na grande maioria das emulsões de petróleo e água, a água encontra-se finamente dispersa no óleo. Para alguns sistemas uma emulsão A/O ou O/A pode se transformar em emulsão complexa ou múltipla dependendo da agitação aplicada à mesma. Quanto maior a agitação, maior a probabilidade da emulsão se converter numa emulsão complexa ou múltipla. É importante salientar que as emulsões múltiplas são geralmente mais estáveis e por este motivo são muito mais difíceis de promover a separação das fases óleo e água. A Figura 3 mostra imagens de diferentes tipos de emulsões obtidas via microscopia (MIDTTUN *et al.*, 2000 e ARNOLD e SMITH, 1992).

Além da classificação quanto à distribuição das fases, um outro critério de classificação considera o tamanho das gotas da emulsão, compreendendo macroemulsão, miniemulsão e microemulsão (SALAGER, 1999). Alguns autores consideram macroemulsão aquelas com tamanho de gotas acima de 0,1 μm , entretanto, as faixas de tamanho para cada uma das emulsões não é um consenso na literatura. Em particular na literatura de petróleo as emulsões geralmente apresentam tamanho de gotas superiores a 0,1 μm e podem ter valores bem maiores que 50 μm (BECKER, 1997). Como não existe consenso neste tipo de classificação, o presente estudo será baseado na classificação por distribuição de fases.

2.1.2 Estabilização das Emulsões

Para a formação de uma emulsão três requisitos são fundamentais: coexistência de dois líquidos imiscíveis, agitação suficiente para que um dos líquidos se apresente na forma dispersa de gotas e um emulsificante para estabilizar as gotas dispersas (ARNOLD e SMITH, 1992; FRANCO *et al.*, 1988; SILVA, 2004).

O petróleo, conforme já citado, contém emulsificantes naturais, que correspondem geralmente a componentes de alto ponto de ebulição e alta massa molar, tais como os

asfaltenos, resinas, bases e ácidos orgânicos, ácidos naftênicos, carboxílicos, compostos de enxofre e fenóis.

Além dos emulsificantes naturais podem estar presentes outros agentes emulsificantes que são adicionados ao petróleo durante a fase de exploração do campo petrolífero, entre eles destacam-se os produtos químicos que são injetados na formação ou no poço como fluidos de completação, fluidos de perfuração, produtos para estimulação, inibidores de corrosão, parafina e incrustação (KOKAL, 2002).

Os agentes emulsificantes possuem atividade superficial concentrando-se na interface óleo-água formando assim um filme interfacial. A presença destes agentes na interface promove uma diminuição da tensão interfacial favorecendo a dispersão das gotas e a estabilização da emulsão (KOKAL, 2002; FRANCO *et al.*, 1988; NIEVES, 1987).

A energia livre de formação das gotas a partir do líquido (ΔG – energia livre de Gibbs) é descrita através da Equação 1, onde ΔA representa o aumento da área interfacial, γ a tensão interfacial entre os dois líquidos e $T\Delta S$ a contribuição à entropia resultante do aumento do número de gotas. Em geral $\gamma\Delta A \gg T\Delta S$, e por conseqüência a emulsificação é um processo não-espontâneo (SANTOS *et al.*, 2006).

$$\Delta G = \gamma\Delta A - T\Delta S \quad (1)$$

Observam-se a partir da Equação 1 que valores mínimos da energia livre de Gibbs são mantidos para valores altos de área interfacial quando a tensão interfacial é baixa.

Do ponto de vista puramente termodinâmico, dois líquidos puros imiscíveis não podem formar uma emulsão estável, sem a presença de forças que estabilizem esta emulsão. Isto é decorrente da tendência natural do sistema líquido-líquido se separar para reduzir a sua energia livre de Gibbs, ou seja, a emulsão naturalmente é levada a coalescência das gotas, com a conseqüente redução da área interfacial, da tensão interfacial e da energia livre de Gibbs do sistema (ΔG).

Neste contexto, petróleo e água são essencialmente imiscíveis. As solubilidades dos hidrocarbonetos em água são baixas, entretanto, variam drasticamente desde 0,0022 ppm para o tetradecano até 1760 ppm para o benzeno. A presença de ligações duplas carbono-carbono (ex. alcenos, dienos e aromáticos), grupamentos polares e hetero-átomos aumentam a solubilidade destes compostos em água (BECKER, 1997). Esta ampla faixa de solubilidade causada pela presença de componentes muito distintos permite que alguns compostos exerçam atividade de superfície, atuando como emulsificantes naturais no petróleo, viabilizando a formação de emulsões. Além disso, é importante enfatizar que o calor, a pressão e o uso de agentes químicos também contribuem para a emulsificação do petróleo com a água de formação durante a exploração do campo produtor (BECKER, 1997).

A estabilização das emulsões de petróleo é governada pela formação de um filme interfacial em torno das gotas (SJÖBLOM *et al.*, 2003). As moléculas de emulsificante alinham-se na interface, dirigindo sua porção hidrofílica para a fase aquosa e sua porção lipofílica para a fase óleo. Considera-se que este filme estabiliza a emulsão devido aos seguintes fatores (SJÖBLOM *et al.*, 2003; BECKER, 1997; SALAGER, 1999; SANTOS *et al.*, 2006):

- a) o filme interfacial reduz a tensão interfacial requerida para a coalescência das gotas. Segundo SANTOS *et al.* (2006) o decréscimo de tensão pode ser bastante significativo, adicionando-se menos de 1% de emulsificante pode-se reduzir a tensão interfacial das gotas de óleo em água de 30-35mN/m.
- b) formação de uma barreira viscosa que previne a coalescência das gotas. O filme formado é comparável a um envoltório de plástico.
- c) para emulsificante iônico alinhado na superfície das gotas, a aproximação entre as gotas é limitada pela repulsão entre as cargas elétricas.

KOKAL (2002) relaciona a estabilidade das emulsões com a mobilidade das espécies emulsificantes no filme interfacial. Assim os filmes são classificados da seguinte forma:

- Rígido ou sólido: são como barreiras insolúveis nas gotas de água e apresentam uma altíssima viscosidade interfacial. Existem evidências que estes filmes são

formados por frações polares do óleo, assim como outros agentes emulsificantes, e podem inibir de forma significativa a coalescência das gotas. Estes filmes promovem uma barreira física que impede a coalescência e aumenta a estabilidade da emulsão, podendo apresentar propriedades viscoelásticas importantes.

- Móvel ou líquido: apresentam uma boa mobilidade e são caracterizados pela baixa viscosidade interfacial. Estes podem ser encontrados em sistemas contendo agentes desemulsificantes (apresentados na seção 2.2.2). As emulsões com este tipo de filme são menos estáveis e têm a coalescência das gotas facilitada.

2.1.3 Mecanismos Envolvidos na Estabilização das Emulsões

Os mecanismos inerentes à estabilização (e também desestabilização) de emulsões podem ser visualizados através do esquema da Figura 4, que ilustra o processo de aproximação de duas gotas numa dada emulsão. De acordo com o esquema, a aproximação de duas gotas pode resultar na quebra da emulsão devido à coalescência das gotas ou na manutenção das gotas no estado emulsionado. A seqüência ocorre em três etapas: na primeira etapa ocorre a aproximação das gotas que estão separadas pela fase contínua (Figura 4a), na segunda etapa ocorre o estreitamento e a drenagem do filme interfacial (Figura 4b) e na terceira fase a colisão entre as gotas com deformação e aumento da área interfacial (Figura 4c). As gotas irão se afastar devido à ação das forças viscoelásticas (Figura 4e) ou irão coalescer (Figura 4d) se as forças viscoelásticas ou repulsivas são pouco importantes (FRANCO *et al.*, 1988)

No processo de coalescência acredita-se que a drenagem do filme interfacial (Figura 4b) seja a etapa limitante do processo, e que a pressão capilar, a difusão dos emulsificantes no filme interfacial (Efeito Gibbs-Marangoni) e a interação dos emulsificantes presentes nesta película influenciam a duração da mesma. Forças de Van der Waals aceleram o processo, enquanto as forças de repulsão induzidas pela formação da dupla camada elétrica retardam a coalescência (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

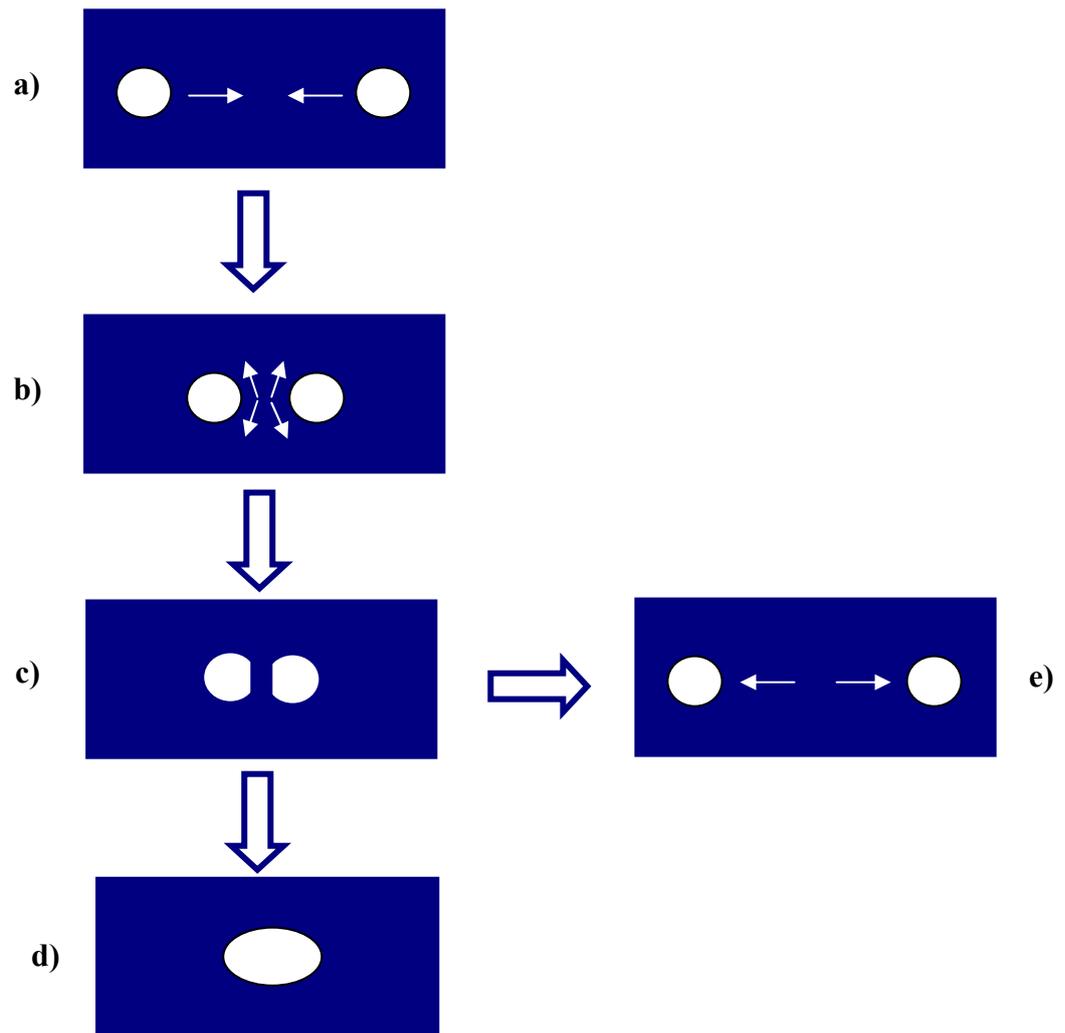


Figura 4: Desenho esquemático de duas gotas líquidas num processo de estabilização de emulsão – adaptado de FRANCO *et al.* (1988)

Considerando as três etapas citadas acima (aproximação das gotas, estreitamento/drenagem do filme e colisão com coalescência ou não das gotas), considera-se que alguns mecanismos estejam envolvidos no fenômeno de estabilização das emulsões. Os principais mecanismos são descritos a seguir.

2.1.3.1 Repulsão Eletrostática

A aproximação das gotas (fase dispersa) pode gerar uma repulsão eletrostática mantendo a emulsão estável quando emulsificantes iônicos estão presentes na interface água-

óleo. Este tipo de mecanismo é mais comumente presente nas emulsões do tipo O/A e não é governante na estabilização de emulsões A/O devido à baixa constante dielétrica do óleo (SJÖBLOM *et al.*, 2003; HAVRE e SJÖBLOM, 2003; COUTINHO, 2005).

Os agentes emulsificantes iônicos quando presentes na interface induzem o aparecimento de cargas elétricas na região. Como é de se esperar, na região próxima à interface acumulam-se preferencialmente as cargas opostas a da interface. Este conjunto de cargas distribuídas na interface é conhecido como dupla camada elétrica e é a responsável pela repulsão eletrostática. A Figura 5 mostra esquematicamente uma gota carregada eletricamente e a dupla camada (FRANCO *et al.*, 1988).

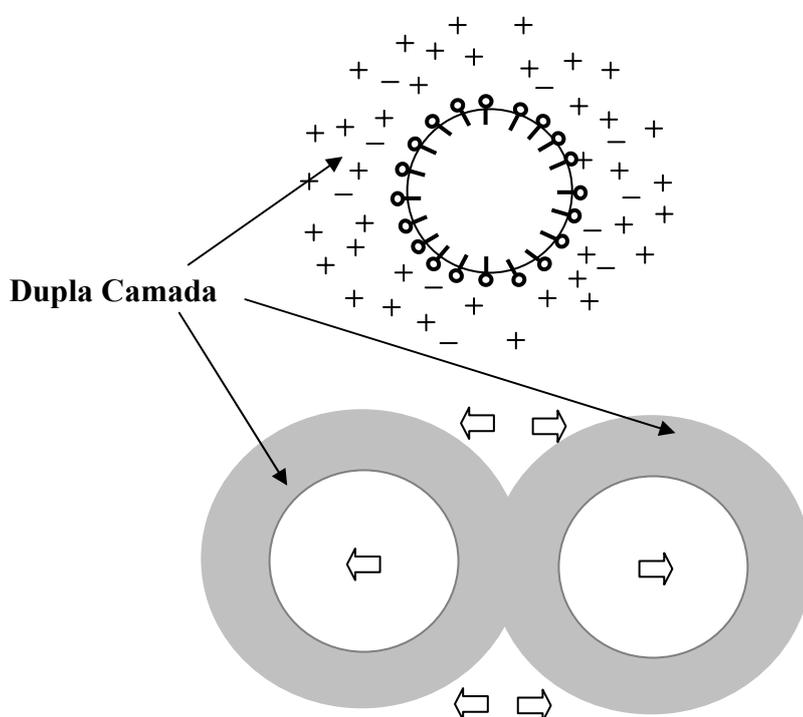


Figura 5: Representação da dupla camada elétrica e seus efeitos na repulsão eletrostática – adaptado de FRANCO *et al.* (1988)

2.1.3.2 Estabilização Estérica

Alguns emulsificantes, como os asfaltenos, agregados de resinas/asfaltenos e partículas sólidas (orgânicas e inorgânicas) são agentes de superfície ativa e adsorvem na interface das gotas de água. O padrão no qual eles adsorvem é bem definido devido à afinidade das diversas partes da molécula pelas fases água e óleo. Assim as extremidades hidrofílicas ficam

alinhas com a água, enquanto as lipofílicas ficam alinhadas com o óleo formando uma película orientada e estabilizada (FRANCO *et al.*, 1988).

A Figura 6 mostra esquematicamente a estabilização estérica, onde as macromoléculas podem ser imaginadas como pequenas molas que repelem gotas, interrompendo sua coalescência.

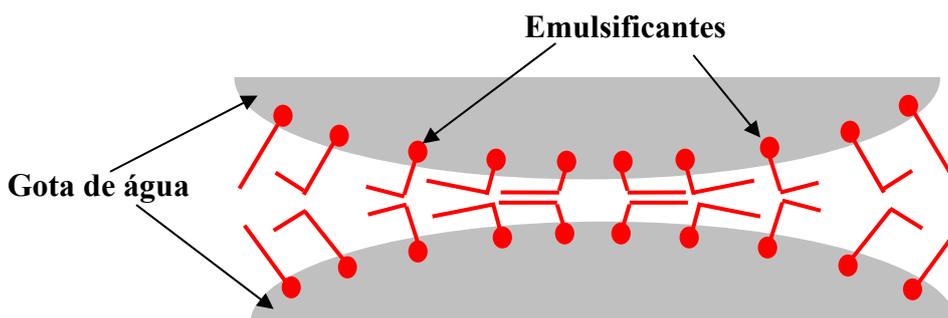


Figura 6: Repulsão por efeito estérico – adaptado de KOKAL (2002)

Quando as duas gotas se aproximam ocorre uma redução de espaço diminuindo assim o número de configurações que as cadeias podem assumir. A redução de volume diminui os graus de liberdade que as cadeias possuem, reduzindo então a entropia do sistema que provoca a repulsão entre gotas. Além disso, considera-se que a repulsão ocorre sobretudo quando é energeticamente mais favorável a interação das espécies adsorvidas com a fase contínua (forças de Van der Waals com a mistura de hidrocarbonetos saturados e aromáticos) do que com as espécies adsorvidas na outra gota (COUTINHO, 2005 e KOKAL, 2002)

2.1.3.3 Efeito de Gibbs-Marangoni

A coalescência envolve a redução do filme entre as gotas até uma espessura crítica através da drenagem da fase contínua e pela remoção de emulsificantes. As gotas sofrem assim uma deformação, afastando-se da sua forma original, ocasionando o aumento da área interfacial na região de contato. Este processo resulta no aparecimento de um gradiente de tensão interfacial ao longo das interfaces das gotas. A equação de Gibbs que mostra a relação

entre a elasticidade, área da interface e tensão interfacial é dada pela Equação 2 (FRANCO *et al.*, 1988).

$$E = 2 A_i d\gamma/dA_i \quad (2)$$

Onde: γ = tensão interfacial, A_i = área interfacial e E = elasticidade.

O mecanismo de estabilidade das emulsões deriva de dois fenômenos descritos no século XIX, um por J. Williards Gibbs (1878) e o outro por C. G. M. Marangoni (1872) (NIEVES, 1987).

O efeito de Gibbs-Marangoni descreve a difusão dos compostos na película do filme interfacial no sentido oposto à drenagem do filme para reduzir os valores de γ a seus níveis originais. A diferença entre as teorias dos dois pesquisadores está na consideração ou não do estado de equilíbrio para a avaliação da tensão interfacial durante a drenagem do filme. Marangoni considera um aumento instantâneo na tensão interfacial, antes da migração dos emulsificantes, enquanto Gibbs determina a média deste valor no equilíbrio. Ambos os efeitos consideram que o crescimento da área do filme provoca o aumento da tensão interfacial e o endurecimento do filme devido à variação infinitesimal de sua espessura. (NIEVES, 1987).

Na realidade o efeito de Gibbs-Marangoni acontece conjuntamente com os outros mecanismos e normalmente pode ser interpretado como um mecanismo adicional de estabilização.

2.1.4 Principais Fatores que Afetam a Estabilização das Emulsões de Petróleo

2.1.4.1 Partículas Sólidas

Os sólidos na forma de finos podem contribuir para a estabilização de emulsões tipo A/O. Estes sólidos apresentam um tamanho bem inferior aos das gotas da emulsão, ficam concentrados na interface água-óleo e são molhados por ambas as fases. O grau de estabilidade atingido por estas emulsões depende de vários fatores, tais como o tamanho e a

molhabilidade das partículas assim como a interação entre elas. Os sólidos encontrados em petróleos são basicamente oriundos de produtos de corrosão (ex. sulfeto de ferro, óxidos), incrustações minerais, areia da formação, argila, parafinas e asfaltenos precipitados, lamas de perfuração e fluidos para estimulação (TAMBE *et al.*, 1995 e LEVINE *et al.*, 1989).

Segundo KOKAL (2002), se a partícula sólida for totalmente molhada pela água (hidrofílicas) ou totalmente molhada pelo óleo (lipofílicas) a emulsificação não será efetiva, de modo que a partícula obrigatoriamente deverá estar presente na interface e ter molhabilidade por ambos os líquidos para que atue como agente emulsificante. Quando a partícula sólida tem molhabilidade preferencial pelo óleo (maior parte do sólido na fase óleo), como as resinas e os asfaltenos, então a emulsão formada será água em óleo.

O estudo experimental de TAMBE e SHARMA (1993) mostrou que a efetividade na atuação das partículas sólidas na estabilização de emulsões depende fortemente da formação de uma camada densa de sólidos na interface água-óleo e de um certo grau de interação entre partículas. Foi também observado a inversão das fases quando da troca de partículas sólidas com diferentes características de molhabilidade (água ou óleo). Apesar das conclusões serem bastante importantes no estudo de estabilidade de emulsões, ressalta-se porém que os experimentos não foram realizados com emulsões reais envolvendo petróleo cru. A emulsão sintetizada era constituída de uma solução salina como fase aquosa e n-decano como fase oleosa, além de ácidos e sólidos (sílica, carbonato de cálcio, sulfato de bário, bentonita, alumina e grafite) utilizados como estabilizadores da emulsão.

YAN *et al.* (2001) estudaram a atuação de partículas finas com diferentes graus de hidrofobia na estabilização de emulsões água em óleo. As emulsões foram geradas em laboratório a partir de óleo mineral de baixa viscosidade. Assim como citado no trabalho de KOKAL (2002), foi constatado nos experimentos que a estabilidade e o tipo da emulsão dependem fortemente do grau de hidrofobia das partículas sólidas e que um determinado nível intermediário de hidrofobia conduz a um máximo de estabilidade. A partir destas constatações, os autores concluíram que tornando os sólidos mais hidrofílicos, é possível efetuar desestabilização de emulsões A/O estabilizadas por sólidos. Apesar das conclusões serem relevantes, ressalta-se que as investigações não contemplaram emulsões reais, envolvendo petróleo cru.

SZTUKOWKI e YARRANTON (2004) efetuaram um estudo experimental muito bem fundamentado, mostrando a influência de sólidos na estabilização de emulsões. O estudo foi realizado considerando os sólidos tipicamente encontrados em três emulsões de campo: emulsão coletada na cabeça de poço produtor de petróleo, emulsão de óleo residual pesado de refinaria e emulsão de óleo de betume. Para realização do estudo as emulsões foram sintetizadas em laboratório utilizando tolueno e heptano, além dos asfaltenos e sólidos extraídos das próprias três emulsões coletadas no campo. Os autores identificaram duas classes de sólidos nativos (tipo argila) capazes de contribuir na estabilização das emulsões: i) sólidos finos com diâmetro de partícula < 500 nm; ii) sólidos grosseiros com diâmetro de partícula = 1-10 μ m e concluíram que os sólidos finos competem com os asfaltenos para adsorver na interface. Estes sólidos adsorvidos na interface formam uma barreira parcial dificultando o contato entre as gotas de água e conseqüentemente prejudicando a ocorrência da coalescência. O estudo identificou a presença de um efeito sinérgico dos sólidos com os asfaltenos levando a um máximo de estabilidade quando a proporção entre eles era de 2:1. Por outro lado, os autores comentam que os sólidos grosseiros em baixas concentrações desestabilizam as emulsões, tendo em vista que estes sólidos expulsam os asfaltenos da interface impedindo a estabilização de gotas pequenas, além de permitir que sejam criadas pontes entre as gotas de água aumentando o diâmetro médio das mesmas. Entretanto sólidos grosseiros em altas concentrações são poderosos estabilizadores de emulsão, tendo em vista que impedem o contato entre as gotas e formam multicamadas na interface. A Figura 7 resume a influência dos sólidos finos e grosseiros na estabilização de emulsões.

Recentemente, POINDEXTER et al (2005) estudaram experimentalmente a influência de sólidos na estabilização de emulsões de vários petróleos (sistemas reais). Os testes foram realizados através de sedimentação em proveta, utilizando vários tipos de óleos e desemulsificantes. Cinco variáveis foram utilizadas para avaliar a estabilidade da emulsão: percentual de água livre, teor de sólidos no óleo decantado, teor de água no óleo decantado, teor de sólidos na interface e percentual de água na interface. Os dados foram trabalhados estatisticamente, onde tentaram correlacionar os percentuais e teores das cinco variáveis com a composição das emulsões, incluindo os teores de asfaltenos e sólidos. Os autores comentam a existência de poucos estudos com relação à influência de sólidos na estabilização de emulsões de campo, assim como a dificuldade de se reproduzir em laboratório as condições de campo, onde, por exemplo, o asfaleno encontra-se sempre acompanhado de resinas. É destacado o importante papel dos sólidos como co-responsáveis pela estabilização. Entretanto,

o trabalho não informa outros fatores que seriam de grande importância para a estabilização das emulsões A/O, tais como a viscosidade e a distribuição do tamanho de gotas, de modo que a afirmação dos sólidos serem a peça chave, preponderante na estabilização de emulsões, torna-se difícil de ser confirmada na sua totalidade.

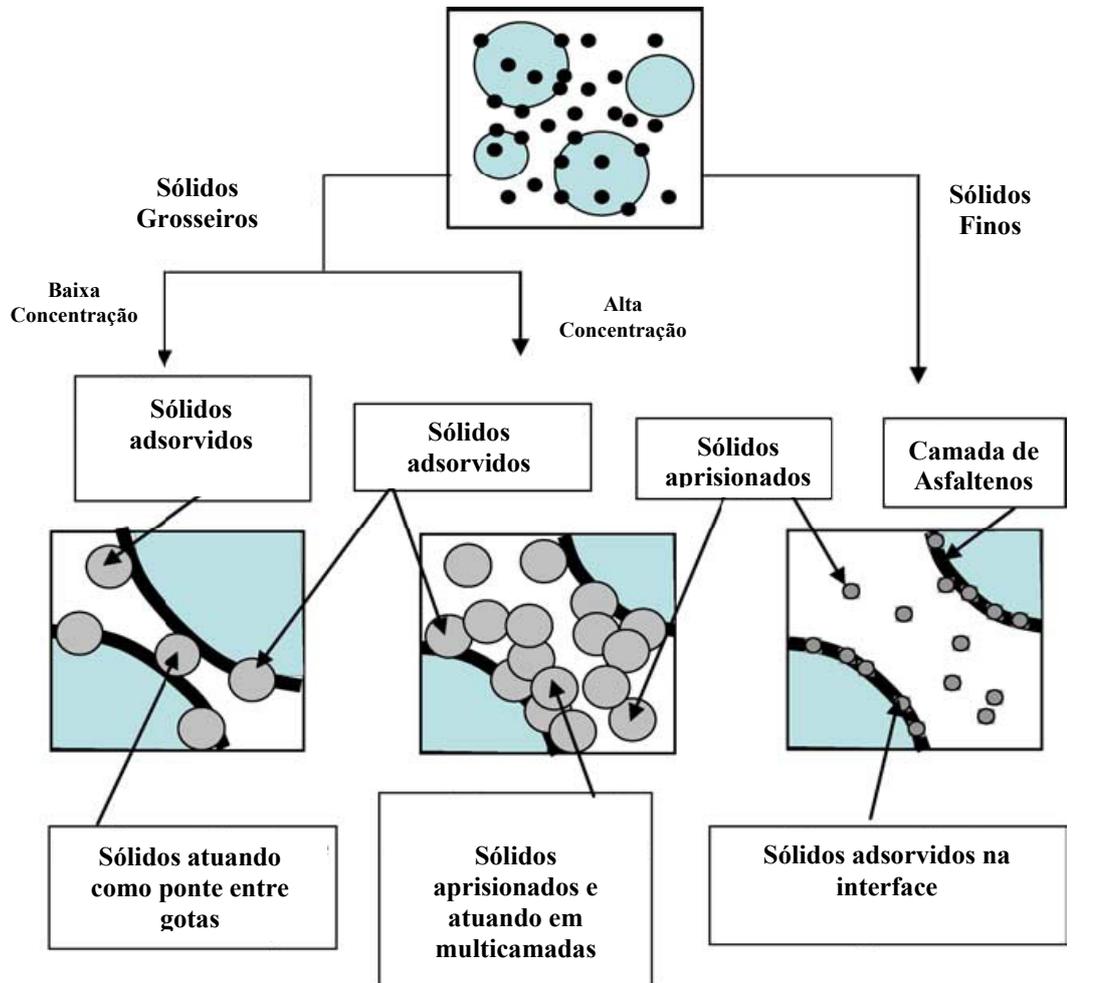


Figura 7: Influência dos sólidos finos e grosseiros na estabilização de emulsões - adaptado de SZTUKOWKI e YARRANTON (2004)

2.1.4.2 Componentes Polares de Alta Massa Molar

Outros importantes emulsificantes que se encontram naturalmente nas emulsões de petróleo de campos produtores, são aqueles que apresentam características polares com alta

massa molar e alto ponto de ebulição. Estes compostos são os principais constituintes do filme interfacial ao redor das gotas de água que promovem a estabilidade das emulsões do tipo A/O, destacando-se os asfaltenos, as resinas, os ácidos orgânicos (naftênicos, carboxílicos) e bases (KOKAL, 2002).

Os asfaltenos são compostos constituídos de moléculas polares, assim como as resinas, mas que apresentam maiores massas molares, tipicamente na faixa de 500 a 1500 g/gmol (SJÖBLOM *et al.*, 2003). A definição de asfaltenos é feita pela classe de solubilidade, assim os asfaltenos são a fração do petróleo que é precipitada em alcanos leves, tais como n-pentano, n-hexano e n-heptano. Estes precipitados são solúveis em solventes aromáticos, tais como tolueno e benzeno (MCLEAN e KILPATRICK, 1997; SJÖBLOM *et al.*, 2003). As moléculas de asfaltenos podem conter a maior parte dos heteroátomos contidos no petróleo, tais como oxigênio, enxofre e nitrogênio, assim como dos metais, tais como níquel, vanádio e ferro (SJÖBLOM *et al.*, 2003). A Figura abaixo mostra uma estrutura esquemática de uma molécula de asfaleno.

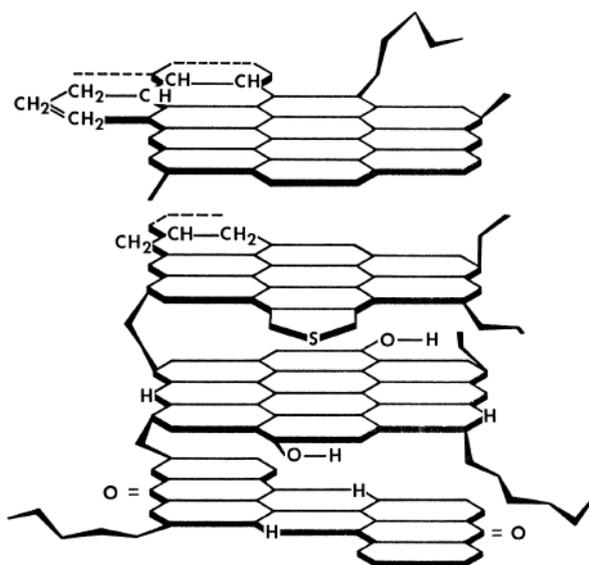


Figura 8: Estrutura esquemática de uma molécula de Asfaleno – adaptado de SPEIGHT (1999)

Recentes modelagens estruturais e moleculares confirmam a Estrutura-Arquipélago em oposição a então mais conhecida e largamente utilizada estrutura em ilha. A Figura 9 mostra esquematicamente a Estrutura-Arquipélago, proposta para os agregados de asfaltenos, que

apresenta característica reticulada e porosa. Os mecanismos de agregação de asfaltenos mais plausíveis envolvem as ligações π - π entre os aromáticos, ligações do tipo pontes de hidrogênio entre grupos funcionais e outras interações com transferência de carga. (SPIECKER *et al.*, 2003).

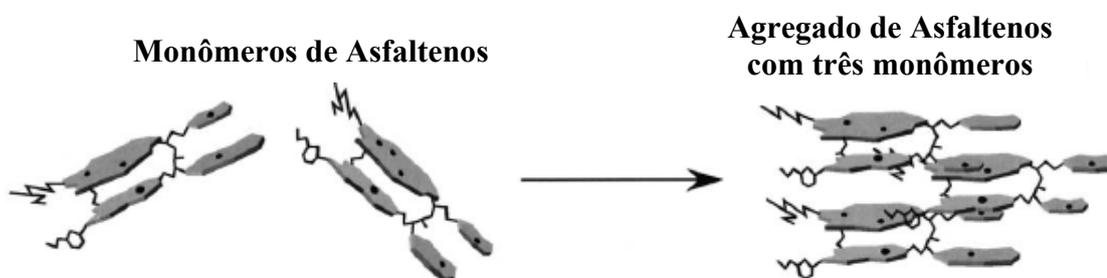


Figura 9: Estrutura Arquipélago para os agregados de Asfaltenos – Adaptado de SPIECKER *et al.*(2003)

Segundo KOKAL (2002), dois efeitos são responsáveis pela dificuldade na drenagem do filme e conseqüentemente inibir a coalescência, o primeiro é a repulsão estérica, conforme mostrado na Figura 6, onde o lado da cadeia lipofílica dos asfaltenos pode se estender consideravelmente na fase óleo mantendo a interface numa distância suficiente para inibir a coalescência, o segundo efeito é a interação lateral entre a fase óleo e os grupos hidrofóbicos dos asfaltenos acarretando num aumento significativo na viscosidade interfacial e na viscosidade aparente do filme na fase óleo entre as gotas de água.

As resinas são compostos complexos de alto peso molecular solúveis em alcanos leves, tais como o n-pentano e n-heptano, e insolúveis no propano liquefeito. Os ácidos naftênicos fazem parte deste grupo de compostos (SJÖBLOM *et al.*, 2003). As resinas têm a forte tendência a se associar aos asfaltenos e juntos formar micelas (SPIECKER *et al.*, 2003). A Figura 10 mostra esquematicamente esta associação em estrutura arquipélago. As micelas de asfaltenos-resinas cumprem um importante papel na estabilidade das emulsões e a razão asfaltenos-resinas no petróleo é responsável pelo tipo de filme formado (sólido ou móvel) que está diretamente relacionado à estabilização das emulsões (KOKAL, 2002).

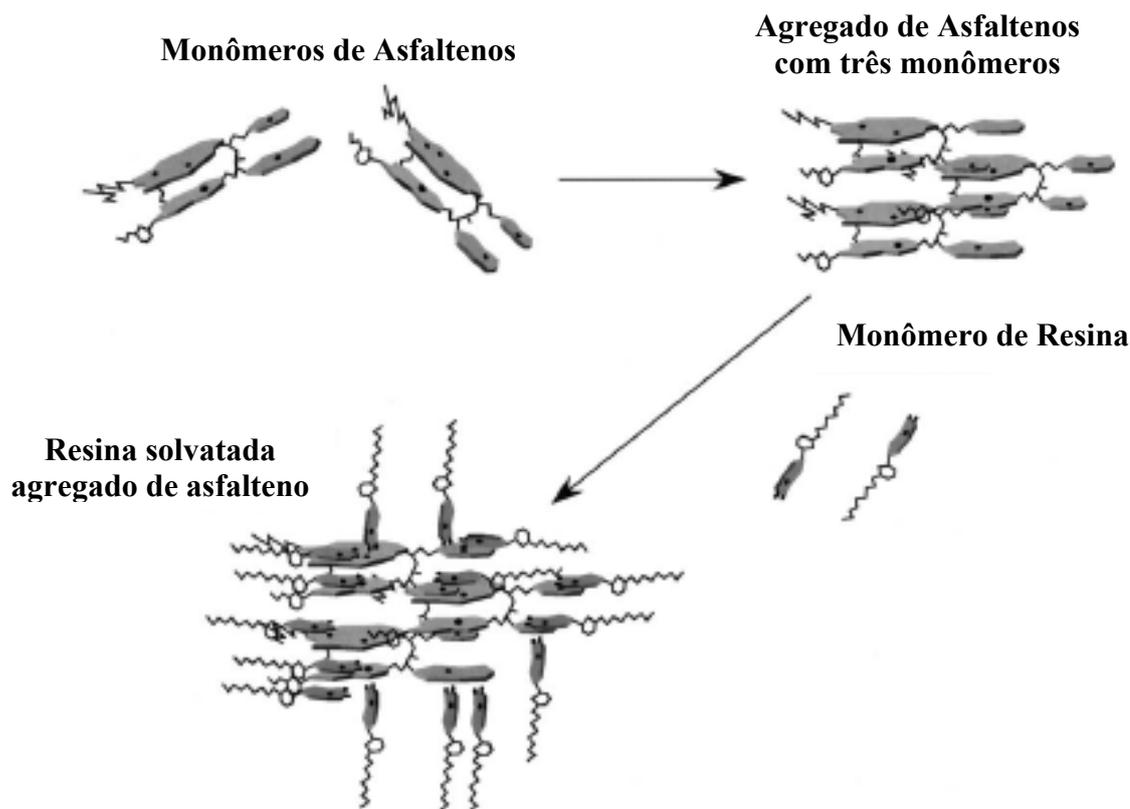


Figura 10: Estrutura Arquipélago para os agregados de Asfaltenos na presença de Resinas – adaptado de SPIECKER *et al.* (2003)

Estruturalmente, a resina é constituída de uma extremidade hidrofílica, contendo grupos funcionais polares que normalmente incluem heteroátomos, tais como nitrogênio, oxigênio e enxofre, e outra extremidade lipofílica, contendo cadeias alifáticas (SJÖBLOM *et al.*, 2003).

Vários estudos na literatura visam identificar o efeito dos asfaltenos e resinas na estabilização de emulsões do tipo A/O. Alguns trabalhos relevantes são apresentados a seguir:

ASKE *et al.* (2002) realizaram a caracterização de 10 propriedades físico-químicas em 21 petróleos, oriundos da França, Mar do Norte e África, através de análises de espectroscopia por infravermelho próximo. A estabilidade das emulsões do tipo A/O formadas a partir destes petróleos foi quantificada através de medidas de campo elétrico crítico. Através de um estudo estatístico os autores concluíram que a quantidade de asfalto e a elasticidade do filme interfacial são os fatores mais importantes na estabilização das emulsões. Por outro lado, o estudo demonstrou que altos teores de saturados e a alta razão resinas/(resinas+asfaltenos) parecem ser as principais variáveis redutoras da estabilidade de emulsões. Esta conclusão é

compartilhada pelo estudo efetuado por SPIECKER *et al.* (2003), onde os autores afirmam que apesar das resinas serem substâncias emulsificantes, podem em algumas situações atuarem como desestabilizadoras da emulsão. Este comportamento é atribuído ao fato que a presença das resinas contribui à solubilização ou solvatação dos asfaltenos e seus agregados, como consequência da interação com as porções polar e aromática de suas moléculas.

DICHARRY *et al.* (2005) efetuaram estudo experimental para identificar parâmetros interfaciais que exercem importância na caracterização da estabilização de emulsões água-óleo. Foram inferidas algumas propriedades para o filme interfacial das emulsões água-óleo, através da reologia interfacial. O estudo mostrou que tanto as emulsões desasfaltadas quanto as de óleo cru, ambas com 30% de teor de água, apresentaram a mesma estabilidade, resultando em 9,1% de água removida por centrifugação nas condições de teste. Este resultado vai no sentido oposto ao descrito na literatura que é enfática ao afirmar que a remoção dos asfaltenos reduz consideravelmente a estabilidade das emulsões. Os autores sugerem que a formação de uma camada do tipo gel, provavelmente constituída de resinas de alta massa molar, poderia ser a responsável pela estabilização das emulsões em substituição aos asfaltenos.

MCLEAN e KILPATRICK (1997) estudaram o efeito da solvência dos asfaltenos na estabilização de emulsões do tipo A/O, utilizando 4 tipos de petróleos com diferentes propriedades (Árabe Berri - extra leve, Árabe pesado, Alaska e San Joaquim Valley). O estudo mostrou que os asfaltenos estabilizam as emulsões formadas apenas se estiverem próximos ou acima do ponto de floculação. Baseado neste estudo os autores sugeriram que a modificação do grau de solvência dos asfaltenos (do estado agregado para o estado molecular) reduziria a influência dos asfaltenos na estabilização. Neste sentido, os agregados parcialmente solvatados pelas resinas podem se adsorver nas interfaces água-óleo. A Figura 11 ilustra o esquema de estabilização segundo o mecanismo proposto por MCLEAN e KILPATRICK (1997).

AUFLEM *et al.* (2001) apresentam um estudo sobre migração de espécies nas interfaces óleo-água das emulsões do tipo A/O. Os autores citam que as espécies que migram para a interface são os componentes polares que apresentam menor massa molar, no caso as resinas, gerando uma competição com os asfaltenos na interface da gota. Fatores como tipo de molécula, balanço hidrofílico/lipofílico, e as propriedades dos sólidos presentes na interface

são decisivos para determinação da posição final das resinas. Onde se pode imaginar que uma partícula muito hidrofóbica e uma interface muito polar poderão atrair diferentes tipos de resinas para a adsorção. Por outro lado, as resinas com alta atividade interfacial podem não somente mostrar preferência pela interface água-óleo, mas também por moléculas de asfaltenos, gerando uma mudança nas condições de solvência do asfalteno o que pode provocar a precipitação deste composto. Como consequência, pode-se ter as gotas de água envolvidas por asfaltenos precipitados que se acumulam na superfície mudando as propriedades interfaciais e aumentando a estabilidade do sistema.

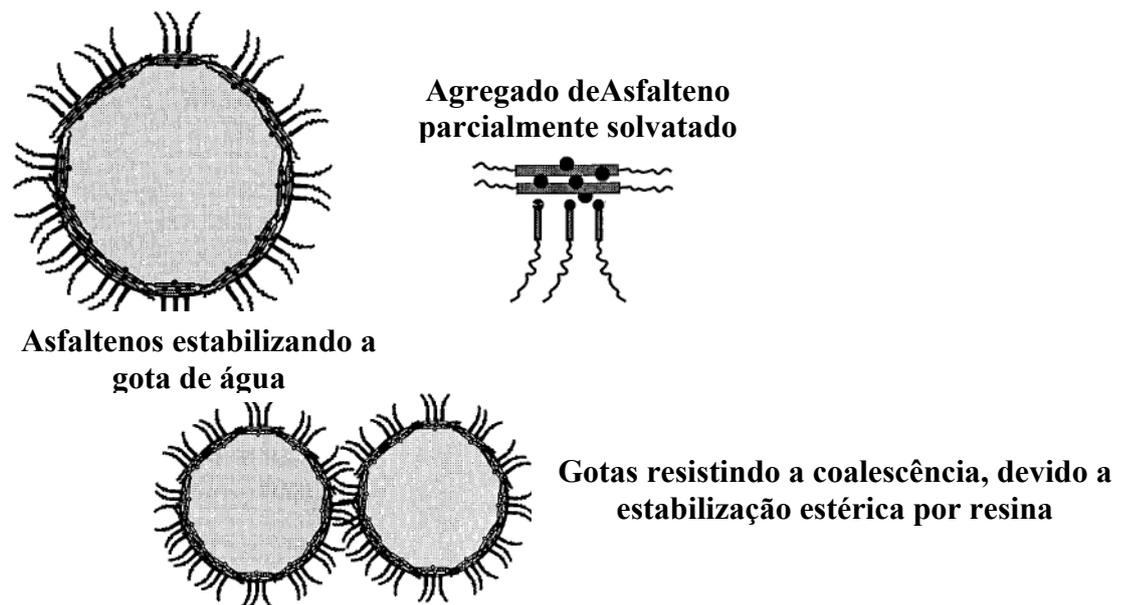


Figura 11: Mecanismo de estabilização da emulsão – adaptado de MCLEAN e KILPATRICK (1997)

2.1.4.3 Temperatura

A temperatura é uma importante variável na estabilização de emulsões, podendo afetar as propriedades físicas do óleo, da água, e do filme interfacial, podendo alterar também a solubilidade dos emulsificantes presentes nas fases óleo e água.

Segundo ARNOLD e SMITH (1992), o aumento da temperatura leva à redução da viscosidade do óleo, ao aumento do movimento das gotas da fase dispersa, ao aumento da

diferença de densidade entre o óleo e a água, além de possibilitar a dissolução dos emulsificantes.

Especificamente a redução da viscosidade do óleo facilita à aproximação das gotas de água, assim como, a sedimentação das gotas de água (KOKAL, 2002). O aumento da temperatura é também responsável pela redução da viscosidade do filme interfacial o que facilita a coalescência entre as gotas de água (ARNOLD e SMITH, 1992).

Por outro lado, a energia térmica aumenta com a temperatura favorecendo a movimentação das gotas de água. Desta forma, ocorre um aumento na frequência de colisão das gotas e conseqüentemente na probabilidade de ocorrer a coalescência (KOKAL, 2002).

Petróleos parafínicos e que estão com temperaturas abaixo da sua temperatura inicial de aparecimentos de cristais de parafina (TIAC), apresentam boas condições para estabilizar emulsões. Normalmente este é um problema encontrado em petróleos produzidos em alto mar, onde os poços encontram-se em água profundas com temperaturas muito baixas. No entanto, a solução para desestabilização da emulsão não é de difícil implementação bastando aumentar a temperatura do petróleo na unidade de tratamento via sistema de aquecimento. O aumento da temperatura acima da TIAC permite dissolver as parafinas eliminando o problema de estabilização de emulsão por parafinas no estado sólido. Além disso, o aumento da temperatura acentua a diferença de densidade entre as fases contínua e dispersa de modo a aumentar a velocidade de sedimentação das gotas de água (KOKAL, 2002).

KOKAL (2002) cita ainda em seu trabalho o artigo de JONES *et al.* (1978), no qual o efeito da temperatura nas propriedades do filme interfacial foi estudado em detalhes. Conclui-se que o aumento da temperatura leva a uma gradual desestabilização do filme interfacial, através das mudanças na velocidade de adsorção dos emulsificantes e nas características do próprio filme.

2.1.4.4 Tamanho de Gotas

É consenso na literatura científica que a distribuição do tamanho de gotas (DTG) influencia a estabilização das emulsões A/O.

Emulsões de petróleo geralmente apresentam diâmetros de gotas superiores a 0,1 μm e podem ser bem maiores que 50 μm (KOKAL, 2002). As emulsões de petróleo apresentam normalmente em campos produtores emulsões do tipo A/O e são polidispersas.

O tamanho das gotas de água, assim como, a forma da DTG dependem de vários fatores, entre eles a tensão interfacial, o grau de cisalhamento (mistura, acidentes, etc.), a natureza do emulsificante, a presença de sólidos, além das propriedades do óleo e da fase aquosa. Geralmente, considera-se que quanto menor é o tamanho das gotas da fase dispersa mais estável é a emulsão (KOKAL, 2002).

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 a distribuição é estreita com tamanho de gotas mais uniforme. O aumento da estabilidade pode ser atribuído por um lado às elevadas viscosidades encontradas em emulsões com tamanhos de gotas pequenas (BECKER, 1997).

A Figura 12 mostra duas emulsões, sendo uma mais grosseira (gotas de tamanhos maiores) e a outra mais finas (gotas bem pequenas finamente distribuídas).

Devido à importância da DTG na estabilização de emulsões, vários autores têm realizado estudos para identificação de métodos analíticos para a medição do diâmetro da fase dispersa. Dentre estes métodos destacam-se as 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, acústicas), enquanto outros usam funções de distribuição para ajuste do sinal medido (difração de luz e RMN) (COUTINHO, 2005).

SJÖBLOM *et al.* (2003) apresentaram uma avaliação bastante ampla de algumas técnicas disponíveis para medição da DTG para emulsões do tipo A/O tecendo comentários a respeito das vantagens e desvantagens destes métodos. Neste trabalho não foi detalhado a técnica de difração de luz para medição da DTG, técnica que atualmente é bastante empregada na indústria do petróleo.

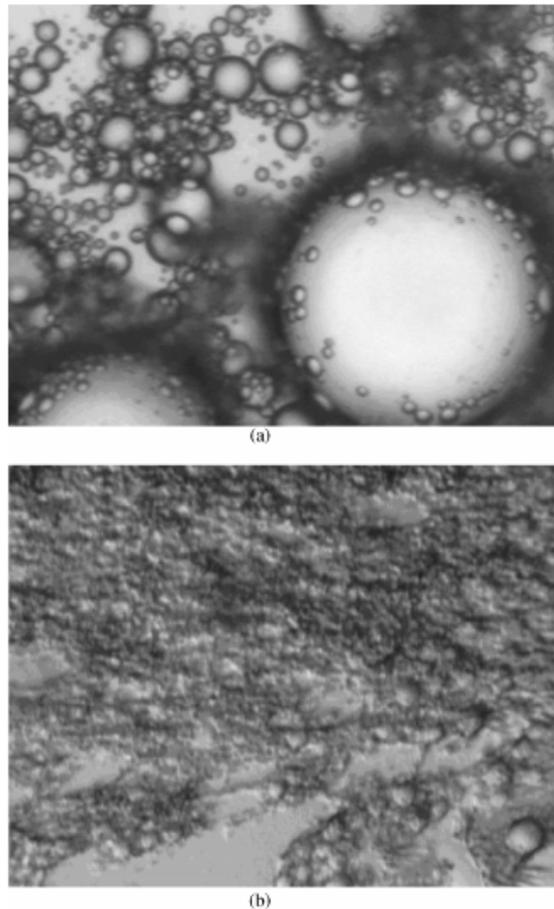


Figura 12: Emulsão Grosseira (a) e Fina (b) (SJÖBLOM *et al.*, 2003)

2.1.4.5 Acidez (pH)

A alteração do pH da fase aquosa provocada, por exemplo, pela adição de bases e ácidos inorgânicos influencia fortemente a ionização de certos emulsificantes, modificando as propriedades físicas do filme interfacial, alterando assim a rigidez do mesmo (KOKAL, 2002).

O pH influencia também o tipo de emulsão formada (A/O ou O/A). Geralmente valores baixos de pH favorecem a formação de emulsões do tipo A/O. Por outro lado, sob pH alcalino são formadas espécies iônicas que favorecem a inversão destas emulsões (SALAGER, 1999).

KOKAL (2002) realizou estudos experimentais os quais mostraram a interferência do pH com a salmoura na estabilização de emulsões A/O. O pH ótimo para a separação da água

passou de 10, quando utilizado água destilada, para valores entre 6 e 7, quando utilizado a salmoura. O autor afirma que este resultado é devido à associação e interação dos íons presentes na salmoura com os asfaltenos. O autor sugere que existe para muitas emulsões de petróleo e salmoura uma faixa ótima de pH onde o filme interfacial exibe um mínimo na estabilização da emulsão, condição que corresponde a um máximo na separação das fases.

SJÖBLOM *et al.* (2003), fizeram uma revisão dos aspectos físico-químicos dos ácidos naftênicos. Neste estudo foi avaliada a estabilidade de emulsões A/O em função do pH da fase aquosa. Os resultados experimentais mostraram que o aumento do pH leva a redução significativa nos valores de tensão interfacial, e conseqüentemente aumento na estabilidade da emulsão. Foi observado também que a redução na tensão interfacial foi máxima no valor de pH em que os ácidos naftênicos passaram de solúveis em óleo para solúveis em água, devido à dissociação iônica. Outras propriedades foram medidas como os coeficientes de partição, a atividade interfacial dos ácidos naftênicos, a concentração micelar crítica (CMC) e o diagrama ternário de equilíbrio de fases destas espécies.

2.1.4.6 Envelhecimento das Emulsões

A literatura também vem dando destaque a alguns estudos a respeito da estabilização de emulsão água-óleo devido ao tempo de envelhecimento. MIDTTUN *et al.* (2000) apresentaram em seu estudo o efeito do aumento da estabilidade devido ao envelhecimento de emulsões, fica claro que este aumento é atribuído ao tempo necessário para que ocorram as migrações dos asfaltenos e resinas para a interface da gota, sendo o tempo para atingir o equilíbrio dependente do tipo de resina presente, e das quantidades de asfaltenos e resinas.

2.2 Separação das Emulsões Água em Óleo

Uma vez formadas, as emulsões são normalmente estáveis e a separação das fases líquidas envolvidas (quebra da emulsão) é uma etapa fundamental para o processo de produção de petróleo.

Vários processos têm sido estudados para separação de emulsões A/O, tais como: aumento do tempo de sedimentação, aquecimento, utilização de agentes desemulsificantes, tratamento eletrostático, centrifugação e filtração (EOW *et al.*, 2001).

A Figura 13 mostra os vários processos disponíveis e mais utilizados na indústria do petróleo para separação destas emulsões.

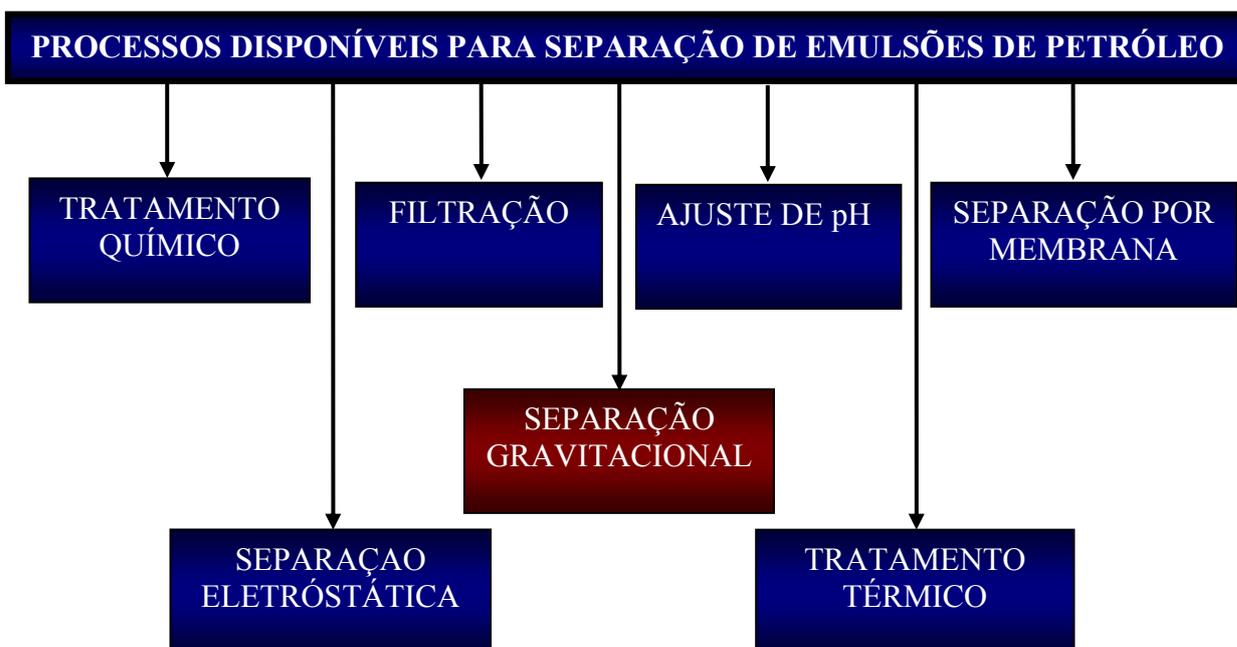


Figura 13: Processos disponíveis para separação de emulsões – adaptado de EOW *et al.* (2001)

EOW e GHADIRI (2002) apresentaram uma excelente revisão, sobre as principais características dos fenômenos envolvidos na separação de emulsões A/O. O trabalho é focado na separação eletrostática, mas também descreve de forma geral os mecanismos envolvidos sem a presença do campo elétrico. O trabalho cita ainda vários estudos que foram realizados para aprofundar os conhecimentos dos fenômenos para diversos sistemas.

É importante ressaltar que normalmente os processos mostrados na Figura 13 não se aplicam de modo isolado, ocorrendo geralmente em associações. Como exemplo, pode-se citar a separação gravitacional, que na maioria dos casos é utilizada conjuntamente com o tratamento químico (utilização de desemulsificantes) e em alguns casos com o tratamento térmico (THOMAS *et al.*, 2001). A melhor combinação de métodos de separação depende

fortemente da estabilidade da emulsão envolvida, que por sua vez, depende de uma série de fatores, conforme já comentado na seção 2.1.4. Os fenômenos envolvidos na separação de fases que serão descritos matematicamente nesta dissertação são apresentados na seção a seguir.

2.2.1 Fenômenos Envolvidos na Separação das Fases

Durante um processo de separação, a emulsão se divide em quatro zonas possíveis: óleo separado, sedimentação, empacotamento denso e água livre (NIEVES, 1987). A Figura 14 mostra esquematicamente estas zonas de separação.

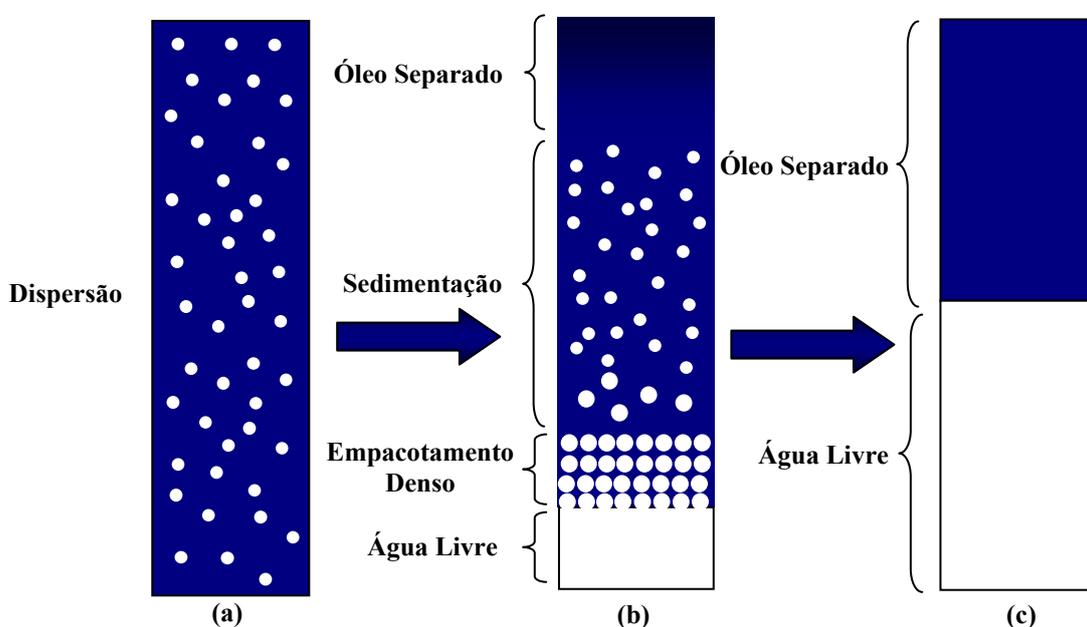


Figura 14: Esquemático das zonas de separação: a) emulsão água-óleo, b) separação parcial da emulsão e c) separação total da emulsão - adaptado de NIEVES (1987)

Na zona de sedimentação, a fase dispersa representa de 25 a 75% do total das fases, enquanto que na zona de empacotamento este percentual varia de 75 a 100%. Quando a velocidade de coalescência das gotas na zona de sedimentação é superior à velocidade de sedimentação, a altura do leito empacotado é menor resultando em uma melhor separação água-óleo. Por outro lado, se a velocidade de coalescência é baixa quando comparada com a velocidade de sedimentação, a altura do leito empacotado será maior e a separação água-óleo será prejudicada (NIEVES,1987). Ainda segundo NIEVES (1987), durante o processo de quebra da emulsão os principais fenômenos que regulam a separação são: floculação,

sedimentação e coalescência. Os dois primeiros fenômenos são caracterizados pelo empacotamento das gotas, sem perda da sua identidade. No entanto, para haver coalescência, o filme interfacial deve ser rompido. Estes fenômenos podem ocorrer simultaneamente ou em seqüência. A Figura 15 mostra esquematicamente as possíveis formas de ocorrência destes 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. A coalescência da fase dispersa também ocorre com duas etapas, na primeira etapa as gotas formam agregados em que não perdem sua identidade inicial (floculação), na segunda etapa cada agregado ou floco se combinam para formar uma única gota, este é um processo irreversível e leva a uma diminuição no número total de gotas (NIEVES, 1987).

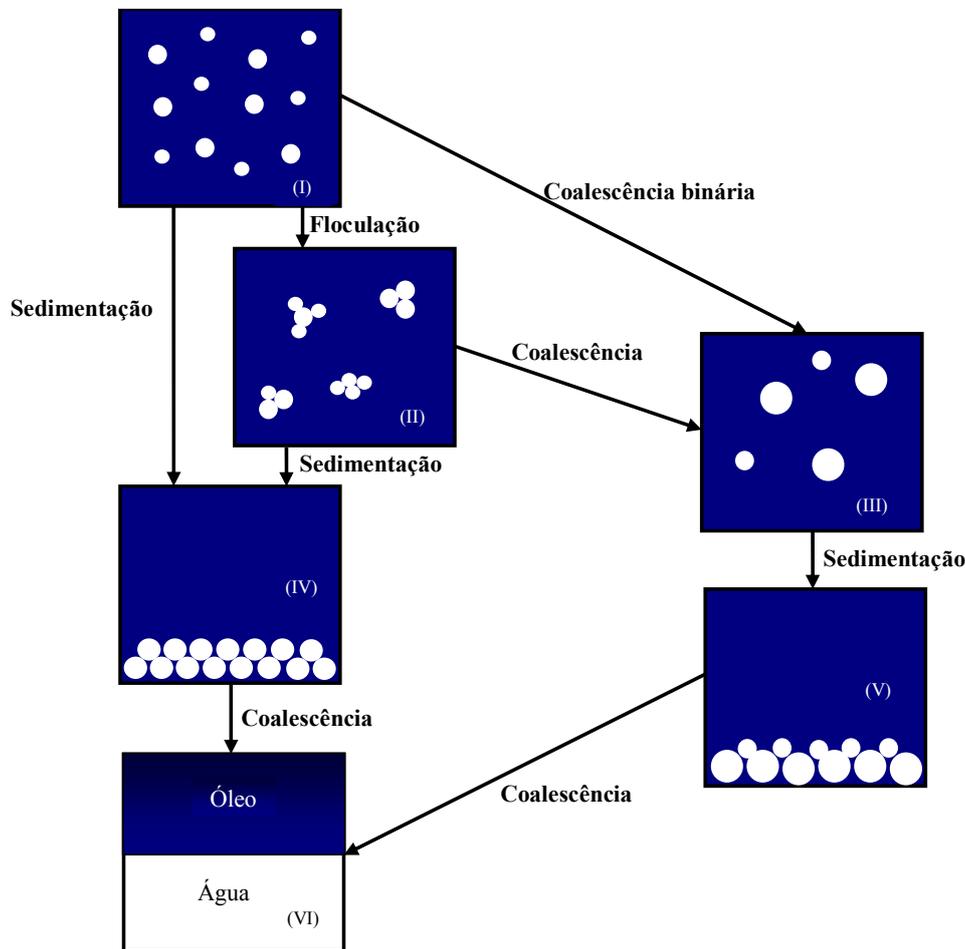


Figura 15: Esquema dos fenômenos envolvidos na separação de emulsões A/O - adaptado de NIEVES (1987).

2.2.1.1 Floculação

A floculação ocorre quando as gotas tendem a formar um agregado sem perder sua identidade inicial. As gotas se aproximam e ficam em equilíbrio nesta condição, formando uma cadeia ou corrente também conhecido como colar de pérolas (FRANCO *et al.*, 1988 e COUTINHO, 2005).

No caso da aproximação de duas gotas, podemos ter duas situações: na primeira as camadas adsorvidas na superfície das gotas causam uma interferência entre elas e na segunda situação estas camadas não causam interferência uma na outra, ou seja, as camadas não se sobrepõem. A Figura 16 ilustra os dois tipos de aproximação (MCLEAN e KILPATRICK, 1997).

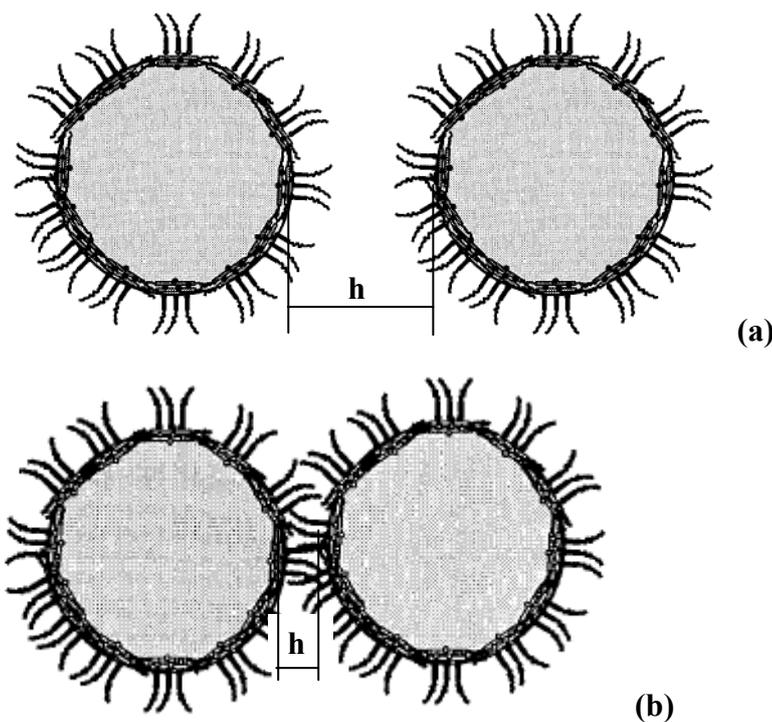


Figura 16: Aproximação das gotas: (a) aproximação sem sobreposição das camadas e (b) aproximação com sobreposição das camadas - adaptado de NIEVES (1987) e MCLEAN e KILPATRICK (1997)

Segundo NIEVES (1987), durante a floculação e no caso das camadas interfaciais das gotas terem adsorvido componentes não iônicos ou macromoléculas possuindo atividade de

superfície, as principais forças de interação atuantes durante a aproximação das gotas são as estéricas e as de Van der Waals. Se as gotas se aproximam bastante lentamente as condições de equilíbrio podem ser atingidas com a adsorção de emulsificantes na interface. Neste caso, a viscosidade interfacial tem um papel importante na estabilização, assim como a natureza do filme interfacial e do tipo de emulsificante utilizado.

Quando as moléculas de emulsificantes são fortemente adsorvidas e é formada uma grossa camada na interface da gota, a estabilização estérica impede a aproximação e, por conseguinte a floculação (EOW *et al.*, 2001; EOW e GHADIRI, 2002; NIEVES, 1987; FRANCO *et al.*, 1988; KOKAL, 2002; SJÖBLOM *et al.*, 2003). Em particular, as emulsões de petróleo estudadas nesta dissertação são bem representadas por este caso devido aos emulsificantes naturais presentes no óleo cru.

2.2.1.2 Sedimentação

A sedimentação pode ocorrer antes da floculação (passagem da fase I diretamente para a fase IV - Figura 15) ou após a coalescência (passagem da fase II para a fase V, através da fase III – Figura 15) ou mesmo após uma coalescência binária (passagem da fase I para a fase V, através da fase III – Figura 15) (NIEVES,1987).

A força que governa a sedimentação é regida pela lei de Stokes, onde a velocidade terminal (w) de sedimentação é dada pela Equação 3 a seguir:

$$w = \frac{d^2(\rho_d - \rho_c)g}{18\mu_c} \quad (3)$$

Onde d é o diâmetro da gota, $\rho_d - \rho_c$ são respectivamente as massas específicas das fases dispersa e contínua, g a aceleração da gravidade e μ_c é a viscosidade dinâmica da fase contínua. A Figura 17 mostra o equilíbrio das forças na determinação da velocidade terminal.

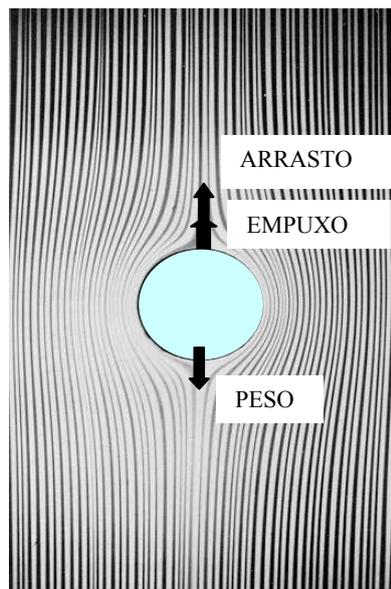


Figura 17: Balanço de forças e visualização das linhas de corrente em uma esfera em queda livre

Quando um corpo cai em queda livre, a força de arrasto sobre o corpo vai aumentando à medida que sua velocidade cresce. Isso significa que se a altura da queda for suficientemente grande, a força de arrasto poderá igualar a força peso e, a partir deste ponto a velocidade do corpo torna-se constante ou terminal (MASSAMBANI, 2006).

ARNOLD e SMITH (1992) tecem alguns comentários a respeito da utilização da equação de Stokes:

- Quanto maior o tamanho da gota maior será a velocidade terminal, ou seja, quanto maior a gota de água na emulsão maior será a velocidade de sedimentação e menor será o tempo para a gota atingir o fundo do separador.
- Quanto maior a diferença de densidade entre a água e o óleo maior será a velocidade terminal, de modo que petróleos mais leves (densidade baixa) são mais facilmente separáveis. Para uma carga de petróleo com 10^o API emulsionado em água doce, a velocidade terminal poderá ser praticamente zero tendo em vista a pequena diferença de densidade.

- A temperatura tem papel importante na sedimentação tendo em vista que afeta consideravelmente a viscosidade do óleo. Assim, altas temperaturas tendem a acentuar a velocidade terminal.

Segundo NIEVES (1987), em alguns sistemas a Equação 3 deverá sofrer modificações para ser ajustada a determinadas condições, como exemplo o caso de dispersões concentradas, onde a interação entre partículas deverá ser considerada tendo em vista que as gotas tendem a se mover conjuntamente no sentido descendente e “em massa”, gerando um componente de arraste e prejudicando a sedimentação.

Em particular, REED e ANDERSON (1980) desenvolveram uma expressão que trata a velocidade de sedimentação das gotas ($\langle v \rangle$) para suspensões concentradas, desconsiderando a interferência do efeito Gibbs-Marangoni na hidrodinâmica dos emulsificantes adsorvidos na interface. A expressão está representada pela Equação 4.

$$\frac{\langle v \rangle}{w} = \frac{1 - 1,83\alpha_d}{1 + 4,7\alpha_d} \quad (4)$$

Onde α_d é a fração em volume da fase dispersa.

Outras expressões para a velocidade terminal de sedimentação têm sido propostas na literatura. Neste sentido, LEVICH (1962) desenvolveu diferentes expressões para a velocidade de sedimentação em meio viscoso, considerando que a gota não perde sua forma esférica na presença de emulsificantes. A Equação 5 apresenta uma das correlações do autor.

$$\frac{\langle v \rangle}{w} = 3 \frac{\mu_c + \mu_d + \gamma_3}{2\mu_c + 3\mu_d + 3\gamma_3} \quad (5)$$

Onde μ_c e μ_d são as viscosidade nas fases contínua e dispersa, respectivamente e γ_3 é o coeficiente que representa o retardo na sedimentação devido à ação dos emulsificantes presentes na interface. O coeficiente γ_3 é calculado pela Equação 6.

$$\gamma_3 = \frac{d\Gamma_\infty RT}{3D_s} \quad (6)$$

Onde Γ_{∞} representa a concentração no equilíbrio dos emulsificantes adsorvidos e D_s equivale ao coeficiente de difusão das moléculas de emulsificantes. Pode-se observar que o retardo na sedimentação é proporcional à quantidade de emulsificantes adsorvidos.

A partir das diferentes equações apresentadas, destaca-se que a velocidade de sedimentação é bastante afetada pelo tamanho da gota, pela diferença de densidade entre as fases e pela viscosidade da fase contínua. Com relação à densidade e viscosidade estes parâmetros são facilmente manipulados com variações de temperatura, misturas com petróleos mais leves e diluições com solventes. Por outro lado, o aumento do tamanho de gotas por coalescência é favorecido através da utilização de agentes químicos e também com o emprego de campo elétrico.

2.2.1.3 Coalescência

A coalescência pode ocorrer de modo binário (passagem da fase I para a fase III - Figura 15) pela agregação das gotas floculadas (passagem da fase II para a fase III - Figura 15) ou mesmo nas zonas de empacotamento denso (passagens IV para VI ou V para VI - Figura 15). Em quaisquer dos casos a coalescência acontece em duas etapas conforme descrito na Figura 4: na primeira ocorre o estreitamento e drenagem do filme interfacial e na segunda etapa a ruptura do filme e junção das gotas (NIEVES,1987).

NIEVES (1987) enfatiza a diferença entre o tempo de coalescência binária e o de coalescência interfacial, onde para a coalescência binária define como sendo o tempo para duas gotas em aproximação coalescerem, enquanto que para a coalescência interfacial define como sendo o tempo necessário para uma gota coalescer com a sua fase homogênea. Na separação gravitacional, as gotas estão sob influência da força da gravidade e ambos os tempos de coalescência (binário e interfacial) dependem do tamanho da gota e das propriedades físicas do sistema líquido-líquido. Do ponto de vista do tempo de coalescência interfacial, outro fator que tem forte influência no processo é a altura da zona de empacotamento denso que pressiona o filme na interface de coalescência.

Segundo NIEVES (1987), na zona de empacotamento denso as gotas perdem a sua geometria esférica e formam uma estrutura poliédrica, onde elas apresentam-se bem próximas umas das outras, separadas apenas pelo filme da fase contínua. Como já comentado, a estabilidade desta emulsão na zona do empacotamento depende da drenagem deste filme. O filme é drenado continuamente de forma bastante lenta até atingir uma espessura mínima onde ocorre a ruptura do mesmo. A contínua drenagem do filme requer um alto módulo de elasticidade dilatacional para as duas interfaces, o que é influenciado pelas moléculas de emulsificantes presentes. A presença dos emulsificantes dificulta portanto a drenagem do filme. Por outro lado, se o módulo de elasticidade dilatacional for extremamente baixo, a drenagem será alcançada, resultando na ruptura do filme e a conseqüente coalescência das gotas.

A cinética de coalescência binária foi discutida matematicamente por VOHRA e HARTLAND (1979) segundo a Equação 7. Esta expressão pode ser utilizada para determinação do crescimento da gota em função do tempo decorrido e para o cálculo da altura do empacotamento denso.

$$\frac{d}{d_o} = \left(\frac{\omega t}{6\tau_{bo}} \right)^{\frac{1}{\sigma}} \quad (7)$$

Onde d representa o diâmetro da gota, d_o o diâmetro inicial das gotas, t o tempo decorrido no processo, τ_{bo} o tempo inicial para coalescência binária e ω é um parâmetro dependente da altura da zona de empacotamento.

A relação entre o aumento do diâmetro das gotas e $t^{1/\omega}$ foi verificada experimentalmente por BARNEA e MIZRAHI (1975).

2.2.2 Desemulsificantes

O tratamento químico das emulsões água-óleo através da adição de desemulsificantes apropriados é amplamente utilizado na desestabilização destes sistemas e conseqüentemente na separação das fases óleo e água. Os desemulsificantes apresentam propriedades interfaciais e se adsorvem na interface água-óleo mudando as suas propriedades físico-químicas e

favorecendo assim a coalescência entre as gotas de água (BECKER, 1997 e KOKAL, 2002). Trata-se de surfactantes poliméricos não iônicos os quais contêm uma parte hidrofílica e outra lipofílica. Como partes hidrofílicas se incluem os óxidos de etileno e os grupos hidroxila, carboxila e amina. As partes lipofílicas são compostas por grupos alquila, alquilfenóis e óxidos de propileno (DANIEL-DAVID *et al.*, 2005).

Entre as propriedades que são procuradas nos desemulsificantes destacam-se as altas velocidades de adsorção na interface água-óleo, deslocamento dos emulsificantes naturais que estabilizam as emulsões e a formação de películas finas e frágeis na interface água-óleo (BRASIL, 1987). A ação dos desemulsificantes pode ser descrita a partir do efeito de Gibbs-Marangoni, neste caso agindo na desestabilização da emulsão e não na sua estabilização como apresentado anteriormente (NIEVES, 1987). Este mecanismo descreve a formação de gradientes de tensão na interface água-óleo devido à aproximação de duas gotas de água. A drenagem da fase contínua entre as gotas produz a diminuição da concentração de espécies tensoativas localizadas nas interfaces. Estes espaços são ocupados pelas moléculas de desemulsificantes que possuem altas velocidades de adsorção e melhores propriedades interfaciais que os emulsificantes naturais. Desta forma, é aumentada a tensão nas interfaces localizadas entre as duas gotas, criando-se um gradiente de tensões entre esta região e as demais partes da interface da gota. Assim, é favorecida a remoção de mais emulsificantes na região entre as gotas seguido da adsorção de desemulsificantes. A película rígida inicialmente formada pelos emulsificantes naturais é substituída por um filme fino e frágil de desemulsificantes de fácil ruptura.

Para cada sistema água-óleo, a eficiência do desemulsificante dependerá da composição da espécie química e a concentração adicionada, destacando-se a proporção entre as partes hidrofílica e lipofílica da molécula, além do peso molecular da cadeia polimérica. Os efeitos composicionais dos emulsificantes presentes num determinado sistema água-óleo podem ser quantificados através do termo adimensional HLD definido como o desvio hidrofílico-lipofílico dado pela Equação 8 a seguir (RONDÓN *et al.*, 2006; SALAGER, 2000 e RONDÓN-GONZÁLEZ *et al.*, 2006):

$$HLD = k_1\beta - k_2ACN + bS + mC_A + c_T(T - 25^\circ C) \quad (8)$$

Onde β é o parâmetro característico do emulsificante, ACN é o número de carbonos dos hidrocarbonetos de tipo alcano do óleo, S é a salinidade da fase aquosa, C_A é a concentração de cosurfactante álcool (não empregado nas emulsões A/O em estudo, mas presente nas emulsões poliméricas e outros sistemas), T é a temperatura e k_1 , k_2 , b , m , c_T são constantes cujos valores dependem da natureza dos componentes do sistema.

Para sistemas com valores de $HLD > 0$, os emulsificantes possuem afinidade pela fase óleo favorecendo a formação de emulsões de tipo água em óleo. Valores de $HLD < 0$ são próprios de sistemas com emulsificantes solúveis preferencialmente na fase aquosa podendo estabilizar emulsões do tipo óleo em água. Para os petróleos nacionais e os emulsificantes naturais presentes nestes sistemas são atribuídos valores de $HLD > 0$. A adição de desemulsificantes nas emulsões A/O com propriedades hidrofílicas e lipofílicas conduz à diminuição do HLD . Segundo RONDÓN *et al.* (2006), RONDÓN-GONZÁLEZ *et al.* (2006) e SALAGER *et al.* (2000), a estabilidade mínima das emulsões A/O é atingida para valores de $HLD = 0$. Nestas condições, o sistema apresenta valores muito baixos de viscosidade e tensão interfacial.

Apesar dos esforços que têm sido feitos na quantificação da eficiência dos desemulsificantes a partir das propriedades composicionais do sistema, a escolha do tipo de desemulsificante e a definição da concentração ótima são determinadas a partir de testes experimentais de separação (KOKAL, 2002). Estes testes consistem na síntese de emulsões que são misturadas a diversos tipos e concentrações de desemulsificantes. A eficiência da separação é avaliada submetendo as amostras à centrifugação e/ou aquecimento durante algumas horas (WU *et al.*, 2003 e TAMBE *et al.*, 1995).

2.2.3 Separadores Gravitacionais

De modo geral, a literatura apresenta diversos trabalhos visando o estudo de processos para a separação de emulsões A/O. Observa-se nestas pesquisas uma especial atenção aos separadores gravitacionais, os quais são os mais utilizados na separação primária de fluidos de petróleo (THOMAS *et al.*, 2001, POWERS, 1994, ARNOLD e SMITH, 1992, ARNOLD e KOSZELA, 1990).

Como já descrito, o petróleo bruto ao chegar à unidade de processamento primário deverá ter suas fases água, óleo e gás devidamente separadas. Para a primeira etapa da separação dessas fases são normalmente utilizados os separadores gravitacionais. Na indústria do petróleo, principalmente nos campos produtores, são utilizados os seguintes tipos de separadores gravitacionais:

- Separadores de gás
- Separadores de produção trifásicos
- Separadores de água livre
- Tanques de Lavagem

Os separadores de gás, como o próprio nome diz, são responsáveis pela separação do gás do líquido, sendo utilizados quando o campo produz com uma alta razão gás-líquido e a pré-separação do gás se faz necessária para não prejudicar a separação água-óleo na etapa seguinte do processamento primário. Este tipo de equipamento foi ilustrado na Introdução desta dissertação na Figura 1, no primeiro estágio de separação.

Os separadores de produção trifásicos são utilizados para realizar a separação das três fases produzidas num único equipamento: separação do gás natural, da água e do óleo. É muito comum a utilização dos separadores trifásicos nas unidades de processamento primário de petróleo, sobretudo quando uma quantidade significativa de gás é produzida (ARNOLD e KOSZELA, 1990). A Figura 18 mostra esquematicamente este tipo de equipamento.

Quando o campo de petróleo produz pouco ou nenhum gás, são utilizados na separação primária os separadores de água livre. Estes equipamentos são muito parecidos com os separadores trifásicos, com a diferença que o pouco gás existente é produzido conjuntamente com a fase óleo sem separação (ARNOLD e KOSZELA, 1990).

Os separadores de gás, separadores de produção trifásicos e separadores de água livre podem ser tanto verticais quanto horizontais.

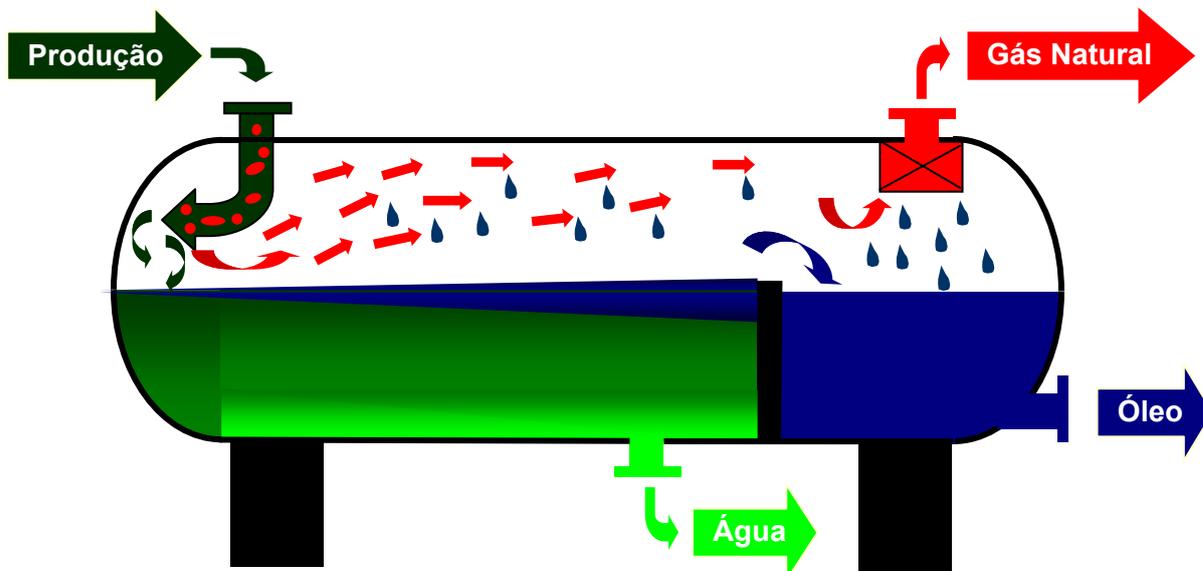


Figura 18: Separador de produção trifásico – adaptado de NUNES (1994)

Nas áreas de produção terrestres é muito comum a utilização de tanques atmosféricos de grande capacidade para efetuar a separação água-óleo, os quais são denominados tanques de lavagem. Normalmente são utilizados para grandes quantidades de água produzida e pouca produção de gás. Por outro lado, quando a produção de gás é alta, são utilizados separadores de gás na montante dos tanques de lavagem.

O princípio de funcionamento dos tanques de lavagem é baseado no aumento do contato da emulsão com sua própria fase dispersa, já separada no tanque, fazendo uma “lavagem” da nova emulsão que está entrando no tanque. A emulsão entra na parte inferior do tanque, através de um distribuidor que promove uma uniformidade de fluxo ao longo de toda a seção transversal do tanque, e à medida que esta emulsão vai entrando no tanque ela vai sendo “lavada” pela água que está sendo separada no processo. Esta “lavagem” aumenta o contato das gotas com a fase dispersa separada e melhora a eficiência de coalescência das gotas (POWERS, 1994). Após a emulsão ter sido “lavada” pela água separada, flui para a parte superior do tanque continuando os processos de coalescência e sedimentação até ser retirada pela parte superior do tanque com boa parte da sua água já removida. A água separada no fundo do tanque também é continuamente retirada do mesmo através de um controle de nível (ARNOLD e SMITH, 1992 e POWERS, 1994). A Figura 19 mostra esquematicamente este tipo de equipamento.

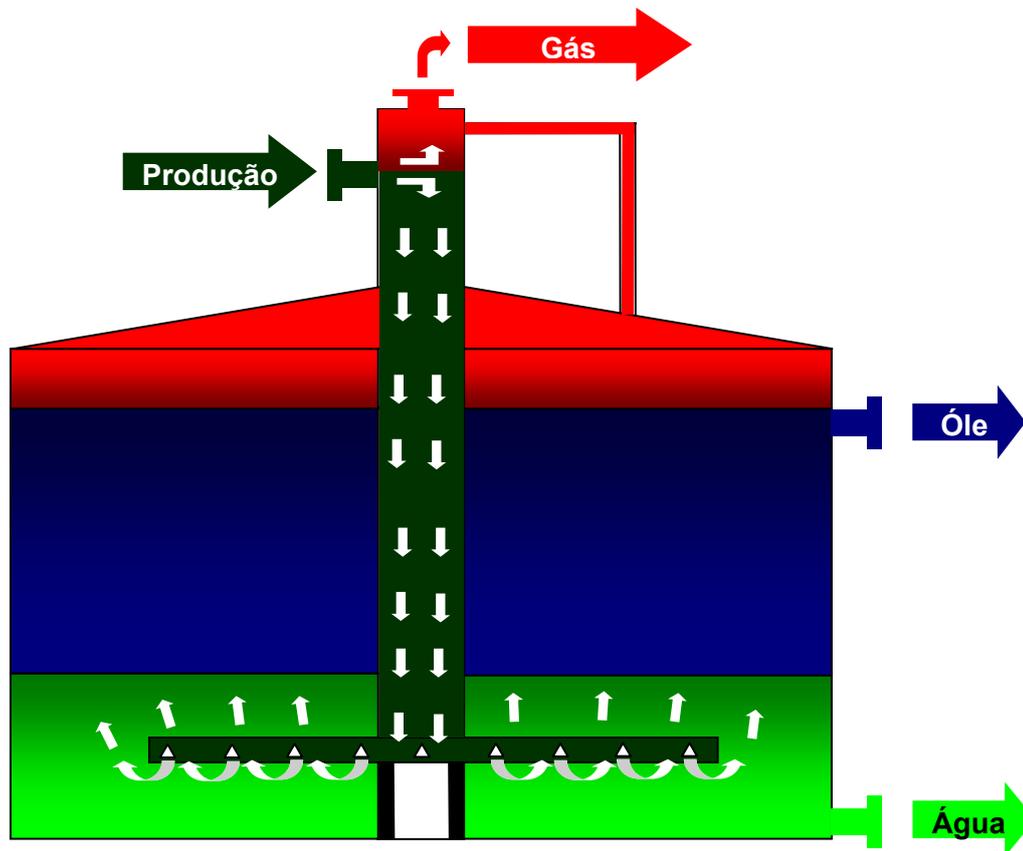


Figura 19: Desenho esquemático do Tanque de Lavagem – adaptado de ARNOLD e SMITH (1992)

ZEMEL E BOWMAN (1978) efetuaram estudo de campo testando vários tipos de separadores, inclusive um tanque de lavagem com 2000 barris de capacidade, utilizando traçadores para identificar os tempos de residência das correntes dos mesmos. Os autores concluem em seu trabalho que com poucas exceções o comportamento hidráulico dos separadores água-óleo utilizados no campo é bastante ineficiente. A maioria dos equipamentos estava sujeito a curtos-circuitos de modo que boa parte do volume dos separadores efetivamente não estava sendo utilizada. Concluem ainda que os tanques projetados como tanques de lavagem normalmente deveriam incluir internos que minimizem os problemas de caminhos preferenciais, tais como distribuidores e chicanas.

Os separadores trifásicos e tanques de lavagem, quando associados com tratamento termoquímico (aquecimento e injeção de desemulsificantes), podem operar como tratadores de óleo e, portanto, no último estágio de separação do processamento primário. Tais equipamentos normalmente incluem internos e têm sido estudados do ponto de vista

experimental e matemático para fins de predição de eficiência, conforme discussão na seção a seguir.

2.3 Modelagem de Separadores Gravitacionais

A descrição matemática da operação dos separadores gravitacionais tem sido realizada através de duas abordagens principais: i) equações de projeto; ii) balanços de massa associados à lei de Stokes.

A abordagem mais simples baseia-se em equações de projeto para dimensionamento de vasos separadores (ARNOLD e KOSZELA, 1990; ARNOLD e SMITH, 1992). Tais equações consideram relações entre vazões de entrada e saída, propriedades físico-químicas dos petróleos e parâmetros de custo com dados geométricos do separador. Muitas destas relações são baseadas em regras empíricas. Algum grau de sofisticação pode ser introduzido via emprego de números adimensionais que tratam da fluidodinâmica do processo, como no caso da inserção de correlações envolvendo o número de Reynolds. É importante destacar que parte do trabalho de dimensionamento de vasos separadores também pode envolver o uso de esquemas gráficos tais como, cartas, diagramas ou curvas de projeto. A existência destes esquemas gráficos para fins de projeto remonta da época em que ainda não se dispunham de computadores. De fato, a indústria de petróleo recorria à elaboração de relações gráficas partindo da imensa quantidade de dados acumulados em suas unidades de produção ao longo de vários anos de atividade, o que permitiu a criação de uma enorme variedade de diagramas, curvas de projeto e métodos gráficos. Apesar de sua elegância, os métodos gráficos são definitivamente inadequados, pois além de não serem passíveis de resolução via computador, nem poderem ser utilizados de modo dinâmico (separação ao longo do tempo), dificilmente podem ser extrapolados para campos de petróleo muito diferentes dos originais utilizados na derivação de cada método.

A segunda abordagem é baseada em equações de balanço de massa e na lei de Stokes, sendo totalmente adaptada ao uso de computadores, além de ser bastante genérica e aplicável a diferentes petróleos ou emulsões, seja para descrição da separação ao longo do tempo ou ao longo do vaso separador (NUNES, 1994; SILVA, 2004). O principal fenômeno contemplado

por esta abordagem é a sedimentação das gotas, fenômeno este que pode ser bem compreendido a partir de dados de tempo de residência e diâmetro das gotas.

Os modelos matemáticos que descrevem o tempo de residência ou de sedimentação para dimensionamento dos separadores gravitacionais são baseados no diâmetro (médio) da gota, não levando em consideração os aspectos do fenômeno da coalescência. Entretanto, outras maneiras que ainda não estão sendo utilizadas podem ser bastante úteis na modelagem de separadores gravitacionais, como o balanço populacional, onde é realizada uma modelagem fenomenológica e dinâmica do processo.

2.3.1 Modelagem Convencional

ARNOLD e KOSZELA (1990) realizaram estudo comparando duas técnicas para dimensionamento de separadores água-óleo, sendo a primeira baseada no tempo de residência (Equações 9-11) e a segunda baseada na lei de Stokes considerando diâmetro médio de gota constante ao longo da sedimentação (Equações 12-14). Os equipamentos utilizados foram separadores de produção trifásicos (horizontal e vertical). As equações utilizadas estão descritas a seguir:

- Tempo de residência - Separador horizontal com 50% de nível de líquido:

$$D^2 Le = 1,42 [q_w(t_r)_w + q_o(t_r)_o] \quad (9)$$

- Tempo de residência - Separador horizontal com 80% de nível de líquido:

$$D^2 Le = 0,83 [q_w(t_r)_w + q_o(t_r)_o] \quad (10)$$

- Tempo de residência - Separador vertical:

$$D^2 h = 8,3 [q_w(t_r)_w + q_o(t_r)_o] \quad (11)$$

- Sedimentação da gota de tamanho médio - Separador vertical:

$$D^2 = 6691 \frac{q_o \mu}{\Delta \gamma_{wo} d_m^2} \quad (12)$$

- Sedimentação da gota de tamanho médio - Separador horizontal com 80% de nível de Líquido:

$$D^2 = 468 \frac{q_o \mu}{\Delta \gamma_{wo} d_m^2} \quad (13)$$

- Sedimentação da gota de tamanho médio - altura da camada de óleo - Separador horizontal:

$$(h_o)_{\max} = 1,28 \times 10^{-3} \frac{(t_r)_o \Delta \gamma_{wo} d_m^2}{\mu} \quad (14)$$

Onde: D = diâmetro do separador (pol), d_m = diâmetro da gota (mm), h = altura de líquido (pol), h_o = altura da camada de óleo (pol), q_o = vazão de óleo (Barris/d), q_w = vazão de água (Barris/d), Le = comprimento efetivo do vaso (ft), $\Delta \gamma_{wo}$ = diferença de densidade entre a água e o óleo, $(t_r)_o$ = tempo de residência do óleo (min) e $(t_r)_w$ = tempo de residência da água (min), μ = viscosidade do óleo (cP).

Os autores concluíram que as duas abordagens se completam, ou seja, tanto a técnica via tempo de residência quanto à técnica via lei de Stokes devem ser utilizadas para definição daquela que melhor se adapta ao dimensionamento do separador.

Segundo ARNOLD e SMITH (1992), a técnica mais antiga, simples e largamente utilizada para modelagem da separação de emulsões de petróleo continua sendo baseada em princípios de sedimentação com associação de balanços de massa com a lei de Stokes (Equação 3).

Em sua dissertação de mestrado, NUNES (1994) realizou a modelagem dinâmica de um separador trifásico, incluindo um modelo de equilíbrio líquido-vapor baseado na equação de estado de Soave-Redlich-Kwong. Para descrição da separação de emulsões A/O, foi utilizada a equação de Stokes. O modelo considerou também a existência de dispositivo interno do tipo placas paralelas para auxiliar a separação. A modelagem apresentada é bastante completa,

apresentando toda a simulação dinâmica do separador com suas malhas de controle. Adotou como premissa a não ocorrência de coalescência ao longo do separador e assumiu na escolha do diâmetro de gota uma distribuição de gotas esféricas conhecida para a carga.

GRØDAL e REALFF (1999) desenvolveram um modelo matemático computacional para dimensionamento de separadores horizontais, bifásicos e trifásicos, para emulsões água-óleo. O modelo baseava-se em equações de balanço de massa e na equação de Stokes, considerando diâmetro médio de gota constante e o tempo de residência em função do percurso seguido pela gota ou bolha. As dimensões dos separadores foram estabelecidas segundo critérios econômicos.

Em sua dissertação de mestrado, SILVA (2004) utilizou equações de balanço de massa associadas à equação de Stokes modificada para efetuar a modelagem de separadores gravitacionais horizontais trifásicos. O objetivo era avaliar como as dimensões de um separador devem variar com as características básicas das emulsões de petróleos nacionais, características estas que incluíam diâmetro médio de gota de água e viscosidade da emulsão. Como critério de projeto, fixou-se em 1% (v/v) o teor de água ao final da separação. A estratégia empregada para resolução das equações obedeceu à seqüência mostrada na Figura 20.

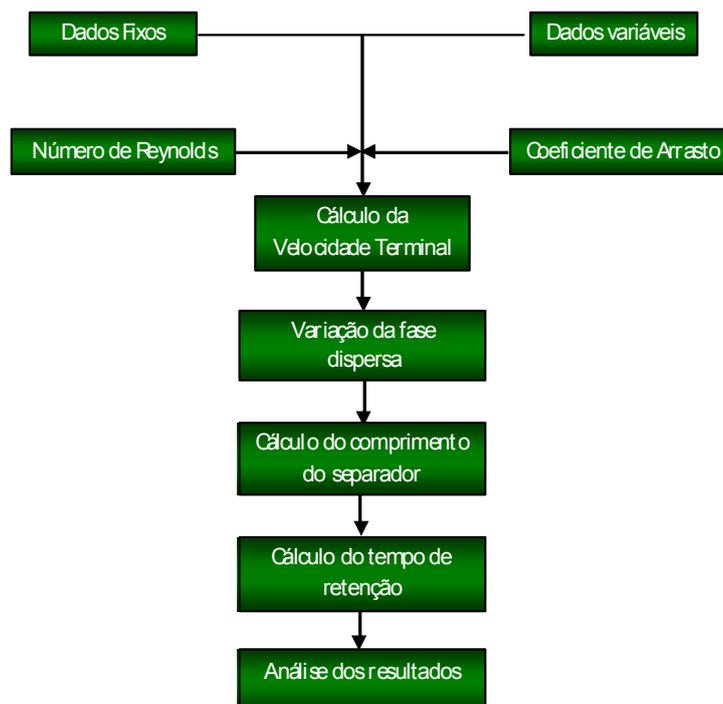


Figura 20: Estratégia para resolução das equações do modelo de SILVA (2004)

Para o cálculo do coeficiente de arrasto, do número de Reynolds e da velocidade terminal SILVA (2004) utilizou as seguintes equações:

$$C_D = \frac{24}{R_e} + \frac{6}{1 + \sqrt{R_e}} + 0,4 \quad (15)$$

$$R_e = \frac{[(1 - \alpha_d)\rho_c + \alpha_d\rho_d]Wd}{\mu_c(1 - \alpha_d)^{-2,5\frac{\mu_d+0,4\mu_c}{\mu_d+\mu_c}}} \quad (16)$$

$$W = \sqrt{\frac{4|\rho_d - [(1 - \alpha_d)\rho_c + \alpha_d\rho_d]|gd}{3[(1 - \alpha_d)\rho_c + \alpha_d\rho_d]C_D}} \quad (17)$$

Onde: C_D = coeficiente de arrasto, R_e = número de Reynolds, α_d = fração volumétrica da fase dispersa, ρ_c e ρ_d = massa específica das fases contínua e dispersa (Kg/m^3), d = diâmetro da partícula (m), W = velocidade terminal (m/s), g = aceleração da gravidade (m/s^2) e μ_d e μ_c = viscosidade das fases dispersa e contínua (cP).

Para a variação da fração volumétrica SILVA (2004), efetuou um balanço de massa num volume de controle da própria fase e obteve a seguinte equação:

$$\frac{q_c}{(1 - \alpha_d)^2} \frac{d\alpha_d}{dx} + WD\alpha_d = 0 \quad (18)$$

Onde: D =diâmetro do separador, x = comprimento variável do volume de controle e q_c = vazão volumétrica da fase contínua.

A relação do comprimento do separador com o volume total do mesmo foi definida com base em aspectos econômicos, chegando à faixa ideal da relação L/D em torno de 2 a 4. Por conveniência, foi adotado um $L/D = 3$ chegando-se assim à relação entre o volume e o comprimento do separador de acordo com a Equação 19.

$$Vol_{total} = \frac{\pi}{36} L_{sep}^3 \quad (19)$$

Para o cálculo do tempo de residência, SILVA (2004) considerou que o volume disponível para a fase óleo correspondia a um terço do volume total do separador, e que o tempo de residência era igual ao volume disponível para o óleo dividido pela vazão de óleo no separador.

Como pode ser observado, a premissa básica das modelagens convencionais é a utilização do diâmetro da partícula com tamanho constante ao longo do separador, não considerando o efeito do fenômeno da coalescência ao longo do equipamento. Na prática, este efeito vem sendo compensado com mudanças dos tempos de residência e dados obtidos em campo. Cabe salientar que desde longa data é reconhecida a importância da coalescência durante a separação das emulsões A/O em unidades de campo. REHM e SHAUGHNESSY (1983) realizaram estudo de campo mostrando as diferenças encontradas na utilização de separador de produção convencional com um separador similar contendo placas coalescedoras instaladas no seu interior. As eficiências de separação dos separadores equipados com as placas são bem melhores que aquelas obtidas com o separador convencional. Os autores comentam a utilização da equação de Stokes para os separadores convencionais, porém o trabalho não contempla a modelagem do separador dotado de placas coalescedoras. Os resultados obtidos em campo mostram que não se pode desprezar a coalescência quando se trata de separadores água-óleo.

2.3.2 Modelagem Considerando o Balanço Populacional

A engenharia química tem utilizado o balanço populacional em diversas aplicações com o intuito de descrever o comportamento de sistemas dispersos (RAMKRISHNA, 2000). De modo similar aos conhecidos balanços de massa e de energia que consideram termos de entrada, saída, geração e consumo de massa ou energia, um balanço populacional considera todos estes termos, porém referentes ao número de entidades com propriedades distintas que constituem a fase dispersa.

Os modelos baseados em balanço populacional consideram sistemas de representação da fase dispersa (gotas, bolhas, células, partículas, etc.) por coordenadas internas e externas.

As coordenadas internas são relativas às características quantitativas da fase dispersa, enquanto que a coordenada externa apenas identifica a posição da partícula no espaço físico estudado. Note que o termo ‘partícula’ foi utilizado meramente para identificar as entidades da fase dispersa, podendo ser aplicado a qualquer tipo de fase dispersa, a exemplo de gotas, bolhas, células, flocos, cristais, etc.

Algumas das aplicações dos modelos baseados em balanço populacional visam à descrição de processos de cristalização (COSTA *et al.*, 2007), equipamentos de separação como extratores (KRONBERGER *et al.*, 1995), reatores de polimerização heterogênea (ARAÚJO *et al.*, 2001), etc.. Especificamente, processos que envolvem coalescência e/ou quebra de gotas ou partículas (entidades que constituem a fase dispersa) podem ser descritos através de balanço populacional. Estes processos ocorrem tanto na natureza quanto em sistemas de engenharia. Um exemplo típico é a formação das chuvas onde a coalescência das gotas ocorre nas nuvens devido ao movimento Browniano das gotículas, com a formação de novas gotas de tamanhos maiores que caem em função da ação da gravidade. Para sistemas onde o único fenômeno capaz de promover mudanças na distribuição do tamanho das partículas é a coalescência binária, ou seja, a agregação só acontece entre duas partículas, pode-se utilizar a expressão do balanço populacional representada pela Equação 20 (RAMKRISHNA, 2000). Neste caso, o balanço populacional é uma equação íntegro-diferencial onde foram desprezadas variações da distribuição com as coordenadas espaciais.

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1(v, t) = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-w, w) f_1(v-w, t) f_1(w, t) dw - f_1(v, t) \int_0^\infty \beta(v, w) f_1(w, t) dw \quad (20)$$

Algumas observações podem ser feitas com relação à Equação 20:

- $\beta(v-w, w)$ e $\beta(v, w)$: representam as velocidades de coalescência entre as partículas de volume $v-w$ e w e entre as partículas de volume v e w , respectivamente.
- $f_1(v-w, t)$, $f_1(v, t)$ e $f_1(w, t)$: representam as funções densidade (ou simplesmente concentração) das partículas de volume $v-w$, v e w , respectivamente.
- O primeiro termo à esquerda da expressão representa o aparecimento de novas partículas de tamanho v devido à coalescência de partículas de menor tamanho e

o segundo termo o desaparecimento de partículas de tamanho v devido a sua coalescência com outras partículas do sistema.

- Pode-se observar que o primeiro termo é multiplicado por $\frac{1}{2}$, isto é devido a dupla contagem de partícula quando da integração (por exemplo: a partícula 1 agregando com a partícula 2 e posteriormente no processo de integração a mesma partícula 2 agregando com a mesma partícula 1).

Outras expressões do balanço populacional incluem termos que descrevem o crescimento das partículas. A velocidade de crescimento pode depender da coordenada interna da fase dispersa. A Equação 21 apresenta o balanço populacional na forma de uma equação diferencial linear hiperbólica, onde o termo advectivo descreve o crescimento das partículas sendo este o único fenômeno envolvido nas mudanças da distribuição do tamanho das partículas (QAMAR *et al.*, 2006).

$$\frac{\partial}{\partial t} f_1(v, t) + \frac{\partial(G(v, t)f_1(v, t))}{\partial v} = 0 \quad (21)$$

Onde $G(v, t)$ é a velocidade de crescimento das partículas de volume v .

A utilização destes termos advectivos é bastante comum na representação de processos de cristalização (QAMAR *et al.*, 2006, LIM *et al.*, 2002) e de polimerização heterogênea (ARAÚJO *et al.*, 2001, FORTUNY *et al.*, 2005, VALE e McKENNA, 2005). Entretanto, a inclusão deste termo no balanço populacional geralmente introduz complexidade na resolução numérica com possibilidade de forte difusão e dispersão numéricas que podem resultar em oscilações sem sentido físico nas soluções.

Para descrição da evolução da distribuição de tamanhos de partículas em certos processos é necessário considerar coordenadas espaciais nas equações do balanço populacional. Em particular, quando os processos envolvem fases dispersa e contínua com densidades distintas, favorecendo assim fenômenos de transporte axial (sedimentação/flotação), a distribuição de tamanho de partículas é influenciada simultaneamente pelas diferentes concentrações ao longo das coordenadas espaciais (difusão) e pela velocidade de segregação da fase dispersa (advecção). Nestes processos pode ser necessária a inclusão da descrição de fenômenos de coalescência e/ou quebra de partículas.

No caso da coalescência, este fenômeno é descrito através de um termo fonte (geração) que inclui integrais como as apresentadas na Equação 20. A Equação 22 apresenta o balanço populacional na forma constitutiva incluindo os termos citados (advecção, difusão e fonte) (STERLING *et al.*, 2004a).

$$\frac{\partial f_1(v, z, t)}{\partial t} + \frac{\partial (w(v, t) f_1(v, z, t))}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial (f_1(v, z, t))}{\partial z} \right) + \theta(v, z, t) \quad (22)$$

Onde: $w(v, t)$ é a velocidade de segregação das partículas de volume v , D_z é o coeficiente de difusão, z é a coordenada de posição da partícula de volume v e $\theta(v, z, t)$ é o termo fonte que deverá incluir as integrais descrevendo a coalescência entre as partículas.

Balanços populacionais na forma da Equação 22 têm sido empregados por KRONBERGER *et al.* (1995) e ATTARAKIH *et al.* (2004) na descrição colunas de extração líquido-líquido. Nestes trabalhos são considerados fenômenos de coalescência e quebramento, transporte axial ao longo da coluna e termos de alimentação e saída contínuos de fluido. Ademais, este tipo de balanço foi empregado por STERLING *et al.* (2004a,b) na modelagem da dispersão e agregação de contaminantes oleosos em derramamentos marinhos. Expressão análoga foi utilizada por CAMPOS e LAGE (2003), em seus estudos sobre a dinâmica de reatores do tipo coluna de borbulhamento, onde foram apresentadas soluções de um balanço populacional incluindo absorção de gás, quebramento e coalescência de bolhas e efeitos de variação da densidade do gás. Ressalta-se que nesta dissertação foi utilizada uma expressão de balanço na forma da Equação 22, incluindo dispersão axial das partículas devido à sedimentação e difusão, e um termo fonte para descrição da coalescência entre partículas.

Além das expressões de balanço populacional apresentadas anteriormente, na literatura podem ser encontradas outras formas desta equação incluindo termos de descrição da nucleação de partículas e número variável de coordenadas externas e internas. A escolha da expressão do balanço populacional depende das características do processo e da necessidade da representação dos diferentes fenômenos envolvidos no sistema (MAHONEY e RAMKRISHNA, 2002).

Um dos aspectos mais importantes na modelagem empregando balanço populacional é a solução do sistema de equações íntegro-diferencial. As técnicas numéricas mais utilizadas na

solução do balanço populacional objetivam a transformação do sistema de equações diferenciais parciais de dimensão infinita num sistema de equações diferenciais ordinárias de dimensão finita. Além da utilização de esquemas computacionais numéricos, algumas soluções analíticas do balanço populacional são apresentadas na literatura. Neste sentido, SCOTT (1968) apresentou soluções analíticas para o balanço populacional descrevendo a coalescência entre partículas. O autor estudou três funções distintas para a descrição da velocidade de coalescência em função do volume das partículas envolvidas. Estas funções são apresentadas a seguir:

$$\text{Caso 1: } \beta(v, w) = A(v+w)$$

$$\text{Caso 2: } \beta(v, w) = B(v \times w)$$

$$\text{Caso 3: } \beta(v, w) = Q$$

Onde: A , B e Q são constantes.

As soluções analíticas foram determinadas para os diferentes casos de funções de coalescência e para a distribuição de tamanhos de partículas inicial descrita pela Equação 23.

$$n(v, 0) = \frac{N(0)a^{\xi+1}}{\xi_2 \Gamma(\xi+1)} \left(\frac{\xi}{\xi_2} \right)^v e^{-a \frac{\xi}{\xi_2}} \quad (23)$$

Onde: ξ é um número positivo, a e ξ_2 são constantes, $N(0)$ é o número total inicial de partículas e Γ a função gama, podendo para os casos estudados ser representada por $\Gamma(\xi+1) = \xi!$.

Para o caso em que as velocidades de coalescência são constantes e independentes do volume das gotas envolvidas, SCOTT (1968) obteve a seguinte solução analítica:

$$\phi(u, t) = \frac{4e^{-(\xi+1)u}}{u(T+2)^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{[u(\xi+1)]^{(\xi+1)(k+1)}}{\Gamma(\xi+1)(k+1)} \left(\frac{T}{T+2} \right)^k \quad (24)$$

$$n(v, t) = \frac{\phi(u, t)N(0)}{v_0} \quad (25)$$

Onde: $t = \text{tempo}$, $v_0 = \text{volume médio das gotas}$, $u = v/v_0$ e $T = C N(0) t$

PATIL e ANDREWS (1998) desenvolveram uma solução analítica para o balanço populacional considerando além da coalescência o quebramento de partículas e considerando constante o número total de partículas no sistema. Esta solução foi obtida através do método de Transformada de Laplace aplicado ao balanço populacional estudado. Mais tarde, LAGE (2002) teceu comentários e propôs uma correção da solução proposta por PATIL e ANDREWS (1998) fornecendo uma nova versão da solução analítica. A distribuição inicial empregada por LAGE (2002) assim como as funções para descrição de velocidade de coalescência e quebra das partículas são apresentadas a seguir:

$$n(v,0) = N(0) \left(\frac{2N(0)}{V} \right)^2 v e^{\left(-2 \frac{N(0)}{V} v \right)} \quad (26)$$

$$\text{Com, } \beta(v,w) = Q \text{ e } S(v) = Sv$$

Onde: V é o primeiro momento da distribuição a $t=0$, Q e S são constantes, $S(v)$ é a velocidade de quebramento da partícula v e $N(0)$ é calculado a partir da seguinte equação:

$$N(0) = \sqrt{\frac{2SV}{Q}} \quad (27)$$

A solução analítica desenvolvida por PATIL e ANDREWS (1998) e LAGE (2002) é apresentada a seguir:

$$n(v,t) = \frac{\phi(\eta,t)N(0)^2}{V} \quad (28)$$

$$\phi(\eta,t) = \sum_{i=1}^2 \frac{K_1(\tau) + p_i K_2(\tau)}{L_2(\tau) + 4p_i} \exp(p_i \eta) \quad (29)$$

Onde:

$$\tau = QN(0)t \quad (30)$$

$$L_1(\tau) = K_1(\tau) = 7 + \tau + e^{-\tau} \quad (31)$$

$$L_2(\tau) = 9 + \tau + e^{-\tau} \quad (32)$$

$$K_2(\tau) = 2 - 2e^{-\tau} \quad (33)$$

$$p_{1,2} = \frac{1}{4}(e^{-\tau} - \tau - 9) \pm \frac{1}{4}\sqrt{d(\tau)} \quad (34)$$

$$d(\tau) = \tau^2 + (10 - 2e^{-\tau})\tau + 25 - 26e^{-\tau} + e^{-2\tau} \quad (35)$$

Outras expressões analíticas podem ser encontradas nos trabalhos de McCOY e MADRAS (2003) e VALE e McKENNA (2007). Este último trabalho foi baseado na descrição do balanço populacional incluindo o crescimento das partículas para sistemas de polimerização em emulsão.

Ressalta-se que apesar da inexistência de solução analítica para o balanço populacional proposto nesta dissertação, algumas das soluções analíticas apresentadas para formas mais simples do balanço são de grande interesse já que elas serão empregadas na validação de métodos numéricos adotados na resolução do modelo matemático proposto.

Dentre os métodos numéricos para resolução de problemas de balanço populacional relacionados na literatura, podem ser identificadas três classes principais: Método dos Momentos, Método dos Resíduos Ponderados e Técnicas de Discretização (COSTA *et al.*, 2007). A escolha do método numérico nem sempre é trivial, pois não existe um método único capaz de lidar com qualquer forma de distribuição ou de balanço populacional. Muito embora a literatura apresente um grande número de métodos bem sucedidos para determinados problemas, fornecendo soluções estáveis e acuradas, não há garantias de sucesso da aplicação destes métodos para sistemas envolvendo termos com dinâmicas diferentes ou formas distintas da distribuição. Na discussão que se segue são apresentados os principais métodos numéricos para a solução do balanço populacional.

Método dos Momentos: A aplicação deste método numérico resulta na transformação da equação do balanço populacional num sistema de equações diferenciais ordinárias que descrevem a dinâmica dos momentos da função densidade através da coordenada interna. A solução do sistema de equações ordinárias é bastante simples uma vez que o número de momentos para determinação da distribuição é limitado. Este tipo de abordagem resulta em tempos computacionais baixos já que a curva de distribuição completa não é calculada e unicamente são determinados os momentos da distribuição. Para algumas formas do balanço populacional, as equações que descrevem cada momento dependem de momentos da

distribuição de ordem superior, não sendo possível o fechamento do sistema de equações (RAMKRISHNA, 2000 e HULBURT e KATZ, 1964). Neste caso, deve ser definida uma equação de fechamento apropriada. Na realidade, a aplicação do método dos momentos resulta num sistema fechado de equações unicamente quando as velocidades de crescimento, coalescência e/ou quebra das partículas são independentes do tamanho das partículas (MARCHISIO *et al.*, 2003). O problema de fechamento pode ser contornado através da aproximação pelo método de quadratura gaussiana das integrais que resultam da transformação da função densidade nos distintos momentos da distribuição. Os pesos e pontos de quadratura envolvidos nestas aproximações são calculados a partir dos momentos de ordem inferior. As variantes do método dos momentos que utilizam esta abordagem são o método dos momentos e quadratura e o método dos momentos e quadratura direta (MARCHISIO *et al.*, 2003; SU *et al.*, 2007; DORAO e JACOBSEN, 2006). Estas variantes do método dos momentos têm sido empregadas com sucesso por PRAT e DUCOSTE (2006) e MARCHISIO e FOX (2005) na solução do balanço populacional acoplado a modelos fluidodinâmicos quando o número de momentos necessários para a descrição da distribuição é baixo.

A maior desvantagem da aplicação do método dos momentos reside em que a curva de distribuição completa não é determinada de forma direta senão a partir de um número limitado de momentos. Para tanto, devem ser empregados métodos de reconstrução ou deconvolução suficientemente robustos evitando-se a obtenção de oscilações nas soluções que são bastante freqüentes neste tipo de abordagens (RUBISOV e PAPANGELAKIS, 1997; IMMANUEL e DOYLE III, 2003). Este tipo de instabilidades limita a aplicação deste método para distribuições muito largas e/ou multimodais. Um dos métodos de reconstrução mais empregados é baseado na superposição de funções probabilísticas conhecidas (Gaussiana, lognormal, etc.). As distintas funções possuem momentos distintos e sua contribuição na distribuição final é definida através de parâmetros que deverão ser estimados a partir dos momentos da distribuição calculados a partir da solução do balanço populacional (JOHN *et al.*, 2007). Outros métodos de reconstrução mais sofisticados envolvem a utilização de funções polinomiais do tipo *splines* para as quais os coeficientes envolvidos nestas funções são estimados a partir dos momentos da distribuição e condições de continuidade próprias dos métodos envolvendo aproximações do tipo *splines* (JOHN *et al.*, 2007).

Método dos Resíduos Ponderados: O Método dos Resíduos Ponderados fundamenta-se na aproximação da função densidade pela soma ponderada de elementos de uma base do

espaço de funções que se acredita que a solução pertença (RAMKRISHNA, 2000). Os coeficientes da aproximação são determinados a partir da ortogonalização da função resíduo com funções peso devidamente escolhidas. As funções peso geralmente empregadas são as propostas na técnica de Galerkin e Colocação Ortogonal (PINTO e LAGE, 2001; MAHONEY e RAMKRISHNA, 2002). Especificamente, na técnica de Colocação Ortogonal são empregados polinômios ortogonais para a aproximação da função densidade e funções do tipo delta de Dirac como funções peso. As funções empregadas para a aproximação da função densidade podem possuir unicamente validade local, ou seja, as funções escolhidas são adequadas para pequenos intervalos do domínio chamados de elementos finitos. Neste caso o método numérico é denominado Método dos Elementos Finitos (PINTO e LAGE, 2001). Este método é considerado bastante adequado para a solução de problemas de Engenharia de Processos envolvendo equações diferenciais parciais. Em particular, para a resolução do balanço populacional alguns autores vêm empregando esta técnica com relativo sucesso, sobretudo para sistemas nos quais há conhecimento a priori da forma da distribuição e as velocidades de coalescência possam ser calculadas a partir de expressões simples (ATTARAKIH *et al.*, 2004; VALE e McKENNA, 2005; COSTA *et al.*, 2007). Este aspecto é particularmente importante já que a partir deste método as integrais da Equação 20, onde se incluem as interações entre partículas por coalescência, devem ser calculadas numericamente várias vezes durante a resolução, podendo resultar em elevado esforço computacional a depender da complexidade da expressão de velocidade. Por outro lado, ARAÚJO (1999) e ALEXOPOULOS *et al.* (2004) aplicaram este método para a resolução do balanço populacional em sistemas envolvendo nucleação, coalescência e/ou quebra e crescimento das partículas. Os autores observaram oscilações numéricas nas soluções e problemas de convergência do método associados ao termo de crescimento que confere caráter hiperbólico ao balanço populacional e as descontinuidades geradas pelo termo de nucleação. Para mais informações sobre este método, recomenda-se a leitura dos trabalhos de MAHONEY e RAMKRISHNA (2002) e ROUSSOS *et al.* (2005).

Técnica de Discretização: A Técnica de Discretização consiste em discretizar a coordenada contínua interna numa série de intervalos ou classes para os quais a função densidade é descrita através de aproximações de ordem zero ou de ordem superior (RAMKRISHNA, 2000). Nos métodos baseados em aproximações de ordem zero é considerado um valor constante da função densidade ao longo de cada categoria discretizada, ou seja, a função densidade é representada através de uma função do tipo histograma

(VANNI, 2000). Por outro lado, nas aproximações de ordem superior a função densidade ao longo de cada categoria é aproximada a partir de funções específicas como polinômios de baixa ordem (VALE e McKENNA, 2007). Através da discretização, a equação do balanço populacional é transformada num sistema de equações ordinárias que descrevem os valores da função densidade em um ponto específico de cada categoria chamado ponto pivô. Um dos aspectos mais importantes na aplicação deste tipo de método numérico é a correta escolha do número de categorias ou classes de forma a garantir a precisão das soluções sem comprometer a aplicação do método devido há tempos computacionais excessivos. A discretização mais empregada na literatura para este tipo de aproximações é baseada em progressões geométricas da coordenada interna resultando em malhas não-uniformes (RAMKRISHNA, 2000).

Esta técnica numérica é especialmente apropriada para os sistemas que envolvem unicamente fenômenos que possuem caráter discreto como a coalescência e/ou a quebra de partículas. Para este tipo de sistemas o esquema de discretização proposto por KUMAR e RAMKRISHNA (1996a) chamado de método do pivô fixo é considerado um dos mais robustos permitindo a obtenção de soluções bastante precisas em tempos computacionais razoáveis (VANNI, 2000, NOPENS *et al.*, 2005; VALE e McKENNA, 2005). Este esquema de discretização foi obtido através da localização de pontos pivôs para cada intervalo onde são concentrados os valores da função densidade ao longo do intervalo. Quando duas partículas localizadas nestes pontos pivôs sofrem algum tipo de interação, como por exemplo a coalescência, é formada uma partícula cujo tamanho é distinto a qualquer dos pontos pivôs representativos de cada categoria. A função densidade das partículas formadas no processo de coalescência é distribuída entre as duas categorias próximas ao tamanho exato da nova partícula, de tal forma que são conservados dois momentos arbitrários da distribuição (KUMAR e RAMKRISHNA, 1996a). Além do método do pivô fixo, outros esquemas de discretização podem ser encontrados na literatura como os desenvolvidos por KUMAR e RAMKRISHNA (1996b) e ALOPAEUS *et al.* (2006). O trabalho de KUMAR e RAMKRISHNA (1996b) apresenta um esquema de discretização onde a localização dos pivôs numa mesma categoria é alterada na direção do tamanho das novas partículas que são formadas. Por outro lado, ALOPAEUS *et al.* (2006) apresentaram um esquema onde a função densidade das partículas coalescidas é distribuídas entre mais de duas categorias de partículas de tal forma que um número maior de momentos da distribuição são conservados. Nestes dois trabalhos, os autores afirmam que os novos esquemas desenvolvidos permitem a aplicação do método com um número reduzido de categorias. Outras informações sobre esquemas de

discretização podem ser encontradas nos trabalhos de VANNI (2000) e NOPENS *et al.* (2005) os quais apresentaram estudos computacionais onde compara-se o desempenho de vários esquemas de discretização na solução de distintos balanços populacionais.

Devido à precisão das soluções e à robustez apresentada pelo método do pivô fixo, este esquema de discretização foi utilizado neste trabalho e aplicado aos termos do balanço populacional que descrevem a coalescência entre as partículas. A seguir o método do pivô fixo será apresentado detalhadamente na discretização do balanço populacional descrito pela Equação 20. A partir deste esquema de discretização o domínio da coordenada interna é limitado e discretizado em intervalo (v_i, v_{i+1}) . Para cada intervalo é determinado um ponto pivô (x_i) a partir da seguinte progressão geométrica:

$$x_{i+1} = qx_i \quad (36)$$

$$v_i = \frac{(x_{i-1} + x_i)}{2} \quad (37)$$

Onde $q > 1$ é uma constante que determina o espaçamento da discretização.

Este tipo de discretização gera malhas não-uniformes com espaçamento fino nas regiões de menor tamanho de partícula e espaçamento mais grosseiro nas regiões de maiores tamanho da partícula. A Figura 21 representa os intervalos e pontos pivôs da coordenada interna baseada no esquema proposto por KUMAR e RAMKRISHNA (1996a).

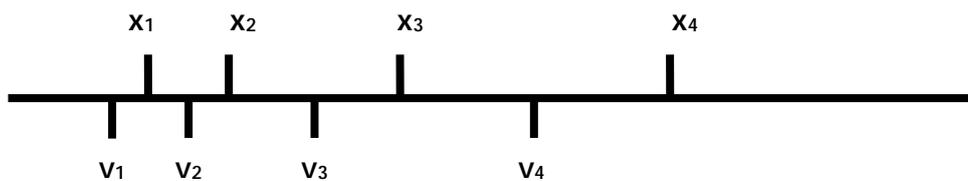


Figura 21: Esquema de discretização não uniforme do balanço populacional – adaptado de KUMAR e RAMKRISHNA (1996a).

Para cada categoria discretizada o balanço populacional deve ser integrado ao longo do intervalo limitado pelos valores da coordenada interna (v_i, v_{i+1}) . A integração da Equação 20 no intervalo i é apresentado a seguir:

$$\frac{d}{dt} \int_{v_i}^{v_{i+1}} f_1(v, t) dv = \int_{v_i}^{v_{i+1}} dv \left[\frac{1}{2} \sum_{j=0}^{i-1} \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v-w, w) f_1(v-w, t) f_1(w, t) dw - f_1(v, t) \sum_{j=0}^M \int_{v_j}^{v_{j+1}} \beta(v, w) f_1(w, t) dw \right] \quad (38)$$

Onde M é o número de intervalos do domínio. O número total de partículas no intervalo é definido da seguinte forma:

$$N_i(t) = \frac{d}{dt} \int_{v_i}^{v_{i+1}} f_1(v, t) dv \quad (39)$$

A Equação 38 pode ser apresentada em função do número de partículas nos distintos intervalos discretizados (n_i e n_j) empregando as seguintes aproximações baseadas na aplicação do teorema do valor médio e na representação dos intervalos através dos pontos pivôs (RAMKRISHNA, 2000):

$$\beta(x_i, x_j) \int_{v_i}^{v_{i+1}} \int_{v_j}^{v_{j+1}} f_1(v-w, t) f_1(w, t) dw = \beta(x_i, x_j) n_i n_j \quad (40)$$

Por outro lado, como já apontado anteriormente, as partículas formadas através da coalescência de duas partículas localizadas em pontos pivôs possuem tamanho distinto a qualquer ponto pivô. A função densidade destas espécies é então distribuída entre duas categorias consecutivas. Esta distribuição garante a conservação de duas propriedades ou momentos da distribuição. Quando estas propriedades são o número e o volume das partículas (momentos 0 e 1 da distribuição) devem ser então cumpridas as seguintes condições:

$$\begin{cases} a(v, x_i) + b(v, x_{i+1}) = 1 \\ a(v, x_i) x_i + b(v, x_{i+1}) x_{i+1} = v \end{cases} \quad (41)$$

Onde, $a(v, x_i)$ e $b(v, x_{i+1})$ são as frações da distribuição atribuídas às categorias i e $i+1$ respectivamente.

Estas aproximações podem ser aplicadas na Equação 38 obtendo-se a seguinte equação discretizada do balanço populacional:

$$\frac{d}{dt} n_i = \frac{1}{2} \sum_{\substack{j \geq k \\ x_{i-1} \leq (x_j + x_k) \leq x_{i+1}}} n_j n_k - \sum_{j=1}^M \beta(x_i, x_j) n_i n_j \quad (42)$$

$$\eta_i = \begin{cases} \frac{x_{i+1} - (x_j + x_k)}{x_{i+1} - x_i}, & \text{para : } x_i \leq x_j + x_k \leq x_{i+1} \\ \frac{(x_j + x_k) - x_{i-1}}{x_i - x_{i-1}}, & \text{para : } x_{i-1} \leq x_j + x_k \leq x_i \end{cases} \quad (43)$$

Onde η_i é a função de distribuição das partículas que coalescem no intervalo i .

Como já apontado anteriormente, a complexidade na solução do balanço populacional aumenta com a inclusão do termo que descreve o crescimento das partículas devido ao caráter hiperbólico da equação. Para estes sistemas, a derivada envolvida no termo de crescimento deve ser aproximada através de equações algébricas. Os métodos das diferenças finitas e dos volumes finitos têm sido apontados na literatura como técnicas apropriadas para a aproximação dos termos advectivos do balanço populacional (VALE e McKENNA, 2007; IMMANUEL e DOYLE III, 2003; FORTUNY *et al.*, 2005; ARAÚJO *et al.*, 2001; COEN *et al.*, 1998). Aproximações de primeira ordem, tais como diferenças centrais ou esquema *upwind*, podem resultar em soluções com forte difusão numérica quando aplicadas em discretizações bastante espaçadas da variável interna (QAMAR *et al.*, 2006; LEVEQUE, 2002). Este problema pode ser minimizado através de aproximações de ordem superior (≥ 2), porém tais aproximações podem introduzir oscilações, sobretudo em sistemas envolvendo distribuições com descontinuidades (LEVEQUE, 2002, KURGANOV e TADMOR, 2000, SHU, 1997). Recentemente, têm sido aplicadas técnicas de alta resolução para a resolução do balanço populacional na forma hiperbólica (QAMAR *et al.*, 2006; LIM *et al.* 2002; VALE e McKENNA, 2007). Tais técnicas utilizam aproximações de ordem superior combinadas com as chamadas funções limitadoras, baseadas em teorias de monotonicidade, que impedem a obtenção de soluções negativas ou oscilatórias. As aproximações de alta resolução são também utilizadas na discretização dos termos advectivos que descrevem a dispersão axial das partículas nas formas do balanço populacional que incluem coordenadas espaciais a exemplo da Equação 22 (ATTARAKIH *et al.*, 2004; CAMPOS e LAGE, 2003). Estes termos podem ser também calculados a partir de aproximações de primeira ordem baseadas em esquemas *upwind* como apresentado no trabalho de ATTARAKIH *et al.* (2004). Equações envolvendo termos de acumulação de alguma propriedade, difusão, advecção e termo fonte são típicas de problemas de Engenharia de Processos. A escolha de esquemas de discretização apropriados para cada problema depende da forma da distribuição da propriedade a ser calculada, a presença ou não de descontinuidades e da dinâmica dos distintos termos

envolvidos na equação. Para informações detalhadas sobre este assunto, recomenda-se a leitura de LEVEQUE (2002), KURGANOV e TADMOR (2000), MALISKA (2004).

Nesta revisão, constata-se uma carência de trabalhos relacionando a modelagem matemática baseada em balanço populacional aplicada a separação de dispersões incluindo coordenadas espaciais. Os trabalhos com maior proximidade com o sistema estudado nesta dissertação são resumidos a seguir.

ATTARAKIH *et al.* (2004) empregaram modelos baseados em balanço populacional na descrição de um sistema dinâmico de extração líquido-líquido. Nesta abordagem, foram utilizadas coordenadas interna e externa para descrição da fase dispersa. Os autores adequaram o método do pivô fixo desenvolvido por KUMAR e RAMKRISHNA (1996a) para sistemas contínuos e utilizaram esta adaptação na discretização do termo fonte (incluindo coalescência e quebra) do balanço populacional. Por outro lado, foi empregado o método dos volumes finitos com aproximações de primeira ordem com esquema *upwind* e métodos de alta resolução para a discretização da equação com respeito à coordenada axial. Finalmente, para a integração do balanço populacional com respeito ao tempo foi empregado o método de diferenças finitas com aproximações de primeira ordem e esquema implícito.

STERLING *et al.* (2004a) realizaram estudo com a equação do balanço populacional para modelagem do derrame de petróleo em águas marítimas costeiras. Nestes sistemas, parte do petróleo derramado está na forma de micro gotas de óleo (fase dispersa) as quais podem se combinar com partículas sólidas presentes nas águas costeiras formando um agregado. Os autores consideraram diferentes tipos de fase dispersa como argila, sílica, petróleo, petróleo-argila e petróleo-sílica. Para este sistema os autores empregaram um balanço populacional incluindo coordenada axial e duas coordenadas internas para a descrição da fase dispersa. As coordenadas internas foram a massa e a densidade dos agregados. Os autores não informaram o método numérico empregados na resolução do balanço populacional.

CAMPOS e LAGE (2003) apresentaram um modelo matemático baseado em balanço populacional para a descrição da dinâmica de reatores do tipo coluna de borbulhamento. Os autores empregaram o método do pivô fixo para discretização da coordenada interna e propuseram um esquema baseado em formulação do tipo Euler-Lagrange para a representação

do balanço. O método foi testado para alguns sistemas que utilizam coluna com borbulhamento de gás e para a validação do mesmo foram utilizadas soluções analíticas conhecidas.

De acordo com a presente revisão da literatura, existem poucos trabalhos relacionando a equação do balanço populacional com inclusão de coordenadas espaciais. Ademais, constatou-se a inexistência de trabalhos focalizando o uso de balanços populacionais para a descrição da separação de emulsões de petróleo do tipo A/O, contemplando fenômenos de coalescência binária, coalescência interfacial, sedimentação de partículas e formação de água livre. No entanto podem ser encontrados na literatura trabalhos visando à aplicação destes modelos em outros sistemas envolvendo dispersões líquido-gás, líquido-líquido e líquido-sólido (ATTARAKIH *et al.*, 2004; STERLING *et al.*, 2004a; TANG *et al.*, 2006; KRONBERGER *et al.*, 1995; ALOPAEUS *et al.*, 1999; SCOTT, 1968; PATIL e ANDREWS, 1998; LAGE, 2002; CAMPOS e LAGE, 2003).

Capítulo 3

3 Materiais e Métodos Experimentais

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados na etapa experimental deste trabalho. Estes estudos experimentais foram realizados nos laboratórios da PETROBRAS (UN-SEAL e CENPES) e do Instituto Tecnológico de Pesquisas – UNIT/Aracaju-SE (Laboratório de Engenharia de Petróleo e Laboratório de Sistemas Coloidais e Dispersões).

Nesta etapa experimental foi empregada amostra de um petróleo oriundo de um campo representativo da produção de petróleo da PETROBRAS/UN-SEAL no Estado de Sergipe. As técnicas experimentais aplicadas na caracterização de propriedades da amostra de petróleo e das emulsões sintéticas, bem como os procedimentos de preparo de emulsões e dos ensaios de separação gravitacional em escala laboratorial, são apresentados nas seções a seguir.

3.1 Caracterização do Petróleo e da Água Produzida

A amostra de petróleo coletada em campo foi caracterizada em laboratório visando avaliar alguns parâmetros básicos relacionados à composição do petróleo em espécies tensoativas e ácidas, além de salinidade, viscosidade, densidade e teor de água. Estas informações são essenciais para um melhor conhecimento sobre o comportamento do petróleo estudado. Para tanto, algumas propriedades físicas e químicas das fases envolvidas na amostra foi avaliada em laboratório, conforme relacionadas na Tabela 1.

Ao longo desta seção, serão descritas apenas as análises que não apresentam sua metodologia estabelecida por normas e que são largamente utilizadas pela indústria do petróleo. As análises regulamentadas através de normas e efetuadas para a amostra em estudo são citadas na Tabela 2, juntamente com suas respectivas técnicas de referência.

Tabela 1: Propriedades do óleo e fase aquosa

<i>Propriedades do óleo</i>	<i>Propriedades da água</i>
Densidade	Densidade
Viscosidade	Teor de Sal
Teor de Água e Sedimentos	pH
Índice de Acidez Total (IAT) e de Acidez Naftênica (IAN)	-
SARA*	-

* Teores de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

Tabela 2: Normas utilizadas na análise da amostra

Análise	Técnica	Norma
Densidade	Densimetria	ASTM D-5002
Teor de Sal	Extração por solventes e titulação potenciométrica da fase aquosa	ASTM D-6470
Teor de Água e Sedimentos	Titulação potenciométrica via reação de oxi-redução.	NBR-14647 / Karl Fischer
Viscosidade	Viscosimetria	ASTM D-7042
Número de Acidez Total (IAT)	Titulação potenciométrica via reação ácido-base	ASTM D-664
Teor de Cloretos na Água	Titulação potenciométrica via reação de precipitação	ASTM D-512 / NBR - 5759
pH	Potenciometria	ASTM D-1293

3.1.1 Metodologia – Análise de SARA

As análises para a determinação dos teores de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos foram realizados no CENPES seguindo metodologia desenvolvida no próprio centro de pesquisa, sendo esquematicamente mostrada na Figura 22.

Resumidamente, uma pequena massa de óleo é injetada num sistema de extração onde é promovida a percolação da amostra, havendo a retenção dos asfaltenos e de parte das resinas em um cartucho de extração em fase sólida empacotado com sílica.

O petróleo desasfaltado (sem asfaltenos) é então injetado diretamente no sistema de cromatografia com fluido supercrítico. O solvente empregado na diluição da amostra e na eluição de saturados e aromáticos é o CS₂, que é compatível com as condições de análise estabelecidas na norma ASTM D 5186. Nesta etapa, somente os saturados e aromáticos são analisados, sendo as frações de resinas e asfaltenos determinadas em uma segunda etapa.

A segunda etapa do processo de análise é realizada com a utilização da cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama. Esta cromatografia é precedida por uma evaporação dos compostos voláteis constituintes do petróleo, que são essencialmente compostos saturados e aromáticos.

Os percentuais de resinas e asfaltenos, depois de aplicadas correlações conhecidas, são corrigidos para os respectivos valores originais no petróleo em função da perda de massa por evaporação.

A Figura 22 mostra esquematicamente as etapas da análise de SARA.

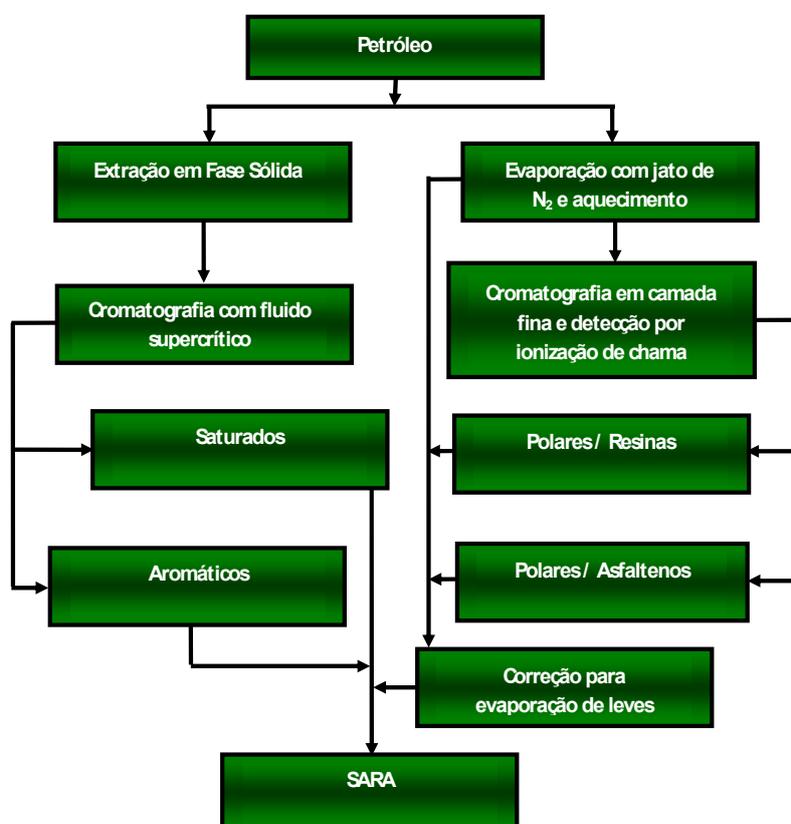


Figura 22: Fluxograma para a metodologia da análise de SARA

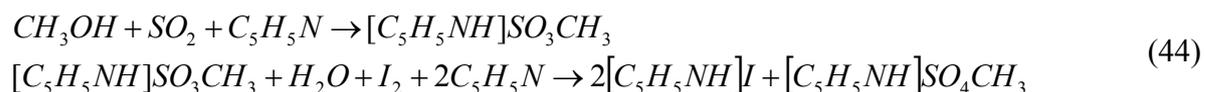
3.1.2 Metodologia – Titulação por Karl Fisher

Para análise do teor de água da emulsão sem a presença de água livre foi utilizado o método baseado na titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fischer. Para tanto, foi utilizado o titulador potenciométrico fabricado pela Metrohm modelo Titrand 836, ilustrado na Figura 23. O método empregado consistiu numa modificação da norma ASTM D 1744.



Figura 23: Sistema de análise do teor de água baseado no método de titulação potenciométrica empregando reagente de Karl Fisher

O princípio deste método baseia-se na reação de oxidação do dióxido de enxofre por iodo, na presença de água. Nesta reação, emprega-se uma base para promover o deslocamento da reação e o reagente de Karl Fischer o qual consiste numa mistura de iodo e dióxido de enxofre. O solvente de titulação utilizado foi uma mistura de metanol seco (pureza 99,8%) e clorofórmio (pureza 99%) na proporção molar 3:1. A reação da titulação, proposta por Karl Fisher em 1935 (MENDHAN *et al.*, 2002), é mostrada na Equação 44.



O álcool do solvente de titulação reage com o dióxido de enxofre formando um sal, que é oxidado pelo iodo do reagente de Karl Fischer. A oxidação consome água, encerrando a reação após todo o consumo da água emulsionada. O teor de água é determinado através do volume de reagente de Karl Fischer gasto na titulação de uma quantidade conhecida de amostra. As massas de emulsão adicionadas para caracterização encontram-se na faixa de 0,1 a 0,2 g.

3.1.3 Metodologia – Determinação do Índice de Acidez Naftênica

O índice de acidez naftênica (IAN) é expresso na mesma unidade do índice de acidez total (IAT) e representa uma fração deste, já que o IAN é apenas a contribuição dos ácidos naftênicos na acidez total. Esta análise foi realizada no CENPES através de metodologia desenvolvida no próprio centro de pesquisa.

A metodologia empregada pode ser descrita resumidamente da seguinte forma: uma solução de 0,5 g da amostra em tolueno é percolada através de um cartucho de extração em fase sólida (SPE) seletivo a ácidos carboxílicos. Após a retirada dos hidrocarbonetos e de outros componentes não ácidos com hexano e diclorometano, os ácidos naftênicos são removidos do cartucho com uma solução de ácido fórmico a 2% v/v em MTBE. Este solvente é posteriormente removido por evaporação até peso constante. O resíduo de evaporação é solubilizado em n-heptano. A concentração de ácidos naftênicos é determinada via espectrofotometria no infravermelho a partir da leitura da absorbância em números de onda em torno de 1710 cm^{-1} . O sinal de absorbância é comparado com uma curva de calibração construída com um padrão de ácidos naftênicos de IAN conhecido. O conteúdo de ácidos naftênicos é então expresso em mgKOH/g de petróleo, após as devidas conversões.

3.2 Preparação da Emulsão

As emulsões de petróleo preparadas nesta dissertação foram sintetizadas no Laboratório de Sistemas Coloidais e Dispersões do Instituto de Tecnologia e Pesquisa (ITP), utilizando

água destilada e o petróleo citado na seção 3.1. O procedimento de síntese envolveu as seguintes etapas:

- 1) Aquecimento do óleo em banho-maria até 50°C promovendo a diminuição da sua viscosidade.
- 2) Incorporação da fase aquosa no petróleo aquecido formando-se uma pré-emulsão através da agitação manual da mistura.
- 3) Geração da emulsão empregando o sistema de agitação apropriado (homogeneizador ou agitador mecânico) durante 5 minutos.
- 4) Adição do desemulsificante e mistura com o agitador mecânico durante 1 minuto.

Para cisalhamento e dispersão da fase aquosa nas emulsões, utilizou-se a agitação via homogeneizador Ultra Turrax T25 Basic (fabricado pela IKA). A Figura 24 ilustra o equipamento utilizado. Alternativamente, empregou-se também um agitador mecânico tipo hélice (Fisatom 713D) quando o interesse era a obtenção de perfis de DTG bastante distintos aos obtidos via homogeneizador. De acordo com os procedimentos seguidos nesta dissertação, as emulsões sintetizadas via homogeneizador geralmente possuíam gotas com tamanhos inferiores e distribuições mais estreitas que as obtidas via agitação mecânica.



Figura 24: Geração de emulsão – homogeneizador ULTRA-TURRAX

O funcionamento do homogeneizador baseia-se na aspiração da amostra líquida no centro do rotor seguido de sua expulsão radial através de fendas no estator devido à ação da força centrífuga. A Figura 25 ilustra o elemento dispersor (modelo S25N-25G) empregado nas sínteses de emulsões. A faixa de operação da velocidade de rotação do homogeneizador é de 0 a 24.000 rpm distribuídas em 5 velocidades selecionáveis. Nos ensaios realizados foi utilizada a velocidade de 18.000 rpm.



Figura 25: Elemento dispersor modelo S25N-25G da IKA

3.3 Determinação da Distribuição de Tamanho de Gotas

A distribuição de tamanho de gotas das emulsões foi determinada através da técnica de difração a laser empregando o equipamento MASTERSIZER 2000 da MALVERN, mostrado na Figura 26. Este equipamento é apropriado para caracterização de diâmetros compreendidos na faixa de 0,02 μm a 2000 μm dependendo do sistema analisado. Cabe destacar que a sensibilidade do equipamento é bastante limitada nos extremos desta faixa.



Figura 26: Equipamento para determinação da DTG - modelo MASTERSIZER 2000 da MALVERN

A técnica da difração a laser é baseada na passagem de um feixe luminoso através de um meio contendo partículas as quais promovem um espalhamento do feixe de luz incidente cuja intensidade e ângulo do espalhamento estão relacionadas com o tamanho das partículas. Para partículas esféricas, quanto menor o tamanho das partículas presentes no meio, maior será o ângulo de difração da luz, conforme ilustrado na Figura 27. O espalhamento da luz depende também de outros fatores como o comprimento de onda da luz e o índice de refração relativo da partícula no meio dispersante (WASHINGTON, 1992). Os equipamentos baseados nesta técnica possuem detectores posicionados em ângulos distintos para monitorar a intensidade da luz espalhada. Este sinal é convertido em curvas de distribuição de tamanho de partícula através de correlações matemáticas fundamentadas em teorias clássicas da física, com destaque para as teorias de Mie e Fraunhofer (PAPINI, 2003).

A teoria de Mie assume que as partículas possuem formato esférico de tamanho arbitrário, sendo necessário que se saibam os índices de refração da partícula e do meio. Sua vantagem frente às demais teorias reside na sua validade para qualquer valor de tamanho de partícula a ser medido, além de gerar resultados mais precisos. Esta teoria permite prever os valores máximos e mínimos da intensidade da luz espalhada pelas partículas presentes no meio, a partir da resolução de equações que descrevem a interação da radiação eletromagnética com a matéria. Por outro lado, a teoria de Fraunhofer é considerada como um caso especial da teoria de Mie, não tomando em consideração o índice de refração das partículas. Esta limitação leva a estimativas pouco precisas da distribuição quando as partículas analisadas são planas ou transparentes (PAPINI, 2003).

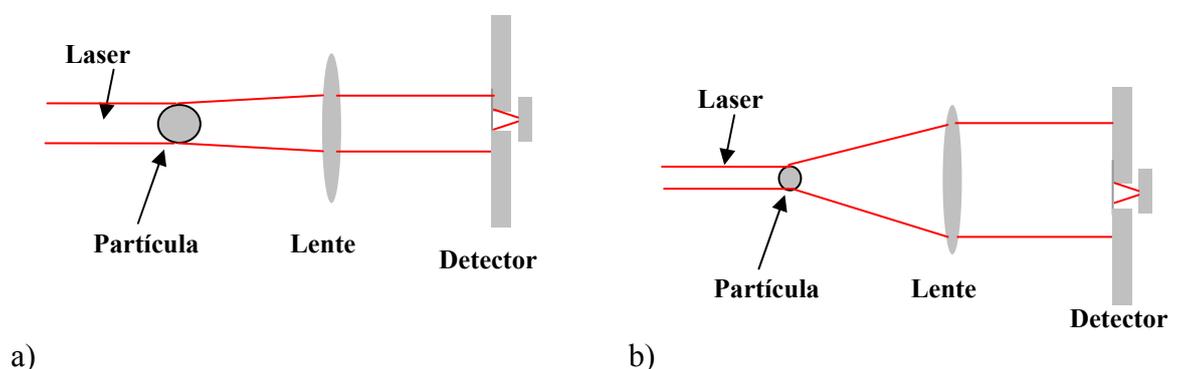


Figura 27: Difração do feixe de luz para partículas: a) maior tamanho e b) menor tamanho

Um sistema típico para caracterização da distribuição do tamanho de partículas por difração a laser é ilustrado na Figura 28. Os principais componentes do sistema são listados a seguir:

- Laser – fonte emissora de luz compacta, intensa e de comprimento de onda fixo.
- Sistema de amostragem – para dispersão da amostra e circulação em circuito fechado através do sistema de lentes.
- Lentes para focalização do feixe de luz espalhado em direção aos detectores.
- Série de detectores posicionados em ângulos distintos.

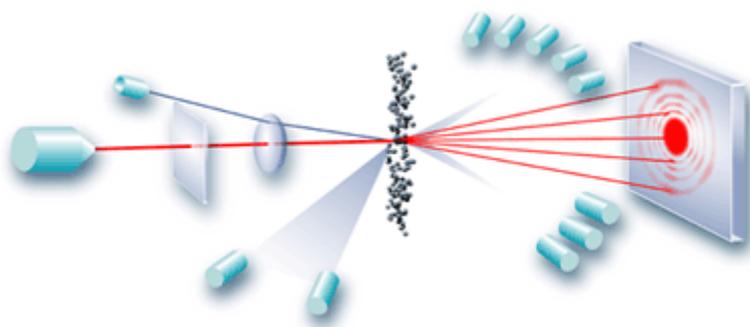


Figura 28: Sistema típico para determinação de tamanho de partículas por difração a laser

Todas as análises de distribuição do tamanho de gota das emulsões em estudo foram conduzidas empregando o equipamento MASTERSIZER 2000, constituído por um laser de Hélio Neon com comprimento de onda de 632,8 nm combinado com uma fonte de luz azul. O equipamento é comandado por um computador dotado de um programa que controla as medidas, efetua os cálculos de distribuição baseados na teoria de Mie e disponibiliza os resultados sob a forma de gráficos e tabelas.

As caracterizações foram realizadas a partir de amostras de emulsões altamente diluídas num óleo mineral transparente (EMCA70[®] da Ipiranga, 19,3 cP @ 25°C). A diluição da emulsão leva à redução do número de gotas presentes no meio, minimizando assim fenômenos de reflexão múltipla os quais não são considerados pela teoria de Mie. Por outro lado, a diluição de sistemas muito escuros a exemplo das emulsões de petróleo é necessária para permitir que nem toda a luz seja absorvida pela amostra o que resultaria em intensidades muito baixas de luz espalhada. As soluções foram preparadas com a adição de 5 a 10 gotas da

emulsão em 200 ml de diluente. Cabe ressaltar que o diluente empregado nas análises tem sido utilizado pela PETROBRAS em aplicações envolvendo equipamentos de difração a *laser* semelhantes ao adotado nesta dissertação. Neste sentido, RAMALHO e OLIVEIRA (1999) propuseram um método de determinação de tamanho de gotas de emulsões de petróleo baseado em difração a laser, empregando diluente semelhante ao utilizado nesta dissertação. As distribuições obtidas foram comparadas com a técnica de microscopia ótica, demonstrando boa adequação do método.

A presença de bolhas de ar pode introduzir espalhamento de luz indesejável, influenciando diretamente no resultado da medida, nas análises de espalhamento de luz de dispersões. Para evitar este tipo de interferência, é recomendável efetuar a remoção de bolhas do diluente antes da operação de diluição. Neste sentido, a permanência da amostra em repouso durante 24h é suficiente para a retirada do ar incorporado.

Nesta dissertação, cada distribuição de tamanho de gota determinada pelo equipamento consistia da média de pelo menos três medidas. Os parâmetros óticos necessários para cálculos de distribuição de tamanhos via teoria de Mie foram os índices de refração da fase dispersa (água) e do dispersante (EMCA70[®]), os quais foram determinados experimentalmente nos laboratórios do CENPES em 1,333 para a água e 1,467 para o dispersante.

Os resultados de distribuição disponibilizados pelo equipamento incluem parâmetros estatísticos da curva de distribuição de tamanhos, tais como mediana, diâmetro médio volumétrico, dentre outros. Nesta dissertação, a curva de distribuição de tamanho de gotas e o diâmetro médio volumétrico - $D(4,3)$ - medidos pelo equipamento foram selecionados para fins de avaliação das emulsões e comparação com os resultados do modelo matemático. Em particular, o parâmetro $D(4,3)$ corresponde ao diâmetro da esfera que possui o mesmo volume médio das partículas constituintes do sistema.

Além do $D(4,3)$, outras definições são importantes na avaliação dos resultados:

$D(0,1)$ = diâmetro abaixo do qual se encontra 10% do volume total da fase dispersa.

$D(0,5)$ = diâmetro abaixo do qual se encontra 50% do volume total da fase dispersa.

$D(0,9)$ = diâmetro abaixo do qual se encontra 90% do volume total da fase dispersa.

3.4 Testes de Quebra de Emulsões em Escala de Laboratório

Foram realizados ensaios de quebra de emulsões de petróleo com base em tratamento gravitacional com e sem adição de desmulsificante. Os testes foram conduzidos em batelada, empregando emulsões sintéticas contendo 40% em massa de água. Estas emulsões foram preparadas de acordo com os procedimentos descritos na seção 3.2. Os ensaios foram conduzidos num separador que consistia em béquer de vidro com diâmetro interno de 8,8 cm e altura de 9,0 cm. O volume de emulsão adicionado no béquer ou separador em cada ensaio foi de 420 cm^3 , correspondendo a uma altura de coluna líquida de 6,9 cm no interior do separador. A razão entre esta altura de coluna líquida e o diâmetro do béquer é equivalente àquela dos separadores gravitacionais tipo tanque de água livre empregados no campo de produção da PETROBRAS/UN-SEAL. Todos os experimentos foram realizados sob temperatura ambiente, servindo para simular a separação ocorrido em um tanque de água livre, projeto semelhante aos tanques de lavagem ilustrados na Figura 19, operando em modo batelada.

Para acompanhamento do avanço da quebra das emulsões durante os testes, eram coletadas amostras em dois níveis do separador através de seringas para fins de determinação do teor de água e da distribuição de tamanho de gotas. As alturas correspondentes a estes dois níveis foram de 6 cm (X) e 2 cm (Y). A Figura 29 ilustra o esquema de coleta de amostra do separador de laboratório.

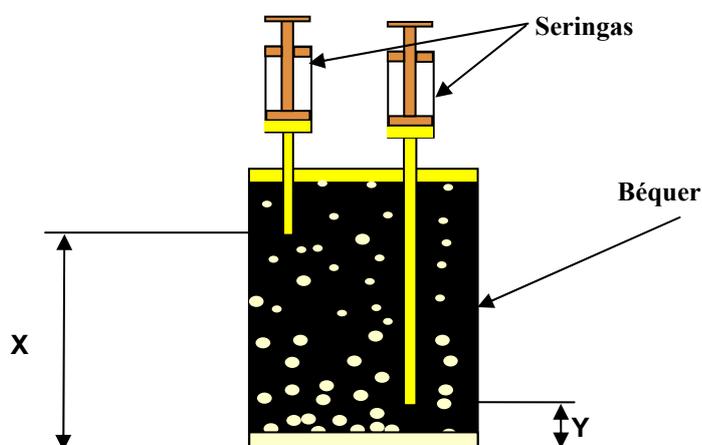


Figura 29: Esquema de coleta de amostras no separador de laboratório

O volume de água livre formada era monitorado ao longo do tempo (entre 1 e 12h) através de visualização direta do nível e da respectiva marcação na parede graduada do separador. Cabe destacar que nos testes em questão, a fase aquosa livre no fundo do separador era sempre límpida e sua interface com a emulsão era bastante nítida. Ademais, a fase emulsionada era escura, inviabilizando a visualização de eventuais gotas grandes dispersas no meio, ou sobretudo daquelas localizadas nas regiões de empacotamento denso.

4 Modelagem Matemática

O modelo matemático desenvolvido descreve a separação de emulsões água em óleo de forma dinâmica e fenomenológica, através da utilização da equação do balanço populacional incluindo termos para a descrição da coalescência, a sedimentação e o transporte difusivo. O estudo foi aplicado a um processo batelada conduzido sob temperatura ambiente e constante. Diante da importância da ação do calor no processo de separação, o modelo incorpora a variável temperatura permitindo assim a descrição dos processos de separação envolvendo tratamento térmico.

A equação do balanço populacional do modelo implementado nesta dissertação corresponde à Equação 22, apresentado anteriormente na seção 2.3.2. Esta equação de balanço considera como coordenadas externas o tempo e a variável espacial axial e como coordenada interna o volume das gotas. Esta equação foi também empregada por STERLING *et al.* (2004a) no seu estudo sobre a modelagem da dispersão de óleo em derrames marinhos.

Para a resolução do balanço populacional foi feita a discretização da equação do balanço em relação à coordenada interna utilizando a técnica do pivô fixo. O balanço na sua forma discretizada é apresentado na Equação 45. Esta discretização transforma a equação diferencial parcial num sistema de N_p equações, onde N_p representa o número de intervalos discretos. Cabe destacar que na Equação 45 o número de gotas no intervalo k representado por n_k equivale à função densidade. Nesta equação os termos w_k , D_z e θ_k , equivalem respectivamente a velocidade de sedimentação das gotas do intervalo k , o coeficiente de difusão axial e o termo fonte que inclui a descrição da formação e desaparecimento de gotas do intervalo k por coalescência (binária e interfacial).

A Equação 47 descreve a velocidade de sedimentação baseada na lei de Stokes discutida na seção 2.2.1.2. O termo negativo ‘ $-K_I$ ’ representa a eficiência da sedimentação, consistindo num parâmetro ajustável de modo a orientar o movimento no sentido inverso à coordenada axial cujo sentido é definido como ascendente.

A Equação 48 representa a taxa de coalescência entre uma gota do intervalo i e outra do intervalo k . O termo ' K_2 ' é a eficiência da separação, consistindo num parâmetro ajustável. Já os termos $\beta_{Br(i,k)}$ e $\beta_{SD(i,k)}$ são respectivamente a taxa da coalescência promovida pelo movimento browniano e a taxa da coalescência por sedimentação diferencial. Estas taxas são calculadas a partir das equações 49 e 50, no caso da interação acontecer entre as gotas do intervalo i e outra do intervalo j as equações 48, 49 e 50 continuam válidas, bastando substituir o subscrito k por j . Expressões equivalentes foram empregadas por STERLING *et al.* (2004a) e ATTARAKIH *et al.* (2004).

$$\frac{\partial n_k}{\partial t} + \frac{\partial(w_k n_k)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial(n_k)}{\partial z} \right) + \theta_k \quad \text{com } k=1, \dots, N_p \quad (45)$$

$$\theta_k = \theta_{k-Binária} + \theta_{k-Interfacial} = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \geq j} \eta_k \beta_{i,j} n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{N_p} \beta_{i,k} n_i + v f_k n_k \quad (46)$$

$$w_k = -K_1 \frac{(\rho_d - \rho_c) d_k^2 g}{18 \mu_c} \quad (47)$$

$$\beta_{i,k} = K_2 (\beta_{Br(i,k)} + \beta_{SD(i,k)}) \quad (48)$$

$$\beta_{Br(i,k)} = \frac{2KT}{\mu_c} \left(\frac{1}{d_i} + \frac{1}{d_k} \right) (d_i + d_k) \quad (49)$$

$$\beta_{SD(i,k)} = \frac{\pi}{4} (d_i + d_k)^2 |w_i - w_k| \quad (50)$$

$$x_{k+1} = q x_k \quad (51)$$

$$v_k = \frac{(x_{k-1} + x_k)}{2} \quad (52)$$

$$\eta_k = \frac{x_{k+1} - v}{x_{k+1} - x_k}, \text{ para } : x_k \leq v \leq x_{k+1} \quad (53)$$

$$\eta_k = \frac{v - x_{k-1}}{x_k - x_{k-1}}, \text{ para } : x_{k-1} \leq v \leq x_k \quad (54)$$

Onde: i, j, k (subscritos)= classes de tamanho de gotas ou partículas, z = distância vertical medida a partir do fundo do béquer (altura), η_k = função de distribuição das gotas ou partículas adotado na técnica do pivô fixo para definir a distribuição entre as classes, d =

diâmetro da gota ou partícula, K = constante de Boltzman, T = temperatura, μ_c = viscosidade da fase contínua, ρ_d = massa específica da fase dispersa, ρ_c = massa específica da fase contínua, g = aceleração da gravidade, x = volume de gotas ou partículas dos pontos pivôs, q = espaçamento da discretização (razão da progressão geométrica), v = volume da gota ou partícula em estudo, v_f = velocidade de coalescência interfacial da gota, N_p = representa a maior classe de tamanho de gotas ou partículas considerada na distribuição ou o número de pontos pivôs e t = tempo.

Para a resolução do sistema de equações foram consideradas uma condição inicial ($t=0$) e duas condições de contorno, em $Z=0$ (contorno inferior – zona de coalescência interfacial) e em $Z = h$ (contorno superior – zona da interface líquido-ar).

A condição inicial descreve os valores de n_k para $k=1, \dots, N_p$ para $t=0$. Estes valores são encontrados através de medidas de DTG das emulsões sintetizadas nos testes experimentais.

A Equação 55 foi utilizada como condição de contorno em $Z=0$ e $Z=h$.

$$w_k n_k = D_z \frac{\partial n_k}{\partial z} \quad (55)$$

A resolução do modelo matemático no contorno inferior empregando a Equação 55, resulta em saldo nulo da variação da distribuição em $Z = 0$, sendo que a distribuição é unicamente modificada por fenômenos de coalescência binária e interfacial. Este tipo de condição de contorno é chamado de equação de contorno reflexiva e foi empregada por STERLING *et al.* (2004b) e ATTARAKIH *et al.* (2004). A aplicação desta condição em $Z = h$ na resolução do modelo no contorno superior, resulta em fluxo nulo em relação a Z no topo do separador, sendo a distribuição unicamente modificada por fenômenos de coalescência binária. Estas condições de contorno foram as que melhor se adequaram aos dados experimentais obtidos nesta dissertação permitindo a obtenção de soluções sem problemas de descontinuidade.

Todo o estudo foi conduzido em duas etapas de modelagem, com geração de códigos computacionais escritos na linguagem FORTRAN 90 (Compaq Visual Fortran 6.6) empregando um Notebook com processador Core 2 Duo com 1.73 GHz de velocidade de processamento e 2.0 GB de memória RAM.

A primeira etapa do estudo visou consolidar a técnica do pivô fixo, desenvolvido por KUMAR e RAMKRISHNA (1996a), para solução de equações de balanço populacional desconsiderando a coordenada externa. Esta etapa foi desenvolvida através da comparação da resolução numérica do balanço com soluções analíticas conhecidas. Esta etapa possibilitou comprovar a adequação desta técnica na discretização e resolução do balanço populacional.

A segunda etapa do estudo consistiu na resolução do modelo descrito pelas Equações 45 a 55 empregando distintos métodos numéricos entre os quais se destaca a aplicação da técnica do pivô fixo previamente validada.

4.1 Primeira Etapa - Validação do Modelo de Balanço Populacional pela Técnica do Pivô Fixo

Para validação da estrutura de resolução do balanço populacional utilizando a técnica do pivô fixo foram empregadas duas soluções analíticas de duas formas simplificadas do balanço populacional. Na primeira equação do balanço foi implementada a solução analítica desenvolvida por SCOTT (1968) para a equação do balanço populacional considerando unicamente a formação e desaparecimento de gotas por coalescência (Equação 56). A segunda forma do balanço incluía também o quebraamento das gotas e considerou-se número constante de gotas (Equação 57) e uma solução analítica desta equação foi apresentada por PATIL e ANDREWS (1998) e validada posteriormente por LAGE (2002).

Assim, as formas do balanço populacional estudadas nesta seção desconsideram a coordenada espacial como coordenadas externa descrevendo unicamente a dinâmica temporal do sistema disperso. Os balanços empregados assim como as condições iniciais de cada modelo são apresentados a seguir:

MODELO 1 (SCOTT, 1968):

$$\frac{\partial n}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-w, w)n(v-w, t)n(w, t)dw - n(v, t) \int_0^\infty \beta(v, w)n(w, t)dw \quad (56)$$

$$\text{Condição inicial: } n(v,0) = \frac{N(0)a^{\xi+1}}{\xi_2 \Gamma(\xi+1)} \left(\frac{\xi}{\xi_2} \right)^{\xi} e^{-a \frac{\xi}{\xi_2}} e^{-\xi_2} \quad \xi_2 = \frac{av_0}{(\xi+1)}$$

Onde: v, w = volumes das partículas ou gotas em estudo, ξ é um número positivo, a e ξ_2 são constantes, v_0 = volume inicial médio das partículas ou gotas, $N(0)$ é o número total inicial de partículas ou gotas, $\beta(v-w, w)$ e $\beta(v, w)$ = taxa de coalescência entre duas partículas ou gotas de volume $v-w$ e w e entre duas partículas ou gotas de volume v e w , respectivamente, $n(v, t)$, $n(w, t)$, $n(v-w, t)$ = função densidade da partículas ou gota de volume v , w e $v-w$, respectivamente, variando com o tempo e Γ a função gama, podendo para os casos estudados ser representada por $\Gamma(\xi+1) = \xi!$.

$$\text{Para } \xi = 1 \text{ a condição inicial passa a ser descrita por: } n(v,0) = 4 \frac{N(0)}{v_0} \left(\frac{1}{v_0} \right) e^{-\left(\frac{2}{v_0}\right)}$$

MODELO 2 (LAGE, 2002):

$$\begin{aligned} \frac{\partial n}{\partial t} = & \frac{1}{2} \int_0^v \beta(v-w, w) n(v-w, t) n(w, t) dw - n(w, t) \int_0^\infty \beta(v, w) n(w, t) dw + \\ & \int_v^\infty L(w) b(v, w) S(w) n(w, t) dw - S(v) n(v, t) \end{aligned} \quad (57)$$

$$\begin{aligned} \text{Com: } L(w) b(v, w) &= 2/w \\ \beta(v, w) &= Q \\ S(v) &= Sv \text{ e } S(w) = Sw \end{aligned}$$

$$\text{Condição inicial: } n(v,0) = N(0) \left(\frac{2N(0)}{V} \right)^2 v e^{-\left(\frac{2N(0)}{V}v\right)}$$

Onde: $L(w).b(v,w)$ = função que representa a quebra das partículas ou gotas de tamanho w para formar partículas ou gotas de tamanho v , $S(v)$, $S(w)$ = taxa de quebra das partículas ou gotas de volume v e w , respectivamente, S = constante relativa à taxa de quebra da gota ou partícula, V = primeiro momento da distribuição a $t=0$, Q , L e S são constantes e $N(0)$ é calculado a partir da seguinte equação: $N(0) = \sqrt{\frac{2SV}{Q}}$.

A descrição do fenômeno de quebramento de gotas no modelo 2 se dá através do terceiro e quarto termos da Equação 57. Estes termos descrevem respectivamente a velocidade

de aparecimento de gotas de volume v devido ao quebramento de gotas de volume superior (w) e a velocidade de desaparecimento de gotas de volume v devido ao seu quebramento em gotas menores.

Para as soluções analíticas e numéricas das duas equações do balanço foram desenvolvidos 04 pacotes computacionais:

- Pacote 1: solução analítica do Modelo 1 desenvolvida por SCOTT (1968) para taxa de coalescência entre gotas constante (caso 3 do seu estudo) conforme já descrito na seção 2.3.2, e balanço populacional desconsiderando o quebramento entre gotas.
- Pacote 2: solução discretizada do Modelo 1 utilizando a técnica do pivô fixo e integração no tempo com o pacote computacional DASSL.
- Pacote 3: solução analítica do Modelo 2 desenvolvida por LAGE (2002) para o balanço populacional incluindo quebramento, coalescência e número de gotas constante. Esta solução analítica foi apresentada detalhadamente na seção 2.3.2.
- Pacote 4: solução discretizada do Modelo 2 utilizando a técnica do pivô fixo e integração no tempo com o pacote computacional DASSL.

Conforme apresentado na seção 2.3.2, técnicas de discretização da coordenada interna do balanço populacional quando aplicadas a esta forma simplificada do balanço é obtido um conjunto de equações diferenciais ordinárias resultando num problema do valor inicial. A discretização do domínio consiste na definição de intervalos (v_k, v_{k+1}) através de uma progressão geométrica e para cada intervalo é estabelecida a localização do ponto pivô. A Figura 21, da seção 2.3.2, apresenta o esquema de discretização empregado baseado nas seguintes equações:

$$x_{k+1} = qx_k \tag{58}$$

$$v_k = \frac{(x_{k-1} + x_k)}{2} \tag{59}$$

Onde x_k é o ponto pivô do intervalo discreto k e $q > 1$ é uma constante que determina o espaçamento da discretização.

As formas discretizadas dos dois modelos através da técnica do pivô fixo são apresentadas a seguir:

MODELO 1 discretizado:

$$\frac{d}{dt} n_k = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \geq j \\ x_{k-1} \leq x_i + x_j \leq x_{k+1}}} \eta_k Q n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{N_p} Q n_i \quad k=1, \dots, N_p \quad (60)$$

MODELO 2 discretizado:

$$\frac{d}{dt} n_k = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i \geq j \\ x_{k-1} \leq x_i + x_j \leq x_{k+1}}} \eta_k Q n_i n_j - n_k \sum_{i=1}^{N_p} Q n_i + \sum_{i=1}^{N_p} n_{k,i} S_i n_i - S_k n_k \quad k=1, \dots, N_p \quad (61)$$

Nestas equações, η_k é a função de distribuição das partículas que coalescem no intervalo discreto k , sendo calculada da seguinte forma:

$$\eta_k = \begin{cases} \frac{x_{k+1} - (x_i + x_j)}{x_{k+1} - x_k}, \text{ para } : x_k \leq x_i + x_j \leq x_{k+1} \\ \frac{(x_i + x_j) - x_{k-1}}{x_k - x_{k-1}}, \text{ para } : x_{k-1} \leq x_i + x_j \leq x_k \end{cases} \quad (62)$$

Além disso, n_k é o número de gotas médio encontradas no intervalo discreto k e $n_{k,i}$ é a contribuição para a população de classe de tamanho k devido a quebra de partículas de tamanho x_i , cujos valores são calculados a partir das seguintes expressões:

$$n_k = \frac{\int_{v_k}^{v_{k+1}} n(v) dv}{v_{k+1} - v_k} \quad (63)$$

Para $L(w) b(v, w) = 2/x_i$, temos:

$$n_{k,i} = \frac{x_{k+1} - x_{k-1}}{x_i} \quad (64)$$

A integração do sistema de equações ordinárias resultado da discretização dos balanços foram feitas empregando o código DASSL, baseado em fórmulas de diferenciação de frente para trás (em inglês BDF) (BRENAN *et al.*, 1996).

Para a implementação da resolução das equações discretizadas dos dois modelos foram desenvolvidos programas principal e sub-rotinas. O programa principal comunica-se com três sub-rotinas sendo uma o módulo ‘PARÂMETROS’ que contém as constantes do modelo, a

sub-rotina 'DASSL' como método de integração numérica e a sub-rotina 'RES' com as equações discretizadas do balanço populacional. O fluxo de informações entre as distintas rotinas é ilustrado na Figura 30.

A Figura 31 mostra um fluxograma mais detalhado das operações efetuadas pelo programa principal onde YPRIME representa um vetor de derivada das distintas incógnitas do problema e DELTA é o vetor de fechamento das distintas equações diferenciais ordinárias.



Figura 30: Sequência Lógica Utilizada nas Soluções dos Modelos da Primeira Etapa

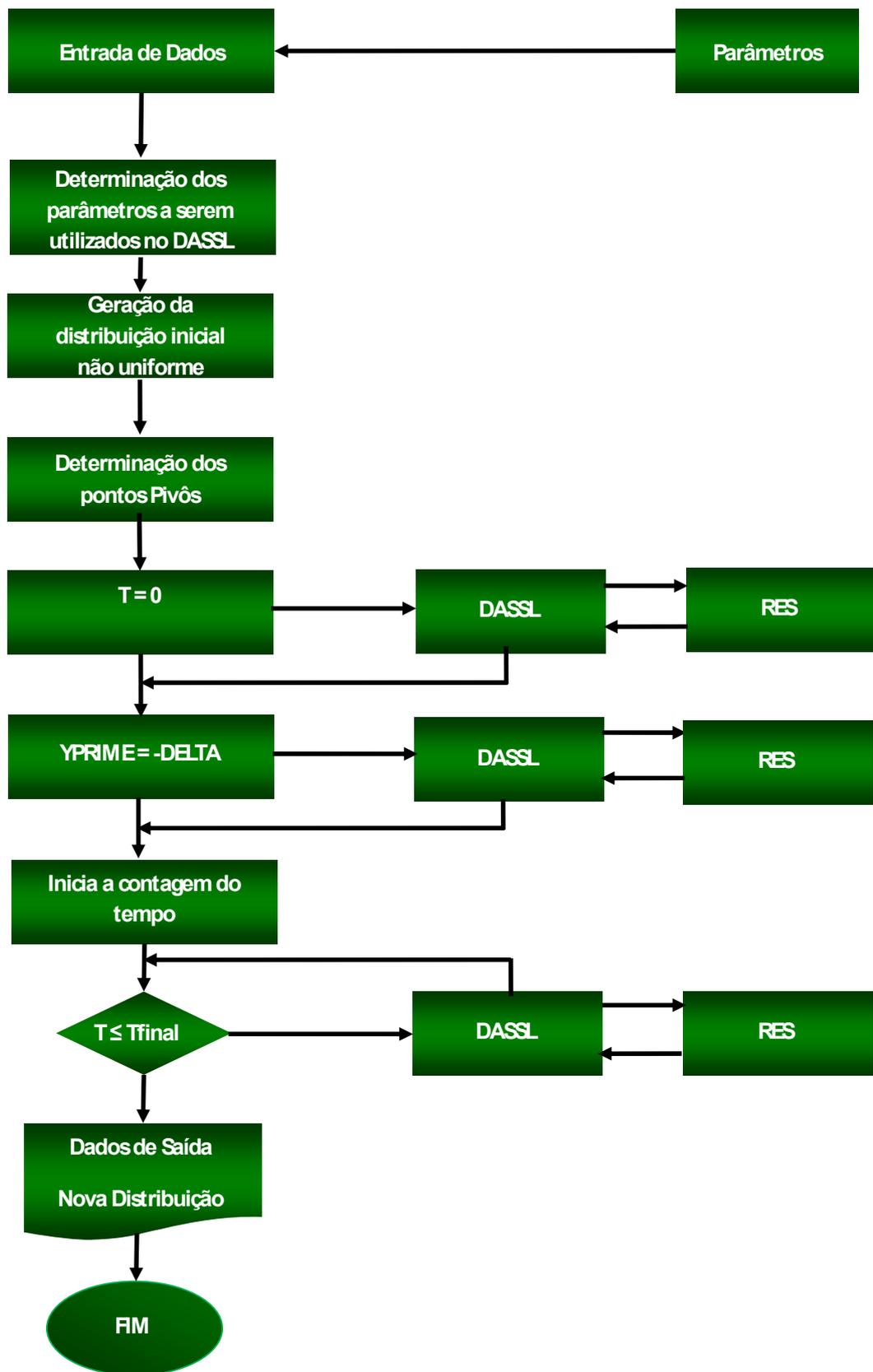


Figura 31: Primeira Etapa da Modelagem - Seqüência Lógica do Programa Principal

4.2 Segunda Etapa - Processo de Separação de Emulsões Água-Óleo por Processo Batelada

Conforme citado no início do capítulo, o processo de separação por coalescência e sedimentação da emulsão água-óleo foi descrito matematicamente utilizando a equação da conservação que considera o acúmulo, o transporte advectivo, o transporte difusivo e termo fonte (Equações 45 a 55).

Na revisão da literatura foi feito um estudo relacionando as técnicas numéricas utilizadas para a resolução de balanços. Para equações do balanço contemplando coordenadas espaciais alguns trabalhos apresentaram resultados satisfatórios empregando técnicas de discretização baseadas em volumes finitos com aproximações de primeira ordem aplicadas ao termo advectivo do balanço. Baseando-se nos bons resultados destes trabalhos e nas características de preservação de magnitudes que fundamentam o método, foi escolhido o método dos volumes finitos para discretização da coordenada espacial axial do modelo. Além disso, empregou-se a técnica do pivô fixo para discretização da coordenada interna (volume de gota) e um esquema semi-implícito baseado em diferenças finitas para a integração com o tempo. A aplicação destas técnicas numéricas leva à transformação da equação do balanço populacional num conjunto de equações algébricas lineares que na sua representação matricial é constituído por uma matriz de coeficientes de tipo tridiagonal. Este tipo de sistemas é tipicamente resolvido empregando o método de Thomas (PINTO e LAGE, 2001).

O desenvolvimento detalhado para a obtenção do sistema de equações algébricas resultante da aplicação das técnicas de discretização será apresentado nesta seção.

A Figura 32 mostra a malha de discretização uniforme da coordenada axial em volumes finitos. As fronteiras do domínio foram localizadas nos limites de volumes inteiros (ao invés de semi-volumes) para garantir a conservação de magnitudes também nas regiões de fronteira. Cada volume é associado ao ponto central P sendo limitado pelas faces w e e . Abaixo e acima deste volume encontram-se os volumes com pontos centrais W e E . Os volumes são ordenados do fundo até o topo do recipiente separador considerando N_z volumes. Os volumes 1 e N_z devem ser tratados de forma específica para considerar as condições de contorno do

modelo matemático. Para os demais volumes (internos) o desenvolvimento das equações algébricas é equivalente.

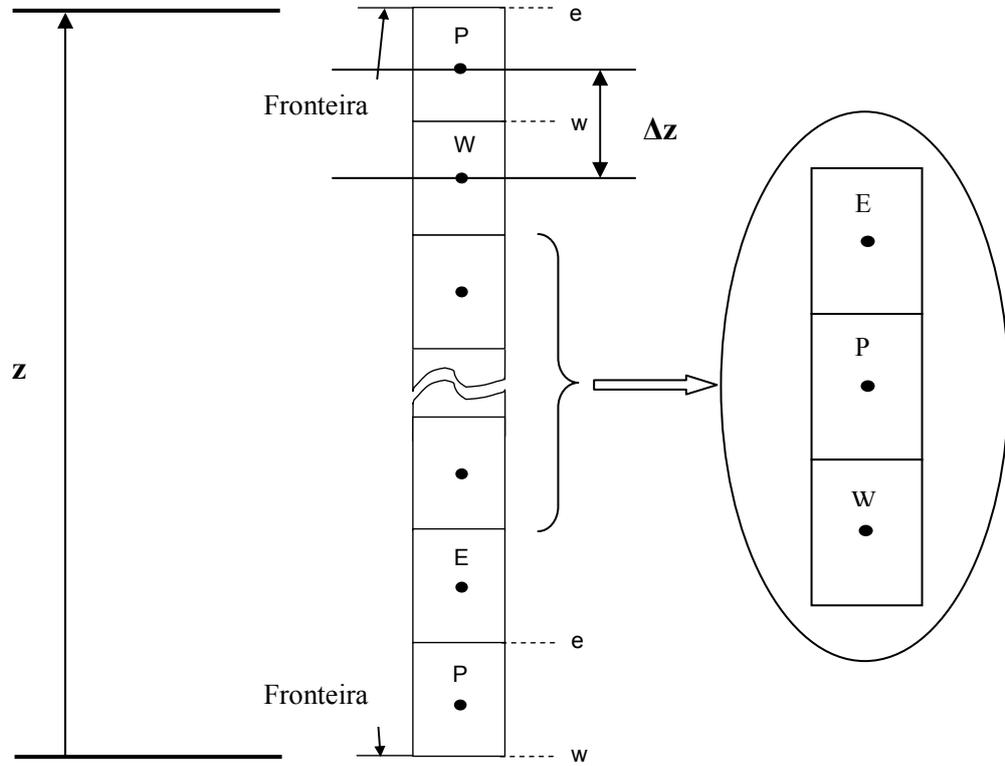


Figura 32: Malha com volumes inteiros – adaptado de MALISKA (2004)

4.2.1 Discretização do Balanço Populacional para os Volumes Internos

Para os volumes internos ($i=2, \dots, N_z-1$), a discretização do balanço populacional (Equação 45 na sua forma constitutiva) referente às coordenadas espacial e temporal é obtida

através da aplicação do operador $\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e dz$ considerando as faces de cada volume finito (w e e) e os limites de integração do tempo (t e $t+\Delta t$).

$$\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \frac{\partial n_k}{\partial t} dt dz = \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e D_z \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{\partial n_k}{\partial z} \right) dz dt - \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e w_k \frac{\partial n_k}{\partial z} dz dt + \int_t^{t+\Delta t} \int_w^e \theta_k dz dt \quad (65)$$

Fazendo a integração da Equação 65 obtém-se o seguinte resultado:

$$(n_{kP} - n_{kP}^0)\Delta z = D_z \left. \frac{\partial n_k}{\partial z} \right|_w^e \Delta t - w_k (n_k|_e - n_k|_w)\Delta t + \theta_{kP}^0 \Delta z \Delta t \quad (66)$$

Onde Δz e Δt são respectivamente o incremento das coordenadas espacial e temporal e n_{kP} é o número de gotas no intervalo k da coordenada interna no ponto central P do volume finito. O sobrescrito '0' indica que o termo é avaliado no instante t , enquanto os termos sem este sobrescrito são avaliados no instante $t+\Delta t$. Observa-se que na Equação 66 foi utilizado um esquema de integração com o tempo de primeira ordem do tipo semi-implícito, para o qual os dois primeiros termos à direita da equação foram avaliados no tempo $t+\Delta t$ e o termo fonte é avaliado no tempo t . Além disso, os coeficientes D_z e w_k foram considerados constantes no intervalo de integração.

Tanto os termos relativos aos fluxos difusivos quanto os de transportes advectivos são avaliados nas faces do volume finito. Para o termo difusivo, a primeira derivada espacial em cada face pode ser aproximada por um esquema de primeira ordem por diferenças centrais. Já para o termo advectivo, aproximações por diferenças centrais podem causar oscilações nas soluções, de tal forma que foi empregado um esquema *upwind* para o qual o valor de n_k na face w é aproximado por n_{kP} e o valor de n_k na face e é aproximado por n_{kE} .

$$D_z \left[\frac{\partial n_k}{\partial z} \right]_w \Delta t = D_z \frac{n_{kP} - n_{kW}}{\Delta z} \Delta t \quad (67)$$

$$D_z \left[\frac{\partial n_k}{\partial z} \right]_e \Delta t = D_z \frac{n_{kE} - n_{kP}}{\Delta z} \Delta t \quad (68)$$

$$w_k n_k|_e \Delta t = w_k n_{kE} \Delta t \quad (69)$$

$$w_k n_k|_w \Delta t = w_k n_{kP} \Delta t \quad (70)$$

Aplicando as aproximações citadas na Equação 66, temos:

$$(n_{kP} - n_{kP}^o) \Delta z = D_z \frac{n_{kE} - n_{kP}}{\Delta z} \Delta t - D_z \frac{n_{kP} - n_{kW}}{\Delta z} \Delta t + w_k n_{kP} \Delta t - w_k n_{kE} \Delta t + \theta_{KP}^o \Delta z \Delta t \quad (71)$$

Rearranjando os termos da equação 71, obtém-se:

$$(n_{kP} - n_{kP}^o) \Delta z + (w_k n_{kE} - w_k n_{kP}) \Delta t = \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} (n_{kE} - 2n_{kP} + n_{kW}) + \theta_{KP}^o \Delta z \Delta t \quad (72)$$

ou ainda:

$$n_{kP} \Delta z - n_{kP}^o \Delta z + w_k n_{kE} \Delta t - w_k n_{kP} \Delta t = \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} n_{kE} - \frac{2D_z \Delta t}{\Delta z} n_{kP} + \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} n_{kW} + \theta_{KP}^o \Delta z \Delta t \quad (73)$$

ou ainda:

$$n_{kP} \left(\Delta z - w_k \Delta t + \frac{2D_z \Delta t}{\Delta z} \right) = n_{kE} \left(\frac{D_z \Delta t}{\Delta z} - w_k \Delta t \right) + n_{kW} \left(\frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \right) + (\theta_{KP}^o \Delta z \Delta t + n_{kP}^o \Delta z) \quad (74)$$

Por conveniência, são feitas as seguintes definições:

$$A_{kP} = \Delta z - w_k \Delta t + \frac{2D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (75)$$

$$A_{kE} = \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} - w_k \Delta t \quad (76)$$

$$A_{kW} = \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (77)$$

$$B^o = \theta_{KP}^o \Delta z \Delta t + n_{kP}^o \Delta z \quad (78)$$

Aplicando estas definições na Equação 74, obtém-se a seguinte expressão:

$$A_{kP}n_{kP} = A_{kE}n_{kE} + A_{kW}n_{kW} + B^o \quad (79)$$

O termo fonte é constituído apenas pela coalescência binária e é calculado a partir da Equação 42, com base na aplicação da técnica do pivô fixo.

$$\theta_{kP}^0 = \theta_{kP-Binária}^o = \frac{1}{2} \sum_{i,j}^{i \geq j} \eta \beta_{iP,jP} n_{iP}^0 n_{jP}^0 - n_{kP}^0 \sum_{i=1}^{Np} \beta_{iP,kP} n_{iP}^0 \quad (80)$$

4.2.2. Discretização do Balanço Populacional para os Volumes nos Contornos

Para os volumes de fronteira ($i=1$ e $i=N_z$), a discretização do balanço populacional deve considerar as condições de contorno do modelo matemático. Tais condições são definidas em $Z=0$ (contorno inferior – zona de coalescência interfacial) e em $Z = h$ (contorno superior – zona da interface líquido-ar), respeitando a igualdade descrita na Equação 55 do modelo matemático.

De modo análogo ao desenvolvimento apresentado para os volumes internos, o operador $\int_t^{t+\Delta t} \int_w^e .dz$ é aplicado para integração do balanço populacional (Equação 45 na sua forma constitutiva) considerando as faces de cada volume finito (w e e) e os limites de integração do tempo (t e $t+\Delta t$).

Para $Z=0$ ou para o primeiro volume finito, a condição de contorno nesta fronteira é:

$$w_k n_k \Big|_w = D_z \frac{\partial n_k}{\partial Z} \Big|_w \quad (81)$$

Fazendo a integração da Equação 45 e considerando a condição de contorno na face w , obtém-se o seguinte resultado:

$$(n_{kP} - n_{kP}^0)\Delta z + (w_k n_k|_e - w_k n_k|_w)\Delta t = \left(D_z \frac{\partial n_k}{\partial z} \Big|_e - D_z \frac{\partial n_k}{\partial z} \Big|_w \right) \Delta t + \theta_{kP}^o \Delta z \Delta t \quad (82)$$

ou ainda,

$$(n_{kP} - n_{kP}^0)\Delta z + w_k n_k|_e \Delta t = D_z \frac{\partial n_k}{\partial z} \Big|_e \Delta t + \theta_{kP}^o \Delta z \Delta t \quad (83)$$

Aproximando o termo difusivo por diferenças centrais e o termo advectivo por esquema *upwind*, obtém-se:

$$(n_{kP} - n_{kP}^0)\Delta z + w_k n_{kE} \Delta t = D_z \frac{n_{kE} - n_{kP}}{\Delta z} \Delta t + \theta_{kP}^o \Delta z \Delta t \quad (84)$$

Rearranjando os termos da Equação 84, obtém-se:

$$n_{kP} \Delta z - n_{kP}^0 \Delta z + n_{kE} w_k \Delta t = n_{kE} \Delta t \frac{D_z}{\Delta z} - n_{kP} \Delta t \frac{D_z}{\Delta z} + \theta_{kP}^o \Delta z \Delta t \quad (85)$$

Ou ainda,

$$n_{kP} \left(\Delta z + \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \right) = n_{kE} \left(\frac{D_z \Delta t}{\Delta z} - w_k \Delta t \right) + \left(\theta_{kP}^o \Delta z \Delta t + n_{kP}^0 \Delta z \right) \quad (86)$$

Por conveniência, são feitas as seguintes definições:

$$A_{kP} = \Delta z + \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (87)$$

$$A_{kE} = \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} - w_k \Delta t \quad (88)$$

$$B^o = \theta_{kP}^o \Delta z \Delta t + n_{kP}^0 \Delta z \quad (89)$$

Aplicando as definições anteriores na Equação 86, obtém-se a seguinte expressão:

$$A_{kP}n_{kP} = A_{kE}n_{kE} + B^o \quad (90)$$

O termo fonte é constituído pelas componentes binária e interfacial através da seguinte equação:

$$\theta_{kP}^o = \theta_{kP-Binária}^o + \theta_{kP-Interfacial}^o \quad (91)$$

A componente binária é calculada a partir da Equação 80, com base na aplicação da técnica do pivô fixo.

A componente interfacial é calculada a partir da Equação 92, a qual representa uma expressão empírica que foi desenvolvida nesta dissertação a partir de evidências experimentais durante testes de separação de laboratório. Assim, considera-se que a taxa de coalescência interfacial é diretamente proporcional ao número de gotas localizadas no volume finito na fronteira entre as fases emulsão e água livre, e diretamente proporcional à velocidade com que as gotas coalescem (vf_k). Esta velocidade é ao mesmo tempo proporcional à altura do empacotamento denso (Δh) localizado na interface. Cabe destacar que a velocidade vf_k pode representar uma velocidade média de todas as gotas (retirada do índice k) ou a velocidade individual para uma dada gota com volume k .

$$\theta_{kP-Interfacial}^o = vf_k n_{kP} \quad (92)$$

$$vf_k = -K_3 \Delta h A_s \quad (93)$$

Onde: K_3 = parâmetro adimensional para ajuste da velocidade de coalescência interfacial, A_s = Área da seção transversal do separador ou béquer de diâmetro D ,

O cálculo da altura do empacotamento denso foi também baseado em observações experimentais, as quais mostraram que existe um valor mínimo de BSW (BSW_{ed}) do empacotamento denso para o qual inicia-se a formação de água livre através da coalescência interfacial. A partir do momento em que é iniciada a formação de água livre, a altura do

empacotamento denso pode aumentar devido à acumulação de gotas nesta região quando a velocidade de sedimentação das gotas é superior à velocidade de coalescência interfacial das gotas no empacotamento denso. A altura da zona de empacotamento denso está atrelada à soma dos volumes finitos que possuem BSW acima de BSW_{ed} .

No modelo foi considerado desprezível o teor de óleo contido na água separada, esta consideração foi adotada em função das observações experimentais e dados de campo na operação deste tipo de separador, onde os teores normalmente são inferiores a 1000 ppm.

Para $Z=h$ (distância vertical medida a partir do fundo do béquer até a interface emulsão/ar) ou para o volume finito $i=N_z$, a condição de contorno nesta fronteira é:

$$w_k \cdot n_k \Big|_e = D_z \frac{\partial n_k}{\partial Z} \Big|_e \quad (94)$$

Fazendo a integração da Equação 45 e considerando a condição de contorno na face e , obtém-se o seguinte resultado:

$$(n_{kP} - n_{kP}^0) \Delta z + (w_k n_k \Big|_e - w_k n_k \Big|_w) \Delta t = \left(D_z \frac{\partial n_k}{\partial Z} \Big|_e - D_z \frac{\partial n_k}{\partial Z} \Big|_w \right) \Delta t + \theta_{kP}^o \Delta z \Delta t \quad (95)$$

ou ainda,

$$(n_{kP} - n_{kP}^0) \Delta z - w_k n_k \Big|_w \Delta t = -D_z \frac{\partial n_k}{\partial Z} \Big|_w \Delta t + \theta_{kP}^o \Delta z \Delta t \quad (96)$$

Aproximando o termo difusivo por diferenças centrais e o termo advectivo por esquema *upwind*, obtém-se:

$$(n_{kP} - n_{kP}^0) \Delta z - w_k n_{kP} \Delta t = -D_z \frac{n_{kP} - n_{kW}}{\Delta z} \Delta t + \theta_{kP}^o \Delta z \Delta t \quad (97)$$

Rearranjando os termos da Equação 97, obtém-se:

$$n_{kP} \Delta z - n_{kP}^0 \Delta z - n_{kP} w_k \Delta t = -n_{kP} \Delta t \frac{D_z}{\Delta z} + n_{kW} \Delta t \frac{D_z}{\Delta z} + \theta_{kP}^o \Delta z \Delta t \quad (98)$$

Os termos da matriz são definidos a seguir:

a. Para os volumes nos contornos, temos:

$$a_{1,1} = \Delta z + \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (\text{Condição de contorno para } Z=0)$$

$$a_{1,2} = w_k \Delta t - \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (\text{Condição de contorno para } Z=0)$$

$$a_{N_z, N_z-1} = -\frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (\text{Condição de contorno para } Z=h)$$

$$a_{N_z, N_z} = \Delta z - w_k \Delta t + \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (\text{Condição de contorno para } Z=h)$$

b. Para os volumes centrais da discretização, temos:

$$a_{i,i} = \Delta z - w_k \Delta t + \frac{2D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (\text{Condição para os volumes centrais})$$

$$a_{i,i+1} = w_k \Delta t - \frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (\text{Condição para os volumes centrais})$$

$$a_{i,i-1} = -\frac{D_z \Delta t}{\Delta z} \quad (\text{Condição para os volumes centrais})$$

Onde $i = 2$ a $N_z - 1$

Para a solução deste sistema de equações foi utilizado o algoritmo de Thomas (PINTO e LAGE, 2001), que oferece um esquema de solução direta do sistema de equações.

O modelo matemático discretizado obtido foi implementado computacionalmente empregando a linguagem FORTRAN 90 (Compaq Visual Fortran 6.6). Para tanto foram desenvolvidos programas principal e sub-rotinas. O fluxo de informações entre as distintas rotinas é ilustrado na Figura 33.

A Figura 34 mostra um fluxograma mais detalhado das operações efetuadas pelo programa principal e as distintas sub-rotinas.

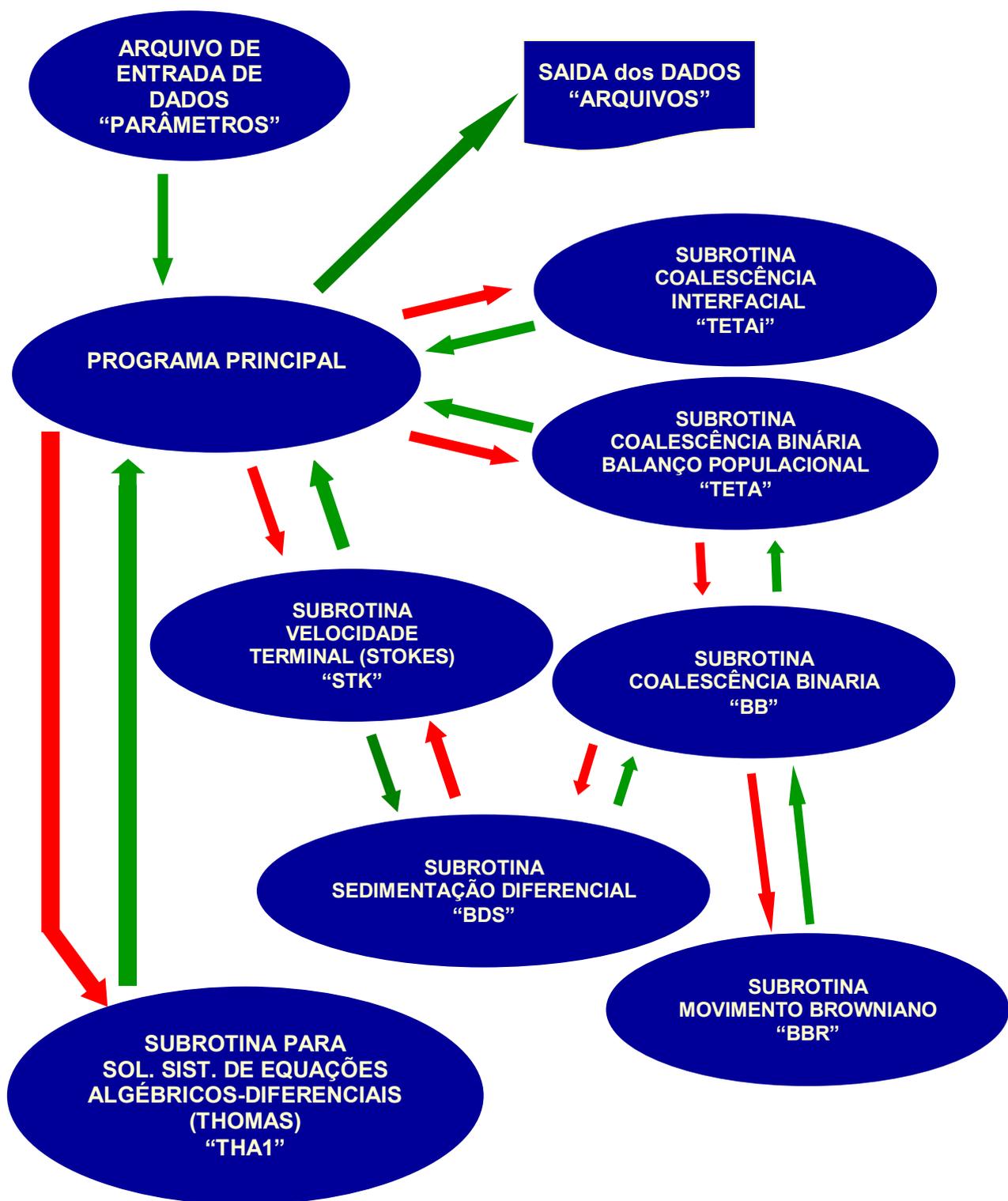
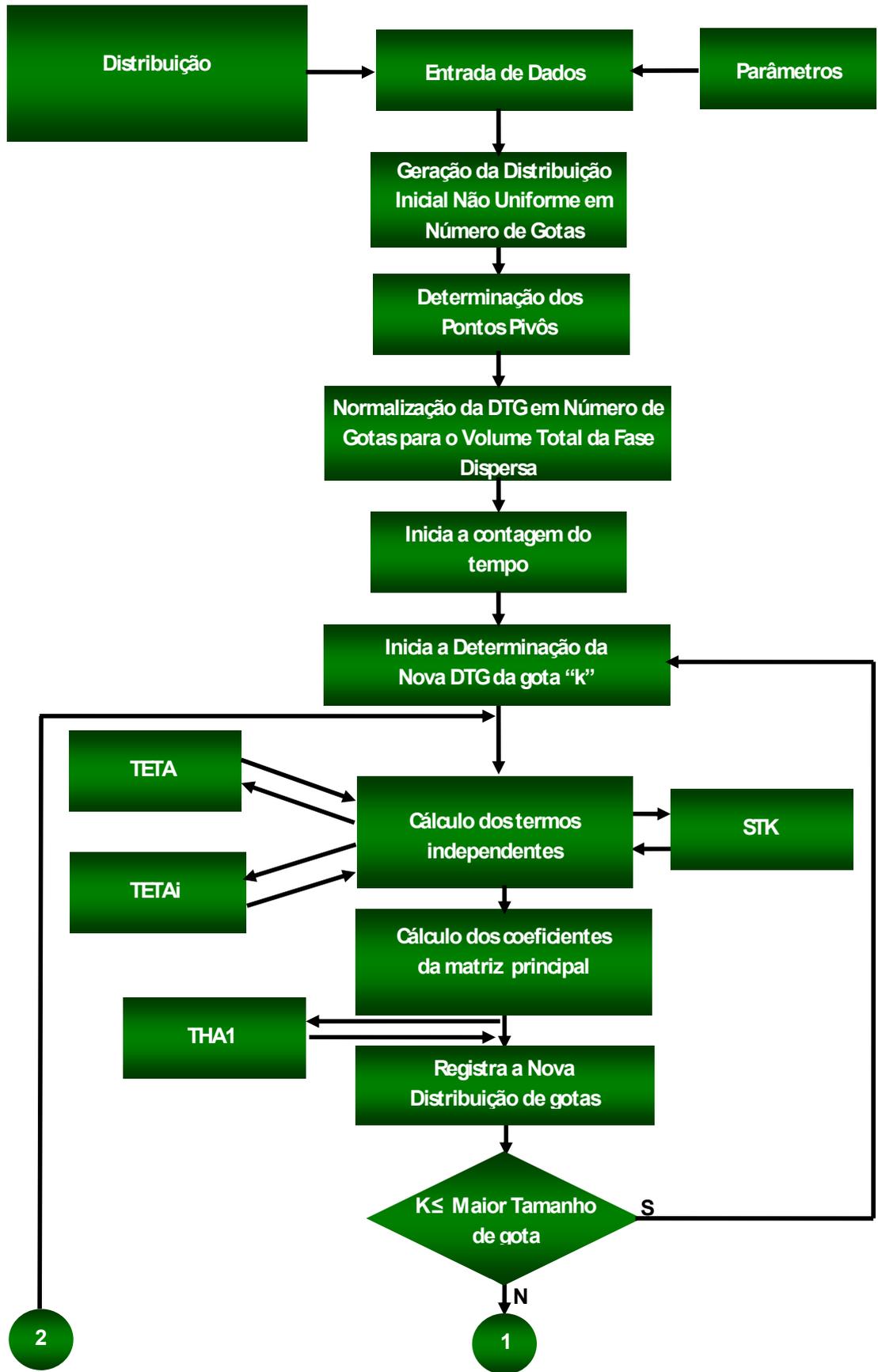


Figura 33: Seqüência Lógica utilizada na Solução do Modelo Final



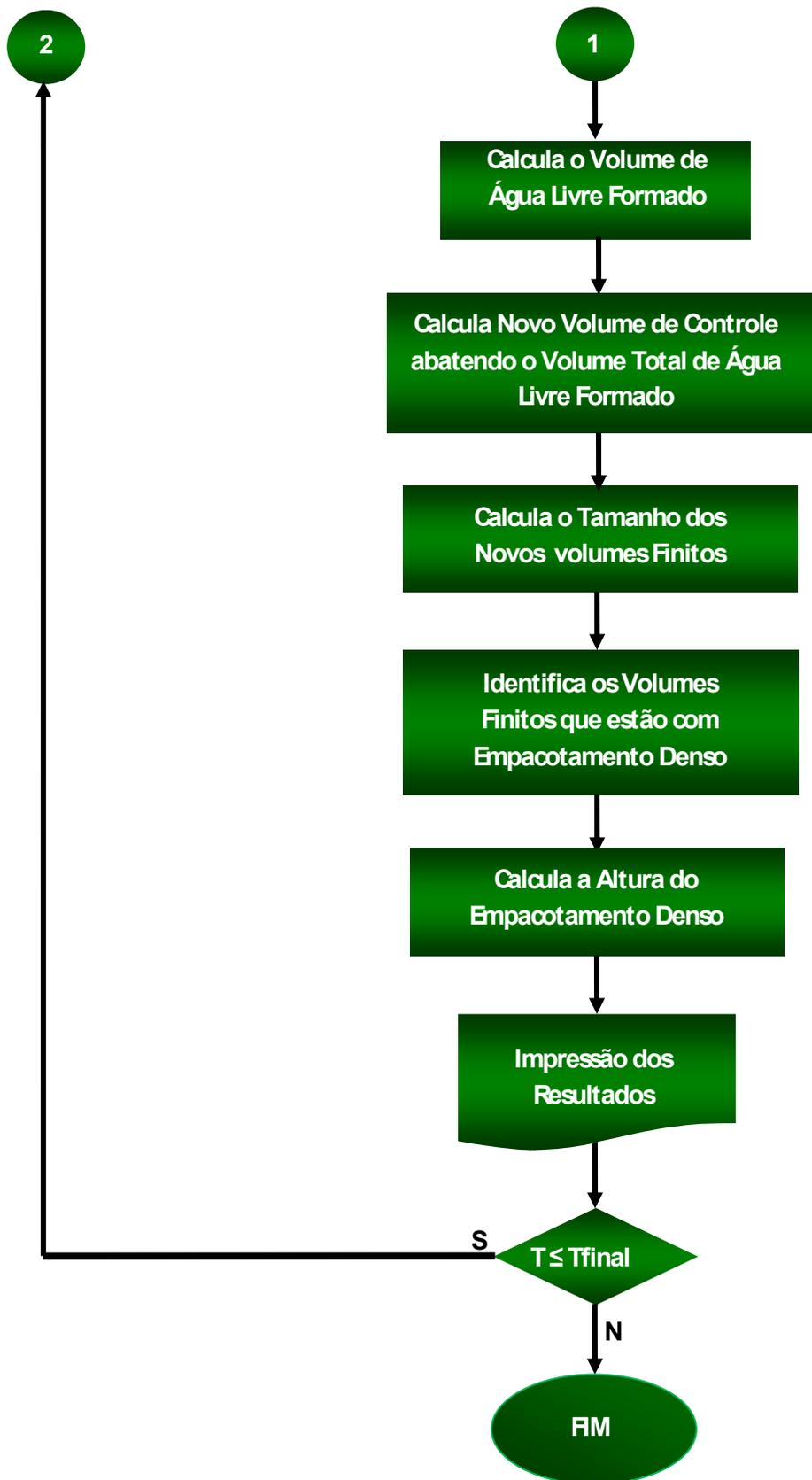


Figura 34: Etapa Final da Modelagem - Seqüência Lógica do Programa Principal

5 Resultados e Discussões

5.1 Análises e Ensaio Experimentais

5.1.1 Caracterização do Petróleo e Água Produzida

Inicialmente foram realizadas as análises das principais propriedades físico-químicas do petróleo e da água produzida estudados, os resultados destas caracterizações estão mostrados nas tabelas 3 e 4.

Tabela 3: Caracterização do Petróleo

Densidade 20/4	0,9134
°API	22,8
Teor de Água	0,6%
Salinidade	451,4 mg/l
Índice de Acidez Total (IAT)	0,74 mgKOH/g
Índice de Acidez Naftênica (IAN)	0,35 mgKOH/g
SARA	
Saturados	47,4 %
Aromáticos	21,7 %
Resinas	25,5 %
Asfaltenos	5,4 %
Viscosidade	
37,8 °C	246,4 cP
50 °C	134,0 cP
60 °C	92,2 cP

Tabela 4: Caracterização da Água Produzida

Densidade 20/4	1,0
pH	6,9
Salinidade	35675 mg/l

Observa-se pelos dados acima que se trata de um petróleo não pesado, já que segundo a classificação de ARNOLD e SMITH (1992) o petróleo é considerado pesado quando apresenta °API inferior a 20.

Comparativamente com outros petróleos da própria PETROBRAS/UN-SEAL, o teor de asfaltenos do petróleo estudado apresentou valor compatível com a média, mesmo quando comparado com petróleo pesado. Com relação à acidez total e naftênica, os valores obtidos para o petróleo estudado apresentaram-se também na média dos valores obtidos para os outros petróleos não pesados da PETROBRAS/UN-SEAL. Entretanto, quando comparado com os petróleos pesados tipicamente encontrados na UN-SEAL, os valores obtidos de acidez naftênica e total foram respectivamente 76% e 82,5% inferiores aos obtidos para os petróleos pesados. A Tabela 5 mostra os valores típicos encontrados nos petróleos da PETROBRAS/UN-SEAL de asfaltenos e acidez.

Tabela 5: Acidez e Asfaltenos – Comparativo com outros Petróleos

	<i>Média</i> <i>Petróleo Não Pesados</i> <i>UN-SEAL</i>	<i>Média</i> <i>Petróleos Pesados</i> <i>UN-SEAL</i>
Asfaltenos (%)	4,8	4,2 (*)
IAT (mgKOH/g)	0,65	3,1
IAN (mgKOH/g)	0,31	2,0

(*) obtido de petróleo pesado representativo da UN-SEAL, onde se esperava valores maiores.

Com relação à água produzida, observa-se na Tabela 4 que seu pH encontra-se na faixa do neutro e sua salinidade é compatível com o teor de sais da água do mar.

É constatada nas estações de tratamento de petróleo da PETROBRAS/UN-SEAL que nas condições de campo, o petróleo estudado apresenta alguma dificuldade para separação da emulsão água-óleo. Na prática, esta dificuldade na separação é reduzida com a utilização de agentes desmulsificantes. Nos ensaios de desestabilização de emulsões realizados em laboratório e apresentados ao longo deste capítulo, torna-se claro este papel auxiliar do desmulsificante na coalescência das gotas e separação das fases.

Além da caracterização das fases óleo e água, foram também determinadas algumas propriedades de emulsões geradas no campo produtor da UN-SEAL. Para tanto, foram coletadas amostras a partir de um ponto de amostragem na entrada de uma estação de produção, após passagem por elementos cisalhantes e antes da adição de desmulsificante no sistema. A Figura 35 mostra o sistema específico de coleta de amostra (amostrador isocinético, KUNERT *et al.*, 2006; LOUVISSE e AQUINO, 2000) especialmente concebido para minimizar o cisalhamento das gotas de água através da válvula de amostragem. Cabe ressaltar, que a coleta de amostras no campo é bastante complexa devido à presença de gás, sólidos, instabilidades do sistema, entre outros.

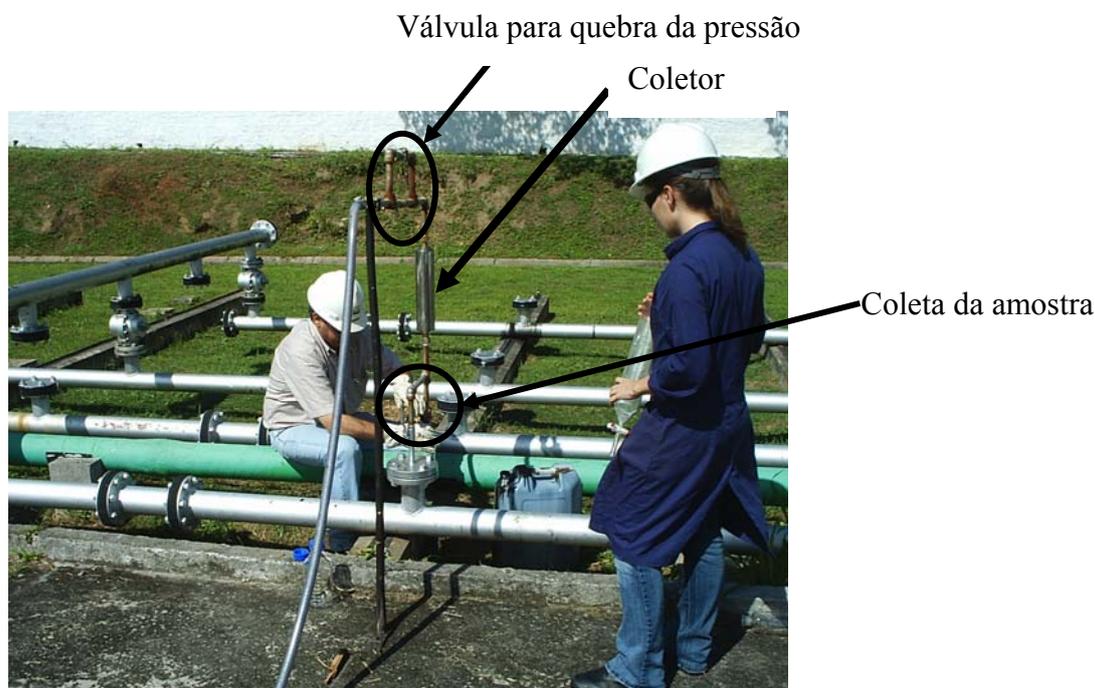


Figura 35: Sistema de amostragem instalado na entrada de uma estação de produção da UN-SEAL – Coleta de Campo (01/08/2006)

Inicialmente, a emulsão coletada foi analisada para identificação do tipo de emulsão gerada no campo (A/O ou O/A). Para tanto foi efetuada a solubilização de uma alíquota da amostra

em óleo mineral e em água (ESE e KILPATRICK, 2004). A amostra mostrou-se solúvel unicamente no óleo mineral, mostrando que sua fase contínua era oleosa, permitindo assim concluir que a emulsão obtida no campo era do tipo A/O.

A amostra coletada apresentou um teor de água livre de 92% e um teor de água emulsionada de 52,5%. A DTG da emulsão amostrada é apresentada na Figura 36. A distribuição analisada apresentou as seguintes características:

- $D(0,5) = 60 \mu\text{m}$
- $D(4,3) = 66 \mu\text{m}$
- $D(0,1) = 20 \mu\text{m}$
- $D(0,9) = 120 \mu\text{m}$

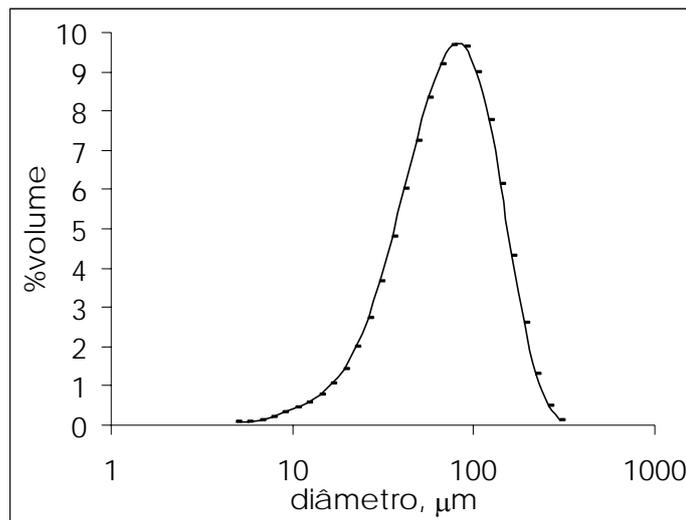


Figura 36: DTG da emulsão coletada em campo

5.1.2 Testes de Separação em Escala de Laboratório

Conforme apresentado na seção 3.4, foram realizados ensaios em laboratório com a finalidade de estudar os fenômenos de coalescência e sedimentação nas emulsões de petróleo do tipo A/O. Estes testes consistiam na avaliação das quantidades de água separada, assim como da DTG e do BSW da emulsão a dois níveis ao longo do separador. Foram realizados cinco ensaios para os quais as condições experimentais são relacionadas na Tabela 6. Todos os testes foram conduzidos em modo batelada, sob temperatura ambiente e constante.

Tabela 6: Condições experimentais dos testes de separação

Teste	Propriedades iniciais da emulsão		Condições de preparo da emulsão	
	BSW, %	D(4,3), μm	Agitador	Desemulsificante, % v/v
E1(Teste4)	43,9	29	mecânico	0,00
E2(Teste6)	42,0	53	ultra-turrax	$1,12 \times 10^{-3}$
E3(Teste7)	41,8	45	ultra-turrax	$2,38 \times 10^{-3}$
E4(Teste3)	40,0	70	mecânico	$2,38 \times 10^{-3}$
E5(Teste5)	44,2	134	mecânico	$1,12 \times 10^{-3}$

Todos os ensaios envolveram a adição de desemulsificante com a exceção do teste E1. Este ensaio serviu para avaliação da desestabilização sem tratamento químico e para identificação de quão estável é a emulsão em estudo.

A Figura 37 apresenta a evolução da distribuição de gotas ao longo do tempo para amostras coletadas nos dois níveis. Observa-se que após 4 horas de teste a DTG permaneceu praticamente inalterada indicando baixíssimas taxas de coalescência binária entre as gotas. Neste mesmo sentido, não foi identificado o aparecimento de água livre, mesmo após um tempo de repouso superior a 7 horas. Desta forma, verifica-se que neste teste as gotas apresentaram baixíssimas taxas de coalescência interfacial.

A Figura 38 mostra o comportamento do teor de água na emulsão ao longo do tempo com amostras coletadas em dois níveis do separador ($X=6$ cm e $Y=2$ cm). Observa-se que apesar de uma leve diferença entre os teores de água determinados nos distintos níveis, estes valores são mantidos praticamente constantes ao longo do teste indicando que não houve sedimentação de gotas ao longo do separador.

Finalmente, a partir dos resultados apresentados neste teste E1 comprova-se que a emulsão gerada é altamente estável sendo sua fase dispersa formada por gotas com baixíssimas taxas de sedimentação e de coalescências binária e interfacial. Desta forma, para o estudo dinâmico destes fenômenos faz-se necessário a adição de desemulsificante no sistema.

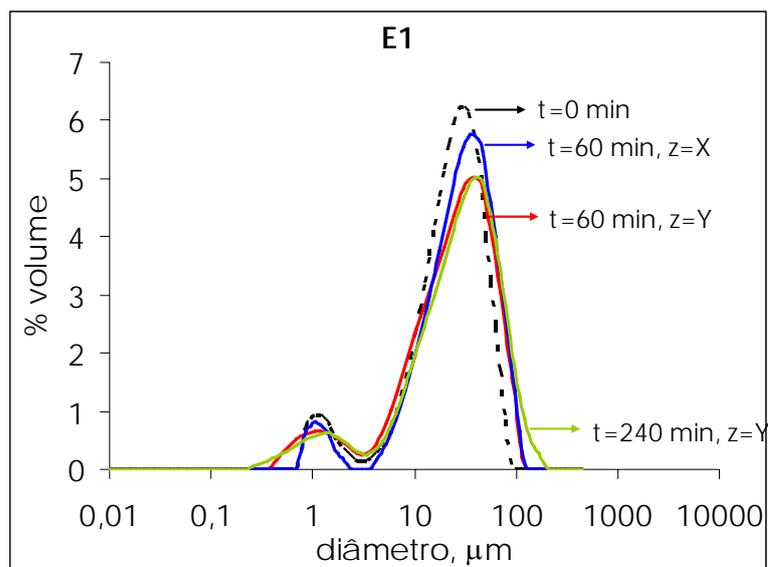


Figura 37: DTG da emulsão durante o teste E1 em dois níveis de coleta, onde Z=X e Z=Y estão localizados respectivamente a 6 cm e 2 cm do fundo do separador

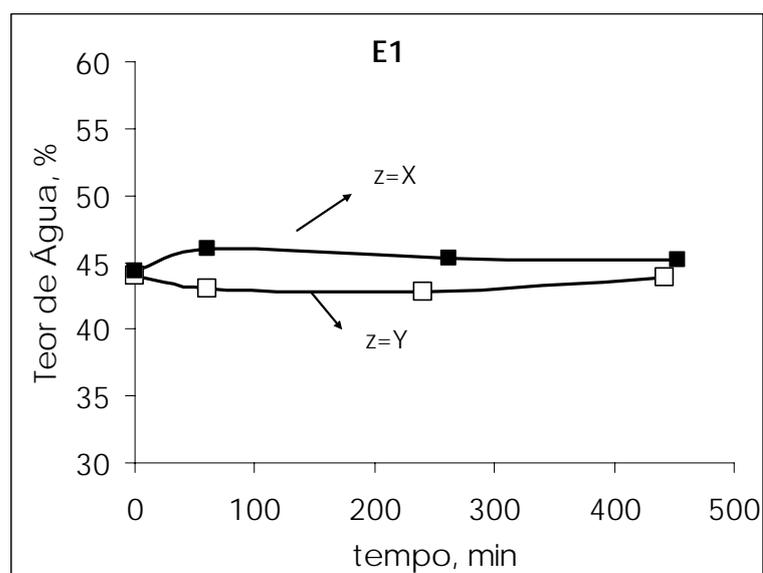


Figura 38: Teor de Água durante o teste E1 em dois níveis de coleta, onde z=X e z=Y estão localizados respectivamente no topo e fundo do separador

Os testes E2 e E3 foram realizados em condições similares, porém sob diferentes concentrações de desemulsificantes. Em ambos os casos a emulsão foi sintetizada empregando o homogeneizador Ultra-Turrax. Apesar deste sistema cisalhante gerar emulsões com gotas reconhecidamente menores, a presença de desemulsificante contribui para a redução da tensão interfacial e a formação de gotas de tamanho maior. Assim, como pode ser

observado na Tabela 6 o diâmetro médio volumétrico das emulsões dos testes E2 e E3 foi maior ao da emulsão sintetizada com agitador mecânico referente ao teste E1.

As Figuras 39 e 40 apresentam a evolução da distribuição de gotas ao longo do tempo para os testes E2 e E3 e para amostras coletadas nos dois níveis. Observa-se, a partir destes gráficos, o deslocamento das distribuições no sentido do aumento do diâmetro das gotas devido à coalescência binária. As distribuições formadas por coalescência entre as gotas possuem um perfil similar nos dois testes. Cabe ressaltar que os picos acima de 1000 μm devem ser vistos com cautela já que as gotas desta ordem são visíveis a olho nu, porém de difícil detecção inequívoca pelo equipamento por estar próximo do seu limite superior de detecção.

A Figura 41 mostra a formação de água livre durante os testes E2 e E3. Verifica-se que a taxa de formação de água livre foi superior para o teste E3, o qual envolveu maior concentração de desemulsificante. Assim, diferentemente do observado para o teste E1 isento de desemulsificante, ocorreu coalescência interfacial nos testes E2 e E3 com conseqüente formação de água livre.

A Figura 42 ilustra a sedimentação de gotas da emulsão através da evolução do teor de água em dois níveis do separador. Observa-se que para o nível situado no topo do separador, o teor de água diminui com o tempo, atingindo um valor estacionário abaixo de 20%. Já para o nível inferior o teor de água aumenta com o tempo evoluindo assintoticamente até o valor de 100%, no qual toda a fase dispersa se converte em água livre. Nos dois experimentos, o perfil de evolução desta propriedade é bastante similar principalmente para o nível próximo ao topo. Observa-se também para ambos os experimentos que a sedimentação de gotas inicia-se após aproximadamente 60 minutos de teste.

Por fim, cabe enfatizar que tanto a coalescência binária quanto a sedimentação evoluem de forma bastante similar para os testes E2 e E3. Porém, distintas taxas de formação de água livre foram determinadas para ambos os testes, o que poderia indicar um efeito da concentração de desemulsificante sobre a taxa de coalescência interfacial.

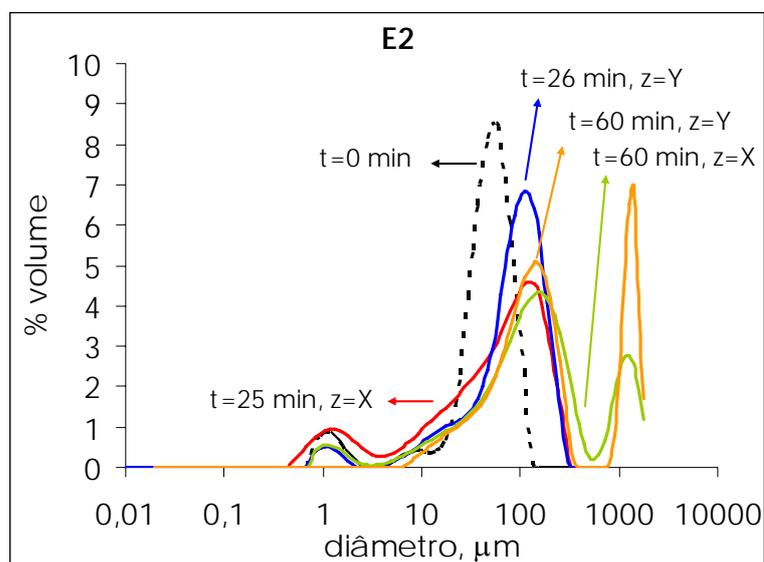


Figura 39: DTG da emulsão durante o teste E2 em dois níveis de coleta, onde Z=X e Z=Y estão localizados respectivamente a 6 cm e 2 cm do fundo do separador

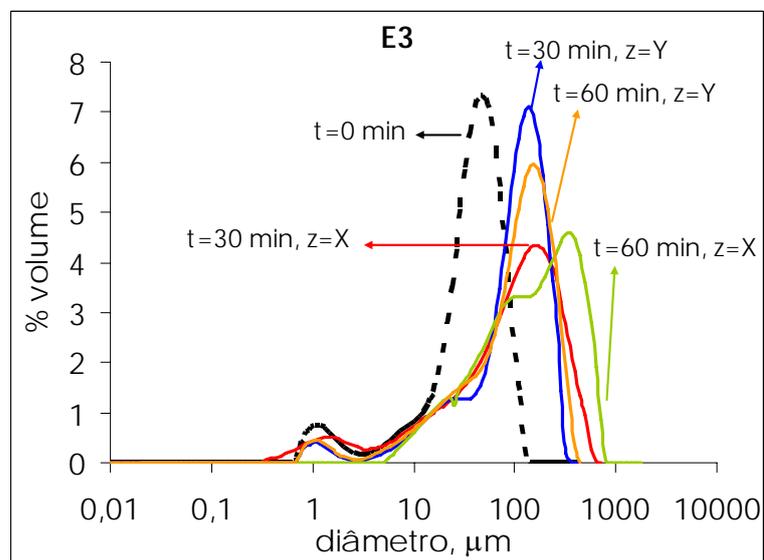


Figura 40: DTG da emulsão durante o teste E3 em dois níveis de coleta, onde Z=X e Z=Y estão localizados respectivamente a 6 cm e 2 cm do fundo do separador

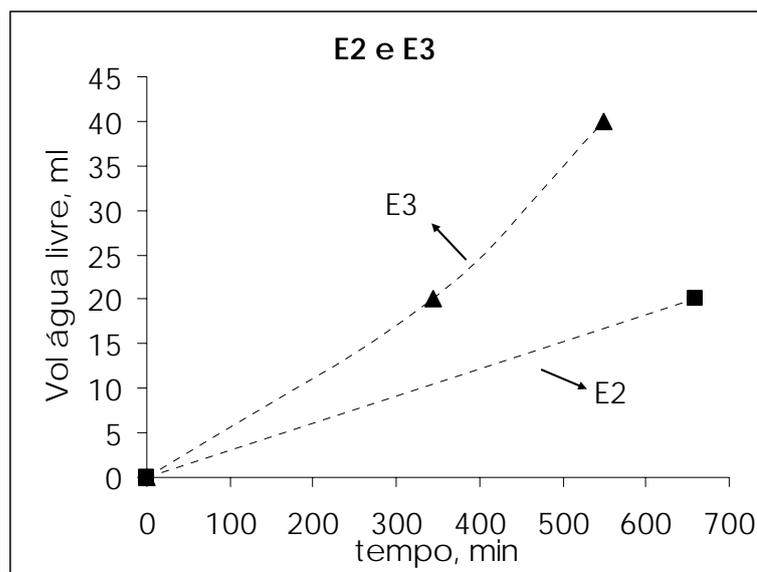


Figura 41: Volume de Água livre formada ao longo dos testes E2 e E3

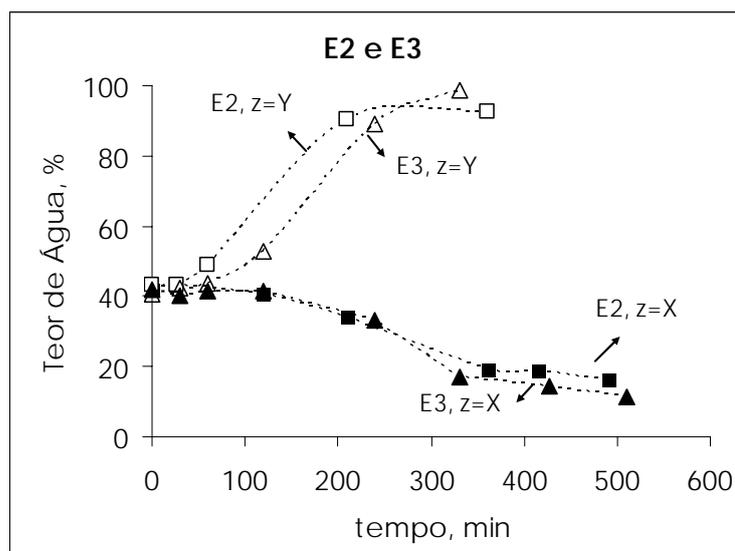


Figura 42: Teor de Água durante os testes E2 e E3 em dois níveis de coleta, onde Z=X e Z=Y estão localizados respectivamente a 6 cm e 2 cm do fundo do separador

Os testes E4 e E5 foram conduzidos partindo de emulsões constituídas de gotas maiores, conforme pode ser verificado na Tabela 6 apresentada anteriormente. A Figura 43 ilustra as curvas de DTG obtidas para as emulsões iniciais nos diferentes experimentos, mostrando claramente que as amostras iniciais em E4 e E5 contêm gotas relativamente grandes além de distribuições mais largas. Estas distribuições são especialmente interessantes para avaliação do efeito da granulometria das gotas nos fenômenos de sedimentação e coalescências binária e

interfacial. Os testes E4 e E5 foram realizados em condições similares, porém sob diferentes concentrações de demulsificantes, observando que a emulsão empregada no teste E5 apresenta diâmetro médio das gotas superior aos das gotas sintetizadas para o teste E4.

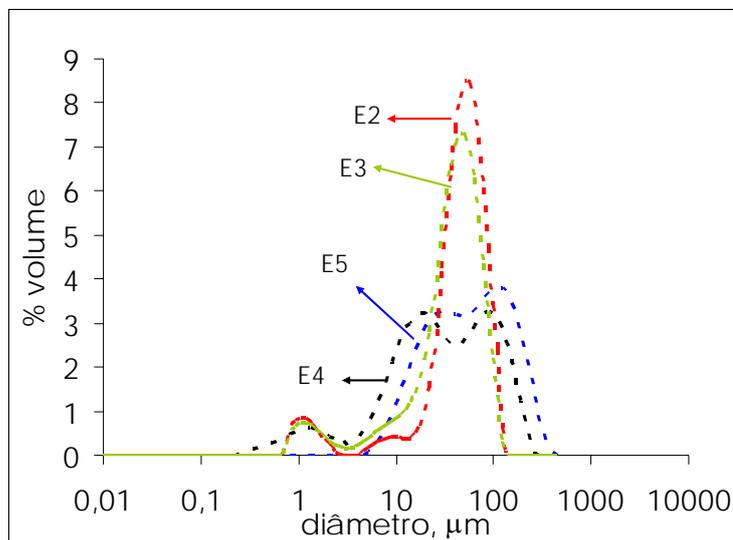


Figura 43: DTG das amostras de emulsão iniciais

As Figuras 44 e 45 apresentam a evolução da DTG para os ensaios E4 e E5 em dois níveis distintos do separador. Observa-se a ocorrência de coalescência binária conforme pode ser verificado através do deslocamento das curvas. As distribuições das gotas formadas por coalescência são similares para os dois testes.

A Figura 46 mostra a formação de água livre durante os testes E4 e E5. Verifica-se que a taxa de formação de água livre apresenta um comportamento linear com o tempo, sendo esta taxa levemente superior para o teste E5. Apesar do teste E5 ter sido conduzido com quantidade inferior de demulsificante, sua maior taxa de formação de água livre pode ser atribuída ao fato de sua DTG inicial envolver gotas maiores. Por outro lado, comparando a taxa de formação de água livre dos ensaios E4 e E5 com os ensaios E2 e E3, observam-se maiores taxas para E4 e E5, que coincidem também com os maiores tamanhos de gotas dentre as emulsões iniciais.

A Figura 47 ilustra a evolução do teor de água durante o experimento E4 e E5 em dois níveis distintos do separador. Observa-se que a sedimentação é relativamente rápida sendo iniciada nos dois testes após 30 min. Verifica-se também a leve superioridade na taxa de sedimentação

para o teste E5. Cabe ressaltar que as medidas em E4 são bastante espaçadas, gerando imprecisões no perfil do teor de água. A taxa de evolução do teor de água nestes testes é superior à encontrada para os testes E2 e E3 reforçando a discussão anterior sobre a influência da DTG inicial na dinâmica da separação, neste caso da sedimentação das gotas da fase dispersa.

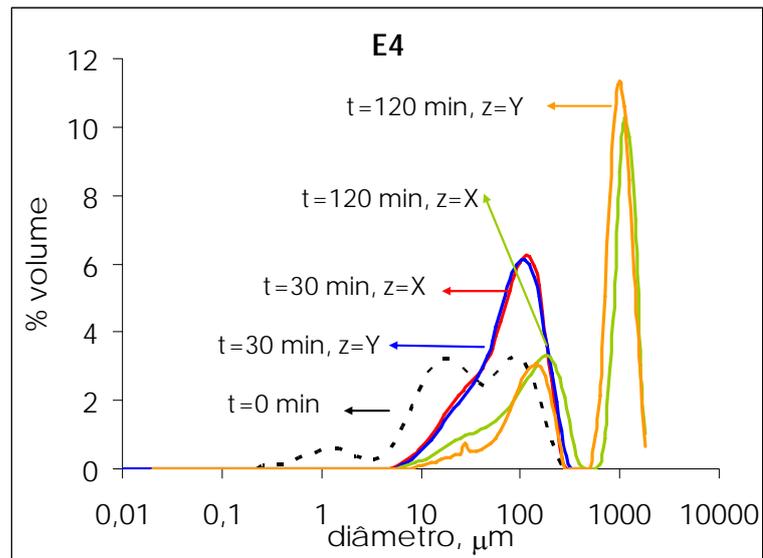


Figura 44: DTG da emulsão durante o teste E4 em dois níveis de coleta, onde $Z=X$ e $Z=Y$ estão localizados respectivamente a 6 cm e 2 cm do fundo do separador

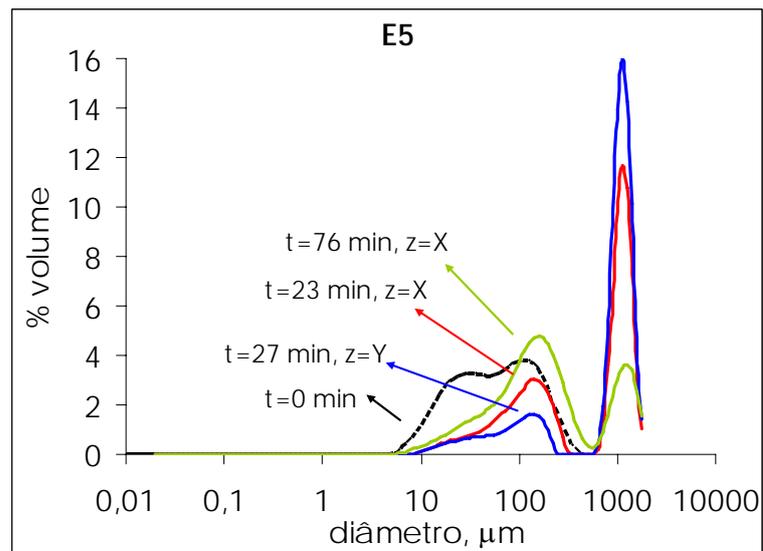


Figura 45: DTG da emulsão durante o teste E5 em dois níveis de coleta, onde $Z=X$ e $Z=Y$ estão localizados respectivamente a 6 cm e 2 cm do fundo do separador

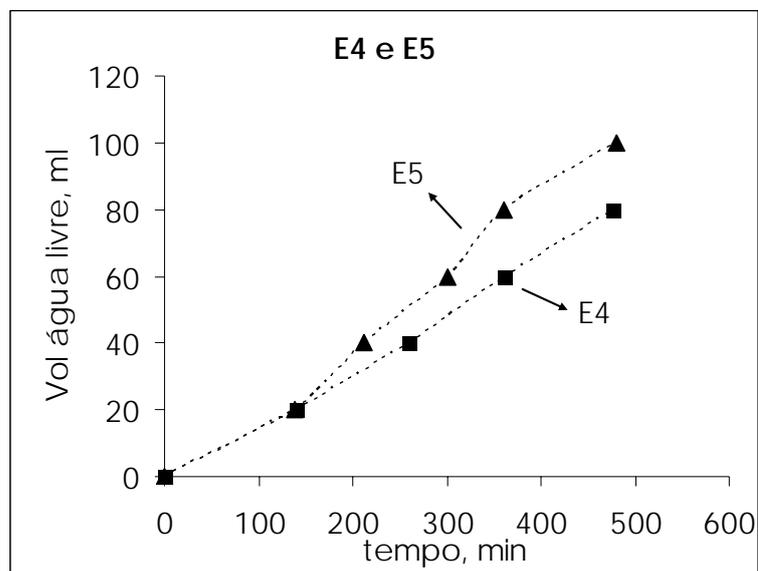


Figura 46: Volume de Água livre formada ao longo dos testes E4 e E5

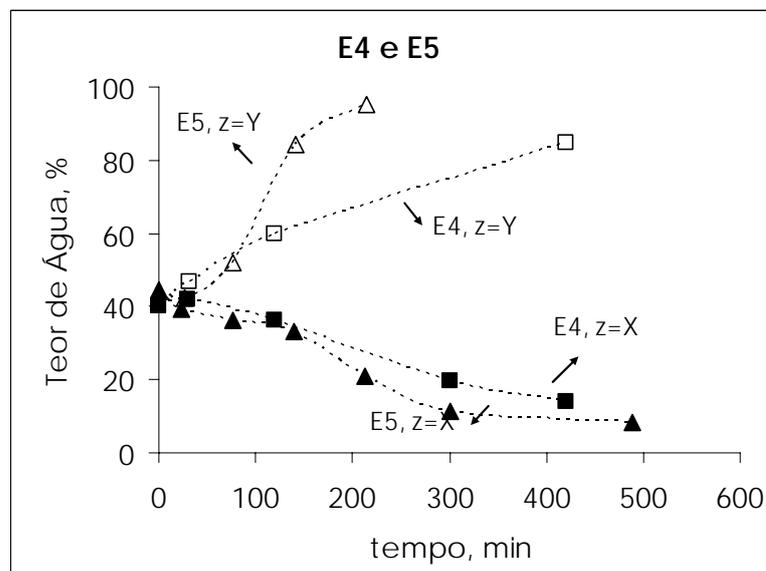


Figura 47: Teor de Água durante os testes E4 e E5 em dois níveis de coleta, onde Z=X e Z=Y estão localizados respectivamente a 6 cm e 2 cm do fundo do separador

Finalmente, os resultados experimentais apresentados serão parcialmente empregados na validação do modelo matemático desenvolvido.

5.2 Validação da Técnica do Pivô Fixo na Resolução do Balanço Populacional

Conforme descrito anteriormente, as soluções analíticas desenvolvidas por SCOTT (1968) e LAGE (2002) foram implementadas e comparadas com os resultados da resolução numérica do balanço populacional empregando a técnica de discretização do pivô fixo desenvolvida por KUMAR e RAMKRISHNA (1996a). Duas formas distintas do balanço populacional foram empregadas nestes estudos. Assim, SCOTT (1968) utilizou uma das formas mais simples do balanço populacional considerando unicamente a coalescência entre as gotas. LAGE (2002) estudou o balanço populacional incluindo termos de coalescência e quebra tanto para a formação quanto para o desaparecimento de gotas no balanço.

5.2.1. Técnica do Pivô Fixo vs Solução Analítica de SCOTT (1968)

A solução analítica proposta por SCOTT (1968) assim como a distribuição inicial empregada pelo autor foram apresentadas na seção 4.1. O balanço populacional para o qual será aplicada a técnica do pivô fixo considera unicamente a coalescência com taxa constante entre gotas da fase dispersa. A Tabela- 7 resume os parâmetros utilizados na simulação da solução analítica e na resolução numérica do balanço.

Tabela 7: Parâmetros da solução analítica de SCOTT (1968) e da resolução numérica

Parâmetro	Definição	Valor	Unidade
Q	Velocidade de coalescência das gotas	$1,8 \times 10^{-4}$	$\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
V	Volume total de gotas	$1,0 \times 10^{-6}$	cm^3
d_l	Diâmetro da menor gota	20	μm
v_0	volume médio das gotas	$4,189 \times 10^{-9}$	cm^3
d_{max}	Diâmetro da maior gota	60	μm
N_p	Número de intervalos do domínio	32-16-11-9	Adimensional
$N(0)$	Número inicial de gotas	239	
q	Constante que determina o espaçamento da distribuição	1,2-1,4-1,6-1,8	Adimensional
t_f	Tempo final de simulação	69–162-233-450	s

De acordo com a Figura 48, os resultados obtidos pela técnica do pivô fixo com a malha não uniforme com espaçamento entre pontos seguindo uma progressão geométrica de razão 1,2 apresentaram valores bastante similares aos obtidos pela solução analítica. Cabe ressaltar que este tipo de malha resulta em um grande número de intervalos estreitos.

Para fins de avaliação do desvio entre a solução analítica e numérica, foram calculados erros relativos entre estas soluções, conforme a Equação 104, o erro relativo médio encontrado em relação aos $\Phi_i = \frac{n_i v_o}{N(0)}$ das diversas partículas foi da ordem de 9×10^{-3} . O maior erro foi da ordem de 6×10^{-2} e o menor erro da ordem de 5×10^{-4} .

$$Erro = \frac{|\Phi_i \text{ Analítica} - \Phi_i \text{ Numérica}|}{\Phi_i \text{ Analítica}} \quad (104)$$

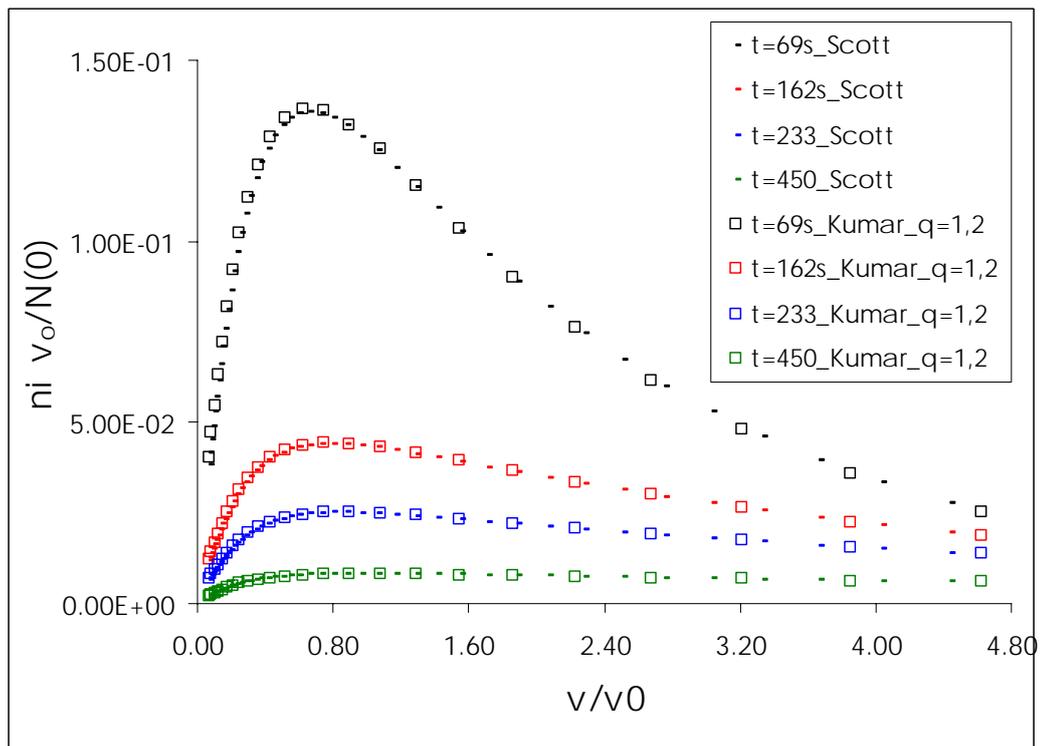


Figura 48: Primeira Etapa – Modelo 1 - Comparação das soluções analítica e numérica para número de gotas normalizado

A Figura 49 mostra a sensibilidade da solução numérica do modelo com a variação do espaçamento da malha.

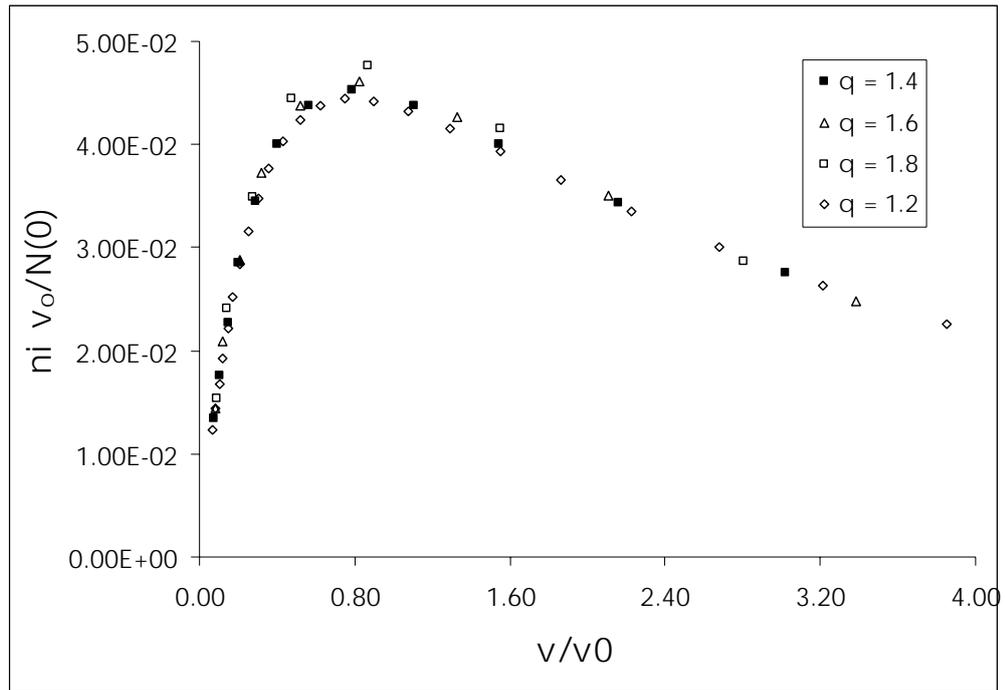


Figura 49: Primeira Etapa – Modelo 1 - Sensibilidade da solução numérica com o refinamento da malha de discretização

Conclui-se que para malhas com valores entre 1,2 e 1,8 os valores obtidos nas simulações estão bem similares; à medida que a malha vai se tornando menos refinada os valores obtidos começam a perder um pouco de precisão (dispersão numérica). Esta conclusão é importante no sentido que deverá haver uma relação de compromisso entre o menor tempo de processamento de computador e a precisão dos resultados desejados.

Os resultados obtidos nos dão segurança para trabalhar com uma malha utilizando valores da ordem de 1,8 para a progressão geométrica dos pivôs.

5.2.2. Técnica do Pivô fixo vs Solução Analítica de LAGE (2002)

A solução analítica proposta por LAGE (2002) assim como a distribuição inicial empregada pelo autor foram apresentadas na seção 4.1. O balanço populacional para o qual será aplicada a técnica do pivô fixo considera a coalescência e quebra de gotas da fase dispersa, as taxas envolvidas no balanço foram definidas de forma a manter o número total de gotas da fase dispersa constante. A Tabela 8 resume os parâmetros utilizados na simulação da solução analítica e na resolução numérica do balanço.

Tabela 8: Parâmetros da solução analítica de LAGE (2002) e da resolução numérica

Parâmetro	Definição	Valor	Unidade
L	Constante relativa à quebra binária das partículas	2	Adimensional
Q	Velocidade de coalescência das gotas	2	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
V	Volume total de gotas	0,5	m^3
S	Frequência de quebra das gotas	0,005	s^{-1}
dl	Diâmetro da menor gota	6,00	μm
Np	Número de intervalos do domínio	148-79-56-45-38	Adimensional
q	Constante que determina o espaçamento da distribuição	1,2-1,4-1,6-1,8-2,0	Adimensional
tf	Tempo final de simulação	1-60	s

A partir dos parâmetros relacionados na Tabela 8, foram realizadas simulações para diferentes tempos finais considerando solução analítica e resolução numérica. A Figura 50 mostra a comparação dos resultados obtidos pela solução analítica de LAGE (2002) e pela solução discretizada de KUMAR e RAMKRISHNA (1996a).

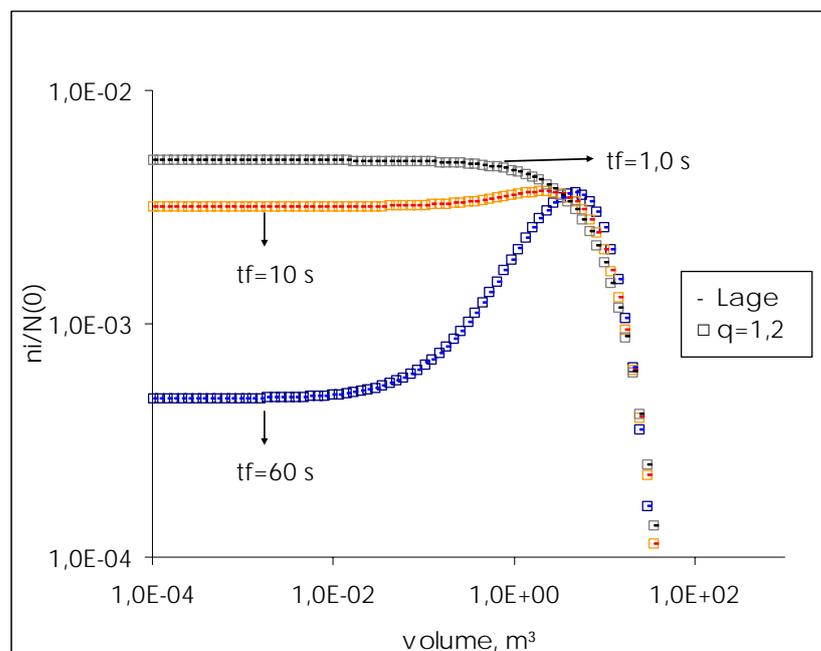


Figura 50: Primeira Etapa – Modelo 2 - Comparação das soluções analítica e numérica para número de gotas normalizado

Mais uma vez, observa-se que os valores obtidos pela técnica do pivô fixo com a malha não uniforme com o espaçamento entre pontos seguindo uma progressão geométrica de razão 1,2 apresentaram valores bastante próximos dos obtidos via solução analítica.

O cálculo dos desvios entre estas soluções, com base na Equação 104, resultou em erro médio da ordem de 5×10^{-5} . O maior erro foi da ordem de 8×10^{-4} e o menor erro da ordem de 2×10^{-6} .

A Figura 51 mostra a sensibilidade da solução numérica do modelo com a variação do espaçamento da malha. Nota-se que para malhas com valores entre 1,2 e 2,0 os valores obtidos nas simulações são bastante similares; à medida que a malha vai se tornando menos refinada, os valores obtidos começam a perder precisão. Assim, estima-se que valores da ordem de no máximo 1,8 para a progressão geométrica dos pivôs permitirão a obtenção de soluções acuradas.

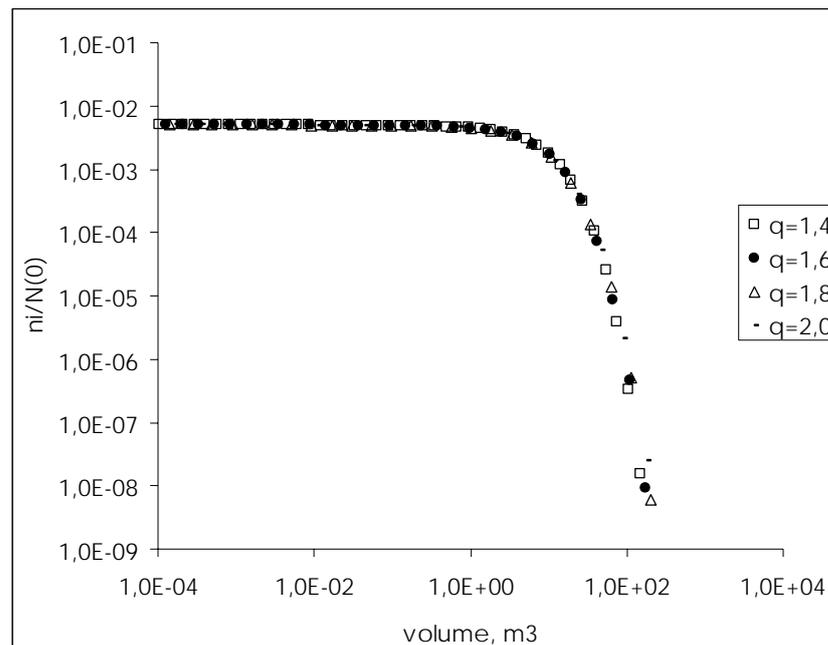


Figura 51: Primeira Etapa – Modelo 2 - Sensibilidade da solução numérica com o refinamento da malha de discretização

Por fim, com base nos resultados numéricos obtidos nos dois estudos apresentados acima, verifica-se a adequada implementação do método do pivô fixo, o qual forneceu resultados precisos para diferentes sistemas.

5.3 Processo de Separação de Emulsões Água-Óleo por Processo Batelada

O experimento E4 foi selecionado para fins de validação do modelo matemático. Esta escolha se deu em função da semelhança entre a DTG da emulsão sintetizada neste experimento com a DTG da emulsão amostrada em campo. Os diâmetros médios $D(4,3)$ das emulsões medidos por difração a laser foram $66\ \mu\text{m}$ para a emulsão de campo e $70\ \mu\text{m}$ para a emulsão sintética. Com base nos dados experimentais de separação medidos neste experimento, foram ajustados os parâmetros K_1 , K_2 e K_3 , utilizados respectivamente para o ajuste da equação de Stokes, coalescência Binária e coalescência interfacial. Tais parâmetros representam valores de eficiência para os respectivos fenômenos, e contemplam eventuais efeitos de forças viscosas e de concentração de fase dispersa tipicamente encontrados em sistemas do tipo emulsão de água em petróleo.

Conforme já comentado no Capítulo 3, o equipamento MALVERN MASTERSIZER 2000 apresenta limitações na sensibilidade dos extremos da faixa de leitura dos dados. Porém, a experiência com os sistemas cisalhantes empregados nas faixas de concentração e de viscosidade dos sistemas estudados indica que gotas de diâmetro abaixo de $3\ \mu\text{m}$ são bastante improváveis nas emulsões sintetizadas neste estudo. Com base nesta experiência, foi feita uma correção da DTG inicial obtida para o experimento E4, através da eliminação de diâmetros abaixo de $3\ \mu\text{m}$.

A DTG inicial do experimento E4 foi utilizada como condição inicial do modelo matemático. Com base nesta curva de distribuição inicial, foi realizada uma primeira simulação utilizando os parâmetros dos métodos numéricos mostrados na Tabela 9, incluindo $N_z=400$, $N_p=67$, $q=1,5$ e $\Delta t=2$ s. A aplicação destes parâmetros para a simulação de um teste de separação com tempo final de simulação de 4h:20min resultou em um tempo computacional de 48h:28min. A Tabela 10 relaciona as estimativas para os parâmetros ajustáveis do modelo matemático. Estas estimativas foram obtidas por tentativa e erro, tendo em vista que: (i) o número de dados experimentais era insuficiente para a aplicação de técnicas de estimação de parâmetros; (ii) o elevado tempo de processamento para a simulação de um experimento completo inviabiliza o uso de técnicas de otimização que envolvam

chamadas da função objetivo e sucessivos cálculos do modelo completo; (iii) o desconhecimento completo dos valores destes parâmetros dificultando o estabelecimento de intervalos estreitos para busca.

Tabela 9: Parâmetros utilizados nos métodos numéricos da Simulação 1

SIMULAÇÃO	NÚMERO DE VOLUMES FINITOS (N_z)	ESPAÇAMENTO DA DISCRETIZAÇÃO (q)	INTERVALO DE TEMPO (Δt)
1	400	1,5	2 s

Tabela 10: Parâmetros do modelo utilizados na simulação 1

SIMULAÇÃO	VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO “K1”	COALESCÊNCIA BINÁRIA “K2”	COALESCÊNCIA INTERFACIAL “K3”
1	0,081	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-5}$

A Tabela 11 mostra os volumes calculados pelo modelo para a água na forma emulsionada, livre e a soma das duas formas (volume total). Observa-se que a soma da quantidade de água presente na emulsão com a quantidade de água livre que está sendo formada permanece constante e igual à quantidade de água total inicial. Estes resultados mostram que os esquemas de discretização empregados com base nos métodos do Pivô Fixo e volumes finitos são adequados para a descrição do momento de ordem 1 da distribuição. Ademais, estes resultados refletem a boa adequação das condições de contorno escolhidas para este momento.

Tabela 11: Balanço de massa do modelo

Tempo (min)	Volume de água na forma de emulsão (ml)	Volume de água livre (ml)	Volume total de água no sistema (ml)
0	168,17	0,00	168,17
1	168,01	0,16	168,17
10	166,51	1,66	168,17
20	164,87	3,30	168,17
30	163,26	4,91	168,17
40	161,66	6,51	168,17
50	160,09	8,08	168,17
60	158,53	9,63	168,17
70	157,00	11,17	168,17
79	155,64	12,53	168,17
80	155,49	12,48	168,17
90	154,00	14,17	168,17
100	152,53	15,64	168,17
110	151,07	17,10	168,17
120	149,61	18,56	168,17
130	148,08	20,08	168,17
140	146,37	21,80	168,17
150	144,67	23,50	168,17
160	143,22	24,95	168,17
170	141,75	26,42	168,17
180	140,25	27,92	168,17
190	138,73	29,44	168,17
200	137,21	30,96	168,17
210	135,69	32,48	168,17
220	134,19	33,98	168,17
230	132,71	35,46	168,17
240	131,25	36,92	168,17
250	129,82	28,35	168,17
260	128,40	39,76	168,17

A Figura 52 ilustra a evolução da DTG ao longo do tempo em dois níveis distintos do separador. Pode-se observar que qualitativamente a distribuição se apresenta com características semelhantes àquela obtida em laboratório através do experimento E4 (Figura 44). Ressalta-se que, as curvas de distribuição calculadas pelo modelo correspondem a valores médios da frequência da distribuição no intervalo discretizado representado pelo ponto pivô.

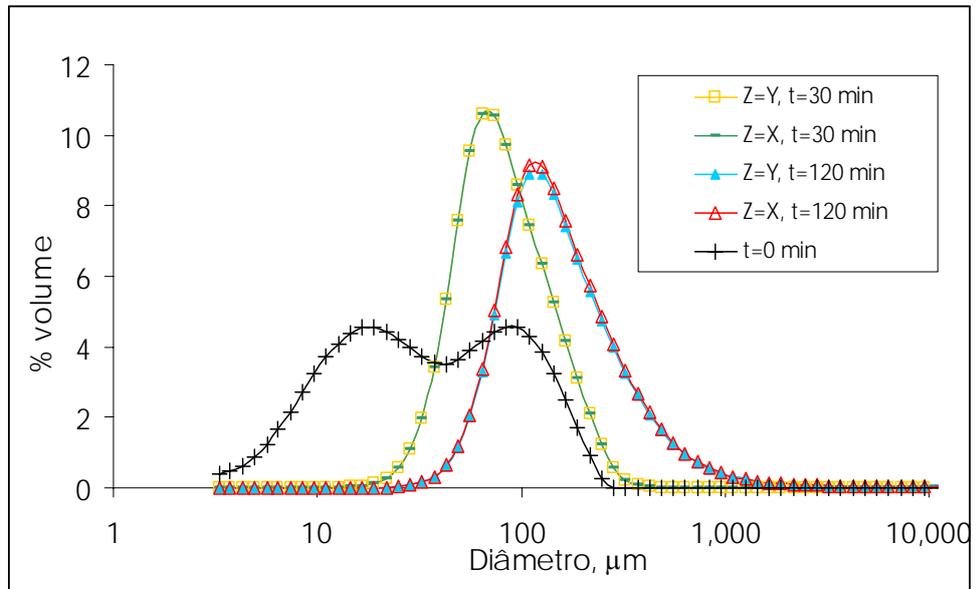


Figura 52: DTG da emulsão obtida pelo Simulador em dois níveis de coleta, onde Z=X e Z=Y estão localizados respectivamente a 6 cm e 2 cm do fundo do separador

A Figura 53 compara a linearidade na formação de água livre obtida via modelo matemático com aquela obtida no experimento E4, mostrando a boa adequação das estimativas no que tange à separação água-óleo.

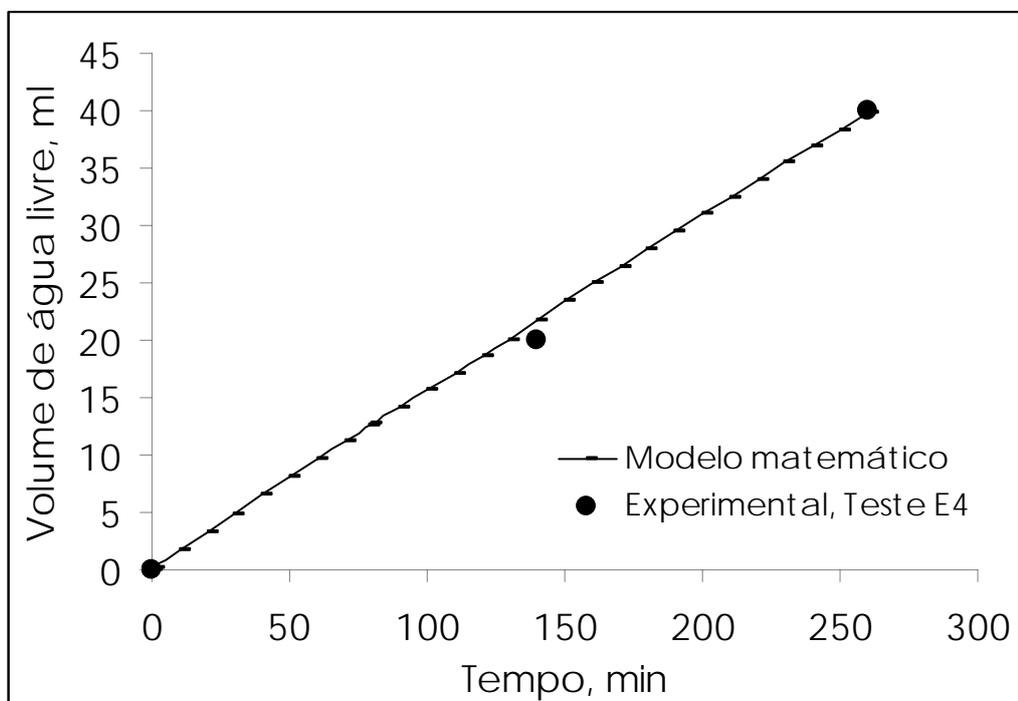


Figura 53: Formação de água livre – Modelo matemático x Experimento E4

A Tabela 12 apresenta a comparação dos dados experimentais de água livre e obtidos através do modelo matemático relacionados à Figura 53. Observa-se excelente concordância entre as estimativas do modelo e os dados experimentais. Cabe destacar que uma boa simulação da taxa de formação de água livre depende, entre outros, da correta descrição da coalescência interfacial do sistema. O modelo matemático, assim como os dados experimentais, prevê o aparecimento de gotas de água desde o início do teste. Para tanto, o valor mínimo de teor de água do empacotamento denso para o qual se inicia a formação de água livre (BSW_{ed}) foi de 40%, que corresponde ao teor de água inicial da emulsão.

Tabela 12: Resultados obtidos no Simulador x Experimento E4

Tempo (min)	Volume de água livre - experimental (ml)	Volume de água livre – modelo matemático (ml)
0	0	0
140	20	21,8
260	40	39,8

Do ponto de vista prático das operações de tratamento típicas de campos produtores de petróleo, a dinâmica de formação de água livre é a informação mais relevante para o estabelecimento de tempos de residência dos separadores (separadores gravitacionais e tanques de lavagem). Desta forma, a consistência dos dados obtidos pelo modelo matemático indica seu potencial de aplicação para a indústria do petróleo.

A Figura 54 ilustra a evolução do teor de água na emulsão em cinco níveis distintos do separador. Observa-se que o comportamento mostrado retrata bem a dinâmica dos testes de separação conduzidos em laboratório, para os quais o teor de água aumenta gradativamente com a aproximação à porção inferior do separador ($Z < h/2$), e diminui com a aproximação à porção superior do mesmo ($Z > h/2$). Além disso, o modelo matemático prevê corretamente o perfil assintótico do teor de água nos diferentes níveis.

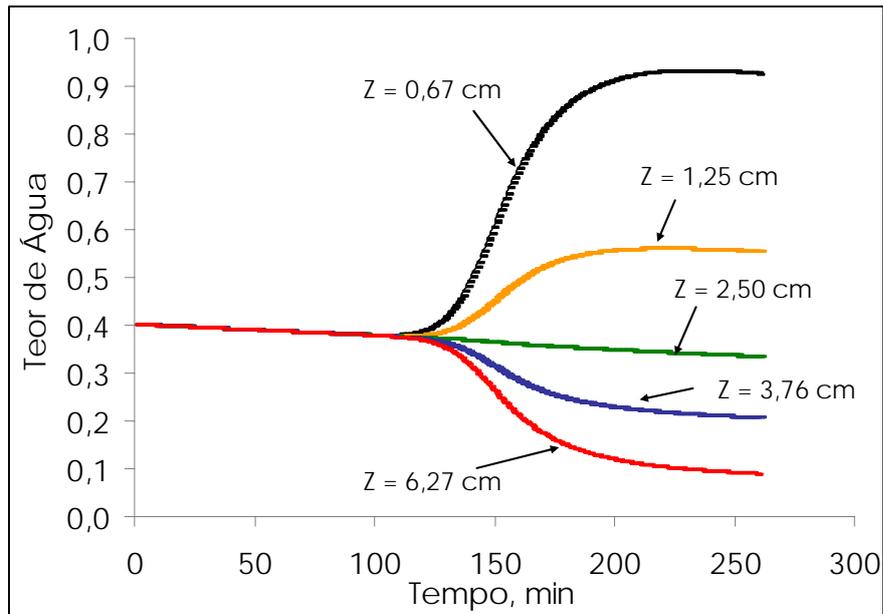


Figura 54: Variação do teor de água da emulsão em várias alturas do separador

Para fins de comparação, a Figura 55 demonstra as estimativas do modelo matemático juntamente com dados experimentais de teor de água para os testes E4 e E5. Tais testes apresentaram comportamento similar em termos de dinâmica do teor de água e foram sobrepostos na Figura 55 devido à insuficiência de dados para o experimento E4. É importante ressaltar que não existe uma correspondência exata entre as alturas de tomada de amostra no separador e as alturas estabelecidas para o cálculo do modelo matemático. Cabe destacar que existem algumas incertezas quanto às alturas de análise do separador de laboratório, em função do esquema experimental de amostragem. Este esquema consistia em dois tubos capilares de comprimento constante acoplados a seringas permitindo a sucção de amostra. Estes capilares eram completamente inseridos na amostra de forma que o ponto de amostragem era fixo em relação à interface emulsão-ar no topo do separador. Assim, à medida que o experimento transcorria o volume de emulsão diminuía devido à formação de água livre e à retirada de material nas amostragens. Isto fazia com que as amostragens fossem realizadas cada vez mais próximas do fundo do separador. Já o modelo matemático desconsidera a diminuição de volume de material devido às amostragens e também emprega a interface emulsão – água livre como referência para o estabelecimento das alturas. Além disso, um sistema de sucção de amostra pode provocar o arraste de material de níveis inferiores. Por outro lado, a Figura 55 mostra melhores correlações entre o modelo matemático e os pontos experimentais para o nível mais próximo do topo do separador, o qual está menos

sujeito a erros experimentais. Por outro lado, apesar da semelhança nos perfis de teor de água o modelo matemático prevê o início tardio da formação de zonas de concentração heterogêneas de teor de água. Estes resultados poderiam ser melhorados através da sintonia dos parâmetros ajustáveis do modelo.

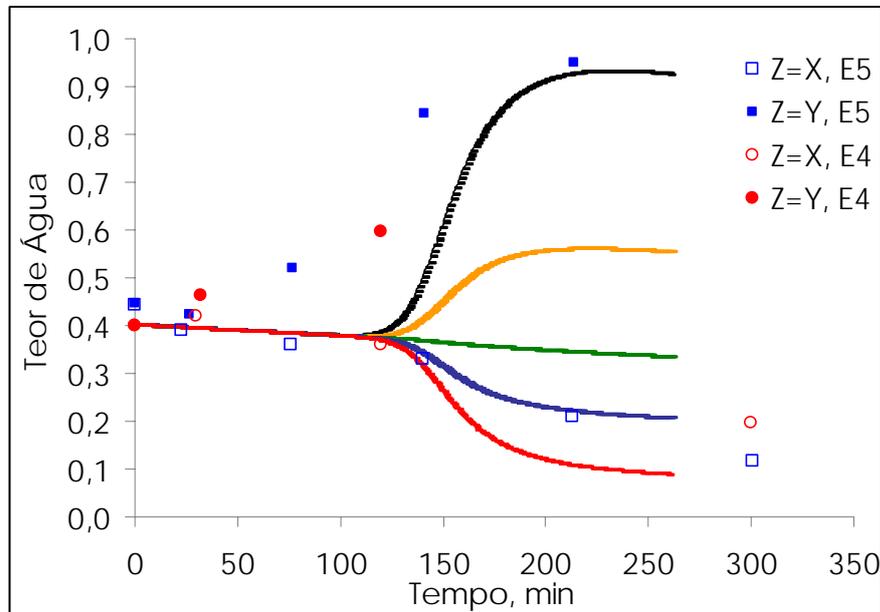


Figura 55: Variação do teor de água da emulsão em várias alturas do separador – Modelo matemático x Testes E4 e E5

Como pode ser observado, o modelo matemático apresenta excelentes resultados em relação à separação água-óleo. Observa-se que neste tipo de processo existe uma grande dificuldade para se prever os resultados que são obtidos por equipamentos de campo. Esta dificuldade está intrinsecamente relacionada com a complexidade do fenômeno da estabilização das emulsões de petróleo, onde uma série de fatores, conforme descrito na seção 2.1.4, contribuem individualmente e sinergicamente para esta estabilização.

Para validar a robustez do modelo matemático em relação aos métodos numéricos empregados foram realizadas 4 simulações, onde foram variados os valores dos parâmetros destes métodos. As Tabelas 13 e 14 resumem os parâmetros empregados nas distintas simulações.

Tabela 13: Simulações variando os parâmetros dos métodos numéricos

SIMULAÇÃO	NÚMERO DE VOLUMES FINITOS (N_z)	ESPAÇAMENTO DA DISCRETIZAÇÃO (q)	INTERVALO DE TEMPO (Δt)
1	400	1,5	2 seg
2	400	1,7	1 seg
3	400	1,7	2 seg
4	50	1,5	2 seg

Tabela 14: Parâmetros do modelo utilizados nas simulações

SIMULAÇÃO	VELOCIDADE DE SEDIMENTAÇÃO “K1”	COALESCÊNCIA BINÁRIA “K2”	COALESCÊNCIA INTERFACIAL “K3”
1	0,081	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-5}$
2	0,081	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-5}$
3	0,081	$2,5 \times 10^{-2}$	$1,58 \times 10^{-5}$
4	0,081	$3,13 \times 10^{-3}$	$1,98 \times 10^{-6}$

A Tabela 15 resume os resultados das simulações em termos de volume de água livre formadas em distintos tempos. Nas simulações 1, 2 e 3 foi mantido constante o valor de N_z e foram variados os valores de Δt e N_p . Verifica-se que mudanças nestes parâmetros podem resultar em tempos de processamentos muito distintos de forma que a otimização destes parâmetros é de grande interesse para minimizar o esforço computacional, principalmente se o modelo matemático for empregado como simulador de processo. Observa-se a partir da Tabela 15 que o volume de água livre formada é bastante próximo em todas as simulações. Apesar da omissão das curvas de distribuição e teor de água em distintos níveis, estes resultados para as simulações 2 e 3 realizadas sob distintos valores de Δt , não apresentaram influência deste parâmetro. Por outro lado, comparando as simulações 1 e 2 para as quais foi variado N_p , o número de intervalos empregados na discretização do diâmetro influencia principalmente o perfil do teor de água em distintos níveis. A Figura 56 apresenta estes dados para as simulações 1 e 2. Este resultado mostra que é necessário trabalhar com um grande número de intervalos de discretização ou seja, valores de q baixos. Estas mesmas conclusões tinham sido apresentadas na seção 5.2 na qual foi feito um estudo comparativo entre duas

soluções analíticas e os resultados do modelo aplicando a técnica do pivô fixo para distintos valores de q .

Tabela 15: Resultados obtidos nas simulações para formação de água livre

Simul.	N_z	q	Δt	Volume de água livre após 140 min (ml)	Volume de água livre após 260 min (ml)	Tempo de Processamento (*)
1	400	1,5	2 s	21,8 ml	39,8 ml	48h 28m
2	400	1,7	2 s	22,2 ml	39,5 ml	22h 00m
3	400	1,7	1 s	22,2 ml	39,5 ml	41h 29m
4	50	1,5	2 s	21,8 ml	39,5 ml	06h 13m

(*) utilizado um PC com processador Core 2 Duo – 1.73 GHz e 2 GB de memória RAM

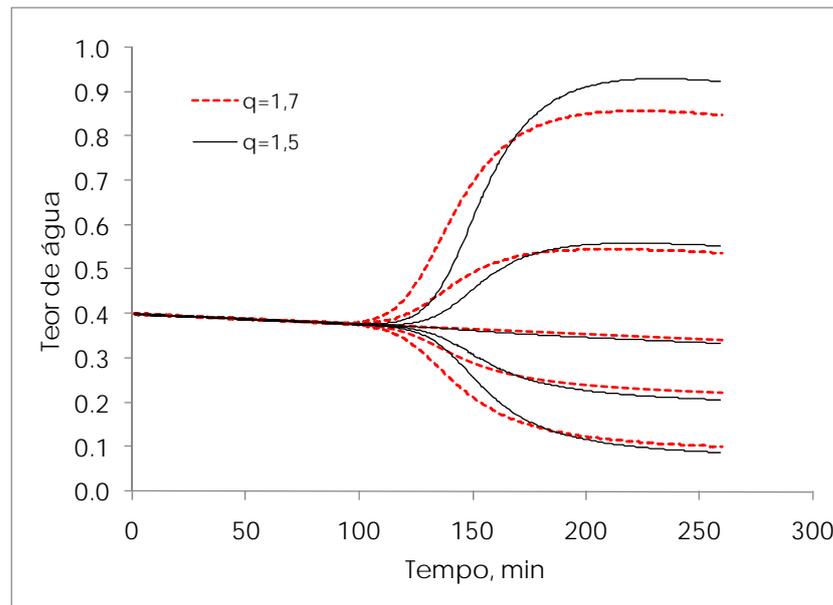


Figura 56: Variação do teor de água da emulsão em várias alturas do separador para as simulações 1 e 2

Com o intuito de verificar a influência de N_z nos resultados do modelo matemático, foi realizada a simulação 4 para a qual o número de pontos da discretização uniforme da componente axial foi reduzido ao valor de 50. Desta maneira, devem ser recalculados os parâmetros K_2 e K_3 do modelo matemático, a fim de manter a proporção das taxas de coalescência interfacial e binária para as diferentes simulações. Com este expediente, mantêm-se constantes $K_2 \times \Delta z$ e $K_3 \times \Delta z$ nas simulações.

Na Tabela **15** apresentam-se os resultados de volume de água formada em distintos tempos para as simulações 1 e 4, para N_z diferentes. Observa-se que os resultados são similares para ambas as simulações muito embora os tempos de processamento sejam muito distintos. Por outro lado, a influência do valor de N_z é pouco pronunciada nos dados de teor de água em distintos níveis do separador. A Figura **57** apresenta os resultados dos perfis de teor de água para as simulações 1 e 4.

Assim, a partir do estudo da variação dos parâmetros do modelo matemático observa-se que os resultados do modelo para valores baixos de N_z e N_p são razoáveis uma vez que o tempo de processamento é consideravelmente reduzido, e esta redução constitui uma grande vantagem para fins de aplicação como simulador de processos.

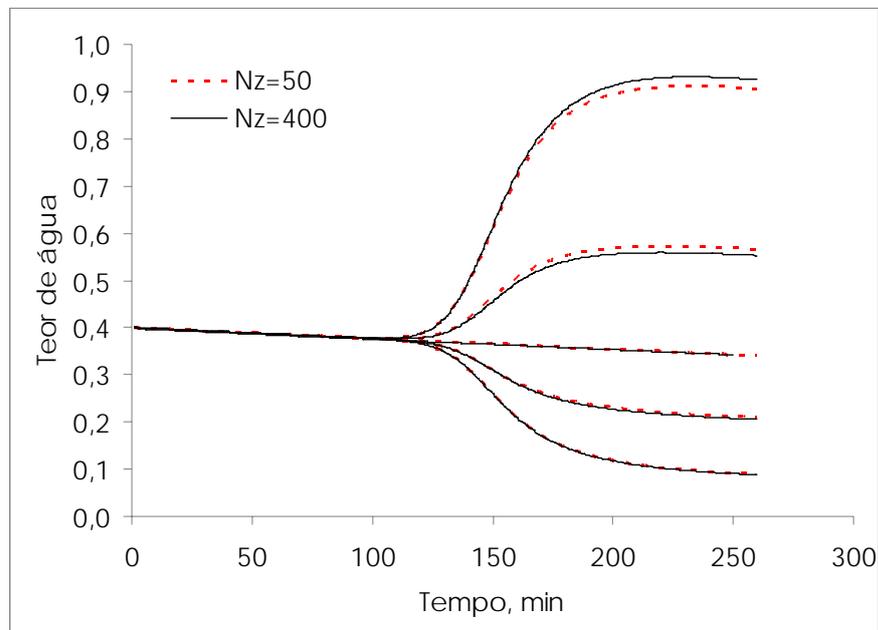


Figura 57: Variação do teor de água da emulsão em várias alturas do separador para as simulações 1 e 4

Por fim, a análise dos resultados de simulação indica que o modelo matemático descreve adequadamente a dinâmica dos fenômenos de coalescência e sedimentação, envolvidos no processo de separação gravitacional de emulsões de petróleo. O modelo desenvolvido é capaz de prever perfis de distribuição de diâmetro, volume de água livre formada e teor de água em distintos níveis com boa concordância com os observados experimentalmente. Ressalta-se porém, que o ajuste fino de alguns parâmetros pode aproximar ainda mais os resultados do modelo aos dados experimentais.

Capítulo 6

6 Conclusões e Perspectivas

A indústria do petróleo vem apresentando uma evolução bastante lenta nos critérios e metodologias para avaliação de desempenho e projetos de novos equipamentos de separação gravitacional. Mesmo nos dias atuais, os critérios e metodologias adotados não tratam a separação água-óleo com foco no fenômeno da coalescência. Na maioria dos casos, as avaliações e projetos são realizados com base em esquemas tradicionais incluindo testes de laboratório, testes de campo ou utilizando cálculos simplificados fundamentados na velocidade terminal de um determinado tamanho de gota. Estas simplificações nos cálculos levam normalmente a equipamentos de separação super ou sub-dimensionados, ou quando possível, são complementadas por testes onerosos de laboratório ou de campo.

A inexistência na indústria de petróleo de uma metodologia mais precisa e capaz de descrever fenomenologicamente a separação gravitacional água-óleo motivou a elaboração do estudo apresentado nesta dissertação. Para tanto, foi desenvolvido um modelo matemático, utilizando equações de balanço populacional, que se mostrou robusto e apresentou resultados bastante encorajadores.

O modelo matemático foi desenvolvido para a descrição da dinâmica temporal das gotas emulsionadas durante o processo de separação gravitacional de emulsões de petróleo. Este modelo foi baseado em um balanço populacional e contemplou fenômenos distintos, incluindo fenômenos de coalescência interfacial e binária, sedimentação e difusão. Para a resolução do modelo, foi necessário adotar métodos de discretização da coordenada interna (diâmetro das gotas) e coordenada externa axial (z). Em particular, foram empregados o método do pivô fixo e o método dos volumes finitos com esquema semi-implícito com respeito à coordenada temporal, os quais se mostraram adequados frente ao modelo e a dinâmica dos fenômenos envolvidos.

Especial atenção foi dada à avaliação da adequação do método de discretização do pivô fixo. Neste sentido, os testes comparativos com soluções analíticas para as formas simplificadas do balanço populacional mostraram a adequação do método para baixos valores de q ($q=1,8$).

Para validação das estimativas do modelo matemático, foram realizados ensaios de separação gravitacional de emulsões em laboratório. Tais emulsões foram sintetizadas em laboratório, buscando-se aproximar suas propriedades iniciais com as características das emulsões encontradas em um campo produtor da PETROBRAS. Os testes de separação permitiram avaliar os fenômenos de sedimentação e coalescência para distintas condições iniciais (DTG e concentração de desemulsificante), favorecendo a compreensão do processo de desestabilização do petróleo estudado. O modelo matemático foi capaz de estabelecer estimativas bastante adequadas para a curva de distribuição, teores de água livre e emulsionada, cumprindo rigorosamente com os critérios de conservação da massa.

O esforço computacional para simulação do modelo mostrou-se alto, porém, o estudo de sensibilidade apresentado indicou a possibilidade de obtenção de resultados acurados com redução de tempo computacional, através de alterações no incremento de tempo e tamanho da malha.

Cabe enfatizar que a modelagem da separação gravitacional de emulsões de petróleo água-óleo com base em equações de Balanço Populacional constitui um tema novo. Assim, considera-se este trabalho bastante inovador e que poderá abrir um novo campo de estudos dentro da área de petróleo.

Os resultados obtidos são encorajadores e indicam que a modelagem com base em Balanço Populacional pode constituir uma nova e importante ferramenta para análises de processo e dimensionamento de separadores gravitacionais água-óleo. O modelo proposto poderá ser aperfeiçoado e adaptado para vários tipos de equipamentos de separação, tais como separadores API, separadores de produção, tanques de lavagem, tanques de decantação e etc.

A seguir são sugeridas algumas recomendações para aperfeiçoamento do modelo.

- Elaboração de modelos específicos, com base em Balanço Populacional, para os vários tipos de processo de separação (contínuo ou batelada) utilizando os principais separadores água-óleo da indústria do petróleo (tanque de lavagem, tanque de decantação, separador de produção vertical, separador de produção horizontal, separadores API, etc). Em cada um dos casos, a metodologia de modelagem desenvolvida nesta dissertação poderá ser mantida, bastando incluir as devidas adaptações do processo.
- Devido à complexidade da separação água-óleo, onde vários fatores interferem na estabilidade das emulsões, e em função das especificidades de cada petróleo, a estimação de parâmetros do modelo torna-se fundamental para a adequada descrição da separação em uma dada aplicação. Recomenda-se que esta estimação de parâmetros seja realizada para cada processo individualmente e só utilizada no processo estudado.
- Os fenômenos envolvidos na separação também poderão ser investigados mais profundamente em estudos futuros. Neste sentido, recomenda-se: avaliar novas formas de descrição da sedimentação, a partir de equações modificadas da lei de Stokes; estudar a possibilidade de formação de bolsões de água nos volumes superiores seguida da sedimentação dos mesmos nos volumes inferiores que contêm água livre; considerar a influência da dispersão horizontal das gotas, já que o modelo aqui estudado considerou constante a DTG ao longo do raio do separador.
- Os estudos aqui realizados também poderão se beneficiar de testes de separação realizados em campo, cujos dados experimentais poderão constituir bancos de dados para validação e atualização do modelo matemático.
- Por fim, esforços adicionais no sentido da redução do tempo computacional, a exemplo do uso de métodos numéricos baseados em aproximações de ordem superior, ou ainda através do uso de supercomputadores, estações de trabalho ou esquemas de computação paralela, contribuirão positivamente para a aplicação da ferramenta desenvolvida nesta dissertação ao estudo de novos casos de separação gravitacional de emulsões de petróleo.

Capítulo 7

7 Referências Bibliográfica

ALEXOPOULOS, A. H.; ROUSSOS, A. I.; KIPARISSIDES, C. Part I: Dynamic Evolution of the Particle Size Distribution in Particulate Processes Undergoing Combined Particle Growth and Aggregation, *Chemical Engineering Science*, 59, p. 5751 – 5769, 2004.

ALOPAEUS, V.; KOSKINEN, J.; KESKINEN, K. I. Simulation of the Population Balances for Liquid-Liquid Systems in a nonideal Stirred Tank. Part 1 Description and Qualitative Validation of the Model, *Chemical Engineering Science*, 54, p. 5887-5899, 1999.

ALOPAEUS, V.; LAAKKONEN, M; AITTAMAA, J. Solution of population balances with breakage and agglomeration by high-order moment-conserving method of classes, *Chemical Engineering Science*, 61, p. 6732-6752, 2006.

ARAÚJO, P. H. H. **Distribuição de Tamanhos de Partícula em Sistemas Heterogêneos de Polimerização**, Tese de Doutorado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1999.

ARAÚJO, P. H. H.; CAL, J. C.; ASUA, J. M.; PINTO, J. C. Modeling Particle Size Distribution (PSD) in Emulsion Copolymerization Reactions in a Continuous Loop Reactor, *Macromol. Theory Simul.*, 10, p. 769-779, 2001.

ARNOLD, K. E. and KOSZELA, P. J. Droplet-Settling vs. Retention-Time Theories for Sizing Oil/Water Separator, *SPE onshore technology conference*, 16640, Houston, Texas, USA, April 27-30 1990.

ARNOLD, K. E. and SMITH, H. V. Crude Oil Emulsions. In: Bradley, **Petroleum Engineering Handbook**, 3rd Ed., Cap. 19, Richardson–Texas-USA, Society of Petroleum Engineer, 1992.

ASKE, N.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J. Water-in-crude oil emulsion stability studied by critical electric field measurements. Correlation to physical-chemical parameters and near-infrared spectroscopy, *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 36, p. 1-17, 2002.

ATTARAKIH, M. M.; BART, H. J.; FAQIR, N. M. Numerical solution of the spatially distributed population balance equation describing the hydrodynamics of interacting liquid-liquid dispersion, *Chemical Engineering Science*, 59, p. 2567-2592, 2004.

AUFLEM, I. H.; KALLEVIK, H.; WESTVIK, A.; SJÖBLOM J. Influence of pressure and solvency on the separation of water-in-crude-oil emulsions from the North Sea, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 31, p. 1–12, 2001.

AUFLEM, I. H. Influence of Asphaltene Aggregation and Pressure on Crude Oil Emulsion Stability, Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology - Trondheim, 2002.

BARNEA, E. and MIZRAHI, J. Separation Mechanism of Liquid-Liquid dispersion in a Deep-Layer Gravity Settler: Part III – Hindering settling and Drop-to-Drop Coalescence in the Dispersion Band, *Trans. Inst. Chemicals Engineers*, 53, 1975.

BECKER, J. R. **Crude Oil Waxes, Emulsions and Asphaltenes**, PennWell Books, Tulsa, USA, 1997.

BRASIL, N. I. *Tratamento de óleo. Desidratação/Dessalgação*, Relatório interno PETROBRÁS S. A., Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1987.

BRENAN, K. E.; CAMPBELL, S. L.; PETZOLD, L. R. **Numerical Solution of Initial-Value Problems in Differential-Algebraic Equations**, SIAM, Philadelphia, 1996.

CAMPOS, F. B. e LAGE, P. L. C. A numerical method for solving the transient multidimensional population balance equation using an Euler-Lagrange formulation, *Chemical Engineering Science*, 58, p. 2725-2744, 2003.

COEN, E. M.; GILBERT, R. G.; MORRISON, B. R.; LEUBE, H.; PEACH, S. Modeling Particle Size Distributions and Secondary Particle Formation in Emulsion Polymerization, *Polymer*, 39 (26), p. 7099-7112, 1998.

COSTA, C. B. B.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Considerations on the Crystallization Modeling: Population Balance Solution, *Computers and Chemical Engineering*, 31, p. 206–218, 2007.

COUTINHO, R. C. C. **Estudo da Estabilidade de Emulsões de Água em Petróleo**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2005.

DANIEL-DAVID, D.; PEZRON, I.; DALMAZZONE, C.; NOIK, C.; CLAUSSE, D.; KOMUNJER, L. Elastic properties of crude oil/water interface in presence of polymeric emulsion breakers, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 270-271, p. 257-262, 2005.

DICHARRY, C.; ARLA, D.; SINQUIN, A.; GRACIAA, A.; BOURIAT, P. Stability of water/crude oil emulsions based on interfacial dilatational rheology, *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, p. 785-791, 2005.

DORAO, C. A. and JAKOBSEN, H. A. The Quadrature Method of Moments and its Relationship with the Method of Weighted Residuals, *Chemical Engineering Science*, 61, p. 7795 – 7804, 2006.

EOW, J. S.; GHADIRI, M.; SHARIF, A. O.; WILLIAMS, T. J. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplets in Oil: a Review of the Current Understanding, *Chemical Engineering Journal*, 84, p. 173-192, 2001.

EOW, J. S. and GHADIRI, M. Electrostatic Enhancement of Coalescence of Water Droplet in Oil: a Review of the Technology, *Chemical Engineering Journal*, 85, p. 357-368, 2002.

ERNEST, A. N.; BONNER, J. S.; AUTENRIETH, R. L. Determination of Particle Collision Efficiencies for Flocculent Transport Models, *Journal of Environmental Engineering*, 121, p. 320-329, 1995.

ESE, M-H. and KILPATRICK, P. K. Stabilization of Water-in-Oil Emulsions by Naphthenic Acids and their Salts: Model Compounds, Role of pH and Soap: Acid Ratio, *Journal of Dispersion Science and Technology*, p. 253-261, 2004.

FORTUNY, M.; GRAILLAT, C.; ARAÚJO, P. H. H.; PINTO, J. C.; McKENNA, T. Modeling the Nucleation Stage During Batch Emulsion Polymerization, *Aiche Journal*, 51, p. 2521-2533, 2005.

FRANCO, Z. A.; TAVARES, A. F. C.; GONZÁLES, G.; DIBAI, A. J. V.; PORTO, J. H. S. Emulsões e Borrás (Parte 1): Teoria da Formação e Quebra das Emulsões, *Boletim Técnico Petrobras*, 31(2), p. 95-103, 1988.

GRØDAL, E. O. and REALFF, M. J. Optimal Design of Two- and Three-Phase Separators: A Mathematical Programming Formulation, *SPE Annual Technical Conference and Exhibition*, 56645, Houston, Texas, USA, 3–6 October 1999.

HAVRE, T. E. and SJÖBLOM, J. Emulsion Stabilization by means of Combined Surfactant Multilayer (D-phase) and Asphaltene Particles, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 228, p. 131-142, 2003.

HULBURT, H.M. and KATZ, S. Some Problems in Particle Technology: A Statistical Mechanical Formulation, *Chem. Eng. Sci.*, 19, 555-574, 1964.

IMMANUEL C. D. and DOYLE III, F. J. Computationally Efficient Solution of Population Balance Models Incorporating Nucleation, Growth and Coagulation: Application to Emulsion Polymerization, *Chemical Engineering Science*, 58, p. 3681 – 3698, 2003.

JEELANI, S. A. K. AND HARTLAND, S. Effect of Dispersion Properties on the Separation of Batch Liquid-Liquid Dispersions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, p. 547-554, 1998.

JOHN, V.; ANGELOV, I.; ÖNCÜL, A. A.; THÉVENIN, D. Techniques for the Reconstruction of a Distribution From a Finite Number of its Moments, *Chemical Engineering Science*, 62, p. 2890 – 2904, 2007.

JONES, T. J.; NEUSTADTER, E. L.; WITTINGHAM, K. P. Water-in-Oil Emulsion Stability and Emulsion Destabilization by Chemical Demulsifiers, *J. Petrol. Can. Techn.*, p. 100-108, 1978.

KOKAL, S. Crude Oil Emulsion: A State-Of-Art Review, *SPE Annual Technical Conference and exhibition*, 77497, Santo Antonio, Texas, USA, 29 September – 2 October 2002.

KRONBERGER, T.; ORTNER, A.; ZULEHNER, W.; BART, H. J. Numerical Simulation of Extraction Columns Using a Drop Population Models, *Computer and Chemical Engineering*, 19, p. S639-S644, 1995.

KURGANOV, A. and TADMOR, E. New High-Resolution Central Schemes for Nonlinear Conservation Laws and Convection–Diffusion Equations, *Journal of Computational Physics*, 160, p. 241–282, 2000

KUMAR, S. and RAMKRISHNA, D. On the Solution of Population Balance Equation by Discretization - I. A Fixed Pivot Technique, *Chemical Engineering Science*, 51(8), p. 1311-1332, 1996a.

KUMAR, S. and RAMKRISHNA, D. On the Solution of Population Balance Equations by Discretization - II. A Moving Pivot Technique, *Chemical Engineering Science*, 51(8), p. 1333-1342, 1996b.

KUNERT, R.; LUCAS, G. M. S.; LOUVISSE, A. M. T.; OLIVEIRA, M. C. K.; SILVA, R. P.; FORTUNY, M.; SANTOS, A. F.; OLIVEIRA, R. C. G. Caracterização de emulsões geradas nas linhas de escoamento durante a produção de petróleo com injeção de água, *Proceedings of the Rio Oil & Gas Conference*, IBP: Rio de Janeiro, Brazil, 2006.

LAGE, P. L. C. Comments on Analytical solution to continuous population balance model describing floc coalescence and breakage – The special case with constant number of particles by D.P. Patil and J. R. G. Andrews, *Chemical Engineering Science*, 57, p. 4253-4254, 2002.

LEVEQUE, R. J. **Finite Volume Methods for Hyperbolic Problems**, 1st Ed., Cambridge University Press, Cambridge, London, 2002.

LEVICH, V. G. **Physicochemical Hydrodynamics**, *Prentice-Hall*, Englewood Cliffs, New York, 1962.

LEVINE, S.; BOWEN, B. D.; PARTRIDGE, S. J. Stabilization of Emulsions by Fine Particles I. Partitioning of Particles Between Continuous Phase and Oil/Water Interface, *Colloids and Surfaces*, 38, p. 325-343, 1989.

LIM Y.; LANN, J. M. L.; MEYER, X. M.; JOULIA, X; LEE, G.; YOON, E. S. On the Solution of Population Balance Equations (PBE) With Accurate Front Tracking Methods in Practical Crystallization Processes, *Chemical Engineering Science*, 57, p. 3715 – 3732, 2002.

LOUVISSE, A. M. T. e AQUINO, O. Metodologia Experimental de Amostragem Isocinética para Efluentes, *Boletim. Técnico Petrobras*, Rio de Janeiro, 43(1), p. 62-68, 2000

LUZ, A. B.; SAMPAIO, J. A.; MONTE, M. B. M.; ALMEIDA, L. M. A. **Tratamento de Minérios**, 3ª ed., capítulo 18, Rio de Janeiro-RJ, CETEM/MCT, 2002.

MAHONEY, A. and RAMKRISHNA, D. Efficient Solution of Population Balance Equations with Discontinuities by Finite Elements, *Chemical Engineering Science*, 57, p. 1107 – 1119, 2002.

MALISKA, C. R. **Transferência de Calor e Mecânica dos Fluidos Computacional**, 2ª ed., Rio de Janeiro-RJ, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2004.

MARCHISIO, D. L.; VIGIL, R. D.; FOX, R. O. Quadrature Method of Moments for Aggregation–Breakage Processes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 258, p. 322–334, 2003.

MARCHISIO, D. L. and FOX, R. O. Solution of Population Balance Equations Using the Direct Quadrature Method of Moments, *Aerosol Science*, 36, p. 43–73, 2005.

MASSAMBANI, O. Microfísica da Precipitação – Interação Dinâmica entre Gotículas, Departamento de Ciências Atmosféricas IAG-USP-Pós-Graduação, 2006.

MCCOY, B. J. and MADRAS G. Analytical Solution for a Population Balance Equation with Aggregation and Fragmentation, *Chemical Engineering Science*, 58, p. 3049 – 3051, 2003.

MCLEAN, J. D. and KILPATRICK, P. K. Effects of Asphaltene Solvency on Stability of Water-in-Crude-Oil Emulsions, *Journal of Colloid and Interface Science*, 189, p. 242-253, 1997.

MIDTTUN, Ø.; KALLEVIK, H.; SJÖBLOM, J.; KVALHEIM, O. Multivariate Screening Analysis of Water-in-Oil Emulsions in High External Electric Fields as Studied by Means of Dielectric Time Domain Spectroscopy III. Model Emulsions Containing Asphaltenes and Resins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 227, p. 262-271, 2000.

MENDHAN, J.; DENNEY, R. C.; BARNES, J. D.; THOMAS, M. **Análise Química Quantitativa**, 6^a ed., Rio de Janeiro - RJ, LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2002.

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

NOPENS, I.; BEHEYDT, D.; VANROLLEGHEM, P. A. Comparison and Pitfalls of Different Discretised Solution Methods for Population Balance Models: A Simulation Study, *Computers and Chemical Engineering*, 29, p. 367–377, 2005

NUNES, G. C. **Modelagem e Simulação Dinâmica de Separador Trifásico Água-Óleo-Gás**, Dissertação de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 1994.

PAPINI, C. J. **Estudo Comparativo de Métodos de Determinação do Tamanho de Partículas**, Dissertação de Mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/USP, São Paulo, SP, 2003.

PATIL, D. P. e ANDREWS, J. R. G. Analytical Solution to Continuous Population Balance Model Describing Floc Coalescence and Breakage – A Special Case, *Chemical Engineering Science*, 53 (3), p. 599-601, 1998.

PINTO, J. C. e LAGE, P. L. C. **Métodos Numéricos em Problemas de Engenharia Química**, 1ª ed., Rio de Janeiro-RJ, E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.

POINDEXTER, M. K.; CHUAI, S.; MARBLE, R. A.; MARSH, S. C. Solid Content Dominates Emulsion Stability Predictions, *Energy & Fuels*, 19, p. 1346-1352, 2005.

POWERS, M. L. A Modern Gunbarrel of Unique Design, *SPE Annual Technical Conference and exhibition*, 28538, New Orleans, LA, USA, p. 25-28 September, 1994.

PRAT, O. P. and DUCOSTE, J. J., Modeling Spatial Distribution of Floc Size in Turbulent Processes Using the Quadrature Method of Moment and Computational Fluid Dynamics, *Chemical Engineering Science*, 61, p. 75-86, 2006.

QAMAR, S.; ELSNER M. P.; ANGELOV, I. A.; WARNECKE, G.; SEIDEL-MORGENSTERN, A. A Comparative Study of High Resolution Schemes for Solving Population Balances in Crystallization, *Computers and Chemical Engineering*, 30, p. 1119–1131, 2006.

RAMALHO, J. V. S. e OLIVEIRA, M. C. K. Metodologia para Determinação da Distribuição do Diâmetro de Gotas em Emulsões de Petróleo do Tipo Água-Óleo por Difração a Laser., *Bol. Téc. Petrobras*, 42, p. 72-76, 1999.

RAMKRISHNA, D. Population Balances – Theory **and applications to Particulate systems in Engineering**, 1 ed., New York: Academic Press, 2000.

REED, C. C. e ANDERSON, J. L. Hindered Settling of suspension at Low Reynolds Number, *AIChE Journal*, 26 (5), p. 816-827, 1980.

REHM, S. J. and SHAUGHNESSY, R. J. Enhanced Oil-Water Separation - The Performax Coalescer, *SPE Production Operation Symposium*, 11562, Oklahoma City, Oklahoma, USA, 27 February -1 March 1983.

RONDÓN, M.; BOURIAT, P.; LACHAISE, J. Breaking of Water-in-Oil Emulsions. 1. Physicochemical Phenomenology of Demulsifier Action, *Energy & Fuels*, 20, p. 1600-1604, 2006.

RONDÓN-GONZÁLEZ, M.; SANDTLER, V.; CHOPLIN, L.; SALAGER, J. L. Emulsion Catastrophic Inversion of the Water-to-Oil Ratio and Surfactant Concentration on the Inversion Produced by Continuous Stirring, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, p. 3074-3080, 2006.

ROUSSOS, A. I.; ALEXOPOULOS, A. H.; KIPARISSIDES, C. Part III: Dynamic Evolution of the Particle Size Distribution in Batch and Continuous Particulate Processes: A Galerkin on Finite Elements Approach, *Chemical Engineering Science*, 60, p. 6998 – 7010, 2005.

RUBISOV, D. H. and PAPANGELAKIS, V. G. Solution Techniques for Population Balance Equations as Applied to Heterogeneous Aqueous Processes in Stirred Tank Reactors, *Computers Chem. Engineering*, 21(9), p. 1031-1042, 1997

SALAGER, J. L. *Formulación, Composición y Fabricación de Emulsiones para Obtener las Propiedades Deseadas. Estado del Arte Parte B. Propiedades de las Emulsiones y su Medición*. In: Cuaderno FIRP S747-B, Mérida, Venezuela, 1999.

SALAGER, J. L.; MARQUEZ, L.; PEÑA, A. A.; RONDON, M.; SILVA, F.; TYRODE, E. Current Phenomenological Know-How and Modeling of Emulsion Inversion, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, p. 2665-2676, 2000.

SANTOS, A. F; FORTUNY, M.; MELO, R. *Relatório bibliográfico Estabilidade de Emulsões*, Instituto de Tecnologia e Pesquisa – Universidade Tiradentes, Aracaju, Sergipe, Brasil, 2006.

SCOTT, W. T. Analytical Studies of Cloud Droplet Coalescence I, *Journal of the Atmospheric Science*, 25, p. 54-65, 1968.

SHU, C-W. Essentially Non-Oscillatory and Weighted Essentially Non Oscillatory Schemes for Hyperbolic Conservation Laws, *Institute for Computer Applications in Science and Engineering*, NASA-CR-97-206253, ICASE 97-65, 1997.

SILVA, R. P. **Geração e Caracterização Reológica de Emulsões de Água em Óleo Pesado para Aplicações em Projetos de Separadores Gravitacionais**, Dissertação de Mestrado, UNICAMP, Campinas, SP, 2004..

SJÖBLOM, J.; ASKE, N.; AUFLÉN, I. H.; BRANDAL, Ø.; HAVRE, T. E.; SÆTHER, Ø.; WESTVIK, A.; JOHNSEN, E. E.; KALLEVIK, H. Our Current Understanding of Water-in-Crude Oil Emulsions. Recent Characterization Techniques and High Pressure Performance, *Advances in Colloid and Interface Science*, 100-102, p. 399-473, 2003.

SPEIGHT, J. G. The Chemical and Physical Structure of Petroleum: Effects on Recovery Operations, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22, p. 3-15, 1999.

SPIECKER, P. M.; GAWRYS, K. L.; TRAIL, C. B.; KILPATRICK, P. K. Effects of Petroleum Resins on Asphaltene Aggregation and Water-in-oil Emulsion Formation, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 220, p. 9-27, 2003.

STERLING, M. C.; BONNER, J. S.; PAGE, C. A.; FULLER, C. B.; ERNEST, A. N. S.; AUTENRIETH, R. L. Modeling Crude Oil Droplet – Sediment Aggregation in Nearshore Waters, *Environmental Science Technology*, 38, p. 4627-4634, 2004a.

STERLING, M. C.; BONNER, J. S.; PAGE, C. A.; FULLER, C. B.; ERNEST, A. N. S.; AUTENRIETH, R. L. Chemical Dispersant Effectiveness Testing: Influence of Droplet Coalescence, *Marine Pollution Bulletin*, 48, p. 969-977, 2004b.

SU, J.; GU, Z.; LI, Y.; FENG, S.; XU, X. Y. Solution of Population Balance Equation Using Quadrature Method of Moments with an Adjustable Factor, *Chemical Engineering Science*, 62, p. 5897 – 5911, 2007.

SZTUKOWKI, D. M. and YARRANTON, H. W. Oilfield Solids and Water-in-Oil Emulsion Stability, *Journal of Colloid Interface Science*, article in press, 2004.

TAMBE, D. E. and SHARMA, M. M. Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions: I – An Experimental Investigation, *J. Coll. Interface Science*, 157, p. 244-253, 1993.

TAMBE, D.; PAULIS, J.; SHARMA, M. M. Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions: IV - Evaluating the Effectiveness of Demulsifiers, *J. Coll. Interface Science*, 171, p. 463-469, 1995.

TANG, X.; LUO, G.; LI, H.; WANG, J. A Dynamic Interaction Mass Transfer Model for Simulating the Mass Transfer Process in Extraction Columns, *Computer and Chemical Engineering*, 30, p. 978-988, 2006.

THOMAS, J. E. A.P.; TRIGGIA, A. A.; CORREIA, C. A.; VEROTTI, C.; XAVIER, J. A. D.; MACHADO, J. C. V.; SOUZA, J. E. S.; PAULA, J. L.; ROSSI, N. C. M.; PITOMBO, N. E. S.; GOUVÊA, P. C. V. M.; CARVALHO, R. S.; BARRAGAN, R. V. Processamento Primário de Fluidos, em: THOMAS J. E., **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**, 1^a ed., capítulo 9, Rio de Janeiro-RJ, Editora Interciência, 2001.

VALE, H. M. and McKENNA, T. F. Modeling Particle Size Distribution in Emulsion Polymerization Reactors, *Prog. Polym. Sci.*, 30, p. 1019–1048, 2005.

VALE, H. M. and McKENNA, T. F. Solution of Population Balance Equations for Emulsion Polymerization: Zero-One and Zero-One-Two Systems, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 46, p. 643-654, 2007.

VANNI, M. Approximate Population Balance Equations for Aggregation–Breakage Processes, *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, p. 143–160, 2000.

VOHRA D. K. e HARTLAND, S. Coalescence in Vertical Close-Packed Liquid-Liquid Dispersions, *Indian Chem. Engr.*, 21(4), 1979.

WASHINGTON, C. **Particle Size Analysis in Pharmaceuticals and Others Industries – Theory and Practice**, Chichester – England, LTC – Ellis Horwood Limited, 1992.

WU, J.; XU, Y.; DABROS, T.; HAMZA, H. Effect of Demulsifier Properties on Destabilization of Water-in-Oil Emulsion, *Energy & Fuels*, 17, p. 1554-1559, 2003.

YAN, N.; GRAY, M. R.; MASLIYAH, J. H. On Water in Oil Emulsions Stabilized by Fine Solids, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 193, p. 97-107, 2001.

ZEMEL, B. and BOWMAN, R. W. Residence Time Distribution in Gravity Oil-Water Separations, *SPE Journal of Petroleum Technology*, 6527, p. 275-282, 1978.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)